

УДК 542.61:66.061.4

В.В. Дячок, Ю.Й. Ятчишин

ПРО КОЕФІЦІЄНТИ ДИФУЗІЇ ПРИ ЕКСТРАГУВАННІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Національний університет "Львівська політехніка"

Наданий спосіб і результати експериментального визначення коефіцієнтів дифузії через клітинну оболонку – D_c та в міжклітинному середовищі – D_m при екстрагуванні поліцукрів із листя підбілу.

Проблеми екстрагування рослинної сировини (твердих тіл клітинної будови) має важливе значення, оскільки більшість природних біологічно-активних сполук одержують саме в такий спосіб. У найбільш загальному випадку будову твердого тіла рослинної сировини можна надати, як сукупність двох середовищ – клітинного та міжклітинного, розділеного між собою клітинною оболонкою [2].

Речовина, яка міститься в клітинах органічної сировини, в багатьох випадках є об'єктом екстрагування – продуктом чи напівпродуктом хімічної, хіміко-фармацевтичної чи харчової промисловості [4,5]. Екстрагент, проникаючи у внутрішню структуру клітини, розчиняє внутрішньоклітинну речовину і створює умови для її дифузії за межі клітинного простору.

Припускається, що процес екстрагування є двостадійним. Перша стадія визначається переходом цільового компонента із клітини в міжклітинне середовище з подоланням опорів всіх бар'єрів клітинних оболонок. Друга стадія – дифузія в міжклітинному середовищі до зовнішньої межі твердого тіла. Така концепція покладена в основу розроблення математичної моделі екстракційного процесу і її рішення має вигляд [1,2]:

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

за умови, що в стані рівноваги:

$$C_{c0} = C_c = C = C_{1p}.$$

Застосовуючи теоретичну базу [1,2] та аналізуючи (1) слід зазначити, що коефіцієнт масоперенесення k в цьому рівнянні є величиною, яка складається з суми двох коефіцієнтів, а саме: коефіцієнта масоперенесення через клітинну оболонку k_c та коефіцієнта масоперенесення в міжклітинному середовищі k_m . Такий аналітичний вигляд рівняння (1) дає можливість визначити окремо значення коефіцієнтів k_c та k_m , а відтак числові значення чи порядок коефіцієнтів дифузії через клітинну оболонку D_c та в міжклітинному середовищі D_m , підставляючи відповідні значення геометричних розмірів клітини d_c , а її форма сфера, товщини її оболонки δ_c та розмір d твердої частинки екстрагованої рослинної сировини, отримуємо:

$$k_c = \frac{6D_c}{\delta_c d_c}; \quad (2)$$

$$k_m = \frac{D_m F_o}{d \cdot V}; \quad (3)$$

де F_o , V – площа поверхні та об'єм частинки

екстрагованої сировини.

У переважаючій кількості випадків для рослинної сировини величина k_c повинна бути незмінною, оскільки розмір клітини та товщина її оболонки є величини відносно стабільні. На кінетику екстрагування, тобто на коефіцієнт масоперенесення $k=k_c+k_m$, буде впливати в основному значення k_m , абсолютне значення якого залежатиме від геометричного розміру подрібнення частинки d , яка підлягає екстрагуванню. Отже, вивчивши кінетику екстрагування рослинної сировини різних розмірів 1, 2, 3, 4, 5 мм, обробляючи одержані результати згідно з рівнянням (1) в логарифмічних координатах:

$$\ln\left(1 - \frac{C_1}{C_{1p}}\right) = \ln A - kt; \quad (4)$$

знаходимо коефіцієнт масоперенесення k , для певних розмірів частинок екстрагованої сировини, тоді будемо графічну залежність $k=f(d)$, на основі якої отримуємо аналітичну залежність.

В якості модельного зразка вибрали листя підбілу (*folium farfarae*). За даними літератури у вибраній сировині в основному містяться поліцукри, які в основному надані пентозанами і гектозанами, а також у незначній кількості амінокислоти, пептиди [5]. Поліцукри – це сполуки, добре розчинні у воді, а тому як екстрагент використовували знесолену воду.

Кінетику екстрагування рослинної сировини, подрібненої до певних розмірів, вивчали в апараті з мішалкою при температурі 20°C. Подрібнювали сировину до певного розміру, завантажували в ємкість і заливали водою знесоленою. Співвідношення фаз (тверде тіло–рідина) становило 1–25. Ємкість закривали кришкою і включали мішалку. Через певні проміжки часу відбирали проби з таким розрахунком, щоб кількість відібраного екстракту не впливала на концентрацію екстрактивних речовин в екстракті. Вміст екстрактивних речовин в екстракті визначали згідно з [5].

Одержані результати зображені на рис. 1 в логарифмічних координатах. Аналізуючи криву рис. 1, слід зауважити, що це типова крива внутрішньодифузійного механізму екстрагування, де на вузькому інтервалі часу присутній нерегулярний режим, причому в залежності від розміру частинки твердої фази цей час становить від 300 до 600 с, а далі пряма лінія регулярного режиму екстрагування. Внутрішньодифузійний механізм підтверджується експериментом, зміна гідродинаміки суттєво не впливає на кінетику процесу екстрагування. Тому слід заключити, що процес екстрагування цільових компонентів з рослинної сировини відбувається за внутрішньодифузійним механізмом і на кінетику не буде впливати режим перемішування, геометрія апарата, а для інтенси-

фікації процесу слід вдаватися до подрібнення або до збільшення температури.

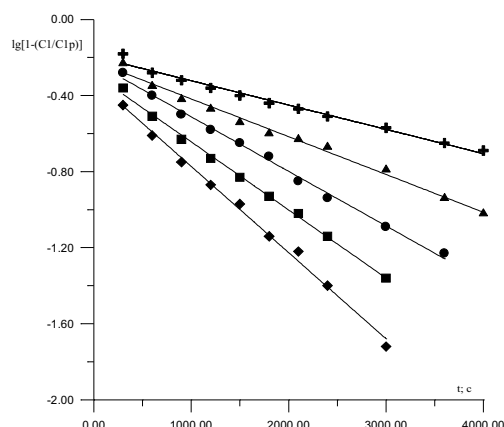


Рис. 1. Логарифмічна залежність кінетики екстрагування поліцукрів із листя підбілу, подрібненого до відповідних розмірів: \blacklozenge – $d=1 \cdot 10^{-3}$ м; \blacksquare – $d=2 \cdot 10^{-3}$ м; \blacktriangle – $d=3 \cdot 10^{-3}$ м; \times – $d=4 \cdot 10^{-3}$ м; \boxtimes – $d=5 \cdot 10^{-3}$ м

Як видно із рис. 1, розмір частинок до якого подрібнено листя, суттєво впливає на тривалість досягнення рівноваги в процесі екстрагування. Із збільшенням діаметра збільшується час досягнення рівноваги. Це можна пояснити тим, що збільшується шлях дифузії цільових речовин із внутрішнього середовища до межі поділу фаз. Одержані значення кінетики екстрагування описуються кривими, рівняння яких у загальному вигляді мають такий: аналітичне рівняння для розрахунку коефіцієнта масоперенесення:

$$k = 11,88 \cdot 10^{-4} - 1,42d; \quad (5)$$

та величина A визначається за такою залежністю (рис. 2):

$$A = 88,0d + 0,302; \quad (6)$$

сумарне кінетичне рівняння екстрагування листя підбілу:

$$C_1 = 2,26(1 - [88,0d + 0,302]) \times \exp[-(11,88 \cdot 10^{-4} - 1,42d)t]. \quad (7)$$

Одержані експериментальні дані кінетики екстрагування пояснюються анатомічною будовою листка (рис. 3). У висушеному листку, який підлягав екстрагуванню, після проникнення екстрагенту через продиhi та бокову поверхню, яка утворилася внаслідок подрібнення, у внутрішньому об'ємі листка відбувається часткове відновлення анатомічної цілісності, тобто формується міжклітинне та клітинне середовище, і весь внутрішній простір під час контакту з екстрагентом відновлюється. Внутрішньоклітинна речовина (поліцукри), що продифундувала через клітинну

оболонку, далі дифундує через міжклітинний простір до поверхні листка. Тоді частково через продихові отвори листя переходить у екстрагент.

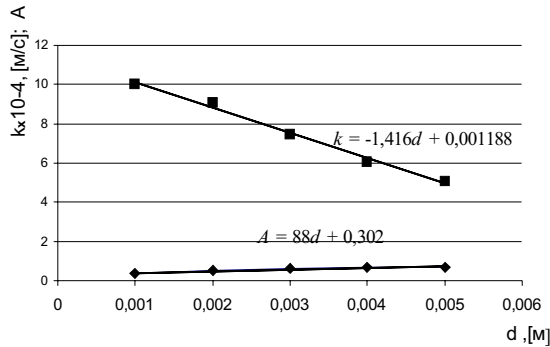


Рис. 2. Залежність коефіцієнта масоперенесення – k, та коефіцієнта A від розміру d в процесі екстрагування поліцукрів із листя підбілу

Іншим шляхом дифузії і, очевидно, досить потужним є бічна поверхня або поверхня подрібнення, оскільки її збільшення (зменшення розміру частинки твердої фази) супроводжується пропорційним зростанням коефіцієнта масоперенесення k (рис. 3). При підстановці середнього значення діаметру рослинної клітини у залежність $k=f(d)$, одержуємо значення коефіцієнта масоперенесення через клітинну оболонку k_c , за величиною якого, скориставшись формулою (2), знаходимо порядок коефіцієнта дифузії через клітинну оболонку D_c .

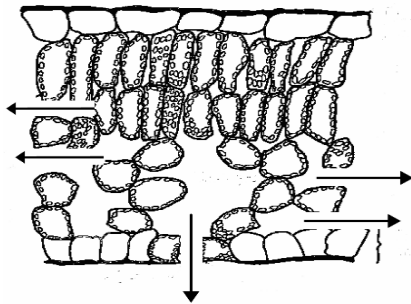


Рис. 3. Схематичний поперечний переріз типового рослинного листка за даними літератури [3].
→ – напрям дифузії цільової речовини до межі поділу фаз

Для клітин листя порядок D_c становить 10^{-14} м²/с. Згідно з даними літератури, середній діаметр рослинної клітини $d_c=5 \cdot 10^{-5}$ м, а товщина клітинної оболонки $d_c=2 \cdot 10^{-6}$ м.

Привівши отримані дані кінетики екстрагування листя до рішення математичної моделі (1), а саме: показник степені: $k=(k_m-k_c)$; для частинки подрібненого листя підбілу розміром $1 \cdot 10^{-3}$ м коефіцієнт масоперенесення в міжклітинному середовищі k_m визначиться:

$$10,4 \cdot 10^{-4} = k_m - 11,32 \cdot 10^{-4};$$

$$k_m = 22,72 \cdot 10^{-4} \text{ м/с.}$$

За отриманими результатами визначали порядок коефіцієнта дифузії в міжклітинному середовищі D_m , використовуючи формулу (3). Оскільки ситовий аналіз виконувався на ситі з круглими отворами, тому приймали допущення, що тверда частинка має форму круглої пластини або диска. Тоді коефіцієнт дифузії в міжклітинному середовищі D_m визначатиметься із виразу:

$$D_m = \frac{k_m d^2 h}{4d + 8h} \quad (8)$$

Підставивши числові значення у (8), розраховуємо порядок коефіцієнта дифузії в міжклітинному середовищі D_m . Він є дійсно близьким до константи величиною і має порядок 10^{-10} м²/с та незалежить від розміру.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Dyachok V. Extraction process of intracellular substance // Chemistry & chemical technology. – 2010. – Vol.4. – № 2. – P.163-167.
2. Дячок В.В., Мальований М.С. Кінетика екстрагування внутрішньолітинної речовини // Наукові праці нац. ун-ту харчових технологій. – 2009. – № 28. – С.65-68.
3. Hopkins W.G. Introduction to Plant Physiology. – 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1999. – 512 p.
4. Лысянский В.М., Гребенюк С.М. Экстрагирование в пищевой промышленности. – М.: Агропромиздат, 1987. – 276 с.
5. Георгиевский В.П., Конев Ф.А. Технология стандартизации лекарств. – Сборник научных трудов: в 2-х т. – Харьков: РИГЕР, 2000. – 784 с.

Надійшла до редакції 10.01.2012