

*Рекомендована д.ф.н., професором В.І.Чусовим*

УДК 615.322 : 582.795 : 66.022.06

## ВИВЧЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУЦВІТЬ ЛИПИ СЕРЦЕЛИСТОЇ

Д.В.Дем'яненко, С.В.Бреусова, В.Г.Дем'яненко

Національний фармацевтичний університет

**Досліджено технологічні властивості суцвіть липи серцелистої та шроту, одержаного після екстракції сировини зрідженими газами. Встановлена залежність насипної та об'ємної густини, пористості, порозності, коефіцієнтів поглинання і набухання від способу підготовки сировини. Показано, що попередня обробка сировини зрідженими газами чинить вплив на деякі технологічні властивості, покращуючи умови екстракції гідрофільними розчинниками.**

У теперішній час оптимізація процесу екстрагування лікарської рослинної сировини (ЛРС) є найактуальнішою проблемою фітохімічного виробництва. Як відомо, ефективність екстракції визначається двома групами факторів: технологічними властивостями сировини та гідродинамічними умовами процесу. До першої групи відносяться вологість, насипна, об'ємна та істинна густина, пористість і порозність, коефіцієнти набухання, поглинання і вимивання, подрібненість сировини, площа контакту фаз, швидкість набухання, плинність та ін.

*Насипна густина*  $\rho_h$  сировини до та після усадки є найважливішим фактором при розрахунку об'єму завантаження екстракторів та в ряді випадків визначає економічну ефективність технологічного процесу [7, 9, 15]. Останнє дуже актуальне при екстрагуванні зрідженими газами і особливо надкритичними флюїдами, де робочий об'єм емностей сильно обмежений внаслідок високого тиску, тому переробка сировини з дуже низькою насипною густиною і може виявитися невигідною [13].

У більшості випадків насипна густина зростає з підвищенням дисперсності часток [3, 7], проте ця закономірність не завжди витримується. Так, за даними [15] вказаний технологічний параметр практично не залежить від ступеня подрібнення, а в роботі [10] показано, що тонкоподрібнені плоди розторопші мають навіть меншу  $\rho_h$ , ніж цільні. Крім того, даний показник збільшується зі зростанням вологості сировини [14].

*Насипна густина* після усадки  $\rho_{10}$ ,  $\rho_{500}$ ,  $\rho_{1250}$  характеризує здатність сировини до утрамбуву-

вання, становлячи тим самим інтерес для технолога.

*Об'ємна густина*  $\rho_o$  — це співвідношення маси рослинного матеріалу до його об'єму, включаючи вільний об'єм клітин, капілярів, пор і т.п. Така технологічна властивість є індивідуальною характеристикою конкретного виду ЛРС і його анатомо-морфологічної будови. Подрібнення звичайно призводить до незначних змін об'ємної густини (в межах 10-20%) [3,10]. Визначення  $\rho_o$  є особливо важливим при розробці технології зборів і чаїв для забезпечення рівномірного змішування компонентів та запобігання їх розшарування [9].

Співвідношення різниці ( $\rho_o - \rho_h$ ) до  $\rho_o$  відображає порозність сировини, тобто об'єм простору між частками ЛРС і залежить, перш за все, від їх форми, на яку, у свою чергу, чинить вплив спосіб підготовки сировини.

*Істинна густина*  $\rho$  — це співвідношення маси абсолютно сухого рослинного матеріалу до його об'єму при нульовій пористості, фактично являє собою густину целюлозної матриці, насиченої екстрактивними речовинами. Оскільки густини осітannих і целюлози в більшості випадків близькі, то величина  $\rho$  є практично константою в рослинному світі та складає за даними [6] близько 1,52 г/см<sup>3</sup>.

У багатьох наукових публікаціях немає однозначного визначення цих двох важливих показників —  $\rho_o$  і  $\rho$ . Так, за результатами досліджень [9, 12, 14, 15] значення  $\rho$  варіює у великих межах (від 0,94 до 1,95 г/см<sup>3</sup>), що суперечить самій дефініції істинної густини. В роботі [15] величина  $\rho$  хоча й відповідає дійсності, проте  $\rho_o$  майже не відрізняється від неї для більшості фракцій сировини, вказуючи на нульову пористість ЛРС, що в принципі неможливо.

Всі ці суперечності пов'язані з використанням для рослинного матеріалу традиційного пікнометричного визначення істинної густини порошків. У випадку з ЛРС, яка має клітинну ультраструктуру, проникнення будь-яких рідин, у тому числі й тих, що використовуються в пікнометрії, залежить від цілого ряду факторів (змочуваності, діа-

метра капілярів, хімічного складу, часу, тощо). Крім того, в рослинній клітині існує велика кількість “тупикових” капілярів, в які рідина практично не проникає, тому тканини насиочуються не повністю. Більш об’єктивним методом може служити гелієва пікнометрія [16].

Традиційну пікнометричну методику можна з певною похибкою використовувати для визначення об’ємної густини  $\rho_0$ , враховуючи, що змочування поверхні часток рослинного матеріалу відбувається порівняно швидко, а проникнення рідини всередину є тривалим у часі.

*Пористість* розраховується по відношенню різниці ( $\rho - \rho_0$ ) до  $\rho$ . Більш об’єктивним є безпосереднє визначення методами ртутної та азотної порометрії або скануючою електронною мікроскопією [16, 17]. Проте вони є досить дорогими і трудомісткими. Величина пористості дозволяє судити про швидкість дифузії, вихід екстрактивних речовин і тривалість процесу екстракції. Пористість рослинних тканин можна збільшити тільки різними фізико-хімічними впливами, що використовуються для інтенсифікації масообміну, наприклад, обробкою ультразвуком, іонізуючою радіацією, надkritичними флюїдами і т.п.

*Плінність* необхідно визначати для обґрунтування можливості автоматичного завантаження ЛРС в екстрактор через трубопровід або фасовки сировини, а особливо зборів.

*Ступінь подрібнення* — одна з найважливіших технологічних властивостей, що впливає як на густину, коефіцієнти поглинання і набухання, так і на швидкість дифузії і повноту витягання екстрактивних речовин [2, 7]. Проте в деяких випадках, наприклад, при екстракції біологічно активних речовин (БАР) листя горіха волосського ступінь подрібнення не впливає на їх вихід [4].

*Вологість*, як відомо, визначає доброкісність сировини і сильно впливає на вихід БАР при екстрагуванні гідрофобними розчинниками, у тому числі зрідженими газами. Порівняно невелике збільшення вологості (з 7 до 12%) призводить до значного зниження ефективності екстракції [3].

*Коефіцієнт поглинання*  $K_p$  є важливим показником для розрахунку об’єму екстрагента, що заливається, і залежить від багатьох факторів: ступеня і способу подрібнення сировини, пористості, вологості, виду ЛРС та екстрагенту, вмісту екстрактивних речовин тощо [8, 11]. Враховуючи вплив багатьох факторів, користуватися таблицями значеннями  $K_p$  є не завжди раціональним, на що вказують автори [8, 11]. Так, за даними [11]  $K_p$  для квіток липи складає 3,0-3,4. У ході наших досліджень ця величина досягала близько 7,5-8,0. Ю.Г.Пшуков рекомендує використовувати для теоретичних розрахунків процесів екстракцій коефіцієнт утворення внутрішнього соку (КУВС), в

якому враховується присутність у ЛРС вологи та екстрактивних речовин [8].

*Коефіцієнт набухання*  $K_n$  є важливим параметром, який враховують при розрахунку завантаження екстракторів, режиму екстрагування, об’єму розчинника. Цей показник залежить від анатомо-морфологічних особливостей ЛРС, підготовки сировини і найбільшою мірою — від типу екстрагенту. Набухання сировини найбільш інтенсивно проходить у водному середовищі, оскільки викликано наявністю гідрофільних біополімерів у структурі рослинної клітини [5]. У малополярних органічних розчинниках, навпаки, величина  $K_n$  є досить низькою [3, 10].

Таким чином, більшість технологічних властивостей ЛРС є взаємозв’язаними, тому, регулюючи деякі з них (наприклад, вологість, подрібненість) на стадії підготовки сировини, можна чинити бажану дію на решту факторів, впливаючи тим самим на умови екстрагування загалом.

Як видно з вищевикладеного, різnobічні та неоднозначні взаємозалежності технологічних властивостей різних видів ЛРС є наслідком різномайдіття їх анатомо-морфологічної будови та складності клітинної структури. Все це серйозно обмежує застосованість будь-яких теоретичних закономірностей і математичних формул до сировини взагалі.

Отже, розробка технології конкретного фіто-препаратора вимагає індивідуального підходу до вивчення технологічних властивостей ЛРС, що використовується в його виробництві.

Метою даної роботи є дослідження технологічних властивостей сувіття липи серцевидної в залежності від попередньої підготовки сировини.

#### Експериментальна частина

Об’єктами дослідження були сувіття липи серцевистої (*Tilia cordata*) та шрот, одержаний після екстракції подрібненої сировини зрідженим дифторхлорометаном (хладоном-22). Для роботи відбрали дві фракції сировини і шроту з розмірами часток 0,5-1,0 мм (фракція 1) і 1,0-2,0 мм (фракція 2), які за нашими даними є найбільш прийнятними для екстрагування ліпофільного та фенольного комплексів, а також полісахаридів.

Вологість визначали гравіметричним методом згідно з ДФУ, р.2.2.32 [1]. Наважка сировини і шроту складала 1 г.

Плінність подрібнених зразків вивчали за методикою ДФУ, р.2.9.16.

Насипну густину до усадки  $\rho_h$  і після усадки  $\rho_{1250}$ , об’єми досліджуваних об’єктів після усадки  $V_{10}$ ,  $V_{500}$ , визначали згідно з ДФУ, р. 2.9.12 в наважках 50 г. Здатність до усадки розраховувалася по різниці  $V_{10}-V_{500}$ .

Об’ємну густину  $\rho_0$  визначали таким чином. Точні наважки близько 5 г зразків завантажували в мірні колби місткістю 25 мл, з бюретки додавали

Таблиця 1

Результати визначення вологості, плинності, насипної і об'ємної густин, здатності до усадки, порозноті і пористості досліджуваних об'єктів

Технологічний показник	Сировина 0,5-1,0 мм	Сировина 1,0-2,0 мм	Шрот 0,5-1,0 мм	Шрот 1,0-2,0 мм
Вологість, %	8,65±0,25	7,34±0,10	8,47±0,21	7,38±0,08
Плинність, с/100 г	118,8±2,9*	відсутня	121,1±4,8*	відсутня
Насипна густина $\rho_h$ , г/см <sup>3</sup>	0,332±0,005	0,238±0,001	0,339±0,004	0,239±0,002
Об'єм $V_{10}$ , см <sup>3</sup>	138,4±0,7	195,3±1,9	134,4±2,5	191,2±1,6
Об'єм $V_{500}$ , см <sup>3</sup>	122,0±0,6	177,6±2,0	118,4±2,6	145,6±1,9
Об'єм $V_{1250}$ , см <sup>3</sup>	117,2±1,7	166,8±1,9	115,2±1,9	129,6±1,2
Здатність до усадки, см <sup>3</sup>	16,5±0,5	17,7±1,2	16,0±1,4	45,6±2,8
Об'ємна густина $\rho_o$ , г/см <sup>3</sup>	1,071±0,026	0,989±0,030	0,899±0,044	0,823±0,021
Порозність, г/см <sup>3</sup>	0,689±0,011	0,759±0,006	0,619±0,018	0,709±0,006
Пористість, г/см <sup>3</sup>	0,295±0,017	0,349±0,020	0,409±0,029	0,459±0,014

\* — тільки при включеному вібропристрої.

гексан до мітки, потім розраховували об'ємну густину  $\rho_o$  за формулою:

$$\rho_o = \frac{m}{25 - V_p}, \quad (1)$$

де:  $m$  — наважка сировини, г;  $V_p$  — об'єм залитого розчинника, мл.

Порозність  $P_T$  розраховували по різниці об'ємної та насипної густин:

$$P_T = \frac{\rho_o - \rho_h}{\rho_o}. \quad (2)$$

Пористість  $P_b$  обчислювалася за рівнянням:

$$P_b = \frac{\rho - \rho_o}{\rho}, \quad (3)$$

де  $\rho$  — істинна густина рослинних тканин, яка становить 1,52 г/см<sup>3</sup>.

Коефіцієнт набухання визначали за методикою ДФУ 1.2, р. 2.8.4.

Коефіцієнт поглинання розраховували по різниці об'ємів залитого екстрагенту (25 мл) і злитої витяжки для наважок сировини 1 г.

### Результати та їх обговорення

Експериментальні дані з визначення вологості, плинності, насипної та об'ємної густин, здатності до усадки, порозноті і пористості досліджуваних зразків представлені в табл. 1.

Як видно з одержаних даних, обробка сировини зрідженими газами не впливає на вміст води в ньому. Незначне збільшення вологості (на 1,2-1,3%) спостерігалося в тонкоподрібнених зразках у порівнянні з більш крупнодисперсними.

Плинність дрібних фракцій була низькою, а в крупних взагалі була відсутня, що можна пояснити різко анізометричною формою часток.

Насипна густина  $\rho_h$  помітно залежала від ступеня подрібнення:  $\rho_h$  дрібних фракцій була приблизно в 1,4 рази вище, ніж крупних. Здатність до усадки в зразках сировини та дрібної фракції шроту була незначною, складаючи 10-15% від початкового об'єму, проте крупноподрібнений шрот характеризувався кращою усадкою.

Об'ємна густина  $\rho_o$  мало залежала від ступеня подрібнення, розрізняючись на 7-8%, проте значення  $\rho_o$  і, як наслідок, пористість помітно відрізнялися в аналогічних фракціях сировини і шроту. Так, пористість шроту після екстракції зрідженим газом зросла на 38% в дрібних фракціях і на 32% — в крупних у порівнянні з вихідною сировиною.

Порозність в усіх зразках була досить високою, знижуючись закономірно при зменшенні розміру часток.

Виходячи з цього, найбільш раціонально слід подрібнювати суцвіття липи до розміру часток не більше 1,0 мм, завантаження екстракторів проводити вручну з подальшим примусовим трамбуванням сировини.

Результати визначення коефіцієнтів поглинання і набухання досліджуваних зразків залежно від виду екстрагенту представліні в табл. 2.

На підставі одержаних даних можна зробити висновок, що коефіцієнт поглинання в значній мірі залежить від виду екстрагенту та подрібненості сировини.

При екстрагуванні 20% етанолом величина коефіцієнта поглинання (Кп) знаходиться в межах 7,0-8,25 для тонкоподрібнених зразків і 5,47 — для більш крупної фракції. Підвищення концентрації спирту супроводжується зниженням величини коефіцієнта поглинання (Кп). Причому в разі використання 20% і 60% етанолу шрот поглинає на 15-20%

Таблиця 2

Результати визначення коефіцієнтів поглинання і набухання

Технологічний показник	Сировина 0,5-1,0 мм	Сировина 1,0-2,0 мм	Шрот 0,5-1,0 мм	Шрот 1,0-2,0 мм
<b>Екстрагент – 20% етанол</b>				
Об'єм злитої витяжки, см <sup>3</sup>	18,00±0,09	19,52±0,13	16,75±0,10	19,53±0,09
Коефіцієнт поглинання	7,00±0,09	5,48±0,13	8,25±0,10	5,47±0,09
Коефіцієнт набухання	6,58±0,08	6,53±0,03	8,67±0,08	7,17±0,08
<b>Екстрагент – 60% етанол</b>				
Об'єм злитої витяжки, см <sup>3</sup>	19,28±0,12	21,58±0,17	18,50±0,12	20,17±0,28
Коефіцієнт поглинання	5,72±0,12	3,42±0,17	6,50±0,12	4,83±0,28
Коефіцієнт набухання	7,15±0,08	7,07±0,03	8,70±0,05	8,08±0,08
<b>Екстрагент – 96% етанол</b>				
Об'єм злитої витяжки, см <sup>3</sup>	21,60±0,13	23,19±0,14	21,63±0,02	23,12±0,07
Коефіцієнт поглинання	3,40±0,13	1,81±0,14	3,37±0,02	1,88±0,07
Коефіцієнт набухання	5,17±0,08	6,42±0,08	4,88±0,07	6,88±0,07

більше екстрагенту, ніж сировина. Для 96% спирту подібна закономірність не спостерігається.

Коефіцієнт набухання (Kn) характеризується подібною залежністю: при використанні 20% і 60% етанолу Kn шроту вище на 10-15%, ніж у сировині в крупних фракціях, і на 20-25% – у дрібних. У випадку 96% спирту величини Kn шроту і сировини відрізняються незначно.

Описані явища можна пояснити покращенням змочуваності рослинного матеріалу гідрофільними екстрагентами після витягання з клітинної структури ліпофільних сполук зрідженими газами.

## ВИСНОВКИ

1. Вивчені технологічні властивості суцвіття липи серцелистої та шроту, одержаного після екстракції подрібненої сировини зрідженим дифторхлорометаном (хладоном-22).

2. Показано, що всі досліджені технологічні властивості закономірно залежать від способу підготовки сировини, особливо від ступеня подрібненості.

3. Встановлено, що обробка суцвіття липи зрідженими газами супроводжується помітними змінами об'ємної густини, пористості, коефіцієнтів поглинання та набухання, що покращує умови екстрагування гідрофільними розчинниками.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Державна фармакопея України / Державне підприємство “Науково-експертний фармакопейний центр”. – 1-е вид. – Х.: PIPEГ, 2001. – 556 с.
2. Дячок В.В. // Фармац. журн. – 1998. – №3. – С. 69-72.
3. Жежжас Самер. Разработка технологии липофильного фитокомплекса противовоспалительного действия и суппозиториев на его основе: Дис. ... канд. фармац. наук. – Х., 2007. – 170 с.
4. Ковальова Т.М., Башура О.Г., Гладух Е.В., Половко Н.П. // Фармаком. – 2002. – №1. – С. 58-61.
5. Плюснин А.Н., Тихонова Л.А. // Хим.- фармац. журн. – 1996. – №2(30). – С. 39-41.
6. Пономарев В.Д. Экстрагирование лекарственного сырья. – М.: Медицина, 1976. – 202 с.
7. Попова Т.П., Литвиненко В.І. // Фармац. журн. – 1995. – №4. – С. 75-77.
8. Пшуков Ю.Г. // Фармация. – 1990. – №4. – С. 24-27.
9. Трутаєв С.І., Тихонов О.І., Шпичак О.С. // Вісник фармації. – 2008. – №4(56). – С. 39-45.
10. Хамам Салих Бодри Хамам. Разработка состава и технологии препарата на основе масла расторопши пятнистой.: Дис. ... канд. фарм. наук. – Х., 2004. – 158 с.
11. Чижова Е.Т., Михайлова Г.В. // Фармация. – 2001. – №1. – С. 35-37.
12. Ahmadi H., Fathollahzadeh H., Mobli H. // Pakistan J. of Nutrition. – 2009. – Vol. 8, №3. – P. 264-268.
13. Arausa K., Uquicheb E. del Vallea J.M. // J. of Food Engineering. – 2008. – Vol. 92, №4. – P. 438-447.
14. Fathollahzadeh H., Mobli H., Jafari Ali et al. // Amer.-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci. – 2008. – Vol. 3, №5. – P. 789-794.

- 
15. Goletiani K., Bashura A., Polovko N., Tsagareishvili G. // *Georgian Medical News.* — 2006. — Vol. 141, №12. — P. 79-81.
16. Mateus M.L., Rouvet M., Gamy J.C., Liardon R. // *J. Agric. Food Chem.* — 2007. — Vol. 55, №8. — P. 2979-2984.
17. Panchev I., Karageorgiev S. // *Int. J. of Food Sci. & Technol.* — 2001. — Vol. 35, №3. — P. 341-350.
- 

УДК 615.322 : 582.795 : 66.022.06

ІЗУЧЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЦВЕТИЙ ЛИПЫ СЕРДЦЕВИДНОЇ

Д.В.Дем'яненко, С.В.Бреусова, В.Г.Дем'яненко

Исследованы технологические свойства соцветий липы сердцевидной и шрота, полученного после экстракции сырья сжиженными газами. Установлена зависимость насыпной и объемной плотностей, пористости, порозности, коэффициентов поглощения и набухания от способа подготовки сырья. Показано, что предварительная обработка сырья сжиженными газами оказывает влияние на некоторые технологические свойства, улучшая условия экстракции гидрофильными растворителями.

UDC 615.322 : 582.795 : 66.022.06

THE STUDY OF TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF LINDEN INFLORESCENCES

D.V.Demyanenko, S.V.Breusova, V.G.Demyanenko

The technological properties of linden inflorescences and the extracted meal obtained after the condensed gas extraction have been studied. Dependence of the bulk and volume densities, porosity, coefficients of absorption and swelling on the method of preparation of the raw material has been found. It has been shown that the preliminary processing of the raw material by condensed gases affects some technological properties of the crude drug improving the extraction conditions with hydrophilic solvents.