2. Численные значения коэффициентов и характер их изменения зависят от природы применяемого экстрагента и способа экстракции.

3. Наибольшие значения для обоих коэффициентов ( $D=8.6 \times 10^{-12}$ ;  $K=1.75\cdot 10^{-7}$ ) достигнуты при использовании гидрофильного растворителя — изопропанола и РПС экстракции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование — система твердое тело — жидкость. — М.: Химия, 1974. — 255 с. [2]. Белоглазов И. Н. Твердофазные экстракторы (инженерные методы расчета). — Л.: Химия, 1985. — 239 с. [3]. Бердин А. К., Выродов В. А. Определение динамических коэффициентов процесса экстрагирования бензином смолистых веществ из просмоленной древесный // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1987. — № 3. — С. 21—23. [4]. Извлечение экстрактивных веществ древесной зелени при резонансных колебательных воздействиях / Е. Г. Аксенова, Р. Ш. Абиев, Г. М. Островский и др. // Лесн. журн. — 1993. — № 2—3. — С. 176—179. — (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Пономарев В. Д. Экстрагирование лекарственного сырья. — М.: Медицина, 1976. — 190 с. [6]. Романков П. Г., Курочкина М. И. Экстрагирование из твердых материалов. — М.: Химия, 1983. — 257 с. [7]. Седых В. В. Извлечение экстрактивных веществ из древесной зелени сосны: Автореф. "дис..., канд. техн. наук. — Л., 1981. — 20 с. [8]. Ягодин В. И., Антонов В. И. Методика определения удельной поверхности древесной зелени // Методические основы изучения древесной зелени. — Рига: Зинатне, 1982. — С. 42—45.

Поступила 17 мая 1994 г.

УДК 630\*866

С. Н. ВАСИЛЬЕВ, М. В. БАРЧУКОВА, В. И. ЯГОДИН, М. Ю. ТРОСКИНА

С.-Петербургская лесотехническая академия

## ВЛИЯНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СЫРЬЯ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ

Установлено влияние степени измельчения растительного материала на характер извлечения биологически активных веществ.

The effect of plant material disintegration degree on the extracting character of bioactive substances.

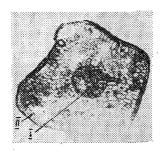
Эффективность процесса экстракции в значительной степени зависит от строения пористого тела, так как именно в нем сосредоточено основное сопротивление диффузии извлекаемого вещества. Внутренняя структура определяет скорость и глубину проникновения растворителя внутрь частиц, а также интенсивность диффузионных потоков.

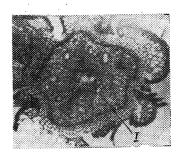
При подготовке к экстрагированию исходному сырью по возможности придается структура, необходимая для быстрейшего извлечения из него экстрактивных веществ. Она определяется не только степенью, но и способом измельчения. Сырье приобретает три характеристики: размер частиц, поверхность частиц и количество разрушенных клеток.

При большей измельченности сырья увеличивается его вымываемость, так как возрастает количество разрушенных клеток и в экстрагенте в течение первого периода экстракции появляется относительно большее количество вещества. Разность концентраций внутри и вне частицы соответственно уменьшается. Однако зависимость между увеличением степени измельчения и возрастанием выхода экстрактивных веществ не всегда однозначна. Для каждого вида сырья и условий протекания процесса существует определенный оптимальный размер частиц, при котором суммарное внутреннее и внешнее диффузионное сопротека

тивление является минимальным. Для дефлегмационно-оросительного способа экстракции установлен предел измельчения древесной зелени, переход за который ухудшает эффективность экстракции [8]. Для частиц размером менее 1 мм коэффициент измельчения уменьшается за счет слеживания.

Состав древесной зелени, неоднороден, так как сырье (хвоя, разновозрастные ветки), из которого ее получают, содержит разное количество живых клеток. Соотношение в исходном сырье живых и мертвых клеток (трахеиды древесины) хорошо видно на рис. 1.





б



Рис. 1. Исходное сырье: a — хвоя ели; b — однолетний стебель; b — трехлетняя ветка (І — древесина, мертвые клетки; ІІ — эпидерма)

В

Биологически активные вещества экстрагируются из живых клеток древесной зелени — паренхимных клеток ассимиляционной ткани хвои, первичной коры, и сердцевины веток; эпителиальных клеток и каналов смоляных ходов; клеток луба, эпидермы хвои и паренхимных клеток сердцевинных лучей древесины (рис. 1). Каждая из этих тканей специфична как по структуре, так и по обменным реакциям, протекающим в ней. Поскольку биологически активные вещества (углеводы, липиды, белки) — это продукты метаболизма, то очевидно, что химический состав веществ, относящийся к каждому из этих классов, разнообразен, лабилен и зависит от времени года, погодных условий и условий местопроизрастания. Кроме того, в состав экстрагируемых веществ входят и продукты гидролиза структурных компонентов клеток, к которым относятся белки; фосфолипиды протопласта клеток, полисахариды, кутин, воск, суберин и лигнин клеточных оболочек [10].

При проведении исследования стояла задача изучить зависимость степени извлечения классов биологически активных веществ, которые могут быть определены с помощью стандартных методик микроскопического анализа, от характеристик измельченности сырья, а также влия-

ния этого фактора при разных способах экстрагирования.

При постановке эксперимента использованы четыре средние фракции древесной зелени. Их характеристики и размеры основных компо-

Показатели	Значения показателей для фракций			
	1	2	3	4
Размер фракции, мм Процент разрушенных клеток	2,00 1,00 30 35	1,00 0,50 40 45	0,50 0,25 60 65	> 0,25 75 80
Удельная площадь поверхно- сти, м <sup>2</sup> /кг Размеры основных компонен- тов:	1800	2000	225 <b>0</b>	2400
площадь, мм <sup>2</sup> :  а) мезофилл б) эпидерма в) древесина	0,033 4,456 2,996	0,180 3,470 1,046	0,307 0,967 0,336	0,022 0,070 0,048
длина × ширина, мкм: а) мезофилл б) эпидерма в) древесина	$168 \times 197$ $335 \times 13300$ $1382 \times 2168$		508 × 610 390×2 484 105×3 195	$193 \times 11$ $145 \times 54$ $68 \times 71$

нентов измельченной древесной зелени (мезофилл, эпидерма, древеси-

на) представлены в таблице [2, 11].

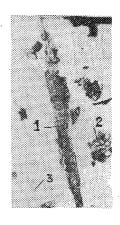
Изучение фракций измельченной древесной зелени после механической обработки позволило не только установить размеры частиц, но и определить состояние материала перед экстракцией. После механического дробления в переработанной массе можно выделить четыре типа тканей, частично сохраняющих структуру клеток: эпидерма, снятая со всей или почти всей поверхности хвои; эпидерма с участками ассимиляционной ткани, представленная менее длинными частицами; небольшие частицы древесины, включающие паренхимные клетки ассимиляционной ткани. Все остальные структуры древесной зелени при любой степени измельчения полностью утрачиваются, биологически активные вещества переходят в пространство между частицами, оставшимися после механической обработки.

Характер измельчения древесной зелени в четырех фракциях различен. Наибольшая однородность достигнута во фракции 4, в которой даже наиболее прочная ткань — эпидерма разрублена на небольшие частицы (рис. 2).

Во фракциях 1 и 3 получены частицы, сохранившие, по-видимому, малоразрушенные клетки, хотя они сдавлены, скручены и уплотнены. Частицы фракции 2 имеют малоповрежденные клетки (рис. 3).

В крупных частях фракции 1 (рис. 4) остаются отдельные клетки

Рис. 2. Фракция 4: 1 — эпидерма с устьицами, заполненными липидами после экстракции; 2 — пустые клетки ассимиляционной ткани; 3 — трахеиды древесины







б

Рис. 3. Фракция 2: a — эпидерма; b — частица древесины

a a

ассимиляционной ткани (около 25 %), в которых сохраняются хлоропласты бледно-зеленого цвета.

Поскольку одной из задач было исследовать влияние степени измельчения сырья на эффективность разных способов экстракции (дефлегмационно-оросительный и резонансно-пульсационный методы) при использовании гидрофильного (изопропанол) и гидрофобного (гексан) растворителей [4, 9], представляло интерес выявить места локализации метаболитов, находящихся в клетках древесной зелени как до соответствующей переработки, так и после нее [5, 7, 9].

Известно, что основными метаболитами хвойных растений являются липиды, содержание которых увеличивается в период покоя растений, частично накапливаясь в пластидной системе клеток и включаясь в их структуры. В конце вегетационного периода усиливается синтез глико- и фосфолипидов, нуклеиновых кислот, повыщается содержание белка. В состав экстрактивных веществ входят также углеводы, содержание которых возрастает в течение вегетационного периода и резко снижается в период покоя. Углеводы в хвое и побегах представлены моно- и дисахаридами, неидентифицированными сахарами и небольшим количеством крахмала в виде характерных крупных зерен. Метаболизм углеводов в хвое чрезвычайно сложен, накопление крахмала кратковременно, хотя и происходит несколько раз в течение суток [1, 6].

Для анализа содержания нерастворимых и малорастворимых углеводов и жироподобных веществ в древесной зелени был выбран гистохимический метод, который позволяет с помощью реактивов, воздействующих на срезы или небольшие части растительного материала, провести реакции с веществами в местах их локализации. Результаты реакций выявляются при микроскопировании препаратов. В работе использованы стандартные методики [1].

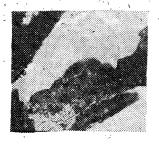




Рис. 4. Фракция 1: а — частица хвои — эпидерма клетки ассимиляционной ткани; б — трахеиды древесины многолетнего побега

Крахмал не был обнаружен ни в одной из фракций древесной зелени после механической обработки. Продукты его гидролиза (декстрины) выявлены в паренхимных клетках ассимиляционной ткани фракций 1—3. Степень гидролиза крахмала в разных частицах, судя по цвету продукта реакции, различна и возрастает по мере увеличения степени измельчения, что легко объясняется повышением скорости ферментативных реакций в клетках с большей нарушенностью структуры, изменением температурного, водного и газового режимов клеток.

После экстракционной переработки древесной зелени декстрины не обнаружены ни в одной из фракций при использовании как гидрофиль-

ного, так и гидрофобного растворителей.

Метод, выбранный для выявления липидов, позволяет определять «видимые свободные липиды», которые накапливаются в клетках в виде крупных капель жирных кислот или агрегатов нейтральных липидов (индикатор Нильский голубой) и суммарное содержание жироподобных соединений (Судан III и Судан черный).

Живые клетки растений содержат и «скрытые липиды», которые участвуют в построении их основных структур и находятся в тонкодисперсном состоянии, поэтому выявить их с помощью световой микроско-

пии не удается.

Исследование разных фракций древесной зелени после механической обработки показало, что жироподобные соединения сохраняются в клетках внутри малоразрушенных частиц, в оболочках клеток эпидермы хвои и в замыкающих клетках устьиц. Как известно, вторая структура содержит значительное количество кутина, а третья — воск [3].

После экстрагирования жироподобные вещества остаются в замыкающих клетках устьиц во всех фракциях. При экстрагировании гидрофобным растворителем эти соединения обнаруживаются и в отдельных клетках внутри неразрушенных частиц, что особенно характерно для

фракции 1.

## Выводы

- 1. Гистохимический анализ древесной зелени показал, что во фракции 4 биологически активные вещества полностью выделяются в пространство между частицами, полученными механической обработкой сырья. В клетках ассимиляционной ткани и эпидермы хвои остальных фракций сохраняются частично декстрины и жироподобные вещества.
- 2. Наиболее устойчивы к разным способам обработки (включая экстракцию) замыкающие клетки устьиц, в которых жироподобные вещества, представленные главным образом восками, сохраняются во всех фракциях (число устьиц в эпидерме варьируется от 50 до 100 на 1 мм²).
- 3. Увеличение выхода экстрактивных веществ при использовании гидрофильного растворителя определяется возможностью проникновения его в неразрушенные клетки, находящиеся внутри частиц измельченной древесной зелени. В случае применения резонансно-пульсационного метода экстракции увеличение выхода экстрактивных веществ может быть объяснено также отсутствием участков слеживания, особенно при высокой степени измельчения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Барчукова М. В. Режим метаболитов сосны в связи с условиями произрастания // Проблемы физиологии и биохимии древесных растений.— Красноярск: СТИ, 1974.— С. 44. [2]. Дерума В. Я. Основные принципы отбора и подготовки образцов древесной зелени для изучения ее химического состава // Изучение химического состава древесной зелени (методические основы).— Рига: Зинатне, 1982.— 185 с. [3]. Дженсен У. Ботаническая гистохимия.— М.: Мир, 1965.— 295 с.

[4]. Извлечение экстрактивных веществ древесной зелени при резонансных колебательных воздействиях / Е. Г. Аксенова, Р. Ш. Абиев, Г. М. Островский и др. // Лесн. журн.— 1993.— № 2—3.— С. 176—179.— (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Кащенко А. А., Томчук Р. И., Подыниглазов А. А. Влияние измельчения древесной зелени на выход и качество эфирных масел // Лесохимия и подсочка: Реф. информ.— 1972.— № 7.— С. 7. [6]. Новицкая Ю. Е. и др. Обмен веществ и ультраструктура хвои ели и сосны в зависимости от сезона года // Проблемы физиологии и биохимии древесных растений.— Красноярск: СТИ, 1974.— С. 48—50. [7]. Подыниглазов А. А. Исследование процесса измельчения пихтовой технической зелени при комплексной ее переработке: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.— Свердловск, 1975.—24 с. [8]. Продниекс А. П., Дрожжин Ю. Д. Получение лесохимических продуктов при комплексной переработке древесной зелени сосны и ели.— М., 1974.—36 с. [9]. Селянина Л. И. Исследование и интенсификация извлечения смолистых веществ пневого осмола: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.— Архангельск, 1976.—16 с. [10]. Эсау К. Анатомия растений.— М.: Мир, 1969.—127 с. [11]. Ягодин В. И., Антонов В. И. Методика определения удельной поверхности измельченной древесной зелени // Изучение химического состава древесной зелени (методические основы).— Рига: Зинатне, 1982.—185 с.

Поступила 27 апреля 1994 г.