

Термодинамични параметри при екстракция на етеричномаслени и лечебни суровини. 5. Обикновен глог – течни екстракти

Станислава Ташева, Станка Дамянова, Магдалена Стоянова, Албена Стоянова

*Thermodynamic parameters during the extraction of essential oil bearing and pharmaceutical plants. 5. Hawthorn – liquid extracts. The thermodynamic parameters characterizing the extraction of leaves and fruits from hawthorn (*Crataegus monogyna* Jacq.) for obtaining the commercially-ready liquid extracts have been determined – Gibbs free energy, activation energy, entropy and enthalpy of the process.*

Kew words: hawthorn, thermodynamic parameters

ВЪВЕДЕНИЕ

Глогът е лечебно растение, като в България най-разпространен е видът обикновен (*Crataegus monogyna* Jacq.). Плодовете се използват за обогатяване и овкусяване на различни хранителни продукти, а от листата се изготвя тинктура с приложение в официалната медицина [2, 3, 5, 7].

От листата и плодовете на два вида глог – обикновен и източен са получени течни и концентрирани екстракти, богати на разнообразни биологичноактивни вещества с цел приложението им козметиката [1, 8, 9].

При екстракцията на различните етеричномаслени и лечебни растения интерес представлява определяне на някои термодинамични параметри. В литературата има данни за изчисления на тези величини при среднодестилатни горива [4, 6, 14], етерични [10] и глицеридни масла [11], както и други суровини [12, 13].

Целта на настоящата статия е изчисляване на термодинамичните параметри (енергия на Гибс, активираща енергия, ентропия и енталпия) на процеса екстракция за получаване на течни екстракти от листа и плодове на обикновен глог с разтворител етанол с концентрация 50, 70 и 95 %.

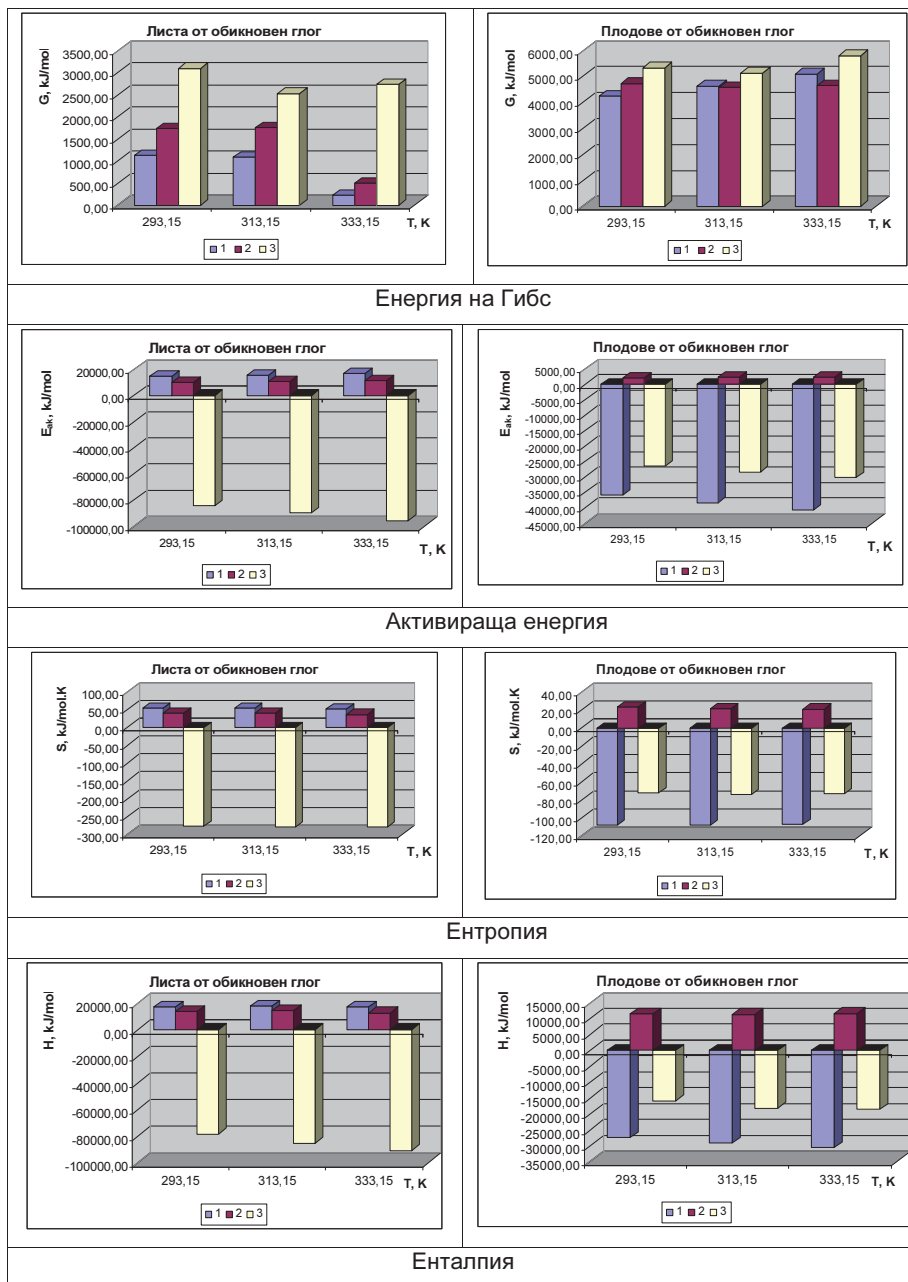
МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

От листата и плодовете на глога са получени течни екстракти с етанол с три концентрации - 50, 70 и 95 % [1, 8, 9]. Екстрактите са окачествени по съдържание на дъбилни вещества, и за тях са изчислени коефициентите на молекулна дифузия [8, 9], на база на които са направени изчисленията за термодинамичните параметри. Методиката за изчисление на термодинамичните параметри е представена от Tashева [15].

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

На фиг.1 са представени изчислените термодинамични параметри. От данните се вижда, че при преработка на листата процесът е термодинамично възможен при следните условия: температура 20 °С и продължителност 20 min (за концентрация 50 и 95 %) и 50 min (за концентрация 70 %), температура 40 °С и продължителност 10 min (и за трите концентрации на етанола) и при 60 °С и продължителност 40 min (за концентрация 50 %), 50 min (за концентрация 70 %) и 10 min (за концентрация 95 %), при тези условия стойностите на активиращата енергия са най-ниски и екстракцията протича спонтанно и е най-ефективна. При преработка на плодовете процесът е термодинамично възможен при температура 20, 40 и 60 °С и продължителност 10 min независимо от концентрацията на разтворителя, и стойностите на активиращата енергия са най-ниски, което означава че екстракцията протича спонтанно и е най-ефективна.

Изведени са уравненията за определяне на термодинамичните параметри (енергия на Гибс, ентропия и енталпия) на процеса при екстракция на листа (табл. 1) и плодове (табл. 2) с различните разтворители, където Y е величината, а x – продължителността на процеса, min.



Фиг. 1 Термодинамични параметри при получаване на течни екстракти от листа и плодове на глог с етанол с концентрации 50, 70 и 95 %.

Изведени са уравненията за определяне на термодинамичните параметри на процеса при екстракция на листа (табл. 1) и плодове (табл. 2) с различните разтворители, където Y е величината, а x – продължителността на процеса, min.

Таблица 1. Уравнения при получаване на течни екстракти от листа на глог.

Величина	Температура, °C	Уравнение	R ²
Етанол с концентрация 50 %			
Енергия на Гибс	20	$Y = 1743,59 - 114,07 \cdot x + 3,87 \cdot x^2 - 0,034 \cdot x^3$	0,827
	40	$Y = -1492,76 + 202,32 \cdot x + 4,81 \cdot x^2 + 0,039 \cdot x^3$	0,891
	60	$Y = 344,40 - 178,03 \cdot x + 7,05 \cdot x^2 - 0,066 \cdot x^3$	0,775
Ентропия	20	$Y = -116,54 - 0,39 \cdot x + 0,013 \cdot x^2 - 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot x^3$	0,827
	40	$Y = -127,25 + 0,65 \cdot x + 0,015 \cdot x^2 + 1,24 \cdot 10^{-4} \cdot x^3$	0,891
	60	$Y = -121,45 - 0,53 \cdot x + 0,021 \cdot x^2 - 1,97 \cdot 10^{-4} \cdot x^3$	0,775
Енталпия	20	$Y = -32419,01 - 228,14 \cdot x + 7,74 \cdot x^2 - 0,067 \cdot x^3$	0,827
	40	$y = -41341,40 + 404,65 \cdot x - 9,62 \cdot x^2 + 0,078 \cdot x^3$	0,891
	60	$y = -40116,75 - 356,07 \cdot x + 14,09 \cdot x^2 - 0,131 \cdot x^3$	0,775
Етанол с концентрация 70 %			
Енергия на Гибс	20	$y = 2335,62 - 53,18 \cdot x + 1,46 \cdot x^2 - 0,013 \cdot x^3$	0,307
	40	$y = 865,99 + 3,91 \cdot x + 1,83 \cdot x^2 - 0,027 \cdot x^3$	0,809
	60	$y = -797,06 - 86,39 \cdot x + 5,81 \cdot x^2 - 0,062 \cdot x^3$	0,991
Ентропия	20	$y = 14,84 - 0,18 \cdot x + 0,005 \cdot x^2 - 4,40 \cdot 10^{-5} \cdot x^3$	0,307
	40	$y = 9,64 + 0,012 \cdot x + 0,006 \cdot x^2 - 8,66 \cdot 10^{-5} \cdot x^3$	0,809
	60	$y = 4,48 - 0,26 \cdot x + 0,017 \cdot x^2 - 1,87 \cdot 10^{-4} \cdot x^3$	0,991
Енталпия	20	$y = 6686,69 - 106,36 \cdot x + 2,91 \cdot x^2 - 0,026 \cdot x^3$	0,307
	40	$y = 3884,93 + 7,83 \cdot x + 3,67 \cdot x^2 - 0,054 \cdot x^3$	0,809
	60	$y = 696,32 - 172,74 \cdot x + 11,61 \cdot x^2 - 0,124 \cdot x^3$	0,991
Етанол с концентрация 95 %			
Енергия на Гибс	20	$y = 1246,54 + 213,83 \cdot x + 5,83 \cdot x^2 - 0,045 \cdot x^3$	0,903
	40	$y = 1928,73 + 37,11 \cdot x - 0,63 \cdot x^2 + 0,004 \cdot x^3$	0,959
	60	$y = -161,96 + 148,85 \cdot x - 2,35 \cdot x^2 + 0,01 \cdot x^3$	0,973
Ентропия	20	$y = -86,36 + 0,729 \cdot x - 0,019 \cdot x^2 + 1,52 \cdot 10^{-4} \cdot x^3$	0,903
	40	$y = -84,45 + 0,119 \cdot x - 0,002 \cdot x^2 + 1,12 \cdot 10^{-5} \cdot x^3$	0,959
	60	$y = -91,09 + 0,447 \cdot x - 0,007 \cdot x^2 + 3,92 \cdot 10^{-5} \cdot x^3$	0,973
Енталпия	20	$y = -24070,33 + 427,66 \cdot x - 11,65 \cdot x^2 + 0,089 \cdot x^3$	0,903
	40	$y = -24518,22 + 74,22 \cdot x - 1,27 \cdot x^2 + 0,007 \cdot x^3$	0,959
	60	$y = -30511,87 + 297,70 \cdot x - 4,70 \cdot x^2 + 0,026 \cdot x^3$	0,973

Таблица 2. Уравнения при получаване на течни екстракти от плодове на глог.

Величина	Температура, °C	Уравнение	R ²
Етанол с концентрация 50 %			
Енергия на Гибс	20	$y = 586,23 + 258,45.x - 5,75.x^2 + 0,048.x^3$	0,984
	40	$y = 895,19 + 243,15.x - 4,56.x^2 + 0,032.x^3$	0,882
	60	$y = -746,38 + 419,57.x - 9,13.x^2 + 0,069.x^3$	0,966
Ентропия	20	$y = -120,45 + 0,88.x + 0,019.x^2 + 1,65.10^{-4}.x^3$	0,984
	40	$y = -119,63 + 0,776.x - 0,015.x^2 + 1,04.10^{-4}.x^3$	0,882
	60	$y = -124,72 + 1,26.x - 0,027.x^2 + 2,075.10^{-4}.x^3$	0,966
Енталпия	20	$y = -34713,73 + 516,90.x - 11,50.x^2 + 0,097.x^3$	0,984
	40	$y = -36565,49 + 486,29.x - 9,11.x^2 + 0,065.x^3$	0,882
	60	$y = -42298,31 + 839,15.x - 18,26.x^2 - 0,138.x^3$	0,966
Етанол с концентрация 70 %			
Енергия на Гибс	20	$y = 2684,39 + 23,69.x - 0,48.x^2 + 0,00.4x^3$	0,991
	40	$y = 865,99 + 3,91.x + 1,83.x^2 - 0,027.x^3$	0,999
	60	$y = -797,06 - 86,39.x + 5,81.x^2 - 0,062.x^3$	0,981
Ентропия	20	$y = -5,53 + 0,081.x - 0,002.x^2 + 1,45.10^{-5}.x^3$	0,991
	40	$y = -9,03 + 0,047.x - 0,001.x^2 + 1,05.10^{-5}.x^3$	0,999
	60	$y = -15,47 - 0,329.x + 0,018.x^2 - 1,80.10^{-4}.x^3$	0,981
Енталпия	20	$y = 2684,39 + 23,69.x - 0,475.x^2 + 0,004.x^3$	0,991
	40	$y = 1770,07 + 14,64.x - 0,340.x^2 + 0,003.x^3$	0,999
	60	$y = -360,64 - 109,64.x + 6,021.x^2 - 0,060.x^3$	0,981
Етанол с концентрация 95 %			
Енергия на Гибс	20	$y = 4655,17 + 10,37.x + 0,474.x^2 - 0,005.x^3$	0,927
	40	$y = 4049,83 + 11,99.x + 0,878.x^2 - 0,008.x^3$	0,923
	60	$y = 3144,43 + 127,82.x - 2,34.x^2 + 0,022.x^3$	0,850
Ентропия	20	$y = -74,73 + 0,035.x + 0,002.x^2 - 1,725.10^{-5}.x^3$	0,927
	40	$y = -77,68 + 0,038.x + 0,003.x^2 - 2,48.10^{-5}.x^3$	0,923
	60	$y = -81,18 + 0,384.x - 0,007.x^2 + 6,46.10^{-5}.x^3$	0,850
Енталпия	20	$y = -17253,07 + 20,73.x + 0,948.x^2 - 0,010.x^3$	0,927
	40	$y = -20276,02 + 23,98.x + 1,76.x^2 - 0,016.x^3$	0,923
	60	$y = -23899,10 + 255,64.x - 4,67.x^2 + 0,043.x^3$	0,850

С цел оптимизиране на процесите се установи, че тази зависимост е с най-голяма точност описва с математичен модел на полином от 3^{та} степен.

Както се забелязва от представените стандартни алгоритми за ентропията, последния член на уравнението е пренебрежимо малък ($10^{-4} + 10^{-5}$), т. е. би могло да бъде изключен при евентуално възпроизвеждане на екстракционните процеси на отделните системи и съответно изчисляване на енергията на Гибс, ентропията и енталпията.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изчислени са термодинамичните параметри за течни екстракти получени от листа и плодове на обикновен глог. Определени са параметрите при които процеса е най-ефективен и термодинамично възможен. Изведени са математични модели на оптимизиран процес с цел да се определят термодинамичните параметри при зададена температура и различна продължителност на процеса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дамянова, С., С. Ташева, М. Стоянова, П. Денев, А. Стоянова – Технология на растителни екстракти за козметиката. 14. Плодове от глог (*Crataegus monogina* Jacq.), Научни трудове РУ „А. Кънчев“, т. 49, 2010, серия 9.2, 109–113.
- [2] Делипавлов, Д., И. Чешмеджиев, М. Попова, Д. Терзийски, И. Ковачев – Определител на растенията в България, Пловдив, Акад. Изд. АУ, 2003.
- [3] Йорданов, Д. (ред.) – Флора на НРБ, София, Изд. БАН, т. 5, 1973.
- [4] Петков, П., И. Ташева, И. Лазаров - Възможност за повишаване на селективността на процеса екстракция на среднодестилатна фракция, Годишник на Университет “Проф. д-р Асен Златаров” Бургас, т. 34, 2005, № 1, 94–99.
- [5] Стоянов, Н., Б. Стефанов, Б. Китанов – Флора на България, София, Изд. “Наука и изкуство”, част I, 1967.
- [6] Ташева, Й. – Методи за получаване на екологични среднодестилатни горива, Дисертация, д-р, БАН, София, 2005.
- [7] Топалов, П. Стокознание на суровините за етерични масла и растителни мазнини, Пловдив, Изд. “Х. Данов”, 1962.
- [8] Damianova, S., S. Tasheva, M. Ergezen, A. Stoyanova, A. Birka. Tehnologia extractelor din frunze de paducel obisnuit (*Crataegus monogyna* Jacq.) pentru utilizarea in cosmetica, The 18th „George Baritou” University – International Conference on Control, Development and Applied Informatics in Business and Economics, Brasov, Romania, 24 - 25 November, 2011, 97-101.
- [9] Damianova, S., S. Tasheva S., M. Ergezen, P. Merdzhanov, A. Stoyanova. Extracts from hawthorn (*Crataegus orientalis* Pall. ex. Bieb.) grown in Turkey for application in cosmetic, International Conference “Modern Technologies in the Food Industry – 2012”, Chisinau, Republic of Moldova, 1 – 3 November, v. I, 322–327.
- [10] Nguyen, D., T. Tran. Extraction and distillation of essential oils, In Processing, Analysis and Application of Essential Oils HKB, Dehradun, India, 2005, 1–34.
- [11] Nwabanne, J. Kinetics and thermodynamics study of oil extraction from fluted pumpkin seed, International Journal of Multidisciplinary Sciences and Engineering, v. 3, 2012, № 6, 11–15.
- [12] Sözer, U., A. Dönmez, A. Meriçli. Constituents from the leaves of *Crataegus davisi* Browicz, Scientia Pharmaceutica, v. 74, 2006, 203–208.
- [13] Tamer, Ş., H. Birman, G. Melikoğlu, A. Meriçli. The comparative investigation of the leaf, flower and fruit extracts of *Crataegus tanacetifolia* and the medicinal species *C. monogyna* on their effects on the cardiovascular system, Acta Pharmaceutica Turcica, v. 42, 2000, № 1, 29–31.
- [14] Tasheva, Y., P. Petkov, S. Ivanov. Thermodynamic characteristics of extraction of middle distilled fractions, Доклади на БАН, т. 58, 2005, № 2, 181–184.
- [15] Tasheva, S. Thermodynamic parameters by extraction of essential oils and medicine raw materials. 3. Oriental Hawthorn (*C. orientalis* M. Bieb.) - liquid extracts, Agri-

Food sciences, processes and technologies, Agri-Food 2014, Sibiu, 14-15 may 2014, conference sections: 7 - 10, 271-278.

[16] Urbonavičiūtė, A., V. Jakštas, O. Kornyšova, V. Janulis, A. Maruška. Capillary electrophoretic analysis of flavonoids in single-styled hawthorn (*Crataegus monogyna* Jacq.) ethanolic extracts, Journal of Chromatography A, 2006, 339–344.

За контакти:

Доц. д-р Станислава Ташева, Катедра “Промишлена топлотехника”, Университет по хранителни технологии, Пловдив, e-mail: tea_at@abv.bg

Доц. д-р Станка Дамянова, Катедра “Биотехнологии и хранителни технологии”, Русенски университет „А. Кънчев“ Филиал-Разград.

Ас. д-р Магдалена Стоянова, Катедра „Аналитична химия”, Университет по хранителни технологии, Пловдив.

Проф. д-р Албена Стоянова, Катедра “Технология на тютюна, захарта, растителните и етерични масла”, Университет по хранителни технологии, Пловдив.

Докладът е рецензиран