

УДК 542.61:66.061.4

## ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАГУВАННЯ ІЗ ТВЕРДИХ ТІЛ КЛІТИННОЇ БУДОВИ

Дячок В.В. канд. техн. наук, доцент, Мальований М.С. д-р. техн. наук, професор  
Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів

Встановлено механізм процесу екстрагування із твердих тіл клітинної будови із врахуванням її анатомічної структури, а саме наявності клітинного та міжклітинного середовища. Визначено коефіцієнт дифузії через клітинну оболонку –  $D_c$  та в міжклітинному середовищі  $D_m$ . Експериментально підтверджено накопичення внутрішньоклітинної речовини в міжклітинному середовищі в процесі перебігу екстракційного процесу

In this study the mechanism of the extraction process of cellular structure solid bodies was proved with taking into account its anatomical structure, namely presence of cellular and intercellular environment. Diffusion coefficients through cellular membrane –  $D_c$  and in intercellular environment  $D_m$  were determined. Experimental verification of the accumulation of intracellular substances in intercellular environment during extraction process flow was made.

**Ключові слова:** екстракція, клітинна речовина, міжклітинний простір, дифузія.

**Keywords:** extraction, intracellular substance, intercellular environment, diffusion.

Після побудови математичної моделі процесу екстрагування із твердих тіл клітинної будови з врахуванням її анатомічної структури, а саме наявності клітинного та міжклітинного середовища та отримання її рішення, яке описує перебіг екстракційного процесу в аналітичній формі [1], стало необхідним застосування розробленої теоретичної бази для аналізу реального процесу екстрагування. Для цього необхідно було експериментально вивчити кінетику екстрагування твердого тіла клітинної будови, отримати аналітичні залежності коефіцієнту масопереносу  $k$  від розміру  $d$  екстрагованої частинки.

Як об'єкт дослідження використали корінь алтеї лікарської (*radix Althaeae officinalis*). Сировину подрібнювали на лабораторній траворізці методом різання до розмів  $3 \times 10^{-3}$ ;  $4 \times 10^{-3}$ ;  $6 \times 10^{-3}$ ;  $8 \times 10^{-3}$ ;  $10 \times 10^{-3}$  м. Розмір частинки встановлювали ситовим аналізом. Кінетику екстрагування вивчали в апараті з мішалкою за температури  $20^\circ\text{C}$ . Як екстрагент використовували воду знесолену. Співвідношення фаз становило 1÷30 (тверде тіло÷рідина). Одержані значення кінетики екстрагування кореня алтеї лікарської приведені в таблиці 1.

**Таблиця 1 – Кінетика екстрагування кореня алтеї лікарської подрібненої до певних розмірів**

$d$ ; [м]	$t$ ; [с]	300	600	900	1800	2700	3900	5100	6600	10800
$4 \cdot 10^{-3}$	$C_t$ ; [кг/м <sup>3</sup> ]	1,90	2,60	3,20	4,33	5,08	5,75	6,00	6,20	6,20
	$\ln(1-(C_t/C_{lp}))$	-0,36	-0,54	-0,83	-1,19	-1,71	-2,62	-3,40	-	-
$5 \cdot 10^{-3}$	$C_t$ ; [кг/м <sup>3</sup> ]	1,70	2,20	2,60	3,90	4,50	5,20	5,70	5,93	6,20
	$\ln(1-(C_t/C_{lp}))$	-0,32	-0,44	-0,54	-0,99	-1,29	-1,82	-2,51	-3,13	-
$6 \cdot 10^{-3}$	$C_t$ ; [кг/м <sup>3</sup> ]	1,30	1,80	2,10	3,00	3,60	4,40	4,80	5,30	5,90
	$\ln(1-(C_t/C_{lp}))$	-0,23	-0,34	-0,41	-0,66	-0,87	-1,24	-1,48	-1,92	-3,02
$7 \cdot 10^{-3}$	$C_t$ ; [кг/м <sup>3</sup> ]	1,23	1,48	1,89	2,61	3,25	3,75	4,25	4,70	5,52
	$\ln(1-(C_t/C_{lp}))$	-0,22	-0,27	-0,36	-0,55	-0,74	-0,93	-1,15	-1,42	-2,21

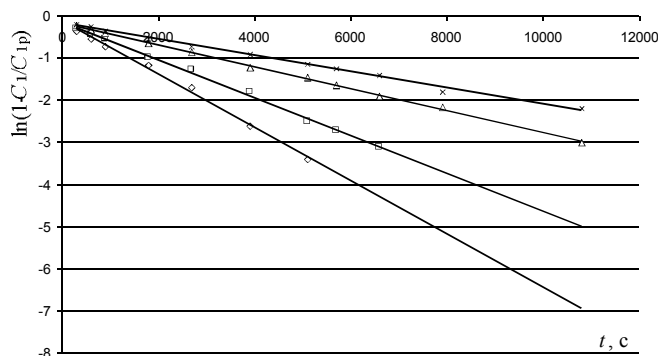
Підставивши експериментальні дані кінетики екстрагування кореня алтеї лікарської різних розмірів у рівняння (1) [1];

$$C_1 = C_{1p} \left( 1 - \frac{1}{r+1} \exp[-(k_m - k_c)t] \right); \quad (1)$$

в логарифмічних координатах, обчислювали значення  $\ln(1-(C_t/C_{lp}))$ , (див. табл. 1), за якими отримували серію кінетичних кривих (рис. 1). Шляхом аналізу цих кривих знаходили значення величин  $k$ , як тангенс кута нахилу прямої ділянки кривої та передекспоненційний множник  $A$ , як відстань, що відсікає продовження прямої ділянки кожної з одержаних кривих на осі ординат. Величину  $A$  називають коефіцієнтом вимивання, оскільки вона характеризує кількість відкритих чи зруйнованих клітин в процесі подрібнення екстрагованої сировини.

Аналізуючи (рис.1), чітко спостерігаємо два періоди екстрагування. Протягом першого періоду (до 300 с), проходить розчинення та швидке вимивання цільових речовин із зруйнованих клітин, а на протяжці

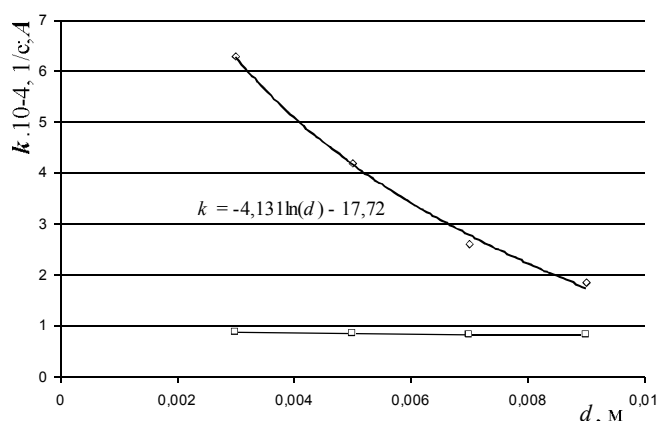
другого періоду екстрагування - повільна дифузія цільових речовин із цілісних клітин. Відносна кількість цільових речовин проекстрагованих в першому періоді екстракції, характеризує кількість зруйнованих клітин і визначається числовим значенням коефіцієнту вимивання -  $A$ .



**Рис. 1 – Логарифмічна залежність кінетики екстрагування цільових речовин із корня алтєї лікарської різних розмірів**

Детальніший аналіз одержаних значень коефіцієнтів масопереносу  $k$  в залежності від розміру  $d$  дозволяє стверджувати, що ця залежність має логарифмічний характер (Рис. 2) і описується таким аналітичним рівнянням:

$$k = -0,000809 \ln d - 0,00385; \quad (2)$$



**Рис. 2 – Залежність коефіцієнту масопереносу -  $k$ , та коефіцієнту –  $A$  від розміру-  $d$ , в процесі екстрагування цільових речовин із корня алтєї лікарської**

Величина " $A$ " визначається за такою залежністю (Рис. 2):

$$A = 0,91 - 10,5d; \quad (3)$$

Сумарне кінетичне рівняння екстрагування корня алтєї лікарської:

$$C_1 = 0,62(1 - (0,91 - 10,5d) \exp(-(-0,000809 \ln d - 0,00385)t)) \quad (4)$$

Для практичного застосування отриманого результату кінетики екстрагування корня алтєї лікарської можна використати рівняння (2). Підставивши у нього середнє значення діаметру рослинної клітини, одержимо значення коефіцієнту масопереносу через клітинну оболонку  $k_c$ , за величиною якого, скориставшись формулою (5) [1]:

$$k_c = \frac{D_c F_c}{V_c \delta_c} = \frac{6D_c}{\delta_c d_c}; \quad (5)$$

знаходимо порядок коефіцієнту дифузії через клітинну оболонку, за умови допущення про те, що клітинна оболонка має форму кулі. В середньому діаметр рослинної клітини згідно літературних даних [3] рівний  $d_c = 5 \cdot 10^{-5}$  м, а товщина клітинної оболонки  $\delta_c = 2 \cdot 10^{-6}$  м.

$$k_c = -0,000809 \ln(5 \cdot 10^{-5}) - 0,00385 = 4,16 \cdot 10^{-3} \text{ 1/c} \quad (5)$$

тоді :

$$D_c = \frac{k_c \delta_c d_c}{6} = \frac{4,16 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{6} = 6,9 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 / \text{с}; \quad (6)$$

Експериментально визначений коефіцієнт масопереносу  $k$ , є сумарною величиною коефіцієнту масопередачі через клітинну оболонку  $k_c$ , та коефіцієнта масопередачі в міжклітинному середовищі  $k_M$ . Коефіцієнт масопередачі  $k_M$ , це середньостатистична характеристика, яка враховує масопровідність цільового компоненту в об'ємі (міжклітинному середовищі) твердого тіла заповненого екстрагентом. Він враховує крім явища дифузії у рідкому середовищі, структуру та розмір міжклітинного середовища, його звивистість, вплив поверхневих сил, зміну в'язкості екстрагенту і т.д.

В цілому значення  $k$ , для визначеного розміру частинки твердої фази є функцією  $k=f(k_c, k_M)$  [1]. Оскільки  $k_c$  є постійною величиною, у зв'язку з фіксованим значення середнього діаметру рослинної клітини та товщиною її оболонки, змінюватись може лише  $k_M$ , одночасно із зміною розміру частинки твердої фази, яка підлягала екстрагуванню. В реальних умовах процесу екстрагування, як показує експеримент, із збільшенням розміру частинки, абсолютна величина коефіцієнту масопереносу  $k$  зменшується.

Привівши отримані дані кінетики екстрагування із кореня алтеї лікарської до рішення математичної моделі [1] а саме:

$$k = -(k_M - k_c); \quad (7)$$

для частинки розміром  $4 \cdot 10^{-3}$  м коефіцієнт масопередачі в міжклітинному середовищі  $k_M$  визначиться:

$$\begin{aligned} 6,35 \cdot 10^{-4} &= k_M - 4,16 \cdot 10^{-3}; \\ k_M &= 4,79 \cdot 10^{-3} \text{ 1/с} \end{aligned} \quad (8)$$

Аналогічним чином визначали коефіцієнт масопередачі в міжклітинному середовищі  $k_M$  для кожного наступного фіксованого розміру  $d$ , досліджуваної рослинної сировини.

Коефіцієнт дифузії  $D_M$ , в міжклітинному середовищі не є фізико-хімічною константою, а лише її середньостатистичною оцінкою, проте він повинен бути близьким до константи і не залежати від розміру. Для оцінки порядку коефіцієнту дифузії в міжклітинному середовищі  $D_M$  згідно рішення математичної моделі [1] необхідно визначитися із площею масопереносу. Враховуючи анатомічну будову кореня з кореневищами, а також спосіб подрібнення методом поперечного різання приймаємо форму частинки у вигляді циліндра. Хоча поверхня кореневищ вкрита епідермою мало проникною для води, вона все таки частково руйнується в процесі подрібнення і очевидно стає провідною для екстракту. Тому за площу масопереносу слід вважати поверхню умовного циліндра. Тоді для коефіцієнту масопередачі в міжклітинному середовищі  $k_M$  справедливий вираз:

$$k_M = \frac{D_M F_M \varepsilon_M}{d V_M \varepsilon_M} = \frac{2 D_M \pi R^2 \left( 2 + \frac{2d}{R} \right)}{d^2 \pi R^2} = \frac{4 D_M (R + d)}{d^2 R}; \quad (9)$$

звідти:

$$D_M = \frac{k_M d^2 R}{4(R + d)}; \quad (10)$$

Підставивши значення відповідних величин у (10) в межах досліджуваних розмірів кореня алтеї лікарської встановлюємо, що коефіцієнт дифузії в міжклітинному середовищі  $D_M$  є дійсно величиною близькою до константи і має порядок  $10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с.

Після визначення кінетичних коефіцієнти  $k_c$  та  $k_M$ , стало можливим уточнити характер кінетичних кривих накопичення (внутрішньоклітинної речовини) цільової речовини у міжклітинному середовищі згідно рішення математичної моделі [1]. Для цього час  $t_{max}$  досягнення максимального значення концентрації цільової речовини в міжклітинному середовищі згідно [1] для зручності розрахунку можна записати у такому вигляді:

$$t_{max} = \frac{\ln r}{(k_M - k_c)}; \quad \text{де } r = \frac{k_M}{k_c}; \quad (11)$$

Тоді максимальна концентрації цільової речовини в міжклітинному середовищі визначатиметься за виразом (12) [1]:

$$C_{max} = C_{co} \left( \frac{k_M}{k_c} \right)^{\frac{k_M/k_c}{1 - k_M/k_c}} = C_{co} (r)^{\left( \frac{r}{1-r} \right)}; \quad (12)$$

Твердження про досягнення певного максимального значення цільової речовини в міжклітинному середовищі в процесі екстрагування підтверджується експериментальними даними, а саме екстрагуванням кореня алтеї лікарської в апараті з мішалкою обладнаному роторно-пульсаційним апаратом (РПА).

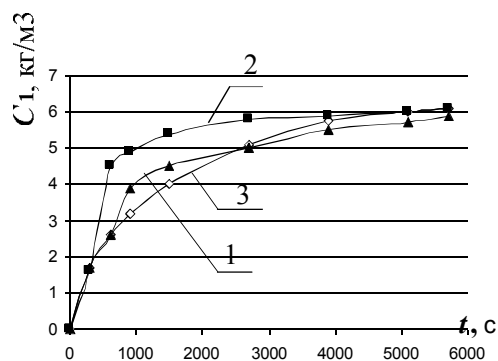
Час досягнення максимального значення концентрації внутрішньоклітинної речовини в міжклітинному середовищі для кореня алтеї лікарської середнього розміру  $5 \cdot 10^{-3}$  м розрахований за формулою (11), становить:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{4,58 \cdot 10^{-3}}{4,16 \cdot 10^{-3}}}{(4,58 - 4,16)10^{-3}} \approx 300 \text{с};$$

У випадку екстрагування кореня алтеї лікарської в апараті з мішалкою, обладнаному РПА середнього розміру  $5 \cdot 10^{-3}$  м, максимальний приріст концентрації цільових речовин в екстракті спостерігався за умови вмикання на три хвилини РПА на 5-тій хвилині процесу екстрагування, тобто коли за розрахунками досягалася максимальна концентрація цільових речовин в міжклітинному середовищі. Якщо вмикати РПА раніше або значно пізніше визначеного часу, такого стрімкого приросту концентрації екстрагенту не спостерігається (рис. 3), що засвідчує достовірність зробленого припущення про механізм екстрагування твердих тіл клітинної будови, а саме, цільова речовина (внутрішньоклітинна речовина) через клітинну оболонку дифундує в міжклітинне середовище, тоді через міжклітинне середовище в основний об'єм екстрагенту. Досягається певне максимальне значення концентрації внутрішньоклітинної речовини у міжклітинному середовищі (для досліджуваного випадку цей час становив п'ять хвилин).

### Висновки.

Встановлено механізм процесу екстрагування твердих тіл клітинної будови із врахуванням їх анатомічної будови, а саме наявності клітинного та міжклітинного середовища. Визначено коефіцієнт дифузії через клітинну оболонку  $D_c$ , та в міжклітинному середовищі  $D_M$ . Теоретично розраховано та експериментально підтверджено час накопичення внутрішньоклітинної речовини в міжклітинному середовищі в процесі перебігу екстракційного процесу, що дозволяє чітко встановити тривалість застосування інтенсифікуючих факторів внутрішньодифузійних процесів, а відтак реалізовувати енергоощадні технологічні процеси.



- 1 — кінетична крива екстрагування кореня алтеї лікарської;  
 2 — кінетична крива екстрагування кореня алтеї лікарської при пуску РАП на п'яті хвилині процесу екстрагування;  
 3 — кінетична крива екстрагування кореня алтеї лікарської при пуску РАП на десяти хвилині процесу екстрагування

**Рис. 3 – Кінетика крива екстрагування кореня алтеї лікарської**

### Література

1. Мальований М.С. Особливості кінетики екстрагування із твердих тіл клітинної будови /М.С.Мальований, В.В.Дячок // Наук. праці Одес. нац. акад. харчових технологій. - 2008. - Вип. 32.-С. 12-16.
2. Аксельруд Г.А. Экстрагирование (система твердое тело - жидкость) / Г.А. Аксельруд, В.М. Лысянский. - Л.: Химия, 1974. - 254 с.
3. Езау К. Анатомия растений. (Перевод с английского) т. 1, 2. Мир. Москва, 1986.