

РОЛЬ СОРБЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Бойко Н. Н.^{1*}, Макаревич Н.А.², Писарев Д. И.¹, Жилякова Е. Т.¹, Новиков О.
О.¹

¹Научно-образовательный центр «Фармация», Белгородский
государственный университет, г. Белгород, Россия.

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Архангельск, Россия.

* E-mail: Boykoniknik@gmail.com

Ключевые слова: растение, адсорбция, десорбция, равновесие, экстракция.

Резюме: В работе рассмотрена роль сорбционных явлений в процессе экстракции веществ из растительного сырья. Изучен процесс распределения экстрактивных веществ между фазами. Выдвинута рабочая гипотеза о ключевой роли сорбционных явлений в процессе распределения веществ между фазами. Предложена математическая модель процесса экстракции в условиях наступления равновесия между фазами.

Resume: In the paper is discussed the role of sorption phenomena in the extraction process of substances from the plant raw material. Process of extractive substances distribution between the phases has been studied. Working hypothesis about the key role of sorption phenomena in the distribution of substances between the phases has been suggested. Mathematical model of extraction process in equilibrium condition between the phases has been proposed.

Актуальность. Экстракционные препараты в виде настоек, экстрактов, новогаленовых, индивидуальных веществ и комбинированных препаратов составляют четверть номенклатуры препаратов фармацевтического рынка России [2]. Большинство экстракционных препаратов применяются для лечения хронических заболеваний желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой системы, нервной системы, верхних дыхательных путей, десен, горла, кожи. На основе новогаленовых и индивидуальных веществ существуют высокоэффективные препараты, применяемые для лечения некоторых вирусных, бактериальных, сердечно-сосудистых и даже онкологических заболеваний. Многие фитопрепараты малотоксичны, обладают многонаправленным действием, имеют относительно простую технологию получения, низкую себестоимость и возобновляемые природные ресурсы сырья внутри страны.

Все это обуславливает значительную перспективность в разработке и создании новых или усовершенствовании технологии получения уже существующих препаратов. На данный момент, несмотря на значительные успехи в фитохимическом анализе, после появления и широкого распространения различных физико-химических методов анализа (ВЭЖХ, ГЖХ, МАЛДИ и др.), существует значительный пробел в теоретическом описании и моделировании процесса экстракции биологически активных веществ из растительного сырья.

Цель данной работы показать роль сорбционных явлений в процессе экстракции веществ из растительного сырья.

Задачи работы: изучить процесс распределения экстрактивных веществ

между экстрагентом и растительных сырьем; выдвинуть рабочую гипотезу о механизме распределения веществ между фазами; обосновать математическую модель распределения экстрактивных веществ между фазами.

Материал и методы. Для исследований использовали лекарственное растительное сырье реализуемое в аптеках г. Харькова и г. Белгорода. В качестве объектов исследования использовали: календулы цветки, пастернака плоды, расторопши плоды, сабельника корневища и корни, солодки корни, шлемника корни. В качестве экстрагента использовали этанол с концентрацией 70 ± 2 % об. Перед экстракцией гидрофильных веществ из плодов пастернака и расторопши с помощью *n*-гексана удаляли липофильные вещества. Точно взвешенные навески растительного сырья помещали в герметичные флаконы, заливали необходимым количеством точно взвешенного экстрагента и ставили в термостат на 24 часа с периодическим перемешиванием содержимого. Соотношение растительное сырье экстрагент составляло: 1:3, 1:5, 1:10, 1:20, 1:40, 1:60 (масс./об.). Температура экстракции составляла: 4 ± 1 , 20 ± 1 , 40 ± 1 , 60 ± 1 °С.

Сухой остаток и плотность полученных экстрактов определяли с помощью методик описанных в ГФ РФ XIII [4].

Результаты и их обсуждение. В результате проведенных исследований и полученных данных, зависимость распределения экстрактивных веществ между фазами с достаточной точностью (коэффициент детерминации составлял $R^2 > 0.98$), описывалась уравнением вида (1):

$$\frac{m}{M} = k_0 \cdot C^{k_1} \leftrightarrow \ln\left(\frac{m}{M}\right) = k_1 \cdot \ln C + \ln k_0 \quad (1)$$

где m – равновесное содержание экстрактивных веществ на матриксе ЛРС, г (вычисляли как разность между содержанием экстрактивных веществ в ЛРС до экстракции и их содержанием в экстракте); M – масса матрикса ЛРС, г; C – равновесная концентрация веществ в экстракте, г/г экстракта; k_0 , k_1 – эмпирические константы, (константа k_0 – зависит от природы экстрактивных веществ и матрикса ЛРС и связана с параметрами ЛРС: $k_0 = k'_0 / (1 - X_0 - w)$, где k'_0 – предельная масса экстрактивных веществ удерживаемых на единице массы матрикса ЛРС, г/г матрикса ЛРС; X_0 – содержание экстрактивных веществ в ЛРС, г/г ЛРС; w – влажность, г/г ЛРС; k_1 – безразмерная константа, которая зависит от температуры и описывается уравнением вида: $k_1 = \frac{R}{E} \cdot T + k_2$, где E – энергетическая характеристика процесса, Дж/моль; R – газовая постоянная, 8.314 , Дж·(моль·К)⁻¹; T – температура, К; k_2 – безразмерная константа, связанная с равновесной концентрацией веществ в экстракте при достижении предельной степени насыщения веществ на матриксе ЛРС).

Уравнение (1) похоже на эмпирическое уравнение сорбции Фрейндлиха. Этот факт натолкнул авторов на выдвижение рабочей гипотезы, что распределение веществ в экстракционной системе при достижении равновесия, определяется процессами адсорбции/десорбции веществ на матриксе растительного сырья [1].

Уравнение Фрейндлиха хорошо описывает многие сорбционные процессы, но не имеет под собой серьезной теоретической основы [7]. Основные сорбционные

теории представлены несколькими видами: теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, теория полимолекулярной адсорбции БЭТ, потенциальная теория адсорбции Поляни и развитая на ее основе Дубининым с соавторами теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ), существует также ряд модификаций данных теорий [5]. Однако уравнения Ленгмюра и БЭТ, плохо описывают экспериментальный материал и поэтому первые две теории не подходят для объяснения процесса распределения веществ между фазами растительное сырье - экстрагент. Для дальнейших теоретических построений необходимо отметить теорию ТОЗМ. Основное уравнение теории ТОЗМ (2), приведено ниже:

$$\theta = \frac{m}{m_p} = \exp\left(\frac{A}{E}\right)^n \leftrightarrow \ln\left(\frac{m}{m_p}\right) = \left(\frac{A}{E}\right)^n$$

(2)

где θ – степень заполнения микропор; m , m_p – текущее и предельное равновесное содержание веществ на сорбенте, г; A , E – дифференциальная максимальная работа сил адсорбции и характеристическая энергия адсорбции соответственно, Дж/моль; n – постоянная и безразмерная величина, которая характеризует распределение микропор по размерам (энергии) в адсорбенте.

На первый взгляд уравнение (2) не похоже на эмпирическое уравнение Фрейндлиха, но при определенных условиях, например если принять допущение, что $A = -RT \cdot \ln(C_p/C)$ и $n=1$, то после логарифмирования оно переходит в уравнение (1). При этом C и C_p это текущая и предельная равновесная концентрация вещества в растворе, а параметр n равен единице в предельном случае, когда размер микропор в адсорбенте несколько больше размера молекул. Последнее свойство как раз характерно для растительного сырья при допущении, что матрикс растительного сырья представлен целлюлозой, молекулы которой в обычных условиях имеют микропоры с размером (до 15 \AA°), равным или несколько большим размера биологически активных веществ (от 5 до 20 \AA°) [3, 6]. Таким образом, показано, что полученные эмпирические данные по распределению экстрактивных веществ между матриксом растительного сырья и экстрагентом хорошо описываются уравнением Фрейндлиха, которое при определенных условиях, является частным случаем одной из основных сорбционных теорий, теории объемного заполнения микропор. Следовательно, сорбционные явления играют важную роль в процессе экстракции биологически активных веществ из растительного сырья и определяют их концентрацию в экстракте, в условиях наступления равновесия в системе.

Данные теоретические положения дают возможность составить математическую модель процесса распределения веществ между фазами в условиях наступления равновесия в экстракционной системе, а значит и моделированию статической части процесса экстракции (3):

$$C \cdot E + k_0 \cdot C^{k1} = X_0$$

(3)

где E – масса экстракта, г; X_0 – исходное содержание веществ в растительном сырье в пересчете на его матрикс, г/г матрикса растительного сырья.

В модели (3) взаимосвязаны такие важные параметры как температура

процесса, соотношение сырья экстрагент, концентрация веществ в экстракте, первоначальное содержание веществ в растительном сырье и трех констант которые связаны со свойствами экстракционной системы: характерной энергии удерживания на матриксе растительного сырья, предельной емкости матрикса растительного сырья по веществам и предельной равновесной концентрации веществ в экстракте.

Выводы: 1. Изучен процесс распределения экстрактивных веществ между экстрагентом этанолом 70 % об. и растительным сырьем: цветки календулы, плоды пастернака, плоды расторопши, корневища и корни сабельника, корни солодки, корни шлемника. 2. Выдвинута рабочая гипотеза о сорбционном механизме распределения экстрактивных веществ между фазами. 3. Обоснована математическая модель статического процесса экстракции. 4. Показана роль сорбционных явлений в процессе экстракции лекарственно растительного сырья.

Литература

1. Бойко Н. Н. Сорбционная концепция в теории экстракции биологически активных веществ из растительного сырья / Н. Н. Бойко, Д. И. Писарев, Е. Т. Жиликова, О. О. Новиков // Промислова фармація: Етапи становлення та майбутнє: збірник наукових праць. – Х.: Вид-во НФаУ, 2017. – 146 с. (С.21-22).

2. Бойко Н. Н. Фитопрепараты, анализ фармацевтического рынка Российской Федерации / Н. Н. Бойко, А.В. Бондарев, Е. Т. Жиликова, Д.И. Писарев, О. О. Новиков // Научный результат. Медицина. Фармация. – 2017. – Т.3, №4. – С.30-38.

3. Гальбрайт Л.С. Целлюлоза и ее производные / Л.С. Гальбрайт // Соросовский образовательный журнал. 1996, №11. – С.47-53.

4. Государственная фармакопея РФ XIII изд. [Электронное издание]. URL:<http://femb.ru/feml> (дата обращения 22.12.2017).

5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1984. 592 с.

6. Погребняк А.В., Степанова Э.Ф. Квантово-химическое моделирование процесса сорбции лекарственных веществ и иммобилизации фитокомпонентов в лекарственных формах. / А.В. Погребняк, Э.Ф. Степанова // Химико-фармацевтический журнал. 2003. – Е.37, №7. – С. 36-40.

7. Ягодский В.Д. Адсорбция [Электронный ресурс]. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. 219 с.