

УДК 542.61:66.061.4

В. В. Дячок, к. т. н., доц.;

М. С. Мальований, д. т. н., проф.

ВПЛИВ ПОДРІБНЕННЯ НА КОЕФІЦІЄНТ МАСОПЕРЕНОСУ ПРИ ЕКСТРАГУВАННІ ІЗ КОРЕНЕВИЦ З КОРЕНЯМИ

Подано результати експериментального дослідження кінетики екстрагування біологічно-активних речовин із кореневищ з коренями різного ступеня подрібнення. Досліджено механізм процесу. Отримано математичну залежність коефіцієнта масопереносу та числа вимивання від розміру частинок рослинної сировини.

Вступ

За останні роки спостерігається підвищена цікавість до препаратів, отриманих з рослинної сировини, через їх велику ефективність та малу токсичність. Це пояснюється подібністю багатьох біохімічних процесів, що відбуваються у клітинах рослинного та тваринного походження. Спільність молекулярної структури та висока ступінь спорідненості біологічно-активних речовин (БАР) рослин та тканин людини забезпечує тонкий вплив фітопрепаратів на окремі етапи метаболізму в клітинах, важливо, що у цьому випадку не порушується природний плин фізіологічних процесів в організмі. Тому продукти екстрагування — БАР часто виступають напівпродуктами, а іноді і кінцевими продуктами виробництва у вищезгаданих галузях промисловості. Все це означає, що проблеми екстрагування із твердих тіл рослинного походження і надалі залишатимуться актуальними, а ефективні технології їх одержання є вкрай необхідними. Крім цього, отримання БАР в такий спосіб не спричиняє негативного впливу на навколишнє середовище, тому технології їх отримання можна вважати екологічно безпечними. Все це має особливо важливе значення в час екологічних негараздів.

Серед факторів, які можуть впливати на технологічний процес отримання БАР із рослинної сировини, розмір частинок твердої фази, які підлягають екстрагуванню, є досить суттєвим. Тенденція мінімізувати розмір екстрагованої твердої частинки до величини, співмірної з розміром рослинної клітини, яка спостерігалася останнім часом, має той недолік, що одночасно кінцевий продукт екстрагування значно забруднюється баластними речовинами, такими як клітковина, хлорофіли та ін. До того ж, в процесі розділення твердої та рідкої фаз зростає гідравлічний опір відпрацьованої сировини, а це призводить до значних труднощів у виробництві. Негативним є також подрібнення до великих розмірів, тобто до таких, які в декілька десятків, а то і сотні разів перевищують розміри клітин рослинної сировини. Застосування частинок таких розмірів спричиняє значну тривалість процесу, що супроводжується низьким ступенем екстрагування. Це, в свою чергу, призводить до значних втрат цільових речовин. Крім цього, процес екстрагування із великих частинок часто супроводжується такими побічними явищами, як ферментація, що в кінцевому результаті приводить до деструкції БАР та інших негативних явищ. На сьогоднішній день для багатьох видів рослинної сировини встановлено оптимальний розмір частинок твердої фази для застосування її в процесах екстрагування [5, 6, 7], проте питання залежності коефіцієнта масопереносу від розміру частинок твердої фази вивчено недостатньо [8].

Методика експерименту, результати та їх обговорення

Для вивчення кінетики процесу екстрагування із кореневищ з коренями приймали припущення, що сировина має клітинну будову, через яку дифундує цільовий компонент до границі розподілу фаз, а дифузійний процес характеризується кінетичною константою — коефіцієнтом масоперено-

су. Коефіцієнт масопереносу — це величина, яка залежить від багатьох факторів, серед яких розмір частинок рослинної сировини є досить вагомим. В роботі подано результати експериментального дослідження впливу ступеня подрібнення (розміру частинок твердої фази d), на коефіцієнт масопереносу процесу екстрагування кореневищ з коренями валер'яни.

Для досліджень використовували сировину, подрібнену на лабораторній траворізці методом різання до розмірів: $2 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-3}$, $10 \cdot 10^{-3}$ м, яка відповідала вимогам [3]. Розмір частинок твердої фази встановлювали ситовим аналізом. Кінетику екстрагування сировини певних розмірів вивчали в апараті з мішалкою за температури 20°C . Як екстрагент використовували 40 % спирт етиловий. Співвідношення фаз становило 1:25 (тверде тіло:рідина). Зростання концентрації БАР в екстракті визначали згідно методик, представлених в [4].

Отримані значення кінетики екстрагування подані в табл. 1. Вони добре описуються кривими, рівняння яких мають вигляд [1]

$$C_1 = C_{1p} (1 - Ae^{-kt}), \tag{1}$$

де C_1 — поточна концентрація цільової речовини в екстракті, кг/м^3 ; C_{1p} — рівноважна концентрація цільової речовини в екстракті, кг/м^3 ; A — логарифмічна стала; k — коефіцієнт масопереносу, м/с ; t — час, с.

Таблиця 1

Кінетика екстрагування коренів з кореневищами валер'яни

$d, \text{ м}$		$t, \text{ с}$									
		300	600	1200	2400	3000	3600	5000	6000	7200	10800
$2 \cdot 10^{-3}$	$C_1, \text{ кг/м}^3$	1,32	1,92	2,88	4,16	4,58	4,90	5,37	5,57	5,72	5,90
	$\ln(1 - (C_1/C_{1p}))$	0,25	0,39	0,67	1,22	1,49	1,77	2,41	2,88	—	—
$4 \cdot 10^{-3}$	$C_1, \text{ кг/м}^3$	0,86	1,17	1,73	2,66	3,04	3,38	4,02	4,38	4,69	5,50
	$\ln(1 - (C_1/C_{1p}))$	0,16	0,22	0,35	0,60	0,72	0,85	1,14	1,36	1,58	2,70
$6 \cdot 10^{-3}$	$C_1, \text{ кг/м}^3$	0,65	0,88	1,26	1,98	2,25	2,59	3,08	3,45	3,50	4,86
	$\ln(1 - (C_1/C_{1p}))$	0,12	0,16	0,24	0,41	0,48	0,58	0,74	0,88	1,11	1,74
$8 \cdot 10^{-3}$	$C_1, \text{ кг/м}^3$	0,44	0,59	0,86	1,38	1,61	1,83	2,31	2,61	2,99	3,90
	$\ln(1 - (C_1/C_{1p}))$	0,08	0,11	0,16	0,27	0,32	0,37	0,50	0,58	0,71	1,08
$10 \cdot 10^{-3}$	$C_1, \text{ кг/м}^3$	0,39	0,57	0,75	1,24	1,41	1,72	2,34	2,66	3,16	4,08
	$\ln(1 - (C_1/C_{1p}))$	0,07	0,10	0,16	0,24	0,27	0,34	0,51	0,60	0,77	1,17

Рівняння (1) в логарифмічних координатах описує пряму лінію, яка дозволяє визначити величини A та k

$$\ln \left(1 - \frac{C_1}{C_{1p}} \right) = \ln A - kt. \tag{2}$$

Підставивши отримані експериментально дані щодо кінетики екстрагування із коренів з кореневищами валер'яни певних розмірів у рівняння (2), отримуємо серію кінетичних кривих (рис. 1), які дають змогу визначити значення величин A та k .

Аналізуючи рис. 1, можна виділити дві ділянки, які характеризують два періоди екстрагування. В перший (I) період до 300 с, проходить розчинення та швидке вимивання цільових речовин із зруйнованих клітин, а в другий період екстрагування — повільна дифузія цільових речовин із цілих клітин. Відносна кількість цільових речовин, які пе-

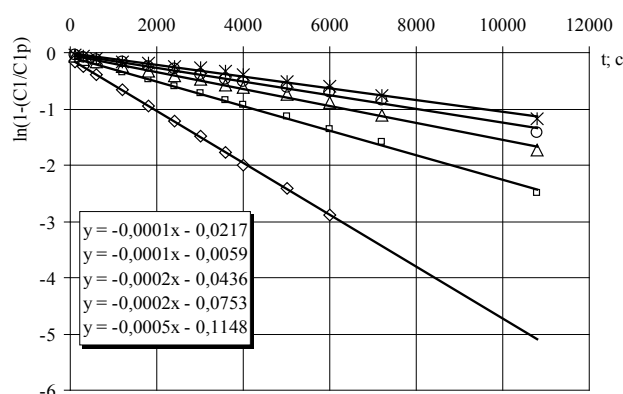


Рис. 1. Кінетика екстрагування коренів з кореневищами валер'яни в логарифмічних координатах

рейшли в розчин протягом першого періоду екстрагування, характеризує кількість зруйнованих клітин та визначає числове значення коефіцієнта вимивання, оскільки це відрізок, який відсікається на осі ординат [2], і визначає значення величини A .

Детальніший аналіз отриманих значень коефіцієнтів масопереносу k в залежності від ступеня подрібненості d дозволяє стверджувати, що ця залежність може бути описана степеневою функцією: $k = 7 \cdot 10^{-7} d^{-1,024}$. Коефіцієнт кореляції становить $R = 95$. Точніше описується досліджувана залежність логарифмічною функцією (рис. 2) такого вигляду:

$$k = -0,00026 \ln(d) - 0,0012. \quad (3)$$

Такий характер залежності коефіцієнта масопереносу k від розміру d пояснюється анатомічною будовою коренів та кореневищ, а саме — наявністю великої кількості судин вздовж кореневої системи. Специфікою будови коренів та кореневищ

окрім клітинної будови є наявність великої кількості судин, які утворюють систему, що забезпечує постачання води та мінеральних речовин із ґрунту у верхні частини рослини і навпаки. В судинах діючих речовин, зазвичай не міститься, тому в процесі проникнення екстрагенту у внутрішній об'єм твердої частинки, різниця концентрацій, яка виникає між розчином у судинах, міжклітинному просторі та розчином у внутрішньоклітинному об'ємі, спричиняє дифузію цільових речовин із клітини в міжклітинне середовище, а тоді — у судини. Цільова речовина, потрапивши в судини, діаметр яких набагато більший міжклітинного середовища, легше дифундує до поверхні розподілу фаз. Очевидним є і те, що частина внутрішньоклітинної речовини дифундує через міжклітинний простір до поверхні розподілу фаз, обминаючи систему судин. Власне співвідношення між дифузійними опорами міжклітинного середовища та системи судин обумовлює характер кривих залежності коефіцієнта масопереносу k , від розміру твердої екстрагованої частинки d досліджуваного морфологічного органу.

Експериментальні та розрахункові значення кінетики екстрагування досліджуваної сировини наведені в табл. 2.

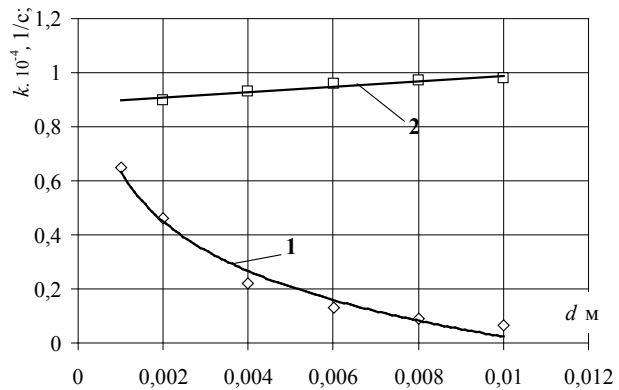


Рис. 2. Залежність коефіцієнта масопереносу k (крива 1) та коефіцієнта A (пряма 2) від розміру d , у випадку екстрагування із коренів з кореневищами валер'яни

Таблиця 2

Кінетичні константи екстрагування із кореневищ з коренями

$d, \text{ м}$	$k, \text{ м/с}$	$\lg A$	A	Кінетичне рівняння
$2 \cdot 10^{-3}$	$4,61 \cdot 10^{-4}$	-0,11	0,90	$C = 5,9(1 - 0,90\exp(-4,61 \cdot 10^{-4} t))$
$4 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	-0,07	0,93	$C = 5,9(1 - 0,93\exp(-2,18 \cdot 10^{-4} t))$
$6 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	-0,04	0,96	$C = 5,9(1 - 0,96\exp(-1,50 \cdot 10^{-4} t))$
$8 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	-0,03	0,97	$C = 5,9(1 - 0,97\exp(-1,21 \cdot 10^{-4} t))$
$10 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	-0,01	0,98	$C = 5,9(1 - 0,98\exp(-1,05 \cdot 10^{-4} t))$

Для практичного застосування отриманого результату кінетики екстрагування коренів з кореневищами доцільно використовувати рівняння (3). Підставивши у нього середнє значення діаметра рослинної клітини, отримуємо значення коефіцієнта масопереносу через клітинну оболонку k_c , за величиною якого, скориставшись виразом (4) [9], можна оцінити порядок коефіцієнта дифузії через клітинну оболонку:

$$D_c = \frac{k_c \delta_c d_c}{6}. \quad (4)$$

В середньому діаметр рослинної клітини, згідно з літературними даними [10], дорівнює $d_c = 5 \cdot 10^{-5}$ м, а товщина клітинної оболонки $\delta_c = 2 \cdot 10^{-6}$ м. Тоді з (3) знаходимо

$$k_c = -0,00026 \ln(5 \cdot 10^{-5}) - 0,0012 = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ 1/с}. \quad (5)$$

Звідси порядок D_c

$$D_c = \frac{k_c \delta_c d_c}{6} = \frac{1,77 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{6} = 2,9 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Величина A в залежності від розміру описується прямолінійною залежністю (див. рис. 2)

$$A = 10,0d + 0,88. \quad (6)$$

Незначне збільшення коефіцієнта вимивання A зі збільшенням d (табл. 2) пояснюється кількістю відкритих клітин лише у місцях розрізу циліндричної частинки твердої фази, а не на всій її поверхні. Зі зростанням розміру питома поверхня зменшується, а також зменшується кількість зруйнованих клітин та, відповідно, значення $\ln A$. При цьому число вимивання A в цей час незначно зростає [2].

Сумарне кінетичне рівняння екстрагування із коренів з кореневищами валер'яни запишеться у вигляді

$$C_1 = 5,9(1 - [10,0d + 0,88] \exp[-[0,00026 \ln(d) - 0,0012]t]). \quad (7)$$

Враховуючи отриманий результат, завжди можна наперед задаватися значенням розміру частинок подрібненого кореня з кореневищами валер'яни, та, підставивши значення середнього розміру подрібнених кореневища з коренем валер'яни у рівняння (7), визначити кількість продукту екстрагування за будь-які проміжки часу t .

Висновки

1. Вивчено кінетику екстрагування із кореневищ з коренями валер'яни в апараті з мішалкою і визначено числові значення коефіцієнтів масопереносу для різних діаметрів частинок твердої фази.

2. Виведено аналітичну залежність коефіцієнта масопереносу k та числа вимивання A від розміру частинки твердої фази d , що дає можливість прогнозувати процес екстрагування, проектувати обладнання для здійснення технологічного процесу на виробництві, розраховувати вартість кінцевого продукту виробництва для ступеня подрібненості в межах $2 \cdot 10^{-3} \dots 10 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

3. Оцінено порядок коефіцієнта дифузії D_c біологічно-активних речовин середньої молекулярної маси через клітинну мембрану.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Аксельруд Г. А. Экстрагирование (система твердое тело — жидкость) / Г. А. Аксельруд, В. М. Лысянский. — Л. : Химия, 1974. — 254 с.
2. Пономарев В. Д. Экстрагирование лекарственного сырья / В. Д. Пономарев. — М. : Медицина, 1976. — 203 с.
3. Государственная фармакопея СССР. В 2-х т. — М. : Медицина, 1989. — Т. 1. — 333 с.
4. Государственная фармакопея СССР. В 2-х т. — М. : Медицина, 1989. — Т. 2. — 397 с.
5. Гончаренко Г. О. Исследования процесса экстракции лекарственных веществ из растительного сырья / Г. О. Гончаренко, И. С. Чернышов, Е. И. Орлова // Химико-фармацевтический журнал. — 1979. — № 7. — С. 100—107.
6. Кравченко Н. В. Про співвідношення розмірів частинок при екстрагуванні суміші різних видів рослинної сировини, що входять у склад проносного збору // Фармацевтичний журнал. — 1978. — № 3. — С. 74—79.
7. Хрещенюк С. І. Вплив способу подрібнення на процес екстрагування лікарської рослинної сировини / С. І. Хрещенюк, Г. О. Гончаренко, О. П. Прокопенко // Фармацевтичний журнал. — 1974. — № 2. — С. 61—63.
8. Дячок В. В. Вплив подрібнення на коефіцієнт масопереносу при екстрагуванні рослинної сировини // Фармацевтичний журнал. — 1998. — № 3. — С. 69—71.
9. Мальований М. С. Особливості кінетики екстрагування із твердих тіл клітинної будови / М. С. Мальований, В. В. Дячок / Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. — 2008. — Випуск 32. — С. 12—16.
10. Кузнецова М. А. Фармакогнозія / М. А. Кузнецова, И. З. Рыбачук. — М. : Медицина, 1984. — 399 с.

Рекомендована кафедрою екології та екологічної безпеки

Надійшла до редакції 9.09.09
Рекомендована до друку 20.10.09

Мальований Мирослав Степанович — завідувач кафедри, **Дячок Василь Володимирович** — доцент.

Кафедра екології та охорони навколишнього середовища, Національний університет «Львівська політехніка»