

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗВЛЕКАЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ В ЧАСТИЦАХ СЫРЬЯ НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАГИРОВАНИЯ

Е. В. Иванов

Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия

Приведены результаты исследования влияния однократного и многократного перераспределения биологически активных веществ в частицах растительного сырья на процесс экстрагирования.

### ВВЕДЕНИЕ

Процессы экстрагирования в системе *твёрдое тело — жидкость* широко применяются в химической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности. Для их интенсификации используют аппараты с быстроходной мешалкой, пульсационные, вибрационные, вакуумного кипения, вакуум-осциллирующего кипения, «взрывного» вскипания, с ультразвуковыми и электроразрядными устройствами [1, 3—7]. Однако вне зависимости от того, в каком режиме осуществляется массоперенос в пористых частицах (внутридиффузионном или диффузионно-конвективном), через некоторое время периферийные слои частиц истощаются по извлекаемым (целевым) компонентам (ЦК) и скорость экстрагирования существенно снижается [1, 2, 8]. В этот момент времени ЦК остаются либо в ядрах (центральных областях) частиц (при экстрагировании во внутридиффузионном режиме), либо на значительном расстоянии от транспортных пор (при экстрагировании в диффузионно-конвективном режиме). Дальнейшее увеличение выхода ЦК в извлечение происходит только за счет молекулярной диффузии, и расход энергии на обработку сырья становится неэффективным. Интенсификация процесса на этой стадии возможна за счет перераспределения ЦК в объемах частиц путем их кратковременного отжима или в результате обработки сырья в поле СВЧ [9].

Целью данной работы стало исследование влияния одно- и многократного перераспределения извлекаемых компонентов (биологически активных веществ) в частицах растительного сырья на процесс экстрагирования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Биологически активные вещества (БАВ) экстрагировали из растительного сырья (плоды боярышника, корень солодки, цветки бессмертника и трава зверобоя) 40%-ным (об.) водным раствором

этилового спирта в пульсационном аппарате. Массовое соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:12; амплитуда перепада давления в аппарате — 0.31 МПа; частота пульсаций —  $5\text{ с}^{-1}$ . Полноту выхода БАВ в извлечение контролировали по содержанию в нем суммы флавоноидных соединений (в пересчете на рутин), для чего использовали методы прямой (корень солодки) и дифференциальной (плоды боярышника, трава зверобоя и цветки бессмертника) спектрофотометрии [10, 11]. В момент выхода кинетической кривой на «равновесное плато» растительное сырье извлекали из экстрагента и подвергали механическому воздействию на гидравлическом прессе (~2 МПа) или помещали в СВЧ-печь мощностью 0.8 кВт на 120 с. После обработки сырье возвращали в аппарат и продолжали экстрагирование.

Обработка сырья в поле СВЧ обеспечивало быстрое перераспределение БАВ из глубины частиц к их поверхности за счет уноса БАВ вскипающим экстрагентом. Кроме того, с повышением температуры росла растворимость БАВ и скорость диффузионных процессов. Однократная СВЧ-обработка плодов боярышника (рис. 1а, кривая 3), корня солодки, цветков бессмертника и травы зверобоя в СВЧ-поле после выведения процесса на «кажущееся» равновесие приводила к увеличению выхода флавоноидов из растительного сырья на 10—12 % при его последующем экстрагировании.

При двукратной обработке сырья (рис. 1а, кривая 2) его предварительно полностью пропитывали: выдерживали в течение 30 мин. при остаточном давлении 0.01 МПа и при том же давлении смешивали с экстрагентом. Пропитанное сырье извлекали из экстрагента, обрабатывали в поле СВЧ и переносили в пульсационный аппарат. После выхода кинетической кривой на «равновесное плато» обработку в СВЧ-поле повторяли. Из рис. 1а видно, что при разовом СВЧ-воздействии на плоды боярышника достигаются те же результаты, что и при двукратной обработке сырья в начале и середине процесса.

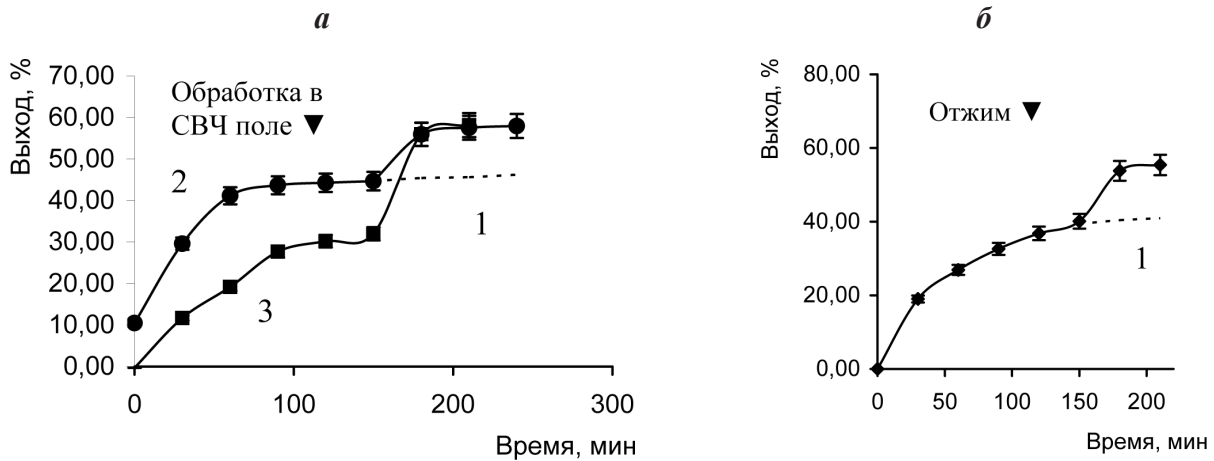


Рис. 1. Интенсификация процесса экстрагирования флавоноидных соединений из плодов боярышника в результате обработки сырья в СВЧ-поле (а) и разового отжима (б). 1 — ход кинетической кривой в случае, когда обработка сырья в СВЧ-поле или его разовый отжим не проводились; 2 — обработка сырья в СВЧ-поле в начале и середине процесса; 3 — обработка сырья в СВЧ-поле в середине процесса

Разовый отжим плодов боярышника приводил к увеличению выхода флавоноидов на 14% (рис. 1б). Такие же результаты были получены и при отжиме корня солодки. Отжим травы зверобоя и цветков бессмертника не вызывал существенного прироста выхода, что можно объяснить особенностями анатомического строения сырья — его низкой способностью к упругой деформации.

### РАСЧЕТ ВЫХОДА ЦК В ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОСЛЕ ДИСКРЕТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СЫРЬЕ

Рассмотрим элементарную модель, учитывающую влияние перераспределения ЦК в пористых частицах, на кинетику экстрагирования. Предположим, что экспериментально найдена зависимость доли неизвлеченных ЦК  $\omega$  от времени  $\tau$ . Соответственно, зависимость выхода ЦК в извлечение имеет вид  $\mu(\tau) = 1 - \omega(\tau)$ . В начальный момент времени  $\tau = 0$  доля неизвлеченных ЦК равна  $\omega_0 = \omega(0) = 1$ , а выход —  $\mu_0 = \mu(0) = 0$ . Обозначим долю не извлеченных из сырья ЦК на завершающем этапе экстрагирования после  $i$ -го дискретного воздействия на сырье (отжимом или обработкой в СВЧ-поле) через  $\omega_i$ , а выход ЦК в извлечение — через  $\mu_i$ . Будем считать, что после каждого дискретного воздействия на сырье ЦК равномерно перераспределяются в объемах пористых частиц и после возвращения сырья в экстрагент процесс как бы начинается «с нуля», с той лишь разницей, что начальное содержание ЦК в сырье равно его содержанию перед последним отжимом или обработкой в СВЧ-поле. Если сырье после дискретного воз-

действия на него не меняет своей пористой структуры, и влиянием концентрации ЦК в частицах и экстрагенте на скорость процесса можно пренебречь, то на завершающей стадии экстрагирования после однократного перераспределения ЦК в частицах имеем:

$$\omega_1 = \omega(\Delta\tau_0) \cdot \omega(\Delta\tau_1),$$

$$\mu_1 = 1 - [1 - \mu(\Delta\tau_0)] \cdot [1 - \mu(\Delta\tau_1)] = 1 - \omega_1,$$

после двух перераспределений:

$$\omega_2 = \omega(\Delta\tau_0) \cdot \omega(\Delta\tau_1) \cdot \omega(\Delta\tau_2),$$

$$\mu_2 = [1 - \mu(\Delta\tau_0)] [1 - \mu(\Delta\tau_1)] [1 - \mu(\Delta\tau_2)] = 1 - \omega_2,$$

после  $n$  перераспределений

$$\omega_n = \omega(\Delta\tau_0) \cdot \omega(\Delta\tau_1) \cdot \dots \cdot \omega(\Delta\tau_{n-1}) \cdot \omega(\Delta\tau_n) =$$

$$= \prod_{i=0}^n \omega(\Delta\tau_i) \quad (1)$$

$$\mu_n = 1 - \omega_n = 1 - \prod_{i=0}^n [1 - \mu(\Delta\tau_i)]. \quad (2)$$

Здесь  $\Delta\tau_0$  — продолжительность экстрагирования до первого перераспределения ЦК в частицах;  $\Delta\tau_i$  — продолжительность экстрагирования после  $i$ -го перераспределения ЦК в частицах;  $\omega(\Delta\tau_i)$  и  $\mu(\Delta\tau_i)$  — значения экспериментально найденных функций  $\omega(\tau)$  и  $\mu(\tau)$  в момент времени  $\tau = \Delta\tau_i$ .

Если промежутки времени между дискретными воздействиями на сырье (продолжительности экстрагирования) одни и те же, равные  $\Delta\tau$ , получаем:

$$\omega_n = \omega^{n+1}(\Delta\tau), \mu_n = 1 - [1 - \mu(\Delta\tau)]^{n+1}. \quad (3)$$

На практике у частиц, в особенности частиц растительного сырья, в процессе экстрагирования изменяется пористая структура. Еще большие

изменения в пористую структуру вносят отжим и обработка в поле СВЧ. Увеличиваются количество пор и их размеры, уменьшается длина пути ЦК из глубины частицы к ее поверхности, и, в конечном итоге, растет скорость экстрагирования. С другой стороны, в процессе экстрагирования возрастает концентрация ЦК во внешнем объеме экстрагента, снижаются движущая сила и скорость процесса. Для учета этих явлений необходимо получать зависимости  $\omega(\Delta\tau_i)$  и  $\mu(\Delta\tau_i)$  после каждого дискретного воздействия на сырье, то есть проводить большой объем экспериментальных работ. Вместе с тем, из-за наличия конкурирующих процессов (повышения и понижения скорости), оценка  $\omega_n$  и  $\mu_n$  по формулам (1) — (3) дает удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными.

### СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЕТНЫХ ДАННЫХ

Проиллюстрируем предложенную модель (1) — (3) примерами экстрагирования БАВ из растительного сырья различной анатомической структуры в аппаратах с интенсивным гидродинамическим режимом. Обработка многочисленных экспериментальных данных показала, что начиная с некоторого момента времени они хорошо аппроксимируются соотношениями [12, 13]:

$$\mu = a \ln(gx_1^s x_2^k x_3^l \dots \cdot \tau), \quad (4)$$

где  $a, g, s, k, l$  — эмпирические коэффициенты;  $x_1, x_2, x_3, \dots$  — переменные, влияющие на интенсивность диффузионно-конвективного массопереноса в пористых частицах.

Далее для описания зависимости  $\mu(\tau)$  используются формулы типа (4).

Экспериментальные данные по кинетике экстрагирования флавоноидных соединений (в пересчете на рутин) из неизмельченных плодов боярышника 40%-ным водным раствором этилового спирта при температуре 70 °С и  $0.035 \leq Av \leq 0.105$  в аппарате вакуум-осциллирующего кипения хорошо аппроксимируются формулой:

$$\mu(\tau) = 0.205 \ln(9.38 \cdot 10^{-3} \sqrt{Av\tau}), \quad (5)$$

где  $\mu$  — выход целевого компонента в извлечение, доли единицы;  $A$  — амплитуда колебания жидкости в экстракторе, м;  $v$  — частота вскипания (колебания) жидкости,  $c^{-1}$ ;  $\tau$  — время, с.

Для  $Av = 0.105$  через 120 минут от начала процесса экстрагирования без дискретного перераспределения БАВ в сырье выход флавоноидных со-

единений в соответствии с (5) составляет 0.63. В случае однократного перераспределения БАВ в сырье через 60 минут от начала экстрагирования при общей продолжительности процесса 120 минут ( $\Delta\tau = 60$  мин) выход в извлечение по формуле (3) с учетом (5) может составить  $\mu_2 = 1 - [1 - \mu(\Delta\tau)]^2 = 0.74$ . Экспериментальное значение  $\mu_2$  при однократной обработке плодов боярышника в СВЧ-поле ( $\Delta\tau = 60$  мин) через 120 минут экстрагирования составило 0.7. После трехкратного перераспределения ЦК в сырье ( $\Delta\tau = 30$  мин) прогнозируемый выход флавоноидов составляет  $\mu_4 = 0.82$ , экспериментальный — 0.78.

В аппарате вакуумного кипения при температуре экстрагента около 70 °С (68.4 ÷ 72.5 °С), давлении 62 кПа и температурных напорах (разности между температурой обогреваемой стенки и температурой суспензии)  $\Delta t = 15.8$  — 29.7 °С кинетику экстрагирования флавоноидных соединений из плодов боярышника достаточно точно описывает соотношение:

$$\mu(\tau) = 0.187 \ln(3.33 \cdot 10^{-4} \Delta t \tau). \quad (6)$$

После экстрагирования при температурном напоре  $\Delta t = 15.8$  °С в течение 120 мин. без перераспределения ЦК в сырье выход флавоноидов в соответствии с (6) составляет 0.68. После однократного отжима ( $\Delta\tau = 60$  мин) при суммарной продолжительности процесса в течение 120 мин. прогнозируемый выход равен 0.8, экспериментальный — 0.83. Трехкратный отжим ( $\Delta\tau = 30$  мин) увеличивает прогнозируемый выход до 0.89, экспериментальный — до 0.87.

Наиболее часто в процессах экстрагирования используются емкостные аппараты с мешалкой. Экспериментальные данные по кинетике экстрагирования белков 0.11М боратным буфером с рН = 9.0 из измельченных (размеры частиц 1 ÷ 5 мм) плодовых тел гриба *Lactarius rufus* Fr в емкостном аппарате с быстроходной мешалкой ( $n_{mix} = 25$ —58.3  $c^{-1}$ ) аппроксимируются соотношением:

$$\mu(\tau) = 0.0867 \ln(5.94 \cdot 10^{-4} n_{mix} \tau), \quad (7)$$

где  $n_{mix}$  — частота вращения мешалки,  $c^{-1}$ .

После экстрагирования в течение 120 мин. при  $n_{mix} = 41.7$   $c^{-1}$  без дискретного перераспределения белков в сырье их выход в извлечение составил 0.45. После однократного отжима прогнозируемый выход равен 0.89, реальный — 0.83.

Таким образом, применение одно- и многократного перераспределения биологически активных веществ в частицах растительного сырья позволяет значительно увеличить их выход в извлечение. При

однократном перераспределении — на 7—14% (в некоторых случаях — на 35—40%), при трехкратном перераспределении — на 15—19%. Предложенный метод расчета позволяет достаточно точно прогнозировать увеличение выхода в извлечение в зависимости от способа дискретной обработки сырья.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твердое тело — жидкость) / Г.А. Аксельруд, В.М. Лысянский. — Л.: Химия, 1974. — 256 с.
2. Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию / Г.А. Аксельруд, М.А. Альтшулер. — М.: Химия, 1983. — 264 с.
3. Долинский А.А. // Инженерно-физический журнал. — 1996. — Т. 69. — №6. — С. 35—43.
4. Долинский А.А., Иваницкий Г.К. // Промышленная теплотехника. — 1997. — Т. 19. — № 4 — 5. — С. 13—25.
5. Систер Р.Г., Мартынов Ю.В. Принципы повышения эффективности теплообменных процессов / Р.Г. Систер, Ю.В. Мартынов. — Калуга : Изд-во Бочкаревой Н., 1998. — 507 с.
6. Хитерхеев С.К., Хитерхеева Н.С. Кавитационные теплообменные аппараты / С.К. Хитерхеев, Н.С. Хитерхеева. — Улан-Удэ : Изд-во ВСГТУ, 1999. — 141 с.
7. Молчанов Г.И. Интенсивная обработка лекарственного сырья / Г.И. Молчанов. — М.: Медицина, 1981. — 208 с.
8. Иванов Е.В., Бабенко Ю.И. // Журнал прикладной химии. — 2005. — Т. 78. — № 9. — С. 1487—1492.
9. Швырев М.В., Иванов Е.В., Минина С.А. // Материалы международной научно-практической конференции, посвященной 85-летию академии. — СПб.: Изд-во СПХФА, 2004. — С. 214—217.
10. Государственная Фармакопея РФ. — Изд. XI. — Вып. 1, 2.
11. ФС 42-2425-86. Ликвиритон.
12. Иванов Е.В. // Состояние и перспективы подготовки специалистов для фармацевтической отрасли : Материалы научно-методической конференции. Санкт-Петербург, 20 февраля 2004 г. — СПб.: Изд-во СПХФА, 2004. — С. 65—68.
13. Иванов Е.В., Мясников В.Ю., Швырев М.В. // Химическая промышленность. — 2004. — Т. 81. — №7. — С. 358—363.