

## Сравнительная оценка экстракционного оборудования для эффективного выделения экстрактивных веществ хвойной древесной зелени

© 2016. Т. В. Хуршкайнен, к. х. н., доцент, с. н. с., Н. Н. Скрипова, технолог, А. В. Кучин, д. х. н., чл.-корр. РАН, профессор, зав. лабораторией, Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, e-mail: hurshkainen@chemi.komisc.ru

В статье представлены результаты выделения низкомолекулярных соединений из древесной зелени пихты и ели экологически безопасным способом эмульсионной экстракции, с использованием различного экстракционного оборудования: роторно-пульсационного, гравитационного и модернизированного экстракционно-фильтрационного аппаратов. Установлено, что переработка сырья в модернизированном экстракционно-фильтрационном аппарате позволяет извлекать экстрактивных веществ из пихты до 9% , из ели – до 6% от массы сухого сырья. Исследован химический состав выделенных соединений и показано, что разработанная технология позволяет выделять с высокими выходами различные классы биологически активных веществ.

**Ключевые слова:** экстрактор, хвойная древесная зелень, эмульсионный способ, биологически активные соединения.

## Comparative assessment of extraction equipment for efficient isolation of extractives of coniferous wood greenery

T. V. Hurskainen, N. N. Skripova, A. V. Kutchin,  
Institute of Chemistry Komi Science Centre Ural Branch of RAS,  
48 Pervomayskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,  
e-mail: hurshkainen@chemi.komisc.ru

Renewable plant raw materials are the source of bioactive substances, which are used to obtain specimen for medicine, pharmacology, veterinary medicine, agriculture, etc.

The aim of the research is to develop a complex technology of processing plant raw material by ecologically friendly emulsion method for obtaining natural biopreparations. Coniferous wood greenery is waste products of lumbering, which are not used. Meanwhile, extractive compounds of wood greenery possess a wide spectrum of biological activity. The reason which hardens the industrial processing of wood greenery is insufficient development of technological schemes of complex processing for highly effective production. The improvement in techniques of extraction will allow to isolate valuable ready-made compounds most full. These compounds frequently cannot be obtained synthetically or their synthesis is expensive and difficult.

The method of emulsion extraction developed in the Institute of Chemistry of Komi SC of the Ural Division RAS is environmentally safe and the production cost is rather low. The method of emulsion extraction is based on raw material processing with water solution of alkali.

In the paper the results of isolation of low-molecular compounds from *Abies* and *Picea* wood greenery by ecologically safe emulsion method with use of various extraction equipment (rotor-and-pulsing, gravitational and modernized extraction-and-filtering devices) are represented. It is established that processing raw material in the modernized extraction-and-filtering device allows to get extractive compounds from *Abies* up to 9%, from *Picea* – up to 6% (of dry raw material weigh). The chemical composition of the isolated compounds is investigated. It is shown that the developed technology allows to extract various classes of biologically active substances with high outputs.

**Keywords:** extractor, coniferous greens, emulsion method, biologically active compounds.

Хвойная древесная зелень (ДЗ) является богатым источником биологически активных экстрактивных веществ. Для их выделения используются способы экстракции водой, органическими растворителями, сжиженными газами [1]. Преимуществом водной экстракции является экологическая безопасность процесса и продуктов. Однако для достижения высокой степени извлечения экстрактивных веществ необходимо длительное проведение экстракции при высоких температурах, при этом термолабильные биологически активные компоненты подвергаются деструкции. Использование воды в качестве экстрагента позволяет выделять только гидрофильные соединения.

Органические растворители извлекают разные по полярности соединения. Для экстракции используются бензин, этиловый и изопропиловый спирты, этилацетат и другие растворители. Существенным недостатком этого способа является присутствие в продуктах остаточных количеств растворителей, а также пожароопасность экстракционного процесса.

Хорошими экстрагентами с точки зрения селективности извлекаемых веществ и экологической безопасности являются сжиженные газы, но при этом существенно возрастает себестоимость получаемых продуктов переработки хвойного сырья из-за использования сложного дорогостоящего технологического оборудования [2].

Разработанный в Институте химии Коми НЦ УрО РАН способ эмульсионной экстракции с использованием в качестве экстрагента водно-щелочного раствора отличается экологической безопасностью и позволяет выделять как гидрофильные, так и гидрофобные соединения.

Целью работы являлось изучение эффективности использования различного оборудования для выделения эмульсионным способом экстрактивных веществ хвойной ДЗ.

### Объекты и методы

В экспериментах использовали ДЗ пихты и ели, соответствующую условиям ГОСТа 21679-84, собранную в окрестностях г. Сыктывкара. Влажность сырья определяли по методу Дино-Старка [3].

Размол сырья осуществляли на дисковом измельчителе до фракции 80–100 мм, затем на шнековом измельчителе до фракции 1,0–5,0 мм.

Эмульсионную экстракцию сырья проводили при температуре 45–50 °С в роторно-пульсационном, гравитационном и модерни-

зированном экстракционно-фильтрационном аппаратах.

Выделение нейтральных и кислых экстрактивных веществ из эмульсионных растворов осуществляли по методике [4]. Нейтральные компоненты экстрагировали в делительной воронке петролейным эфиром. После подкисления эмульсионного раствора кислые компоненты выделяли диэтиловым эфиром. Полученные экстракты сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали на роторном испарителе.

Исследование химического состава нейтральных компонентов проводили по методике [5]. Нейтральные соединения омыляли 15%-ным спиртовым раствором КОН. Неомыляемые вещества вымораживали при температуре 4 °С для выпадения β-ситостерина. После фильтрования ситостерина неомыленные вещества разделяли адсорбционной хроматографией на силикагеле системой растворителей петролейный эфир/диэтиловый эфир.

Эфирные масла выделяли методом гидродистилляции [6]. В двугорлую колбу объёмом 2 л, в которую вставили трубку, доходящую до дна колбы, заливали 1 л эмульсионного раствора. По трубке из парообразователя поступал пар. Под действием водяного пара из древесной зелени выделяются эфирные масла, которые, проходя через холодильник, скапливаются в сборнике. Перегонку вели в течение 3 часов. Водный раствор эфирных масел далее экстрагировали диэтиловым эфиром. Экстракт эфирных масел сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали на роторном испарителе.

Содержание каротиноидов анализировали методом УФ-спектроскопии [7]. Нейтральные компоненты растворяли в гексане и снимали УФ-спектры на приборе UF-1700 Series. Содержание флавоноидов в пересчёте на рутин (Alfa Aesar) проводили по методике [8].

Разделение компонентов осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле Alfa Aesar 70-230 системой растворителей петролейный эфир – диэтиловый эфир с возрастающей долей последнего. Идентифицировали компоненты по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии в сравнении со спектрами стандартных образцов и с литературными данными.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

### Обсуждение результатов

Разработка технологии эмульсионного способа выделения экстрактивных веществ

ДЗ пихты нами ранее была проведена с использованием пульсационно-фильтрационного экстрактора объёмом 500 л (АИС 2.952.020, изготовитель ИРЕА «Пензмаш»), оптимальные условия экстракции сырья представлены в таблице 1. Выход экстрактивных веществ пихты в этих условиях составил 6–7% от массы абсолютно сухого сырья (а.с.с.). В ходе проведения экспериментов был выявлен недостаток данного вида оборудования – образование застойных зон в аппарате.

Вданной работе продолжены исследования по совершенствованию технологии выделения экстрактивных компонентов из хвойной ДЗ и показано, что выход экстрактивных веществ в значительной степени зависит от аппаратурного оформления технологического процесса. Известны различные экстракционные аппараты для выделения биологически активных веществ из растительного сырья [9]. Для переработки сырья нами использованы дельта-ротор (роторно-пульсационный аппарат, изготовитель ООО НПП «Авиатехника», г. Казань), гравитационный и модернизированный экстракционно-фильтрационный аппараты, разработанные на малом предприятии Института химии ООО «НТП ИХ КНЦ УрО РАН» (рис. 1).

Дельта-ротор относится к роторно-пульсационным аппаратам (РПА), реализующим

метод гидромеханического воздействия на химико-технологические процессы. Использование РПА позволяет значительно интенсифицировать процесс экстракции растительного сырья за счёт многократной обработки сырья посредством измельчения, истирания и ударных нагрузок [10]. В ходе проведения экспериментов по использованию дельта-ротора для эмульсионной экстракции хвойной ДЗ был выявлен ряд недостатков, не позволяющих использовать данный вид оборудования в технологическом процессе. В первую очередь это получение в результате обработки сырья трудноразделяемой суспензии, а также забивка щелей в роторе и статоре, из-за чего приходится периодически останавливать и чистить аппарат. В результате такой обработки возникают значительные технологические трудности при фильтровании полученного гетерогенного раствора.

Для проведения процесса эмульсионной экстракции непосредственно на месте лесозаготовок нами разработана мобильная гравитационная установка. Корпус установки выполнен в виде барабана грушевидной формы, вращающегося под углом. В барабане имеются лопасти, изогнутые в сторону вращения. При вращении барабана под углом сырьё поднимается лопастями, а затем под действием гравитационных сил падает, что обеспечивает интенсификацию

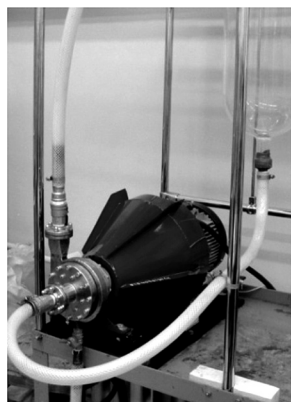
Таблица 1

Условия экстракции ДЗ пихты в пульсационно-фильтрационном аппарате

Показатель	Значение
Степень размола сырья, мм	1–5 мм
Температура процесса, °С	50 ± 5
Гидромодуль	1/10
Концентрация экстрагирующего раствора, %	5
Время экстракции, ч	4



А



Б



В



Г

Рис. 1. Экстракторы: А) пульсационно-фильтрационный, Б) дельта-ротор, В) гравитационный, Г) модернизированный экстракционно-фильтрационный

Таблица 2

Выход экстрактивных веществ из эмульсионных экстрактов пихты и ели при использовании различного оборудования

Экстрактор	Выход, % от веса а.с.с.		Технологические особенности
	ДЗ пихты	ДЗ ели	
Пульсационно-фильтрационный	6–7	3–4	Образование застойных зон
Дельта-ротор	10–11	7–8	Проблемы фильтрования
Гравитационный	6–7	4–5	Мобильный экстрактор
Модернизированный	8–9	5–6	–

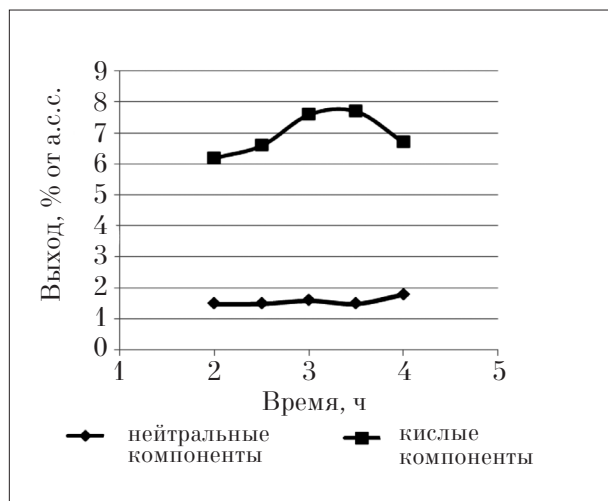


Рис. 2. Зависимость выхода экстрактивных веществ древесной зелени пихты от времени процесса эмульсионной экстракции

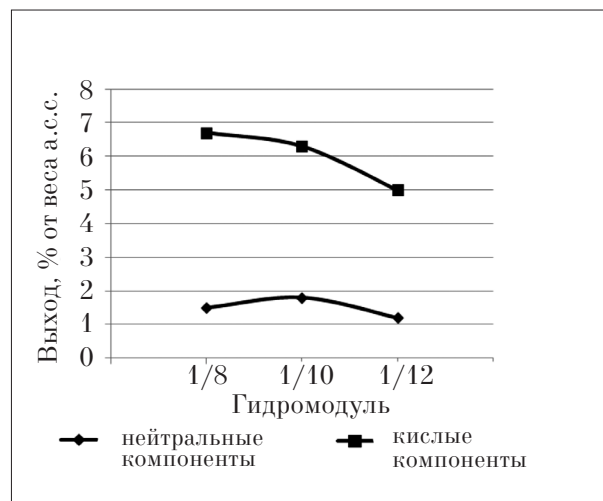


Рис. 3. Зависимость выхода экстрактивных веществ древесной зелени пихты от гидро модуля процесса эмульсионной экстракции

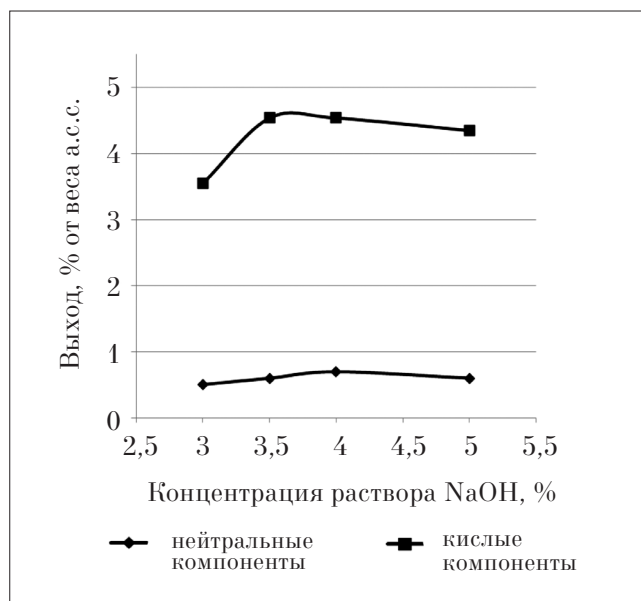


Рис. 4. Зависимость выхода экстрактивных веществ древесной зелени ели от концентрации раствора NaOH

Таблица 3

Состав биологически активных компонентов древесной зелени (ДЗ), % от массы сырья

Компоненты	ДЗ пихты	ДЗ ели
Гидрофобные		
Эфирные масла	1,0–1,5	0,5–0,7
Полипренолы	0,1–0,2	0,1–0,2
Ситостерин	0,8–0,9	0,7–0,8
Насыщенные спирты	0,07–0,08	0,02–0,03
Каротиноиды	1,60 мг%	1,65 мг%
Гидрофильные		
Флавоноиды	1,1–1,2	0,7–0,8
Кислые компоненты	5,5–7,0	3,5–4,5

фикацию массообменных процессов за счёт улучшения гидродинамических условий экстракции сырья.

Модернизированный экстракционно-фильтрационный аппарат разработан с целью устранения недостатка пульсационно-фильтрационного аппарата – застойных зон при переработке сырья. Модернизированный аппарат выполнен аналогично пульсационно-фильтрационному: это цилиндрический корпус с устройством для переворачивания на 180°, с откидывающейся крышкой, содержащей встроенную в неё фильтрующую перегородку, а пульсационный колокол в нём заменён на механическую мешалку.

В таблицу 2 сведены результаты экспериментальной работы по исследованию эмульсионной экстракции хвойного сырья. Выходы экстрактивных веществ из ДЗ определяли, суммируя нейтральные и кислые экстрактивные вещества, выделенные из эмульсионных растворов.

При последовательной экстракции ДЗ органическими растворителями (бензин, спирт, ацетон) суммарный выход экстрактивных веществ из пихты составляет 8%, из ели – 6% [11]. В наших опытах максимальный выход экстрактивных веществ был достигнут при использовании дельта-ротора. Однако недостатки роторно-пульсационного аппарата, описанные выше, не позволяют использовать его для эмульсионного способа переработки хвойного сырья. Наиболее эффективным оборудованием является модернизированный экстракционно-фильтрационный аппарат, степень извлечения экстрактивных веществ в нём не уступает примеру с использованием органических растворителей.

Для разработки технологии эмульсионной экстракции были проведены эксперименты в модернизированном экстракторе по определе-

нию эффективных параметров проведения процесса (рис. 2–4). В опытах варьировали концентрацию экстрагирующего раствора от 3 до 5%, гидромодуль – от 1/8 до 1/12, время экстракции – от 2 до 4 час. Установлено, что оптимальными условиями процесса являются длительность 3–3,5 час, гидромодуль 1/8–1/10, концентрация щелочного раствора 3,5–5%. При этом выход экстрактивных веществ из ДЗ пихты достигает 9%, из ели – 6% от массы сырья.

Исследования химического состава экстрактивных веществ показали, что в результате эмульсионной экстракции хвойной ДЗ выделяются как гидрофильные, так и гидрофобные компоненты (табл. 3).

Таким образом, в результате проведения экспериментальных исследований установлено, что в технологии выделения экстрактивных веществ из хвойной ДЗ экологически безопасным эмульсионным способом наиболее эффективным является модернизированный экстракционно-фильтрационный аппарат. Биологически активные компоненты извлекаются из сырья с высокими выходами и без использования органических растворителей.

### Литература

1. Ушанова В.М., Ушанов С.В., Репях С.М. Состав и переработка древесной зелени и коры пихты сибирской. Красноярск: Ред.-изд. отдел СибГТУ. 2008. С. 172–184.
2. Рубчевская Л.П., Ушанова В.М., Журавлёва Л.Н. Биологически активные вещества углекислотных и пропан-бутановых экстрактов древесной зелени // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 80–83.
3. Колесников А.Л. Технический анализ продуктов органического синтеза. М.: Высшая школа. 1966. 22 с.
4. Кучин А.В., Карманова Л.П., Королёва А.А., Хуршкайнен Т.В., Сычёв Р.Л. Эмульсионный способ

выделения липидов. Патент РФ 2117487. Опубликовано 20.08.1998.

5. Королёва А.А., Карманова Л.П., Кучин А.В. Способ выделения полипренолов из растительного сырья // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 3. С. 97–99.

6. Лазурьевский Г.В., Терентьева И.В. Практические работы по химии природных соединений. М.: Высш. школа. 1966. 11 с.

7. Бритон Г. Биохимия природных пигментов. М.: Мир, 1986. 422 с.

8. Музычкина Р.А., Королькин Д.Ю., Абилов Ж.А.. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. Алматы: «Казак университети». 2004. С. 242–243.

9. Пономарёв В.Д. Экстрагирование лекарственного сырья. М.: Медицина. 1976. 202 с.

10. Балабудкин М.А. Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности. М.: Медицина. 1983. 160 с.

11. Рощин В.И., Васильев С.Н., Павлуцкая И.С., Баранова Р.А., Скачкова Н.М. Способ переработки древесной зелени хвойных пород. Патент РФ 2015150. Опубликовано 30.06.1994.

### References

1. Ushanova V.M., Ushanov S.V., Repyakh S.M. Composition and processing of wood green and bark of Siberian fir. Krasnoyarsk: Red.-izd. otdel SibGTU. 2008. P. 172–184 (in Russian).

2. Rubchevskaya L.P., Ushanova V.M., Zhuravleva L.N. Biologically active substances of carbon dioxide

and propane-butane extracts of wood green // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. 2004. T. XLVIII. № 3. P. 80–83 (in Russian).

3. Kolesnikov A.L. Technical analysis of products of organic synthesis. M.: Vysshaya shkola, 1966. 22 p. (in Russian).

4. Kuchin A.V., Karmanova L.P., Koroleva A.A., Khurshkaynen T.V., Sychev R.L. Lipid emulsion separation method. Patent RU 2117487. 20.08.1998 (in Russian).

5. Koroleva A.A., Karmanova L.P., Kutchin A.V. A method for isolating polyprenols from plants // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2005. T. 48. № 3. P. 97–99 (in Russian).

6. Lazuryevskiy G.V., Terentyeva I.V. Practical work on Chemistry of natural compounds. M.: Vysshaya shkola. 1966. 11 p. (in Russian).

7. Briton G. Biochemistry of natural pigments. M.: Mir, 1986. 422 p. (in Russian).

8. Muzychkina R.A., Korulkin D.Yu., Abilov Zh.A. Qualitative and quantitative analysis of the main groups of biologically active substances in medicinal herbs and medicines. Almaty: «Kazak universiteti», 2004. P. 242–243 (in Russian).

9. Ponomarev V.D. Extraction of medicinal raw materials. M.: Meditsina. 1976. 202 p. (in Russian).

10. Balabudkin M.A. Rotor-pulsation machines in chemical and pharmaceutical industry. M.: Meditsina. 1983. 160 p. (in Russian).

11. Roshchin V.I., Vasilyev S.N., Pavlutsкая I.S., Baranova R.A., Skachkova N.M. Method of processing conifers wood green. Patent RU 2015150. 30.06.1994 (in Russian).