

ХІМІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

В. В. Дячок, І. М. Святко

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та збалансованого природокористування
vasyl.v.dyachok@lpnu.uaВИЗНАЧЕННЯ ОБ’ЄМІВ МІЖКЛІТИННОГО ТА КЛІТИННОГО
СЕРЕДОВИЩ ПРИ ЕКСТРАГУВАННІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ<https://doi.org/10.23939/ctas2022.02.160>

У результаті комплексного теоретичного та експериментального дослідження обґрунтовано наукові підходи до визначення об’ємів міжклітинного та клітинного середовищ, що ґрунтуються на уявленнях про механізми масообміну в системі *тверде тіло клітинної будови – рідина*. Встановлено об’єктивні значення об’ємів міжклітинного та клітинного середовищ. За відомими математичними моделями можливо оцінювати значення коефіцієнтів дифузії через клітинну оболонку і в міжклітинному середовищі, а також розробляти методологію розрахунку процесів екстрагування із твердих тіл клітинної будови.

Ключові слова: екстрагування; клітинне та міжклітинне середовище; масообмін; біологічно активні речовини (БАР).

Вступ

Біологічно активні речовини (БАР), одержані із рослинної сировини методом екстрагування, застосовуються у хімічній, хіміко-фармакологічній, харчовій галузях промисловості й посідають вагоме місце у світовій практиці. Ця тенденція спостерігається не лише в країнах, які традиційно використовували рослинну сировину як джерело БАР (Індія, Китай та ін.), але й у країнах із доволі високим рівнем розвитку хімічної промисловості (США, Німеччина, Японія та ін.). Вимоги до якості препаратів на основі рослинної сировини доволі високі, а це потребує вдосконалення технологій виробництва [1].

Крім цього, одержання БАР у такий спосіб не спричиняє негативного впливу на навколишнє середовище, а технології їх отримання можна вважати екологічно безпечними. Все це має особливо важливе значення у час екологічних негараздів. Тому проблеми екстракції з рослинної сировини і надалі залишаються актуальними [2, 3].

Характерною особливістю процесів екстрагування із рослинної сировини є значна тривалість процесу. Причина цього – клітинна будова тканин рослинної сировини, а саме наявність

клітинного та міжклітинного середовищ, що, відповідно, є наслідком наявності міжклітинної стінки, фізіологічний стан якої може бути різноманітним [4].

Математичні моделі, які описують механізми екстрагування із рослинної сировини, наведено в літературі [6, 7]. Проте для їх ефективного використання необхідно знати об’єми міжклітинного та клітинного середовища. Досконаліх способів їх визначення не існує.

Мета роботи – розроблення способу експериментального визначення об’ємів міжклітинного та клітинного середовищ рослинної сировини.

Матеріали та методи досліджень

Для експериментальних досліджень вибрано корені алтеї лікарської та листя подорожника. Їх попередньо подрібнювали, зважували і завантажували в колби з однаковим об’ємом екстрагенту (як екстрагент взято воду знесолену). Колби механічно перемішували. Через певні проміжки часу рослинну сировину послідовно вивантажували із колб на фільтр, заправлений фільтрувальним папером, старанно відділяли екстракт

і зважували. Оскільки як екстрагент було вибрано воду, густину якої умовно прийнято за 1 г/мл, то відповідно значення поглинутого об'єму екстрагенту відповідає значенню збільшення маси наважки. Так визначали об'єм поглинутого екстрагенту за приростом маси наважки. Отримані дані про кінетику поглинання екстрагенту рослинною сировиною наведено на рис. 1.

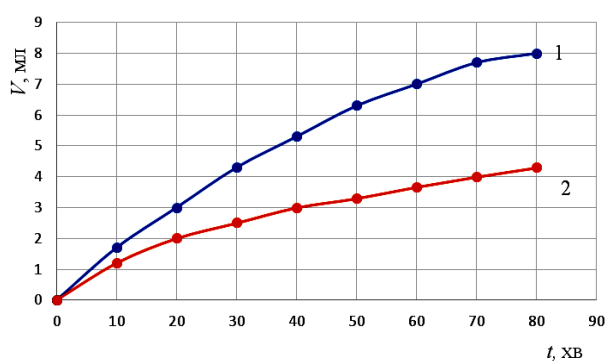


Рис. 1. Кінетика поглинання екстрагенту коренями алтеї лікарської – 1, 2 – листя подорожника

Результати досліджень та їх обговорення

Відома методологія дослідження масообміну в системі *тверде тіло – рідина* полягає у тому, що просторово-часові характеристики розподілення цільового компонента розглядають у межах твердої фази, а масоперенесення у рідкій фазі, яка контактує із твердим тілом, враховують, задаючи відповідні граничні умови. Вважається, що істотних фізичних змін, окрім незначного збільшення пористості, тверда фаза не зазнає. Особливо це стосується твердих тіл неорганічного походження. Рівняння, яке в найзагальнішому вигляді описує процес перерозподілу концентрацій у внутрішньому об'ємі твердого тіла, виводиться на основі закону збереження маси і закону Фіка. Це рівняння за умови постійності коефіцієнта внутрішньої дифузії наведено у [4].

Наявність клітинної будови твердих тіл рослинного походження більше, ніж всі інші ознаки, відрізняє їх від твердих пористих тіл неорганічного походження. У найзагальнішому випадку будову твердого тіла рослинної сировини можна подати як сукупність двох середовищ – клітинного та міжклітинного, відділених клітинною оболонкою. Екстрагуванню може підлягати як свіжа, так і висушена органічна сировина. У випадку,

коли маємо справу із висушеною сировиною, процесу екстрагування передують сушіння, в результаті якого волога видаляється із внутрішнього об'єму твердого тіла клітинної будови. Надалі під час екстрагування цей об'єм заповнюється екстрагентом і тим самим створюються умови для дифузії внутрішньоклітинної сировини через клітинну оболонку в міжклітинний простір чи об'єм, а відтак до межі розподілу фаз. Будова клітинних оболонок, як показано раніше, доволі складна, проте найімовірніше, що власне вона чинить основний опір дифузії внутрішньоклітинної речовини із клітини в міжклітинний об'єм.

У математичному описі процесу екстрагування із рослинної сировини враховують вплив на кінетику гідродинаміки обтікання твердої частинки екстрагентом, її форму та розмір, внутрішню структуру і пористість, явища внутрішньої та зовнішньої дифузії, а також схеми взаємодії фаз [5, 6]. Одночасно враховують, що для реалізації математичного опису вдаються до деяких припущень, а саме: завдяки жорсткій клітинній оболонці приймають, що її об'єм V не змінюється під час проникнення екстрагенту в клітину чи цільових речовин поза межі клітин; опір клітинної оболонки настільки значний, що концентрацію цільової речовини C_c в об'ємі клітини можна вважати постійною; коефіцієнт масоперенесення через клітинну оболонку набагато більший від коефіцієнта масоперенесення в міжклітинному середовищі; форму частинки приймають сферичною; структуру ізотропною; розподіл цільової речовини за об'ємом твердого тіла рівномірним; система частинок твердої фази монодисперсна. Тому, отримавши розв'язки системи диференціальних рівнянь, які описували перебіг екстракційного процесу в аналітичній формі, експериментально вивчають кінетику екстрагування і використовують розроблену теоретичну базу для визначення кінетичних констант [6, 7]. Крім цього, теоретичні та експериментально одержані результати застосовують для того, щоб розраховувати найважливіші технологічні параметри – час проведення процесу, концентрацію екстрагенту, гідромодуль, розмір частинок твердої фази, які підлягають сумісному екстрагуванню під час реалізації екстрагування на практиці в промислових умовах.

Процес екстрагування рослинної сировини починається з проникнення екстрагенту всередину твердої частинки рослинної сировини. Спочатку по макро-, а потім по мікропорах, тоді по міжклітинних ходах та міжклітинниках екстрагент досягає внутрішнього об'єму клітин. У міру проникнення екстрагенту в клітину її вміст (цільова речовина) починає розчинятися та переходить у розчин. Тоді з-за різниці між концентрацією розчину у клітині та позаклітинним простором починається молекулярне перенесення розчинених речовин у зворотному напрямку, крізь клітинну стінку (діаліз): спочатку в екстрагент, який міститься у міжклітинному просторі та міжклітинних ходах, потім у екстрагент, що заповнює мікро- та макропори, та, нарешті, в екстрагент, що омиває шматочки рослинного матеріалу.

Механізм дифузії крізь клітинну мембрану доволі складний, але найпростіше його можна описати так: молекули речовини, яка дифундує, сорбуються матеріалом мембрани, дифундують крізь неї та десорбуються з іншого її боку. Швидкість дифузії речовини крізь мембрану лімітується градієнтом концентрації та характеристикою самої мембрани. Після винесення речовин із клітини їх дифузія фактично стає вільною молекулярною дифузією, проте обмеженою вузькими просвітами міжклітинного середовища та довжиною пор чи ходів капілярів на шляху винесення речовин до зовнішньої поверхні розподілу фаз. Крім того, додатковий опір виникає з-за частого співударяння молекул цільової речовини із стінками пор. Увесь цей складний комплекс дифузійних явищ, що відбуваються всередині шматочків рослинної сировини, враховано та описано математичними моделями, розв'язки яких подано аналітичними залежностями у [6, 7]. Важливе завдання – правильно використати цю теоретичну базу для аналізу результатів експериментальних досліджень кінетики екстрагування та навчитися розраховувати основні кінетичні коефіцієнти, тобто обчислювати окремо значення коефіцієнтів – k_c та k_m , а відтак числові значення чи порядок коефіцієнтів дифузії через клітинну оболонку – D_c і в міжклітинному середовищі – D_m , та порівнювати з даними, уже відомими сьогодні.

Очевидно, можна очікувати, що порядок коефіцієнтів дифузії через клітинну оболонку – D_c , буде меншим порівняно із коефіцієнтом дифузії в міжклітинному середовищі – D_m , а останній повинен бути меншим від коефіцієнта вільної молекулярної дифузії D . Один із розв'язків математичної моделі екстрагування із твердих тіл клітинної будови має вигляд;

$$C_1 = C_{1p} \left(1 - \frac{1}{r+1} \exp(-Kt) \right); \quad (1)$$

де $K = k_m - k_c$. (2)

Аналізуючи вираз (2), зазначимо, що коефіцієнт масоперенесення K у цьому рівнянні є величиною, яка складається із суми двох коефіцієнтів, а саме: коефіцієнта масоперенесення через клітинну оболонку k_c , та коефіцієнту 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 , товщини її оболонки – δ_c та розмір – l твердої частинки екстрагованої сировини.

$$k_c = \frac{D_c F_c}{\delta_c V_c}; \quad (3)$$

де k_c – коефіцієнт масопровідності через клітинну стінку; D_c – коефіцієнт дифузії через клітинну стінку; F_c – площа поверхні клітин; δ – товщина клітинної стінки; V_c – об'єм клітинного середовища.

$$k_m = \frac{D_m F_m}{d V_m}; \quad (4)$$

де k_m – коефіцієнт масопровідності в міжклітинному середовищі; D_m – коефіцієнт дифузії у міжклітинному середовищі; F_m – площа поверхні частинок твердого тіла клітинної будови; d – діаметр частинки твердої фази; V_m – об'єм міжклітинного середовища.

Отриманий результат істотно відрізняється від добре відомого розв'язку рівняння нестационарної дифузії [4], згідно із яким час досягнення певного значення концентрації для двох частинок різних діаметрів пропорційний до розміру в квадраті:

$$t \sim R^2.$$

Враховуючи зазначене вище, доходимо висновку, що екстракція – складний процес, який супроводжується механічними, фізико-хімічними явищами, врахувати які можна, виконуючи поетапне моделювання чи математичний опис, починаючи від найпростішого. Одночасно вся ця теоретична база матиме остаточне логічне завершення за умови відомих значень V_c – об'єму клітинного середовища та V_m – об'єму міжклітинного середовища.

Є підстави припустити, що, подібно до екстрагування під час набухання, розчинник (найчастіше вода) потрапляє спочатку в міжклітинний простір, а тоді через клітинну мембрану – у внутрішній об'єм клітини. Весь цей процес, безумовно, характеризуватиметься різною швидкістю проникнення розчинника. Якщо швидкість проникнення розчинника у міжклітинний простір істотно перевищуватиме швидкість проникнення його через клітинні мембрани, то за таких обставин можливо графоаналітичним способом визначити ці швидкості окремо, а відтак об'єми клітинного та міжклітинного середовищ.

Отриманий експериментальний результат кінетики поглинання води, знесоленої коренями алтеї лікарської та листя подорожника, подано на рис. 2 залежністю швидкості набухання рослинної сировини від об'єму поглиненого екстрагенту.

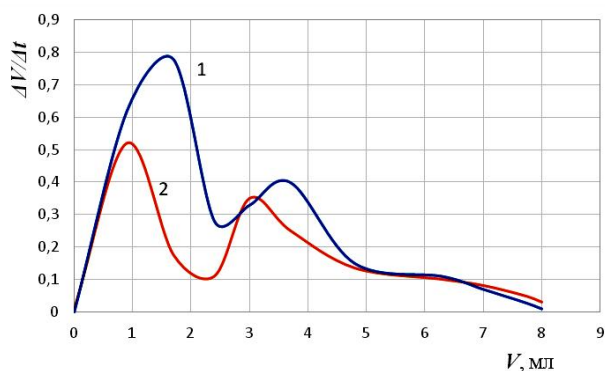


Рис. 2. Залежність швидкості поглинання екстрагенту від об'єму, поглинутого коренями алтеї лікарської (1), листя подорожника (2)

Результати проведених та належно опрацьованих експериментальних досліджень свідчать про те, що на кінетику поглинання екстрагенту коренів алтеї лікарської істотно впливає

внутрішня анатомічна будова твердого тіла рослинної сировини, а також природа екстрагенту. Екстрагент за механізмом, описаним для екстрагування, спочатку проникає в міжклітинне середовище доволі швидко, і цей період характеризується порівняно високою швидкістю поглинання, що підтверджується даними рис. 2. Криві на рис. 2 стрімко рухаються вгору та досягають максимуму. Це свідчить про те, що швидкість поглинання зростає і досягає певного максимуму, який характеризує умовний об'єм міжклітинного середовища. Тоді вода, досягнувши клітинних мембран, починає їх “відновлювати”, оскільки процесу набухання передувало сушіння коренів чи листя. Відбувається часткове розчинення компонентів клітинних мембран, відкриття пор тощо, що супроводжується зменшенням швидкості поглинання. Безумовно, одночасно проходять процес розчинення біологічно активних речовин рослинної сировини і дифузія їх за межі частинок твердої фази, тобто відбувається екстрагування. Цей процес супроводжується рухом кривих вниз на рис. 2. Звільнене середовище заповнюється екстрактом. Після цього знову спостерігається зростання швидкості поглинання, яке характеризується заповненням об'єму клітинного середовища. Що більша площа під піком другого максимуму, то більше цільових речовин вилучається із внутрішнього середовища клітини. Вершина другого максимуму, можна припустити, відповідає об'єму клітинного середовища. Тобто різниця між об'ємами першого і другого максимуму – це об'єм клітинного середовища. Різні площі під кривими характеризують відповідно різні об'єми клітинного та міжклітинного середовищ, а відтак різну порозність кореня та листя. Отже, детальний аналіз рис. 2 дає змогу визначити експериментально об'єми клітинного та міжклітинного середовищ, знати які необхідно для визначення коефіцієнтів дифузії в міжклітинному середовищі та через клітинну мембрану на основі розв'язання математичної моделі [6–10].

Отож, визначені узагальнені закономірності набухання рослинної сировини, зокрема кореня алтеї лікарської та листя подорожника, поглиблюють знання щодо масообмінних процесів у системі *тверде тіло клітинної будови – рідина* і можуть бути використані для подальшого розроблення теорії оптимізації екстрагування.

Висновки

Запропоновано спосіб визначення міжклітинного та клітинного об'єму рослинної сировини (твердих тіл клітинної будови).

Встановлені абсолютні значення об'ємів дають змогу розраховувати значення коефіцієнтів дифузії біологічно активних речовин у міжклітинному середовищі та через клітинну мембрану і на підставі цього визначати режим процесу екстрагування та прогнозувати динаміку вилучення цільових речовин під час реалізації процесу екстрагування із рослинної сировини на практиці.

References

1. Lebeda A. F., Dzhurenko N. Y., Ysaikyna A. P., Sobko V. H. (2010). *Lekarstvennyye rastenyia. Samaia polnaia entsyklopedyia*. Moskva: AST-PRESS KNYHA. 496.
2. Savelieva O. V., Vladymyrova I. M. (2015). Analiz nomenklatury sedatyvnykh ta snodiinykh preparativ v Ukraini. *Farmatsevtichnyi chasopys*, 3 1, 40–43.
3. Hubskiy Yu. I. (2007) *Biologichna khimiiia*. Kyiv: Nova knyha, 137.
4. Ponomarev V. D. (1976). *Ekstrahirovaniya lekarstvennogo rastytelnoho syria*. Moskva: Medytsyna, 204.
5. Yuecheng Lv., Liang Yi. (2014). Application of FMEA based on fuzzy multi-criteria decision making for HVAC in a pharmaceutical plant. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6 (6), 1116–1123.
6. Pavliuk I., Dyachok V., Novikov V., Ilkiv N. (2017). Kinetics of biologically active compound extraction from hops strobiles extraction cake. *Chemistry & Chemical technology*, 11 (4), 487–491.
7. Dyachok V., Huhlych S., Yatchyshyn Y., Zaporochets Y., Katysheva V. (2017). About the problem of biological processes complicated by mass transfer. *Chemistry & Chemical Technology*, 11 (1), 111–116.
8. Dyachok V., Dyachok R., Gaiduchok O., Ilkiv N. (2015). Mathematical model of massreturn from lamina of the leaf into extractant. *Chemistry & Shemical technology*, 9 (1), 107–110.
9. Dyachok V., Huhlych S. (2015). Mathematical design of biological processes of complicated mass transfer. *Sciens and Education a New Dimension. Natural and Technical Sciences*, 5 (41), 91–94.
10. Diachok V. V., Diachok I. L., Ivankiv O. L. (2021). Oderzhannia izovalerianovoi kysloty metodom ekstrahuvannia iz roslynnoi syrovyny. *Visnyk Natsionalnoho univertsytetu "Lvivska politehnika". Serii: "Chemistry, Technology and Application of Substances"*, 4 (1), 152–158. DOI: <https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.152>.

V. V. Dyachok, I. M. Svyantko

Lviv Polytechnic National University,
Department of Ecology and Sustainable Environmental Management

DETERMINATION OF VOLUMES OF INTERCELLULAR AND CELLULAR ENVIRONMENTS DURING EXTRAGUAGE OF VEGETABLE RAW MATERIALS

As a result of complex theoretical and experimental research, scientific approaches to determining the volume of intercellular and cellular media based on ideas about the mechanisms of mass transfer in the solid-state system of cell structure-fluid are substantiated. Establishing objective values of volumes of intercellular and cellular media and according to known mathematical models it becomes possible to estimate the values of diffusion coefficients through the cell membrane and in the intercellular environment, as well as to develop a methodology for calculating extraction processes from solids.

Key words: extraction; cellular and intercellular environment; mass transfer; biologically active substances.