

УДК 66.061.34

*А.С. Крвавич, Р.Т. Конечна, А.О. Милянч, Р.О. Петріна, О.М. Федоришин,
О.М. Микитюк, Є.М. Семенишин, В.М. Атаманюк, В.П. Новіков*

КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ ЕКСТРАКЦІЇ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН З ДИКОРΟΣЛОГО ВИДУ *G. IMBRICATUS*

Національний університет «Львівська політехніка»

В даній роботі досліджено механізм і кінетику екстрагування цільових компонентів з дикорослого виду *G. imbricatus*. Для встановлення механізму екстрагування біологічно активних речовин з лікарської рослинної сировини використовували методику, яка базується на аналізі рівняння кінетики процесу екстракції з можливим варіантом хімічної взаємодії. Експериментальна перевірка цього рівняння здійснювалась в апараті з мішалкою і показала, що дані, одержані експериментальним шляхом, задовільно узгоджуються з розрахунковими. Показано, що процес екстрагування в умовах перемішування протікає більш ефективно, порівняно з настоюванням, що пов'язано з переводом процесу екстрагування з внутрішньодифузійного до зовнішньодифузійного режиму. В результаті проведених досліджень встановлено лімітувальну стадію та кінетичні закономірності процесу, обрані математичні моделі процесу екстрагування перевірено на адекватність. Встановлено умови найбільш ефективного вилучення цільових компонентів (температурний режим, діаметр частинок сировини тощо) та доведено, що подрібнення зерна та вплив гідродинаміки інтенсифікує процес екстракції. Визначено константи екстрагування, знання яких необхідне для прогнозування та оптимізації процесу екстрагування в умовах виробництва.

Ключові слова: кінетика, екстракція, дифузія, оптимальні умови, *G. imbricatus*.

Вступ

Процеси екстрагування пов'язані з вилученням цільових компонентів з рослинної сировини мають широке застосування в харчовій та фармацевтичній промисловості. Характерною особливістю цих процесів є низький вміст цільового компонента та їх велика тривалість, яка вимагає в деяких випадках декількох діб.

Широке застосування лікарських речовин в харчовій, а особливо в фармацевтичній промисловості на основі біологічно активних речовин (БАР) вимагає розробки нових та удосконалення існуючих, пошуку ефективних шляхів інтенсифікації процесу вилучення цільових компонентів з лікарської рослинної сировини (ЛРС), особливо з біомаси, культивованої в умовах *in vitro*.

Процеси екстрагування цільових компонентів з рослинної сировини складні, оскільки вилучення цільового компонента відбувається з об'єктів клітинної будови.

Складність полягає в тому, що цільовий компонент переміщуючись до поверхні фазового контакту з розчинником повинен подолати низку бар'єрів, а природа рослинної сировини, її структура мало вивчені.

Оскільки цільові компоненти в рослинній сировині можуть бути як в твердому вигляді (стебла, листя), так і в рідкому (олія в насінні), то за аналогією з вилученням цільових компонентів з мінеральної сировини процес екстрагування включає як внутрішнє перенесення речовини до поверхні фазового контакту, так і зовнішнє перенесення речовини від поверхні фазового контакту в основну масу розчину.

Враховуючи, що процеси екстрагування є дифузійними, то в умовах екстрагування цільових компонентів з рослинної сировини клітинної будови, ці процеси слід розглядати як такі, що відбуваються за внутрішнім- і зовнішнім-дифузійним механізмом. Для встановлення механізму та кінетики екстрагування БАР з лікарсь-

кої сировини нами використано методику запропоновану [1], яка базується на рівнянні в умовах вилучення твердої речовини з пористих частинок мінеральної сировини вигляді:

$$\tau = \frac{t}{T} = \frac{1 - 3\varphi_0^2 + 2\varphi_0^3 + \frac{6}{\varepsilon}(1 - \varphi_0) + \frac{2}{Bi}(1 - \varphi_0^3)}{1 + \frac{6}{\varepsilon} + \frac{2}{Bi}}, \quad (1)$$

де t – поточний час екстрагування; T – час повного вилучення; $\varphi_0 = \frac{r_0}{R}$; r_0 – радіус внутрішньої ділянки частинки, в якій міститься цільовий компонент; R – радіус сферичної частинки; $Bi = \frac{K \cdot R}{D_m}$ – критерій Біо; $\varepsilon = \frac{K_r \cdot R}{D_m}$ – кри-

терій хімічної взаємодії; D_m – коефіцієнт стислої дифузії; K_r , K – коефіцієнти хімічної реакції і масовіддачі, відповідно.

При одержанні рівняння (1) прийнято $\Delta C = C_s - C_1$ для умов фізичного розчинення і $\Delta C = C_1$ для умов хімічної взаємодії; $\frac{\Delta C}{\rho_r} \ll 1$;

C_s – концентрація насичення; C_1 – поточна концентрація.

Згідно з рівнянням (1) можна встановити такі механізми процесу екстрагування:

1. Внутрішньо-дифузійний механізм, що відповідає $\varepsilon = \infty$; $Bi = \infty$ і рівняння (1) приводиться до вигляду:

$$\Phi = \frac{t}{T} = 1 - 3\varphi_0^2 + 2\varphi_0^3; \quad (2)$$

2. Механізм хімічної взаємодії при $\varepsilon \ll 1$

$$\frac{t}{T} = 1 - \varphi_0; \quad (3)$$

3. Змішаний дифузійний механізм при $\varepsilon = \infty$, для якого справедливе рівняння вигляду:

$$\frac{t}{T} = \frac{1 - 3\varphi_0^2 + 2\varphi_0^3 + \frac{2}{Bi}(1 - \varphi_0^3)}{1 + \frac{2}{Bi}}; \quad (4)$$

4. Змішаний дифузійно-хімічний механізм, для якого справедливе рівняння (1).

В цьому методі відсутній зовнішньодифузійний механізм, для якого $Bi \ll 1$.

Рівняння (3) справедливе і для умов фізичного розчинення частинки.

Для встановлення механізму даного методу для умов екстрагування БАР з ЛРС клітинної будови слід ідентифікувати результати експериментальних досліджень кінетики з різними формою залежностями (1), (2), (3) і (4) у вигляді функції $\Phi = f(t)$.

Значення безрозмірного радіуса j_0 визначали з рівняння матеріального балансу наступного вигляду:

$$M_0(1 - \varphi_0^3) = WC_1, \quad (5)$$

$$\frac{M_0}{W} = \beta,$$

де M_0 – вміст цільового компонента в пористому матеріалі; W – об'єм екстрагента.

Для встановлення механізму екстрагування БАР з ЛРС клітинної будови, а саме дикорослого виду *G. imbricatus*, необхідна постановка експерименту з встановлення залежності $C = f(t)$ з наступним визначенням $\varphi_0 = f(t)$. Згідно з рівнянням (2), якщо припустити внутрішньодифузійний механізм між величинами $\Phi = 1 - 3\varphi_0^2 + 2\varphi_0^3$ і часом t повинна існувати лінійна залежність $\Phi = f(t)$ [1].

Значення Φ визначається для будь-якого відрізка часу правою частиною рівняння (2), в якому безрозмірний радіус визначається з рівняння матеріального балансу за таким рівнянням:

$$\varphi_0 = \sqrt[3]{(1 - C_1 / \beta)} = f(t). \quad (6)$$

Така залежність, як буде показано в подальшому, дійсно існує, що підтверджує внутрішньомолекулярний механізм. Залежність $\Phi = f(t)$ дає також можливість визначати коефіцієнт стислої дифузії D_m по тангенсу кута нахилу експериментальної залежності:

$$D_m = \text{tg} \alpha \frac{R^2 \cdot \rho}{C_s}.$$

Експериментальна частина

Дослідження кінетики виділення цільових компонентів з *G. imbricatus* здійснювали на установці в апараті з мішалкою та методом настоювання. Попередньо висушену рослину сиро-

вину *G. imbricatus* (листя, трава), розсіювали на окремі фракції на наборі сит у межах 1,0–6,3 мм з одержанням фракцій з середнім діаметром $d_c=2,5; 4$ мм. Що стосується форми частинок, просіяних через сита, то для простоти приймали частинки в виді кулі з середнім розміром d_c . Кожну окрему фракцію *G. imbricatus* масою 50 г засипали в колбу ємністю 1 дм³, куди одночасно завантажували розчинник об'ємом 500 см³ (70% етиловий спирт).

Процес екстрагування виконували в колбі, яка розміщена в термостаті, при постійному перемішуванні і температурі 20, 30 та 40°C та $n=120$ об./хв. Через певні проміжки часу 120, 240, 360, 480, 600 хв відбирали проби об'ємом 50 мл, які після фільтрації аналізували на вміст цільових компонентів в розчині на фотоколориметрі [3].

Відібрану пробу фільтрували через паперовий фільтр під вакуумом, який створювали вакуум насосом. Для збереження балансу розчинника, кожного разу після відбору проби, в реакційну колбу додавали відповідну кількість чистого розчинника. Таким чином, об'єм розчинника залишався постійним, а концентрація цільового компонента в колбі зменшувалася. Тому при розрахунку концентрації цільового компонента вводилися поправки на зміну концентрації.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 надані результати експериментальних досліджень в вигляді залежності поточної концентрації від поточного часу екстракції $C_1=f(t)$. Ця залежність використана в матеріальному балансі для визначення значень безрозмірного радіуса $\varphi_0 \left(\varphi_0 = \frac{r_0}{R} \right)$ і Φ . На рис. 2 показана залежність безрозмірного радіуса від поточного

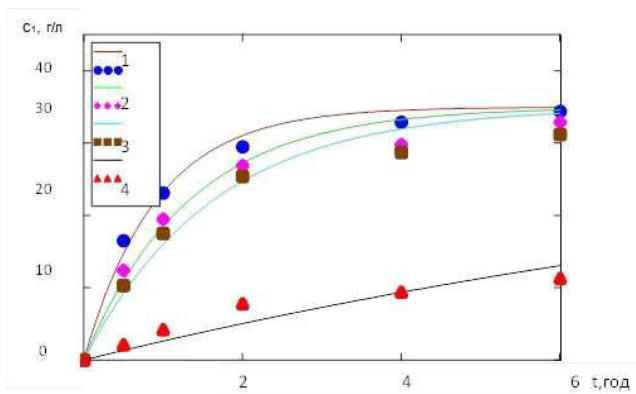


Рис. 1. Залежність поточної концентрації C_1 від поточного часу екстракції при перемішуванні (1,2,3) і для настоювання (4) для $d_c=2,5$ мм

чного часу екстракції $\varphi_0=f(t)$ згідно з рівнянням (2).

Аналіз даних рис. 1 і 2 підтверджує, що залежність $\varphi_0=f(t)$ є прямолінійною, що дає можливість стверджувати наявність внутрішньодифузійного механізму екстрагування.

Як було показано, відповідно до рівняння (1) існує чотири механізми екстрагування. Тому механізм можна також встановити за формою

$$\text{залежностей } \varphi_0 = f\left(\frac{t}{T}\right).$$

Поряд з експериментальним встановленням механізму екстрагування цільових компонентів з *G. imbricatus* здійснювалось дослідження з встановлення рівноваги в процесах сушіння.

Процеси сушіння також мають широке застосування в різних галузях промисловості. На сьогоднішній час відомо багато методів зневоднення різного роду твердих і пастоподібних речовин, але всі вони характеризуються високою енергоємністю. Тому існує потреба в дослідженні процесів сушіння з метою їх оптимізації та інтенсифікації. Відомо, що вільна волога виводиться з матеріалу при контакті з сушильним агентом з відносною вологістю, що менша за 100%. Зв'язана волога виводиться за значно складнішим механізмом – механізмом масопровідності. Цей процес зазвичай протікає за законами внутрішньої дифузії, є доволі складним і його дослідження обов'язково вимагає знання законів рівноваги.

Механізм процесу сушіння значною мірою визначається зв'язком вологи з матеріалом і чим міцніший цей зв'язок, тим важче видалити вологу з матеріалу, тим більш енерговитратним буде цей процес [4].

Як відомо, зв'язок вологи з матеріалом може

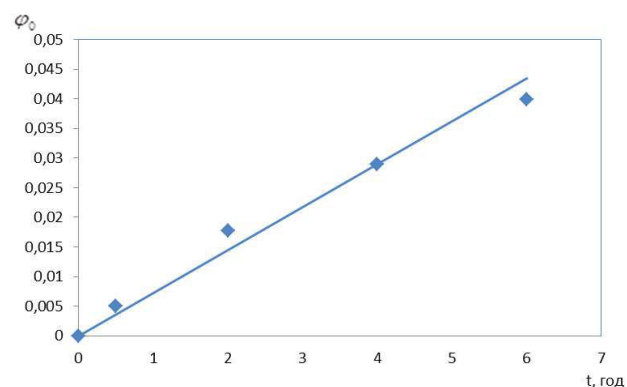


Рис. 2. Залежність безрозмірного радіуса φ_0 від поточного часу екстракції t

бути фізичним, фізико-хімічним, механічним і хімічним, тому зрозуміло, що для вирішення задач, пов'язаних з сушінням, необхідно насамперед встановити механізм та рівноважну залежність процесу $\omega_p = f(\varphi_0)$, де ω_p – рівноважна вологість матеріалу, φ_0 – відносна вологість повітря.

Визначення рівноважної вологості пов'язане з великими труднощами, оскільки досягнення динамічної рівноваги $P_m = P_n$ визначається експериментальним шляхом і триває декілька діб, а в окремих випадках і декілька тижнів. (P_m – парціальний тиск вологи над матеріалом; P_n – парціальний тиск повітря або газу над матеріалом). Встановлення рівноваги здійснюється за сталої температури.

Складність експериментальних досліджень і тривалість досягнення рівноваги в більшості випадків рівноважну вологість визначають на базі вивчення кінетики сушіння з побудовою залежності зміни вологості матеріалу в часі $\omega_p = f(\tau)$. Однак в цьому методі не беруться до уваги параметри сушильного агента: відносна вологість, вологовміст, тепловміст на кінетику процесу і витрату сушильного агента.

Рівноважна вологість визначається за методикою, згідно з якою зрізці вологого матеріалу витримуються в ексікаторах, заповнених сірчаною кислотою різних концентрацій. Кожному значенню концентрації за даної температури відповідає певний парціальний тиск водяної пари, тобто відповідне значення φ_0 .

Висновки

Показано, що процес екстрагування в умовах перемішування протікає більш ефективно, порівняно з настоюванням, що пов'язано з переводом процесу екстрагування з внутрішньодифузійного до зовнішньодифузійного кінетичного режиму.

Використана методика з встановлення механізму екстрагування задовільно узгоджується з експериментальними даними з кінетики процесу – рівняння $\Phi = \frac{t}{T} = 1 - 3\varphi_0^2 + 2\varphi_0^3$.

Досліджена кінетика вилучення цільових компонентів з сировини *G. imbricatus* в умовах різних температур (20, 30, 40°C) та різних розмірів частинок (2,5; 4 мм).

Показано, що зменшення розмірів частинок і підвищення температури сприяє більш ефективному вилученню цільових компонентів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Семенишин Є.М., Стадник Р.В., Троцький В.І. Експериментальне визначення коефіцієнтів внутрішньої дифузії для умов екстрагування рідких та твердих цільових компонентів / Наукові праці ОНАХТ. – 2010. – Вип.37. – Т.1. – С.341.
2. Стадник Р.В., Семенишин Є.М. Визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії при екстрагуванні олії з неподрібненого насіння амаранту гібриду (*Amaranthus hibrydus*) / Наукові праці ОНАХТ. – 2010. – Вип.37. – Т.1. – С.317.
3. Семенишин Є.М., Троцький В.І., Федорчук–Мороз В.І. Математична модель протитечійного екстрагування цільових компонентів з бурякового жому / Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2002. – № 461. – С.211–214.
4. Рівновага, механізм і кінетика процесів екстрагування та сушіння / Є.М. Семенишин, Н.Я. Цюра, Т.І. Рymar, А.С. Крвавич // Наукові праці ОНАХТ. – 2016. – № 80. – С.38–43.

Надійшла до редакції 18.07.2018

KINETICS AND MECHANISM OF THE EXTRACTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM WILD SPECIES *G. IMBRICATUS*

A.S. Kravych, R.T. Konechna, A.O. Mylianych, R.O. Petrina, O.M. Fedoryshyn, O.M. Mykytyuk, Ye.M. Semenishyn, V.M. Atamaniuk, V.P. Novikov

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

In this paper, we studied the mechanism and kinetics of the extraction of target components from the wild species *G. imbricatus*. In order to establish the mechanism of the extraction of biologically active compounds from the medical herb tissues, the proper methodology of the extraction from the porous material was proposed. This methodology is based on the extraction kinetics equation that accounts for possible chemical interaction. Experimental verification of this equation was conducted with the use of an apparatus equipped with the stirring mechanism; it was stated that the experimental findings well correlated with the calculated data. It was shown that the extraction with stirring proceeds more efficiently than the infusion which is related to the transfer from the external diffusion to the internal one. As a result of the study, the rate-determining step and kinetic correlations were established. The mathematical models were checked for their correctness. The conditions were determined (such as temperature and particle size for the starting material) under which the most effective removal of the target compounds is achieved. It was demonstrated that the grinding of seeds and the intensification of hydrodynamic regime accelerated the extraction process. The extraction constants have been determined which are necessary to predict and optimize the extractions under production conditions.

Keywords: kinetics; extraction; diffusion; optimal conditions; *G. imbricatus*.

REFERENCES

1. Semenishyn Ye.M., Stadnyk R.V., Trotskyi V.I. Eksperymental'ne vyznachenn'ya koefitsientiv vnutrishnoi dyfuzii dl'ya umov ekstraguvannya ridkykh ta tverdykh tsil'ovykh komponentiv [Experimental determination of pore diffusion coefficients under the conditions of the extraction of liquid and solid target components]. *Naukovi Pratsi Odeskoyi Natsionalnoyi Akademii Kharchovykh Tekhnologii*, 2010, vol. 1, no. 37, pp. 341. (in Ukrainian).
2. Stadnyk R.V., Semenishyn Ye.M. Vyznachenn'ya koefitsienta vnutrishnoi dyfuzii pry ekstraguvanni olii z nepodribnenogo nasinn'ya amarantu gibrydu (Amaranthus hibrydus) [The determination of pore diffusion coefficient under the conditions of the extraction of oil from unground seeds of *Amaranthus hibrydus*]. *Naukovi Pratsi Odeskoyi Natsionalnoyi Akademii Kharchovykh Tekhnologii*, 2010, vol. 1, no. 37, pp. 317. (in Ukrainian).
3. Semenishyn Ye.M., Trotskyi V.I., Fedorchuk-Moroz V.I. Matematychna model protytechiiinogo ekstraguvann'ya tsilovykh komponentiv z bur'yakovogo zhomu [Mathematical model of countercurrent extraction of target components from beet press]. *Visnyk Natsionalnogo Universytetu «Lvivivska Politehnika». Khimiya, Tekhnologiya Rechovyn ta Yikh Zastosuvannya*, 2002, no. 461, pp. 211-214. (in Ukrainian).
4. Semenishyn Ye.M., Tsiura N.Ia., Rymar T.I., Krvavych A.S. Rivnovaga, mekhanizm i kinetyka protsesiv ekstraguvannya ta sushynnya [Equilibrium, mechanism and kinetics of the processes of extraction and drying]. *Naukovi Pratsi Odeskoyi Natsionalnoyi Akademii Kharchovykh Tekhnologii*, 2016, no. 80, pp. 38-43. (in Ukrainian).