

від якості пального. За рахунок електронного регулювання кута запалювання двигуна досягається зменшення токсичності газів.

1. *Справочник по газоснабжению и использованию газа.* – Л., 1990. 2. *Fenimore C.P. Formation of nitric oxide from elemental nitrogen in ethylene flames.* – *Combustion and flame*, 1972. – Vol. 19 – P. 289–296. 3. *Хачинян Н.С., Морозов В.А., Лукашин В.Н. Двигатели внутреннего сгорания.* – М., 1985. 4. *Звонов В.А., Занграев Л.С. Камера сгорания малотоксичного дизеля.* – М., 1976.

УДК 615.012.014

В.В. Дячок

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

ДИФУЗІЙНА РІВНОВАГА ПРИ ЕКСТРАГУВАННІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

© Дячок В.В., 2006

Вивчено умови досягнення рівноваги при екстрагуванні рослинної сировини з врахуванням її внутрішньої будови – клітинного і міжклітинного середовища, хімічної будови біологічно активних сполук, які вилучаються, та природи екстрагенту.

Equilibrium of biological-active-compounds extraction from the plants materials has been investigated, also it was taken into consideration inside structure – cells or intercellular area, chemical structure and nature extracting agent/

Постановка проблеми. Рослинна сировина містить комплекс різноманітних за хімічною будовою та фізіологічною дією біологічно-активних речовин (БАР) у збалансованому та гармонійному поєднанні, що уможливило оптимально впливати на усі сторони життєдіяльності людини, під час їх застосування в харчовій, хіміко-фармацевтичній, косметико-парфумерній, хімічній галузях промисловості. Продукти екстрагування часто виступають напівпродуктами, а інколи і кінцевими продуктами виробництва у вищевказаних галузях промисловості. Це означає, що проблеми екстракції із твердих матеріалів і надалі залишатимуться актуальними. Крім того, виробництво БАР в такий спосіб не спричиняє негативного впливу на довкілля, а технології їх одержання можна вважати екологічно безпечними.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В літературі міститься багато матеріалів, що вивчають кінетику перебігу екстракційного процесу, математичне моделювання закономірностей процесу екстрагування і мало приділено уваги вивченню умов досягнення рівноваги.

Мета роботи – спроба систематизувати експериментальний матеріал з вивчення умов досягнення рівноваги при екстрагуванні рослинної сировини у найзагальніші математичні залежності, враховуючи внутрішню структуру різних морфологічних органів, хімічну будову БАР, які вилучаються, і природу екстрагенту.

Умови рівноваги вивчали в апараті з мішалкою. Для цього в колбу завантажували подрібнену рослинну сировину, заливали екстрагент, і під час перемішування витримували до досягнення рівноваги. Час досягнення рівноваги визначали експериментально. Після досягнення рівноваги екстракт фільтрували через сухий фільтр. Фільтрат підлягав аналізу та ідентифікації продуктів екстрагування. Залишену на фільтрі рослинну сировину підсушували фільтрувальним папером, зважували і за приростом маси визначали масу утриманого екстракту. За допомогою аерометра визначали густину злитого екстракту. За відомими значеннями маси та густини визначали об'єм утриманого екстракту – V , за відомою формулою – $V = m/\rho$, де m – маса утриманого екстракту; ρ – густина екстракту.

Швидкість переходу цільових речовин із твердої фази в екстрагент визначатиметься передусім швидкістю проникнення екстрагенту в тверду фазу, швидкістю дифузії цільової речовини у об'ємі частинки твердої фази до поверхні розподілу фаз і швидкістю переходу цільової речовини з поверхні твердої фази в основний об'єм екстрагенту. Перехід цільової речовини з твердої фази у рідку відбувається лише до досягнення стану рівноваги між фазами, яка розглядається як кінцевий стан екстракційного процесу. У стані рівноваги швидкості переходу цільової речовини з твердої фази у рідку, і навпаки, є рівні, а будь-якій концентрації цієї ж речовини в одній фазі відповідає рівноважна концентрація в іншій. Умови рівноваги між фазами характеризуються рівністю хімічних потенціалів за постійної температури і тиску. Розрахунок хімічного потенціалу для твердої фази – досить складне завдання, тому дифузійну рівновагу визначали експериментально.

У табл. 1 наведено результати експериментальних досліджень вивчення стану рівноваги при екстрагуванні сухих подрібнених плодів калини, шипшини, горобини. Як екстрагент використовували хлороформ. Хлороформ відноситься до неполярних розчинників, тому продуктами екстрагування є переважно нейтральні ліпіди. Фракційний склад продуктів екстрагування ідентифікували методом тонкошарової хроматографії на пластині силікагелю “Н” фірми МЕРК з шаром завтовшки 0,3 мм. Як рухома фаза (елюент) використовували систему розчинників: петролейний ефір – діетиловий ефір – оцтова кислота (60-20-1). Проявляли парами йоду. В результаті хроматографічної ідентифікації за R_f фактором виявлено такий склад нейтральних ліпідів: тригліцериди, гліколіпіди, естери стеринів, вільні жирні кислоти і незначна кількість фосфоліпідів, які залишилися на старті.

За умов рівноваги концентрації цільових речовин в екстракті, що заповнює внутрішнє середовище твердої фази – C_p , відповідає певна рівноважна концентрація цих речовин в основному об'ємі екстракту – C_{Ip} . Величина рівноважної концентрації – C_{Ip} визначатиметься початковим вмістом цільових речовин в рослинній сировині – C_o , а також і внутрішньою будовою твердої частинки рослинної сировини. Для кожного виду рослинної сировини рівноважну концентрацію цільових речовин в екстракті – C_{Ip} можна зв'язати з концентрацією цих же речовин у твердій фазі таким рівнянням:

$$M C_o = W C_{Ip}, \quad (1)$$

де M – маса рослинної сировини, кг; C_o – початкова концентрація цільових речовин в рослинній сировині, кг/кг; W – об'єм екстрагенту, м³; C_{Ip} – рівноважна концентрація цільових речовин в екстракті, кг/м³.

Рівняння (1) можна переписати і у такому вигляді:

$$C_o = C_{Ip} \beta = const, \quad (2)$$

де $\beta = M/W$, оскільки початкова концентрація цільових речовин у рослинній сировині є постійною, то за зміни співвідношення фаз β тверде тіло – рідина повинна пропорційно змінюватися концентрація екстракту C_{Ip} за умови лінійної рівноважної залежності.

У найзагальнішому вигляді внутрішня будова твердих тіл рослинного походження включає наявність двох середовищ: клітинного і міжклітинного. Поняття міжклітинне середовище включає також пори, капіляри, вмістилища. Досить важко є визначити окремо об'єм клітинного і міжклітинного середовища, а тому при аналізі рівноважних станів оперуватимемо єдиним об'ємом внутрішнього середовища – V , абсолютна величина якого дорівнює об'єму утриманого екстракту. У зв'язку з цим, рівняння (1) слід уточнити:

$$M C_o = V C_p + (W-V) C_{Ip}, \quad (3)$$

де V – об'єм екстрагенту, що міститься в клітинному та міжклітинному (внутрішньому) середовищі, м³; C_p – рівноважна концентрація цільових речовин в екстракті, що міститься у (внутрішньому) клітинному і міжклітинному середовищі, кг/м³.

За умови $C_p = C_{Ip}$ концентрація цільових речовин в екстракті, що знаходиться в клітинному і міжклітинному середовищі твердої фази рослинної сировини C_p , дорівнює концентрації цих самих речовин в основній масі екстракту C_{Ip} , а на графіку залежності $C_{Ip}/\beta = f(C_{Ip})$ є пряма лінія; рівняння (3) трансформується у рівняння (1).

Аналізуючи отримані експериментальні дані дослідження умов рівноваги при екстрагуванні плодів калини, шипшини, горобини хлороформом (табл. 1), слід зазначити, що залежність $C_p=f(C_{Ip})$ має дійсно лінійний характер, оскільки величина відношення C_{Ip}/β є сталою (табл.1).

Ступінь екстрагування C_p/C_o вищенаведених видів плодів за умов рівноваги може бути описаний таким узагальненим математичним рівнянням:

$$C_p/C_o = 0,068 \beta.$$

За цією методологією були отримані експериментальні дані та розрахункові величини з метою отримання узагальнених рівнянь рівноваги при екстрагуванні БАР з інших анатомо-морфологічних органів рослинної сировини. Так, при екстрагуванні коренів і кореневищ ехінацеї, елеутерококу 70 % водно-спиртовим екстрагентом рівняння рівноваги має вигляд

$$C_p/C_o = 0,121\beta;$$

коренів і кореневищ валер'яни

$$C_p/C_o = 0,160 \beta;$$

квітів ромашки, календули, цмину

$$C_p/C_o = 0,300 \beta;$$

трави звіробою, материнки, чебрецю

$$C_p/C_o = 0,280 \beta.$$

Користуючись цими рівняннями, завжди можна розрахувати за відомим значенням початкової концентрації цільової речовини в сировині C_o необхідне співвідношення фаз – β для досягнення бажаного значення виснаження сировини ($100 - (C_p/C_o)$), або іншими словами – спрогнозувати перебіг технологічного процесу одержання цільового продукту залежно від поставленого завдання.

Таблиця 1

Експериментальні дані та розрахункові величини, одержані під час дослідження умов рівноваги рослинної сировини

β , кг/м ³	C_{Ip} , кг/м ³	C_{Ip}/β	C_o , кг/кг	C_p , кг/кг	C_p/C_o , %	$100-(C_p/C_o)$, %	$V \cdot 10^{-2}$, м ³
Плоди калини							
500	90,70	0,181	0,18	0,061	34,0	64,0	6.8
250	45,35	0,181	0,18	0,031	17,0	83,0	6.8
166	30,20	0,182	0,18	0,020	11,3	88,7	6.8
125	22,67	0,181	0,18	0,015	8,5	91,5	6.8
100	18,10	0,181	0,18	0,012	6,8	93,2	6.8
50	9,00	0,180	0,18	0,006	3,4	96,6	6.8
Плоди шипшини							
500	15,0	0,03	0,03	0,0099	33,3	62,7	6.6
250	7,50	0,03	0,03	0,0049	16,3	83,7	6.6
166	5,00	0,03	0,03	0,0033	11,0	89,0	6.6
125	3,80	0,03	0,03	0,0025	8,3	91,7	6.6
100	3,00	0,03	0,03	0,0019	6,3	93,7	6.6
50	1,50	0,03	0,03	0,0100	3,3	96,7	6.6
Плоди горобини							
500	30,0	0,06	0,06	0,021	35,0	65,0	7.0
250	15,00	0,06	0,06	0,011	17,5	82,5	7.0
166	5,00	0,06	0,06	0,007	11,6	88,4	7.0
125	7,50	0,06	0,06	0,005	8,7	91,3	7.0
100	6,00	0,06	0,06	0,004	7,0	93,0	7.0
50	3,00	0,06	0,06	0,002	3,3	96,7	7.0

Дещо інші результати отримано при екстрагуванні полярних ліпідів (фосфоліпідів) із насіння льону, вівса та бобів сої етанолом (табл. 2). Етанол як полярний розчинник має свої переваги і недоліки. З одного боку, етанол сприяє розриву водневих зв'язків фосфоліпідів з молекулами білків в рослинній сировині, тим самим сприяючи повнішому і швидшому їх вилученню, крім того, він дезактивує більшість ферментів, які в активній формі обумовлюють гідроліз фосфоліпідів в екстракті [7]. Проте, з другого, – етанол як полярний розчинник має здатність до утворення асоціатів молекул фосфоліпідів з молекулами етанолу за рахунок утворення водневих зв'язків, тим самим створюючи додатковий дифузійний опір під час перебігу екстракційного процесу через значні об'ємні розміри. Для точнішого контролю вмісту фосфоліпідів в екстракті їх концентрацію визначали не за кількістю екстрактивних речовин, а методом спектрофотометричного аналізу ліпідного фосфору після попередньої мінералізації продуктів екстрагування з подальшим утворенням молібденової сині в присутності розчину молібдату натрію. Ідентифікацію продуктів екстрагування проводили двовимірною тонкошаровою хроматографією на пластинах силікагелю “Н” фірми МЕРК з шаром завтовшки 0,3 мм. Хроматографію здійснювали в системах: 1-й напрям – хлороформ-метанол-25 % розчин аміаку /65-25-2/; 2-й напрям – хлороформ-метанол-оцтова кислота-вода /65-15-10-3/. Проявляли парами йоду. В складі екстракту виявлені такі фосфоліпіди: фосфатидилхолін, лізофосфатидилхолін, фосфатидилінозитол, фосфатидилсерин, фосфатидилетаноамін, фосфатидилгліцерол, фосфатидні кислоти, лізофосфатидилетаноамін і незначна кількість нейтральних ліпідів. Експериментальні дані та розрахункові величини умов рівноваги при екстрагуванні фосфоліпідів із бобів сої, насіння льону та вівса наведено в табл. 2.

Аналіз отриманих результатів екстрагування фосфоліпідів свідчить про нерівність концентрацій $C_p \neq C_{Ip}$, або іншими словами, за досягнення рівноваги концентрація цільових речовин в екстракті, що знаходиться в клітинному і міжклітинному середовищі твердої фази рослинної сировини C_p , не дорівнює концентрації цих самих речовин в основній масі екстракту C_{Ip} . Відношення C_{Ip}/β не є сталою величиною, воно зменшується із зростанням β (табл. 2), тому рівняння (3) підлягає уточненню згідно з експериментальними даними:

$$C_p = C_{Ip} + (1/\eta)(C_o - (C_{Ip}/\beta)), \quad (4)$$

де $\eta = V/M$. Оскільки $(1/\eta)(C_o - (C_{Ip}/\beta)) > 0$, то очевидно, що $C_p > C_{Ip}$ (табл. 2).

Отже, рівняння (4) вдало адаптоване до особливостей перебігу цього екстракційного процесу.

Це явище пояснюється тим, що молекули фосфоліпідів мають дифільну будову, тобто одночасно поєднують полярну і неполярну частини в одній сполуці. У присутності полярних молекул етилового спирту фосфоліпіди здатні до утворення з ними асоціатів, зв'язаних водневими зв'язками. Утворені асоціати внаслідок великих об'ємних розмірів не можуть легко проникати через пори мембран і капіляри частинок твердої фази рослинної сировини, а відтак виходити за межі частинок твердої фази, тим і зумовлено в умовах рівноваги дещо вище значення концентрації фосфоліпідів в екстракті, який знаходиться у внутрішньому середовищі рослинної сировини.

Аналогічна картина спостерігається, коли процес екстрагування ускладнюється адсорбцією. Причому адсорбція, яка зумовлена не стільки силами Ван-дер-Ваальса, скільки силами електростатичної взаємодії різнойменно заряджених частинок. Типове явище спостерігається при екстрагуванні алкалоїдів чи амінокислот із органічної сировини [6].

Ця ж особливість має місце при екстрагуванні свіжої рослинної сировини. На шляху дифузії біологічно-активних речовин є жива клітинна стінка (мембрана), фізіологічний стан якої залежить від багатьох чинників. Одним із них є стан протоплазми, який накладає відбиток на пристінний шар мембрани, роблячи її напівпроникною. Екстрагент легко проникає у внутрішній об'єм клітини (осмос), а зворотний процес дифузії (плазмоліз) продуктів розчинення цільових речовин є затруднений.

**Експериментальні дані та розрахункові величини,
одержані під час дослідження умов рівноваги рослинної сировини**

β , кг/м ³	C_{1p} , кг/м ³	C_{1p}/β 10 ⁴	C_o , кг/кг	C_p , кг/м ³	C_p , кг/кг	C_p/C_o , %	$100-(C_p/C_o)$, %
Боби сої							
300	0,0930	3,10	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,126	0,061	22,0	78,0
200	0,0630	3,15	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,119	0,031	20,5	79,5
166	0,0530	3,19	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,113	0,020	19,5	80,5
100	0,0330	3,30	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,097	0,015	16,6	83,4
50	0,0169	3,40	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,082	0,012	14,1	85,9
20	0,0070	3,50	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,067	0,060	11,5	88,5
Насіння вівса							
300	0,0315	1,05	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,049	$0,34 \cdot 10^{-4}$	29,0	71,0
200	0,0212	1,06	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,037	$0,26 \cdot 10^{-4}$	22,2	77,8
166	0,0178	1,07	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,032	$0,22 \cdot 10^{-4}$	19,0	81,0
100	0,0108	1,08	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,024	$0,16 \cdot 10^{-4}$	13,7	86,3
50	0,0054	1,09	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,017	$0,12 \cdot 10^{-4}$	10,3	89,7
20	0,0024	1,17	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,024	$0,02 \cdot 10^{-4}$	8,7	97,3
Насіння льону							
300	0,0740	2,40	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,193	$1,29 \cdot 10^{-4}$	40,4	59,6
200	0,0500	2,50	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,154	$1,03 \cdot 10^{-4}$	32,3	67,7
166	0,0420	2,53	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,142	$0,95 \cdot 10^{-4}$	30,0	70,0
100	0,0260	2,60	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,115	$0,77 \cdot 10^{-4}$	24,2	75,8
50	0,0133	2,66	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,094	$0,63 \cdot 10^{-4}$	19,6	80,4
20	0,0055	2,75	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,073	$0,49 \cdot 10^{-4}$	15,3	84,7

Висновки. Дані поданого матеріалу свідчать про те, що на умови досягнення рівноваги істотний вплив має внутрішня структура твердих тіл рослинної сировини, хімічна будова молекул БАР, а також природа екстрагенту. Так, при екстрагуванні неполярних (нейтральних) ліпідів неполярними екстрагентами рівноважна залежність має лінійний характер. Аналогічна картина спостерігається при екстрагуванні поліфенольних сполук водно-спиртовим екстрагентом. Різні значення коефіцієнта пропорційності при екстрагуванні однієї групи хімічних сполук (поліфенолів) свідчить про різну внутрішню анатомічну будову квітів, трави, коренів і кореневищ і її вплив на рівновагу при екстрагуванні. І, нарешті, роль екстрагенту яскраво продемонстрована при екстрагуванні фосфоліпідів із насіння льону, вівса та бобів сої.

1. Аксельруд Г.А., Дячок В.В. // *Фармац. журн.* – 1994. – № 4. – С. 49–50. 2. Дячок В.В. // *Фармац. журн.* – 1998. – № 3. – С. 69–72. 3. Дячок В.В. // *Фармац. журн.* – 1997. – № 1. – С. 93–95. 4. Дячок В., Грошовий Т. та ін. // *Харчова промисловість.* – 1999. – № 9. – С. 21. 6. Шостенко Ю.В. та ін. // *Фармац. журн.* – 1975. – № 6. – С. 58–62. 7. Степанов А.Е., Краснопольский Ю.М. *Физиологически активные липиды.* – М., 1991.