

**МОДЕЛЮВАННЯ КОМБІНОВАНИХ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ.
ОПТИМІЗАЦІЯ ОБЛАДНАННЯ ТА СИСТЕМ**

УДК 542.61:66.061.4

**РОЗРОБЛЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ
ОДЕРЖАННЯ ФІЗІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ СПОЛУК МЕТОДОМ
ЕКСТРАГУВАННЯ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ
DEVELOPMENT OF ECOLOGICALLY SAFE TECHNOLOGY OF
PHYSIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES PRODUCTION BY VEGETABLE
MATERIAL EXTRACTION METHOD**

¹Дячок В.В., д-р. техн. наук, професор, ²Запорожець Ю.В., канд. техн. наук, доцент,

¹Гуглич С.І., канд. техн. наук, доцент

¹Національний університет "Львівська Політехніка", м. Львів

²Національний університет харчових технологій, м. Київ

¹Diachok V.V., ²Zaporozhets Yu.V., ¹Huhlych S.I.

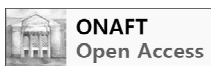
¹National University "Lviv Polytechnic"

²National University of Food Technologies, Kiev, Ukraine

Copyright © 2016 by author and the journal "Scientific Works".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Екстрагування фізіологічно-активних сполук із рослинної сировини є важливим технологічним процесом цілого ряду галузей промисловості. Ефективність процесу екстрагування із рослинної сировини залежить перш за все від розчинності і швидкості переходу цільових речовин із однієї фази в другу. Раціональний підхід повинен забезпечувати сприятливі умови для переходу в екстрагент потрібних речовин, а супутні домішки залишатимуться в твердій фазі.

Недостатньо матеріалів присвячених вивченню селективного підбору екстрагенту для вилучення одного із важливого представника цього класу сполук - ізовалеріанової кислоти спонукало до проведення досліджень викладених в цій роботі. Ізовалеріанова кислота міститься в різних видах рослинної сировини і різних анатомо-морфологічних органів (листя, плодів, коренів з кореневищами...). Проте найбільша кількість її міститься в коренях з кореневищами валер'яни.

Метою роботи є підбір екстрагенту для селективного вилучення ізовалеріанової кислоти із коренів та кореневищ валеріани і одержання її з використанням йонного обміну.

Представлені результати експериментальних досліджень вивчення умов досягнення рівноваги при екстрагуванні коренів з кореневищами валеріани. Показано вплив хімічної будови екстрагованих речовин зокрема ізовалеріанової кислоти та природи екстрагенту на умови досягнення рівноваги. Так в процесі екстрагування коренів та кореневищ валер'яни 70% спиртом етиловим, отримуємо традиційний випадок перебігу екстракційного процесу, тобто пряму лінію рівноваги виду: $C_p = C_{1p}$. У випадку використання в ролі екстрагенту води знесоленої, результати говорять про нетрадиційний випадок, який ускладнюється особливостями розчинності ізовалеріанової кислоти, а відтак умовами досягнення рівноваги. Для виділення ізовалеріанової кислоти із екстракту біологічно-активних сполук досліджено можливість застосування йонного обміну. Запроектовано технологічну схему одержання ізовалеріанової кислоти методом екстрагування рослинної сировини з подальшим застосуванням іонообмінних технологій.

The extraction of physiologically active compounds from plant materials is an important technical process of a number of industrial sectors. The efficiency of the extraction process from the plant material depends primarily on the solubility and a transition speed of the target substances from one phase to another. A rational approach should provide favorable conditions for passing of necessary substances to the extractant, and related compounds shall remain in the solid phase.

There is a deficiency of materials devoted to investigation of selective compilation of extractant for further extraction of one of the important representative of this structural class, namely isovaleric acid, which induced to conduction of researches outlined in this study. Isovaleric acid is found in various types of plant raw material and in various anatomical and morphological organs (leaves, fruits, roots with rootstocks...). However, the largest amount of it is contained in roots and rootstocks of valerian.

МОДЕЛЮВАННЯ КОМБІНОВАНИХ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ. ОПТИМІЗАЦІЯ ОБЛАДНАННЯ ТА СИСТЕМ

The aim of the study is a selection of extractant for selective removal of isovaleric acid from the roots and rootstocks of valerian, and its synthesis by using the ion exchange.

Hereby, the results of experimental researches for studying the conditions of balance achievement when extracting roots and rootstocks of valerian are provided. Influence of the extracted substances chemical structure, in particular isovaleric acid and a nature of the extractant, into conditions of the balance achievement is shown. Thus, in the process of extraction of valerian roots and rootstocks by 70% ethyl hydroxide, we receive a traditional case of the extraction process flow, i.e. straight balance line of the type: $C_p = C_{lp}$. Provided that demineralized water is used as an extractant, the results witness about non-traditional case, that is complicated by isovaleric acid solubility properties, thus by the conditions of the balance achievement. Possibility for utilization of ion exchange is investigated in order to select isovaleric acid from extract of biologically active compounds. Technological scheme for obtaining of isovaleric acid by extracting the plant raw material with further application of ion-exchange technologies is designed.

Ключові слова: екстракція, рівновага, міжклітинний об'єм, йонний обмін.

Keywords: extraction, equilibrium, intercellular volume, ionic exchange.

Формулювання проблеми. Екстрагування біологічно-активних сполук із рослинної сировини є важливим технологічним процесом, підвищення ефективності якого впливає на техніко-економічні показники виробництва цілого ряду галузей промисловості. Збільшити кількість цільових речовин в результаті екстрагування, а також покращити їх якість - можна шляхом вдосконалення самого процесу. Ефективність процесу екстрагування із рослинної сировини залежить перш за все від розчинності і швидкості переходу цільових речовин із однієї фази в другу. Розчинність можна змінювати шляхом підбору екстрагенту або суміші їх в певній пропорції. Такий підхід повинен забезпечувати сприятливі умови переходу в екстрагент потрібних речовин, а супутні домішки залишатимуться в твердій фазі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій показав, що в літературі мало міститься матеріалів присвячених вивченню селективного підбору екстрагенту для вилучення ізовалеріанової кислоти із рослинної сировини різних анатомо-морфологічних органів (листя, плодів, коренів з кореневищами...).

Метою роботи є підбір екстрагенту для селективного вилучення ізовалеріанової кислоти із коренів та кореневищ валеріани і одержання її із використанням йонного обміну.

Теоретична частина. Згідно аналізу літературних джерел ізовалеріанова кислота міститься у коренях з кореневищами валеріани, шишках хмелю, плодах калини, тощо [2,3]. Проте найбільше значення концентрації її у коренях з кореневищами валеріани лікарської. Це дає підставу стверджувати, що саме валеріана лікарська є основним джерелом цієї аліфатичної кислоти. Ізовалеріанова кислота найбільше використовується у хіміко-фармацевтичній промисловості для отримання ліків седативної дії, а складні ефіри цієї кислоти володіють фруктовими запахами і застосовуються, як ароматизатори в харчовій і парфумерній промисловості. Дещо нижче значення концентрації ізовалеріанової кислоти спостерігається у шишках хмелю та плодах калини. Тому для подальших досліджень було обрано корені з кореневищами валеріани.

Швидкість переходу цільових речовин із твердої фази в екстрагент визначатиметься в основному швидкістю проникнення екстрагенту у внутрішній об'єм клітини твердого тіла, швидкістю дифузії цільової речовини у об'ємі частинки твердої тіла до поверхні розподілу фаз долаючи опір клітинної оболонки та міжклітинного середовища і нарешті швидкістю переходу цільової речовини з поверхні твердого тіла в основний об'єм екстрагенту. Цей складний механізм масопереносу (транспорту цільової речовини із місця локалізації її в рослинній сировині в основний об'єм екстрагенту) відбувається до досягнення стану умовної рівноваги між фазами, яка розглядається, як кінцевий етап екстракційного процесу. У стані рівноваги швидкість 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 при постійній температурі і тиску. Розрахунок хімічного потенціалу для твердої фази досить складне та дискусійне завдання, тому стан дифузійну рівновагу визначали експериментально.

Експериментальна частина. Динаміка екстрагування ізовалеріанової кислоти із коренів та кореневищ валеріани вивчали в апараті з періодичним перемішуванням для забезпечення внутрішньо- дифузійного механізму процесу. В кінетичному аспекті такого виду екстрагування, найбільш сприятлива ситуація є в початковий період часу, коли різниця концентрацій в різних фазах досягає максимального значення. В результаті перебігу екстракційного процесу, досягається рівномірне розподілення твердої фази по всьому об'єму апарату. Концентраційне поле на поверхні частинки твердої фази – весь час змінюється, а екстрагент безперервно збільшує свою концентрацію. Збільшення концентрації екстрагенту триває до настання умов рівноваги. За умов рівноваги концентрація цільових речовин в екстракті, що заповнює внутрішній об'єм твердої фази – C_p відповідає певна рівноважна концентрація цих речовин в основному об'ємі екстракту – C_{lp} . Величина рівноважної концентрації - C_{lp} визначатиметься початковим вмістом цільових речовин в рослинній сировині – C_o , а також і внутрішньою анатомічною будовою твердої частинки рослинної сировини.

МОДЕЛЮВАННЯ КОМБІНОВАНИХ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ. ОПТИМІЗАЦІЯ ОБЛАДНАННЯ ТА СИСТЕМ

В найбільш загальному 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, будемо оперувати єдиним об'ємом – V , абсолютна величина якого рівна умовно названого - об'єму утриманого екстракту.

У зв'язку з цим рівняння матеріального балансу у найбільш загальному вигляді запишеться:

$$MC_o = VC_p + (W-V) \cdot C_{lp} \quad (1)$$

де: M – маса рослинної сировини [кг];

C_o – початкова концентрація цільових речовин в рослинній сировині [кг/кг];

W – об'єм екстрагенту [м³];

C_{lp} – рівноважна концентрація цільових речовин в екстракті [кг/м³].

V – об'єм екстрагенту, що міститься в клітинному та міжклітинному середовищі [м³];

C_p – концентрація цільових речовин в екстракті, що міститься в клітинному і міжклітинному середовищі [кг/м³];

За умови ; $C_p = C_{lp}$, або при досягненні рівноваги концентрація цільових речовин в екстракті, що знаходиться в клітинному і міжклітинному середовищі твердої фази рослинної сировини C_p рівна концентрації цих же речовин в основній масі екстракту C_{lp} . Доказом цього є пряма лінія на графіку залежності $C_{lp}/\beta = f(C_{lp})$, а рівняння (1) перетвориться у рівняння:

$$MC_o = W \cdot C_{lp} \quad (2)$$

Рівняння (2) можна переписати і у такому вигляді;

$$C_o = C_{lp}/\beta = \text{const} \quad (3)$$

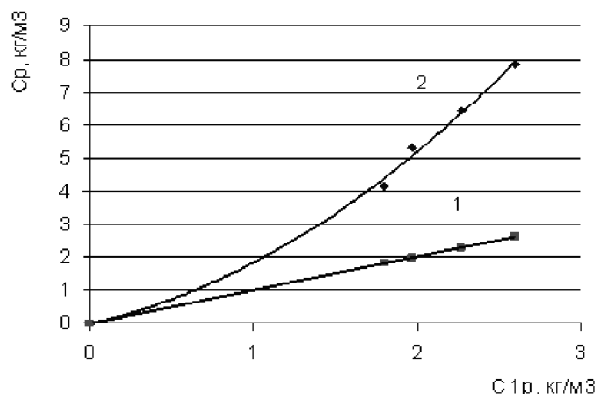


Рис. 1 – Лінії рівноваги при екстрагуванні ізовалерянової кислоти із коренів з кореневищами валер'яни 70 % етанолом -1, та водою -2

концентрація ізовалерянової кислоти в екстракті, що знаходиться в клітинному і міжклітинному середовищі твердої фази рослинної сировини C_p не є рівна концентрації цих же речовин в основній масі екстракту C_{lp} . Доказом цього є крива лінія на графіку залежності $C_p = f(C_{lp})$ рис.1, тому рівняння (3) уточнемо до отриманих експериментальних даних :

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

де: $\eta = V/M$

Оскільки $(1/\eta)(C_o - (C_{lp}/\beta)) > 0$, то очевидно, що $C_p > C_{lp}$ (див. табл. 2). Таким чином, рівняння (4) добре описує особливості протікання даного екстракційного процесу.

МОДЕЛЮВАННЯ КОМБІНОВАНИХ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ. ОПТИМІЗАЦІЯ ОБЛАДНАННЯ ТА СИСТЕМ

Таблиця 1 – Експериментальні дані та розрахункові величини одержані при вивченні умов досягнення рівноваги в процесі екстрагування коренів та кореневищ валеріани 70 % спиртом етиловим

β ; [кг/м ³]	C_{Ip} ; [кг/м ³] екстрактивних речовин ізовалеріанової кислоти	C_{Ip}/β екстрактивних речовин ізовалеріанової кислоти	C_o ; [кг/кг] екстрактивних речовин ізовалеріанової кислоти	C_p ; [кг/кг] екстрактивних речовин ізовалеріанової кислоти
500	131,85 5,50	0,264 0,011	0,264 0,011	0,211 $8,8 \cdot 10^{-3}$
250	65,93 2,75	0,264 0,011	0,264 0,011	0,11 $4,4 \cdot 10^{-3}$
166	43,95 1,83	0,265 0,011	0,264 0,011	0,070 $2,92 \cdot 10^{-3}$
125	32,96 1,38	0,264 0,011	0,264 0,011	0,053 $2,20 \cdot 10^{-3}$
100	26,37 1,10	0,264 0,011	0,264 0,011	0,042 $1,76 \cdot 10^{-3}$

Таке явище пояснюється умовами розчинення, дифільної будови молекули ізовалеріанової кислоти, тобто одночасним поєднанням полярної та неполярної складової в молекулі. В присутності полярних молекул води утворюються сольвати зв'язані водневими зв'язками. Утворені сольвати, внаслідок великих об'ємних розмірів не можуть проникати через пори мембран, а відтак виходити за межі частинок твердої фази. Тим і обумовлене в умовах рівноваги дещо вище значення концентрації її у розчині, який знаходиться у клітинах сировини. В присутності молекул спирту, етанолу, має місце дещо інший механізм розчинення, утворення сольватів з молекулами ізовалеріанової кислоти та молекулами етанолу. В цьому випадку переважаючим є утворення сольватів з молекулами спирту.

Ця особливість має місце при екстрагуванні із свіжої рослинної сировини. На шляху дифузії біологічно-активних речовин є жива клітинна стінка, фізіологічний стан якої залежить від багатьох факторів. 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) і затруднений зворотний процес дифузії (плазмоліз). В процесі екстракції коренів з кореневищами валеріани утворюється екстракційна суміш з цілою гамою біологічно-активних речовин. Для вилучення ізовалеріанової кислоти запропонований метод йонного обміну. Ізовалеріанова кислота є слабкою кислотою, тому для ефективності її вилучення слід використовувати сильно-основний тип аніоніту. Одним із таких аніонітів є загальновідомий АВ-17-8 [7]. Він легко обмінюється гідроксид-іоном на аніон з розчину, його обмінна ємність також залежить від рОН розчину, як обмінна ємність катіонітів від рН. Аніоніти цього типу містять четвертинні аміни ($\equiv N^+ OH^-$), які легко дисоціюють на гідроксид-іони та іони $\equiv N^+$, які входять в каркас іоніту.

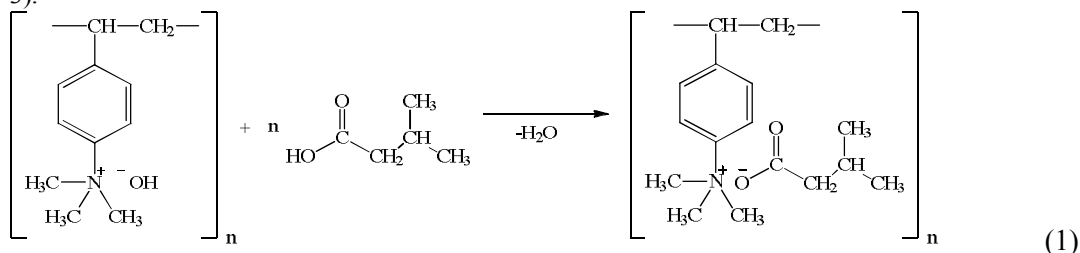
Таблиця 2 – Експериментальні дані та розрахункові величини одержані при вивченні умов досягнення рівноваги в процесі екстрагування коренів та кореневищ валеріани водою знесоленою

β ; [кг/м ³]	C_{Ip} ; [кг/м ³] ізовалеріанової кислоти	C_{Ip}/β ізовалеріанової кислоти	C_o ; [кг/кг] ізовалеріанової кислоти	C_p ; [кг/кг] ізовалеріанової кислоти	C_p ; [кг/м ³] ізовалеріанової кислоти
500	-	-	0,024	0,024	9,60
250	2,90	0,012	0,024	0,020	7,86
166	2,27	0,014	0,024	0,016	6,44
125	1,97	0,015	0,024	0,013	5,30
100	1,80	0,018	0,024	0,011	4,17

Екстракт цільових речовин, який утворився в процесі екстракції проходить концентрування, після чого потрапляє на фільтр і на йонообмінну колонку. Механізм його обміну полягає у наступному; спочатку проходить перенос аніону ізовалеріанової кислоти до зовнішньої поверхні плівки, що оточує зерно аніоніту АВ-17-8, далі відбувається перехід аніонів через межу розділу фаз в зерно аніоніту, тоді хімічна реакція обміну між аніонітом та ізовалеріановою кислотою. Далі проходить дифузія аніонітів всередину зерна йону до межі розподілу фаз, дифузія йонів через плівку у основний об'єм розчину.

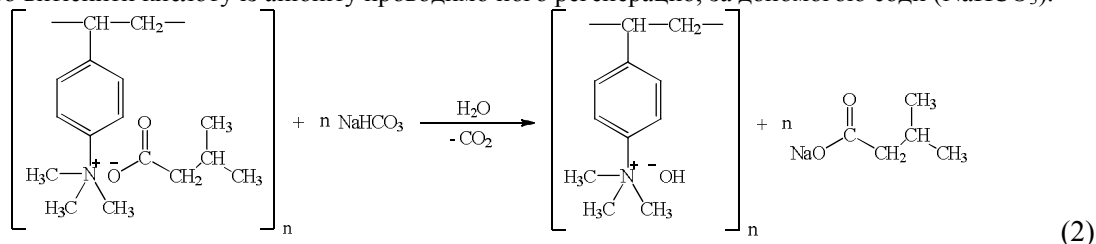
МОДЕЛЮВАННЯ КОМБІНОВАНИХ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ. ОПТИМІЗАЦІЯ ОБЛАДНАННЯ ТА СИСТЕМ

Стадійність вилучення ізовалеріанової кислоти методом йонного обміну на поверхні аніоніту АВ-17 зображена реакціями (1-3).



Як бачимо в реакції (1) проходить аніонний обмін між ізовалеріановою кислотою і аніонітом АВ-17-8, в результаті чого вона залишається на гранулах аніоніту.

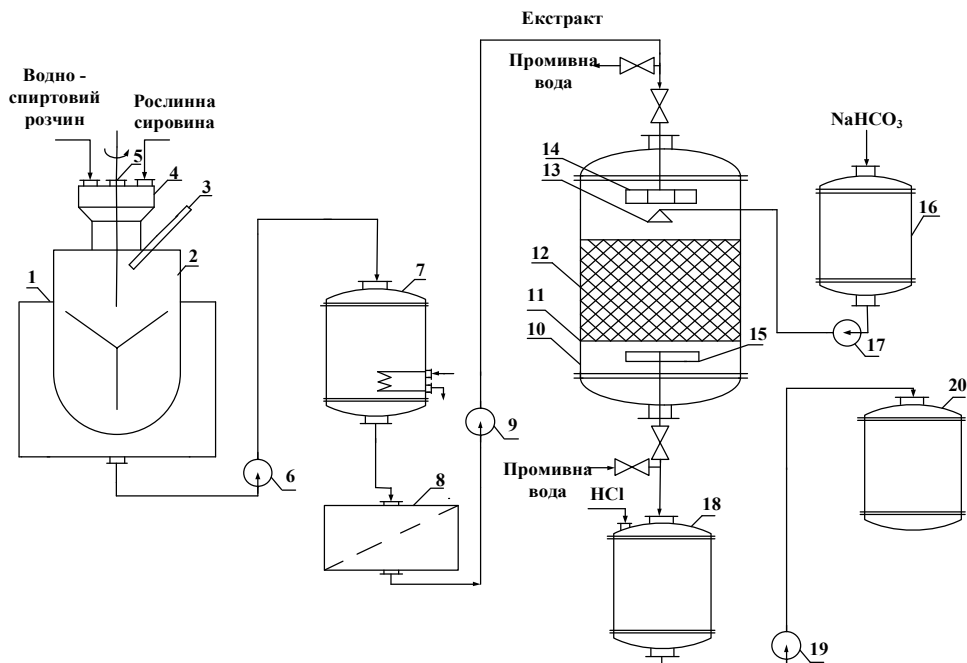
Для того, щоб витіснити кислоту із аніоніту проводимо його регенерацію, за допомогою соди (NaHCO_3).



В результаті реакції (2) утворюється натрієва сіль ізовалеріанової кислоти. Для виділення ізовалеріанової кислоти використовуємо хлорну кислоту (3).



Технологічна схема одержання ізовалеріанової кислоти зображена на рисунку 2.



1- термостат; 2-скляна колба; 3- пристрій для відбору проб; 4-гумова прокладка; 5-мішалка;
6,9,17,19-насоси; 7,18,20 – збірники; 8-фільтр; 10-йонобмінна колона; 11-решітка; 12 – шар йоніту; 13,15 –
розподільвачі; 14-крапельловлювач; 16-ємність з регенеруючим розчином

Рис. 2 – Технологічна схема одержання ізовалеріанової кислоти шляхом екстрагування коренів з кореневищами валеріани:

Висновок. На стан рівноваги суттєвий вплив має хімічна будова екстрагованих речовин та природа вибраного екстрагенту. Так в процесі екстрагування коренів та кореневищ валер'яни 70% спиртом етиловим, отри-

МОДЕЛЮВАННЯ КОМБІНОВАНИХ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ. ОПТИМІЗАЦІЯ ОБЛАДНАННЯ ТА СИСТЕМ

муємо традиційний випадок перебігу екстракційного процесу, тобто пряму лінію рівноваги виду: $C_p = C_{1p}$. У випадку використання в ролі екстрагенту води знесоленої, результати говорять про нетрадиційний випадок, який ускладнюється особливостями розчинності ізовалеріанової кислоти, а відтак умовами досягнення рівноваги. Для виділення ізовалеріанової кислоти із екстракту біологічно-активних речовин запропоновано йонний обмін та спроектована технологічна схема.

Література

1. Дячок В.В. Науково-теоретичні основи екстрагування лікарської рослинної сировини. Автореферат дисертації д-ра.тех. наук. Київ, 2010.
2. Лекарственные растения. Самая полная энциклопедия / А.Ф. Лебеда, Н.И. Джуренко, А.П. Исайкина, В.Г. Собко. – М. : АСТ-ПРЕСС КНИГА, 2010. – 496 с.
3. Сировинні джерела продуктів біотехнології та їх аналіз : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В.С. Кисличенко, І.О. Журавель, О.В. Бухаріна та ін.; за ред. В.С. Кисличенко. – Х. : НФаУ : Золоті сторінки, 2009. – 304 с.
4. Dyachok, V. On the mechanism of extraction from solid bodies cellular structure [Text] / V. Dyachok, I. Ilkiv // Chemistry & chemical technology. - 2013. - Vol. 7, № 1. P. – 23-27.
5. Pavlyuk, I. A Study of the Chemical Composition and Biological Activity of Extracts from Wild Carrot (*Daucus carota* L.) Seeds Waste [Text] / I. Pavlyuk, N. Stadnytska, I. Jasicka-Misiak, B. Górka, P. P. Wiczorek, V. Novikov // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences.- 2015.- № 6 (2).- P. 603-611.
6. Запорожець, Ю. В. Особливості безперервного віброекстрагування цільових компонентів з хмельової сировини [Текст] / Ю. В. Запорожець, В. Л. Зав'ялов, О. П. Лобок // Вібрації в техніці та технологіях.- 2009.- №3 (55).- С.98-103.
7. ГОСТ 20301-74 Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия: Гостстандарст России – Москва.

References

1. Dyachok, V. (2010) Scientifically are theoretical bases of extracting from a medical raw material, Manuscript of d-r. tekh. sciences dissertation, Kyiv, Ukraine
2. Lebeda, A., Dzhurenko, N., Ysaykina, A., Sobko, N. (2010) *Lekarstvennyye rastenyya. Samaya polnaya entsyklopedyya* [Medical raw material]. Samaya polnaya entsyklopedyya, AST-PRESS BOOK. Moscow, Russia
3. Kyslychenko, V., Zhuravel', I., Bukharin, O. (2009) *Syrovynni dzherela produktiv biotekhnolohiyi ta yikh analiz* : [Raw material sources of products of biotechnology and their analysis], navch. posib. for stud. visch. navch. zakl., NFAU : Gold pages, Kharkiv, Ukraine
4. Dyachok, V., Ilkiv, I. (2013) “On the mechanism of extraction from solid bodies cellular structure”, *Chemistry & chemical technology*, 7(1). pp. 23-27.
5. Pavlyuk, I., Stadnytska, N., Jasicka-Misiak, I., Górka B., Et al. (2015), “Study of the Chemical Composition and Biological Activity of Extracts from Wild Carrot (*Daucus carota* L.) Seeds Waste”, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 6 (2). pp. 603-611.
6. Zaporozhets', Yu., Zav'yalov, V., Lobok, O., (2009), “Features of the continuous vibroextracting of having a special purpose components from Humulus raw material”, *Vibrations in technique and technologies*. 3 (55) pp. 98-103.
7. *Smoly of ionic exchange. Anionity. GOST 20301-74: Goststandarst Rossii is Moscow.*