

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**



ПАВЛЮК ІНЕССА ВІТАЛІЇВНА

УДК 66.061.34/542.61:[502.75+615.322]

**ЕКСТРАГУВАННЯ ШРОТУ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ
З МЕТОЮ ОДЕРЖАННЯ КОМПЛЕКСУ БІОЛОГІЧНО
АКТИВНИХ СПОЛУК**

05.17.08 *Процеси та обладнання хімічної технології*

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Новіков Володимир Павлович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
завідувач кафедри технології біологічно активних
сполук, фармації та біотехнології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Вітенько Тетяна Миколаївна,
Тернопільський національний
технічний університет ім. І. Пулюя,
завідувач кафедри обладнання харчових технологій

кандидат технічних наук, доцент
Ляпощенко Олександр Олександрович,
Сумський державний університет,
доцент кафедри процесів та обладнання
хімічних і нафтопереробних виробництв

Захист відбудеться «17» травня 2016 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.09 у Національному університеті "Львівська політехніка" (79013, Львів-13, пл. св. Юра 9, навчальний корпус ІХ, ауд. 214).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету "Львівська політехніка" (79013, Львів, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий « 15 » квітня 2016 р.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.09
доктор технічних наук, професор



Я.М.Гумницький

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Використання біологічно активних сполук природного походження є актуальним для застосування у різних галузях промисловості. Раціональне використання сировинних ресурсів є одним з першочергових завдань передових технологій, спрямованих на вирішення економічних та екологічних питань в Україні та багатьох країнах світу. Перспективним джерелом для одержання субстанцій з вмістом БАР є відходи рослинної сировини. Після виробництва фітопрепаратів утворюється шрот, який стає відходами, незважаючи на те, що містить значну кількість БАР.

Для підприємств, які займаються екстракцією рослинної сировини, актуальним є питання раціонального її використання, а саме, можливості повторного використання з максимальним вилученням цільових компонентів, оптимізацією та інтенсифікацією технологій для підвищення якості продуктів та підвищення ефективності технологічного процесу. Важливим завданням є визначення оптимальних умов процесу екстрагування для одержання максимальної кількості БАР. Одним з методів для визначення цих параметрів є експериментальне дослідження кінетики екстрагування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано в межах науково-дослідної роботи кафедри технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології Національного університету «Львівська політехніка» відповідно до науково-дослідних тем: «Розробка основ технології одержання субстанцій з різними видами біологічної активності та нових препаратів, в тому числі пролонгованої дії на їх основі» (номер держреєстрації 0109U0045), «Фітохімічні та біологічні дослідження з метою створення нових фітозасобів з різноманітними біологічними діями» (номер держреєстрації 0113U003178), а також державної науково-технічної програми № 03.06. «Нові екологічно безпечні лікувальні засоби».

Мета і завдання дослідження полягає у дослідженні кінетики екстрагування суміші біологічно активних сполук поліфенольної природи зі шроту рослинної сировини. Відповідно до поставленої мети були сформульовані наступні **завдання**:

- провести аналіз існуючих технологій та визначити напрями вдосконалення процесу вилучення цільових компонентів з відпрацьованої рослинної сировини;
- вивчити хімічний склад БАР, що залишаються в шротах шишок хмелю (*Humulus lupulus*), трави материнки (*Origanum vulgare*), плодів моркви дикої (*Daucus carota*) після екстракції 96 % етанолом;
- встановити вплив та обґрунтувати вибір технологічних параметрів (розмір частинок твердої фази, концентрація екстрагенту, тривалість процесу, гідромодуль) на вилучення цільової речовини;
- вивчити кінетику екстрагування БАР зі шротів рослинної сировини, враховуючи її анатомічну будову, методом настоювання та в апараті з мішалкою і визначити раціональні режими процесу;
- визначити коефіцієнти дифузії через клітинну стінку, в міжклітинному просторі та коефіцієнт дифузії в екстрагенті;

- розробити технологічні схеми одержання густого екстракту, що містить флавоноїди зі шроту шишок хмелю під час екстрагування в апараті з мішалкою та методом настоювання.

Вивчення кінетичних закономірностей процесу екстрагування дають змогу провести технологічні розрахунки процесів і апаратів для виробництва комплексу БАР з високим вмістом флавоноїдів з вторинної сировини шишок хмелю.

Об'єкт дослідження - процеси екстракції етанолом в системах тверде тіло - рідина.

Предмет дослідження – шрот рослинної сировини шишок хмелю (*Humulus lupulus*), трави материнки (*Origanum vulgare*) та плодів моркви дикої (*Daucus carota*).

Методи дослідження - фізико-хімічні методи аналізу: спектрофотометрії, тонкошарової та рідинної хроматографії, екстрагування в апараті з мішалкою та методом настоювання. Використовували спектрофотометричний метод аналізу та математичне моделювання з використанням програмного пакету Excel та Mathcad.

Наукова новизна одержаних результатів. Теоретично обґрунтована і практично підтверджена кінетика екстрагування флавоноїдів та інших поліфенольних сполук крізь клітинну стінку, в міжклітинному просторі та в екстрагенті для рослинної сировини зі зруйнованою внутрішньою структурою - шроту під час перемішування та методом настоювання зі шроту рослинної сировини.

Вперше отримано кінетичні рівняння екстрагування флавоноїдів та інших поліфенольних сполук зі шроту рослинної сировини.

Досліджено кінетичні закономірності екстрагування БАР поліфенольної природи зі шроту шишок хмелю, встановлені оптимальні технологічні параметри процесу, що підтверджується динамікою накопичення поліфенолів та флавоноїдів.

Встановлено механізм екстрагування поліфенольних сполук, враховуючи клітинну будову, зі шроту шишок хмелю після екстракції 96% етанолом, визначено порядок коефіцієнтів дифузії крізь клітинну стінку D_c , який лімітує процес і є найменшим, в міжклітинному просторі D_m , значення якого не залежить від розміру твердої фази та в об'ємі екстрагенту D_e .

Запропоновано 70% водно-етанольну суміш, як екстрагент для вилучення флавоноїдів та 50% водно-етанольну суміш для вилучення інших поліфенольних сполук зі шроту шишок хмелю.

Практичне значення отриманих результатів. Науково-практичний ефект полягає в розширенні знань про механізм масообміну біологічно активних сполук поліфенольної природи, який відбувається в шроті рослинної сировини, що дає змогу оптимізувати процеси екстрагування з рослинної сировини.

Розраховано значення коефіцієнтів дифузії поліфенольних сполук та флавоноїдів крізь клітинну стінку, коефіцієнт дифузії у міжклітинному просторі та коефіцієнт дифузії в шарі екстрагенту під час перемішування та настоювання.

Вдосконалено методики експериментальних досліджень для визначення кінетичних констант за різних умов процесу екстрагування.

Встановлено оптимальні концентрації, а саме 70% та 50%, для флавоноїдів та інших поліфенольних сполук, відповідно. На основі результатів експериментальних

досліджень кінетики екстрагування поліфенольних сполук різними концентраціями водно-етанольної суміші, винайдено спосіб одержання комплексу біологічно активних речовин з первинних шротів лікарської рослинної сировини після виробництва фітопрепаратів, який захищено патентом на корисну модель України № UA 99627 від 10.06.2015.

На основі узагальнення результатів експериментальних та теоретичних досліджень розроблено технологічну схему процесу екстракційного вилучення флавоноїдів зі шроту шишок хмелю, в умовах періодичного процесу, розрахований економічний ефект від впровадження результатів роботи.

Практичні результати дисертаційної роботи впроваджено на ТЗОВ «Технолаб», Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної вуглехімії ім. Л.М. Литвененка НАН України, Інститут органічної хімії НАН України (акти від 11.01.2016, 15.01.2016, 05.10.2015, відповідно).

Фрагменти роботи впроваджено у навчальний та науковий процеси Національного університету «Львівська політехніка», Національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.В. Гжицького (акти від 12.01.2016, 14.09.2015, відповідно).

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні літературного пошуку та аналітичному огляді наукової літератури, планування та здійсненні експериментальної частини роботи, інтерпретації фізико-хімічних даних, закономірностей механізму екстрагування, написанні наукових статей та тез конференцій. Постановка завдань, аналіз та обговорення результатів дослідження, формування основних положень та висновків роботи здійснювалися з науковим керівником д.х.н., проф. Новіковим В.П. Математична обробка результатів експериментальних досліджень процесу екстрагування проводилася сумісно з д.т.н., проф. Дячком В.В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на 8 міжнародних та республіканських конференціях. Основні з яких: IX Міжнародній науково-практичній конференції daRostim 2013 «Фітогормони, гумінові речовини та інші біологічно активні сполуки для сільського господарства, здоров'я людини і охорони навколишнього середовища» (Львів, 2013); IV міждисциплінарної конференції «Біологічно активні речовини і матеріали: фундаментальні та прикладні питання отримання і застосування» (Крим, м. Новий Світ, 2013); XI Міжнародній науково-практичній конференції daRostim 2015 «Теория, практика и перспективы использования биологически активных веществ в сельском хозяйстве» (Сыктывкар, Россия, 2015).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 15 наукових праць, у тому числі: 6 статей, серед яких 5 - у наукових фахових виданнях України, 1 - у виданні іноземної держави; 1 патент України на корисну модель та 8 тез доповідей на міжнародних та республіканських конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел із 168 найменувань та додатків. Дисертацію викладено на 154 сторінках, вона містить 55 рисунків та 45 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначено мету та завдання досліджень, показано наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі зроблено аналітичний огляд джерел літератури, узагальнений та систематизований матеріал, який стосується екстрагування відходів рослинної сировини, а саме масообміну в системі тверде тіло – рідина. Сформульовано основні завдання, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети.

У другому розділі подано методики визначення основних груп БАР, які містяться у рослинній сировині, методики для проведення досліджень, що підтверджують якість одержаних екстрактів, методики вилучення цільової речовини зі шроту рослинної сировини та дослідження кінетики екстрагування, визначення середнього розміру частинок досліджуваної сировини. Приведено характеристику та описано вимоги до екстрагентів, які використано для екстрагування поліфенольних сполук та суми флавоноїдів з рослинної сировини.

У третьому розділі наведені результати досліджень за допомогою сучасних інструментальних методів аналізу на якісний та кількісний вміст різних груп БАР вихідної сировини та шротів шишок хмелю, трави материнки, плодів моркви дикої. Подано результати експериментальних досліджень вивчення умов екстрагування відходів рослинної сировини, визначено закономірності впливу концентрації екстрагенту на повноту вилучення БАР.

Основною групою речовин, які залишилися в шротах є поліфенольні сполуки, тоді як ефірні олії залишаються лише в незначних кількостях. Серед них методом ВЕРХ в екстракті зі шроту шишок хмелю ідентифіковано 13 речовин, серед яких переважають рутин, кверцетин, гесперидин та мірицетин, у шроті трави материнки виявлено 6 органічних кислот, з яких переважає ферулова та 5 флавоноїдів найбільший кількісний вміст з яких є рутину, у шроті плодів моркви дикої також переважає рутин та кумаринова кислота. Методом ТШХ ідентифіковано такі амінокислоти як аспрагінова, гістидин, треонін, валін, аргінін, лізин. Проведено кількісне визначення спектрофотометричним методом загального вмісту поліфенольних сполук та суми флавоноїдів. Вміст поліфенольних сполук становив для шроту шишок хмелю 5,53 %, для трави материнки 5,45 %, для плодів моркви дикої від 1,73 %, та сума флавоноїдів — 0,38 %, 0,68 %, 0,26 %, відповідно. Вміст мікро- та макроелементів досліджено методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Під час визначення залишкових кількостей ефірних олій в шротах встановлено, що в результаті первинної екстракції ця група БАР вилучається із сировини повністю.

Отже, одержані експериментальні дані свідчать про те, що після екстракції 96% етанолом у відпрацьованій сировині у порівнянні з нативною залишається від 56 до 87% поліфенольних речовин, флавоноїдів та амінокислот, проте залишкова кількість ефірних олій є незначною, також шроти багаті такими важливими складовими як макро- та мікроелементи. Тому доцільним було розробити спосіб для повторного екстрагування шротів з максимальним вилученням залишкових кількостей БАР.

За допомогою ситового аналізу було встановлено середній розмір часток твердої фази, який для шишок хмелю становив 9,4 мм, для трави материнки 3,9 мм та середній розмір шроту плодів моркви дикої становив 2,1 мм. З метою вибору концентрації екстрагенту для максимального вилучення цільової речовини на прикладі трьох видів шроту рослинної сировини досліджено вплив концентрації водно-етанольної суміші на кількість вилучених поліфенольних речовин, флавоноїдів та загальної кількості екстрактивних речовин. У вигляді графіків для шроту шишок хмелю результати представлені на рис.1.

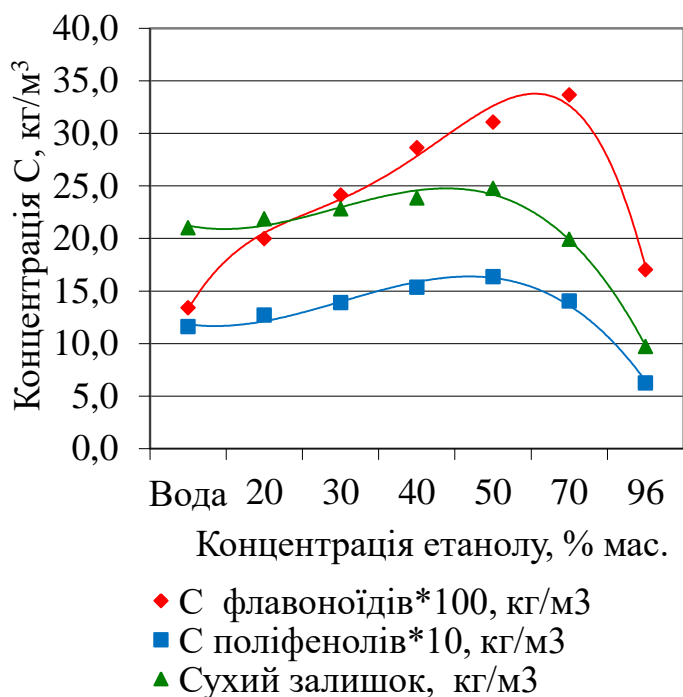


Рис. 1. Залежність кількості вилучених поліфенольних сполук, флавоноїдів та екстрактивних речовин від концентрації водно-етанольної суміші для шроту шишок хмелю

Результати експериментальних досліджень залежності концентрації цільової речовини від концентрації екстрагенту свідчать про те, що флавоноїди максимально вилучаються при 70% концентрації водно-етанольної суміші, для поліфенолів та загальної кількості екстрактивних речовин оптимальною є 50% концентрація. Дослідження умов екстрагування флавоноїдів з відходів шишок хмелю, трави материнки та плодів моркви дикої виконували методом настоювання в нерухомому шарі екстрагентом протягом 24 годин (рис.2). При первинній екстракції досліджуваної рослинної сировини 96 % етанолом відбувалося вилучення ефірних олій, які знаходяться у вмістилищах, тоді як флавоноїди та поліфенольні сполуки містяться у внутрішньому об'ємі клітини, а відтак можна сказати, що для вилучення цих груп БАР процес екстрагування відбувається вперше.

Аналізуючи кінетичні криві екстракції для всіх трьох досліджуваних рослин можна вважати, що екстрагування відбувається за внутрішньо дифузійним механізмом, за якого цільова речовина з клітини, долаючи опір клітинної мембрани потрапляє в міжклітинне середовище і далі в основний об'єм екстрагенту. Таким чином, як видно з результатів експериментальних досліджень, процес екстрагування методом настоювання є тривалим. Отже, для інтенсифікації процесу в подальших дослідженнях кінетики екстрагування цільової речовини зі шроту шишок хмелю було використано перемішування та подрібнення сировини.

Перевірена доцільність його використання в складі косметичних та миючих засобів, яка підтверджена результатами експериментальних даних з дослідження антимікробної, антиоксидантної та фотопротекторної активності.

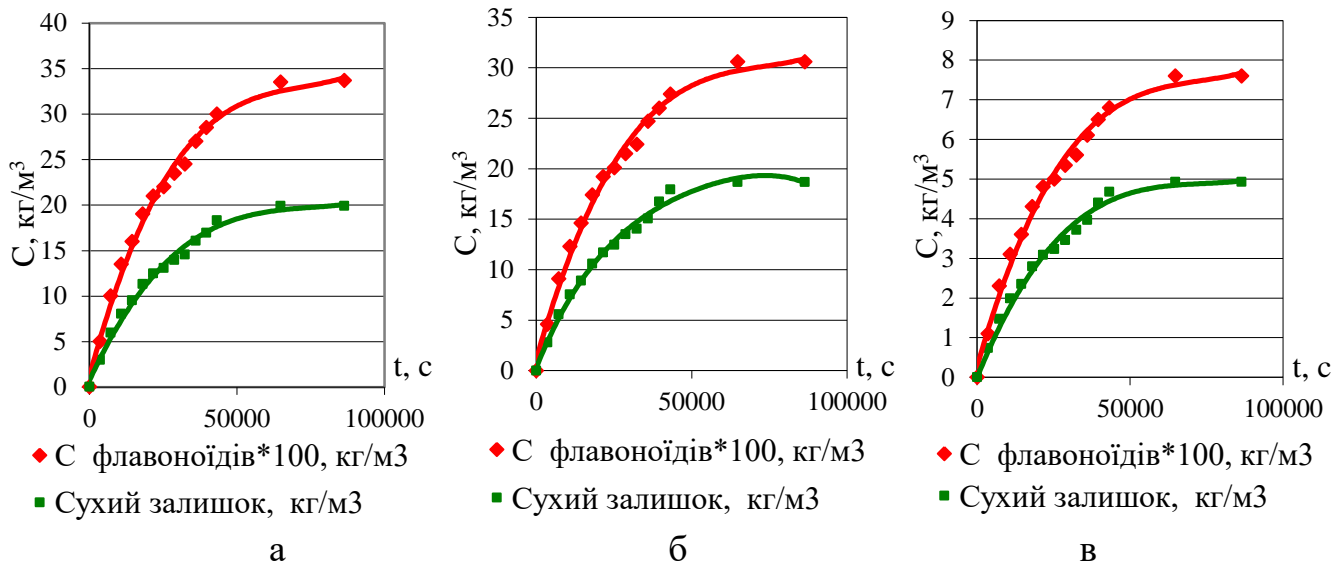


Рис. 2. Залежність концентрації флавоноїдів та суми екстрактивних речовин часу під час екстрагування 70 % водно-етанольною сумішшю: а - зі шроту шишок хмелю, б - зі шроту трави материнки, в - зі шроту плодів моркви дикої

У четвертому розділі на основі експериментальних даних кінетики екстрагування шроту шишок хмелю та математичних моделей розраховані коефіцієнти масопереносу через клітинну стінку, коефіцієнт масовіддачі у міжклітинному просторі та в шарі екстрагенту, виведені кінцеві кінетичні рівняння екстрагування поліфенолів та флавоноїдів та оцінено порядок коефіцієнтів дифузії через клітинну оболонку, у міжклітинному просторі та в об'ємі екстрагенту.

При дослідженні процесу екстрагування цільових компонентів з твердої фази рослинного походження враховували, що основною структурною одиницею є клітина, яка містить всередині БАР. На першій стадії екстрагування цільова речовина, долаючи опори всіх бар'єрів, які оточують клітину, проходить крізь клітинну стінку у міжклітинний простір. На другій стадії відбувається дифузія в міжклітинному просторі до границі поділу твердої фази – поверхні частинки сировини та екстрагенту. На такій концепції ґрунтується побудова математичних моделей. При моделюванні зроблені припущення: цільова речовина міститься у внутрішньому просторі клітини; концентрацію цільової речовини – C_c в об'ємі клітин – V_c вважають постійною, оскільки опір клітинної стінки є значним; концентрація цільової речовини в основному об'ємі екстрагенту – C_1 вважається меншою, у порівнянні з її концентрацією в межах простору клітини; частинка твердої фази складається з великої кількості клітин та має форму кулі. З врахуванням зроблених припущень модель має вигляд:

$$\begin{cases} \frac{dC_c}{dt} = -k_c(C_c - C) \\ \frac{dC}{dt} = k_c(C_c - C) - k_m(C - C_c) \end{cases}, \quad (1)$$

$$\begin{cases} V\varepsilon C_{c0} = V\varepsilon C_c + V(1 - \varepsilon)C + WC_1 \\ t = 0; C = 0; C_c = C_{c0}; C_1 = 0 \end{cases}$$

де k_c - коефіцієнт масопереносу через клітинну оболонку; W - об'єм екстрагенту; k_m - коефіцієнт масовіддачі в міжклітинному просторі; V – об'єм екстрагенту, що міститься у вільному просторі твердої фази; ε – порозність шару сировини;

Формулюванням математичної моделі є система рівнянь (1) разом із заданими початковими та граничними умовами. Рішення моделі описує: зміну концентрації цільової речовини – C_c в об'ємі клітини в будь який момент часу, за умови: $t=0, C=0, C_c=C_{co}$; та має вигляд:

$$C_c = C_{co} e^{-k_c t}, \quad (2) \quad \text{де } k_c = \frac{D_c F_c}{\delta_c V_c} = \frac{D_c}{\delta_c R_{екв}}, \quad (3) \quad R_{екв} = \frac{V_c}{F_c} = \frac{\pi \cdot d_c^3}{6 \cdot \pi \cdot d_c^2} = \frac{d_c}{6}, \quad (4)$$

де δ_c – товщина клітинної оболонки; F_c – площа поверхні клітини $R_{екв}$ – еквівалентний радіус клітини; C_c – поточна концентрація цільової речовини в об'ємі клітини; D_c – коефіцієнт дифузії цільових речовин через клітинну оболонку.

– зміну концентрації внутрішньоклітинної речовини – C в міжклітинному просторі в будь який момент часу, за умови; $t = 0, C = 0$:

$$C = C_{C0} A [e^{-k_c t} - e^{-k_m t}], \quad (5) \quad k_m = \frac{D_m F_m}{d V_m} = \frac{D_m}{d R_m}, \quad (6)$$

де d – розмір екстрагованої частинки; R_m – приведений радіус екстрагованої частинки; D_m - коефіцієнт дифузії в міжклітинному середовищі;

– зміну концентрації цільової речовини – C_1 в основному об'ємі екстрагенту за умов екстрагування в апараті з мішалкою, якщо, $C_{co} = C_c = C = C_{1p}$,

$$C_1 = C_{1p} [1 - A \exp(-k_m t) - (k_m - k_c) t], \quad (7) \quad \text{або} \quad (1 - \frac{C_1}{C_{1p}}) = A \exp(-k t), \quad (8)$$

де k за рішенням залежності (7):

$$k = k_m - k_c, \quad (9) \quad A = \frac{1}{1 + k_m/k_c}. \quad (10)$$

При визначенні кінетичних констант на основі отриманих експериментальних даних в подальшому користувались приведеними рішеннями.

В загальному випадку кінетику процесу екстрагування описує рівняння:

$$C = C_p (1 - A \cdot e^{-k t}). \quad (11)$$

В приведених рішеннях математичної моделі (5) і (7) чітко простежується вплив розміру частинок екстрагованої сировини на кінетику процесу. Тому, при дослідженні кінетики екстрагування, шрот шишок хмелю попередньо подрібнювали до розміру 1,0 мм, 2,5 мм, 5,0 мм, 7,0 мм та 9,4 мм. Екстрагування проводили в апараті з мішалкою, для вилучення поліфенольних сполук як екстрагент використовували 50 % водно-етанольну суміш, екстрагування флавоноїдів проводили 70 % концентрацією. Одержані результати експериментальних досліджень кінетики екстрагування шроту шишок хмелю представлені на рис. 3.

Отримані кінетичні криві описуються рішенням запропонованої математичної моделі - рівнянням (8). В логарифмічних координатах дане рівняння описує пряму лінію, тангенс кута нахилу якої дозволяє визначити сумарне значення коефіцієнту масопереносу – k .

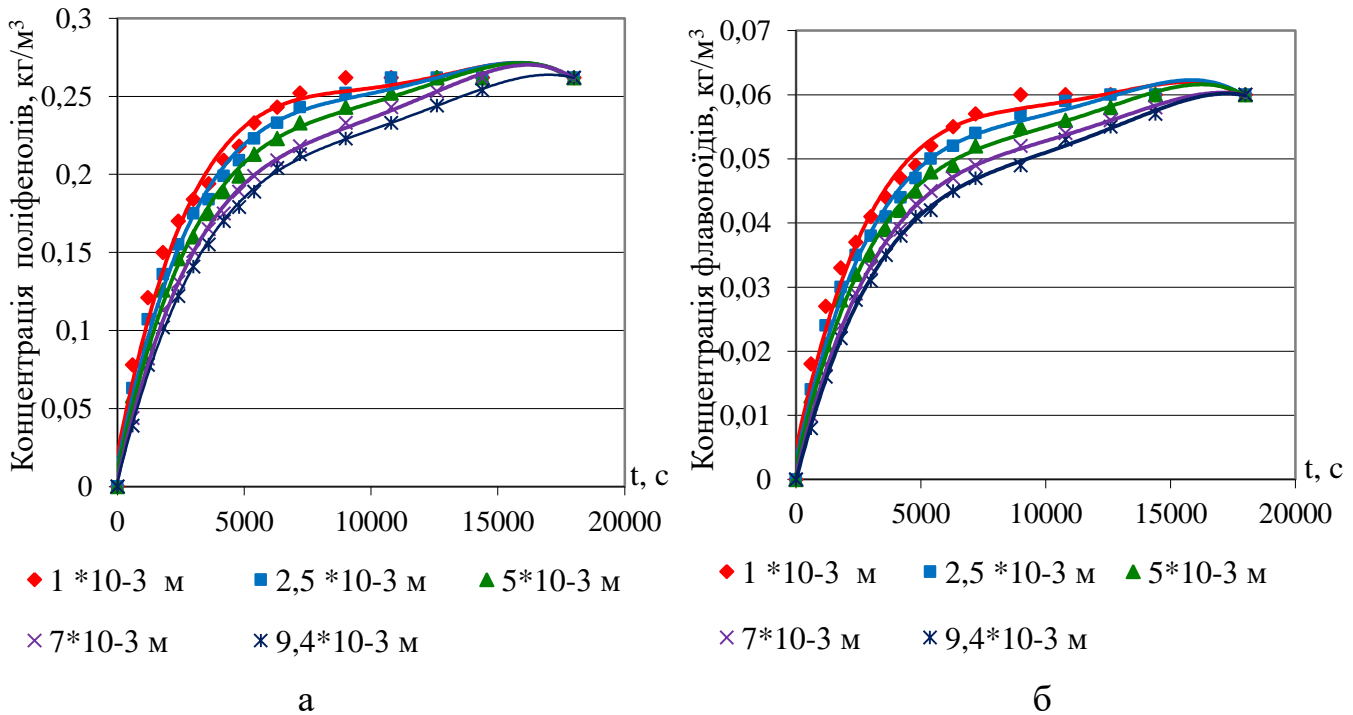


Рис. 3. Залежність концентрації цільових компонентів від часу під час екстрагування методом перемішування шроту шишок хмелю, подрібненого до різних розмірів: а - поліфенолів; б - флавоноїдів

$$\ln(1-C_1/C_{1p}) = \ln A - kt \quad (12)$$

Експериментальні дані кінетики екстрагування в координатах $\ln(1-C_1/C_{1p})=f(t)$, зображені на рис. 4.

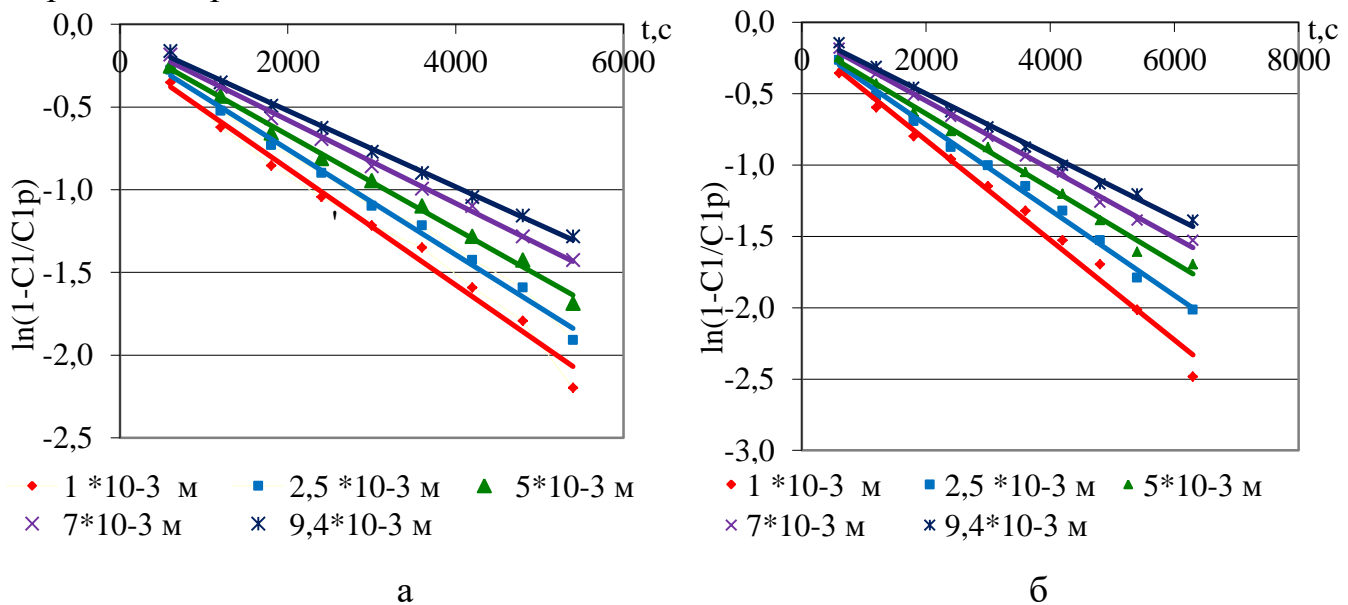


Рис.4. Логарифмічна залежність концентрації цільової речовини $\ln(1-C_1/C_{1p})$ від часу під час екстрагування за перемішування:
а - екстрагування поліфенолів; б – екстрагування флавоноїдів

Дана залежність представлена типовими лініями внутрішньодифузійного механізму екстрагування, де спочатку спостерігається швидке вимивання БАР зі

зруйнованих клітин – нерегулярний режим екстрагування, далі триває повільна дифузія цільової речовини з непошкоджених клітин – типовий регулярний режим.

Отримані значення сумарного коефіцієнту масопереносу – k та числа вимивання – A залежно від розміру екстрагованої частинки представлено в табл.1, 2.

Як слідує з приведених даних, коефіцієнт масопереносу зменшується із збільшенням розміру екстрагованої частинки. Це говорить про те, що основною поверхнею масопереносу є площа подрібнення, яка збільшується із зменшенням розміру частинки.

Таблиця 1

Кінетичні константи процесу екстрагування поліфенолів зі шроту шишок хмелю 50% водно-етанольною сумішшю під час перемішування

$d \cdot 10^3$, м	$k \cdot 10^4$ 1/с	A	Рівняння залежності концентрації цільової речовини від часу при різному діаметрі частинок
1,0	3,5	- 0,845	$C_1 = 0.262 \cdot (1 - 0.845 \cdot e^{-3.5 \cdot 10^{-4} t})$
2,5	3,2	- 0,887	$C_1 = 0.262 \cdot (1 - 0.887 \cdot e^{-3.2 \cdot 10^{-4} t})$
5,0	2,8	- 0,905	$C_1 = 0.262 \cdot (1 - 0.905 \cdot e^{-2.8 \cdot 10^{-4} t})$
7,0	2,5	- 0,925	$C_1 = 0.262 \cdot (1 - 0.925 \cdot e^{-2.5 \cdot 10^{-4} t})$
9,4	2,3	- 0,938	$C_1 = 0.262 \cdot (1 - 0.938 \cdot e^{-2.3 \cdot 10^{-4} t})$

Знаючи значення коефіцієнтів A та k можна зобразити залежність $k=f(d)$, $A=f(d)$ при чому ця залежність є лінійною (рис. 5) і описується рівняннями для екстрагування поліфенолів та флавоноїдів відповідно:

$$k = 3,58 \cdot 10^{-4} - 0,1446 \cdot 10^{-4} \cdot d, \quad (13) \quad k = 3,48 \cdot 10^{-4} - 0,1479 \cdot 10^{-4} \cdot d, \quad (14)$$

$$A = 0,0103 \cdot d + 0,8486, \quad (15) \quad A = 0,0073 \cdot d + 0,8688. \quad (16)$$

Підставивши рівняння (13), (15) та (14), (16) в рівняння (11) одержимо кінцеві кінетичні рівняння для визначення концентрації цільових продуктів екстракції залежно від діаметру і часу:

– для процесу екстрагування поліфенольних речовин в апараті з мішалкою:

$$C_I = 0,262 \cdot (1 - (0,0103 \cdot d + 0,8486) \cdot \exp(-(3,58 \cdot 10^{-4} - 0,1446 \cdot 10^{-4} \cdot d) \cdot t)), \quad (17)$$

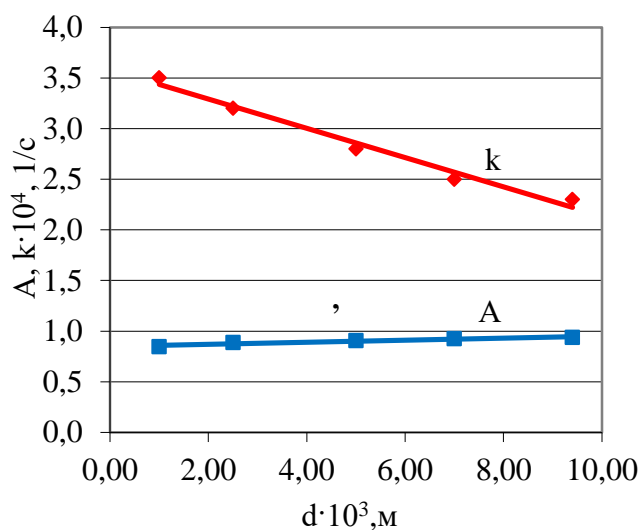
– для процесу екстрагування суми флавоноїдів в апараті з мішалкою:

$$C_I = 0,060 \cdot (1 - (0,0073 \cdot d + 0,8688) \cdot \exp(-(3,48 \cdot 10^{-4} - 0,1479 \cdot 10^{-4} \cdot d) \cdot t)). \quad (18)$$

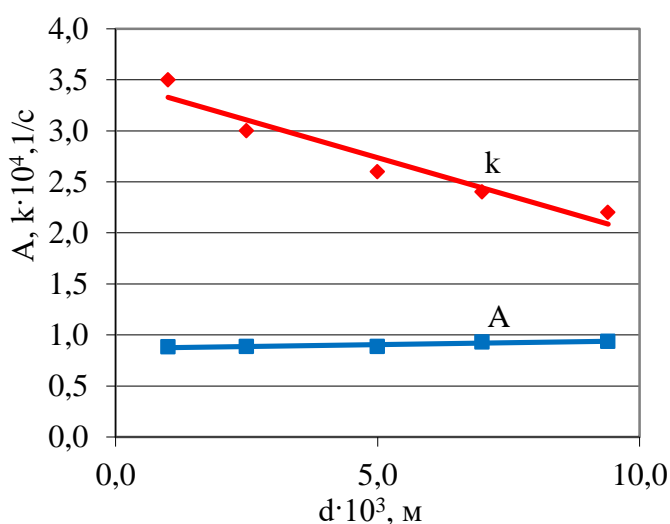
Одержані кінетичні рівняння були перевірені на адекватність, отже можна зробити висновок, що вони можуть бути використані для визначення концентрації поліфенольних речовин та суми флавоноїдів в екстракті у момент часу t від 0 до 18000 с (5 год.), при розмірі частинок шроту шишок хмелю від 1 до 10 мм, також застосування даних рівнянь дає змогу виконати зворотну дію, тобто визначити необхідне значення розміру частинок для досягнення заданої концентрації цільових компонентів в момент часу t .

Кінетичні константи процесу екстрагування флавоноїдів зі шроту шишок хмелю 70% водно-етанольною сумішшю під час перемішування

$d \cdot 10^3$, м	$k \cdot 10^4$ 1/с	A	Рівняння залежності концентрації цільової речовини від часу при різному діаметрі частинок
1,0	3,5	- 0,882	$C_1 = 0.06 \cdot (1 - 0.882 \cdot e^{-3.5 \cdot 10^{-4} t})$
2,5	3,0	- 0,886	$C_1 = 0.06 \cdot (1 - 0.886 \cdot e^{-3.0 \cdot 10^{-4} t})$
5,0	2,6	- 0,887	$C_1 = 0.06 \cdot (1 - 0.887 \cdot e^{-2.6 \cdot 10^{-4} t})$
7,0	2,4	- 0,932	$C_1 = 0.06 \cdot (1 - 0.932 \cdot e^{-2.4 \cdot 10^{-4} t})$
9,4	2,2	- 0,937	$C_1 = 0.06 \cdot (1 - 0.937 \cdot e^{-2.2 \cdot 10^{-4} t})$



а



б

Рис. 5. Залежність коефіцієнта масопереносу – k , та коефіцієнта вимивання – A від розміру частинок d в процесі екстрагування зі шроту шишок хмелю під час перемішування: а- поліфенолів; б- флавоноїдів

Дифузійний процес характеризується коефіцієнтом дифузії цільового компоненту через клітинну стінку D_c та коефіцієнтом дифузії у міжклітинному середовищі D_m , а також розміром частинки твердої фази – d . Таким чином, процес лімітується виходом компоненту із клітин, а кінетика залежить від розміру частинок рослинної сировини. З одержаних на основі експериментальних даних рівнянь (13) та (14) та використовуючи відоме значення розміру рослинної клітини d_c рівне $5 \cdot 10^{-5}$ м визначили значення коефіцієнта масопереносу через клітинну стінку k_c під час екстрагування поліфенольних сполук та флавоноїдів. Значення еквівалентного радіуса клітини $R_{\text{екв}}$ знаходили за формулою (5). Підставивши одержані значення для k_c , $R_{\text{екв}}$ та значення товщини клітинної стінки δ_c , яке рівне $2 \cdot 10^{-6}$ м в рівняння (3) знайдено коефіцієнт дифузії через клітинну стінку D_c , який має порядок 10^{-14} м²/с.

Оскільки ситовий аналіз проводився на ситі з круглими отворами, тому приймали припущення, що тверда частинка має форму круглої пластини. Згідно рівняння (6) вираз для визначення коефіцієнту дифузії в міжклітинному середовищі D_m буде мати вигляд:

$$D_m = \frac{k_m d^2 h}{4d + 8h}, \quad (19)$$

де h – товщина частинки шроту шишок хмелю визначена експериментально.

Знаючи сумарний коефіцієнт масопереносу k та коефіцієнт масопереносу через клітинну стінку k_c знаходимо коефіцієнт масовіддачі в міжклітинному просторі до поверхні твердої фази – частинки шроту під час перемішування k_m :

$$k_m = \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{k_c} \right)^{-1}. \quad (20)$$

Підставивши числові значення у (19), розраховували порядок коефіцієнту дифузії цільових компонентів у міжклітинному середовищі D_m , для різних розмірів шроту шишок хмелю.

Таким чином, найбільший опір для вилучення цільових речовин чинить клітинна стінка і, відповідно, значення коефіцієнту дифузії через клітинну стінку D_c є малим і має порядок 10^{-14} м²/с, D_m є близькою до константи величиною і має порядок 10^{-11} м²/с та не залежить від розміру твердої фази.

Проведені експериментальні дослідження кінетики екстрагування поліфенолів та флавоноїдів методом настоювання для визначення коефіцієнтів дифузії в шарі екстрагенту. З огляду на одержані дані максимальна концентрація цільової речовини швидше досягається для подрібненої сировини, а саме для частинок розміром 1 мм найвища концентрація досягається через 36000 с та становить 1,51 кг/м³ для поліфенольних сполук та 0,06 кг/м³ для флавоноїдів. За результатами експериментальних даних та за допомогою програми Ексел побудовані залежності $\ln(1 - C_l / C_{lp})$ від часу, які були апроксимовані лінійними функціями для процесу екстрагування поліфенолів та флавоноїдів. Дана залежність є лінійною та дає змогу визначити коефіцієнт вимивання A та сумарний коефіцієнт масопереосу k для кожного значення розміру твердої фази від 1,0 до 9,4 мм. Дані приведені в табл. 3, 4.

Знаючи значення сумарного коефіцієнту масопереносу k та коефіцієнту вимивання A залежність $k=f(d)$, $A=f(d)$ описується рівняннями для визначення сумарного коефіцієнту масопереносу поліфенолів (21), (23) та флавоноїдів (22), (24):

$$k = 7,0835 \cdot 10^{-5} - 0,3798 \cdot 10^{-5} \cdot d, \quad (21) \quad k = 6,7228 \cdot 10^{-5} - 0,3178 \cdot 10^{-5} d, \quad (22)$$

$$A = 0,0062 \cdot d + 0,8931, \quad (23) \quad A = 0,0064 \cdot d + 0,8842. \quad (24)$$

Підставивши вирази (21), (23) та (22), (24) в рівняння (11) одержимо кінцеві кінетичні рівняння для визначення концентрації цільових продуктів екстракції методом настоювання залежно від розміру частинок твердої фази та часу:

– для процесу екстрагування поліфенолів:

$$C_l = 1,510 \cdot (1 - (0,004 \cdot d + 0,8881) \cdot \exp(-(7,0544 \cdot 10^{-5} - 0,39 \cdot 10^{-5} \cdot d) \cdot t)); \quad (25)$$

– для процесу екстрагування флавоноїдів:

$$C_l = 0,335 \cdot (1 - (0,0064 \cdot d + 0,8842) \exp(-(6,7228 \cdot 10^{-5} - 0,3178 \cdot 10^{-5} \cdot d) \cdot t)). \quad (26)$$

Таблиця 3

Кінетичні константи процесу екстрагування поліфенолів зі шроту шишок хмелю 50% водно-етанольною сумішшю під час настоювання

$d \cdot 10^3$, м	$k \cdot 10^5$ 1/с	A	Рівняння залежності концентрації цільової речовини від часу при різному діаметрі частинок
1,0	7,07	-0,894	$C_1 = 1.510 \cdot (1 - 0.894 \cdot e^{-7.07 \cdot 10^{-5} t})$
2,5	5,98	-0,917	$C_1 = 1.510 \cdot (1 - 0.917 \cdot e^{-5.98 \cdot 10^{-5} t})$
5,0	4,86	-0,921	$C_1 = 1.510 \cdot (1 - 0.921 \cdot e^{-4.86 \cdot 10^{-5} t})$
7,0	4,18	-0,934	$C_1 = 1.510 \cdot (1 - 0.934 \cdot e^{-4.18 \cdot 10^{-5} t})$
9,4	3,87	-0,953	$C_1 = 1.510 \cdot (1 - 0.953 \cdot e^{-3.87 \cdot 10^{-5} t})$

Таблиця 4

Кінетичні константи процесу екстрагування флавоноїдів зі шроту шишок хмелю 70% водно-етанольною сумішшю під час настоювання

$d \cdot 10^3$, м	$k \cdot 10^5$ 1/с	A	Рівняння залежності концентрації цільової речовини від часу при різному діаметрі частинок
1,0	6,8	-0,894	$C_1 = 0.335 \cdot (1 - 0.894 \cdot e^{-6.8 \cdot 10^{-5} t})$
2,5	5,7	-0,900	$C_1 = 0.335 \cdot (1 - 0.900 \cdot e^{-6.7 \cdot 10^{-5} t})$
5,0	4,9	-0,910	$C_1 = 0.335 \cdot (1 - 0.910 \cdot e^{-4.9 \cdot 10^{-5} t})$
7,0	4,2	-0,925	$C_1 = 0.335 \cdot (1 - 0.925 \cdot e^{-4.2 \cdot 10^{-5} t})$
9,4	4,1	-0,948	$C_1 = 0.335 \cdot (1 - 0.948 \cdot e^{-4.1 \cdot 10^{-5} t})$

Систему рівнянь (27) використовували для розрахунку коефіцієнта дифузії поліфенолів та флавоноїдів в шарі екстрагенту D_e яка формулює математичну модель досліджуваного процесу екстрагування методом настоювання:

$$\begin{cases} W \cdot \frac{dC_1}{dt} = k \cdot F \cdot (C_{1n} - C_1) \\ W \cdot (C_{1p} - C_{1ноч}) = G \cdot C_{c0} \\ t = 0, C_{1ноч} = 0, C_c = C_{c0} \end{cases} \quad (27)$$

де, G - маса екстрагованої рослинної сировини; W - об'єм екстрагенту; C_{1n} - концентрація пограничного шару на поверхні частинки твердої фази; C_1 - концентрація в основному об'ємі екстракту; C_{1p} - рівноважна концентрація; $C_{1ноч}$ - початкова концентрація в екстрагенті; D - коефіцієнт молекулярної дифузії; l - відстань між частинками сировини; F - площа поверхні частинок.

Рішенням моделі (27) є рівняння:

$$\left(1 - \frac{C_1}{C_{1p}}\right) = A \cdot e^{-kt}, \quad (28) \quad \text{де} \quad k = \frac{D_e \cdot F}{V \cdot 0,5 \cdot l}. \quad (29)$$

Враховуючи результати обробки експериментальних даних екстрагування поліфенолів та флавоноїдів зі шроту шишок хмелю визначені під час перемішування, вивчено кінетику екстрагування методом настоювання, що дає змогу визначити коефіцієнт дифузії цільового компонента в екстрагенті D_e . Сумарний опір масопереносу при настоюванні описується рівнянням:

$$\frac{1}{k} = \left(\frac{1}{k_c} - \frac{1}{k_m} - \frac{1}{k_e} \right)^{-1} \quad (30)$$

де k_e – коефіцієнт масопереносу в екстрагенті.

Таким чином, визначено порядок коефіцієнту дифузії D_e поліфенолів при екстрагуванні 50 % водно-етанольною сумішшю його значення рівне $1,14 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ та у випадку екстрагування флавоноїдів 70 % водно-етанольною сумішшю D_e має значення $1,15 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для перевірки визначеного на основі експериментальних даних значення коефіцієнту дифузії був використаний метод розрахунку розроблений Вільке, Ченгом та Шейбелем. Порядок значення коефіцієнту дифузії для цільової речовини визначений експериментально співпадає з розрахунковим і становить $10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$.

У п'ятому розділі на основі результатів дослідження кінетики екстрагування зі шроту шишок хмелю запропоновано два варіанта одержання густого екстракту з високим вмістом флавоноїдів. В одному випадку шрот залишається в реакторах, в іншому – вивантажується та передається на екстрагування в апарат з мішалкою.

Перший спосіб одержання густого екстракту представлений у вигляді технологічної схеми на рис. 6.

Шрот після стадії регенерації екстрагенту залишався в реакторах – Р-1, Р-2, Р-3, вторинну екстракцію проводили 70 % водно-етанольною сумішшю, яка подавалася з мірника М-1. Процес екстрагування відбувався за температури $22 \pm 2^\circ\text{C}$ протягом 12 годин. Одержаний екстракт фільтрували через нутч-фільтр Ф-1 та упарювали на вакуум-роторному випарному апараті ВРВ-1.

З метою інтенсифікації процесу використано перемішування. Процес вторинної екстракції шроту шишок хмелю проводили 70% водно-етанольною сумішшю в апараті з нержавіючої сталі, обладнаному рамною мішалкою. Швидкість обертів мішалки становила 60 об/хв. Процес екстрагування відбувався за температури $22 \pm 2^\circ\text{C}$ протягом 3 годин. Рідкий 70 % водно-етанольний екстракт зі шроту шишок хмелю фільтрували на нутч-фільтрі та упарювали у вакуум-роторному випарному апараті. Вторинний шрот подається на стадію сушки для подальшого пакування та використання в складі кормів для тварин. З метою стандартизації одержаного густого екстракту було обрано такі критерії якості, як опис, вміст етанолу, сухий залишок, вміст флавоноїдів, мікробіологічна чистота.

На основі одержаних даних були проведені техніко-економічні розрахунки. З огляду на результати обґрунтована рентабельність та доцільність застосування запропонованого способу вторинної переробки шроту шишок хмелю з одержанням густого екстракту.

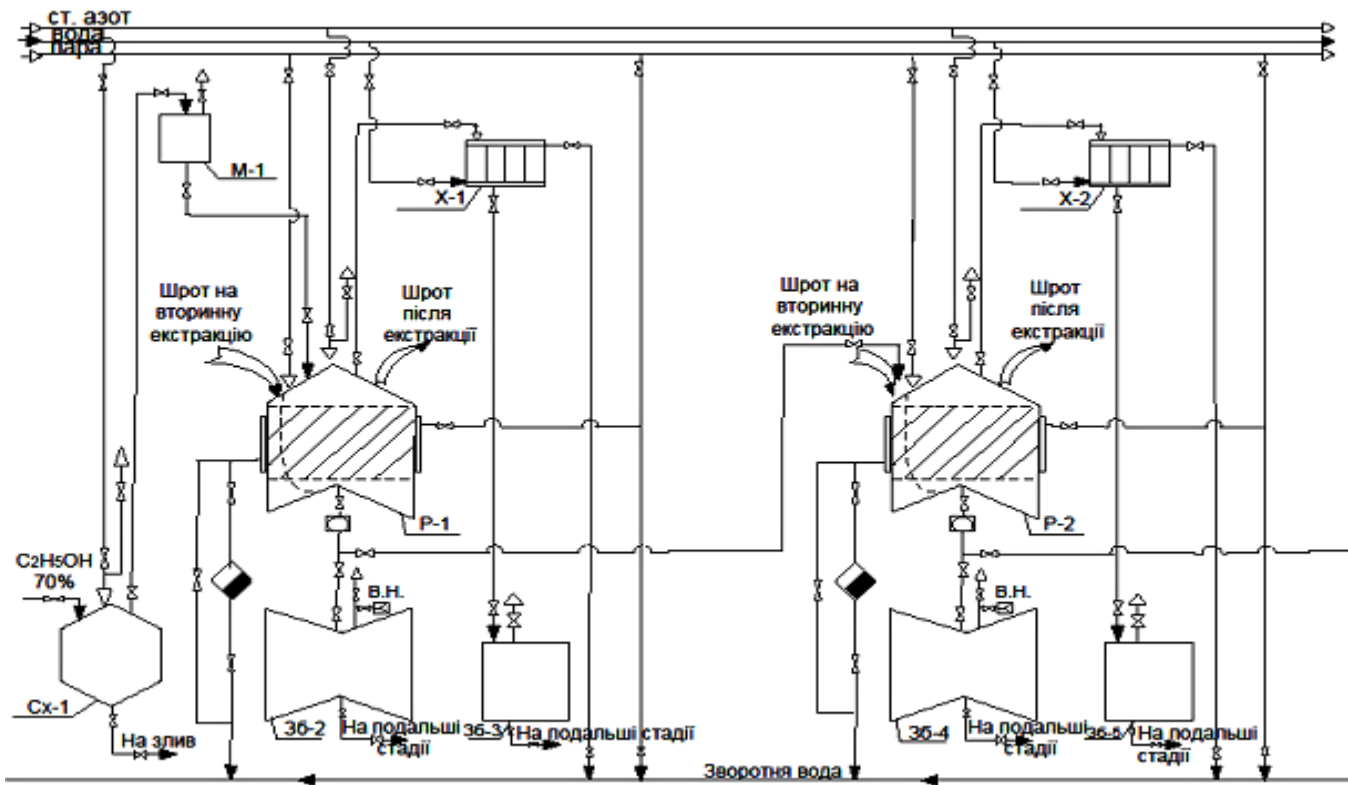


Рис. 6. Технологічна схема одержання густого екстракту зі шроту шишок хмелю методом перколяції: 362, 363, 364, 365-збірники; М1- мірник; Р1, Р2-реактори; В.н.- вакуум-насоси; X1, X2-холодильники

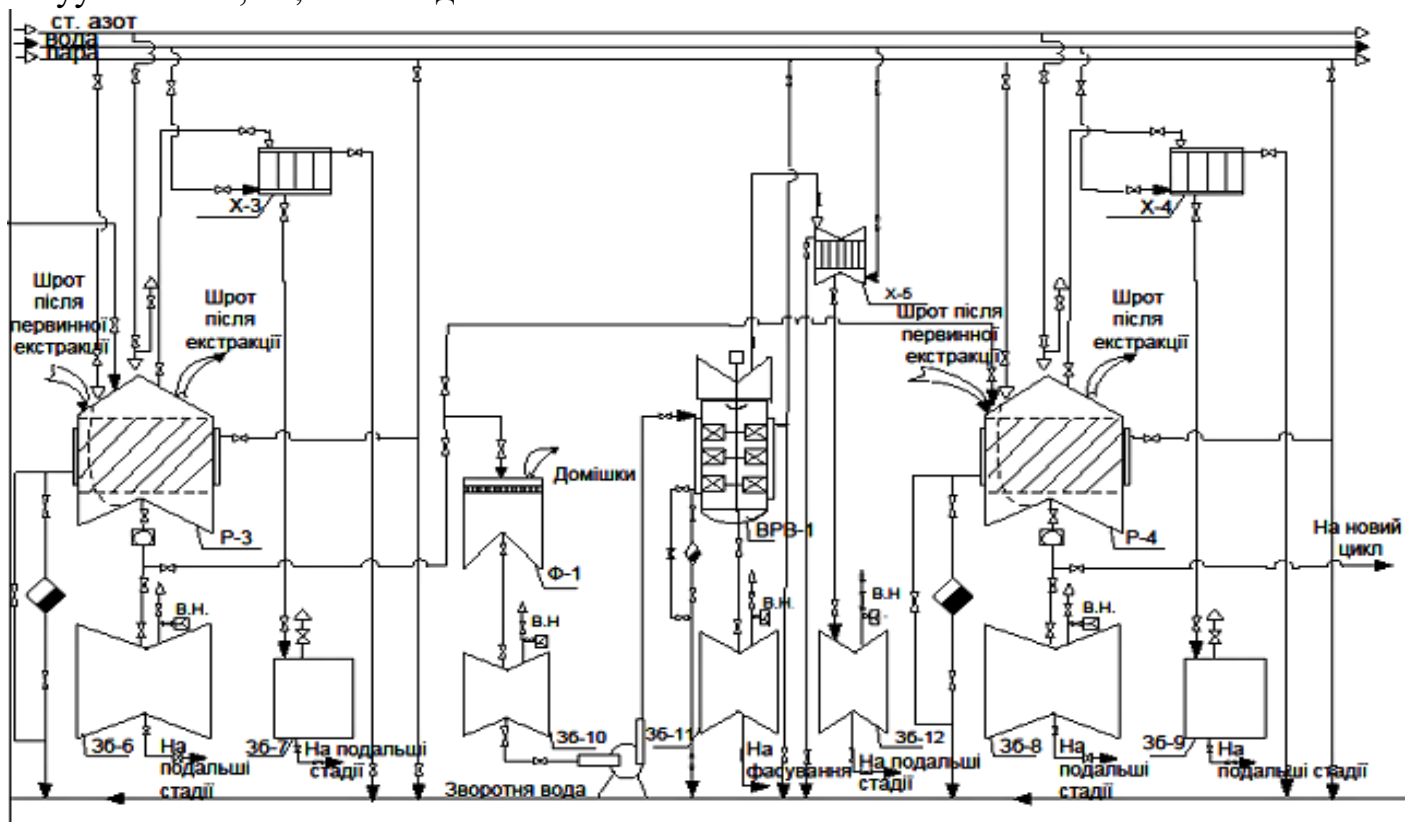


Рис 6. (продовження). Технологічна схема одержання густого екстракту зі шроту шишок хмелю методом перколяції: Р3, Р4 – реактори; В.н. – вакуум-насоси; X3, X4, X5 – холодильники; 36.6-36.12 – збірники; Ф1 – нутч-фільтр; ВРВ1 – вакуум роторний випарний апарат

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі досліджено кінетичні закономірності масообмінних процесів під час екстракційного вилучення комплексу біологічно активних сполук поліфенольної природи зі шроту рослинної сировини, підтверджена доцільність його використання у складі миючих та косметичних засобів.

1. Визначено кількісний вміст біологічно активних речовин у шроті шишок хмелю (*Humulus lupulus*), трави материнки (*Origanum vulgare*), плодів моркви дикої (*Daucus carota*) після екстракції 96% етанолом, одержані результати свідчать про те, що залишкові кількості БАР складають від 82 до 87% мас. для поліфенольних речовин, від 56 до 81% мас. флавоноїдів, від 78 до 80% мас. амінокислот, лише залишкова кількість ефірних олій є незначною, що підтверджує доцільність одержання зі шроту шишок хмелю спиртового екстракту, з вмістом флавоноїдів та поліфенольних сполук.
2. Досліджено кінетику екстрагування поліфенолів та флавоноїдів з відпрацьованої сировини шишок хмелю. Сумарне значення коефіцієнту масопереносу k за екстрагування в апараті з мішалкою становить 10^{-4} 1/с, під час настоювання k має нижчий порядок 10^{-5} 1/с, значення коефіцієнту масопереносу крізь клітинну стінку k_c 10^{-4} 1/с, коефіцієнтів масовіддачі у міжклітинному просторі k_m 10^{-4} 1/с та в об'ємі екстрагенту k_e 10^{-5} 1/с.
3. Визначено порядок коефіцієнтів дифузії поліфенолів та флавоноїдів крізь клітинну стінку D_c є найменшим та має порядок 10^{-14} м²/с, в міжклітинному просторі D_m , значення якого не залежить від розміру твердої фази і становить 10^{-11} м²/с та в об'ємі екстрагенту D_e має порядок 10^{-8} м²/с.
4. Досліджено вплив технологічних параметрів (розмір частинок твердої фази від 1 до 10 мм, концентрація екстрагенту, тривалість процесу від 10 хв. до 24 год., гідромодуль) під час екстрагування шроту шишок хмелю, що підтверджується динамікою накопичення поліфенолів та флавоноїдів. Оптимальною для максимального вилучення поліфенолів є 50 % та для флавоноїдів 70% концентрація водно-етанольної суміші. Отримані дані є необхідними для розрахунку параметрів для інтенсифікації технологічного процесу.
5. На основі одержаних кінетичних констант підтверджена адекватність кінцевих кінетичних рівнянь процесу екстрагування поліфенолів та флавоноїдів з відпрацьованої сировини шишок хмелю в апараті з мішалкою та під час настоювання.
6. Одержані експериментальні дані процесу екстрагування шроту шишок хмелю дозволили розробити та запропонувати маловідходні технологічні схеми, що передбачають послідовне одержання в одному виробничому циклі двох продуктів. Запропоновано показники якості необхідні при використанні густого екстракту в складі косметичних та миючих засобів.
7. Розрахований економічний ефект від впровадження результатів роботи, на основі одержаних результатів, показано, що розроблений проект виробництва густого екстракту зі шроту шишок хмелю згідно з основними техніко-економічними показниками (NPV, IP) є економічно доцільним.

8. Перевірена доцільність використання шроту шишок хмелю для виготовлення екстрактів та створення на їх основі косметичних та миючих засобів, фітохімічних препаратів та засобів для ветеринарії з антимікробною, антиоксидантною та фотопротекторною дією, що підтверджено результатами проведених експериментальних досліджень.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Стадницька Н. Є. Дослідження перспективності використання плодів моркви дикої як джерела нових комплексів біологічно активних речовин / Н. Є. Стадницька, І. В. Павлюк, І. І. Думич, О. В. Блонський // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 244 - 248. *Особистий внесок автора – виконання експериментальних досліджень, визначенню кількісного вмісту екстрагованих сполук.*
2. Павлюк І. В. Оптимізація умов технологічного процесу переробки шроту *Origanum vulgare*, *Daucus carota*, *Humulus lupulus* / І. В. Павлюк, Н. Є. Стадницька // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія технологія речовин та їх застосування. – 2015. – № 812. – С. 251-256. *Особистий внесок автора – виконання експериментальних досліджень по екстрагуванню та визначенню кількісного вмісту екстрагованих сполук, обробка та аналіз результатів, підготовка первинного варіанту статті.*
3. Павлюк І. В. Оптимізація процесу використання лікарської рослинної сировини / І. В. Павлюк, Н. Є. Стадницька, І. Ясічка-Місяк, П. П. Вечорек, В. П. Новіков // Науковий вісник НЛТУ України. – 2015. – № 25(6). – С. 216-220. *Особистий внесок автора – виконання експериментальних досліджень, підготовка первинного варіанту статті.*
4. Павлюк І. В. Дослідження кінетики екстрагування флавоноїдів зі шроту шишок хмелю / І. В. Павлюк, Н. Є. Стадницька, В. П. Новіков // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 5/11(77). – С. 36-41. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.50965. *Особистий внесок автора – проведення експериментальних досліджень кінетики екстрагування флавоноїдів, визначення коефіцієнтів дифузії, аналіз результатів, підготовка первинного варіанту статті.*
5. Павлюк І. В. Стандартизація та шляхи застосування комплексу біологічно активних сполук одержаних екстрагуванням шроту шишок хмелю / І. В. Павлюк, Н. Є. Стадницька, В. П. Новіков // Науковий вісник НЛТУ України. – 2015. – № 25(10). – С. 236 - 241. *Особистий внесок автора – виконання експериментальних досліджень, аналіз результатів, підготовка первинного варіанту статті.*

Стаття у науковому виданні іноземної держави

6. A study of the Chemical Composition and Biological Activity of Extracts from Wild Carrot (*Daucus carota* L.) Seeds Waste / I. Pavlyuk, N. Stadnytska, I. Jasicka-Misiak, B.Górka, P.P. Wiczorek, V. Novikov // Research Journal of pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2015. – V6 (2). – P. 603-611. *Особистий внесок автора – виконання експериментальних досліджень, визначення кількісного вмісту екстрагованих сполук, вивчення біологічної активності та аналіз результатів,*

підготовка первинного варіанту статті.

Патент на корисну модель України:

7. Пат. 99627 UA, МПК А61 К 36/00 Спосіб одержання комплексу біологічно активних речовин з первинних шротів лікарської рослинної сировини після виробництва фітопрепаратів / Павлюк І.В., Стадницька Н.Є, Новіков В.П. ; заявник.- Павлюк І.В., Стадницька Н.Є, Новіков В.П. № u201500595; заявл. 26.01.1015; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11, 2015 р. *Особистий внесок автора – патентний пошук, виконання експериментальних досліджень, підготовка матеріалів для патентування.*

Матеріали та тези конференцій:

8. Павлюк І. В. Дослідження фармацевтичного ринку фітопрепаратів з метою пошуку альтернативних сировинних ресурсів / Павлюк І. В., Стадницька Н. Є., Новіков В. П. // IX Міжнародна науково-практична конференція daRostim 2013 «Фітогормони, гумінові речовини та інші біологічно активні сполуки для сільського господарства, здоров'я людини і охорони навколишнього середовища», 7–10 жовтня 2013 : матеріали доповідей. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2013. – С. 102-104.
9. Павлюк І. В. Перспективи розширення клінічного застосування плодів каштану кінського з впровадженням комплексного використання сировини / І. В. Павлюк, Н. Є. Стадницька, В. П. Новіков // IV міждисциплінарна конференція «Біологічно активні речовини і матеріали: фундаментальні та прикладні питання отримання і застосування», 20 – 25 травня 2013 : тези доповідей. – Крим: Новий Світ. – 2013. – С. 320-321.
10. Павлюк І. В. Перспективи вивчення використання промислових відходів фітохімічних виробництв / І. В. Павлюк, Н. Є. Стадницька, В. П. Новіков // Науково-технічний прогрес і оптимізація технологічних процесів створення лікарських препаратів : наук.-практ. конф. з міжнар. участю, 27-28 вересня 2013 : матеріали конф. – Тернопіль: Укрмедкнига. – 2013. – С. 143-144.
11. Павлюк І. В. Розробка методики для контролю якості за показником мікробіологічна чистота для густих екстрактів одержаних зі шротів трави материнки, плодів моркви дикої та шишок хмелю / Павлюк І. В., Стадницька Н. Є., Новіков В. П. // I Міжнародна науково-практична internet-конференція “Теоретичні та практичні аспекти дослідження лікарських рослин”, 27-28 вересня 2013 : матеріали конф.– Харків, 2014. – С. 249.
12. Стадницька Н. Є. Біохімічне дослідження промислового шроту материнки звичайної / Стадницька Н. Є., Павлюк І. В., Думич І. І., Новіков В. П. / IV міжнародна науково-практична конференція "Сучасні досягнення фармацевтичної технології і біотехнології", 27-28 вересня 2013 : матеріали конф. – Харків, 2014. – С. 278.
13. Стадницькая Н. Е. Биохимическое исследование промышленного шрота шишек хмеля / Н. Е. Стадницкая, И. В. Павлюк, И. И. Думыч, Р. Н. Гулько, В. П. Новиков, Н. В. Толкачева / VI Международная научно-практическая конференция «Биотехнология как инструмент сохранения биоразнообразия растительного мира», 12-17 октября 2014 : материалы конф. – Ялта, 2014. – С. 215.
14. Павлюк И. В. Усовершенствование технологии переработки промышленного растительного сырья для нужд животноводства / Павлюк И. В., Стадницкая Н. Е., Рудык Г. В., Коцюмбас И. Я., Новиков В. П./ Міжнародна конференція daRostim

2015 «Теория, практика и перспективы применения биологически активных соединений в сельском хозяйстве», 17 - 19 июня 2015 : матеріали конф. – Сыктывкар, 2015. – С. 122-124.

15. Stadnytska N. E Confirmation of advisability for improving technology of extraction for biologically active substaces from medicinal plants / N. E. Stadnytska, I. V. Pavlyuk, I. Jasicka-Misiak, P. P. Wiczorek, V. P. Novikov // Міжнародного наукового конгресу “Сучасні напрямки в хімії, біології, фармації і біотехнології”, 29 вересня – 2 жовтня 2015 : матеріали конф. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2015. – С.103.

АНОТАЦІЯ

Павлюк І.В. Екстрагування шроту рослинної сировини з метою одержання комплексу біологічно активних сполук. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – Процеси та обладнання хімічної технології. - Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2016.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню кінетики екстрагування суміші біологічно активних сполуки поліфенольної природи зі шроту рослинної сировини.

Експериментально підтверджено, що екстрагування поліфенольних сполук зі шроту шишок хмелю має складний механізм, який полягає у дифузії крізь клітинну стінку, у міжклітинному просторі і тоді за межі частинки в шарі екстрагенту.

Досліджено вплив концентрації водно-етанольної суміші на вилучення цільової речовини на прикладі шротів шишок хмелю, тарви материнки та плодів моркви дикої після екстракції 96 % етанолом. Обґрунтовано вибір концентрації екстрагента для максимального вилучення поліфенольних сполук, флавоноїдів та загальної кількості екстрактивних речовин.

Подано результати дослідження кінетичних закономірностей екстрагування сполук поліфенольної природи, які розкривають механізм процесу, а саме, встановлено коефіцієнт дифузії через клітинну стінку, у міжклітинному просторі та в шарі екстрагенту під час настоювання. Виведені та перевірені на адекватність кінцеві кінетичні рівняння екстрагування флавоноїдів та поліфенольних сполук. Розроблено технологічну схему процесу одержання густого екстракту з високим вмістом флавоноїдів. Обґрунтовано доцільність створення на його основі косметичних та миючих засобів з антимікробною, анитоксидантною та фото протекторною активністю. Розрахований економічний ефект від впровадження результатів роботи.

Ключові слова: шрот, шишки хмелю, трава материнки, плоди моркви дикої, кінетика екстрагування, поліфеноли, флавоноїди, дифузія, масообмін.

АННОТАЦИЯ

Павлюк И.В. Экстрагирование шрота растительного сырья с целью получения комплекса биологически активных соединений. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 - процессы и оборудование химической технологии. - Национальный университет «Львівська політехніка» Министерство образования и науки Украины, Львов, 2016.

Диссертация посвящена исследованию кинетики экстрагирования смеси биологически активных соединения полифенольной природы из шрота шишек хмеля (*Humulus lupulus*), травы душицы (*Origanum vulgare*), плодов моркови дикой (*Daucus carota*) после экстракции 96% этанолом. Показано, что экстрагирование полифенольных соединений из шрота шишек хмеля имеет сложный механизм, который состоит в диффузии через клеточную стенку, в межклеточном пространстве и тогда за пределы частицы в слое экстрагента. Определены остаточные количества биологически активных веществ в шротах, которые составляют от 82 до 87% для полифенольных веществ, от 56 до 81% флавоноидов, от 78 до 80% аминокислот, только остаточное количество эфирных масел является незначительным, что подтверждает целесообразность получения из шрота шишек хмеля спиртовых экстрактов, содержащих сумму флавоноидов и полифенольных соединений.

Исследовано влияние концентрации водно-этанольной смеси на изъятие целевого вещества на примере трех видов шрота растительного сырья. Обоснован выбор концентрации экстрагента для максимального извлечения полифенольных соединений, флавоноидов и общего количества экстрактивных веществ. Представлены результаты исследования кинетических закономерностей извлечения соединений полифенольной природы, которые раскрывают механизм процесса, учитывая клеточное строение, из шрота шишек хмеля после экстракции 96% этанолом. Изучено влияние технологических параметров (размер частиц твердой фазы, концентрация экстрагента, продолжительность процесса, гидромодуль) при экстрагировании шрота шишек хмеля, подтверждается динамикой накопления полифенолов и флавоноидов. Исследована кинетика экстрагирования полифенолов и флавоноидов с измельчённых до точно установленного размера частиц шрота шишек хмеля после экстракции 96% этанолом в аппарате с мешалкой и методом настаивания. В частности, определено суммарное значение коэффициента массопереноса, значение коэффициента массопереноса через клеточную стенку, коэффициентов массоотдачи в межклеточном пространстве и в объеме экстрагента. На основе решения математической модели и экспериментальных данных кинетики экстрагирования полифенолов и флавоноидов установлен порядок коэффициентов диффузии через клеточную стенку $D_c \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, в межклеточном пространстве D_m , который не зависит от размера твердой фазы и имеет значение $10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ и в объеме экстрагента D_e имеет порядок $10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Выведены и проверены на адекватность конечные кинетические уравнения процесса экстрагирования полифенолов и флавоноидов с отработанного сырья шишек хмеля в аппарате с мешалкой и при настаивании.

Разработаны и предложены малоотходные способы переработки шишек хмеля, предусматривающие последовательное получение в одном производственном цикле нескольких продуктов. Процесс вторичной экстракции шрота шишек хмеля с получением густого экстракта включает следующие стадии: экстрагирования, фильтрации, упаривания и фасовки. В качестве экстрагента выбрана 70% водно-этанольная смесь, предложено два способа экстрагирования: методом перколяции и в аппарате с мешалкой. Для стандартизации полученного густого экстракта были выбраны следующие критерии качества: описание, содержание этанола, сухой остаток, содержание флавоноидов, микробиологическая чистота. Вторичный шрот подается на стадию сушки, упаковки и дальнейшего использования в составе кормов для животных.

На основе результатов экспериментальных данных по изучению антимицробной, антиоксидантной и фотопротекторной активности полученного экстракта обоснована целесообразность создания на его основе косметических и моющих средств. Рассчитан экономический эффект от внедрения результатов работы. Целесообразность применения предложенного способа вторичной переработки шрота шишек хмеля с получением густого экстракта подтверждена полученными экономическими показателями.

Ключевые слова: шрот, шишки хмеля, трава душицы, плоды моркови дикой, кинетика экстрагирования, полифенолы, флавоноиды, диффузия, массообмен.

SUMMARY

Pavlyuk I.V. Extraction waste of plant material to produce complex biologically active compounds. - The manuscript.

The thesis for the degree of candidate of technical sciences, specialty 05.17.08 - Processes and equipment of chemical technology. - Lviv Polytechnic National University Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2016.

The thesis is dedicated to research of the kinetics of extraction mixture of bioactive polyphenolic compounds from waste of plant materials.

It is shown that the polyphenol compounds extracted from hop cones waste have a complex mechanism, which is diffusion across the cell wall in the intercellular space and then outside particles in a layer extractant.

It was made a research on the effect of the concentration of water-ethanol mixture to remove a target substance on the example of the three types of waste plant material. The choice of extractant concentration for maximum extraction of polyphenolic compounds, flavonoids and total number extractives was proved.

There were given the results of the study of kinetic regularities of nature polyphenolic compounds extracted, revealing the mechanism of the process, namely, the diffusion coefficient is set through the cell wall in the intercellular space and extractant layer in case of infusion. There were derived and tested for adequacy final kinetic equation. The technological scheme of the process of obtaining dense extract high in flavonoyids expediency of creation on its base of cosmetics and detergents was proved. The economic effect of the implementation of the results was calculated.

Key words: hop cones, oregano, wild carrot, waste, kinetics of extraction, diffusion, mass transfer.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- БАР – Біологічно активні речовини;
ВЕРХ – Високоєфективна рідинна хроматографія;
ТШХ – Тонкошарова хроматографія;