

УДК 66.011+66.061.34

КИНЕТИКА ЭКСТРАКЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ КИПЯЩИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ

© 2015 г. А. А. Саламатин*, Р. Ш. Хазиев, А. С. Макарова, С. А. Иванова

Казанский государственный медицинский университет

**Казанский (Приволжский) федеральный университет*

arthouse131@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.03.2014 г.

В работе сформулирована модель процесса экстракции веществ, получаемых в результате кипячения растворителя с измельченным растительным сырьем на водяной бане. Особенность модели заключается в том, что она содержит только один адаптационный параметр – коэффициент диффузии веществ в сырье, зависящий от используемого растворителя и сырья. На основе данной модели изучается кинетика извлечения веществ, а также определен минимальный объем растворителя, который целесообразно использовать для экстракции. Сравнение модели с экспериментальными данными по экстракции гидрофобных дитерпеновых кислот из листьев шалфея и гидрофильных флавоноидов из травы горца птичьего показало ее хорошее согласие с экспериментом. Проведенные серии опытов в случае тонкого измельчения (диаметр частиц менее 1 мм) показали, что для большинства условий экстракции к моменту закипания растворителя из сырья экстрагируется более 90% целевых веществ.

Ключевые слова: кинетика экстракции, математическое моделирование, флавоноиды, дитерпены.

DOI: 10.7868/S0040357115020116

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время подавляющее большинство лекарственных растений, применяющихся в научной медицине, подвергается количественной стандартизации по содержанию различных групп биологически активных веществ (флавоноиды, сапонины, алкалоиды и др.). Определение проводится разнообразными методами – фотометрическими, хроматографическими (ГЖХ и ВЭЖХ), электрохимическими и др., но во всех случаях непосредственно самому определению предшествует процедура экстракции определяемых соединений из растительного материала. Зачастую именно экстракция биологически активных веществ из растительного сырья оказывается наиболее трудоемкой и продолжительной частью методики количественного определения. Это связано с тем, что добиваются полного и исчерпывающего извлечения определяемых соединений, чего зачастую достигают в результате продолжительной и многократной экстракции растительного материала. Обоснованность такого подхода вызывает определенные сомнения, поскольку было замечено, что основная часть извлекаемых целевых соединений выходит в раствор уже в первые минуты однократной экстракции.

Это наблюдение приводит к идее о возможной модификации принятых методов количественного определения целевых веществ с целью существенного уменьшения времени экстракции. Для исследования этого вопроса в данной работе предлагается математическая модель процесса, подробно описанная в первой части статьи. Эта модель учитывает большинство подходов, предлагаемых в литературе [1–5], и упрощает некоторые из них. При этом сформулированная модель оказывается достаточно общей для описания всех наблюдаемых эффектов и в тоже время содержит всего один адаптационный параметр, зависящий от взаимодействия целевых веществ и экстрагента. На основе предложенной модели исследуется кинетика выхода извлекаемых целевых веществ в случае однократной и многократной экстракции новыми порциями растворителя.

Во второй части статьи проводится адаптация модели на примере извлечения флавоноидов из травы горца птичьего и дитерпенов из листьев шалфея. В заключении на основе полученных результатов выделены главные параметры, на основе которых можно добиваться уменьшения времени полной экстракции.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ

Процесс экстракции на водяной бане можно условно разделить на два этапа. Первый этап будем называть подготовительным, и его длительность t_0 может значительно меняться в зависимости от свойств используемого растворителя. На этом этапе измельченное растительное сырье известной массы m_0 и плотности ρ_0 помещается в колбу с растворителем, который пропитывает сырье при комнатной температуре. После этого колба присоединяется к обратному холодильнику и устанавливается на горячую водяную баню, вследствие чего растворитель закипает, и повышается его растворяющая способность [1–3]. Пропитка сырья растворителем и постепенное повышение температуры вплоть до температуры кипения приводят к постепенному высвобождению целевых веществ из клеток растительного сырья в транспортные каналы.

Они образуются из пор (клеточные стенки, межклеточное пространство), которые изначально существуют в высушенном сырье. Объемную долю этих пор обозначим через e . Пропитка сырья растворителем приводит к увеличению размера частиц сырья, раскрытию пор, увеличению их объемной доли и формированию транспортных каналов в молотых частицах. По этим каналам экстрактивные вещества начинают диффундировать к поверхности частиц молотого сырья уже на первом этапе экстракции. Коэффициент объемного расширения пор, вызванного пропиткой сырья, обозначим через α .

Подробное математическое описание процессов, проходящих в сырье на подготовительном этапе, затруднено по следующим причинам. Во время постепенного нагревания растворителя (обычно $t_0 > 3$ мин) существенно меняется не только структура сырья на клеточном уровне (при достаточно больших температурах коагулируют белки и разрушаются клеточные мембраны), но и химические свойства растворителя (увеличивается его растворяющая способность и скорость диффузии экстрактивных веществ). Поэтому при моделировании первой стадии экстракции предлагается рассматривать только ее конечный момент – момент закипания растворителя, с которого будем вести отсчет времени t экстракции.

При $t = 0$ начинается второй, основной, этап экстракции, математическое описание которого и предлагается в данной работе. Для этого определим плотность C_0 экстракта в растворе в момент закипания растворителя, а также среднюю по объему транспортных каналов плотность θ_{\max} экстрактивных веществ, доступных для экстракции на втором этапе. Эти значения будут начальными для соответствующих величин, в терминах

которых будет записан баланс массы экстрактивных веществ на основной стадии экстракции.

Через V обозначим объем экстрагента, используемого для экстракции, а через V_s – объем “свободного” растворителя, не впитавшегося в сырье

$$V_s = V - V_0 E, \quad E = e\alpha.$$

Здесь V_0 – объем сухого сырья, определяемый как отношение массы навески к плотности сырья ρ_0 , а $V_0 E$ – объем транспортных каналов пропитанного сырья, содержащих растворитель. В силу того, что во время кипения растворителя образуются значительные конвекционные потоки, перемешивающие раствор, ограничимся рассмотрением его гомогенного приближения, считая, что текущая плотность $C(t)$ экстракта в растворе равна его средней плотности, то есть отношению текущей массы m экстракта к объему V_s растворителя.

Обозначая через θ_0 исходную массовую концентрацию целевых веществ в сырье, отнесенную к единице массы сухого сырья и считая, что при температуре кипения растворитель способен неограниченно растворять извлекаемые вещества, запишем уравнение баланса массы для целевых веществ в моменты времени $t = 0$ и $t \rightarrow +\infty$

$$\theta_{\max} V_0 E + C_0 V_s = \theta_0 m_0 = C_{\max} V.$$

Отсюда получим выражение для θ_{\max} и максимальной плотности C_{\max} экстракта в растворе

$$\theta_{\max} = \frac{1}{E} \left(\theta_0 \rho_0 - C_0 \frac{V_s}{V_0} \right), \quad C_{\max} = \frac{\theta_0 m_0}{V}.$$

Для частиц навески сырья примем, что они изотропны и изометричны. Радиус сухих частиц обозначим через a' , а через a – соответствующий радиус частиц, пропитанных растворителем

$$a = a' (1 + \alpha e - e)^{1/3}.$$

В общем случае навеска молотого сырья состоит из частиц разных размеров. Распределение частиц по размерам будем описывать функцией объемного распределения $F(a)$ с плотностью $f(a)$. По определению величина $dF = f da$ равна объемной доле частиц, размер которых лежит в интервале от a до $a + da$.

В частицах введем сферическую систему координат, обозначая через $0 \leq r \leq a$ расстояние от ее центра. Тогда, считая, что процессы диффузии целевых извлекаемых веществ проходят по закону Фика с коэффициентом диффузии D и не зависят от других веществ, запишем уравнение баланса массы в каналах частиц сырья [6]

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \theta}{\partial r} \right). \quad (1)$$

Здесь $\theta(r, t, a)$ – текущая плотность экстрактивных веществ в каналах частицы размером a . В начальный момент времени

$$\theta(r, 0, a) = \theta_{\max}. \quad (2)$$

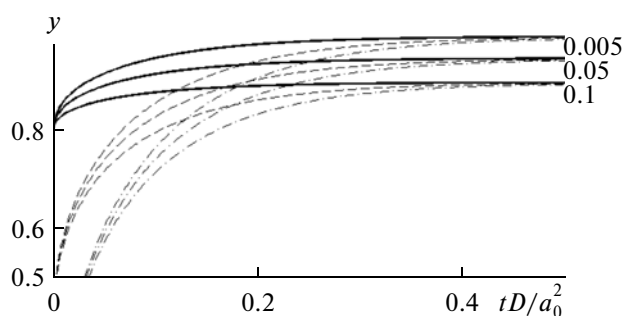


Рис. 1. Нормированные КВЭ при различных значениях величин y_0 и γ . Сплошные линии – $y_0 = 0.8$, пунктирные линии – $y_0 = 0.4$, штрихпунктирные линии – $y_0 = 0$. Числа под кривыми – соответствующие значения γ . Каждому значению γ соответствует по три кривые с различными значениями y_0 и наоборот.

Будем считать, что коэффициент массоотдачи с поверхности частиц вследствие кипения растворителя достаточно большой, по сравнению с диффузией D . Тогда граничные условия в частице примут вид

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad \theta|_{r=a} = C(t). \quad (3)$$

В принятых обозначениях уравнение баланса массы в объеме V_s свободного растворителя для полидисперсной навески запишется следующим образом

$$\frac{dC}{dt} = -D \frac{\gamma}{1-\gamma} \int_0^{+\infty} \frac{3 \partial \theta}{a \partial r} \Big|_{r=a} f(a) da, \quad \gamma = \frac{V_0 E}{V}, \quad (4)$$

где безразмерный комплекс γ равен отношению объема пор в пропитанном сырье к объему используемого растворителя.

Так как к началу основного этапа экстракции плотность экстракта равна C_0 , то начальное условие для уравнения (4) примет вид (5)

$$C|_{t=0} = C_0. \quad (5)$$

В дискретном случае, когда, например, в результате ситового анализа сырья выделено n фракций частиц с массовыми долями f_1, f_2, \dots, f_n и соответствующими характерными размерами $a_1 < a_2 < \dots < a_n$, уравнение (4) примет вид

$$\frac{dC}{dt} = -3D \frac{\gamma}{1-\gamma} \sum_{k=1}^n \frac{f_k}{a_k} \left. \frac{\partial \theta}{\partial r} \right|_{r=a_k}. \quad (6)$$

Математическая запись (1)–(6) предложенной модели аналогична основным уравнениям работы [1], так как при формулировке модели учитывались одни и те же законы массопереноса в сырье. В рассматриваемых моделях отметим два существенных различия. Первое состоит в том, что сформулированная модель учитывает полидисперсность навески. Необходимость этого для аналогичного процесса экстракции продемонстри-

рована в работах [7, 8]. Но основное отличие заключается в снижении числа адапционных параметров до одного (вместо четырех, введенных в работе [1], и двух, определенных в работе [2]). Уменьшение числа адапционных параметров происходит за счет рассмотрения первого этапа экстракции только в его конечный момент. В этом случае достаточно знать только две величины – C_0 и θ_{\max} , определяемые в ходе эксперимента. Значение плотности C_0 в общем случае зависит от размера частиц, от типа и объема растворителя, от типа сырья и от температуры процесса. Но в тоже время этот параметр имеет ясный физический смысл.

Таким образом, сформулированная модель содержит считающиеся заданными параметры ρ_0, e, α , характеризующие исследуемое сырье. Величины C_0 и θ_0 определяются в ходе экстракции, а коэффициент диффузии D , зависящий от вида растворителя, температуры процесса и типа растительного сырья, является адапционным параметром модели.

Основную информацию о кинетике извлечения целевых веществ дает кривая $Y(t)$ выхода экстракта (КВЭ) – зависимость от времени t отношения массы экстрагированного вещества к массе m_0 навески. Ее будем использовать для настройки параметров модели. В принятых обозначениях

$$Y(t) = C(t)V_s/m_0.$$

Кинетика однократной экстракции. Переход к безразмерным переменным

$$Fo = \frac{tD}{a_0^2}, \quad y = \frac{Y}{\theta_0}, \quad y_0 = \frac{Y_0}{\theta_0}, \quad c = \frac{C}{C_{\max}} \quad (7)$$

для монодисперсной навески с размером частиц сырья a_0 показал, что кинетику извлечения целевых веществ определяют два безразмерных комплекса: γ и y_0 . Величина y_0 означает долю веществ, экстрагированных из сырья к моменту времени $t = 0$. Типичный вид нормированной кривой y выхода экстракта при различных значениях этих комплексов приведен на рис. 1.

Серия вычислительных экспериментов показала, что при $\gamma \leq 0.01$ нормированные КВЭ при любом фиксированном значении y_0 различаются слабо (менее чем на 1%). Отсюда приходим к универсальному условию

$$V_0 E \leq \frac{V}{100}, \quad (8)$$

означающему, что при превышении в сто раз объема используемого растворителя по отношению к объему пор в пропитанном сырье дальнейшее увеличение объема V при неизменном y_0 не влияет на вид КВЭ. Таким образом, при выполнении условия (8) только безразмерный комплекс y_0 оказывает влияние на время полной экстракции, которое пропорционально отношению a_0^2/D . Следователь-

но, уменьшения времени полной экстракции можно добиться за счет более тонкого измельчения, подбора подходящего растворителя, обеспечивающего наибольшую диффузию D , а также за счет увеличения значения переменной y_0 .

Подчеркнем, что, если значения параметров V_0 , E , V не удовлетворяют критерию (8), то в результате измерений будет вноситься дополнительная систематическая ошибка, приводящая к заниженным значениям полного содержания (см. рис. 1, кривые для $\gamma > 0.005$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И АДАПТАЦИЯ МОДЕЛИ

Описание эксперимента. Для изучения экстрагируемости дитерпеновых кислот использовали листья шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L., сем. *Lamiaceae*) в фильтр-пакетах производства ЗАО “Ст-Медифарм”, приобретенные в розничной аптечной сети. Согласно требованиям фармакопейной статьи размер частиц сырья в фильтр-пакетах для листьев шалфея не должен превышать 2 мм. Для изучения фракционного состава сырья в фильтр-пакетах применили ситовой анализ с использованием сит с размером отверстий 0.25, 0.385, 0.5, 1 и 2 мм. Количественное содержание дитерпеновых кислот определяли разработанным нами спектрофотометрическим методом. Для этого около 2 г (точная навеска) листьев шалфея (измельченных и просеянных через сито с размером отверстий 1 мм) помещали в колбу объемом 200 мл и экстрагировали 60 мл петролейного эфира (40–70) при умеренном кипении на водяной бане. При изучении динамики перехода дитерпеновых кислот в растворитель определение их в растворе проводили сразу после закипания растворителя и через 5, 10, 20, 30 и 60 минут кипения растворителя в колбе. Для этого колбу снимали с водяной бани, охлаждали до комнатной температуры и профильтровывали раствор через бумажный фильтр в мерную колбу объемом 50 мл. Доводили раствор в мерной колбе до метки петролейным эфиром, перемешивали и аликвоту фотометрировали при 285 нм, используя для расчетов удельный показатель поглощения карнозоловой кислоты, равный 40.92.

Для изучения экстрагируемости флавоноидов использовали траву горца птичьего (*Polygonum aviculare* L., сем. *Polygonaceae*), заготовленную в мае–июне 2013 г. в Татарстане. Количественное содержание флавоноидов определяли по методу государственной Фармакопеи спектрофотометрическим методом после цветной реакции флавоноидов с алюминия хлоридом [10]. В каждом опыте 1 г (точная навеска) измельченной и просеянной через сито с размером отверстий 1 мм травы горца птичьего экстрагировали этиловым спиртом (меняя его концентрацию в диапазоне от

40 до 95%) при кипении на водяной бане. При определении общего содержания флавоноидов в сырье использовали трехкратную экстракцию по 40, 30 и 30 мл в течение 30 минут каждая. При изучении динамики перехода флавоноидов в растворитель определение их в растворе проводили сразу после закипания спирта и через 5, 10, 15 и 30 минут кипения растворителя в колбе.

Каждый опыт воспроизводился, по крайней мере, трижды, а измерения оптических плотностей извлечений проводили на спектрофотометре “LAMBDA 25” (Perkin Elmer, США).

Адаптация модели. Адаптация математической модели предполагает согласование теоретической зависимости $Y(t)$ с экспериментальными КВЭ, полученными для конкретных значений объема V растворителя, массы m_0 навески и других параметров процесса экстракции. В общем случае для адаптации модели необходимо помимо параметров, определяющих условия экстракции, задать характеристики сырья: E , V_0 , θ_0 , y_0 , D , а также размеры частиц навески и гистограмму функции распределения. Последовательно разберем предлагаемый способ определения этих величин.

Так как $E = e\alpha$, то приведем оценки для e и α . Для пористости сырья можно считать, что $e \leq 0.1$, так как доля клеточных стенок и межклеточного пространства во влажном сырье составляет порядка 0.01 его объема. Аналогично будем считать, что $\alpha \leq 2$, то есть объем пор вследствие пропитки увеличивается не более чем вдвое. Тогда изменением размеров частиц можно пренебречь, а $E \leq 0.2$. Используя эту оценку, можно усилить критерий (8), исключив из него E

$$\frac{V_0}{V} \leq 0.05. \quad (9)$$

Далее, необходимо определить объем V_0 частиц навески и проверить выполнение критерия (8), (9). Для этого, кроме объема растворителя, необходимо знать массу m_0 навески и плотность ρ_0 сырья, которую предлагается определять по формуле $\rho_0 = \rho_b / (1 - e_b)$, где ρ_b – насыпная плотность материала, а $e_b = 0.55$ – пористость навески при определении ρ_b (значения плотностей приведены в табл. 1). Окончательно, суммарный объем частиц сырья по определению выражается через массу навески и плотность сырья, $V_0 = m_0 / \rho_0$. В результате определения объема V_0 для каждой серии экспериментов оказалось, что критерий (9), а значит и критерий (8) выполняются.

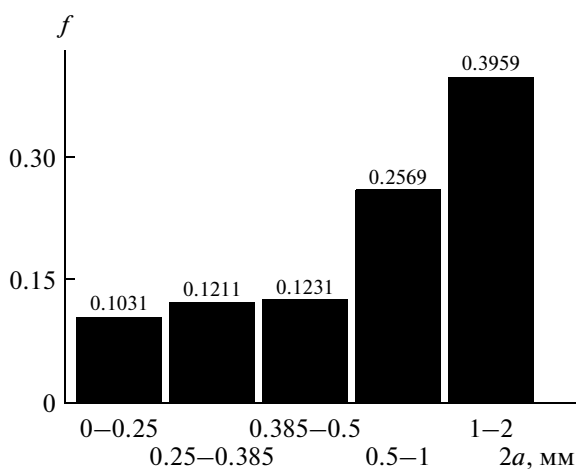
Значения параметров y_0 и θ_0 определяются по экспериментальной КВЭ. Первый параметр – по ее начальному значению в момент кипения, а второй – по ее максимальному значению в случае тонкого измельчения при $t \rightarrow +\infty$. Так как в описанных опытах критерий (8) выполняется, то

Таблица 1. Характеристики сырья и растворителя

Сырье	Шалфей	Горц птичий
Масса навески m_0 , г	2	1
Плотность сырья ρ_0 , г/см ³	0.845	0.645
Объем частиц сырья V_0 , мл	2.37	1.55
Насыпная плотность сырья ρ_b , г/см ³	0.38	0.29
Пористость сухого сырья e	0.1	0.1
Коэффициент объемного расширения α	2	2
Объем растворителя V , мл	60	100

можно считать, что $V_s = V$. Поэтому полное содержание извлекаемых веществ примерно равно максимальному значению КВЭ, $Y_{\max} = \theta_0$.

Последний блок параметров определяет фракционный состав навески. В случае экстракции из горца птичьего навеска рассматривалась в монодисперсном приближении, и значение радиуса a_0 принималось равным 0.25 мм. А на примере экстракции из листьев шалфея демонстрируются эффекты, связанные с полидисперсностью навески. Массовая доля фракций в навеске, сформированной из частиц фильтр-пакета, в результате ситового анализа составила 0.1031, 0.1211, 0.1231, 0.2569, 0.3959 (см. гистограмму на рис. 2). При моделировании результатов каждой фракции ставился в соответствие средний размер ее частиц, а именно: $a_1 = 0.0625$ мм, $a_2 = 0.16$ мм, $a_3 = 0.22$ мм, $a_4 = 0.375$ мм и $a_5 = 0.85$ мм. Для тонкого измель-

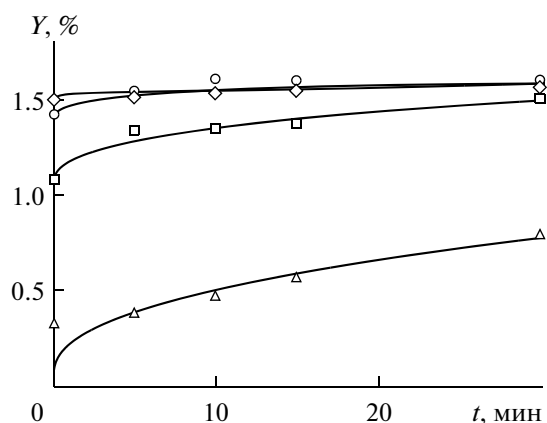
**Рис. 2.** Гистограмма функции распределения частиц измельченных листьев шалфея, фасованных в фильтр-пакеты.

чения листьев шалфея средний размер частиц принимался равным $a_0 = 0.12$ мм.

Таким образом, единственным адаптационным параметром остается эффективный коэффициент диффузии D , зависящий от типа растворителя (серия экспериментов по экстракции из горца птичьего) и не зависящий от размера частиц (серия экспериментов по экстракции из шалфея). На рис. 3 и рис. 4 представлены результаты адаптации математической модели экстракции целевых веществ из навески измельченного сырья для описанных выше экспериментов в случае шалфея и горца птичьего соответственно. За счет выбора адаптационного параметра D удалось добиться удовлетворительного согласия теории и экспериментальных данных, а его значения (для шалфея $D = 2.5 \times 10^{-12}$ м²/с; для горца птичьего см. табл. 2) лежат в ожидаемых пределах (см., например, [9]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Трава горца птичьего. Для кривых экстракции из горца птичьего, соответствующих 60%-ому и 70%-ому этиловому спирту (ромбы и круги на рис. 3 соответственно), отметим, что к моменту закипания растворителя из сырья уже выделено более 95% целевых веществ, а сами кривые отличаются слабо. Сравнивая их с другими КВЭ (96 и 40%-ый спирт) можно заключить, что интервал концентраций 60–70% является наиболее оптимальным по скорости выхода целевых экстрактивных веществ (флавоноидов) и также может быть оптимальным при экстракции флавоноидов водным раствором этилового спирта из других видов сырья (цветки календулы, листья березы и др.). Небольшое различие в полном содержании,

**Рис. 3.** Экстракция флавоноидов из травы горца птичьего. Адаптация модели (сплошные линии) и результаты опытов (маркеры) при четырех различных концентрациях спирта в растворителе (треугольники — 96%, круги — 70%, ромбы — 60%, квадраты — 40%).

определенном в результате трехкратной экстракции (см. табл. 2), может быть связано с несколькими причинами: с различными характеристиками сырья (трава собиралась в фазу вегетации: одни экземпляры могли быть более развиты, чем другие), с ошибкой измерения концентрации раствора, а также с возможной деградацией целевых веществ вследствие высокой температуры процесса. Поэтому при моделировании результатов для травы горца птичьего для каждой КВЭ было принято, что $\theta_0 = 0.0158$.

Принятая фармакопейная методика определения полного содержания флавоноидов в траве горца птичьего подразумевает трехкратную экстракцию. Из анализа результатов эксперимента, адаптации модели, численных расчетов и критерия (8), (9) следует, что уже в течение первой экстракции по фармакопейной методике (объем растворителя 40 мл) экстрагируется соизмеримое количество целевых веществ, что и в условиях экспериментов, проведенных в данной работе. За остальные две стадии экстракции (в которых используется по 30 мл растворителя) должно экстрагироваться незначительное количество (менее 5%) целевых веществ. Поэтому, если 5%-ая точность в определении полного содержания приемлема, то трехкратная экстракция может быть излишней.

Для более подробного исследования этого вопроса планируется изучить динамику выхода флавоноидов при различных объемах растворителя, измерить массу экстрактивных веществ, выделяющуюся в течение второй и третьей повторности экстракции, а также могут потребоваться более точные оценки для величины E .

Листья шалфея. Как и в подавляющем большинстве экспериментальных данных по извлечению растительных экстрактов тонкое измельчение сырья (квадраты на рис. 4) значительно увеличивает темпы выработки веществ, более того, к моменту закипания растворителя (петролейного эфира) из сырья выделена значительная часть экстракта, а через 20–30 мин кипения экстракция завершена. Вторая серия экспериментов (круги на рис. 4) соответствует более грубому измельче-

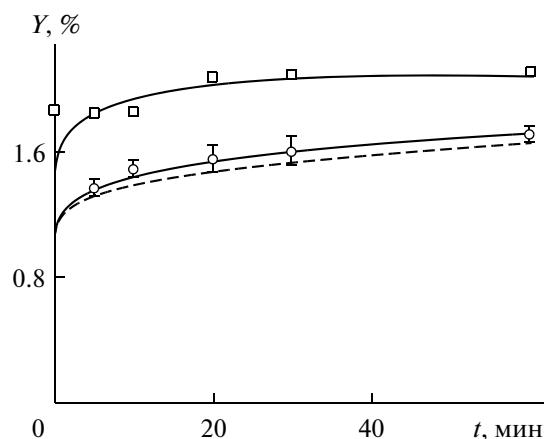


Рис. 4. Экстракция дитерпенов из молотых листьев шалфея. Адаптация модели (линии) и результаты опытов (маркеры) для разных степеней измельчения сырья (квадраты – тонкое измельчение, круги – сырье из фильтр-пакетов). Пунктирная линия – адаптация модели в монодисперсном приближении навески сырья из фильтр-пакетов, значение a_0 равно среднему размеру частиц в навеске.

нию полидисперсной навески (сырье из фильтр-пакетов). Эти эксперименты проводились для двух разных пачек из одной и той же партии. Круги на рис. 4 – средний результат для двух пачек, а концы вертикальных отрезков отмечают результаты для каждой пачки. Адаптация модели при рассмотрении полидисперсного приближения навески (сплошная линия) хорошо согласуется со средним результатом (круги), а в случае монодисперсного приближения при $a_0 = 0.48$ мм (средний радиус частиц) расчетная кривая (пунктирная линия) проходит значительно ниже, чем экспериментальные данные.

Таким образом, результаты наблюдений могут, во-первых, меняться даже в пределах одной партии фасованного сырья, а, во-вторых, существенно зависеть от фракционного состава молотых частиц, для описания которого недостаточно рассматривать монодисперсное приближение. Поэтому при подготовке эксперимента рекомендуется не только предварительно перемешивать все сырье, заготов-

Таблица 2. Параметры модели для травы горца птичьего

Концентрация спирта	40%	60%	70%	96%
Диффузия D , 10^{-12} м ² /с	4.5	6.4	11.2	1.05
Параметр y_0 , %	1.07	1.49	1.42	0.035
Полное содержание по методике трехкратной экстракции, %	1.6874	1.61135	1.55572	1.5478

ленное для опытов, но и проводить его ситовый анализ, чтобы учесть эффекты, связанные с полидисперсностью навески.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная модель процесса экстракции целевых веществ из растительного сырья позволяет моделировать динамику выхода экстрактивных веществ для различных типов сырья и растворителя. Адекватность модели продемонстрирована на примере экспериментальных данных по экстракции из горца птичьего и шалфея. Из модели следует, что темпы экстрагирования можно увеличить за счет настройки трех независимых параметров: a_0 , D и y_0 . Последний параметр при заданном растворителе определяется соотношением сырье-растворитель и в большинстве рассмотренных условий экспериментов при тонком измельчении его значение соответствует более чем 90%-му выходу целевых соединений.

Анализ процесса при формулировке модели и ее дальнейшее исследование выявили два принципиальных момента. Во-первых, необходимо учитывать конечность времени доведения раствора до заданной температуры проведения процесса и, в связи с этим, точно фиксировать, какой момент (например, момент погружения сырья в растворитель, момент доведения растворителя до заданной температуры и др.) выбирается в качестве начала отсчета времени экстракции. Во-вторых, был определен критерий, выполнение которого позволяет, с одной стороны, выбирать экономичные соотношения сырье-растворитель, а, с другой стороны, снизить погрешность измерений, связанную с удержанием части растворителя сырьем после завершения экстракции.

Полученные результаты апробации модели позволили определить оптимальный режим экстракции дитерпеновых кислот из листьев шалфея лекарственного при разработке метода их количественного определения и предложить вариант быстрого определения флавоноидов в траве горца птичьего, приводящий к значительному сокращению времени экстракции. В частности, при приближенном определении полного содержания предлагается отказаться от многократной экстракции в пользу однократной. Подробное описание этих методик выходит за рамки данной статьи.

В каждой серии экспериментов значительную информацию об экстрагировании целевых веществ дает КВЭ. Она, например, позволяет с уверенностью говорить не только о полноте экстракции, но и о возможной деградации компонент экстракта вследствие кипения растворителя при достаточно больших температурах [11]. Поэтому исследование динамики выхода экстрактивных веществ в случае одно- и многократной экстракции

имеет решающее значение при разработке различных методик количественного определения.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a – радиус частиц навески, пропитанных растворителем, м;

a_0 – радиус частиц монодисперсного приближения навески, м;

a' – радиус сухих частиц навески, м;

C – текущая плотность экстракта в растворе в колбе, кг/м³;

C_0 – плотность экстракта в растворе в колбе в момент закипания растворителя, кг/м³;

C_{\max} – плотность экстракта в растворе в колбе при $t \rightarrow +\infty$, кг/м³;

c – текущая плотность экстракта в растворе в колбе, нормированная на максимальную плотность, кг/м³;

D – коэффициент диффузии экстрактивных веществ в сырье, м²/с;

E – отношение объема транспортных каналов в пропитанном сырье к объему сухого сырья;

e – пористость сырья до погружения в растворитель;

F – функция распределения частиц по размерам;

f – плотность объемного распределения частиц по размерам, м⁻¹;

m_0 – масса навески, кг;

n – число фракций в полидисперсной навеске;

r – радиальная координата в частицах, м;

t – время, с;

t_0 – продолжительность первого, подготовительного, этапа, с;

V – объем использованного растворителя, м³;

V_s – объем растворителя, омывающего частицы во время экстракции, м³;

Y – кривая выхода экстракта (КВЭ);

Y_0 – значение Y при $t = 0$;

y – кривая выхода экстракта, нормированная на полные запасы экстрактивных веществ;

y_0 – значение y при $t = 0$;

α – коэффициент объемного расширения пор в сырье;

γ – отношение объема пор в сырье к объему V растворителя;

θ – текущая плотность экстрактивных веществ в каналах сырья, кг/м³;

θ_0 – полное содержание экстрактивных веществ в сырье, кг/кг;

θ_{\max} — средняя объемная плотность экстрактивных веществ в каналах сырья в момент закипания растворителя, кг/м³;

ρ_0 — плотность сырья, кг/м³;

F_0 — критерий Фурье (критерий гомохронности).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xu H.-N., Huang W.-N., He C.-H.* Modeling for extraction of isoflavones from stem of *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi using n-butanol/water two-phase solvent system // *Sep. and Purif. Technol.* 2008. V. 62. № 3. P. 590.
2. *Bucic-Kojic A., Sovova H., Planinic M., Tomas S.* Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction: Experiment and model // *Food Chem.* 2013. V. 136. № 3–4. P. 1136.
3. *Chan C.-H., Yusoff R., Ngoh G.-C.* Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction // *Chem. Eng. Res. Des.* 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.10.001>
4. *Wardhani D.H., Vazquez J.A., Pandiella S.S.* Optimisation of antioxidants extraction from soybeans fermented by *Aspergillus oryzae* // *Food Chem.* 2010. V. 118. № 3. P. 731.
5. *Chen G., Chen H.* Extraction and deglycosylation of flavonoids from sumac fruits using steam explosion // *Food Chem.* 2011. V. 126. № 4. P. 1934.
6. *Crank J.* The mathematics of diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1975.
7. *Egorov A.G., Salamatin A.A., Maksudov R.N.* Forward and inverse problems of supercritical extraction of oil from polydisperse packed bed of ground plant material // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. № 1. P. 39. [*Егоров А.Г., Саламатин А.А., Максудов Р.Н.* Прямые и обратные задачи сверхкритической экстракции из полидисперсного зернистого слоя растительного материала // *Теорет. основы хим. технологии.* 2014. Т. 48. № 1. С. 43.]
8. *Саламатин А.А., Егоров А.Г., Максудов Р.Н., Аляев В.А.* Интерпретация кривых выхода извлекаемых компонентов при сверхкритической флюидной экстракции // *Вестник КНИТУ.* 2013. Т. 16. № 22. С. 74.
9. *Aguilera J.M., Stanley D.W.* Microstructural principles of food processing and engineering. Gaithersburg: Aspen Publishers, 1999.
10. Государственная Фармакопея СССР. 11-е изд. Вып. 2. Москва: Медицина, 1989.
11. *Cissé M., Bohuon P., Sambe F., Kane C., Sakho M., Dornier M.* Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa*: Experimental kinetics and modeling // *J. of Food Eng.* 2012. V. 109. № 1. P. 16.