

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

KAPALINOVÁ EXTRAKCE FYTOSTEROLŮ A DALŠÍCH CENNÝCH LÁTEK Z TÁLOVÝCH MÝDEL

MILENA ROUSKOVÁ^a, ALEŠ HEYBERGER^a,
JAN TRÍSKA^b a MIROSLAV KRTIČKA^c

^a Oddělení separačních procesů, Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 2/135, 165 02 Praha 6 – Suchbát, ^b Ústav systémové biologie a ekologie AV ČR, v.v.i., Branišovská 31, 370 05 České Budějovice, ^c Technologický park Chomutov, Cihlářská 4132, 430 01 Chomutov
rousikova@icpf.cas.cz

Došlo 14.10.10, přijato 11.11.10.

Klíčová slova: kapalinová extrakce, tálové mýdlo, fytosteroly

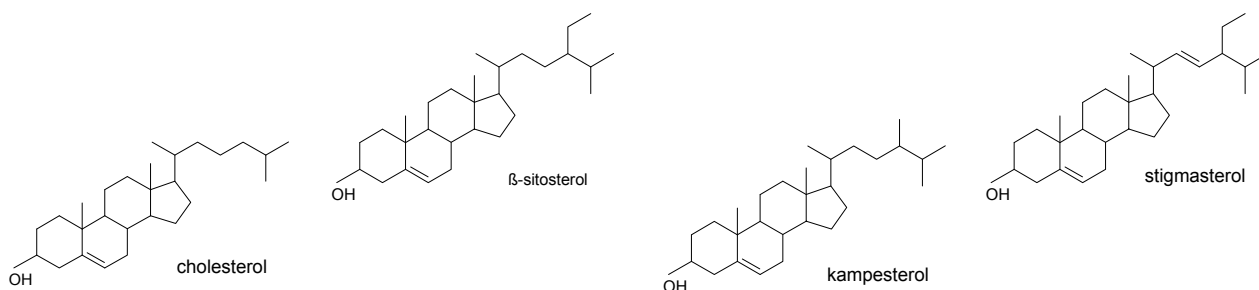
Úvod

Tálové mýdlo vzniká jako odpadní produkt celulózek při zpracování dřevní hmoty sulfátovou technologií, která v současné době zaujímá více než 80 % světové produkce buničiny a její podíl nadále roste. Výhodou této technologie jsou ve srovnání s ostatními procesy výborné mechanické vlastnosti vzniklého vlákna, univerzálnost pro zpracování všech druhů dřeva i propracování regenerace chemikálií. Většina produkce sulfátové buničiny je v Evropě soustředěna do severovýchodních zemí (Finsko, Švédsko), mezi další významné producenty patří Španělsko, Portugalsko, Francie a Rakousko.

Princip sulfátového procesu spočívá v uvolňování vláken ze struktury dřeva při současném rozpouštění části ligninu a hemicelulóz ve varném louhu (NaOH a Na₂S) při vysoké teplotě (>160 °C) a vysokém stupni alkality (pH~13–14). Při tomto zpracování se cca polovina dřevní hmoty v roztoku rozpustí. Po odfiltrování nerozpouštěných celulózových vláken je separován tzv. černý louh, který běžně obsahuje 14–18 % sušiny. Je ho možné zakonzentrovat až na 80 % sušiny. Během zahušťování je izolováno tzv. tálové mýdlo, tvořené zejména solemi mastných a pryskyřičných kyselin (C₁₈–C₂₀, např. stearové, olejové, linolové, linolenové; abietové, pimarové aj.), neutrálními látkami (převážně fytosteroly a vyššími alifatickými alkoholy C₂₀–C₂₆, terpenickými alkoholy, estery mastných kyselin, vosky) a malým množstvím částečně rozpustných anorganických solí, ligninu, merkaptanů, polysulfidů, pigmentů aj. Složením černého louhu, vznikajícího při zpracování dřeva břízy, se zabýval Niemelä¹.

V České republice doposud tálové mýdlo nenalezlo jiné využití než jako palivo pro výrobu tepla a elektrické energie, částečně kryjící potřeby celulózek. V průmyslu jej lze použít jako flotační činidlo při získávání zemin s obsahem mědi, zinku či olova nebo jako smáčedlo při výrobě textilních vláken. Přidává se také do linolea jako náhrada oleje ze lněných semínek.

Tálové mýdlo obsahuje v závislosti na zpracovávaném druhu dřeva 5–30 % neutrálních látek², z čehož 1,5 až 4 % připadá na fytosteroly³. Ty jsou strukturálně podobné živočišnému cholesterolu, mají ale odlišnou konfiguraci postranního řetězce. Díky tomu jsou prakticky využívány především ke snížení obsahu nežádoucího LDL-cholesterolu v krevní plazmě⁴. Denní příjem 1,5–3 g fytosterolů⁵ vede k redukci o 8–15 %. Mechanismus účinků fytosterolů (hlavně β-sitosterolu, stigmasterolu a kampesterolu, viz obr. 1) je založen na schopnosti esterů těchto látek inhibovat ve střevech absorpci cholesterolu vlivem jejich vzájemné interference⁶. Fytosteroly dále významně ovlivňují imunitní systém a vykazují preventivní účinek



Obr. 1. Struktury sterolů nejčastěji se vyskytujících v přírodě

proti některým typům nádorových onemocnění⁷. Jejich antioxidantní účinky se také uplatňují při prevenci aterosklerózy. Výše uvedené účinky fytoosterolů vyvolaly vlnu zájmu, staly se součástí funkčních potravin a potravinových doplňků (např. margarínů, mléčných výrobků, olejů, některých druhů nápojů apod.). V kosmetice se uplatnily jako součást krémů a rtěnek⁸. První komerční získání fytoosterolů z tálového mýdla započala v 80. letech 20. století finská společnost Oy Kaukas AB⁹. Dále rostlinné steroly z tálového mýdla získávají např. kanadská firma Forbes Medi-Tech a německý Cognis. Alifatické alkoholy s dlouhým řetězcem jsou díky podobným zdravotním účinkům jako fytoosteroly využívány v lékařství např. při léčbě aterosklerózy. Dále lze z tálového mýdla po úpravě izolovat esenciální mastné kyseliny (např. kyselinu linolovou a linolenovou), chránící lidský organismus proti chorobám srdce.

Typ zpracovávaného dřeva ovlivňuje množství a kvalitu vznikajícího tálového mýdla, a tím bohatost a poměr v něm obsažených látek. V praxi jsou nejvíce rozšířeny dva technologické postupy jeho zpracování, a to frakční vakuová destilace a kapalinová extrakce.

Frakční vakuová destilace

Tálové mýdlo bývá často přidáním minerální kyseliny konvertováno na tálový olej a následně destilováno^{10,11} na frakce mastných a pryskyřičných kyselin vysoké čistoty. Ve vařáku pak zbývá smola, která obsahuje zakonzentrované nezmýdelnitelné (neutrální) látky. Celkový obsah sterolů bývá¹² v tálovém oleji 3–7 hm.%, po frakční destilaci zůstává ve smole 8–20 % sterolů¹³. Vlivem tepelného namáhání (>300 °C) však dochází k destrukci více než poloviny žádaného β -sitosterolu¹². Největší závod zabývající se destilací surového tálového oleje Forchem sídlí v Raumě ve Finsku.

Extrakce neutrálního podílu

Při extrakční separaci neutrálních látek se zamezí tepelné destrukci organických látek, polymeracím a oxidačním reakcím, a tedy i vzniku pryskyřic, které se následně jen velmi obtížně zpracovávají.

Tálové mýdlo je nutné před samotnou extrakcí převést do roztoku přidáním vody¹⁴, nejčastěji v poměru k mýdlu 1:1, event. 1:2. Ke snížení mezipovrchového napětí, a tedy zabránění vzniku trvalých emulzí bývá přidáván nízkomolekulární alkohol¹⁵ (methanol¹⁶, ethanol¹⁴, isopropanol¹⁷) nebo keton (aceton^{2,18}, dialkylketon¹⁹).

Jako extrakční činidla jsou v patentové literatuře doporučovány alkany, nejčastěji hexan², hexan-heptanová frakce¹⁵ nebo propan²⁰, aromatické uhlovodíky² (benzen, toluen, xyleny), chlorované uhlovodíky^{2,3} (dichlorethen), estery¹⁴ (butylacetát, isobutylacetát, ethylacetát, ethylpropionát, amylacetát) či ethery^{2,17} (diethylether, methylethylether, isopropylether). Při použití esterů nízkomolekulární alifatické kyseliny a nízkomolekulárního alkoholu¹⁴ není

většinou k zamezení tvorby emulzí nutné přidávat deemulgátory.

Náplní tohoto příspěvku je zpracování několika typů odpadního tálového mýdla různého složení extrakcí kapalina-kapalina. Hlavním cílem je stanovení obsahu farmaceuticky zajímavých látek – fytoosterolů, především β -sitosterolu, v jednotlivých typech tálových mýdel a kvalitativní určení dalších cenných složek.

Experimentální část

Původ tálového mýdla

Tálová mýdla byla získána ze 7 podniků, zpracovávajících různé typy dřevní hmoty, zejména z celulózek v Evropě, ale i mimo ni: Česká republika (Mondi Packaging Paper Štětí), Slovensko (Mondi Business Paper SCP Ružomberok), Polsko (International Paper – Kwidzyn S.A.), Finsko (UPM Rauma), Německo (Mercer International – Rosenthal, Stendhal) a Jihoafrická republika (SAPPI – Tugela). Jednotlivé vzorky se lišily obsahem vody v mýdlové hmotě, zejména pak obsahem a poměrem tzv. měkkých (borovice, smrk) a tvrdých (bříza, dub, buk) dřev, používaných pro výrobu buničiny sulfátovým procesem v jednotlivých společnostech.

Laboratorní zpracování tálového mýdla

Surové tálové mýdlo bylo nejprve homogenizováno vodou a deemulgátorem (ethanol). Připravená směs byla extrahována v mixer-settleru mícháním s extrakčním činidlem (hexanem). Poměr jednotlivých složek extrahovaného systému byl volen s ohledem na jednostupňové zpracování, povahu použitých kapalin a maximalizaci výtěžku fytoosterolů, resp. β -sitosterolu. Ze získaných roztoků pak byly následně odděleny jednotlivé fáze (extrakt a rafinát) intenzivním odstředěním.

Analýza extraktů tálového mýdla

Analýza fytoosterolů v organických extraktech byla prováděna s využitím plynového chromatografu Hewlett-Packard 5890 s detektorem FID a nepolární křemennou kapilární kolonou DB-5 (J&W Scientific), 30 m \times 0,32 mm; tloušťka filmu stacionární fáze byla 0,25 μ m, nosným plynem He; tlak na vstupu do kolony 150 kPa, teplotní program: 60 °C–1 min–15 °C min⁻¹–200 °C–2,5 °C min⁻¹–275 °C–9,67 min. Injektor byl vyhříván na 280 °C, detektor na 300 °C. Jako vnitřní standard byl použit cholesterol (99+%; C 8667, Sigma). Vyhodnocení chromatografických dat bylo prováděno za pomoci off-line verze programu Clarity 2.4.4.83 fy DataApex.

Další složky extraktů byly identifikovány s využitím GC-MS Finnigan GCQ vybaveným kolonou Zebron ZB-5 30 m \times 0,25 mm s tloušťkou filmu stacionární fáze 0,25 μ m a nosným plynem He 40 cm s⁻¹. Byl použit teplotní pro-

gram 60 °C–1 min–20 °C min⁻¹–180 °C–1,5 °C min⁻¹–275 °C. Jednotlivé píky byly určovány za pomoci softwaru XCalibur, hmotnostní spektra byla srovnávána s knihovnou NIST.

Výsledky a diskuse

Složení zpracovávaných tálových mýdel z hlediska studovaných fytoosterolů je uvedeno v tabulce I.

Vzorky tálových mýdel bylo nutné před samotnou extrakcí převést do roztoku přidáním vody a následnou dokonalou homogenizací, aby nedošlo k přílišnému naředění suroviny. Byl proto stanovován obsah vody v jednotlivých surových tálových mýdlech pomocí Karl Fischer titrátoru. Obsah sušiny, kromě vzorku E, odpovídá průměrným obsahům, uváděným v patentu Holmboma a Avely² a pohybuje se v rozmezí 50–70 %. Rozdíl v obsahu vody v surových tálových mýdlech může být způsoben nejen rozdílnými vstupními typy dřevní hmoty, ale i odběrem vzorků tálových mýdel v celulózkách z různých stupňů zakoncentrování mýdlové hmoty. Deemulgátor (ethanol) byl použit pro eliminaci pěnivosti, tj. snížení mezifázového napětí a zlepšení tekutosti extrahovaných vzorků. Tím příznivě ovlivňoval hydrodynamiku systému, tj. rozsazování jednotlivých fází, extraktu a rafinátu. Byl také testován aceton, ten měl ale negativní vliv na výtěžky žádaných sterolů a homogenitu zpracovávaných systémů. Docházelo k tvorbě poměrně velkého objemu nežádoucí mezivrstvy, která představovala značné ztráty sledovaných látek a znesnadňovala separaci jednotlivých kapalných fází. Objem přidané vody (testováno v rozsahu 5–40 hm.% nástřiku) a ethanolu (5–45 hm.% nástřiku) do extrahovaného systému neměl prakticky vliv na výtěžek sledovaných fytoosterolů, pouze docházelo k naředění a většímu ztekucení nástřiku.

Jako extrakční činidlo byl z řady rozpouštědel vybrán hexan, případně hexanový řez. Mezi jeho hlavní výhody patří chemická stabilita, nemísitelnost s vodnou fází, nízká

těkavost, dostatečný rozdíl hustot, snadná odstranitelnost z extraktu díky poměrně nízkému bodu varu (69 °C) či jeho jednoznačná identifikace na chromatogramu, nezasaňující do oblastí analyzovaných látek. Bylo ověřeno, že doba extrakce roztoku tálového mýdla s extrakčním činidlem za zvolených podmínek (10 min) je dostatečná k ustavení rovnováhy mezi extraktem a rafinátem. Její prodloužení na dvojnásobek nepřineslo žádné zvýšení podílu extrahovaných látek. Ve všech extrakčních systémech byl použit hmotnostní poměr tálové mýdlo:voda:ethanol:hexan=1:1:0,8:1,3, při kterém jsme zaznamenali nejvyšší výtěžky fytoosterolů. Také homogenita a tekutost umožňovala dobrou zpracovatelnost systémů. Ačkoli je v některých patentových zdrojích doporučována extrakce tálového mýdla za vyšší teploty², naše předchozí výsledky²¹ výrazný pozitivní účinek zvýšené teploty na výtěžek fytoosterolů neprokázaly. Zvýšená teplota měla vliv pouze na zlepšení hydrodynamiky daného systému, docházelo ale k nežádoucím ztrátám rozpouštědla vlivem jeho odpařování. Extrakce proto byla prováděna za laboratorní teploty.

Po extrakci tálových mýdel, která jsme měli k dispozici, byla získána data, uvedená v tabulce II.

Z uvedených hodnot jednoznačně vyplývá, že nejvyšší množství sterolů lze jednostupňově vyextrahovat ze vzorku tálového mýdla C, kdy bylo dosaženo 78% výtěžku β -sitosterolu a 96% výtěžku celkových zastoupených fytoosterolů. O 19 %, resp. 44 %, z množství β -sitosterolu, resp. celkových sterolů, méně lze získat ze vzorku A. Vzorek F, bohatý spíše na látky terpenické povahy, je ze zkoumaných tálových mýdel na skupinu sterolových látek nejchudší, ačkoli zastoupení β -sitosterolu v celkových sterolech je 71 %. Množství β -sitosterolu, získaného ze vzorku tálového mýdla je srovnatelné u vzorků B, D, E a G. Je s podivem, že vzorek E, který obsahuje ve srovnání se vzorkem D ~1,7násobné množství vodného podílu, poskytuje ~1,5násobný výtěžek sledovaných látek. Nejvyšší obsah β -sitosterolu z celkového množství extrahovaných sterolů vykazuje vzorek G (81 %). Celkový výtěžek fy-

Tabulka I

Porovnání obsahu vody a β -sitosterolu, resp. celkových sterolů (hm.%) ve vzorcích surových tálových mýdel

Tálové mýdlo ^a	Označení	Sušina	β -Sitosterol	Celkové steroly	Podíl β -sitosterolu ^b
ČR - Štětí	A	62,7	1,64	3,06	53,6
SR - Ružomberok	B	64,8	1,84	4,63	39,7
Polsko - Kwidzyn	C	55,7	1,71	4,62	37,0
SRN - Stendal	D	66,6	0,93	1,42	65,5
SRN - Rosenthal	E	43,3	1,70	2,97	57,2
Finsko - Rauma	F	61,9	0,97	1,28	75,8
JAR - Tugela	G	65,9	1,61	1,91	84,3

^a Česká republika (Mondi Packaging Paper Štětí), Slovensko (Mondi Business Paper SCP Ružomberok), Polsko (International Paper – Kwidzyn S.A.), Německo (Mercer International – Rosenthal, Stendhal), Finsko (UPM Rauma), Jihoafrická republika (SAPPI – Tugela), ^b z celkových sterolů (%)

Tabulka II

Množství fytosterolů (hm.% z TM), získaných extrakcí testovaných vzorků tálových mýdel (TM)

TM	β -Sitosterol	Celkové steroly	Podíl β -sitosterolu ^a	Výtěžek [%]	
				β -sitosterolu	celkových sterolů
A	0,98	1,57	62,4	59,8	51,3
B	0,24	0,84	28,6	13,0	18,1
C	1,34	4,41	30,4	78,4	95,5
D	0,24	0,40	60,0	25,8	28,2
E	0,37	0,72	51,4	21,8	24,2
F	0,05	0,07	71,4	5,2	5,5
G	0,39	0,48	81,3	24,2	25,1

^a Z celkových sterolů (%)

tosterolů je ale ve srovnání s ostatními studovanými mýdly poměrně nízký, dosahuje jen 25 %. Toto tálové mýdlo je však z odlišného dřevního zdroje – výhradně ze dřeva eukalyptu. Tato unikátní surovina obsahuje z fytosterolů téměř výlučně směs kampesterolu a β -sitosterolu, je však bohužel také bohatá na látky terpenické povahy, které rovněž přecházejí do extraktů a snižují tak čistotu těchto žádaných fytosterolů.

Chromatografické analýzy jednotlivých extraktů byly také podrobeny rozboru z důvodu kvalitativního určení dalších cenných látek a typu dřeva, zpracovávaného v sulfátovém procesu výroby buničiny ve výše uvedených celulózkách.

Extrakt ze vzorku tálové mýdla A obsahuje ve srovnání s β -sitosterolem poměrně vysoký obsah kampesterolu, vysoká je také odezva na 24-methylencykloartanol, což je typické pro dřevo smrku. Dále byly identifikovány pro smrk specifické diterpenické alkoholy – thumbergol a *cis*- a *trans*- isomery neoabienolu, které se tvoří při sulfátovém procesu z *cis*-abienolu. Také je zde, ve srovnání s ostatními extrakty, výrazný pík odpovídající pravděpodobně 1-tetrakosanolu, který je ve farmaceutickém průmyslu používán jako součást polikosanolu. Polikosanol je směsí alkoholů s dlouhým řetězcem, podporuje metabolismus lipidů a má prokazatelné antioxidační účinky na kardiovaskulární choroby.

Jako nejbohatší zdroj chemicky zajímavých látek se ukazuje vzorek B. Kromě rel. vysokého zastoupení sledovaných fytosterolů (kampesterol, stigmasterol, β -sitosterol) byly identifikovány i vyšší fytosteroly (cykloartenol, methylencykloartanol, citrostadienol, betulinol aj.), skvalen a bohatá směs diterpenických alkoholů (thumbergol, neoabienol, abietol, neoabietol, aj.). To svědčí o tom, že tálové mýdlo odpadá z výroby, kam vstupuje poměrně pestrá směs různých dřev, zejména listnatých stromů. Identifikovaný skvalen, který se dále vyskytuje i ve vzorku C, je nejhojněji zastoupen v játrech hlubinných žraloků, dále je získáván z olivového a amarantového oleje a pšeničných klíčků. Skvalen je biologicky i nutričně vý-

znamný polyisoprenoid, který je prekurzorem v biosyntéze steroidů včetně cholesterolu a důležitých antioxidačních látek, jako koenzymu Q10. Je součástí buněčných membrán, v nichž určuje jejich odolnost proti tepelnému a chemickému poškození. Má antioxidační účinky, používá se jako prostředek v prevenci poškození mozku a nádorových onemocnění.

Hexanový extrakt ze vzorku C obsahuje četné látky sterolové povahy, poměrně chudý je ale v oblasti diterpenoidů. Poměrně nízký je i obsah kampesterolu, ve srovnání s β -sitosterolem a obsahuje především vyšší steroly, např. cykloartenol, 24-methylencykloartanol, citrostadienol, betulinol aj., což ukazuje na vysoký podíl březového dřeva ve zpracovávané surovině. Ze všech dřev má tálové mýdlo z břízy největší množství nezmýdelnitelného podílu. Účinky 24-methylencykloartanolu na lidské zdraví nejsou zatím prokázány, může ale hrát roli intermediátu v biosyntéze triterpenoidů a sterolů. Deriváty betulinolu prokazují protirakovinné účinky (např. u rakoviny prostaty), byly testovány i při léčbě AIDS. Tálové mýdlo C vykazuje také poměrně vysoký obsah skvalenu.

Hexanové extrakty z tálových mýdel D a E mají velmi podobné spektrum. Vznikla zpracováním měkkých dřev, zejména smrku s různým přídatkem borovice. Kromě β -sitosterolu jsou zde ještě patrné odezvy kampesterolu, cykloartenolu a 24-methylencykloartanolu. Ačkoli oba vzorky obsahují poměrně malé množství látek terpenické povahy, výtěžek β -sitosterolu je poměrně nízký.

Vzorek F obsahuje ve skupině sterolů zejména β -sitosterol. Velmi nízký celkový obsah nezmýdelnitelných složek a zvýšené množství diterpenů ukazují na dřevo borovice jako surovinu. V tomto dřevě lze také identifikovat 24-methylencykloartanol, jehož je ale více ve dřevě smrku.

Tálové mýdlo G vzniká při papírenském zpracování dřevní hmoty z poměrně rychle rostoucího eukalyptu. Obsahuje vysoký podíl β -sitosterolu oproti ostatním fytosterolům, bohužel je však velmi bohatý na terpenické látky, které znečišťují získaný extrakt.

Kromě zdraví prospěšných látek byla ve všech analyzovaných extraktech nalezena látka, odpovídající alkoholu pimarolu nebo dehydroabietolu, případně oběma. Oba tyto diterpenické alkoholy patří mezi látky toxické pro vodní organismy.

Závěr

Tato práce byla zaměřena na porovnání 7 typů tálových mýdel, která se lišila druhem dřeva zpracovávaného ve vybraných celulózkách. Vzorke jednotlivých tálových mýdel byly homogenizovány s vodou a deemulgátorem (ethanolem) a následně v mixer-settleru extrahovány hexanem. V získaných organických extraktech byl plynovou chromatografií určován zejména obsah látek s pozitivními účinky na lidské zdraví, zvláště fytoosterolů (β -sitosterolu). Nejčistším zdrojem látek sterolové povahy byl vzorek tálového mýdla z Polska (Kwidzyn). Obsahoval 1,7 % β -sitosterolu, resp. 4,6 % celkových sterolů, které byly extrakcí získány s 96% výtěžkem. Pestrou směs chemicky zajímavých látek obsahovalo tálové mýdlo ze Slovenska (Ružomberok). Kromě sledovaného β -sitosterolu byly identifikovány i vyšší steroly (např. cykloartenol, methylenocykloartenol, betulinol aj.), skvalen a řada diterpenických alkoholů (např. thumbergol, neoabienol, abietol, aj.). Nejčistší β -sitosterol (81%) lze prostou extrakcí bez dalších rafinačních postupů získat z tálového mýdla z Jihoafrické republiky (Tugela), které vzniká při zpracování eukalyptového dřeva. Výtěžek celkových sterolů ale není pro další zpracování ekonomicky zajímavý.

LITERATURA

1. Niemelä K.: *Dissertation*. Helsinki University of Technology, Espoo 1990.
2. Holmbom B., Avela E.: US 3965085 (C09F1/02).
3. Seifert R., Mostecký J., Růžička V., Koudelková Z. (VŠCHT Praha): CS 250645 (C07J9/00).
4. Lees A. M., Mok H. Y., Lees R. S., McCluskey M. A., Grundy S. M.: *Atherosclerosis* 28, 325 (1977).
5. Quílez J., García-Lorda P., Salas-Salvado J.: *Clin. Nutr.* 22, 343 (2003).
6. Trautwein E. A., Duchateau G. S. M. J. E., Lin Y., Mel'nikov S. M., Molhuizen H. O. F., Ntanos F. Y.: *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105, 171 (2003).
7. Awad A. B., Fink C. S.: *J. Nutr.* 130, 2127 (2000).
8. Fernandez P., Cabral J. M. S.: *Bioresour. Technol.* 98, 2335 (2007).

9. Schultz M. E., Sonnier W. E. (Forbes Medi-Tech Inc.): WO 03/064442 (C07J9/00).
10. Diaz M. A. F., Rojas A. M., Hinosoja B. L., Schersl E. M. (Harting, S. A.): EP 0952208 (C11B13/00).
11. Diaz M. A. F., Rojas A. M., Hinosoja B. L., Schersl E. M. (Harting, S. A.): US 6297353 (C08F1/00).
12. Huibers D. T. A., Robbins A. M., Sullivan D. H. (Union Camp Corp.): WO 00/15652 (C07J9/00).
13. Wong A., Norman H. S., MacMillan A. K.: WO 99/42471 (C07J9/00).
14. Chase R. R., Bowers J. C. (Union Bag-Camp Paper Corporation): US 2866781 (C07C29/86).
15. Christenson R. M., Gloyer S. W. (Pittsburg Plate Glass Company): US 2530809 (C09F1/00).
16. Mitchell D. L., Greebe F., Redford D. A. (St. Regis Paper Company): CA 901567.
17. Vogel H. A., Christenson R. M. (Pittsburgh Plate Glass Company): US 2499430 (C07J9/00).
18. Kutney J. P., Novak E., Jones P. J. (The University of British Columbia – University Maison Office): US 5770749 (C07J75/00).
19. Hasselstrom T., Stoll M. (U. S. Industrial Chemicals, Inc.): US 2547208 (C11D15/00).
20. Steiner C. S., Earle F. (Swift & Company): US 2835682 (C07J9/00).
21. Rousková M., Heyberger A., Volaufová E., Tříška J., Krtička M.: *54. Konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2007, Srní, 15.–18.10.2007*. Sborník 1, str. 228.

M. Rousková^a, A. Heyberger^a, J. Tříška^b, and M. Krtička (^a *Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, ^b *Institute of Systemic Biology and Ecology, Academy of Sciences of the Czech Republic, České Budějovice*, ^c *Technological Park, Chomutov*): **Liquid-Liquid Extraction of Phytosterols and Other Valuable Compounds from Tall Soap**

The sulfate process of wood pulping provides vast amounts of waste tall soap which is used at present mainly as the energy source for pulp mills. However, some substances released from wood proved to have a beneficial or therapeutic effect. Tall soap obtained from seven sulfate processes were investigated for their content of valuable components, in particular phytosterols. Tall soaps from different pulp mills afforded materials in different amounts and quality.