

EWA MAJEWSKA

CIECZE JONOWE W PROCESACH EKSTRAKCJI METALI I ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z PRODUKTÓW SPOŻYWCZYCH

Streszczenie

Ciecze jonowe są nowymi rozpuszczalnikami o unikatowych właściwościach fizykochemicznych. Charakteryzują się szerokim zakresem temperatury, w której występują w stanie ciekłym, połączonym z wysoką stabilnością termiczną. Wykazują zdolność rozpuszczania substancji organicznych, nieorganicznych, a nawet niektórych polimerów. Bardzo niska prężność par tych związków, nawet w podwyższonej temperaturze i pod obniżonym ciśnieniem, oraz możliwość wielokrotnego wykorzystania poprzez recykling powoduje, że stanowią „zieloną” alternatywę dla tradycyjnych rozpuszczalników.

Ciecze jonowe są stosowane głównie w procesach ekstrakcji, zarówno z fazy wodnej, jak i z bardziej złożonych mieszanin, jakimi są produkty spożywcze. Ekstrakcja z fazy wodnej w wielu przypadkach polega jedynie na zastąpieniu rozpuszczalnika organicznego cieczą jonową, z kolei ekstrakcja z próbek żywności wymaga ich wstępnego przygotowania, np. poprzez trawienie. Cieczami jonowymi można skutecznie ekstrahować jony metali, kwasy karboksylowe, barwniki, pestycydy oraz związki biologicznie aktywne z roślin leczniczych.

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, „zielone rozpuszczalniki”, procesy ekstrakcji, produkty spożywcze

Wprowadzenie

Wymagania dotyczące ochrony środowiska, formułowane zgodnie z koncepcją „zielonej chemii”, powodują konieczność zastępowania dotychczas stosowanych lotnych rozpuszczalników organicznych (VOC — *volatile organic compounds*) takimi, które nie stanowią zagrożenia dla środowiska i zdrowia człowieka [5, 23]. Rozpuszczalnikiem spełniającym te wymagania jest woda. Niestety, niewielka liczba substancji organicznych rozpuszczalnych w wodzie znacznie ogranicza jej zastosowanie. Ponadto, w przypadku ekstrakcji związków chemicznych z produktów spożywczych zawierających znaczne jej ilości, woda nie spełnia swojej roli. „Zielonymi” rozpuszczalnikami

wykorzystywanymi w procesach ekstrakcji są również płyny w stanie nadkrytycznym, takie jak nadkrytyczny ditlenek węgla. Proces ekstrakcji nadkrytycznej jest jednak związany z kosztowną technologią, co ogranicza możliwości jego stosowania. Wynika to przede wszystkim z konieczności instalowania aparatury wysokociśnieniowej [16]. Nową grupą substancji, które potencjalnie mogą być rozpuszczalnikami bardziej uniwersalnymi, nie stanowiąc przy tym zagrożenia dla środowiska, są ciecze jonowe (ang. *ionic liquids, liquid electrolytes, ionic melts, ionic fluids, fused salts, liquid salts, ionic glasses*).

Ciecze jonowe zaliczane są do nowej klasy rozpuszczalników (tzw. *neoteric solvents*) o niespotykanych dotychczas właściwościach. Charakteryzują się dużą stabilnością termiczną, małą prężnością par, a tym samym małą lotnością. Większość cieczy jonowych nie wykazuje toksyczności, aczkolwiek nie wszystkie związki tego typu zostały przebadane. W obecności cieczy jonowych zachodzą liczne reakcje chemiczne, w których mogą one zarówno pełnić funkcję katalizatora, jak i stanowić środowisko reakcji [7, 24, 29]. W cieczach jonowych z powodzeniem przebiegają reakcje enzymatyczne, często z większą selektywnością i wydajnością niż w układach bez ich udziału [27, 28].

W badaniach żywności obserwuje się stale rosnące zainteresowanie cieczami jonowymi. Niewątpliwie najważniejszym zastosowaniem tych związków jest użycie ich jako rozpuszczalników, przede wszystkim w procesach ekstrakcji i mikroekstrakcji, zastępując toksyczne i palne klasyczne rozpuszczalniki [21].

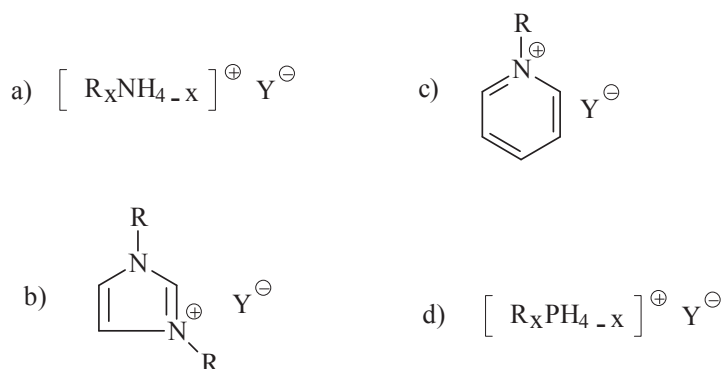
Charakterystyka cieczy jonowych

Ciecze jonowe są związkami o budowie soli, w których kation zawsze ma charakter organiczny, a anion zwykle nieorganiczny. W temperaturze pokojowej są cieczami przypominającymi wodę. Zazwyczaj w skład cząsteczki cieczy jonowej wchodzi rozbudowane przestrzennie kationy tetraalkiloamoniowe, tetraalkilofosfoniowe, pirydyniowe, imidazoliowe bądź piroolidyniowe oraz aniony, takie jak: tetrafluoroboranowy (BF_4^-), heksafluorofosforanowy (PF_6^-), tetrachloroglinianowy (AlCl_4^-) (rys. 1). Duża liczba występujących kationów organicznych i nieorganicznych anionów stwarza możliwość wielkiej liczby ich kombinacji (10^{18} możliwości). Należy podkreślić, że nie każde połączenie kation-anion prowadzi do otrzymania cieczy jonowej.

Pierwszym związkiem tego typu, opisanym przez Waldena w 1914 roku, był azotan etyloamoniowy, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$, ale szersze zainteresowanie cieczami jonowymi datuje się od 1990 roku, kiedy odkryto możliwości ich wykorzystania jako środowiska reakcji [27, 28].

Właściwości fizyczne i chemiczne cieczy jonowych mogą się zmieniać w szerokim zakresie, w zależności od budowy kationu oraz anionu. Istnieje więc możliwość dobrania takich jonów, które pozwolą uzyskać ciecz jonową o pożądanym specyficz-

nych właściwościach. Można sterować takimi właściwościami cieczy, jak: temperatura topnienia, lepkość, gęstość, mieszalność z wodą lub rozpuszczalnikami organicznymi. Z tego powodu ciecze jonowe często są nazywane projektowanymi rozpuszczalnikami [15].



Rys. 1. Przykłady cieczy jonowych: a) czwartorzędowe sole amoniowe, b) sole 1,3- dialkylimidazolio-
we, c) sole 1-alkilopirydyniowe, d) sole fosfoniowe

Fig. 1. Examples of ionic liquids: a) quaternary ammonium salt, b) 1, 3-dialkylimidazolium salts,
c) 1-alkylpyridinium salts, d) phosphonium salts

Ciecze jonowe są bardzo dobrymi rozpuszczalnikami wielu związków organicznych, a także polimerów. Charakteryzują się dużą stabilnością termiczną i elektrochemiczną oraz małą prężnością par, co jest szczególnie istotne ze względów ekologicznych, ponieważ nie przedostają się do atmosfery. Dzięki małej lotności stanowią „zieloną” alternatywę dla konwencjonalnych rozpuszczalników. Jednak nie wszystkie ciecze jonowe stanowią proekologiczny substytut tradycyjnych rozpuszczalników. Część z nich prawdopodobnie stanowi zagrożenie dla organizmów żyjących w środowisku wodnym [22, 26, 35].

Ciecze jonowe nie mieszają się z wieloma rozpuszczalnikami organicznymi ani z wodą (w przypadku hydrofobowych cieczy jonowych). Ich polarność zbliżona jest do polarności niższych alkoholi, lecz, w przeciwieństwie do nich i innych polarnych rozpuszczalników, nie ulegają one kompleksowaniu.

Ze względu na dużą polarność oraz praktycznie zerową prężność par, ciecze jonowe zastępują fazy polarne w chromatografii gazowej, tj. poliglikole czy 1,2,3-tris-(2-cyanoetoksy)propan. Fazy stacjonarne w postaci cieczy jonowych są również odporne na działanie pary wodnej i tlenu. Przy porównywalnej selektywności oraz niekiedy wyższej polarności, charakteryzują się większą stabilnością termiczną, co pozwala na stosowanie szerszego zakresu temperatury pracy [6].

Procesy ekstrakcji

Żywność stanowi mieszaninę różnych związków chemicznych, bardzo często zawiera również dużo tłuszczu. Z tego względu przygotowanie próbek do dalszej analizy jest ważnym etapem w oznaczaniu składników żywności, często bardzo czasochłonnym i wymagającym użycia dużej ilości rozpuszczalników organicznych i innych substancji chemicznych. Jedną z metod wyodrębniania składników jest proces ekstrakcji. Do ekstrakcji analitów ciągle poszukuje się takich substancji lub sposobów, które selektywnie ekstrahowałyby pożądane związki chemiczne i jednocześnie nie generowałyby toksycznych produktów. Obecnie wymaga się, aby techniki ekstrakcji spełniały wymagania „zielonej chemii”. Dlatego też rozwijają się badania nad zastosowaniem „zielonych rozpuszczalników”, jakimi są ciecze jonowe, w procesach ekstrakcji różnych związków chemicznych z próbek żywności.

Ekstrakcja jonów metali

Metale ciężkie występujące w żywności i w wodzie pitnej stanowią zagrożenie zdrowotne dla organizmu człowieka. Najwięcej metali ciężkich może być dostarczanych do organizmu z pożywieniem pochodzenia roślinnego. Z tego względu ich oznaczanie jest niezwykle istotne. Dotychczas tylko trzy ciecze jonowe zostały wykorzystane w ekstrakcji jonów metali z żywności, zarówno z próbek ciekłych, jak i o stałej konsystencji, tj. tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy oraz heksafluorofosforan 1-heksylopirydyniowy [21].

Metody ekstrakcji jonów metali cieczami jonowymi były porównywane z konwencjonalnymi technikami ekstrakcji. Tradycyjna procedura ekstrakcji jonów metali obejmuje ich kompleksowanie z użyciem odczynników chelatujących, takich jak 8-hydroksychinolina czy tioketon Michlera, a następnie ekstrakcję utworzonego kompleksu rozpuszczalnikiem organicznym. Taki rozdział jest możliwy jedynie w przypadku użycia rozpuszczalników niemieszających się z wodą i charakteryzujących się dużą lepkością. Ekstrakcja jonów metali za pomocą cieczy jonowych polega jedynie na zastąpieniu rozpuszczalnika organicznego cieczą jonową. Odczynnik kompleksujący jony metalu może być zmieszany z analizowaną próbką przed ekstrakcją cieczą jonową lub w niej rozpuszczony, a utworzona mieszanina jest następnie używana do ekstrakcji, w czasie której zachodzi jednocześnie kompleksowanie i ekstrakcja [21].

W ekstrakcji jonów metali coraz większe znaczenie mają ciecze jonowe specjalnie do tego celu zaprojektowane (tzw. *task-specific ionic liquids* TSILs). Ich cząsteczki zawierają w swojej strukturze fragment chelatujący, np. o budowie eterów koronowych czy kaliksarenów. Wprowadzenie do struktury cieczy jonowych fragmentu tiomocznika lub tioeteru i tiomocznika pozwala na skuteczną ekstrakcję jonów Hg^{2+} oraz Cd^{2+}

z fazy wodnej [17]. Jony Cd^{2+} mogą być również ekstrahowane za pomocą specjalnej cieczy jonowej, będącej pochodną 2-merkaptobenzotiazolu [17]. Zastosowanie TSILs w procesach ekstrakcji jonów metali umożliwia zmniejszenie liczby używanych reagentów, jak również pozwala na pominięcie trudnego etapu usuwania odczynnika chelatującego z cieczy jonowej w przypadku, kiedy ma ona być poddana recyklingowi [21].

W procesach ekstrakcji jonów metali z ciekłych próbek żywności, ciecze jonowe stosowano do ekstrakcji jonów Zn^{2+} oraz Al^{3+} z odtłuszczonego mleka krowiego i soków owocowych (m.in. pomarańczowego, wiśniowego oraz grejpfrutowego) [1, 2]. Przed ekstrakcją próbki trawiono z użyciem mieszaniny kwasu azotowego(V) oraz nadtlenu wodoru. Jako odczynnika chelatującego używano 8-hydroksychinolinę. Zarówno jony Zn^{2+} , jak i Al^{3+} ekstrahowano za pomocą heksafluorofosforanu 1-heksylopirydyniowego, następnie jony Zn^{2+} oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, a jony Al^{3+} – metodą spektrofluorometryczną. Wydajność ekstrakcji jonów Zn^{2+} wahała się w przedziale $97,0 \div 98,4$ %, a jonów Al^{3+} – $92,7 \div 98$ %. W obu przypadkach zależały one od rodzaju badanego soku.

Martin-Calero i wsp. [21] opisali ekstrakcję metali cieczami jonowymi z takich produktów żywnościowych, jak: mąka ryżowa, mąka pszenna, herbata, mleko w proszku, świeża wątroba i nerki wieprzowe. Przed ekstrakcją żywność poddawano działaniu mieszaniny kwasów: azotowego(V) i chlorowego(VII). Jako odczynników chelatujących jony metali używano tioketonu Michlera oraz 1-(2-pirydylo)-2-naftolu. W procedurach ekstrakcji jonów metali cieczami jonowymi posługiwano się różnymi technikami mikroekstrakcji [4, 34]. Do ekstrakcji jonów Al^{3+} z mąki pszennej oraz jonów Zn^{2+} z mleka w proszku zastosowano dyspersyjną mikroekstrakcję ciecz – ciecz (*ang. dispersive liquid-liquid microextraction* DLLME) [1, 2], z kolei ekstrakcję jonów Cd^{2+} ze świeżej wątroby i nerek oraz herbaty przeprowadzono metodą homogenicznej mikroekstrakcji ciecz – ciecz (*ang. homogeneous liquid-liquid microextraction* HLLME) [17]. Zastosowanie mikroekstrakcji pozwala na znaczne zmniejszenie ilości cieczy jonowej, nawet do 7 μl w przypadku mikroekstrakcji do pojedynczej kropli (*ang. single-drop microextraction* SDME), jak również na ograniczenie ilości próbki żywności (do 1,75 ml w technice SDME) [20]. Przed oznaczeniem analitycznym do otrzymanego roztworu ciecz jonowa – kationy metalu dodaje się metanol lub acetonitryl w celu zmniejszenia jego lepkości, czasami przeprowadza się ponowną ekstrakcję jonów metali do rozpuszczalnika organicznego. Technika SDME jest jedyną, która umożliwia bezpośredni nastrzyk mieszaniny ciecz jonowa – kationy metalu do grafitowego pieca absorpcyjnego spektrometru atomowego. Należy podkreślić, że w oznaczaniu spektrofluorometrycznym heksafluorofosforan 1-heksylopirydyniowy charakteryzuje się znikomym sygnałem.

Selektywność ekstrakcji cieczami jonowymi różnych jonów metali jest badana w wielu ośrodkach naukowych. Trwają także prace nad wykorzystaniem cieczy jonowych w oznaczaniu ultraśladowych ilości metali ciężkich w produktach spożywczych [9, 20].

Ekstrakcja związków organicznych

Ekstrakcja związków organicznych z fazy wodnej cieczami jonowymi przebiega w taki sam sposób, jak w przypadku użycia tradycyjnych rozpuszczalników. Można ekstrahować z fazy wodnej takie związki organiczne, jak: kwasy karboksylowe, fenole, aminy czy rozpuszczalniki organiczne. Najczęściej używanym ekstrahentem jest heksafluorofosforan(V) 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, który wykazuje podobne właściwości do powszechnie stosowanego oktanolu [3].

Ekstrakcja kwasów karboksylowych z fazy wodnej za pomocą cieczy jonowych w zdecydowany sposób zależy od pH roztworu. Przy niskim pH kwasy są ekstrahowane przez ciecz jonową, a przy wysokim – pozostają w warstwie wodnej. W badaniach nad ekstrakcją kwasu ferulowego i kawowego z fazy wodnej za pomocą heksafluorofosforanu(V) 1-butylo-3-metyloimidazoliowego oraz heksafluorofosforanu(V) 1-heksylo-3-metyloimidazoliowego również stwierdzono, że największy wpływ na wydajność ekstrakcji tych antyoksydantów ma pH roztworu. Największą wydajność ekstrakcji kwasu ferulowego zaobserwowano przy $\text{pH} = 3,67$, a ekstrakcji kwasu kawowego – przy pH poniżej 3,79 [37].

Ciecze jonowe mogą być również wykorzystywane jako ekstrahenty barwników spożywczych z roztworów wodnych lub próbek o stałej konsystencji. Dowiedziono, że tetrafluoroboran 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy skutecznie ekstrahuje barwniki, takie jak: chlorofil, żółcień pomarańczowa i błękit brylantowy z roztworów wodnych o różnych wartościach pH [8]. W tym przypadku największą wydajność ekstrakcji (ok. 95 %) zaobserwowano w przypadku roztworów obojętnych.

W przypadku ekstrakcji różnych związków organicznych z produktów spożywczych o konsystencji ciekłej lub żelowej, żywność nie była specjalnie przygotowywana przed ekstrakcją – próbki bezpośrednio wytrząsano z odpowiednią cieczą jonową. Natomiast żywność o stałej konsystencji, po odpowiedniej obróbce, poddawano najpierw kilkukrotnej ekstrakcji tradycyjnymi rozpuszczalnikami, a następnie z otrzymanych roztworów ekstrahowano cieczami jonowymi związki organiczne. Ekstrakcję różnych związków organicznych cieczami jonowymi z próbek żywności przeprowadzono z takich produktów, jak: jaja, ketchup, miód, wino, mleko, lody, soki owocowe, czekolada, krewetki, banany [21].

Ekstrakcję cieczami jonowymi stosowano do ekstrakcji barwników z grupy sudan (I, II, III i IV) oraz czerwieni para ze sproszkowanej papryki chili, oleju chili oraz różnych dodatków do żywności [11]. Z powodu udowodnionego rakotwórczego działania

sudanu oraz czerwieni para, stosowanie ich w przemyśle spożywczym jest zabronione. Jednak produkty spożywcze pochodzące od producentów, którzy dawniej przez długi czas stosowali te barwniki, mogą być jeszcze zanieczyszczone tymi związkami. Ekstrakcję sudanu i czerwieni para prowadzono z użyciem heksafluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego oraz heksafluorofosforanu 1-oktylo-3-metyloimidazoliowego. Zawartość ekstraktów analizowano za pomocą techniki HPLC sprzężonej z detektorem masowym. Wydajność ekstrakcji z zastosowaniem cieczy jonowych była dwukrotnie większa w porównaniu z ekstrakcją tradycyjnym rozpuszczalnikiem, tj. acetonitrylem.

Stosując ciecze jonowe przeprowadzono także selektywny rozdział homologów tokoferoli w procesie ekstrakcji ciecz – ciecz [36]. Porównywano skuteczność rozdziału trzech cieczy jonowych zawierających w składzie ten sam kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, ale różniących się anionem. Użyto chlorku, trifluorometylosulfonianu oraz tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego. Największą selektywnością ekstrakcji charakteryzował się chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, który ekstrahował głównie δ -tokoferol. Rozdział tokoferoli w tym procesie jest prawdopodobnie związany z tworzeniem się wiązań wodorowych między anionem cieczy jonowej a grupą -OH w cząsteczce tokoferoli, ponieważ ekstrakcja z udziałem tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego przebiegała nieselektywnie.

Dialkiloimidazoliowe ciecze jonowe zastosowano w rozdziale mieszaniny tauryny i siarczanu(VI) sodu [13]. Tauryna to aminokwas uczestniczący w wielu procesach fizjologicznych. Tauryna syntetyczna jest składnikiem napojów energetyzujących, mleka modyfikowanego w proszku dla dzieci, karmy dla zwierząt oraz odżywek dla sportowców. W produkcji przemysłowej tauryna powstaje w dwuetapowej syntezie z 2-aminoetanolu oraz tritlenku siarki. Produktem tego procesu jest stała mieszanina tauryny i siarczanu(VI) sodu, którą następnie rozdziela się w procesie wielokrotnej krystalizacji z wody lub wielokrotnej dializy, niestety w obu przypadkach raczej z przeciętną wydajnością. Zaproponowany nowy sposób rozdziału tauryny od siarczanu(VI) sodu obejmuje ekstrakcję aminokwasu za pomocą cieczy jonowej, odsączenie nierozpuszczalnego w niej siarczanu(VI) sodu, a następnie wytrącenie tauryny z cieczy jonowej za pomocą metanolu. Wydajność ekstrakcji zależy od rodzaju użytej cieczy jonowej, a w szczególności od rodzaju anionu. Najlepsze rezultaty zaobserwowano w przypadku chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, co w tym przypadku prawdopodobnie jest również związane z tworzeniem wiązania wodorowego między anionami chlorkowymi a grupą N-H w taurynie.

Z użyciem soli imidazoliowych i techniki DLLME skutecznie ekstrahowano pestycydy organofosforanowe z soku gruszkowego i bananów [14, 25]. Dzięki technice MAE (*ang. Microwave-assisted extraction*) i soli imidazoliowych przeprowadzono ekstrakcję fenylomocznika i herbicydów z grupy triazyn z mleka [12].

Ekstrakcja związków biologicznie czynnych z surowców zielarskich

Rozwijają się techniki analityczne, które umożliwiłyby skuteczną ekstrakcję związków biologicznie czynnych z bardzo złożonego materiału roślinnego. Komórki roślinne zbudowane są głównie z celulozy, która stanowi barierę przed uwolnieniem analitów. Najczęściej do ekstrakcji substancji chemicznych z ziół używa się takich technik, jak: MAE, SPE (ang. *solid-phase extraction*), PLE (ang. *pressurized liquid-extraction*), SFE (ang. *supercritical fluid extraction*) czy HRE (ang. *heating reflux extraction*). Ostatnią modyfikacją wymienionych technik ekstrakcyjnych jest jednoczesne użycie cieczy jonowych oraz ekstrakcji mikrofalowej MAE w celu zniszczenia ściany komórkowej rośliny lub zwiększenia jej przepuszczalności [10, 21]. Tym sposobem skutecznie wyekstrahowano związki polifenolowe z liści gujawy pospolitej (*Psidium guajava* Linn.) [10] oraz bulwy *Smilax china*, jak również alkaloidy fenolowe z lotosu orzechodajnego (*Nelumbo nucifera* Gaertn.) [19] i łopianu większego (*Arctium lappa* L.) [18]. Innym podejściem jest solubilizacja materiału roślinnego, a następnie ekstrakcja substancji biologicznie czynnych z uzyskanego roztworu za pomocą cieczy jonowych i takich technik, jak DLLME oraz SPE. W taki sposób ekstrahowano β -sitosterol z solirodu (*Salicornia herbacea* L.) [38], likwirytynę oraz kwas glicyryzynowy z lukrecji gładkiej (*Glycyrrhiza glabra*) [32], a także tanszinony z szalwii czerwonej (*Salvia miltiorrhiza*) [31, 33].

Należy podkreślić, że zdecydowana większość ekstrakcji cieczami jonowymi substancji biologicznie aktywnych z surowców zielarskich była porównywana eksperymentalnie z tradycyjnymi technikami ekstrakcji. Ekstrakcja cieczami jonowymi okazała się równie skuteczna, a w niektórych przypadkach efektywniejsza niż ekstrakcja bez ich udziału.

Podsumowanie

Ekstrakcja analitów cieczami jonowymi stanowi nowy, proekologiczny sposób przygotowania próbek do dalszej analizy. Stwierdzono, że cieczce jonowe w wielu przypadkach mogą zastąpić tradycyjne rozpuszczalniki, ograniczając tym samym użycie tych toksycznych substancji. W ekstrakcji metali istotne znaczenie mają cieczce jonowe specjalnie do tego celu zaprojektowane tzw. TSILs, których użycie eliminuje dodatek odczynników chelatujących. Zastosowanie cieczy jonowych jest kosztowne. Pewną rekompensatą mogą być mniejsze ilości tych cieczy stosowanych do procesu ekstrakcji niż tradycyjnych rozpuszczalników. Problemem w zastosowaniu cieczy jonowych może być sposób ich utylizacji oraz prawdopodobnie negatywny wpływ, jaki wywierają na organizmy wodne – badania w tym zakresie ciągle trwają. Obecnie synteza cieczy jonowych zmierza w kierunku projektowania takich związków (cieczce jonowe trzeciej generacji), które charakteryzowałyby się zarówno pożądanymi właści-

wościami biologicznymi, jak i odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi, z możliwością ich zastosowania w przemyśle.

Literatura

- [1] Abdolmohammad-Zadeh H., Sadeghi G.H.: Combination of ionic liquid-based dispersive liquid – liquid micro-extraction with stopped-flow spectrofluorometry for the pre-concentration and determination of aluminum in natural waters, fruit juice and food samples. *Talanta*, 2010, **81**, 778-785.
- [2] Abdolmohammad-Zadeh H., Sadeghi G.H.: A novel micro-extraction technique based on 1-hexylpyridinium hexafluorophosphate ionic liquid for the preconcentration of zinc in water and milk samples. *Anal. Chim. Acta*, 2009, **649**, 211-217.
- [3] Absalan G., Akhond M., Sheikhan L.: Extraction and high performance liquid chromatographic determination of 3-indole butyric acid in pea plants by using imidazolium-based ionic liquids as extractant. *Talanta*, 2008, **77**, 407-411.
- [4] Aguilera-Herrador E., Lucena R., Cardenas S., Valcarcel M.: The roles of ionic liquids in sorptive micro-extraction techniques. *Trends Anal. Chem.*, 2010, **29** (7), 602-614.
- [5] Anastas P.T., Warner J.: *Green Chemistry. Theory and Practice*. Oxford Univ. Press, Oxford 1998.
- [6] Anderson J.L., Armstrong D.W.: High-stability ionic liquids. A new class of stationary phases for gas chromatography. *Anal. Chem.*, 2003, **75** (18), 4851-4858.
- [7] Biswas A., Shogren R.L., Willet J.L.: Ionic liquid as solvent and catalyst for acylation of maltodextrin. *Ind. Crop. Prod.*, 2009, **30**, 172-175.
- [8] Branicka M.: Wydzielanie barwników spożywczych tetrafluoroboranem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym. *Przem. Chem.*, 2006, **85** (8-9), 574-576.
- [9] Dadfarnia S., Haji Shabani A.M., Bidabadi M.S., Safari A.A.: A novel ionic liquid/micro-volume back extraction procedure combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace nickel in samples of nutritional interest. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **173**, 534-538.
- [10] Du F.-Y., Xiao X.-H., Luo X.-J., Li G.-K.: Application of ionic liquids in the microwave-assisted extraction of polyphenolic compounds from medicinal plants. *Talanta*, 2009, **78**, 1177-1184.
- [11] Fan Y., Chen M., Shentu Ch., El-Sepai F., Wang K., Zhu Y., Ye M.: Ionic liquids extraction of Para Red and Sudan dyes from chilli powder, chilli oil and food additive combined with high performance liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 2009, **650**, 65-69.
- [12] Gao S., You J., Zheng X., Wang Y., Ren R., Zhang R., Bai Y., Zhang H.: Determination of phenylurea and triazine herbicides in milk by microwave assisted ionic liquid micro-extraction high-performance liquid chromatography. *Talanta*, 2010, **82**, 1371-1377.
- [13] Gu Y., Shi F., Yang H., Deng Y.: Leaching separation of taurine and sodium sulfate solid mixture using ionic liquids. *Separ. Purif. Technol.*, 2004, **35**, 153-159.
- [14] He L., Luo X., Jiang X., Qu L.: A new 1,3-dibutylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid-based dispersive liquid-liquid micro-extraction to determine organophosphorus pesticides in water and fruit samples by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.*, 2010, **1217**, 5013-5020.
- [15] *Ionic liquids – new aspects for the future*. Ed. Jun-ichi Kadokawa, InTech, 2013, DOI: 10.5772/45605
- [16] Janiszewska E., Witrowa-Rajchert D.: Ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **4** (45), 5-16.

- [17] Li N., Fang G., Liu Q., Zhang J., Zhao L., Wang S.: A novel hydrophobic task specific ionic liquid for the extraction of Cd(II) from water and food samples as applied to AAS determination. *Anal. Sci.*, 2010, **26**, 455-459.
- [18] Lou Z., Wang H., Zhu S., Chen S., Zhang M., Wang Z.: Ionic liquids based simultaneous ultrasonic and microwave assisted extraction of phenolic compounds from burdock leaves. *Anal. Chim. Acta*, 2012, **716**, 28-33.
- [19] Lu Y., Ma W., Hu R., Dai X., Pan Y.: Ionic liquid-based microwave-assisted extraction of phenolic alkaloids from the medicinal plant *Nelumbo nucifera* Gaertn. *J. Chromatogr. A*, 2008, **1208**, 42-46.
- [20] Manzoori J.L., Amjadi M., Abulhassani J.: Ultra-trace determination of lead in water and food samples by using ionic liquid-based single drop microextraction-electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*, 2009, **644**, 48-52.
- [21] Martín-Calero A., Pino V., Afonio A.M.: Ionic liquids as a tool for determination of metals and organic compounds in food analysis. *Trends Anal. Chem.*, 2011, **30** (10), 1568-1619.
- [22] Obłąk E., Gamián A.: Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych CSA, *Postępy Hig. Med. Dośw.*, 2010, **64**, 201-211.
- [23] Paryjczak T., Lewicki A., Zaborski M.: Zielona Chemia. PAN Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2005.
- [24] Pernak J.: Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI. *Przem. Chem.*, 2003, **82** (8-9), 521-524.
- [25] Ravelo-Pérez L.M., Hernández-Borges J., Asensio-Ramos M., Rodríguez-Delgado M.A.: Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction for the extraction of pesticides from bananas. *J. Chromatogr. A.*, 2009, **1216**, 7336-7345.
- [26] Romero A., Santos A., Tojo J., Rodriguez A.: Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. *J. Hazard. Mater.*, 2008, **151**, 268-273.
- [27] Sheldon R.: Catalytic reactions in ionic liquids. *Chem. Commun.*, 2001, **23**, 2399-2407.
- [28] Sheldon R.A., Lau R.M., Sorgedraeger M.J., van Rantwijk F.: Biocatalysis in ionic liquids. *Green Chem.*, 2002, **4**, 147-151.
- [29] Shi F., Gu Y., Zhang O., Deng Y.: Development of ionic liquids as green reaction media and catalysts. *Catalysis Surveys from Asia*, 2004, **8** (3), 179-186.
- [30] Tal-Figiel B., Figiel W.: Porównanie efektywności ekstrakcji surowców roślinnych za pomocą niekonwencjonalnych technik ekstrakcyjnych. *Inż. Ap. Chem.*, 2010, **49** (3), 115-116.
- [31] Tian M., Bi W., Row K.H.: Molecular imprinting in ionic liquid-modified porous polymer for recognition separation of three tanshinones from *Salvia miltiorrhiza* Bunge. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **399** (7), 2495-2502.
- [32] Tian M., Bi W., Row K.H.: Solid-phase extraction of liquiritin and glycyrrhizic acid from licorice using ionic liquid-based silica sorbent. *J. Sep. Sci.*, 2009, **32**, 4033-4039.
- [33] Wu K., Zhang Q., Liu Q., Tang F., Long Y., Yao S.: Ionic liquid surfactant-mediated ultrasonic-assisted extraction coupled to HPLC: Application to analysis of tanshinones in *Salvia miltiorrhiza* bunge. *J. Sep. Sci.*, 2009, **32**, 4220-4226.
- [34] Vaezzadeh M., Shemirani F., Majidi B.: Micro-extraction technique based on ionic liquid for pre-concentration and determination of palladium in food additive, sea water, tea and biological samples. *Food Chem. Toxicol.*, 2010, **48**, 1455-1460.
- [35] Ventura S.P.M., Marques C.S., Rosatella A., Afonso C.A.M., Gonçalves F., Coutinho J.A.P.: Toxicity assessment of various ionic liquid families towards *Vibrio Fischeri* marine bacteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, **76**, 162-168.
- [36] Yang Q., Xing H., Cao Y., Su B., Yang Y., Ren Q.: Selective separation of tocopherol homologues by liquid-liquid extraction using ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48** (13), 6417-6422.
- [37] Yan-Ying Y., Zhang W., Shu-Wen C.: Extraction of ferulic acid and caffeic acid with ionic liquids. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2007, **35** (12), 1726-1730.

- [38] Zhu T., Row K. H.: Extraction and determination of β -sitosterol from *Salicornia herbacea* L. using monolithic cartridge. *Chromatographia*, 2010, **71** (11-12), 981-985.

IONIC LIQUIDS IN EXTRACTION PROCESSES OF METALS AND ORGANIC COMPOUNDS FROM FOOD PRODUCTS

S u m m a r y

Ionic liquids are new solvents showing unique physical-chemical properties. They are characterized by a wide range of temperatures, in which they are in a liquid form and where they exhibit high thermal stability. They are able to dissolve organic and inorganic substances as well as some polymers. They are a 'green' alternative to conventional solvents as their vapour pressure is very low even at a raised temperature and under a decreased pressure, and because it is possible to use them multiple times through recycling.

Ionic liquids are mainly used in extraction processes from both the aqueous phase and the more complex mixtures such as food products. In many cases, the extraction from an aqueous phase consists solely in replacing an organic solvent by a ionic liquid, whereas the extraction from food samples requires that those samples are pre-treated, e.g. through etching. Ionic liquids are successfully applied to extracting metal ions, carboxylic acids, colourants, pesticides, and biologically active substances from medicinal plants.

Key words: ionic liquids, "green solvents", extraction processes, food products 