

ЭКСТРАКЦИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ОПИЛОК ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ В АППАРАТЕ РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОГО ТИПА

М.С. Василишин¹, В.В. Будаева¹, А.А. Кухленко¹, А.Г. Карпов¹, О.С. Иванов¹,
С.Е. Орлов¹, В.А. Бабкин², Е.Н. Медведева²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения РАН

² Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН

Проведено исследование экстракции арабиногалактана из опилок лиственницы сибирской в аппарате роторно-пульсационного типа. Установлено, что использование роторно-пульсационного аппарата позволяет сократить время экстракции целевого продукта и получить арабиногалактан высокого качества.

Ключевые слова: арабиногалактан, роторно-пульсационный аппарат, экстракция.

ВВЕДЕНИЕ

Древесина лиственницы сибирской содержит до 15...20 % масс. арабиногалактана (АГ) – водорастворимого биологически активного полисахарида, обладающего широким спектром полезных свойств, что обуславливает его практическую значимость для применения в медицине, фармацевтической, косметической промышленности, в животноводстве, а также в пищевой промышленности для создания лечебно-профилактических пищевых продуктов и напитков [1, 2].

Известны способы извлечения водорастворимых веществ из опилок [3-9] или щепы [10-13] лиственницы в емкостной аппаратуре. Экстракцию осуществляют при комнатной [4, 5, 9] или повышенной температуре [11-15]. В нашей стране промышленного производства АГ нет; технология, разработанная по способу [13, 14], доведена до опытно-промышленного уровня ООО «Химия древесины» (г. Иркутск).

В последнее время для интенсификации извлечения ценных компонентов успешно используются комплексные методы воздействия на растительное сырье [16]. Так, авторы [17] предлагают использовать механохимическую активацию древесины лиственницы и обработку ее перегретым водяным паром («взрывной автогидролиз»). Значительное увеличение выхода АГ (более чем в 2 раза) достигается, если водная экстракция лиственничных опилок осуществляется при микроволновом или ударно-акустическом воздействии [18].

К комплексным методам можно отнести и гидромеханические [19 20], реализуемые в аппаратах роторно-пульсационного типа

(РПА). В таком оборудовании активный гидродинамический режим, нестационарные течения обрабатываемой среды и другие явления сочетаются с мощным механическим воздействием на частицы дисперсной твердой фазы. При этом существенно возрастает межфазная поверхность контакта за счет измельчения сырья, и улучшаются условия массопередачи.

Целью настоящей работы является исследование процесса экстракции арабиногалактана из опилок лиственницы сибирской в пилотной установке с РПА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования по экстракции АГ из опилок лиственницы сибирской проводили на пилотной установке, схема которой представлена на рисунке 1.

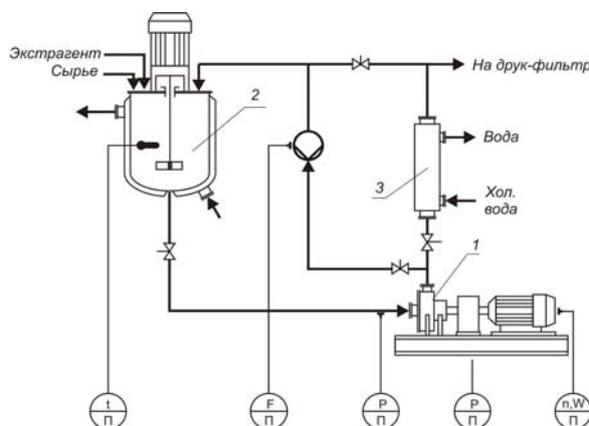


Рисунок 1. Принципиальная схема пилотной установки

ЭКСТРАКЦИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ОПИЛОК ЛИСТВЕННОЙ СИБИРСКОЙ В АППАРАТЕ РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОГО ТИПА

В состав установки входит РПА 1, аппарат с перемешивающим устройством 2 емкостью 0,1 м³ и теплообменник типа «труба в трубе» 3, соединенные трубопроводом в единый циркуляционный контур.



Рисунок 2. Внешний вид опытного образца РПА

Для поддержания требуемых режимных параметров процесса установка снабжена контрольно-измерительными приборами, запорной и регуливающей арматурой. Основным элементом установки является двухступенчатый РПА, внешний вид которого показан на рисунке 2. Геометрические характеристики аппарата приведены в таблице 1.

РПА имеет проточную рабочую камеру с центральным всасывающим и тангенциальным напорным патрубками. В камере размещены двухрядные ротор и статор аппарата с радиальными прямоугольными каналами для прохода обрабатываемой суспензии, а также крыльчатка для ее предварительного разгона. Вращение ротора осуществляется от трехфазного асинхронного двигателя мощностью 2,2 кВт. Управление его работой обеспечивается частотным преобразователем DELTA, позволяющим изменять число оборотов ротора в диапазоне 0...48 с⁻¹ при одновременном замере потребляемой мощности.

Таблица 1

Геометрические параметры РПА

Элемент конструкции РПА		Внутренний диаметр, мм	Наружный диаметр, мм	Число каналов	Ширина каналов, мм	Высота каналов, мм
Статор	внутренний	114	124	15	10	15
	внешний	142	152	40	5	16
Ротор	внутренний	128	138	15	10	16
	внешний	156	166	40	5	15

Расход среды через циркуляционный контур установки фиксировали поплавковым расходомером KRONE-H250. В процессе работы осуществляли контроль температуры обрабатываемой суспензии термометром сопротивления в комплекте с самопишущим прибором КСМ-4. Давление на входе в РПА измеряли образцовым манометром.

В опытах использовался комплект съемных роторов с радиальным зазором между ротором и статором РПА $\delta=2 \cdot 10^{-3}$ м.

В качестве исходного сырья использовали опилки лиственницы сибирской фракции $(0,6...2,5) \cdot 10^{-3}$ м., влажность и зольность которых составляла 7,6 % и 1,5 % соответственно. Концентрация экстрактивных веществ (в качестве экстрагента – дистиллированная вода) в исходном сырье, определенная по стандартной методике [21], не превышала 15,2 % масс.

Экстракцию проводили при температуре 30 ± 2 °С. Требуемый тепловой режим поддерживали подачей холодной воды в рубашку аппарата 2 и межтрубное пространство теплообменника 3.

В аппарат с перемешивающим устройством заливали $5 \cdot 10^{-2}$ м³ дистиллированной воды, после чего осуществляли ее циркуляцию по замкнутому контуру при фиксированном значении числа оборотов ротора РПА. Туда же загружали опилки. Во всех экспериментах соотношение твердая фаза – экстрагент составляло 1:16,2. По окончании загрузки, через определенные интервалы времени, отбирали пробы суспензии и после быстрого (в течение 3 с) отделения твердой фазы определяли массовую долю АГ в жидкой фазе.

Дополнительно исследовали процесс экстракции АГ только в аппарате объемом 0,1 м³ с перемешивающим устройством при $n=1,5$ с⁻¹ (сравнительный эксперимент с получением образца АГ № 3) и на лабораторной установке при соотношении твердая фаза – экстрагент 1 : 20 в течение 2 ч при температуре 95 °С (с получением АГ в лабораторных условиях – образца № 2).

Массовую долю АГ в пробах определяли следующим образом: пробу экстракта объемом 500 мл дополнительно фильтровали под вакуумом, концентрировали на роторном ис-

парителе при температуре в бане не более 70 °С до объема 50 мл. Концентрат охлаждали до 10 °С и осаждали из него АГ 200 мл этилового спирта. Осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали последовательно двумя порциями по 25 мл этилового спирта и двумя порциями по 25 мл диэтилового эфира. Полученный АГ высушивали до постоянной массы.

Определение фенольных соединений (в пересчете на дигидрокверцетин) в виде их комплексов с хлоридом алюминия осуществляли спектрофотометрически в диапазоне длин волн 350–450 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см [22]. Концентрация водного раствора АГ 1,5 %. УФ-спектры сняты на спектрофотометре «Shimadzu».

ИК-спектры образцов АГ получены с помощью ИК-Фурье спектрометра «ИНФРАЛИУМ» ФТ-810 (в таблетках с КВг).

Спектры ЯМР ^{13}C образцов регистрировали на спектрометре Bruker DRX - 500 с рабочей частотой 125 МГц, в D_2O . Внутренним стандартом служил дейтеродиметилсульфоксид (DMSO-D_6).

Молекулярную массу АГ определяли методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Agilent 1200» с рефрактометрическим детектором (RI). Хроматографическая колонка PL aqual-ОН 30, 300x7,5 мм, откалиброванная по декстранам с молекулярными массами от 1000 до 410000 Да. Температура колонки 25 °С. В качестве растворителя и элюента использовали 0,1М LiNO_3 + 0,02% NaN_3 , скорость потока 1 мл/мин.

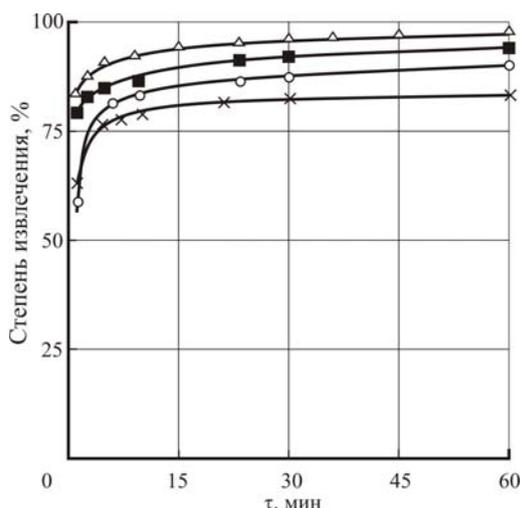


Рисунок 3. Зависимость степени извлечения АГ от продолжительности обработки (τ) для × – сравнительного эксперимента, $n=1,5 \text{ c}^{-1}$; для обработки в РПА ($\delta=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$): ○ – $n=28,8 \text{ c}^{-1}$; ■ – $n=38,5 \text{ c}^{-1}$; △ – $n=48 \text{ c}^{-1}$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов [23–25] по исследованию кинетики извлечения АГ при различных режимах обработки исходного сырья представлены на рис. 3 в виде зависимости степени извлечения АГ от продолжительности экстракции.

Из анализа полученных зависимостей следует, что в сравнительном эксперименте (без РПА) через 30 мин процесса степень извлечения АГ составляет всего 81 %. В случае обработки в РПА установлено, что с увеличением числа оборотов ротора РПА растет степень извлечения целевого компонента, а также скорость извлечения. Так при частоте вращения ротора $n=48 \text{ c}^{-1}$ к 30 мин извлекается 96 % АГ, а при $n=28,8 \text{ c}^{-1}$ – только 84 %.

Интенсификация экстракции в РПА имеет место преимущественно на начальной стадии процесса. Очевидно, в данном случае реализуется так называемый диффузионно-конвективный механизм извлечения, обеспечивающий высокие значения коэффициентов межфазного переноса. С течением времени он трансформируется в обычный внутридиффузионный и существенной интенсификации процесса не наблюдается. Таким образом, с целью оптимизации экстракции АГ на начальной стадии процесса необходимо поддерживать максимально возможное значение частоты вращения ротора РПА, после чего она может быть уменьшена.

Для подтверждения эффективности применения РПА были выполнены сравнительные эксперименты по экстракции АГ в емкостном аппарате с перемешивающим устройством. Условия проведения опытов были аналогичны предшествующим, при этом частота вращения вала лопастного перемешивающего устройства составляла $n=1,5 \text{ c}^{-1}$. Как видно из рис. 3, при этом значительно (почти в 4,5 раза) возрастает продолжительность экстракции.

Ранее отмечалось, что на продолжительность процесса существенное влияние оказывает степень измельчения сырья в процессе его обработки. На рис. 4 а, 4 б, 4 в показан фракционный состав исходного материала, подвергнутого обработке в РПА в течение 1 часа при $n=48 \text{ c}^{-1}$ и после экстракции в течение того же времени в емкостном аппарате с перемешивающим устройством при $n=1,5 \text{ c}^{-1}$.

ЭКСТРАКЦИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ОПИЛОК ЛИСТВЕННОЙ СИБИРСКОЙ В АППАРАТЕ РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОГО ТИПА

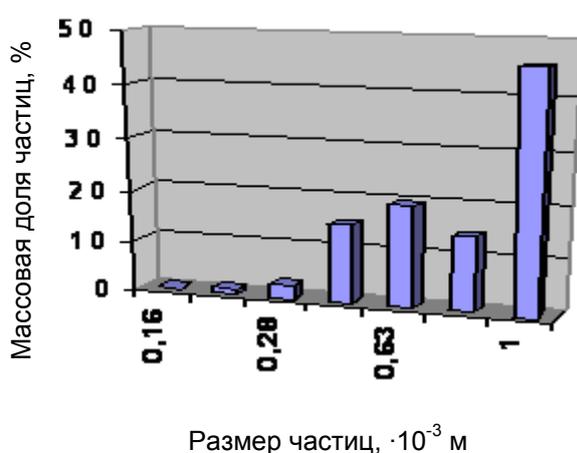


Рисунок 4а – Распределение частиц исходного материала по фракциям

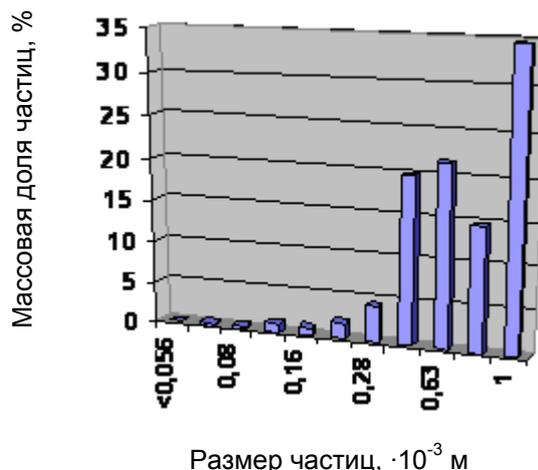


Рисунок 4в – Распределение частиц проэкстрагированного материала по фракциям при $n = 1,5 \text{ с}^{-1}$

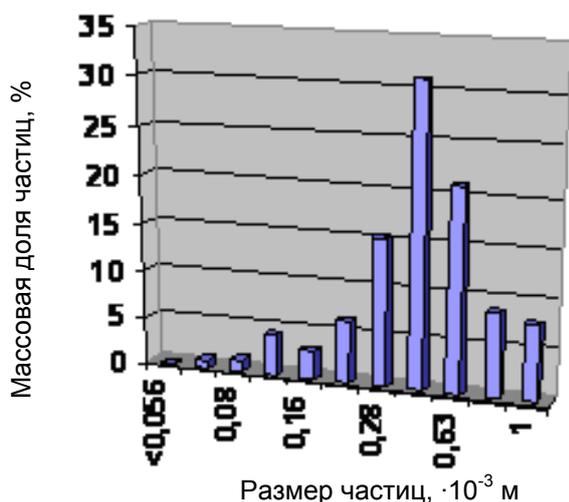


Рисунок 4б – Распределение частиц проэкстрагированного материала по фракциям при $n = 48 \text{ с}^{-1}$

Из приведенных данных следует, что интенсивная обработка в РПА значительно снижает массовую долю крупных фракций в проэкстрагированном сырье. Так, доля частиц с эквивалентным диаметром $1 \cdot 10^{-3}$ м сократилась примерно в шесть раз, при этом пропорционально возросла доля частиц менее $0,63 \cdot 10^{-3}$ м. При экстракции в емкостной аппаратуре процесс измельчения менее интенсивен, и скорость извлечения АГ минимальна.

Проведено сравнение физико-химических свойств АГ, выделенного с применением РПА при $n = 48 \text{ с}^{-1}$ (образец 4), и образцов, полученных другими методами: с образцом АГ (1), полученным авторами [13, 14], с образцом (2), полученном в лабораторных условиях, с образцом (3), полученном на установке в аппарате с перемешивающим устройством.

На рисунке 5 приведены ИК-спектры образцов АГ.

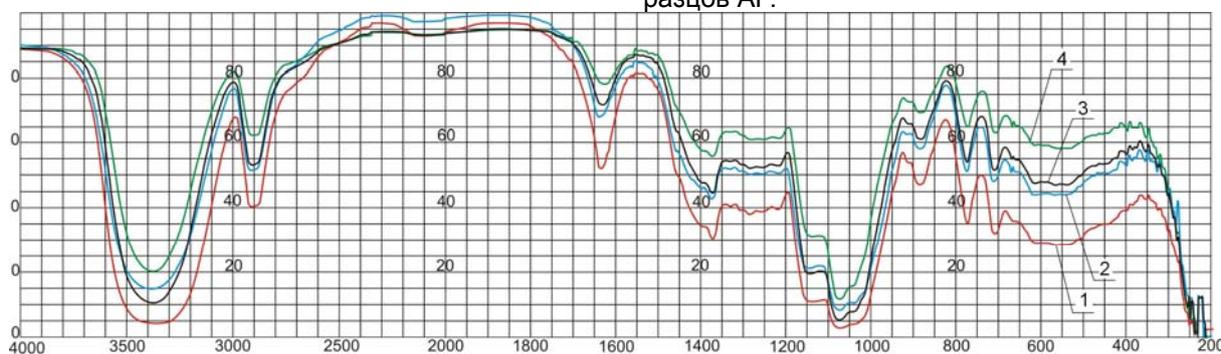


Рисунок 5 – ИК-спектры образцов арабиногалактана: 1 – образец АГ, полученный по методу [13, 14]; 2 – образец АГ, полученный в лабораторных условиях; 3 – образец АГ, полученный в аппарате с перемешивающим устройством (сравнительный эксперимент с $n = 1,5 \text{ с}^{-1}$); 4 – образец АГ, полученный на установке с РПА

ИК-спектры выделенных образцов АГ идентичны со спектрами продуктов, полученных другими методами, и соответствуют литературным данным [14, 26]. Отсутствие поглощения в области 1700 см^{-1} свидетельствует о том, что в составе макромолекул полученного АГ нет звеньев уроновых кислот, наличие которых в арабиногалактане из лиственницы отмечалось авторами [27, 28].

Спектры ЯМР ^{13}C также соответствуют литературным данным [9, 29].

Известно, что значения молекулярной массы арабиногалактана зависят от многих факторов, в том числе от способа выделения и очистки полисахарида [2, 29]. Арабиногалактан, полученный с применением РПА (образец 4), характеризуется узким молекулярно-массовым распределением (степень полидисперсности, $M_w/M_n = 1,24$), его средняя молекулярная масса составляет 12200 Да.

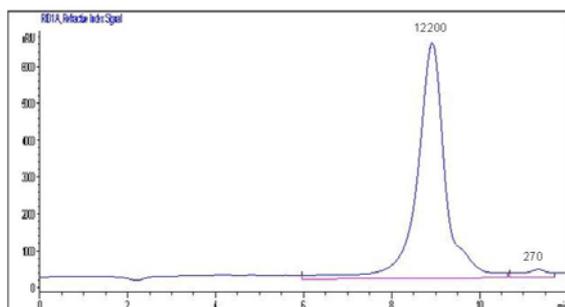


Рисунок 6. Молекулярно-массовое распределение АГ (образец 4)

На рисунке 6 приведено молекулярно-массовое распределение АГ в образце 4.

Молекулярные массы образцов 1, 2, 3 равны 12090, 12200 и 12160 Да, степень полидисперсности 1,28, 1,24 и 1,23, соответственно, т.е. все образцы, включая образец 4, имеют практически одинаковые молекулярно-массовые характеристики.

Измельчение сырья в процессе экстракции в РПА может сопровождаться загрязнением АГ фенольными соединениями. Нами проведен качественный анализ фенольных соединений спектрофотометрическим методом с построением калибровочного графика по дигидрокверцетину. На рисунке 7 приведены УФ-спектры поглощения фенольных примесей в АГ (в виде комплексов с хлоридом алюминия) в сравнении с соответствующими спектрами стандарта дигидрокверцетина (ДКВ).

Представленные спектры поглощения фенольных примесей в образцах АГ, полученных без РПА и с его применением, позволяют сделать вывод о присутствии в целевом

продукте примесных веществ, комплекс которых с хлоридом алюминия поглощает в области 300-450 нм с убыванием оптической плотности, но не имеет характерного пика (максимума поглощения).

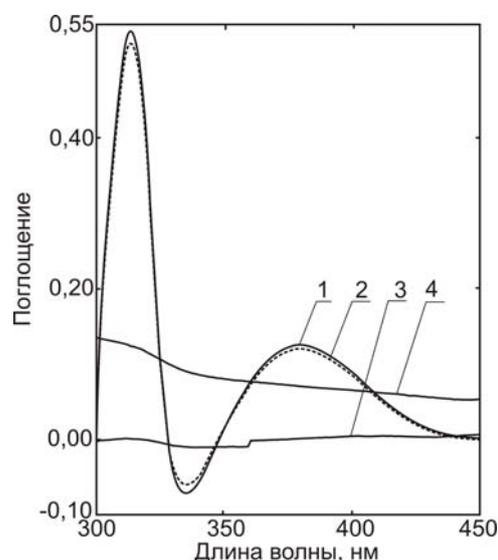


Рисунок 7. УФ-спектры поглощения: 1, 2 – комплексов дигидрокверцетина с хлоридом алюминия; 3 – комплексов примесей ДКВ в АГ, полученном на установке с перемешивающим устройством (в сравнительном эксперименте с $n=1,5\text{ с}^{-1}$) с хлоридом алюминия; 4 – комплексов примесей ДКВ в АГ, полученном на установке с РПА, с хлоридом алюминия

УФ-спектр комплекса ДКВ с хлоридом алюминия имеет два характерных максимума в интервалах длин волн 315-320 нм и 373-385 нм. Отсутствие поглощения в указанной области спектра для образца АГ (3) свидетельствует о чистоте продукта. Наличие поглощения для образца АГ (4) без характерных максимумов доказывает присутствие в целевом АГ фенольных соединений нефлавоноидной природы. При проведении формального количественного расчета массовой доли примесей в АГ (4) в пересчете на ДКВ с применением калибровочного графика установлена величина 0,13 %.

Глубокая очистка АГ, полученного с использованием РПА, основанная на окислении присутствующих в нем примесей фенольной природы (танинов, связанного в виде лигноуглеводного комплекса лигнина и т.п.) пероксидом водорода по методу [29] позволит получить АГ высокого качества.

ЭКСТРАКЦИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ОПИЛОК ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ В АППАРАТЕ РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОГО ТИПА

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод экстракции арабиногалактана из опилок лиственницы сибирской и аппаратура роторно-пульсационного типа для его практической реализации.
2. Экспериментально показано сокращение длительности процесса в 4,5 раза в сравнении с его проведением в емкостной аппаратуре с перемешивающим устройством.
3. Арабиногалактан, полученный на установке с РПА, характеризуется высоким качеством.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Иванова С.З., Онучина Н.А., Бабкин Д.В. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Т. 9, № 3. – С. 363-367.
2. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. // Химия растительного сырья. – 2003. – № 1. – С. 27-37.
3. Антонова Г.Ф., Пен Р.З., Тюкавкина Н.А. // Химия древесины. – 1971. – № 8. – С. 156-164.
4. Бабкин Д.В., Угренинов А.А. // Заявка РФ 2008120252/13. Оpubл. 27.03.2010.
5. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Михайлов А.Г., Скворцова Г.П. // Патент РФ 2273646. – 2006.
6. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Скворцова Г.П. // Патент РФ 2280040. – Оpubл. 20.07.2006.
7. Антонова Г.Ф., Тюкавкина Н.А. // Химия древесины. – 1983. – № 2. – С. 89-96.
8. Тюкавкина Н.А., Колесник Ю.А., Наумов В.В., Руленко И.А., Гаврилова Т.Ф., Хвостова А.И. // Патент РФ № 2040268. – 1995. – Бюл. № 21.
9. Karacsonyi S., Kovacik V., Alfoldi J., Kubackova M. // Carbohydrate Research. – 1984. – V. 134. – P. 265-274.
10. Николаева Г.В., Левин Э.Д., Иоффе Г.М. // Химия древесины. – 1971. – № 8. – С. 156-164.
11. Кислицын А.Н., Жукова И.П., Пузанова В.Ю., Трофимов А.Н., Оганина Н.В., Рыжова Е.С., Поваров А.А., Савельев С.П. // Патент РФ № 2002756. – 1993.
12. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Медведева С.А., Бабкин Д.В., Малков Ю.А., Александрова Г.П., Антонова Л.И. // Патент РФ № 2143437. – 1999.
13. Бабкин В.А., Колзунова Л.Г., Медведева Е.Н., Малков Ю.А., Остроухова Л.А. // Патент РФ № 2256668. – 2005.
14. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Макаренко О.А., Николаев С.М., Хобракова В.Б., Шулунова А.М., Федорова Т.Е., Еськова Л.А. // Химия растительного сырья. – 2004. – № 4. – С. 17-23.
15. Adams M.F., Knudson M.R. // Pat. US 5 116 969, 1992.
16. Молчанов, Г.И. Интенсивная обработка лекарственного сырья. – М.: Медицина, 1981. – 208 с.
17. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Александрова Н.Б., Данилов В.Г., Жижаев А.М. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 2. – С. 261-269.
18. Кузнецова С.А., Михайлов А.Г., Скворцова Г.П., Александрова Н.Б., Лебедева А.Б. // Химия растительного сырья. – 2005. – № 1. – С. 53-58.
19. Балабудкин, М.А. Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности. – М.: Медицина, 1983. – 160 с.
20. Промтов, М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. – М.: Машиностроение -1, 2001. – 210 с.
21. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. – М.: Высшая школа, 1991. – 320 с.
22. Лобанова А.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. // Химия растительного сырья. – 2004. – № 1. – С. 47-52.
23. Василишин М.С., Будаева В.В., Карпов А.Г., Кухленко А.А., Чернакова Н.С. // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ», Сыктывкар-Уфа, 2008. – С. 94.
24. Карпов А.Г., Василишин М.С., Егоров В.Ю., Иванов О.С. // Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов. Доклады II научно-технической конференции молодых ученых. – Бийск, 2008. – С. 6-9.
25. Н.С. Чернакова, А.Г. Карпов // Там же. – С. 191-197.
26. Антонова Г.Ф., Тюкавкина Н.А. // Химия древесины. – 1976. – № 4. – С. 60-62.
27. Фенгел Д., Вегенер Г., Древесина. (Химия, ультраструктура, реакции). Пер. с англ. М: Лесн. пром-сть. – 1988. – 512 с.
28. Антонова Г.Ф. // Химия древесины. – 1977. – № 4. – С. 97-100.
29. Медведева Е.Н., Федорова Т.Е., Ванина А.С., Рохин А.В., Еськова Л.А., Бабкин В.А. // Химия растительного сырья. – 2006. – № 1. – С. 25-32.