

Рекомендована д.ф.н., професором П.Д.Пашневим

УДК 615.32: 66.022.4

ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ПОГЛИНАННЯ ЕКСТРАГЕНТУ ПІД ЧАС ПРОЦЕСУ ЕКСТРАКЦІЇ З ЛІКАРСЬКОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

М.М.Бойко, О.І.Зайцев

Національний фармацевтичний університет

Обговорена можливість теоретичного описання процесу просякнення лікарської рослинної сировини (ЛРС) екстрагентом за допомогою кінетичного рівняння реакції другого порядку. Наведена методика вивчення кінетики просякнення, визначені константа швидкості просякнення ЛРС та його граничні значення для трави хвоща польового та листя берези.

Екстрагування біологічно активних речовин з лікарської рослинної сировини одна з найважливіших технологічних стадій отримання будь-якого фітопрепарату, яка залежить від багатьох факторів і на теперішній час є маловивченою [5, 6, 9, 10]. Серед технологічних факторів, які потрібні для визначення витратних норм сировини та екстрагенту, а також оптимізації процесу, слід виділити такі основні з них: насипну масу сировини, подрібнення сировини, вологість, вміст екстрактивних та діючих речовин у сировині, ємкість сировини по екстрагенту (тобто величину поглинання сировиною екстрагенту) та коефіцієнт поглинання. Але навіть на даний час все ще дуже мало приділяється уваги кінетиці просякнення сировини екстрагентом та як наслідок часу просякнення сировини та потрібної кількості екстрагенту для цього. Тому вивчення цього питання є актуальним.

Процес екстрагування супроводжується поглинанням сировиною екстрагенту, а іноді якщо передбачається щільне укладання сировини в екстрактори для уникнення її запресовування внаслідок збільшення об'єму сировини, вводять окрему операцію для просякнення ЛРС. У цьому випадку потрібно виявити час для необхідного ступеня просякнення сировини і регламентування технологічного часу на цю операцію. Більше того, процес просякнення сировини екстрагентом може викривити кінетику процесу екстракції на першій стадії екстрагування. Тому вивчення та виявлення кінетичної моделі процесу просякнення може допомогти у подальших розрахунках кінетики процесу екстракції. Мета роботи — з'ясувати

кінетичні закономірності процесу просякнення ЛРС.

У літературі є епізодичні роботи на цю тематику [2, 3, 7, 8], автори яких виходять з припущення, що процес просочування ЛРС описується як і процес обмеженого набухання високомолекулярних речовин (ВМР) диференціальним рівнянням реакції першого порядку (за утворюваною речовиною) [4]:

$$\frac{dm}{dt} = k_1 \cdot (m_p - m), \quad (1)$$

де: k_1 — константа швидкості реакції першого порядку, час⁻¹;

m_p , m — гранична та поточна маса екстрагенту у наважці набухлої сировини, од.маси.

Величини m_p , m знаходять за рівняннями:

$$m_p = M_p - M_0,$$

$$m = M_t - M_0,$$

де: M_p — гранична маса набухлої наважки ВМР;

M_t — поточна маса набухлої наважки ВМР;

M_0 — маса сухої наважки ВМР.

Інтегральною формою рівняння (1) [1, 4] є:

$$m = m_p \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}). \quad (2)$$

Як стверджують автори [2], першим наближенням до рівняння (2) (при розкладанні його в ряд) є таке рівняння:

$$m = \frac{1}{\frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_p \cdot k_1 \cdot t}} \rightarrow \frac{1}{m} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_p \cdot k_1 \cdot t}, \quad (3)$$

яке можна використати для знаходження m_p (але знайдене по ньому k_1 не відповідає дійсності); дійсне k_1 знаходять з перетвореного рівняння (2):

$$\ln \left(1 - \frac{m}{m_p} \right) = -k_1 \cdot t. \quad (4)$$

Нижче наводиться методика вивчення кінетичного процесу поглинання екстрагенту ЛРС.

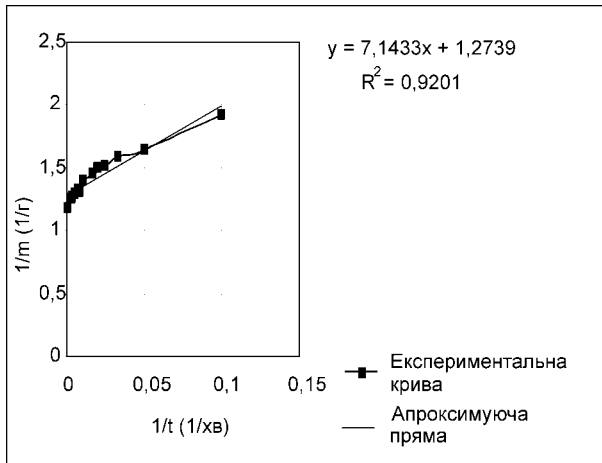


Рис. 1. Залежність оберненої маси екстрагенту від оберненого часу просякнення для листя берези.

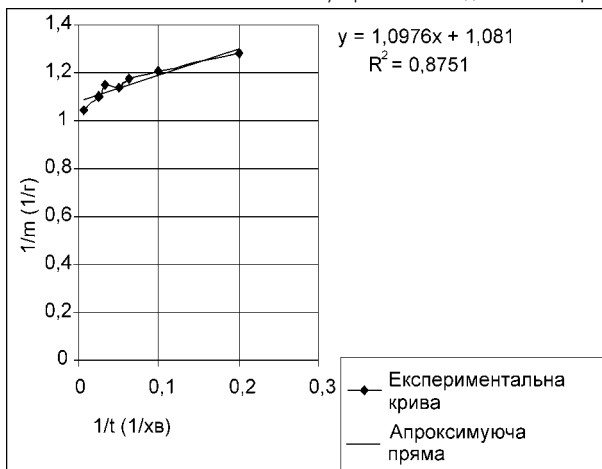


Рис. 2. Залежність оберненої маси екстрагенту від оберненого часу просякнення для трави хвоща.

Експериментальна частина

Кінетику просякнення ЛРС (в якості якої були обрані такі об'єкти як різане листя берези бородавчастої з діаметром часток 5–6 мм та подрібнена трава хвоща польового з діаметром часток 2–3 мм) екстрагентом (спиртові розчини спирту етилового) проводили при 25°C за наступних умов. У декілька пластикових шприців об'ємом 10 мл, які попередньо були зважені, поміщали 1,00 г сировини та заливали екстрагентом через задані проміжки часу (10, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 300 хв), після чого витяжку швидко зливали, а шприци з просякнутим ЛРС поміщали в центрифужні стакани та центрифугували при 1000 об/хв на протязі 5 хв, а потім зважували.

Результати та їх обговорення

На рис. 1, 2 відображені експериментальні лінійні функції

$$\frac{1}{m} = f\left(\frac{1}{t}\right),$$

з яких розраховувалась константа m_p для рівнянь (2) та (4) для листя берези та трави хвоща відповідно.

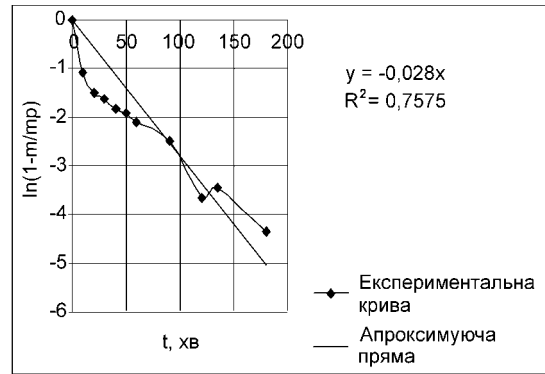


Рис. 3. Напівлогарифмічна залежність маси екстрагенту у сировині від часу для листя берези.

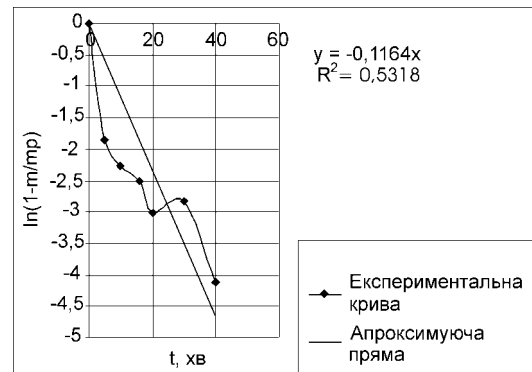


Рис. 4. Напівлогарифмічна залежність маси екстрагенту у сировині від часу для трави хвоща.

На рис. 3, 4 відображені графіки, з яких визначають константу k_1 за рівнянням (4) як для листя берези, так і для трави хвоща відповідно.

Відображення експериментальних даних і теоретичної кривої за знайденими константами m_p та k_1 , спираючись на рівняння (2), показано на рис. 5, 6.

Як видно з графіків на рис. 3, 4, експериментальні дані в напівлогарифмічних координатах

$$\ln\left(1 - \frac{m}{m_p}\right) = f(t)$$

сильно розкидані від апроксимуючої прямої, хоча за рівнянням (4) повинні розташовуватись близько до неї. Це та той факт, що теоретична крива побудована за рівнянням (2) не відповідає експериментальним даним (див. рис. 5, 6), принаймні у першій період просякнення сировини, наштовхує на думку, що погляд на процес просякнення ЛРС екстрагентом тільки як на процес набухання ВМР є некоректним.

Можна припустити, що процес просочування ЛРС — це комплексний процес: змочування ЛРС, проникнення екстрагенту по капілярах у частинки за допомогою капілярних та осмотичних сил і нарешті набухання ВМР (целюлози), як на це частково вказує [3], тому можна припустити, що цей процес описується іншим диференціальним рівнянням. Як буде показано нижче, кінетика просякнення ЛРС екстрагентом більш адекватно опи-

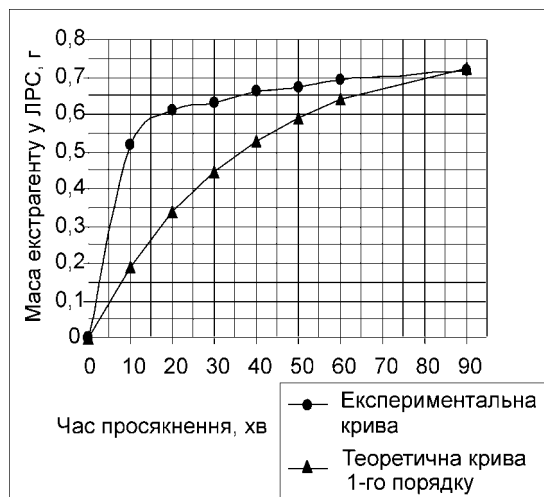


Рис. 5. Експериментальна та теоретична крива 1-го порядку накопичення маси екстрагенту у ЛРС від часу просякнення для листа берези.

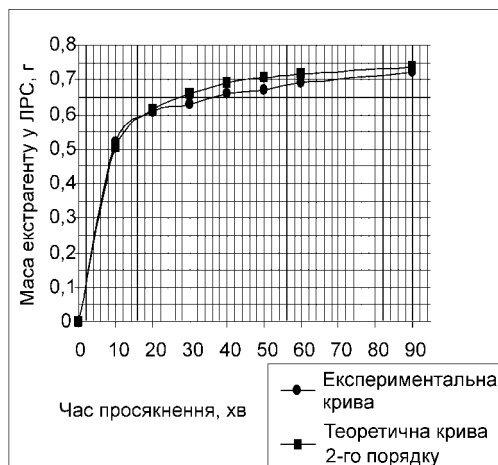


Рис. 7. Залежність маси екстрагенту від часу просякнення для листа берези.

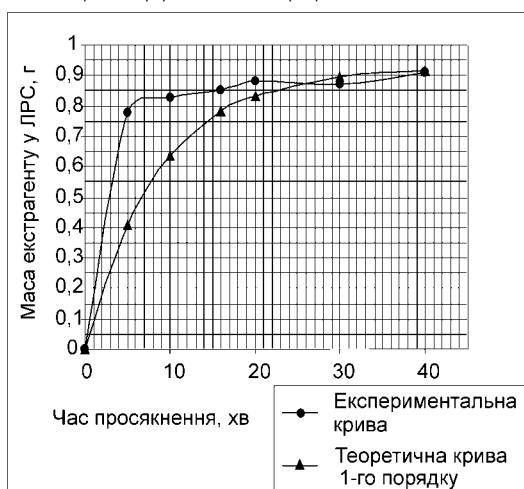


Рис. 6. Експериментальна та теоретична крива 1-го порядку накопичення маси екстрагенту у ЛРС від часу просякнення для трави хвоща.

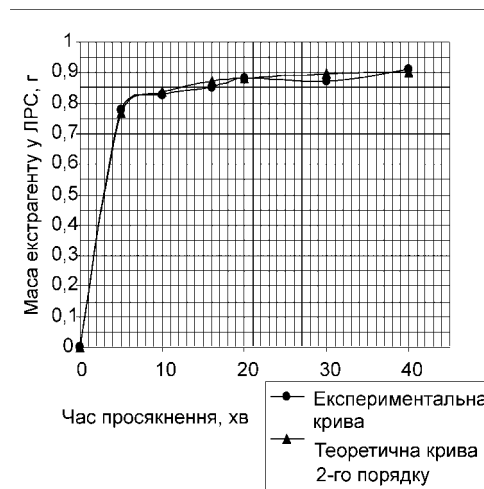


Рис. 8. Залежність маси екстрагенту від часу просякнення для трави хвоща.

сується диференційним рівнянням реакції другого порядку (за утворюваною речовиною):

$$\frac{dm}{dt} = k_2 \cdot (m_{1p} - m) \cdot (m_{2p} - m) \quad (5)$$

або якщо $m_{1p} = m_{2p} = m_p$:

$$\frac{dm}{dt} = k_2 \cdot (m_p - m)^2, \quad (6)$$

де: k_2 — константа швидкості реакції другого порядку, (од. маси час)⁻¹;
 m_p , m — гранична та поточна маса екстрагенту у наважці просоченої сировини, од. маси.

Величини m_p , m знаходять за рівняннями:

$$\begin{aligned} m_p &= M'_p - M'_o, \\ m &= M'_t - M'_o, \end{aligned}$$

де: M'_p — гранична маса просоченої наважки ЛРС;

M'_t — поточна маса просоченої наважки ЛРС;

M'_o — маса сухої наважки ЛРС.

Інтегральною формою рівняння (6) [1] є:

$$m = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot m_p^2} + \frac{t}{m_p}} \cdot \quad (7)$$

Або після перетворення воно набуває такого вигляду:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{k_2 \cdot m_p^2 \cdot t} \cdot \quad (8)$$

Як видно, рівняння (8) теж описує пряму лінію у зворотних координатах

$$\frac{1}{m} = f\left(\frac{1}{t}\right),$$

яка відсікає відрізок від осі ординат, який дорівнює $1/m_p$ (це використовують для знаходження m_p), але з кутом нахилу не $1/(k_1 \cdot m_p)$ як у рівняння (3), а $1/(k_2 \cdot m_p^2)$ (цю величину використовують для обчислення k_2). Необхідні константи m_p та k_2 знаходять з експериментальних даних, підставляючи їх у рівняння (8), значення яких наводяться у таблиці.

Експериментально знайдені константи для ЛРС

Тип ЛРС	Розмір часток, мм	Гранична маса екстрагенту у 1,00 г ЛРС: m_p , г	Кінетична константа процесу просякнення: k_2 , (г·хв) ⁻¹
Листя берези	5-6	0,78	0,24
Трава хвоща	2-3	0,92	1,09

На рис. 7, 8 відображені графіки експериментальної кривої та теоретичної за рівнянням (7). Як видно, ці графіки майже ідентичні, з чого можна зробити висновок, що процес просякнення найшвидше для листа берези та трави хвоща краще описується кінетичним рівнянням другого порядку на експериментальному часовому інтервалі.

Таким чином, визначивши необхідні параметри (k_2 , m_p) з експерименту та задавши необхідний ступінь просякнення сировини (ϕ , мас. частка) від граничного (m_p), тобто $m = \phi \cdot m_p$, можна прогнозувати час просякнення ЛРС з рівняння (7) при перетворенні його на таке рівняння:

$$t = \frac{m}{k_2 \cdot m_p \cdot (m_p - m)} = \frac{1}{k_2 \cdot m_p \cdot \left(\frac{1}{\phi} - 1\right)} \cdot (9)$$

Або використовувати рівняння (7) для розрахунку процесу екстракції на першій стадії, коли

система ЛРС / екстрагент змінює свій об'єм у процесі просякнення сировини і викривлює кінетику накопичення речовин у витяжці.

ВИСНОВКИ

1. Вивчено кінетику просякнення листа берези бородавчастої і трави хвоща польового спиртовими розчинами.

2. Одержано кінетичне рівняння та виявлено, що процес просякнення ЛРС екстрагентом йде за механізмом реакції другого порядку.

3. Розраховані константи швидкості процесу просякнення ЛРС, що можна використовувати у подальших розрахунках процесу екстракції з цієї ЛРС.

4. Константу швидкості просякнення ЛРС екстрагентом (k_2) можна використовувати в якості нового кінетичного фактора, який характеризує кінетику процесу просякнення ЛРС та за яким можна розраховувати його час при заданому ступені просякнення сировини, визначеній граничній масі екстрагенту у просякнутій сировині.

ЛІТЕРАТУРА

1. Панченков Г.М., Лебедев В.П. *Химическая кинетика и катализ*. — М.: Химия, 1974. — 592 с.
2. Плюснин А.Н., Тихонова Л.А. // *Хим.-фарм. журн.* — 1996. — №2. — С. 39-42.
3. Пономарев В.Д. *Экстрагирование лекарственного сырья*. — М.: Медицина, 1976. — 202 с.
4. Фролов Ю.Г. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы*. — М.: Химия, 1988. — 464 с.
5. Bauer R. // *Zeitschr. Phytotherapie*. — 1997. — Bd. 18. — S. 207-214.
6. Calapsi G., Cupci A., Firenzuoli F. et al. // *J. Pharm. and Pharmacol.* — 1999. — Vol. 51, №6. — P. 723-728.
7. Gowen A., Abu-Ghannam N., Frias J., Oliveira J. // *J. of Food Engineering*. — 2007. — Vol. 78, Issue 3. — P. 810-819.
8. Gowen A., Abu-Ghannam N., Frias J., Oliveira J. // *J. of Food Engineering*. — 2007. — Vol. 78, Issue 3. — P. 965-971.
9. *Herbal Drugs and Phytopharmaceuticals*. — Stuttgart: Medpharm Scientific Publishers, 1994. — 566 p.
10. Matsujama K., Nakachima M., Nakaboh Y. et al. // *Pharm. Res.* — 1994. — Vol. 11. — P. 684-686.

УДК 615.32: 66.022.4

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭКСТРАГЕНТА ВО ВРЕМЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Н.Н.Бойко, А.И.Зайцев

Обсуждена возможность теоретического описания процесса пропитки лекарственного растительного сырья (ЛРС) экстрагентом с помощью кинетического уравнения реакции второго порядка. Приведена методика изучения кинетики пропитки, определены константа скорости пропитки ЛРС и ее предельные значения для травы хвоща полевого и листа березы.

UDC 615.32: 66.022.4

THE STUDY OF THE EXTRAGENT ABSORPTION KINETICS IN THE EXTRACTION PROCESS FROM THE PLANT RAW MATERIAL

N.N.Boyko, A.I.Zaytsev

The possibility of theoretical description of the soaking process of medicinal plant raw material (MPRM) with the extragent by means of the kinetic equation of the second order reaction has been discussed in the article. The procedure of studying the kinetic process of soaking has been given. The rate constant for MPRM soaking and the saturation of soaking for Equisetum herb and Betula leaf has been determined.