

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2012

Lenka Pluhařová

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

VYUŽITÍ EXTRAKCE PŘEHŘÁTOU VODOU PŘI ANALÝZE RŮZNÝCH
MATRIC

Lenka Pluhařová

Bakalářská práce
2012

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lenka Pluhařová**
Osobní číslo: **C09254**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Využití extrakce přehřátou vodou při analýze různých matric**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši zabývající se extrakcí přehřátou vodou. Najděte její možné využití při analýze různých matric.
2. Závěry kriticky zhodnoťte.
3. Výsledky zpracujte formou bakalářské práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Petra Bajerová, Ph.D.

Katedra analytické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce: **22. června 2012**



prof. Ing. Petr Loščák, DrSc.

děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. února 2012

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst.1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 21.06.2012.

Lenka Pluhařová

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych touto cestou vyjádřila poděkování Ing. Petře Bajerové Ph.D. za její cenné rady a trpělivost při vedení mé bakalářské práce.

Rovněž bych chtěla poděkovat Ing. Danielovi Kalovi a Mgr. Luboši Bidlovi za pomoc při získání potřebných informací a podkladů překladem z anglického jazyka.

ANOTACE

Tato práce je věnována literární rešerši na téma využití extrakce přehřátou vodou při analýze různých analytů z rozličných matric. Extrakce přehřátou vodou (PHWE) se stává oblíbenou šetrnou extrakční metodou pro různé třídy sloučenin, které se vyskytují v mnoha druzích matric, jako jsou environmentální, potravinové a botanické vzorky. PHWE se také používá při přípravě vzorků pro získání organických kontaminantů v potravinách za účelem analýzy potravinové bezpečnosti a půdy/sedimentů pro účely environmentálního monitorování. Hlavními parametry, které ovlivňují efektivnost extrakce, jsou hlavně teplota a extrakční doba, rychlost toku a přidání aditiv. Mezi těmito parametry je teplota ten nejdůležitější faktor.

Klíčová slova: Extrakce přehřátou vodou (PHWE), extrakce.

ANNOTATION

This work is focused on background research on utilization of pressurized hot water extraction in various analyses of different matrices. Pressurized hot water extraction (PHWE) has become a popular green extraction method for different classes of compounds present in numerous kinds of matrices such as environmental, food and botanical samples. PHWE is also used in sample preparation to extract organic contaminants from foodstuff for food safety analysis and soil/sediments for environmental monitoring purposes. The main parameters, which influence the extraction efficiency, are namely the temperature, extraction time, flow rate and addition of modifiers/additives. The temperature is the most important among these parameters.

Key words: Pressurized hot water extraction (PHWE), extraction.

OBSAH

1.	ÚVOD	8
1.1.	Extrakce z pevné fáze do kapaliny	9
1.2.	Extrakce z kapaliny do kapaliny	10
1.3.	Extrakce tuhou fází.....	11
1.4.	Superkritická fluidní extrakce	12
1.5.	Extrakce s využitím ultrazvuku.....	15
1.6.	Mikrovlnná extrakce	16
1.7.	Mikroextrakce tuhou fází	17
1.8.	Vysokotlaká extrakce rozpouštědlem.....	17
2.	EXTRAKCE PŘEHŘÁTOU VODOU	19
2.1.	Úvod do PHWE.....	19
2.2.	Základní principy PHWE	20
2.3.	Parametry, které ovlivňují extrakční proces při PHWE.....	22
3.	APLIKACE METODY	24
3.1.	Extrakce bioaktivních sloučenin a těkavých esenciálních olejů	24
3.2.	Odstranění organických kontaminantů z potravin	30
3.3.	Environmentální vzorky	32
3.4.	Pesticidy a herbicidy v půdě a sedimentech.....	35
3.5.	Další aplikace metody PHWE.....	37
4.	ZÁVĚR	39
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	40
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	42
	SEZNAM POUŽITÝCH TABULEK	43

1. ÚVOD

Extrakce je separační metoda a představuje jednu z neznámějších metod izolace analytů z původního vzorku. Z hlediska fyzikální chemie je chápána jako přechod složky fázovým rozhraním mezi dvěma vzájemně nemísitelnými kapalinami. V analytické chemii se jako extrakce označují i jiné metody, při nichž je složka směsi převáděna z jedné fáze (plynné, kapalné, pevné) do fáze druhé, i když se jedná např. o absorpci nebo adsorpci. ^[1]

Přechod částice z jedné fáze do druhé je způsoben interakcí molekul rozpouštědla s molekulami rozpuštěné látky. Selektivita extrakce je dána povahou sil uplatňujících se při rozpouštění. Na znalosti typu těchto interakcí je založena volba vhodného rozpouštědla. ^[2]

Dále je extrakce považována jako rozhodující krok při přípravě vzorku k analýze. Klasické techniky přípravy vzorků, které spoléhají na extrakci rozpouštědly, jako je extrakce kapalina-kapalina, ultrazvuk, extrakce Soxhletem a další metody se stále používají. Avšak tyto tradiční metody mohou být časově náročné s nízkou efektivitou extrakce a také vyžadují velké množství organických rozpouštědel. V posledních letech je neustálý pokrok v extrakčních technologiích s vývojem nových a jednodušších metod pro přípravu vzorků, jako je superkritická plynná extrakce, mikrovlnná extrakce, extrakce stlačenou tekutinou a extrakce přehřátou vodou. ^[3]

Extrakční soustavy lze rozdělit podle skupenství fází, mezi kterými přechází složka:

- Z pevné fáze do kapaliny: požadovaná složka se rozpouští ve vhodném rozpouštědle, ostatní složky ne, např.: Soxhletova extrakce.
- Z kapaliny do kapaliny: tato extrakce je založena na rozdělovací rovnováze v soustavě 2 nemísitelných kapalin, extrahovaná složka přechází do rozpouštědla, ve kterém je lépe rozpustná.
- Z kapaliny na pevnou fázi: selektivní metoda, která zachycuje požadovanou složku.
- Z kapaliny nebo plynu na pevnou fázi: obdoba extrakce pevnou fází, ve které zkoncentrování analytu nastává adsorpcí na polymer, pokrývající křemenné vlákno. ^[1]

1.1. Extrakce z pevné fáze do kapaliny

Tato metoda se využívá především v analýzách v potravinářském průmyslu (extrakce tuků a olejů), v chemickém průmyslu se uplatňuje méně. Dále se používá k izolaci jedné nebo více látek z přírodních materiálů. Volí se co nejselektivnější rozpouštědlo, aby se v daném rozpouštědle rozpustila pouze požadovaná složka a ostatní ne. Extrahovaný materiál se musí často rozmělnit. Nejčastější extrakční přístroj pro tuto metodu je tzv. Soxhletův extraktor, který se používá pro opakovanou extrakci, nebo extraktor dle Twisselmana. ^[2]

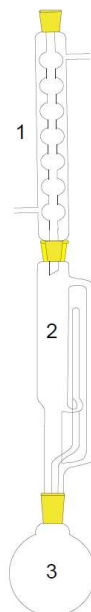
Princip Soxhletovy extrakce:

Při extrakci v Soxhletově extraktoru dochází k izolaci analytu z tuhého vzorku. Tato metoda patří mezi nejstarší extrakční metody, zároveň je součástí normovaných postupů a často bývá používána jako standard pro nové techniky. První Soxhletův extrakční přístroj byl vyvinut již v roce 1879. Soxhletovou extrakcí lze dosáhnout vysokých výtěžků, ale vše je na úkor dlouhé extrakční doby a velké spotřeby rozpouštědel. ^{[4][5]}

Instrumentace a postup při extrakci v Soxhletově extraktoru:

Aparatura (viz obrázek 1) ^[6] je složena z varné baňky, extrakčního nástavce a chladiče. Extrahovaný vzorek je vložen do patrony. Extrakční patrona je zhotovena buď z papíru, nebo ze skla (výhoda skleněné patrony je opakovatelnost použití, naproti tomu výhodou papírové patrony je cena). Rozpouštědlo se přivede ve varné baňce k varu, kondenzuje uvnitř chladiče a odtud kape do patrony se vzorkem, kde dochází k extrakci. Po naplnění střední části extraktoru dojde pomocí přepadové trubice k vypuštění extraktu do varné baňky a celý proces se opakuje. Izolovaná látka musí být stabilní při teplotě varu rozpouštědla. Výsledný produkt je nutno zakoncentrovat, z důvodu velkého naředění, odpařením rozpouštědla. ^[4]

1. Zpětný chladič
2. Extrakční nástavec
3. Varná baňka



Obrázek 1 - Soxhletův extraktor ^[6]

1.2. Extrakce z kapaliny do kapaliny

Podmínkou této extrakce je ustanovení rovnováhy mezi dvěma nemísitelnými kapalinami. Jedná se o tzv. vytřepávání. Extrahuje se složka z vodného roztoku do organického rozpouštědla, které je s vodou nemísitelné. Po protřepání se v dělicí nálevce, nejčastěji hruškovitého tvaru, ustaví rovnováha, která je popsána Nerstnovým rozdělovacím koeficientem. Čím vyšší je hodnota tohoto koeficientu, tím vyšší je podíl složky v organickém rozpouštědle. Hodnota by měla být výrazně vyšší jak jedna. Složka se ale v roztoku často objevuje ve více formách, např. slabá kyselina v roztoku disociuje a proto se zde uplatňuje rozdělovací poměr. Rozdělovací poměr je menší než rozdělovací konstanta, tudíž disociace negativně ovlivňuje extrakci. ^[1]

Klasickou extrakci kapalina – kapalina můžeme dále rozdělit:

Podle druhu extrahované látky:

- Extrakce organické látky – jedná se většinou o přímou extrakci do organického rozpouštědla.
- Extrakce anorganické látky – anorganická látka je ve vodných roztocích nejčastěji ve formě iontů, extrakce v této podobě do málo polárních rozpouštědel není možná

a tudíž musí být převedeny na vhodnou, nejčastěji elektroneutrální komplexní sloučeninu (cheláty).

Podle způsobu provedení:

- Jednostupňová – po smíchání kapalin dojde k ustavení jediné rovnováhy mezi fázemi.
- Mnohostupňová – opakovaná jednostupňová extrakce v několika oddělených krocích.
- Kontinuální – je založena na mnohonásobném ustavení rovnováhy, kdy jsou nemísitelné fáze neustále ve styku a v protiproudém pohybu.^[1]

Volba extrakčního rozpouštědla vychází z požadavků:

- Omezená mísitelnost s extrahovanou směsí (důležité, aby se vytvořily 2 fáze),
- Velmi dobrá rozpustnost extrahované složky v novém rozpouštědle (výhodný rozdělovací koeficient),
- Rozdílná hustota rozpouštědla a směsi (nutné rozdělení obou fází),
- Dostatečná těkavost (z důvodu destilačního zahuštění vzniklého extraktu a regeneraci rozpouštědla),
- Snadná dostupnost,
- Nízká cena,
- Nízký bod tuhnutí,
- Ostatní požadavky – netoxické, nekorozivní, co nejméně hořlavé.^[7]

Tyto požadavky nelze vždy v patřičné míře dodržet, ale je třeba najít kompromis či ekonomicky výhodné řešení.^{[7][8]}

1.3. Extrakce tuhou fází

Extrakce tuhou fází (SPE – *Solid Phase Extraction*) je metoda výkonná a dostupná pro rychlou a selektivní přípravu vzorku. Je to metoda jednostupňová. Molekula látky se zachytává na tuhém sorbetu, kterým protéká vzorek. Je také nazývána jako chemická filtrace. Tato metoda je výhodnější z důvodu selektivity a ušetření organických rozpouštědel. Je využívána pro čištění látek, pro zakoncentrování stopových množství látek, a také pro

výměnu rozpouštědel. Vhodný sorbent volíme na základě analytu, dále podle toho jaký požadujeme stupeň čistoty, z jaké matrice je analyt extrahován. ^{[1][2][9]}

Výběr vhodného sorbentu – skládá se z více všeobecných charakteristik:

- a) funkčnost: jedná se o vyjádření afinity sorbentu k různým organickým látkám, která závisí na původu funkčních skupin vázaných na povrchu sorbentu a na jejich celkové orientaci na povrchu,
- b) velikost částic a jejich tvar: menší částice poskytují větší povrchovou plochu a kolony naplněné těmito částicemi mají větší účinnost, ale vstupní tlaky musí být vyšší,
- c) velikost plochy povrchu: sorbenty, které mají větší plochu povrchu, mají větší počet aktivních míst a je tedy efektivnější akumulace látek,
- d) velikost pórů: tento faktor je nepřímo úměrný velikosti povrchu (velikost pórů by měla být pro akumulaci látek co nejmenší),
- e) chemická inertnost: změnou kvality povrchu by došlo ke snížení akumulace látek. ^[10]

Druhy sorbentů:

- a) nepolární sorbenty – oktadecyl, oktyl, cyklohexyl, fenyl, silikagel,
- b) polární sorbenty – silanol, 3-(2,3-dihydroxypropoxy)propyl (DIOL), aminopropyl, kyanopropyl, ^[11]
- c) ostatní – uhlíkové sorbenty (vysoká chemická a fyzikální stabilita, měření lze provádět v širokém rozsahu pH), ^[12] uhlíkové sorbenty se používají při zachycení aromatických uhlovodíků, chlorovaných aromatických uhlovodíků a polycyklických aromatických uhlovodíků z vody. ^[11]

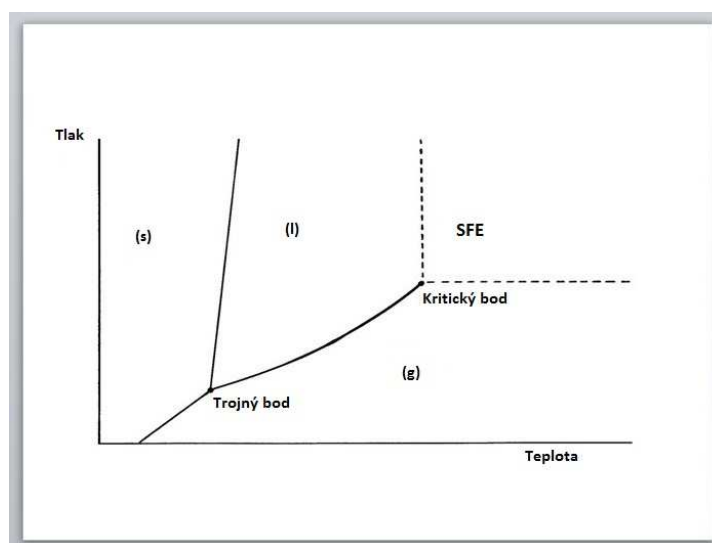
1.4. Superkritická fluidní extrakce

Superkritická fluidní extrakce (SFE – *Supercritical Fluid Extraction*) se začala rozvíjet v sedmdesátých letech 20. století, kdy se objevilo velké množství patentů v oblasti farmacie, potravinářství a parfumerie. Ovšem již v roce 1879 pozorovali Hannay a Horgath zvýšenou rozpouštěcí schopnost tekutin v nadkritickém stavu (rozpuštění jodidu draselného

v nadkritickém ethanolu). Byly extrahovány různé látky z čaje, kakaa, chmele, tabáku, koření a olejnatých semen. ^[10] Je to účinná izolační metoda, která eliminuje některé nevýhody přímé kapalinové extrakce kapalin a tuhých látek, jako je dlouhá extrakční doba a zisk naředěných extraktů vyžadujících zakoncentrování – nejčastěji ve stopové analýze. SFE je relativně rychlá metoda a odstraňuje nebo výrazně omezuje použití organických rozpouštědel. ^{[10][13]}

Nadkritická tekutina

Nadkritická tekutina vzniká zahřátím plynu nebo kapaliny na teplotu vyšší než je kritická teplota při současném stlačení na hodnotu vyšší než je kritický tlak. Obecný tvar p-T fázového digramu čisté látky s vyznačením oblasti nadkritické tekutiny je znázorněn na obrázku 2. Síla a hustota nadkritické tekutiny lze regulovat pomocí tlaku a teploty, tím lze dosáhnout vlastností organických rozpouštědel. Tekutina v nadkritickém stavu má rozpouštěcí vlastnosti blízké se kapalinám a viskozitu a difuzivitu blízké se plynům (Tabulka 1). ^[2]



Obrázek 2 p-T fázový diagram čisté látky^[10]

Tabulka 1 Vybrané vlastnosti plynů, nadkritických tekutin a kapalin ^[10]

	Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	Viskozita [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]	Difuzivita [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
Plyn	$(0,6 - 2,0) \cdot 10^{-3}$	$(0,5 - 3,5) \cdot 10^{-5}$	0,01 – 0,1
Nadkritická tekutina	0,2 – 0,9	$(0,2 - 1,0) \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5} - 0,1 \cdot 10^{-4}$
Kapalina	0,8 – 1,0	$(0,3 - 2,4) \cdot 10^{-3}$	$(0,5 - 2,0) \cdot 10^{-5}$

Vlastnosti nadkritických tekutin:

a) Jsou stlačitelné, lze měnit jejich hustotu (změnou hustoty lze měnit rozpouštěcí vlastnosti).

b) Dále viskozita je nižší u nadkritických tekutin než u kapalin, proto lze dosáhnout rychlejšího převodu hmoty.

c) Vysoká difuzivita a absence povrchového napětí má za následek snadné pronikání nadkritických tekutin do pórů tuhé fáze, a tím účinnou extrakci analytů i z pórů. ^[14]

Nejlepší a nejpoužívanější extrakční tekutina je oxid uhličitý, který je netoxický, nehořlavý, bezpečný, levný, dále lze snadno dosáhnout kritického bodu a snadno se čistí. ^{[1][13]}

Oxid uhličitý je nepolární, lze jej použít pouze pro izolaci nepolárních a málo polárních látek. Při extrakci polárních látek se k nadkritické tekutině přidává polární rozpouštědlo, tzv.: modifikátor. Nejběžněji používanými modifikátory jsou například methanol, ethanol, acetonitril, kyselina mravenčí, kyselina octová, chloroform. Použití modifikátoru výrazně zvyšuje výtěžnost extrakce. ^[10]

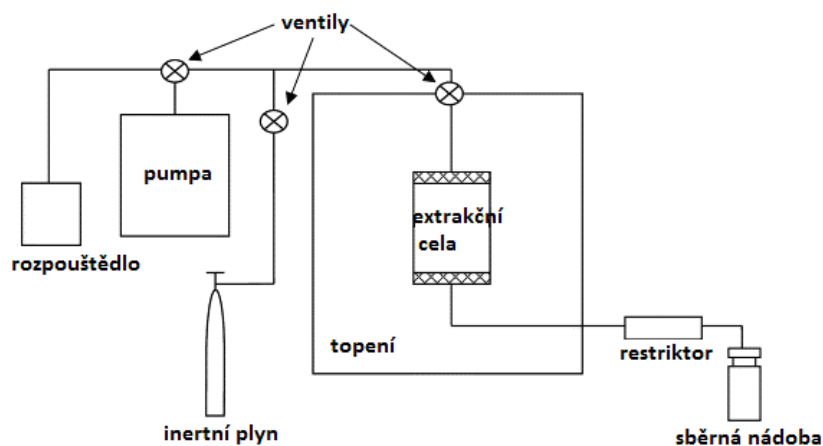
Použití nadkritických tekutin pro extrakce je dáno především snahou využít některých výhodných vlastností látek v tomto stavu k optimalizaci stávajících extrakčních postupů (extrakce v Soxhletově ekstraktoru, extrakce pomocí ultrazvuku). ^[10]

Instrumentace při SFE:

Z hlediska provedení dělíme extrakci na statickou a dynamickou.

- Při statické extrakci je extrakční cela se vzorkem naplněna tekutinou a celý systém je ponechán v klidu, čímž dochází k ustavení rovnováhy. Po určité době je extrakt vypuštěn do sběrné nádoby a celý postup je opakován.
- Při dynamické extrakci je rozpouštědlo kontinuálně čerpáno skrz extrakční celu se vzorkem. Výhodou dynamické SFE je, že vzorek je v neustálém kontaktu s čerstvým rozpouštědlem. Tento typ provedení je mnohem častější. ^[10]

Zařízení pro analytickou SFE se skládá z několika částí (obrázek 3): čerpadlo nadkritické tekutiny, extrakční cela, omezovač průtoku (restriktor) a zařízení pro záchyt extraktu.



Obrázek 3 Schéma SFE zařízení ^[15]

Čerpadlo nadkritické tekutiny – čerpadlo musí poskytnout požadovaný průtok a tlak (do 40 MPa) nadkritické tekutiny bez tlakových pulsů. Obvykle se používají pístové pumpy běžné pro kapalinovou chromatografii. ^[10]

Extrakční cela – čerpaná tekutina proudí přes ventil do extrakční cely, ta je nejčastěji zhotovena z nerezové oceli, je konstruována s ohledem na použitý pracovní tlak. Na výrobu těsnění je nutné použít inertní materiál (teflon). Extrakční cela je umístěna v termostátovém plášti. ^[10]

Omezovač průtoku (restriktor) – slouží k redukci tlaku na výstupu z extrakční cely a k převodu extraktu do sběrného zařízení. Používají se lineární křemenné kapilární restriktory s polyimidovým ochranným filmem. Nadkritická tekutina s rozpuštěnou látkou proudí se vzrůstající rychlostí restriktorem. U konce má analyt tendenci vypadávat v tuhém stavu z důvodu poklesu tlaku, tomuto efektu lze zabránit vyhříváním restriktoru. Extrahovaná látka může vypadnout v různých podobách, které závisí především na teplotě restriktoru a průtoku tekutiny. ^[10]

Zařízení pro záchyt extraktu – čím menší je průtok, tím lépe lze zachytit vyextrahované látky. Záchyt extraktu může být proveden například ponořením konce restriktoru pod hladinu organického rozpouštědla, do přehřátých par rozpouštědla, dále na tuhý sorbent, nebo na inertní materiál. ^[10]

1.5. Extrakce s využitím ultrazvuku

Extrakce s využitím ultrazvuku (USE - *Ultrasonic Extraction*) se provádí v ultrazvukové lázni, nebo pomocí ultrazvukové sondy, kdy rozmělněný vzorek je v kádince smíchán s vhodným rozpouštědlem. Pomocí sondy lze nastavit dobu a teplotu extrakce a dále lze

ovlivnit účinnost extrakce volbou intenzity energie. Vlivem ultrazvuku dochází k rozpadu tuhého vzorku, který byl smíchán s vhodným rozpouštědlem. Analyt přechází do rozpouštědla a pro oddělení extraktu následuje filtrace. Získaný extrakt se zakoncentruje odpařením rozpouštědla. ^[16]

Je to rychlá, jednoduchá a levná extrakční metoda. Další výhody této metody jsou: zvýšení extrakčního výtěžku a urychlení převodu analytů mezi tuhou maticí a rozpouštědlem. Ultrazvuková sonda snižuje provozní teplotu, proto lze extrahovat i některé termolabilní sloučeniny. Extrakční výtěžek závisí na druhu použitého rostlinného materiálu a jeho hmotnosti, dále na volbě rozpouštědla, frekvenci a teplotě extrakce. ^[17]

Pomocí této metody lze stanovit různé skupiny sloučenin. Jako jsou látky nízko polární (vosky, terpeny), středně polární (tuky, alkaloidy, fenolové sloučeniny) a také látky vysoce polární (sacharidy, proteiny, peptidy, glykosidy). ^[18]

1.6. Mikrovlnná extrakce

Mikrovlnná extrakce (MAE – *Microwave-Assisted Extraction*) je metoda, která se používá ke zvýšení efektivity klasické extrakce, kdy je použito rozpouštědlo. Vzorek je během extrakce promícháván a ohříván (výhodné u extrakce tuhých vzorků). Dále kvůli vyšší teplotě je aplikace této metody možná pouze u termostabilních sloučenin. U mikrovlnné extrakce lze použít pouze polární rozpouštědla, protože nepolární nejsou mikrovlnami ovlivňovány. ^[19] Mikrovlnné záření proniká do materiálu a spolu s polárními molekulami rozpouštědla dochází k tvorbě tepla a celý materiál se ohřívá stejnoměrně. Zvyšuje se tím migrační rychlost rozpuštěných iontů a tím penetrace rozpouštědla do tuhé matrice a to usnadňuje uvolnění cílových analytů. ^[17]

K dispozici jsou dva typy MAE systémů:

- a) Uzavřené nádoby pod řízeným tlakem – uzavřený systém se používá pro velmi vysokou extrakční teplotu. ^[17]
- b) Soustředné systémy pracující při atmosférickém tlaku – jsou prováděny pouze v maximální teplotě stanovené bodem varu rozpouštědla. ^[17]

Tato metoda se využívá z důvodu efektivity, rychlosti a úsporám oproti Soxhletově extrakci. V praxi se používá pro potravinářskou analýzu (analýza mastných kyselin, pesticidů, atd.).^[19]

1.7. Mikroextrakce tuhou fází

Mikroextrakce tuhou fází (SPME – *Solid Phase MicroExtraction*) je modifikací extrakce tuhou fází a nevyžaduje složitou instrumentaci. Jedná se o metodu pro přípravu organických vzorků, která nepoužívá rozpouštědla. Celý proces je dvoustupňový a založen na sorpci analytu na křemíkové vlákno, které je pokryté vhodnou stacionární fází. V prvním kroku dochází k rozdělení analytu mezi matici a stacionární fází na vlákne a ve druhém následuje desorpce z vlákna přímo do analytického přístroje. Tato metoda se nepoužívá pro úplné vyextrahování látky z matrice, ale jako extrakce za přesně daných podmínek do rovnovážného stavu. Pro každou aplikaci je ovšem potřeba optimalizovat podmínky extrakce a během každé analýzy je neustále udržovat konstantní. Hlavní výhoda mikroextrakce spočívá v úspoře rozpouštědel. Nevýhoda je limitovaný objem stacionární fáze vázané na vlákne. SPME je metoda velmi citlivá a lze použít i pro analýzu v polárních i nepolárních rozpouštědlech a využívá se pro analýzu vzorků v potravinářství, různých aromat, ale i farmaceutik a vzorků enviromentálních.^{[10][19]}

1.8. Vysokotlaká extrakce rozpouštědlem

Vysokotlaká extrakce rozpouštědlem (PSE – *Pressurized Solvent Extraction*; PFE – *Pressurized Fluid Extraction*) je extrakce tuhé látky kapalinou. Provádí se při zvýšených teplotách v rozmezí teplot 50 – 200 °C a tlaku 10 – 15 MPa. Je prováděna pod tlakem, který udržuje rozpouštědlo v kapalném stavu při vysoké teplotě. Extrakce je podobná extrakci nadkritickou tekutinou. Rozpouštědlo je během celého procesu pod kritickými podmínkami^[17] a tím získává vhodné vlastnosti (nízká viskozita, vysoká rozpouštěcí schopnost). Lze použít i organická rozpouštědla, která se používají při Soxhletově extrakci. Přístroj ovšem musí odolávat vysokým tlakům a zároveň musí povolit zvýšení teploty nad atmosférický bod varu rozpouštědla. Extrakční patrony jsou vyrobeny z nerezové oceli.^[18]

Mezi výhody vysokotlaké extrakce rozpouštědlem patří snížení množství používaných organických rozpouštědel, tudíž snížení nákladů na pořízení a likvidaci těchto organických rozpouštědel. Další výhodou je časová nenáročnost.^[17]

Extrakce se využívá pro izolaci termostabilních organických polutantů z životního prostředí. Dále byla použita pro stanovení obsahu kokainu v listech koky a izolaci přírodních látek z rostlinné matrice.^[17] Využívá se také pro extrakci tuků z biologických tkání a ze vzorků z potravin.^[18]

2. EXTRAKCE PŘEHŘÁTOU VODOU

2.1. Úvod do PHWE

Využití extrakce přehřátou vodou (PHWE – *Pressurized Hot Water Extraction*) je díky své šetrnosti k životnímu prostředí mnohem výhodnější, než použití organických rozpouštědel. Navíc voda je snadno dostupná, netoxická a může být recyklována nebo likvidována s minimem environmentálních problémů. Tudíž se PHWE stává účinnou a nízkonákladovou metodou extrakce pro méně polární organické sloučeniny z půdy, sedimentů a rostlinného materiálu. ^[3]

Aplikace stlačené vody, jako extrakční fluidum při zvýšené teplotě, bylo poprvé zmíněno v práci Hawthorna a jeho spolupracovníků o extrakci některých polárních a nepolárních analytů ze vzorků půdy v r. 1994. Tato práce přinesla důležitý poznatek o tom, že polární voda může být přeměněna na vhodné extrakční rozpouštědlo pro organické sloučeniny při určitých teplotách a řízeném tlaku. ^[3]

Pojem „stlačená horká voda“ se používá pro označení kondenzační fáze vody mezi teplotou od 100 °C (bod varu) do 374 °C (kritický bod vody). Dále se používají termíny, jako „super-horká voda“, „těsně-kritická voda“, „pod-kritická voda“, „vysoko-teplotní extrakce“ a „extrakce používající horkou stlačenou vodu“. U metody PHWE zůstává hustota vody v rozsahu teplot téměř konstantní, a proto ovlivnění vlastností vody účinkem tlaku je minimální. Během extrakce je potřeba mírný tlak, aby se udržela kondenzační fáze vody. Při poklesu teploty pod bod varu při jakémkoli tlaku se bude tvořit super-horká pára. ^[3]

2.2. Základní principy PHWE

- *Fyzikálně-chemické vlastnosti vody a její změny*

Voda je vysoce polární rozpouštědlo. Při pokojové teplotě není vhodné použít vodu pro extrakci nepolárních nebo organických sloučenin. Důležitou veličinou při extrakci vodou je dielektrická konstanta (ϵ), která je vysoká při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku. Když se teplota vody zvýší, dojde k poklesu její viskozity a povrchového napětí, ale zvýší se její vodivé vlastnosti. Při zvýšené teplotě udržíme vodu dostatečným tlakem v kapalné formě. Tímto krokem klesne hodnota dielektrické konstanty z původních $\epsilon = 80$ při 25 °C na $\epsilon = 27$ při 250 °C a 50 barech, což je podobné jako u methanolu ($\epsilon = 33$) a ethanolu ($\epsilon = 34$) při 25 °C. Za těchto podmínek se voda chová jako specifické organické rozpouštědlo, které může rozpustit širokou škálu médií a nízko polárních analytů.^[3]

- *Extrakční mechanismy*

Extrakční mechanismy metody PHWE zahrnují čtyři následné kroky, které probíhají v extrakční cele naplněné rozmělněným a zváženým materiálem s vysokým obsahem písku. Písek musí být dokonale rozprostřen, aby nedošlo k zablokování systému.^{[3][20]}

První krok je desorpce přísad z různých aktivních míst ve vzorkové matici za zvýšené teploty a stlačení. Druhý krok zahrnuje difúzi extrahovaného fluida do matrice. Následně, v závislosti na vzorku matrice, se přísady mohou oddělit od vzorkové matrice do extrahovaného fluida a nakonec být chromatograficky vyloučeny z extrakční cely do sběrné nádoby.^[3]

Dříve byl ekstrakční mechanismus PHWE připisován termodynamickému modelu, který zahrnoval 2 kroky. Nejdříve musí být sloučenina desorbována ze svých původních vazeb ve vzorkové matici a poté je sloučenina vyloučena ze vzorku způsobem analogickým k frontální eluční chromatografii.^[3]

Zvýšením rozpustnosti, účinným přenosem hmoty a dále narušením povrchové rovnováhy lze zvýšit extrakční účinnost PHWE. Jestliže je voda plynule zaváděna při PHWE, zlepšuje se přenos hmoty, a tudíž se zvyšuje rychlost extrakce. Velkou roli zde hraje tlak, který může usnadnit extrakci ze vzorků, kdy analyty jsou uvězněny v matričních pórech.

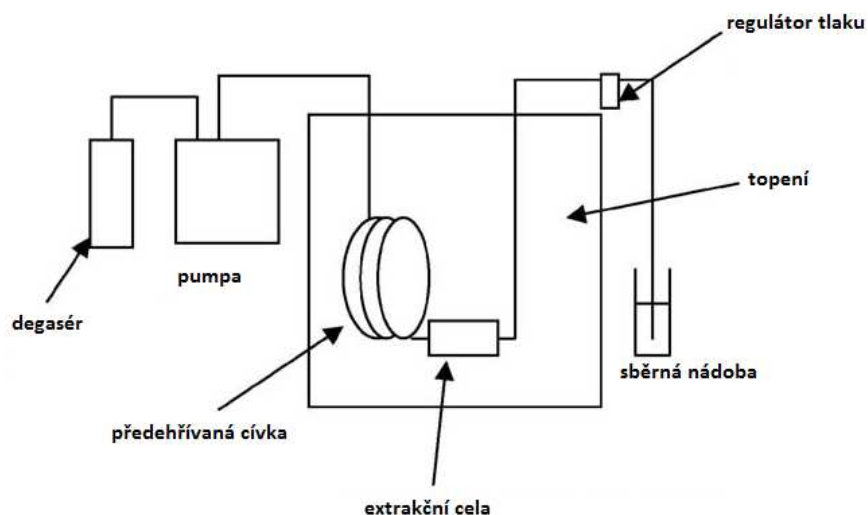
Pomocí tlaku se dostane voda do míst matric, kam by se voda při atmosférickém tlaku nikdy nedostala. [3]

- *Instrumentace*

Základní experimentální aparatura pro PHWE je podobná té, která se používá při vysokotlaké extrakci rozpouštědlem (PFE). Manipulace s vodou je snadnější oproti zkapalněnému CO₂ při SFE. V laboratorních podmínkách odstraňujeme z vody přítomný rozpuštěný kyslík, z důvodu potlačení potenciální oxidační koroze extrakční cely. [3]

Klasická aparatura se skládá ze zásobníku vody, čerpadla na transport vody, topení, tlakové nádoby, kde dochází k extrakci, z přístrojů na měření tlaku v systému a sběrné nádoby pro extrakt. [3]

Obecně je aparatura popsána na schématu (obrázek 4). Toto zařízení se skládá z předehřáté nerezové cívky, která zajišťuje provozní teplotu vody před vstupem do extrakční cely. Po nasátí vody čerpadlem dochází při zvýšené teplotě k extrakci. Zvýšená teplota je udržována plynovou chromatografickou pecí. Extrakční procesy se uskutečňují při tlaku mezi 1 a 6 MPa. Vstupní průtok je řízen zpětným regulátorem tlaku pro vytvoření protitlaku. [3]



Obrázek 4: PHWE obecná aparatura [20]

2.3. Parametry, které ovlivňují extrakční proces při PHWE

Hlavní parametry, které ovlivňují selektivitu a extrakční účinnost PHWE jsou teplota, tlak, doba extrakce, rychlost průtoku a modifikátory/aditiva. Tvar extrakční cely a směr toku má malý efekt na výtěžnost analytů ze vzorků.^[21] Extrakční účinnost PHWE je často srovnávána s dalšími referenčními metodami, jako je zahřívání pod refluxem, Soxhletova extrakce, ultrazvuk.^{[3][20]}

- *Teplota*

Hlavním faktorem, který ovlivňuje extrakční účinek a selektivitu při PHWE, je teplota. Může ovlivnit fyzikálně-chemické vlastnosti vody a také způsobit rozklad termálně labilních analytů, případně hydrolýzu. Při PHWE je extrakční teplota vody nad bodem varu. Zvýšením teploty lze také dosáhnout vlastností, jako jsou vysoká difúze, nízká viskozita a nízké povrchové napětí. Zvýšený tlak páry a rychlá teplotní desorpce zkoumané sloučeniny z matric může zvýšit extrakční účinnost PHWE.^[22] Vysoká teplota také mění vlastnosti vody a je příčinou toho, že se polarita vody blíží nepolárním sloučeninám. To zvyšuje rozpustnost méně polárních sloučenin ve vodě při extrakci z různých matric.^{[23][24][25][26]} Množství PAU (polycyklické aromatické uhlovodík) extrahované ze sedimentů se při teplotě nad 250 °C nezvyšuje, ale při vysokých teplotách dochází k degradaci.^[27] Dále stlačená voda při teplotě větší než 300 °C může zvýšit rozpustnost a extrakční účinnost PHWE pro nepolární organické škodliviny, kvůli klesající dielektrické konstantě.^[28] Proto je nutné systematicky udržovat optimální teplotu pro příslušné třídy sloučenin.^[3]

U herbicidů, jako jsou fenolové kyseliny se zjistilo, že degradují při relativně nízkých teplotách nad 120 °C. Proto PHWE má významný dopad na extrakční účinnost sloučenin přítomných v rostlinách.^{[23][24][29]} Bioaktivní a účinné sloučeniny v rostlinách mohou být nepolární nebo polární a mohou být také teplotně labilní a náchylné k hydrolýze. Aby mohli být extrahovány nepolární sloučeniny z rostlinné matrice, je třeba aplikovat teplotu až 200 °C (Tab. 2). Při aplikované teplotě nad 250 °C byla pozorována degradace u účinných sloučenin jako je steviosid, rebaudiosid A, berberin, aristolochicová kyselina, baiclein, glycyrrhizin, tanshionon I a IIA a dalších rostlin používaných v medicíně.^{[3][20][23][24][29][30]}

- *Tlak*

Pomocí tlaku se upravuje skupenství vody. Mírné tlaky, jako 1,5 MPa při 200 ° C a 8,5 MPa při 300° C, jsou nutné, aby voda zůstala tekutá. Při extrakci může tlak kolísat od 1 do 8 MPa, avšak na účinnost extrakce pomocí metody PHWE to nemá velký efekt. [3]

Úpravou tlaku se nezlepšila výtěžnost organických škodlivin z pevných vzorků, esenciálních olejů z léčivých rostlin a ginsenosidů z amerického ženšenu. [3][20] [28]

- *Modifikátory a aditiva*

Pro zvýšení rozpustnosti analytů ve vodě se přidávají některá organická nebo anorganická aditiva, popřípadě modifikátory. [3]

Dále mohou při zvýšené teplotě ovlivňovat fyzikálně-chemické vlastnosti vody, např.: amoniak, 5%ní ethanol [3], síran sodný. [20]

Bylo zjištěno, že vyššího množství přírodního sladidla z kořenu lékořice (*Glycyrrhiza glabra*) může být dosaženo prostřednictvím PHWE s rozpuštěným amoniakem. Také se zvyšuje extrakce antokyanů z červeného zelí při použití 5 % etanolu. [3]

- *Dynamický a statický způsob extrakce*

PHWE se může provádět buď staticky, nebo dynamicky.

Při dynamické extrakci jsou důležité parametry extrakční doba a rychlost toku. Extrakční doba závisí na extrakční teplotě, charakteru matrice a analyzovaných látkách. Při PHWE je voda tlačena do úzké vzorkovnice při vysokém tlaku, který extrakci urychluje. Avšak prodloužená doba ohřevu může mít za následek rozklad sloučeniny, a proto je velmi důležité optimalizovat extrakční dobu. Při použití dynamické extrakce dochází k rovnováze tehdy, když se čisté rozpouštědlo plynule čerpá do vzorku. Tudiž je potřeba větší objem vody ve srovnání se statickým způsobem. Průtoková rychlost při dynamické extrakci je 1 nebo 1,5 ml/min. Vyšší rychlost průtoku zlepšuje účinek extrakce vysoce koncentrovaných vzorků. [3]

Při statickém způsobu je účinek extrakce závislý na rozpustnosti sloučenin při zvýšených teplotách a na konstantě rovnováhy částic. Vysoce koncentrované vzorky a nízko rozpustné analyty mohou být nedokonale extrahovány z důvodu omezeného objemu použité vody. [3]

3. APLIKACE METODY

Metoda PHWE se používá zejména pro pevné a práškové vzorky, protože tyto matrice jsou více kompatibilní s průtokovým extrakčním systémem. Různé metody PHWE se úspěšně aplikují při extrakci příchutí, vůní a také bioaktivních sloučenin (Tabulka 2) z potravin a rostlinných materiálů. Dále se metody PHWE používají pro extrakci organických kontaminantů z potravin v rámci analýzy potravinové nezávadnosti (Tabulka 3). Změny fyzikálně-chemických vlastností vody umožňují extrakci nepolárních organických látek, jako jsou polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) a polychlorované bifenyly (PCB), ze vzorků půdy a sedimentů (Tabulka 4). Dále se PHWE využívá při extrakci pesticidů a herbicidů z půdy a sedimentů (Tabulka 5).^[3]

3.1. Extrakce bioaktivních sloučenin a těkavých esenciálních olejů

V posledních letech se PHWE postupně stává vhodnou metodou pro izolaci bioaktivních a vyživovacích sloučenin z rostlin a potravinových materiálů. PHWE je přímá metoda pro extrakci analyzovaných látek a vyextrahované analyty nepotřebují další čištění. Tato skutečnost snižuje celkové náklady celého procesu. Vyextrahované analyty jsou bezpečné pro další testování, zpracování a lidskou spotřebu.^[3]

Metoda PHWE napodobuje tradiční přípravy bylinných preparátů. Tento proces se skládá z několika kroků, které probíhají ve vroucí vodě. Například při extrakci sloučenin z *Gastrodia elata* a *Stevia rebaudiana*, pomocí PHWE, je účinnost srovnatelná nebo vyšší než při zahřívání pod refluxem s použitím vody.^{[23][29]}

V tabulce 2 jsou dále uvedeny optimální podmínky PHWE pro extrakci těkavých látek z rostlin. Extrakce těkavých esenciálních olejů z *Cuminum cyminum L.*, která probíhá při teplotě okolo 150 °C, tak použitím PHWE poskytuje srovnatelnou výtěžnost se Soxhletovou extrakcí a destilací vodní parou.^[3]

Při extrakcích Borneolu a Pulegonu z rostlinných materiálů byly opět výsledky srovnatelné s dalšími metodami extrakce, jako jsou destilace vodní parou a Soxhletova extrakce. Proto je PHWE považována za rychlou, čistou a vysoce účinnou extrakční metodu pro těkavé složky obsažené v rostlinách.^[3]

PHWE je také běžnou metodou extrakce sloučenin z potravinových materiálů (Tabulka 2).^{[3][31][32]} Stabilita těchto sloučenin byla studována při zvýšené teplotě. Následně

byla porovnána extrakční účinnost s jinými metodami extrakce. Například při extrakci celkového cukru, přítomného v odtučněných rýžových zrnkách, byla extrakční účinnost nejvyšší právě při použití PHWE (při 200 °C).^[31]

Při extrakci katechinů a proantokyanidinů ze suchých hroznových semen jsou výsledky extrakčních účinností srovnatelné s konvenční extrakcí se 75%-ním metanolem.^[32]

Při použití PHWE bylo úspěšně izolováno a následně stanoveno pomocí metody HPLC 5 různých kapsaicinoidů přítomných v paprice (nordihydrocapsaicin, kapsaicin, dihydrocapsaicin, isomer dihydrocapsaicinu a homodihydrocapsaicinu).^[3]

Dále byly například ze dřeva extrahovány flavonoidy a nejefektivnější extrakce bylo dosaženo při teplotě 150 °C, tlaku 22 MPa a celkovém čase 35 minut. Extrakty byly následně analyzovány pomocí těchto metod -GC-FID, GC-MS, HPLC-UV a HPLC-MS.^[33]

Tabulka 2 Extrakce bioaktivních sloučenin a těkavých esenciálních olejů

Analyty	Matrice	Teplota (°C)	Tlak (MPa)	Provedení	Průtok (ml/min)	Čas extrakce (min)	Referenční metoda	Metoda analýzy	Zdroj
Rostliny									
Steviosid, rebaudiosid A	Stévie sladká	100	1,1–1,3	Dynamická	1,5	15	Reflux	HPLC	[23]
Gastrodin, Vanillyl alkohol	Orchidej - Gastrodia elata	100	0,8–1	Dynamická	1,5	20	Reflux	HPLC	[29]
Fenolové sloučeniny	Okurka hořká	150-200	10	Dynamická	2,0	320	Soxhletova extrakce	Studie antioxidantů	[24]
Tanshinone I a IIA	Šalvěj červenokořená	95-140	1–2	Dynamická	1,0	20, 40	Soxhletova extrakce	HPLC, LC–MS	[30]
Esenciální olej	Puškovec obecný	150	5	Dynamická	1,0	5	Destilace s vodní parou	GC–MS	[3]
Esenciální olej	Fructus amomi	160	6	Dynamická	1,0	5	Destilace s vodní parou	GC–MS	[3]
Borneol, terpinen-4-ol, carvacrol	Francouzská majoránka (dobromysl)	100, 125, 150, 175	6	Dynamická	2,0	30	Destilace s vodní parou, Soxhletova extrakce	GC×GC/TOF–MS	[3]
Esenciální oleje	Oregano	100, 125, 150, 175	4–8	Dynamická	1,0-3,0	30	-	GC×GC/TOF–MS	[3]
Pulegon, terpinen-4-ol, trans-carveol, verbenon	Ziziphora taurica	150	6	Dynamická	2,0	30	Destilace s vodní parou, přímá termální desorpce	GC×GC/TOF–MS	[3]
Glycyrrhizin	Lékořice lysá	30-120	0,5	Statická	-	60-120	-	UV	[3]
Antokyany	Brukev zelná	80-120	5	Statická	-	11	-	HPLC	[3]
Antraquinones	Morinda citrifolia (Noni)	80, 120	4	Dynamická	4,0	120	-	HPLC	[3]
Kyselina galová, kyselina ellagová, corilagin	Vrcholák chebuli	120-200	4	Dynamická	2,0-4,0	150	Soxhletova extrakce, Extrakce horkou vodou s pomocí míchaní	Studie antioxidantů	[3]
Saponiny, cyklopeptidy	Kravinec španělský, Kravinec polní	160	5,2	Dynamická	0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0	80	Extrakce ultrazvukem	HPLC	[3]
Terpeny (pinen, limonen, camphor, citronellol, carvacrol)	Bazalka a oregano listy	100, 150, 200, 250	-	Statická	-	30, 300	Soxhletova extrakce	GC–FID	[3]
Těkavý olej	Kmín římský	100-175	2	Dynamická	2,0; 4,0	-	Destilace, Soxhletova extrakce	GC–FID, GC–MS	[3]
Lignany	Len setý	140	5,2	Dynamická	0,5	400	-	HPLC	[3]
Rozmarýnová kyselina, karnosová kyselina	Rozmarýna lékařská	60-100	10,3	Statická	-	25	-	CE–ESI-MS	[3]

Analyty	Matrice	Teplota (°C)	Tlak (MPa)	Provedení	Průtok (ml/min)	Čas extrakce (min)	Referenční metoda	Metoda analýzy	Zdroj
Antioxidanty	Spirulina platensis (řasa)	60, 115, 170	10,3	Statická	-	3, 9, 15	-	Studie antioxidantů	[3]
Antioxidanty	Spirulina platensis	115, 170	10,3	Statická	-	9, 15	-	MEKC-DAD	[3]
Cedrový olej	Jalovec viržinský	50, 100, 150, 200	3,5; 5,2; 10,3; 20,7	Statická	-	15	Kapalinová a SFE	SFC	[3]
1,1-Difenyl-2-pikrylhydrazyl	Jám obecný	100	1,34	Dynamická	10,0	<180	-	HPLC	[3]
Anthraquinones	Morinda citrifolia (Noni)	100, 170, 220	7	Dynamická	2,0; 4,0; 6,0	18	Extrakce organickým rozpouštědlem	UV	[3]
Kyselina shikimová	Badyán čínský	30-200	5–15	Dynamická	5,0–15,0 g/min	10	-	HPLC	[3]
Kava laktony	Pepřovník opojný (Kava Kava)	175	6–7	-	1,0	20–40	Var, Soxhletova aparatura, ultrazvuk	GC-MS	[20]
Ginsenosidy Rg1, Re, Rb, Rc, Rd	Ženšen americký	50,90,120	10,3	-	-	10	Extrakce za použití ultrazvuku	HPLC	[20]
Cedrový olej	Jalovec viržinský	50, 100, 150, 200	3,5; 5,2; 10,3; 20,7	-	-	15	Kapalinová a superkritická (CO ₂) extrakce	SFC	[20]
Laurel esenciální olej	Bobkový list	150	~5	-	2,0	15	Destilace	GC-FID, GC-MS	[20]
Majoránkový esenciální olej	Majoránkové listy	150	5	-	2,0	15	Destilace	GC-FID, GC-MS	[20]
Iridoid glykosidy (Catalpol, Aucubin)	Rozrazil dlouholistý - list	100	14,7	-	-	30	Macerace s různými organickými rozpouštědly	CE	[20]
Antioxidační sloučeniny	Rozmarýn	25, 100, 150, 200	4–7	-	1,0	30	-	LC-MS	[20]
1, 1-Difenyl-2- pikrylhydrazyl, volné radikály,	Jám obecný	100	1,3	-	10,0	<180	-	HPLC	[20]
Rozmarýn vonné a chuťové látky	Rozmarýna lékařská	125–175	~2	-	2,0	30	Destilace s vodní parou	GC	[20]
Berberin	Koptis čínský - oddenek	95–140	1–2	-	1,0	40	Soxhletova extrakce	HPLC	[20]
Glycyrrhizin	Kořen lékořice	95–140	1–2	-	1,0	40	-	HPLC	[20]
Baicalein	Šišák – kořen	95–140	1–2	-	1,0	40	Soxhletova extrakce	HPLC	[20]
Tetradeka-4E, 12E-dien-8, 10-diy-1,6, 7-triol, Tetradeka-4E, 12E-dien-8, 10-diy-1, 6, 7-triol-O-β-d glukosidy	Pazvonek chloupkatý - kořen	95	1–2	-	1,0	40	Soxhletova extrakce	HPLC	[20]

Analyty	Matrice	Teplota (°C)	Tlak (MPa)	Provedení	Průtok (ml/min)	Čas extrakce (min)	Referenční metoda	Metoda analýzy	Zdroj
Okysličené a neokysličené chuťové a vonné sloučeniny	Saturejka zahradní, Máta peprná	100–175	6	-	1,0	12–40	Destilace, SFE	GC	[20]
Ligustilides	Koprníček wallichův a Andělíka (děhel) čínská	150	4	-	1,0	10–30	-	GC–MS	[20]
Hypericin a pseudohypericin	Třezalka tečkovaná	25– 100	10	-	1,5–2,0	30	Ultrazvuk s methanolem	HPLC	[20]
Terpenové trilaktony	Ginkgo biloba – Jinan dvoualočný	20–140	10,1	-	1,5–2,0	30	Rozpouštěcí varné metody s methanol/voda (3:7)	GC–FID	[20]
Jídlo									
Celkový obsah cukrů	Odtučněné rýžové otruby	200	-	Statická	-	5	-	Studie antioxidantů	[25]
Isoflavony	Sójové boby	100	6,9	Statická	-	-	Víření, třes, míchaní, extrakce Soxhletova a pomocí ultrazvuku	HPLC	[3]
Lignany, bílkoviny a sacharidy	Lněná semínka	130,160, 190	5,2	Dynamická	1,0	400	-	HPLC	[3]
Flavonoidy	Dřevo z osiky	150	22	Statická	-	35	Soxhletova extrakce, extrakce pomocí ultrazvuku a reflux v methanolu	GC–FID, GC–MS, HPLC–UV, HPLC–MS	[3] [33]
Katechiny, Proantokyanidiny	Hroznová semínka	50, 100, 150	10,3	Statická	-	30	Extrakce s 75% methanolem	HPLC	[32]
Kapsaicin, dihydrokapsaicin	Papriky	50-200	10,1	Statická	-	-	-	LC–MS	[3]
Antokyany a fenoly	Sušené červené hrozny	100-160	-	Statická	-	40 s	Horká voda, extrakce vodným roztokem 60% methanolu	HPLC	[3]
Katechin a epikatechin	Čajové lístky, hroznová semínka	100-200	10,3	Statická	-	5, 10	Extrakce za použití ultrazvuku	HPLC	[3]
Isoflavony	Odtučněné sójové vločky	110	4,4	Statická	-	2.3 h	Soxhletova extrakce	HPLC	[3] [20]
Celkový fenolický obsah	Citrusové výlisky	25-250	0,1–5	Statická	-	10, 30, 60	-	Studie antioxidantů	[3]
Aromatické sloučeniny	Citrónová slupka	100–140	>5	Statická + Dynamická	-	0-15	-	GC-FID, GC-MS	[34]
Katechiny a proantokyany	Vedlejší produkt z vinařství	50–150	6-7	Dynamická	-	-	-	LC-DAD, LC-MS	[34]
Esenciální olej	Bobkový list	50–150	1,5–15	Statická-Dynamická	-	-	-	GC a GC-MS	[34]
Eukalyptový olej	Eukalyptové listy	50–200	3–10	Dynamická	-	-	-	GC-FID, GC-MS	[34]

Analyty	Matrice	Teplota (°C)	Tlak (MPa)	Provedení	Průtok (ml/min)	Čas extrakce (min)	Referenční metoda	Metoda analýzy	Zdroj
Esenciální olej	Saturejka	100–175	2–9	Dynamická	-	-	-	GC-MS, GC-FID	[34]
Eugenol and eugenyl Acetát	Hřebíček	125–300	-	Dynamická	25–150 kg/cm ²	-	-	GC-MS	[34]
N-methyl karbamáty	Ovoce a zelenina	50–100	-	Dynamická/ Statická- Dynamická	-	-	-	HPLC-fluorescence	[34]
Olej	Máta peprná	125–150	1–2	Dynamická	-	-	-	GC-MS	[34]
Panaxynol	Fang feng	125–200	2–6	Dynamická	-	-	-	Headspace LPME-GC-MS	[34]
Pevné zbytky	Vinařské procesy	80– 250	4,1	Dynamická	-	-	-	-	[34]
Těkavé sloučeniny	Ziziphora taurica	150	6	Dynamická	-	-	-	GCxGC-TOFMS	[34]
Těkavé sloučeniny	Růže damascénská	150	6	Dynamická	-	-	-	GC-TOFMS	[34]
Fenolové sloučeniny	Hrozny	40, 100	4,1, 15,2	-	-	3 minx10 min	-	HPLC	[20]
Antokyany, celkové fenoly	Sušené červené hrozny	20–140	10,1	-	-	15	Soxhletova extrakce	HPLC–MS	[20]
Flavone, 7-hydroxyflavone	Pomerančová kúra	100, 150	-	-	0,5	-	-	SBWC/UV, GC	[20]

3.2. Odstranění organických kontaminantů z potravin

Analýza organických kontaminantů v potravinách se v posledních letech využívá stále častěji pro kontrolu potravinové nezávadnosti (Tabulka 3). Kontaminanty mohou být roztrženy do 4 kategorií:

- pesticidy,
- veterinární léky,
- chemikálie přetrvávající v životním prostředí,
- přirozeně se vyskytující toxikanty. ^[3]

Extrakce těchto škodlivin z potravin probíhá obvykle za použití Soxhletovy extrakce nebo saponifikace. ^[34] Tyto procesy jsou časově náročné a je třeba použít velký objem toxických organických rozpouštědel. Z Tabulky 3 vyplývá, že pomocí PHWE lze vyextrahovat různé chemické sloučeniny přítomné v potravinových matricích. Voda byla použita pro svou nízkou afinitu k tukům a polárním vlastnostem analytů. ^[3]

V Tabulce 3 jsou uvedeny mj. sulfonamidy (SA). SA jsou bakteriostatické sloučeniny, které se běžně používají ve veterinární medicíně na léčbu různých bakteriálních a protozoálních infekcí, například u drůbeže. Sloučeniny typu SA mohou být karcinogenní, a proto mohou ohrožovat lidské zdraví. Při PHWE, za použití dynamického a statického způsobu, byla výtěžnost SA ze vzorků masa relativně vysoká. ^[36] Při statickém způsobu byla zapotřebí vyšší teplota (cca 160°C) ve srovnání s dynamickým způsobem, kdy byly při průtoku 1,0 ml/min přehnány 4 ml vody extrakční celou na 80 °C. ^[3]

Při dalších kontrolách byly také zjištěny pesticidy a herbicidy přetrvávající v potravinách a krmení (Tabulka 3). Tyto škodlivé chemikálie se mohou dostat do lidského těla přímou konzumací kontaminované potravin, mléka, masa a dalších produktů získaných ze zvířat, která jsou krmena kontaminovanou potravou. ^[37]

Metoda PHWE prokázala, že je snadné extrahovat škodlivé chemikálie ze slupky hroznů při 120 °C při rychlosti průtoku 1,0 ml/min po dobu 40 min, dále karbamátové insekticidy v kravském mléku při 90 °C a při rychlosti toku 1,0 ml/min po dobu 5 minut, či herbicidy v pšeničné mouce a jejích produktech při statické extrakci po dobu 15 minut při 120 °C. Metoda PHWE tak postupně zvyšuje svoji roli v přípravě vzorků pro analýzu potravinové nezávadnosti. ^[3]

Tabulka 3 Chemické sloučeniny přítomné v potravinových maticích

Analyty	Matrice	Teplota (°C)	Tlak (MPa)	Provedení	Průtok (ml/min)	Čas extrakce (min)	Referenční metoda	Metoda analýzy	Zdroj
Sulfonamidy (SA)	Dobytěk a ryby (svalové tkáně)	80	-	Dynamická	1,0	4	-	LC-MS	[36]
Karbamáty (karbamátové insekticidy)	Kravné mléko	90	-	Dynamická	1,0	5	-	LC-MS	[3]
Sulfonamidy (SA)	Vepřové maso	160	10,3	Statická	-	5	-	CE-MS	[3]
Antibiotika	Vzorky masa ze skotu a prasat	70	10,3	Statická	-	10	-	LC-MS	[3]
Herbicidy (Chlormekvát a mepikvát)	Pšeničná mouka	120	10,1	Statická	-	15	-	LC-MS-MS	[3]
Cholesterol	Jídlo	135	1	Dynamická	3,0	5	-	UV-vis	[3]
Fluorescenční bělicí přípravky (FWA) a azobarviva (AZO)	Papír pro balení potravin	250	10,1	Statická následuje dynamická	0,5	201	Dynamická za pomoci ultrazvuku, Soxhletova extrakce	HPLC	[3]
Insekticidy									
Karbofuran	Semena	150	-	Statická	-	30	-	HPLC	[3]
Imidakloprid		100-150	-		-	-			
Pesticidy	Hrozny	120	-	Dynamická	1,0	40	-	GC-MS	[3]
Pesticidy (Atrazin)	Hovězí ledviny	100	5,1	Statická (30% Ethanol)	-	10 (na cyklus)	-	GC-MS	[3]
Pesticidy (Atrazin)	Voda	50-125	5,1	Statická (s etanolem a močovinou)	-	-	-	On-line LC	[3]

3.3. Environmentální vzorky

PHWE byla úspěšně aplikována při analýzách environmentálních vzorků provedených Hawthornem a spolupracovníky a ukázala snadnost použití polárních rozpouštědel, jako je voda, při extrakci PAU z půdy za dodržení příslušných experimentálních podmínek. ^[28] Srovnání několika extrakčních metod - jako jsou Soxhletova extrakce, PHWE, SFE a PFE - týkající se kvalitativního zastoupení PAU ukázalo jisté odlišnosti. Barva extraktů z PHWE byla světlejší než extrakty získané jinými metodami. To bylo způsobeno n-alkany, které byly rychleji extrahovány ostatními metodami než PHWE. ^[28]

V tabulce 4 je dále uvedena studie rozpustnosti acenaftenu, antracénu a pyrenu v superhorké vodě při teplotách od 50 do 300 °C pro objasnění mechanismů extrakce při PHWE. Z tabulky 4 je patrné, že PHWE může vyextrahovat PAU z environmentálních vzorků při teplotě menší než 250°C. Extrakční účinnosti PAU byly také shledány srovnatelnými s dalšími referenčními metodami, jako je Soxhletova extrakce. ^{[3][26][27]}

Kromě širokého využití pro extrakci PAU se metoda PHWE také ukazuje, jako vhodná volba pro další třídy sloučenin, jako jsou škodliviny založené na dusíku, dioxinech, sloučeniny založené na bromu, chlorované organické škodliviny, organické kapalné produkty a činidla přítomné v environmentálních vzorcích. PHWE může při teplotě 200 – 400 °C extrahovat tyto analyty, které jsou obvykle těsně vázány na matici vzorku, a to buď dynamickým nebo statickým způsobem (Tabulka 4). ^{[3][34]}

Dále byl proveden pokus využít PHWE pro extrakci alaninu, kyseliny asparagové, kyseliny glutamové, glycinu, serinu a valinu ve vzorcích půdy při teplotním rozsahu od 30-325 °C a při tlaku 17,2 MPa, nebo 20,0 MPa. Žádnou z aminokyselin se při teplotě 30 °C a tlaku 17,2 MPa nepodařilo vyextrahovat, protože při takto nízké teplotě jsou aminokyseliny silně vázány půdní maticí. Extrakční účinnost glycinu, alaninu a valinu se zvýšila se zvýšením extrakční teploty ze 150 na 250 °C (při 17,2 MPa). K tomuto zvýšení extrakční účinnosti mohlo dojít vlivem klesající dielektrické konstanty vody při zvýšené teplotě. Avšak při dalším zvýšení teploty až na 325 °C (při tlaku 20 MPa) již aminokyseliny zjištěny nebyly, protože při této teplotě již dochází k jejich rozkladu. ^[3]

Tabulka 4 Environmentální vzorky

Analyty	Matrice	Teplota (°C)	Tlak (MPa)	Provedení	Průtok (ml/min)	Čas extrakce (min)	Referenční metoda	Metoda analýzy	Zdroj
PAU	Environmentální pevné látky	50–400	0,5–60	Statická	-	-	-	GC–FID, GC–MS	[28]
TNT (2,4,6-trinitrotoluen)	Půdy	150, 175, 200, 225	-	Statická	-	-	-	HPLC	[3]
PAU	Sedimenty	150	13,8	Statická	-	5	-	GC–MS	[3]
PAU	Sedimenty	100, 150	15	Statická	-	10	Soxhletova extrakce, MAE	GC–MS	[3]
PAU	Půdy	250	17,2	Dynamická	0,20	-	Soxhletova extrakce	UV	[3]
Heterocyklické analogy antracenu, fenantrenu a fluorenu	Pevné látky	313K	5	Dynamická	0,017 g/s	-	-	-	[3]
Fenantren, PAU	Environmentální pevné látky	100–350	-	Statická	-	30	-	GC–MS	[3]
PAU	Environmentální pevné látky	313–498K	0,1	Statická	-	-	-	GC–MS	[3]
PAU	Půdy	250	6,9	Dynamická	265,0; 132,5; 121,2; 242,1; 253,6 ml/h	1, 2 h	-	GC–FID, GC–MS	[3]
PAU	Environmentální pevné látky	100–185	10–16	Statická	-	8	-	GC–MS	[3]
Organické látky	Sedimenty	120, 200	-	Statická	-	3	-	GC–MS	[3]
Těkavé organické látky	Sedimenty	120, 200	-	Statická	-	3	-	GC–MS	[3]
Acenaften, antracen, a pyren	Environmentální pevné látky	300	5	Dynamická	0,10	-	-	GC–MS	[3]
Lineární alkylbenzen sulfonáty	Sedimenty	100	2–3	Dynamická	2,0	70	Soxhletova extrakce	HPLC–UV	[3]
PAU	Sedimenty	22, 100, 200	-	Statická	-	30, 60, 90	-	GC–MS	[3]
Dioxiny, PCB	Půda	25–350	0,2–25	Statická	-	-	-	GC–MS	[3] [34]

Analyty	Matrice	Teplota (°C)	Tlak (MPa)	Provedení	Průtok (ml/min)	Čas extrakce (min)	Referenční metoda	Metoda analýzy	Zdroj
Fenolové sloučeniny (fenol, 3-methylfenol, 4-chloro-3-methylfenol a 3,4-dichlorofenol)	Písky	50, 100, 200, 300	-	Statická	-	20	-	CZE, GC-MS	[3]
PAU	Mořský písek a půda	300	29	Dynamická	1,0	20	Soxhletova extrakce	GC-MS	[3]
Bromované zpomalovače hoření (BFR)	Sedimenty	250-350	11,8	Dynamická	1,0	40	Soxhletova extrakce	GC-MS	[3]
Bromované zpomalovače hoření (BFR)	Sedimenty	325	11,8	Dynamická	1,0	40	-	LC-GC-FID	[3]
Polychlorované dibenzofurany a naftaleny	Průmyslové oleje a mořský písek	200-400	1,-25,3	Dynamická	1,0	30	Soxhletova extrakce	GC-MS	[3]
PAU	Částice z vzdušných vzorků	250	5,5	Dynamická	2,0	18	-	GC-FID, GC-MS	[3]
Organické tekuté produkty	Fosilní paliva	300-400	-	Statická	-	-	-	CHN analyzer	[3][34]
Okysličené materiály	Půdy	150 a 250	0,3-12,2	Dynamická	0,5-1,0	0,5; 3; 10 h	-	GC-MS HPLC	[3][34]
Povrchově aktivní látky a jejich metabolity	Kaly	150-230	10	Statická/ Dynamická	1,0	1017	Soxhletova extrakce	LC-MS	[3][34]
Reduktivní dechlorace PCB	Oleje	150-300	10	Statická	-	-	-	GC-ECD/FID	[3]
Aminokyseliny	Půda	150-250	17,2	Statická	-	10	-	GC-MS	[3]
Organofosfáty triesterů (OP)	Sedimenty	90	10,3	Statická	-	5	-	GC-MS	[3]
Alkany a PAU	Mořský písek	200-300	1-10,1	Dynamická	-	-	-	GC-MS	[34]
Benzen, ethylbenzen, naftalen	Písek	200	5,1	Dynamická	-	-	-	HPLC-UV	[34]
PAU, toluen	Písek a půda	150-300	15-30	Dynamická	-	-	-	GC-MS, TOC	[34]
Pyren	Křemelina, silikagel	50-250	15-35,5	Dynamická	-	-	-	FIA-fluorescence	[34]
PAU	Pevný odpad - kompost	110-350	-	Statická	-	-	-	GC-MS, HPLC	[34]
Naftalen (PAU)	Půdy	260, 280	-	Dynamická	1,0 a 1,6	90, 180, 270, 360	-	GC	[3]

3.4. Pesticidy a herbicidy v půdě a sedimentech

V současné době je spotřeba chemikálií v zemědělství ve formě pesticidů a herbicidů kvůli škůdcům a plísním vnímána jako potenciální zdroj negativního působení na životní prostředí. K odstranění těchto chemikálií z půdy (sedimentů) se obvykle využívají organická rozpouštědla, jako je aceton, ethylacetát nebo methanol. Tyto procesy však spotřebují velké množství nebezpečných organických rozpouštědel a mají nízkou účinnost. Za určitých optimálních podmínek je metoda PHWE využitelná jako vhodná alternativní metoda pro extrakci různých tříd pesticidů a herbicidů z půdních vzorků a sedimentů. ^{[22][38]} Jak je patrné z Tabulky 5, PHWE je vhodnou metodou pro regeneraci půdy od pesticidů/herbicidů díky své kompatibilitě s pevnými vzorky. PHWE může uvolnit pesticidy z environmentálních vzorků při teplotě nižší než 300 °C (Tabulka 5). Aby mohly být extrahovány různé třídy sloučenin z environmentálních druhů, byla nutná optimalizace extrakční teploty. Právě vhodným nastavením teploty bylo dosaženo zlepšení selektivity PHWE ^[3]

Bylo zjištěno, že pesticidy jako je malathion, heptachlor, aldrin, dieldrin, butachlor, metalaxyl a propikonazol byly extrahovány z písku při teplotě 160 °C, zatímco chlordan a thiobenkarb byly regenerovány při teplotě 120 °C, resp. 180 °C. ^{[3][38]}

Tabulka 5 Pesticidy a herbicidy v půdě a sedimentech

Analyty	Matrice	Teplota (°C)	Tlak (MPa)	Provedení	Průtok (ml/min)	Čas extrakce (min)	Referenční metoda	Metoda analýzy	Zdroj
Pesticidy	Půdy a sedimenty	120–200	5	Dynamická	1,0	20	-	GC–FID	[38]
Organochlorové pesticidy	Půdy	130	10	Statická	-	10	Extrakce s mícháním	GC–MS	[3]
Pesticidy	Mořské sedimenty	120	5	Dynamická	2,5	25	-	GC–MS	[3]
Triazin herbicidy	Kompost	170–250	-	Dynamická	1,0	-	-	UV	[3]
Pesticidy a herbicidy	Půdy	90–130 pH 7.5 fosfátový pufr	<2	Dynamická	0,5	8	Soxhletova extrakce	LC–MS	[3]
Herbicidy cloransalum-methyl	Půdy	50–150	6,6–50,7	Dynamická	0,4–3,5	30	Organická extrakce	HPLC–UV	[3][34]
Tricyklazol	Půdy a sedimenty	50–150	7,6–30,4	Dynamická	1,0	30	-	HPLC	[3]
Chlorofenoxy kyseliny herbicidy	Půdy	50–200	-	Dynamická a Statická– dynamická	1,0–2,0	60	-	HPLC	[3]
Pesticidy	Půdy	50–300	8	Dynamická	2,0	90	Soxhletova extrakce	GC–MS	[3]
Pesticidy	Půdy	105	0,1	Dynamická	Liší se studiem	-	Metoda půdní desorpce	HPLC	[3]
Pesticidy	Půdy, písek a sedimenty	120–200	5	Statická + Dynamická	-	5–25	-	GC-FID	[34]
Pesticidy	Půda	250–275	10	Dynamická	-	-	-	GC-MS	[34]

3.5. Další aplikace metody PHWE

V tabulce 6 jsou uvedeny další aplikace PHWE, kde jsou jako analyty získávány kovy. Například extrakce As, Se a Hg byla prováděna z uhelných vzorků o hmotnosti 3g pomocí statické extrakce po dobu 15 minut. Po statické extrakci následovalo 90 minut dynamické extrakce s HNO_3 jako modifikátorem. Stanovení bylo provedeno pomocí atomové fluorescenční spektrometrie (AFS).^[39]

Dalším příkladem je získávání selenu. Tento proces probíhá ve dvou krocích. Nejdříve dochází k vyluhování pomocí dynamické extrakce při teplotě 250 °C, tlaku 20 MPa a rychlosti průtoku 0,7 ml/min, prováděné po dobu 15 minut. Ve druhém kroku dochází k detekci pomocí atomové fluorescenční spektrometrie.^[40]

Tabulka 6 PHWE kovů

Analyty	Matrice	Teplota (°C)	Tlak (MPa)	Provedení	Průtok (ml/min)	Čas extrakce (min)	Referenční metoda	Metoda analýzy	Zdroj
Al, As, B, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Se, Zn	Částice ve vzduchu	25-150	6,9 – 13,8	Statická a dynamická	-	0-15	-	ICP-OES, ICP-MS, HG-AAS	[34]
Alkylované sloučeniny rtuti	Pevné matrice	165-200	-	Statická	-	-	-	SPME, GC-MS	[34]
As, Se a Hg	Uhlí	80-250	5	Statická/dynamická, Dynamická	-	-	-	AFS	[39]
As, Cd, Cu, Hg, Pd, Se	Půda	100-200	3	Statická - dynamická	-	-	-	GF-AAS, HG-AFS, CV-AFS	[34]
Cd, Cu, Zn	Odpad	170-380	0,8–30	Statická	-	-	-	AAS	[34]
Cd, Pb	Rostlinný materiál	100-250	-	Statická - dynamická	-	-	-	GF- AAS	[34]
Cu, Fe, Ni, V, Zn	Oleje z recyklovaných pneumatik	100-225	-	Dynamická	-	-	-	FAAS	[34]
Těžké kovy	Sedimenty	80	27	-	-	-	-	ICP-AES, ICP-MS	[34]
Se ^{IV} , Se ^{VI} a organoselenové sloučeniny	Písek a kal	50-250	20	Dynamická	-	-	-	AFS	[40]
Přechodné ionty kovů	Motorové oleje	50-175	-	Dynamická	-	-	-	GF-AAS	[34]

4. ZÁVĚR

Navzdory určitým omezením ve srovnání s některými klasickými metodami extrakce, PHWE je realizovatelná extrakční metoda šetrná k přírodě, která se uplatní v budoucích technologiích pro analýzu většího množství látek v širším měřítku. Tato jednoduchá technika používá levnou a netoxickou vodu jako extrakční fluidum, které je šetrné k okolí díky malému množství odpadu. Při optimálních podmínkách může být PHWE vhodnou technikou také pro vzorky větší velikosti pro průmyslové použití. Další potenciální využití zahrnuje spojení PHWE s typickými selektivními metodami pro provádění kontroly kvality léčivých rostlin a zlepšení výživové hodnoty zemědělských plodin. V neposlední řadě může být tato metoda využita také jako možné vodítko pro vývoj nových léků.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Klouda P., *Moderní analytické metody*, Ostrava: Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN: 80-86369-07-2.
2. Churáček J., *Analytická separace látek*, Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1990. 384 s. ISBN: 80-03-00569-8.
3. Chin Chye Teo, Swee Ngim Tan, Jean Wan Hong Yong, Choy Sin Hew, Eng Shi Ong; *J. Chromatogr. A*, 1217, 2484-2494 (2010).
4. Jayaprakasha G.K., Girenavar B., Patil B.S., *Bioresource Technol*, 99, 4484-4494 (2008).
5. Riddellová K., *Izolační a separační metody*, materiály k přednáškám, VŠCHT Praha 2006.
6. http://www.mssch.cz/sites/default/files/_uzivatele/mala/Extrakce.pdf, staženo 6.5.2012.
7. Volák Z., Kuchler M., Sákra T. *Chemické inženýrství 2*, 4. vyd., Pardubice: Univerzita Pardubice, 2007. 281 s. ISBN: 978-80-7194-947-3.
8. Hanika J., *Speciální separační procesy*, Praha: VŠCHT Praha, 1995. 77 s.
9. Štulík K., *Analytické separační metody*, Karolinum, Praha 2004.
10. Ventura K., *Příprava vzorku ve stopové analýze organických látek, Extrakce kapalinou, plynem, sorbetem, superkritická fluidní extrakce a chromatografie*, skripta, Univerzita Pardubice 1995.
11. Popl M., Fährnich J., *Analytická chemie životního prostředí*, skripta, VŠCHT Praha 1999.
12. Miseanová C., Oravcová J., *Chem. Listy*, 98, 396-495 (2004).
13. Lojtková L., Vejrosta J.; *Chem. Listy*, 92, 988-997 (1998).
14. Suchánková J., *Separační metody*, materiály k přednáškám, Univerzita Karlova v Praze 2007.
15. Ramos L., Kristenson E.M., Brinkman U.A.Th.; *J. Chromatogr. A* 975; 3-29 (2002).
16. Majors R.E., *LC-GC Int*, 9, 638-648 (1996).
17. Wang L., Weller C.L.; *Trends Food Sci. Technol.*, 17, 300-312 (2006).
18. Chen Y., Guo Z., Xiaoyu W., Changgui Q., *J. Chromatogr A*, 1184, 191-219 (2008).
19. Ridgway K., Lalljie S.P.D., Smith R.M., *J. Chromatogr. A*; 1153, 36-53 (2007).
20. Ong E.S., Cheong J.S.H., Goh D.; *J. Chromatogr. A* 1112; 92-102 (2006).

21. Anderson T., Pihtsalmi T., Hartonen K., Hyotylainen T., Riekkola M.L., *Anal. Bioanal. Chem.* 376; 1081-1088 (2003).
22. Smith R.M., *J. Chromatogr. A* 975; 31-46 (2002).
23. Teo C.C., Tan S.N., Yong J.W.H., Hew C.S., Ong E.S., *J. Sep. Sci.* 32, 613-622 (2009).
24. Budrat P., Shotipruk A., *Sep. Purif. Technol.* 66; 125-129 (2009).
25. Hata S., Wiboonsirikul J., Maeda A., Kimura Y., Adachi S., *Biochem. Eng. J.* 40; 44-53 (2008).
26. Itoh N., Numata M., Aoyagi Y., Yarita T., *Anal. Chim. Acta* 612; 44-52 (2008).
27. Moreno E., Reza J., Trejo A., *Polycycl. Aromat. Compd.* 27; 239-242 (2007).
28. Hawthorne S.B., Yang Y., Miller D.J., *Anal. Chem.* 66; 2912-2920 (1994).
29. Teo C.C., Tan S.N., Yong J.W.H., Hew C.S., Ong E.S., *J. Chromatogr. A* 1182; 34-40 (2008).
30. Ong E.S., Len S.M., *J. Chromatogr. Sci.* 42; 211-216 (2004).
31. Hata S., Wiboonsirikul J., Maeda A., Kimura Y., Adachi S., *Biochem. Eng. J.* 40; 44-53 (2008).
32. Marino M.G., Gonzalo J.C.R., Ibanez E., Moreno C.G., *Anal. Chim. Acta* 563; 44-50 (2006).
33. Hartonen K., Parshintsev J., Sandberg K., Bergelin E., Nisula L., Riekkola M.-L.; *Talanta* 74, 32–38 (2007).
34. Kronholm J., Hartonen K., Riekkola M.-L.; *Trends in Analytical Chemistry*, 26, 396-412, (2007).
35. Marazuela M.D., Bogialli S., *Anal. Chim. Acta* 645; 5-17 (2009).
36. Bogialli S., Curini R., Di Corcia A., Nazzari M., Samperis R., *Anal. Chem.* 75; 1798-1804 (2003).
37. Bogialli S., Corcia A., *Biochem J. Biophys. Methods* 70; 163-179 (2007).
38. Chienthavorn O., Suin P., *Anal. Bioanal. Chem.* 385; 83-89 (2006).
39. Fernández-Pérez V., Jiménez-Carmona M.M., Luque de Castro M.D., *J. Anal. At. Spectrom.* 14; 1761-1766 (1999).
40. Rico Varadé C. M., Luque de Castro M. D.; *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 787-791 (1998).

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

- SPE – Extrakce tuhou fází,
- SFE - Superkritická fluidní extrakce,
- USE – Extrakce s použitím ultrazvuku,
- MAE – Mikrovlákná extrakce,
- SPME – Mikroextrakce tuhou fází,
- PSE – Vysokotlaká extrakce rozpouštědlem,
- PFE – Vysokotlaká extrakce rozpouštědlem,
- PHWE – Extrakce horkou vodou podporována tlakem,
- PAU – Polycyklické aromatické uhlovodíky,
- PCB – Polychlorované bifenyly,
- SA – Sulfoamidy,
- HPLC – Vysoko účinná kapalinová chromatografie,
- AZO – Azobarviva,
- FWA – Fluorescenční bělicí přípravky,
- GC – Plynová chromatografie,
- MS – Hmotnostní spektrometrie,
- LC – Kapalinová chromatografie,
- LPME – Kapalinová mikroextrakce,
- TOF – Průletový analyzátor,
- FID – Plamenově ionizační detektor,
- MECK-DAD – micelární elektrokinetická chromatografie s detekcí v borátovém pufru,
- AAS – Atomová absorpční spektrometrie,
- CE-ESI-MS – Spojení kapilární elektroforézy s hmotnostní spektrometrií s ionizací elektrosprejem,

SEZNAM POUŽITÝCH TABULEK

Tabulka 1 Vybrané vlastnosti plynů, nadkritických tekutin a kapalin ^[10]	13
Tabulka 2 Extrakce bioaktivních sloučenin a těkavých esenciálních olejů	26
Tabulka 3 Chemické sloučeniny přítomné v potravinových matricích.....	31
Tabulka 4 Environmentální vzorky.....	33
Tabulka 5 Pesticidy a herbicidy v půdě a sedimentech.....	36
Tabulka 6 PHWE kovů	38

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Využití extrakce přehřátou vodou při analýze různých matric.
Autor práce	Lenka Pluhařová
Obor	Farmakochemie a medicínální materiály
Rok obhajoby	2012
Vedoucí práce	Ing. Petra Bajerová, Ph.D.
Anotace	<p>Tato práce je věnována literární rešerši na téma využití extrakce přehřátou vodou při analýze různých analytů z rozlišných matric. Extrakce přehřátou vodou (PHWE) se stává oblíbenou šetrnou extrakční metodou pro různé třídy sloučenin, které se vyskytují v mnoha druzích matric, jako jsou environmentální, potravinové a botanické vzorky. PHWE se také používá při přípravě vzorků pro získání organických kontaminantů v potravinách za účelem analýzy potravinové bezpečnosti a půdy/sedimentů pro účely environmentálního monitorování. Hlavními parametry, které ovlivňují efektivnost extrakce, jsou hlavně teplota a extrakční doba, rychlost toku a přidání aditiv. Mezi těmito parametry je teplota ten nejdůležitější faktor.</p>
Klíčová slova Key words	Extrakce přehřátou vodou (PHWE), extrakce. Pressurized hot water extraction (PHWE), extraction.