

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЭКСТРАГЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ПАРОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ НА СОСТАВ, СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ФОРМУ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

В.В. Жук, А.Ю. Яговкин, А.А. Бакибаев, В.А. Яновский, Д.М. Медведев

Томский политехнический университет
E-mail: vvzh@anchem.chtd.tpu.ru

Описан способ тонкопленочной парофазной экстракции растительного сырья. На примере бересты березы показана эффективность метода для получения экстрактивных веществ, главным образом тритерпеноидной природы.

В результате деятельности лесоперерабатывающих предприятий на прилегающих к ним территориях ежегодно образуется большое количество отходов древесной коры, объемы которой составляют 10...15 % всех ресурсов перерабатываемой древесины. При длительном хранении коры она может являться источником целого ряда фенольных соединений, которые смываются метеорологическими осадками и талыми водами, загрязняя окружающую среду [1].

Береста коры березы бородавчатой (*Betula Pendula* Roth) известна как богатый источник тритерпеноидов [2]. Общее содержание их достигает 315 г/кг в пересчете на абсолютно сухое сырье [2]. Тритерпеноидный состав представлен следующими соединениями: бетулинол (78,1 %), лупеол (7,9 %), метиловый эфир бетулиновой кислоты (4,3 %), эритродиол (2,8 %), метиловый эфир олеаноловой кислоты (2,0 %), бетулиновый альдегид (1,2 %). На долю остальных тритерпеновых соединений приходится приблизительно 3,7 % [2].

Бетулинол обладает противовирусными, противовосопухолевыми и антисептическими свойствами, проявляет антиоксидантную активность. Производное бетулинола – бетулиновая кислота – подавляет рост меланомы и других раковых клеток [3].

Таким образом, доступность и биологическая активность бетулинола ставят его в ряд ценных природных источников для использования как в нативном состоянии, так и в виде различных продуктов трансформации. Перспективы разностороннего применения бетулинола в медицине, фармации, ветеринарии, лакокрасочной промышленности требуют разработки эффективных методов получения его из отходов деревоперерабатывающей промышленности.

Экстрагирование является одним из основных способов разделения растительного сырья на индивидуальные компоненты или их комплексы. Экстрагенты подбираются исходя из физико-химических свойств экстрагируемых соединений. Подбором соответствующего растворителя можно добиться селективности экстрагирования.

Наиболее часто применяют простые в исполнении и результативные методы: мацерация, дигерирование, перколяция, перфорация и экстрагирова-

ние [4]. Очень часто между этими процессами нельзя провести четкой границы. Технологическое и аппаратное оформление процесса экстракции разнообразно: от использования аппаратов Сокслета во всех его разновидностях и перколяции в делительных воронках, до наиболее широко распространенного метода экстракции путем проведения последовательных однократных обработок порции сырья свежим растворителем при нормальной температуре (20...25 °С) (мацерация) или с подогревом (дигерирование) со сбором и объединением получаемых экстрактивных растворов для последующей отгонки растворителя от экстракта.

Эффективность любого вида экстракции твердого вещества жидкостью зависит, прежде всего, от его растворимости и скорости перехода из одной фазы в другую. Растворимость можно изменить, подбирая соответствующий растворитель, в который переходит преимущественно требуемое вещество, а присутствующие загрязнения остаются в твердой фазе. Скорость перехода вещества из твердой фазы в раствор определяется, в основном, скоростью проникновения жидкости в твердую фазу, скоростью диффузии вещества в жидкости и скоростью удаления вещества с поверхности раздела фаз. В отличие от системы двух жидких фаз равновесие на границе твердой и жидкой фаз наступает очень медленно. Ускорить приближение к равновесному состоянию можно путем увеличения поверхности твердой фазы за счет измельчения образца или постоянной подачи свежего растворителя на границу фаз. Кроме того, можно ускорить достижение равновесия посредством простого перемешивания (при мацерации и дигерировании) или при помощи противотока (при перколяции).

Исходя из анализа недостатков существующих методов экстракции и физико-химических закономерностей процесса экстракции, нами разработан новый высокоэффективный метод экстракции – тонкопленочная парофазная экстракция [5].

В качестве исходного сырья использовали бересту березы, заготовленную в окрестностях г. Томска, измельченную до частиц размером 3...5 мм, высушенную до постоянной массы при температуре 105 °С. Процесс экстракции осуществляется в экстракторе (рисунок). Экстрактор представляет собой экстракционную колонну – 5; сверху присо-

единен обратный холодильник – 6, а снизу – приемник – 2 со штуцером для ввода острого водяного пара. Приемник обогревается нагревателем – 1. Измельченная береста – 4 загружается в экстракционную колонну. В приемник загружается экстрагент (двухкомпонентная смесь из легкокипящего растворителя с температурой кипения ниже 100 °С и воды). Приемник обогревается подаваемым в него водяным паром, либо нагревателем. Пары экстрагента проходят сквозь слой измельченной бересты и конденсируются в обратном холодильнике – 6. Конденсат орошает слой измельченной бересты, проходя через её слой, обогащается экстрактивными веществами и стекает в приемник. Экстрагент испаряется и возвращается в экстракционную колонну, а растворенный экстракт выпадает в осадок в виде гранулята – 12.

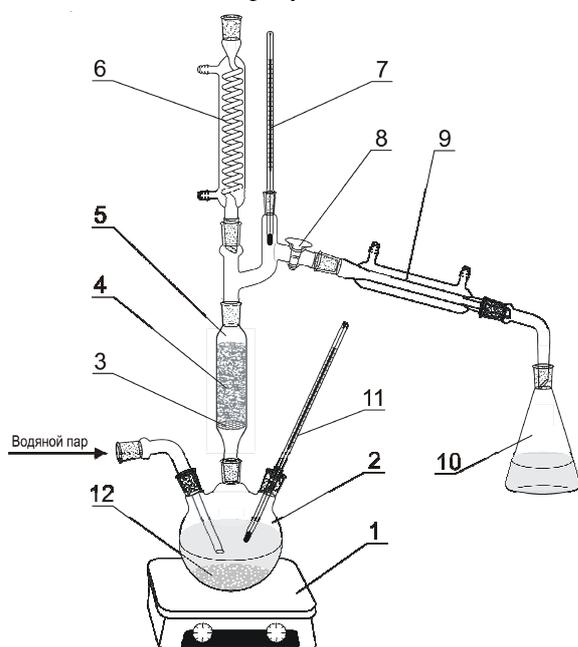


Рисунок. Схема установки: 1) нагреватель, 2) приемник, 3) металлическая сетка, 4) береста, 5) экстракционная колонна, 6) обратный холодильник, 7, 11) термометр, 8) кран, 9) прямой холодильник, 10) емкость для сбора регенерированного растворителя, 12) гранулированный экстракт

После окончания экстракции обратный холодильник – 6 заменяют на прямой – 9 и отгоняют острым водяным паром, либо повышением температуры приемника легкокипящий растворитель из приемника и измельченной бересты в экстракционной колонне. Осадок отделяют фильтрованием и сушат. Регенерированный легкокипящий растворитель используют повторно.

Продолжительность экстракции составляла 2...4 ч. Анализ полученных образцов экстракта проводился на ВЭЖХ-хроматографе HP 1100, колонка – Microbore 2x250, подвижная фаза: 95 % – CH₃OH, 5 % – H₂O, подкисленная H₃PO₄ из расчета 0,2 мл/л H₂O. Детектор – диодная матрица, диапазон 180...700 нм. Идентификация пиков осу-

ществлялась по стандарту и по УФ-спектрам поглощения.

В данной работе с целью установления влияния природы растворителей на интенсивность и селективность экстракции исследована зависимость выхода бетулина (суммарного экстракта) и содержание в нем непосредственно бетулинола от природы экстрагента (таблица).

Таблица. Зависимость выходов продуктов экстракции от времени и природы экстрагента

Легкокипящий растворитель	Предложенный метод		Метод [6]		Выход бетулинола относительно коры, %
	Выход экстракта суммарный, % (содержание бетулинола, %)	Выход бетулинола относительно коры, %	Выход экстракта суммарный, % (содержание бетулинола, %)		
			2 ч	4 ч	
Этанол	11,8 (65,8)	7,76	8,19	–	–
Пропанол-2	15,7 (36,6)	5,75	7,69	20,6 (46,0)*	9,48
Гексан	6,0 (92,1)	5,53	7,49	10,5 (90,1)**	9,46
Этилацетат	18,3 (34,5)	6,31	7,76	15,5 (60,0)*	9,30

* Время экстракции 10...12 ч

** Время экстракции 30 ч

Из анализа данных таблицы видно, что выбор легкокипящего растворителя в значительной мере определяет как качественный, так и количественный состав получаемого продукта. Так, при использовании гексана, удается получить наиболее чистый бетулинол в ущерб остальным экстрактивным веществам. При применении этилацетата качественный состав экстракта расширяется, при этом сохраняется полнота извлечения бетулинола. Следовательно, подбором состава экстрагентов можно управлять селективностью процесса экстракции. Установлено [6], что при исчерпывающей экстракции бересты можно добиться выхода бетулинола от общего его содержания в бересте. А после четырех часов – 81,1...83,4 %. Дальнейшее проведение процесса приводит к повышению полноты извлечения продуктов, но при этом значительно возрастают производственные издержки.

Также было установлено, что температурный режим экстракции влияет на соотношение компонентов экстрагента в экстракционной колонне и в приемнике. Это в значительной мере определяет качественный состав получаемого продукта и его механические свойства.

Важным является то, что именно присутствие воды, как одного из компонентов экстрагента, способствует грануляции образующегося осадка в приемнике, что приводит в итоге к упрощению последующих технологических стадий обработки, таких, как фильтрование и сушка конечного продукта. Найден диапазон соотношений воды и легкокипящего растворителя в приемнике, для которых наблюдается устойчивая грануляция.

Так, для двухкомпонентного экстрагента этанол – вода установлено, что оптимальные условия экстракции достигаются при температуре жидкой фазы в приемнике 83...85 °С и температуре внутри экстракционной колонны – 82...84 °С, массовая доля этанола в приемнике составляет 22 %. При соблюдении этих параметров экстракт получается в виде гранулированного осадка, удобного для последующей обработки. При понижении концентрации этанола в приемнике экстракт представляет собой хлопьевидную массу, что осложняет последующую фильтрацию. Если содержание спирта выше 22 %, то образуется мелкодисперсная суспензия.

В случае использования несмешивающегося с водой растворителя, например, гексана, соотношения компонентов не оказывают существенного

влияния на состав и внешний вид продукта. В этом случае коагуляция происходит на границе раздела жидкостей гексан – вода в процессе регенерации легкокипящего растворителя.

Таким образом, разработан метод тонкопленочной парофазной экстракции растительного сырья на примере бересты коры березы. Установлены основные закономерности влияния природы легкокипящего компонента экстрагента на состав, степень экстракции и форму получаемых экстрактов. Показано, что интенсификация процесса экстракции обуславливается проведением процесса в тонком слое при орошении слоя бересты конденсатом экстрагента, а также за счет повышенного градиента концентраций экстрактивных веществ в системе экстрагент – береста.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левданский В.А. Ценные химические продукты из коры лиственницы, пихты и березы // Вестник Красноярского государственного университета. – 2003. – № 2. – С. 67–73.
2. Тритерпеноиды видов рода *Betula* L. и рода *Glycyrrhiza* L. современные сведения о применении их в медицине и в народном хозяйстве./Глава из диссертации на соискание степени доктора фармацевтических наук Семенченко В.Ф., г. Пятигорск, 1993 г. [Электронный ресурс]. – 2006. – Режим доступа: [http://betulin.chat.ru/eng/svoyst05.htm].
3. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. Новые процессы получения бетулина, жирных оксикислот и антоцианидиновых красителей из древесной коры // Вестник Красноярского государственного университета. – 2003. – № 2. – С. 67–73.
4. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1973. – 381 с.
5. Пат. 2298558 РФ. МПК⁷ C07J 53/00, C07J 63/00, C08H 5/04. Способ получения экстрактивных веществ из бересты березы / А.А. Бакибаев, В.В. Жук, Д.М. Медведев, А.Ю. Яговкин, В.А. Яновский. Заявлено 13.02.2006; Опубл. 10.05.2007, Бюл. № 13. – 5 с.
6. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. Экстракционная переработка коры березы без ее предварительного разделения на бересту и луб // Вестник Красноярского государственного университета. – 2004. – № 2. – С. 68–73.

Поступила 12.12.2006 г.