

УДК 541.132.2.

ВЫБОР ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ФЛАВОНОИДОВ В ПОЛЕ ПЕРЕМЕННОГО И ПОСТОЯННОГО ТОКА

А.М.Есимова, Н.А.Приходько, К.С.Надилов
ЮКГУ им. М. Ауезова, г.Шымкент

Во флоре Средней Азии широко распространено и занимает обширные площади в пустынных и полупустынных и степных зонах, а иногда и в полевых зонах, растение рода *Aihagi* семейства *Fabissae*. В Средней Азии произрастает в основном 5 видов *Aihagi* и используются они как кормовые растения в животноводстве. Лекарственные свойства верблюжьей колючки известны давно, но до сих пор не выявлено действующее начало.

В данной работе объектом исследований являлись семена, цветы, листья, стебли, т.е. вся наземная часть растения *Aihagi pseudaihagi*, собранные в фазу цветения (май) и плодоношения (сентябрь) в 2005 году в окрестностях города Шымкента. Целью данного исследования являлась разработка методов электрохимической экстракции флавоноидов из растения *Aihagi pseudaihagi* (верблюжья колючка) и оптимизация этого процесса.

Известно, что электромагнитные поля переменного и постоянного тока значительно интенсифицируют процесс экстракции, повышая общий выход извлекаемых соединений. В динамических условиях экстрагирования эффективным оказалось постоянное электромагнитное

поле, в статических – переменное. Воздействие электромагнитного поля авторы [1] объясняют снижением степени гидратации молекул вещества, при этом размеры дегидратированных молекул уменьшаются, вследствие чего происходит увеличение коэффициента свободной диффузии и, как следствие, ускорение прохождения молекул через поры клеточных оболочек.

Сложность процесса экстрагирования заключается в том, что скорость извлечения целевых компонентов зависит от большого числа параметров, трудно поддающихся обобщению и анализу, на механизм процесса экстрагирования оказывает влияние множество факторов, в том числе условия равновесия и кинетика. Наиболее важными факторами являются: состояние частиц твердой фазы, сохраняющих характерные свойства в течение процесса разделения, температура, концентрация, время, природа растворителя, и в нашем случае также характеристики электромагнитных полей. Поэтому только при тщательном изучении влияния этих факторов на процесс экстракции можно определить оптимальные условия процесса и получить максимальный выход извлекаемых соединений.

Ранее [2] было показано, что состав экстрагента оказывает влияние на эффективность электроокисления и электровосстановления компонентов экстрактов. Невозможно подобрать такой состав, при котором бы превращение электрохимически активных веществ на электродах отсутствовало. В то же время необходимо учесть все свойства экстрагента, которые обеспечивали бы максимальное извлечение из растительного сырья нужных компонентов. Поэтому было проверено несколько систем экстрагентов с целью выбора оптимальной. В качестве электропроводной добавки были использованы 0,001-0,1 % растворы NaCl, NaOH и HCl с тем, чтобы одновременно проверить влияние pH экстрагента на степень извлечения суммы флавоноидов из растительного сырья. Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рисунках 1,2.

Таблица 1 - Влияние состава экстрагента на суммарный выход флавоноидов в поле переменного, постоянного тока и без электрического поля

№ п/п	Состав экстрагента	Степень извлечения, %			Выход флавоноидов, %		
		U=0	U = 8 В/см		U=0	U = 8 В/см	
			поле пост. тока	поле пе- рем. тока		поле пост. тока	поле перем. тока
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Спирт этиловый, 95 %	59,3	62,1	60,3	59,3	62,0	57,2
2.	Спирт этиловый, 95 %: вода – 2:1	51,2	70,4	63,2	51,2	68,9	60,0
3.	Спирт этиловый, 95 %: вода – 1:1	59,6	73,2	70,0	59,6	70,4	65,0
4.	Спирт этиловый, 95 %: вода – 1:2	58,7	69,3	67,2	58,7	67,1	62,9
5.	Ацетон: вода – 7:3	53,8	62,4	60,1	53,8	57,1	57,3
6.	Ацетон: вода – 1:1	48,3	70,4	67,2	48,3	65,4	63,4
7.	Метанол: вода – 2:1	58,4	60,3	54,1	58,4	57,1	50,2
8.	Метанол: вода – 1:1	50,2	65,4	60,2	50,2	62,7	57,1
9.	Метанол: вода – 1:2	45,1	67,8	62,4	45,1	65,3	60,3

Условия: pH=7, τ -2 часа, t =25°C, соотношение сырья: растворитель – 1:20.

Как следует из данных таблицы 1, во всех исследованных системах экстрагентов удается извлечь в неоптимальных условиях от 45,1-59,6 % до 54,1-73,2 % флавоноидов путем химической и электрохимической экстракций соответственно, причем при использовании постоянного тока выход флавоноидов на 2-5% выше, чем при переменном токе, и на 10-20% выше, чем в отсутствии электрического поля. Поэтому в дальнейшем оптимизацию процесса выполняли с

использованием поля постоянного тока. Влияние электрического поля можно объяснить двумя основными факторами:

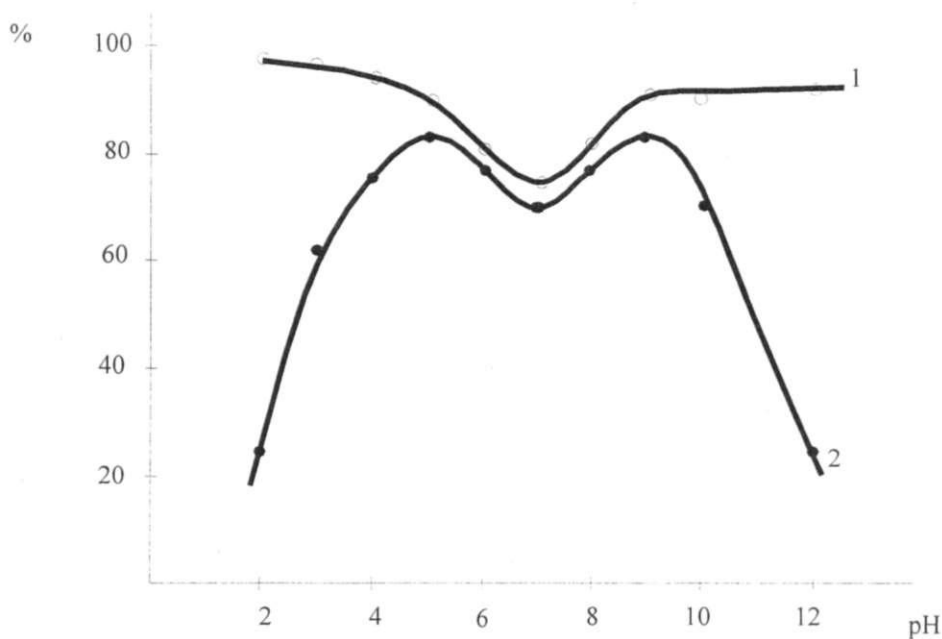
- увеличением коэффициента диффузии за счет уменьшения размеров дегидратированных в электрическом поле молекул флавоноидов;
- наложением на процесс диффузии миграционного движения заряженных определенным образом молекул флавоноидов.

Заряд молекулы флавоноидов могут приобретать как вследствие своего строения, так и в результате сильного воздействия электрического поля на частицы, т.е. имеет место контактная (или индукционная) зарядка дисперсных материалов. Известно [1], что для мелкодисперсных материалов, помещенных в электрическое поле плоского конденсатора, характерно образование столба частиц, движущихся в автоколебательном режиме, причем скорость движения зависит от электрической силы и силы адгезии.

Выход флавоноидов меньше степени экстракции при наложении электрического поля на 2-3 %, что свидетельствует о том, что это количество флавоноидов все же проникает через керамическую диафрагму в электродное пространство ячейки и безвозвратно теряется. Поэтому в дальнейших опытах используются две величины: степень извлечения и выход флавоноидов, что позволяет более глубоко разобрать влияние электрического поля на процесс.

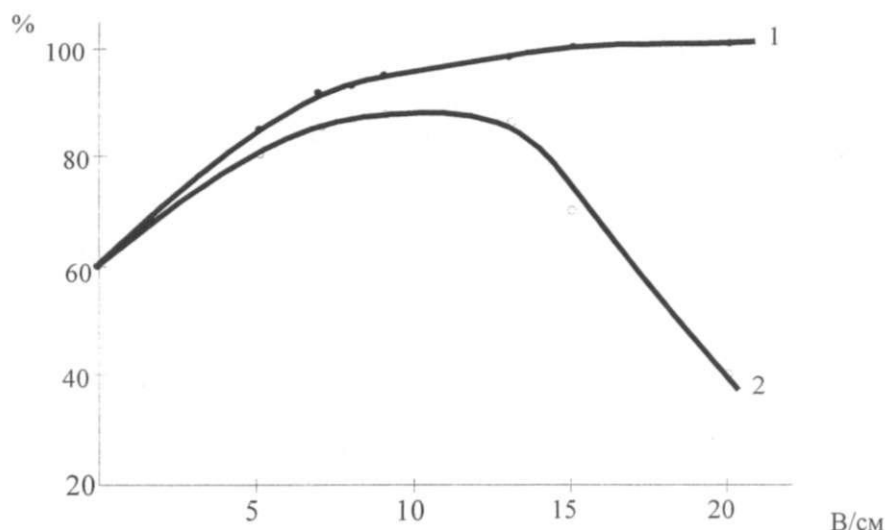
Поскольку все использованные системы экстрагентов дают хорошие результаты, необходимо произвести их всестороннее сравнение с целью выбора наиболее эффективной для дальнейшей оптимизации. Во внимание принимались следующие факторы: коэффициент разделения, безвредность для здоровья, теплоемкость, летучесть, теплота испарения и т.д.

Суммируя влияние всех факторов на эффективность, экономичность и экологичность процесса, для дальнейших исследований нами была выбрана система этиловый спирт: вода – 1:1.



Обозначение кривых: 1- степень извлечения; 2 – выход флавоноидов. Условия эксперимента: τ - 2 часа, t - 25°C, n - 400 об/мин, соотношение сырье: растворитель - 1:20. U - 8 В/см.

Рисунок 1 - Влияние pH на степень извлечения суммы флавоноидов из растительного сырья



Обозначения кривых: 1 - степень извлечения; 2 - выход флавоноидов. Условия эксперимента: τ - 2 часа, t - 25°C, соотношение сырье : растворитель - 1:20, pH - 8,5, n - 400 об/мин.

Рисунок 2 - Влияние напряженности постоянного электрического поля на степень извлечения и выход флавоноидов

Для определения pH на процесс была проведена серия опытов по экстрагированию при pH от 0 до 14. Полученные результаты представлены на рисунке 1. Сложная зависимость с двумя экстремумами показывает, что наиболее эффективно процесс извлечения идет в кислой и щелочной среде, где обеспечена высокая электропроводность и где степень извлечения достигает 97 %. Однако выход флавоноидов в этих условиях минимален за счет их деструктивного разрушения. Поэтому оптимальным значением следует считать слабокислую (pH 5-5,5) или слабощелочную среды (pH 8,5-9), где выход составляет 82-83 %, а степень извлечения 90-91 %. Учитывая более низкую агрессивность щелочных растворов по отношению к оборудованию, дальнейшие исследования проводили в щелочной среде при pH 8,5-9.

Переход электрической энергии в полезную механическую и тепловую работу непосредственно в жидкой среде сопровождается возбуждением импульсных колебаний широкого диапазона и амплитуд. Низкочастотная компонента с большой амплитудой колебаний способствует повышению скорости обтекания частиц и снижению внешнелатерального сопротивления, а высокочастотная компонента колебаний – устранению экранирования частиц инертными твердыми примесями. Поэтому чем интенсивнее приложенное поле, тем более высокую степень извлечения следует ожидать. Для подтверждения этого предположения проведена серия опытов при напряженности постоянного электрического поля от 0 до 20 В/см. Полученные данные представлены на рисунке 2. С увеличением напряженности за счет повышения интенсивности действия электрического поля степень извлечения возрастет от 60% ($U = 0$ В/см) до 100 % ($U = 20$ В/см), достигая своего предельного значения при $U = 18-22$ В/см. Однако выход флавоноидов после максимума при $U = 8-10$ В/см при дальнейшем увеличении напряженности падает. Это связано, в первую очередь, со значительным увеличением подвижности молекул, наличием электростатических сил и повышенной возможностью проникновения вследствие этого флавоноидов в приэлектродные пространства. Извлечь их из анодного и катодного пространств в неизменном виде невозможно, так как они подвергаются электрохимическим превращениям.

Измельчение твердого материала приводит к увеличению поверхности соприкосновения фаз, уменьшает путь вещества, диффундирующего из глубины пор к поверхности твердого материала. Повышение степени измельчения ускоряет процесс экстрагирования. Оптимальный

размер частиц определяется возможностью осуществления операции разделения твердой и жидкой структур частиц, их смачиваемостью, набухаемостью, расходом энергии на измельчение твердого материала (т.е. уменьшение частиц экономически целесообразно только до определенного предела). Мерой состояния дисперсной системы обычно служит размер частиц или обратная ему величина, которую называют дисперсностью. Дисперсность определяет технологические свойства сыпучего материала и может быть выражена функцией распределения частиц по размерам. Методом определения гранулометрического состава с помощью микроскопа и применения набора сит была приготовлена серия образцов с размером частиц: 0,001; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; 3 мм. Провести опыт с частицами, имеющими размер 0,001 мм, не удалось: через 10-15 минут от начала экстракции диафрагму полностью покрывал вязкий слой, который практически полностью прекращал прохождение электрического тока через систему. Наилучшие результаты получены с размерами частиц 0,05-0,5 мм, при увеличении диаметра частиц выше 1 мм выход флавоноидов снижается на 12-15 %.

Поэтому в дальнейшем для исследований применяли растительное сырье с размером частиц 0,1-0,5 мм. (Для частиц размером 0,005 мм значительные затруднения возникали при отделении шрота от экстракта, скорость фильтрации была очень низкой за счет забивания пор фильтра).

Таблица 2 - Оптимальные условия процесса экстрагирования

Параметры	Единица измерения	Значение параметра
1. Природа экстрагента	-	Этиловый спирт (95%) : вода - 1:1
2. pH	-	8,5-9
3. Напряженность электрического поля	В/см	8
4. Дисперсность растительного сырья	мм	0,05-0,5
5. Температура	°C	20-25
6. Соотношение сырье : растворитель	-	1:20
7. Скорость вращения мешалки	об/мин	400
8. Время экстракции	час	2
9. Степень извлечения	%	98-100
10. Выход флавоноидов	%	97-98

В оптимальных условиях, приведенных в таблице 2, степень извлечения достигает 98-100 %, а выход флавоноидов - 97-98 %. Медико-биологические испытания показали высокую интерферон-индуцирующую и противовирусную активность суммы выделенных флавоноидов.

Литература

1. Разаев П.У., Юсупов Н.М., Рахмонзаду Н.П. Интенсификация массообмена при извлечении веществ в электромагнитном поле // Докл. совещ. по массообмену в системе твердое тело-жидкость.-Ташкент, 1971.-С.96.
2. Есимова А.М., Надиров К.С., Рустимова Д.Р. Выделение суммы флавоноидов из растения *Alhagi pseudalhagi* (верблюжья колючка) и электросинтез на их основе // Сборник научных трудов аспирантов, магистрантов, стажеров-исследователей ЮКГУ им. М.Ауезова. - №2.- 2001.-С. 31-36.

Қорытынды

Жұмыстың мақсаты: *Alhagi pseudalhagi* флавоноидтың тұрақты және ауыспалы токқа экстракциялау процесін оптимизациялау болып саналады.

Экстрагент құрамына pH - электр тогының кедергісі, өсімдік шикізатын пайдалану дәрежесі, температура, процестің ұзақтығы, араластыру қарқындылығының процеске тиімділігінің әсер етуі зерттелді. Қолайлы жағдайда бөліп алу 98-100% жетеді, ал флавоноидтың шығымы 98-100%. Медико –

биологиялық тәжірибеде бөліп алған флавоноидтың интерферон-индуцирлеуші және вирусқа қарсы белсенділігі жоғары көрсеткішті көрсетеді.

Summary

The purpose of work is optimization of process of allocation flavonoids from *Alhagi pseudalhagi* in a floor variable and a direct current. Influence of structure of allocating substance, pH, is investigated, intensity of an electric field, a degree of crushing of vegetative raw material, temperature, duration of process, intensity of hashing on efficiency of process. In optimum conditions the degree of extraction reaches 98-100 %. Medical and biologic tests have shown high interferon-inducing and anti-virus activity of the sum allocated flavonoids.