

УДК [668.486:66.061.51:634*892.6] :51.001.57

Е.Н. Коптелова, Л.Н. Кузнецова, Н.А. Кутакова, С.И. Третьяков

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Коптелова Елена Николаевна окончила в 2004 г. Поморский государственный университет имени М.В. Ломоносова, аспирант кафедры лесохимических производств Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет 15 печатных трудов в области изучения экстрактивных веществ.
E-mail: elen-koptelova@yandex.ru



Кузнецова Лидия Николаевна окончила в 1975 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры лесохимических производств Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет более 130 печатных трудов в области изучения пиролиза древесины и отходов ее химической и механической переработки с получением адсорбентов для очистки сточных вод и газовых выбросов, а также адсорбционных методов очистки сточных вод и переработки осадков.
E-mail: lesochim@agtu.ru



Кутакова Наталья Алексеевна окончила в 1975 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, профессор кафедры лесохимических производств Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет около 80 научных трудов в области технологии сорбентов и экстрактивных веществ.
E-mail: lesochim@agtu.ru



Третьяков Сергей Иванович родился в 1946 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, профессор кафедры лесохимических производств, зав. кафедрой стандартизации, метрологии и сертификации Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет около 70 научных трудов в области химической переработки древесины.
E-mail: lesochim@agtu.ru



ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ БЕТУЛИНА ИЗ БЕРЕСТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ПОЛЯ

Рассмотрено влияние СВЧ-обработки на динамику извлечения экстрактивных веществ (ЭВ) и бетулинола. Изучено влияние основных параметров на процесс СВЧ-экстрагирования. Получено эмпирическое уравнение для математического описания процесса и определены оптимальные значения параметров выделения бетулина.

Ключевые слова: береста, экстрактивные вещества, бетулин, СВЧ-поле, СВЧ-экстракция.

© Коптелова Е.Н., Кузнецова Л.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И., 2013

Береста коры березы является богатым источником тритерпеноидов, имеющих широкий спектр биологического действия. Основным компонентом практически всех экстрактов является бетулин*, содержание которого составляет 10 ... 40 % и зависит от вида березы, места и условий ее произрастания, возраста дерева и др. [1].

Один из эффективных способов экстракции растительных материалов – микроволновая обработка в сверхвысокочастотном (СВЧ) поле. За СВЧ-излучение принимают участок электромагнитного спектра с частотами колебаний от 30 МГц до 3000 ГГц, (длина волны от 10 м до 0,1 мм). Основным преимуществом СВЧ-экстракции перед традиционными способами экстрагирования является значительное сокращение времени экстракции (от нескольких секунд до нескольких минут). Например, продолжительность процесса экстракции этиловым спиртом в СВЧ-поле при получении кедрового масла из ядер кедровых орехов составляет 4...6 мин [2], тогда как из корней женьшеня сапонины извлекаются 60 %-м этанолом за 30 с [7].

Нами разработана экспериментальная установка для исследования процесса СВЧ-экстракции на базе бытовой микроволновой печи. Установка состоит из камеры с подводом электромагнитного поля СВЧ, магнетрона, экстракционной колбы, мешалки, амперметра, обратного холодильника.

На рис. 1 показана динамика извлечения экстрактивных веществ (ЭВ) и бетулинола** с помощью СВЧ-обработки и без нее. При этом 90 %-ая степень извлечения ЭВ и 70 %-ая степень извлечения бетулинола наблюдаются через 90 мин без СВЧ-обработки и через 10 мин в СВЧ-камере. Достижение степени извлечения, равной 50 %, при обычной экстракции составляет 16...20 мин, при СВЧ – менее 1 мин. Таким образом, скорость экстрагирования в СВЧ-поле повышается в 10–15 раз вследствие высокой скорости внутреннего прогрева бересты в полярном растворителе, его вскипания и интенсивного выброса образовавшегося экстракта в окружающий растворитель.

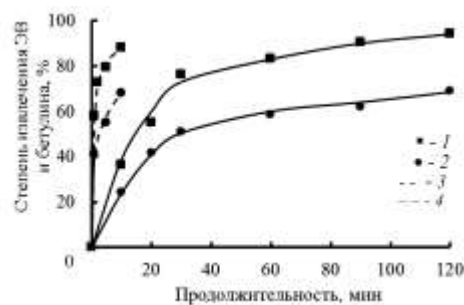


Рис. 1. Влияние СВЧ-обработки на динамику извлечения ЭВ (1) и бетулинола (2) в СВЧ-камере (3) и без СВЧ-обработки (4)

*Под этим понимают как сумму ЭВ бересты, так и тритерпеновый спирт – бетулинол. В наших исследованиях бетулинол – это содержание основного компонента в ЭВ бересты.

**Количественное содержание бетулинола в экстрактах определяли с помощью метода ВЭЖХ на хроматографе LC-20 фирмы «Shimadzu» в Центре коллективного пользования Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

Факторами, определяющими эффективность выделения бетулина в СВЧ-поле, являются вид растворителя, степень измельчения бересты, расход энергии, жидкостной модуль, степень перемешивания и др. (место произрастания березы, место отбора пробы по высоте ствола, влажность бересты и т. п.).

Влияние вида растворителя. Нами было исследовано влияние вида растворителя на СВЧ-экстракцию. Использовали этиловый спирт (полярный экстрагент) и гексан (неполярный растворитель). Большинство ЭВ бересты относятся к гидрофильным, поэтому этиловый спирт извлекает больше ЭВ, чем гексан (рис. 2, а).

Большое влияние на процесс экстракции оказывает диэлектрическая постоянная ϵ' растворителя. В полярных экстрагентах (с высокой диэлектрической постоянной) хорошо растворяются вещества, имеющие в своем составе полярные молекулы, а в неполярных экстрагентах – вещества с неполярными молекулами.

Так, в работе [7] приведены значения показателей диэлектрических свойств ряда растворителей. Этиловый спирт, имеющий хорошую поглощающую способность электромагнитного излучения ($\epsilon' = 24,30$) по сравнению с гексаном ($\epsilon' = 1,89$), в микроволновой камере нагревается сильнее.

Нагрев этилового спирта до 70 °С происходит за 1 мин, далее температура практически не повышается. На графиках (рис. 2, б) видно, что при воздействии СВЧ-поля процесс в этиловом спирте идет практически при температуре кипения растворителя, а в гексане намного ниже.

Нами исследовано влияние концентрации этилового спирта на степень извлечения ЭВ (рис. 3).

С уменьшением концентрации спирта снижается степень извлечения ЭВ, так как бетулин нерастворим в воде. Этиловый спирт концентрацией 86 и 95 % извлекает примерно одинаковое количество ЭВ. При разработке технологии получения бетулина можно использовать 95 %-й спирт, однако применение 86 %-го спирта упрощает регенерацию растворителя и не требует сложного и дорогого оборудования.

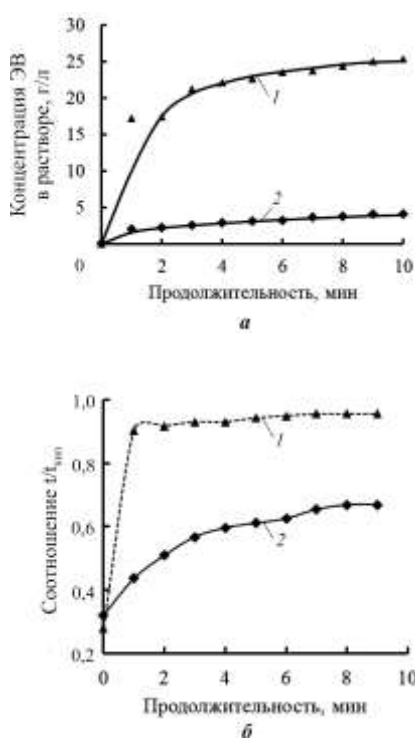
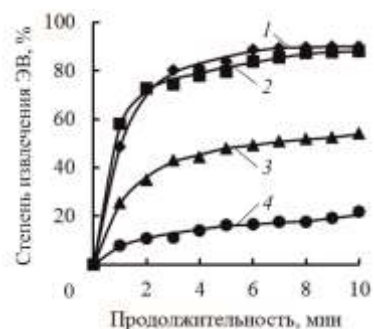


Рис. 2. Изменение концентрации ЭВ в растворе (а) и температурного симплекса* (б) в СВЧ-камере в зависимости от выбранного растворителя: 1 – этиловый спирт, 2 – гексан

* Отношение температуры кипения экстракта к температуре кипения чистого растворителя – $t/t_{\text{кип}}$.

Рис. 3. Зависимость степени извлечения ЭВ от концентрации этилового спирта: 1 – 95 %; 2 – 86; 3 – 70; 4 – 50 %



Влияние способа и степени измельчения сырья. Большое влияние на процесс экстрагирования оказывает степень и характер измельчения сырья. Измельчение бересты до опилок проведено на лабораторной дробилке размалывающего действия. Частицы с фиксированными размерами получены путем резки. Из рис. 4 и данных табл. 1 видно, что концентрация ЭВ в растворе и выход бетулина-сырца из молотой бересты выше, чем из бересты с фиксированными размерами. Это объясняется тем, что клеточная структура бересты разрушается при размалывании с образованием неровной поверхности сырья, поэтому экстракция проходит быстрее.

При проведении процесса измельчения и экстрагирования важное значение имеет и анатомическое строение сырья. Клетки осевых органов растений вытянуты вдоль оси, что обуславливает анизотропность в поперечном и осевом направлениях при экстрагировании сырья: в осевом направлении встречается меньше клеточных стенок, чем в поперечном [5]. При проникновении экстрагента внутрь сырья между раствором в сосудах и раствором в клетках возникает разность концентраций и начинается процесс диффузии веществ из клеток в сосуды.

При поперечном измельчении бересты вещества по сосудам свободно диффундируют наружу, одновременно происходит диффузия вдоль оси через сравнительно небольшое количество клеточных стенок. При продольном измельчении бересты сосуды имеют большую длину, и основное количество

Рис. 4. Изменение концентрации ЭВ в зависимости от степени и способа измельчения бересты до средних размеров частиц в поперечном, продольном и радиальном направлениях, мм: 1 – молотая; 2 – 2,5×2,6×1,5; 3 – 5,1×2,5×1,6; 4 – 7,5×2,5×1,5; 5 – 10,0×2,6×1,5; 6 – 5,1×7,5×1,6; 7 – 7,6×7,5×1,5

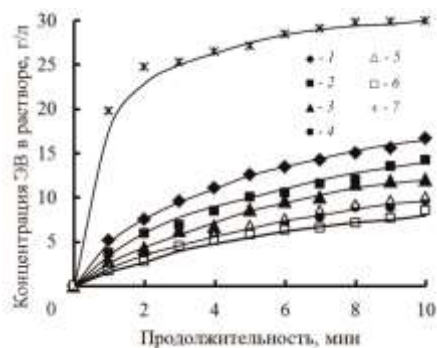


Таблица 1

Выход бетулина-сырца в зависимости от степени и способа измельчения бересты

Образец	Средние размеры частиц в поперечном, продольном и радиальном направлениях, мм	Выход бетулина-сырца, % от абс. сухой бересты
1	Молотая	21,0
2	2,5×2,6×1,5	11,3
3	5,1×2,5×1,6	8,9
4	7,5×2,5×1,5	8,0
5	10,0×2,6×1,5	6,9
6	5,1×7,5×1,6	6,4
7	7,6×7,5×1,5	3,2

вещества диффундирует через увеличенное количество клеточных стенок в поперечном к оси направлении [5]. Поэтому концентрация ЭВ в растворе и выход бетулина-сырца при использовании сырья поперечной резки выше, чем при продольной. С увеличением размеров бересты по длине (поперечная резка) и по ширине (продольное измельчение) происходит незначительное снижение скорости процесса экстракции и уменьшение степени извлечения ЭВ.

Влияние жидкостного модуля. В процессе проведения СВЧ-экстракции с вариацией модуля от 1:10 до 1:20 (по объему) в интервале продолжительности процесса от 0 до 10 мин (рис. 5) установлено, что максимальное извлечение ЭВ из бересты наблюдается через 5...6 мин независимо от модуля экстракции. Причем при модуле 1:20 извлекается на 7...8 % больше ЭВ, чем при модуле 1:10.

Для получения математического описания процесса экстракции бетулина в зависимости от выбранных переменных и определения оптимальных параметров его выделения использовали метод планированного эксперимента и ротатбельный композиционный униформ-план второго порядка [4]. Всего в процессе реализации эксперимента проведен 31 опыт, 7 – в центре плана. В качестве независимых переменных были выбраны жидкостной модуль x_1 , расход энергии x_2 , масса навески x_3 , интенсивность перемешивания, число оборотов x_4 . Условия опытов иллюстрирует табл. 2. Выходным параметром является выход бетулина-сырца Y (% от массы бересты).

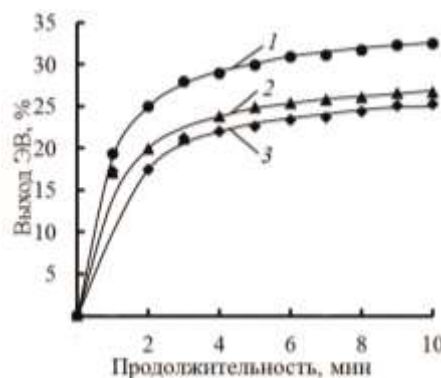


Рис. 5. Динамика экстракции ЭВ из бересты в зависимости от жидкостного модуля: 1 – 1:20; 2 – 1:15; 3 – 1:10

Таблица 2

Условия планированного эксперимента

Фактор	Кодированное значение	Δx_i	$-\alpha$	$-$	0	$+$	$+\alpha$
Жидкостной модуль	x_1	2,5	1:7,5	1:10	1:12,5	1:15	1:17,5
Расход энергии, кВт·ч	x_2	0,014	0,012	0,026	0,040	0,054	0,068
Масса навески, г	x_3	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Скорость перемешивания, об/мин	x_4	150	100	250	400	550	700

При выборе условий реализации плана руководствовались следующими соображениями.

1. Соотношение фаз (жидкостной модуль) – один из основных параметров, определяющих процесс извлечения ЭВ из твердых материалов. При выборе жидкостного модуля необходимо учитывать растворимость веществ в экстрагенте. В работе [3] определена растворимость бетулина-сырца, перекристаллизованного (очищенного) бетулина и ЭВ бересты в этиловом спирте при различной температуре. Показано, что очищенный бетулин при температуре кипения имеет меньшую растворимость (2,03 %) по сравнению с ЭВ (6,41 %). Поэтому минимальный модуль для процесса экстракции должен быть не менее 1:5.

2. В качестве одного из входных параметров был выбран расход электрической энергии. Это связано с тем, что интенсивность распределения энергии в камере неодинакова, существуют «горячие» и «холодные» зоны. Степень нагрева образца в разных точках камеры может существенно различаться, если образец небольших размеров. Кроме того, неравномерному распределению энергии электромагнитного поля способствует периодический режим работы магнетрона (периоды нагрева чередуются с периодами охлаждения – релаксации). Одна часть энергии поглощается образцом, другая – рассеивается в виде тепла в окружающую среду [6]. Для этого с помощью амперметра при разной мощности и фиксированном времени измеряли режим работы магнетрона в выключенном и включенном состояниях. После этого рассчитывали расход энергии.

Расчет коэффициентов уравнения регрессии второго порядка, оценка его значимости, проверка полученных моделей на адекватность опытным данным проведена методами математической статистики, принятыми в планировании эксперимента. Получено полное уравнение регрессии:

$$Y = 21,00 + 0,49 x_1 + 0,56 x_2 - 0,11 x_3 + 0,19 x_4 + 0,19 x_1 x_2 - 0,36 x_1 x_3 - 0,35 x_1 x_4 + 0,06 x_2 x_3 + 0,08 x_2 x_4 - 0,43 x_3 x_4 - 0,15 x_1^2 - 0,23 x_2^2 - 0,30 x_3^2.$$

После исключения из данного уравнения эффектов с незначимыми коэффициентами окончательное уравнение, используемое нами для оценки адекватности модели, будет выглядеть следующим образом:

$$\bar{Y} = 21,00 + 0,49 x_1 + 0,56 x_2 + 0,19 x_4 + 0,19 x_1 x_2 - 0,36 x_1 x_3 - 0,35 x_1 x_4 - 0,43 x_3 x_4 - 0,15 x_1^2 - 0,23 x_2^2 - 0,30 x_3^2.$$

Проверку полученного уравнения на адекватность проводили с помощью критерия Фишера. Полученное нами значение критерия Фишера $F = 1,12$ меньше табличного, равного 3,87, для уровня значимости 0,05 и числа степеней свободы $f_1 = 14$, $f_2 = 6$. Таким образом, можно считать, что эмпирическое уравнение достаточно верно описывает опытные данные.

Интерпретация полученной модели представлена в виде графиков поверхностей отклика на рис. 6.

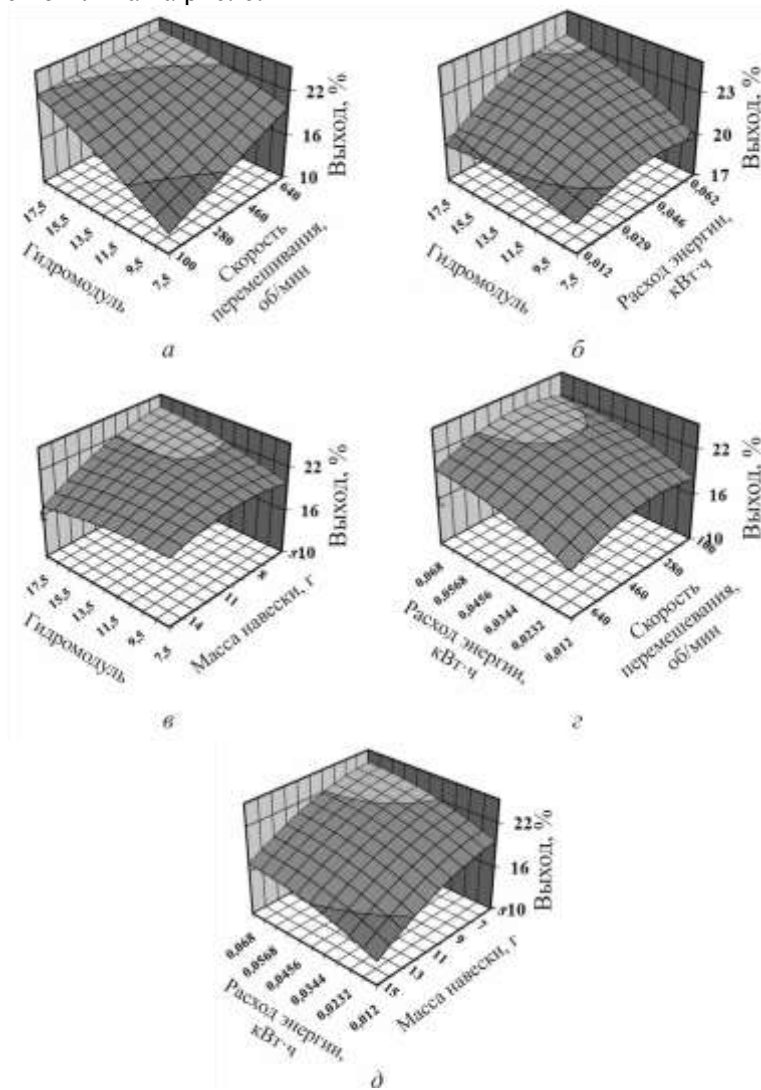


Рис. 6. Поверхности отклика выхода бетиулина-сырца в зависимости от натуральных значений факторов: *а* – гидромодуль и скорость перемешивания (масса навески 5 г; расход энергии 0,068 кВт·ч); *б* – гидромодуль и расход энергии (масса навески 5 г; скорость перемешивания 700 об/мин); *в* – гидромодуль и масса навески (расход энергии 0,068 кВт·ч; скорость перемешивания 700 об/мин); *г* – расход энергии и скорость перемешивания (масса навески 5 г; гидромодуль 1,0:17,5); *д* – расход энергии и масса навески (гидромодуль 1,0:17,5; скорость перемешивания 700 об/мин); все факторы зафиксированы на одном уровне

Таблица 3

Условия «крутого восхождения»

x_1	x_2	x_3	x_4	Выход бетиулина-сырца, % от абс. сухой бересты
2	4,00	-2	2	18,95
2	3,00	-2	2	22,30
2	2,75	-2	2	21,15
2	2,00	-2	2	20,51

Как видно из рис. 6, три параметра положительно влияют на выход бетиулина-сырца. Увеличение гидромодуля приводит к положительному результату, однако слишком большой гидромодуль будет экономически нецелесообразен. Гидромодуль, оптимальный для проведения СВЧ-экстракции, составляет 1:20. Перемешивание незначительно сказывается на выходе бетиулина-сырца. С увеличением степени перемешивания резко возрастает внешняя диффузия (массоотдача с поверхности частицы бересты в окружающий экстрагент), а также происходит предотвращение выброса самого экстракта из реакционной колбы.

Для определения оптимального расхода электрической энергии использовали «метод крутого восхождения». Для этого три параметра (x_1 , x_3 , x_4) фиксировали на одном уровне, пошагово меняя расход энергии (x_2) (табл. 3).

На основании полученных результатов рассчитан оптимальный удельный расход энергии. Он составил 16 кВт·ч/кг бересты, т.е. 75 кВт·ч/кг бетиулина.

Выводы

Экстракция бересты с использованием микроволновой обработки в СВЧ-поле позволяет в 10–15 раз сократить продолжительность процесса по сравнению с традиционными методами экстракции, длительность которых доходит до несколько часов.

Показано, что для максимального извлечения бетиулина из бересты следует использовать полярный экстрагент – этиловый спирт концентрацией 86 % при продолжительности процесса 6 ... 7 мин, модуле 1:20, удельном расходе энергии 16 кВт·ч/кг бересты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Винокурова Р.И., Трошкова И.Ю. Изменчивость накопления бетиулина и суберина в бересте *Betula pendula* Roth. в зависимости от географической зональности // Лесн. журн. 2008. № 3. С. 126–129. (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Бадмацыренов Б.В. Разработка оборудования и процесса экстракции кедрового масла в электромагнитном поле СВЧ: дис. ... канд. техн. наук. Улан-Удэ, 2004. 147 с.

3. Определение растворимости бетулина / Е.Н. Коптелова, А.В. Минина, С.И. Третьяков, Н.А. Кутакова // Химия поверхности и нанотехнология: сб. материалов Всерос. молодеж. конф. Казань, 10-11 октября, 2012. С. 118.

4. Планирование эксперимента в примерах и расчетах: учеб. пособие / Н.И. Богданович, Л.Н. Кузнецова, С.И. Третьяков, В.И. Жабин. Архангельск: Изд-во САФУ, 2010. 126 с.

5. Пономарев В.Д. Экстрагирование растительного сырья. М.: Медицина, 1976. 202 с.

6. Шавишуква С.Ю. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2003. 23 с.

7. Vivekananda Mandal, Yogesh Mohan, S. Hemalatha. Microwave Assisted Extraction – an Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal Plant Research Pharmacognosy Reviews Vol 1, Issue 1, Jan-May, 2007.

Поступила 10.04.13

E.N. Koptelova, L.N. Kuznetsova, N.A. Kutakova, S.I. Tretyakov

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

Intensification of Betulin Isolation from Birch Bark Using Microwave Field

The paper studies the influence of microwave processing on extraction dynamics of extractive substances and betulinol. The influence of key parameters on the process of microwave extraction was studied. An empirical equation for the mathematical description of this process was worked out and optimum values of betulin isolation parameters were determined.

Keywords: birch bark, extractive substances, betulin, microwave field, microwave extraction.