

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Polimēru materiālu tehnoloģijas katedra

Aigars PĀŽE

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

**JAUNA EKSTRAKCIJAS METODE AUGSTA
BETULĪNA SATURA EKSTRAKTVIELU
IEGŪŠANAI**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:
Dr. sc. ing.
J. RIŽIKOVS
Dr. sc. ing. asoc. prof.
M. DZENIS

Rīga 2015

UDK 674.03:54(043.2)

Pā 990 j

Pāže A. Jauna ekstrakcijas metode augsta betulīna satura ekstraktvielu iegūšanai. Promocijas darba kopsavilkums.-R.:RTU, 2015.-31 lpp.

Darbs izstrādāts Eiropas Reģionālās Attīstības Fonda finansētā projekta ietvaros, līguma nr. 2010/0289/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/058.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Promocijas darbs izstrādāts:
Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas institūtā, Rīgas Tehniskās Universitātes Polimēru materiālu tehnoloģijas katedrā.



ISBN 978-9934-542-14-5

**PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS RĪGAS TEHNISKĀS UNIVERSITĀTES ĶĪMIJAS
TEHNOLOĢIJAS INŽENIERZINĀTŅU
DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI**

Promocijas darbs doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. gada 14. oktobrī plkst. 15:00 Rīgas Tehniskās Universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3, 272. auditorijā.

Ar promocijas darbu var iepazīties RTU zinātniskajā bibliotēkā, Ķīpsalas ielā 10, Rīga, LV-1048 un Valsts Nacionālajā bibliotēkā, Mūkusalas ielā 3, Rīga, LV-1423.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Docents, Dr.sc.ing. Juris Mālers
Rīgas Tehniskā Universitāte

Dr.sc.ing. Māris Daugavietis
Latvijas Valsts mežzinātnes institūts "Silava"

Dr.sc.ing. Juris Zoldners
Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Aigars Pāže

Datums: 16.06.2015.

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu (10 nodaļas), eksperimentālo daļu (4 nodaļas), rezultātus un to izvērtējumu (8 nodaļas), secinājumus un izmantotās literatūras sarakstu. Saturs izklāstīts uz 166 lapaspusēm. Darbs satur 61 attēlu, 27 tabulas, 2 pielikumus un izmantotās literatūras sarakstu, kas ietver 232 literatūras avotus.

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību saviem promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem Dr. sc. ing. asoc. prof. Mārcim Dzenim, vadošajiem pētniekiem Dr. sc. ing. Jānim Rižikovam un Dr. sc. ing. Jānim Zandersonam par darba vadīšanu, savlaicīgu palīdzību, pacietību un morālu atbalstu darba izstrādes laikā.

Paldies Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūta direktoram Dr. sc. ing. Uģim Cābulim par infrastruktūras nodrošināšanu, izstrādājot darbu Koksnes ķīmijas Institūta tehnoloģisko pētījumu daļā.

Vēlos pateikties visiem maniem kolēģiem, kas praktiski mani atbalstīja disertācijas izstrādāšanas laikā, veicot nepieciešamās analīzes un palīdzot interpretēt rezultātus. Gribu pateikties Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūta kolēģiem: Ausmai Tardenakai, Ancei Pļavniecei, Baibai Spincei, Jurim Grīniņam, Kristīnei Meilei, Mārim Puķem, Pranam Brazdauskam, Vilhelmīnei Jurkjānei kā arī Organiskās Sintēzes Institūta vadošajam pētniekam Pēterim Trapencierim un Rīgas Tehniskās Universitātes kolēģiem - Inesei Mieriņai, Mārai Jurei par analīžu veikšanu, palīdzību un noderīgajiem padomiem eksperimentālajā darbā.

Sīrsnīgs paldies manai sievai, mammai, mātai un draugiem par sapratni un morālu atbalstu.

SATURS

PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE.....	6
PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS	11
DARBA REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	12
SECINĀJUMI	29
LITERATŪRA.....	31

SAĪSINĀJUMI

Absolūti sauss	- a.s.
Bērza tāss	- BT
Starpkristalizators	- StKr.
Petrolētera frakcija ar viršanas temperatūras diapazonu 100-140°C	- PE140
Etanols	- EtOH
Stundas	- st.
Relatīvais mitrums	- w_{rel} .

PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE

Rūpnieciskajās bērza koksnes pārstrādes nozarēs kā lieltonnāžas atkritumprodukts ir miza, kuru pašlaik izmanto tikai kā kurināmo [1]. Tas nav racionāls risinājums, jo Latvijas āra (*Betula pendula* Roth.) un purva (*Betula pubescens* Ehrh.) bērza mizas ārējais baltais slānis jeb tāss pēc sava ķīmiskā sastāva ir unikāls dabas produkts, kas satur lielu daudzumu vērtīgu ekstraktvielu (~35% no a.s. masas). Ekstraktvielu pamatmasu (~75% no a.s. masas) sastāda individuāls ķīmiskais savienojums - lup-20(29)-ēn-3β,28-diols jeb betulīns, kurš zinātniskajās publikācijās pazīstams jau vairāk kā 200 gadus, bet kā tautas dziedniecības līdzeklis tāss pulvera sastāvā rod pielietojumu kopš seniem laikiem [2]. Tomēr tieši pēdējās desmitgadēs, attīstoties organiskajai sintēzei, fizikāli-ķīmiskajām vielas uzbūves pētniecības un analīzes metodēm, gūti pirmie panākumi betulīna atvasinājumu izmantošanā cīņai ar vēzi un HIV-infekciju, tāpēc krasi pieaugusi zinātnieku interese par betulīna un citu bērza tāss (BT) ekstraktvielās esošo līdzīga tipa savienojumu (betulīnskābes un lupeola) uzbūvi un to atvasinājumu sintēzi [3]. Tāpat arī betulīnam un tā atvasinājumiem piemīt vairākas citas vērtīgas īpašības, kurām ir liela nākotnes perspektīva būt izmantotām ne tikai farmācijā, bet arī pārtikas, kosmētikas un polimērmateriālu ražošanas nozarēs [2]. Tas viss stimulē meklēt jaunas, efektīvākas un lētākas izdalīšanas metodes, kuras varētu ar nelieliem ieguldījumiem viegli mērogot liela apjoma rūpnieciskā ražošanā.

Tēmas aktualitāte

Augstas pievienotas vērtības produktu rūpnieciskā ražošana ir viens no valsts izaugsmes stūrakmeņiem. Tā kā Latvija nav bagāta ar izraķeņiem, Latvijas ekonomikas un labklājības ilgspējīgas attīstības ceļš būtu jāplāno, būvējot tādas ražotnes, kas izmanto vietējos atjaunojamos resursus. Tomēr, lai iegūtu maksimālo labumu, ražošanas process jāplāno pēc iespējas racionālāk, iesaistot pārstrādes procesā pārstrādes atlikumus, tādā veidā tiecoties uz kompleksās pārstrādes jeb bezatlikumu tehnoloģijām. Pašlaik Latvijā attīstītās finierrūpniecības nozarē būtu nepieciešamas izmaiņas pārstrādes tehnoloģijās, jo ilgstošu laiku netiek rasts labāks ražošanas atlikumu izmantošanas veids, kā tikai dedzināšana. Turpinot šādi rīkoties, netiek izmantota iespēja būtiski paaugstināt savas produkcijas kopīgo pievienoto vērtību, jo ražošanas atlikumi sastāda ievērojamu daļu no pārstrādātā finierkluča masas.

Cilvēku saimnieciskās darbības, kas saistītas ar siltumnīcas efekta gāzu (oglekļa dioksīds, metāns u.c.) emisiju var paaugstināt Zemes vidējo temperatūru un ietekmēt globālas klimata pārmaiņas, kuras pavada dažādas dabas katastrofas. Ņemot to vērā, ir jārīkojas atbildīgi, tāpēc, ja iespējams, jāizvairās no ražošanas atlikumu dedzināšanas un jāmeklē alternatīvi pielietojanas vai pārstrādes varianti. Alternatīvu meklējumus stimulē arī saistības, ko Latvijas Valsts 2002. gadā uzņēmusies, pievienojoties Kioto protokolam. Kioto protokols ir starptautisks tiesību

akts, kurš tika pieņemts 1997. gadā ar mērķi ierobežot atmosfēras piesārņošanu ar siltumnīcas efektu izraisošām gāzēm. Protokols paredz vairākus starptautiska līmeņa mehānismus, kas ļautu samazināt siltumnīcefekta gāzu emisijas pasaulē un viena no tām ir starptautiskā emisiju tirdzniecība. Tādā veidā Latvija un citas Eiropas Savienības valstis, tirgojoties ar oglekļa dioksīda kvotām, no savas puses uztur emisiju līdzsvaru. No tā var secināt, ka, izvēloties citu alternatīvu dedzināšanai, var ne tikai piedalīties dabas saudzēšanā, bet arī papildus nopelnīt uz iekonomēto oglekļa dioksīda kvotu pārdošanas rēķina [4].

Pasaulē nepārtraukti aug dabīgās kosmētikas tirgus, kas rada pieprasījumu pēc jaunām kosmētikas izejvielām, kas īpaši attiecas uz tādām funkcionālajām piedevām kā emulgatori, konservanti, antioksidanti u.c. Funkcionālās piedevas dabīgās kosmētikas produktos bieži vien ir sintētiski iegūtas, jo ir grūti piemēklēt dabīgas izcelsmes piedevas ar nepieciešamajām īpašībām [5]. Šajā ziņā BT ekstraktvielas ir īpašas, jo pie noteiktas apstrādes tām vienlaicīgi piemīt emulgatora, konservanta un antioksidanta, kā arī izteiktas ādu dziedējošas īpašības [6, 7]. Tas savukārt varētu ieinteresēt dabīgās kosmētikas ražotājus, kuru tirgus ir pietiekami plašs, lai varētu realizēt lielus Latvijas ekstraktvielu apjomus.

Promocijas darba mērķis

Izstrādāt jaunu metodi ķīmiska savienojuma - betulīna izdalīšanai ar augstu iznākumu un tīrību pēc iespējas vienkāršā un efektīvā procesā, kuru varētu mērogot uz liela apjoma rūpniecisko ražošanu Latvijā.

Mērķa sasniegšanai darbā izvirzīti sekojoši uzdevumi:

- ❖ pamatojoties uz literatūru, izpētīt informāciju par BT sagatavošanu triterpenoīdu izdalīšanai un to sekojošai attīrīšanai, kā izejvielu izmantojot rūpnieciskos bērza mizu atlikumus;
- ❖ noskaidrot un izvērtēt attiecībā uz triterpenoīdiem optimālos apstākļus ekstrakcijai Soksleta aparātā;
- ❖ piemēklēt lētus, selektīvus šķīdinātājus triterpenoīdu ekstrakcijai, kā arī piemērotākos ekstrakcijas procesa intensifikācijas paņēmienus un betulīna attīrīšanas iespējas;
- ❖ pamatojoties uz iegūtajiem datiem, apvienot un uzlabot zināmās BT pārstrādes tehnoloģijas un radīt jaunu, efektīvu metodi augstas tīrības betulīna izdalīšanai ekstrakcijas procesā;
- ❖ piemēklēt un izmēģināt praksē betulīna un bērza mizas pārstrādes atlikumu (lūksne, izekstraģēta tāss jeb spraukumi un atsālnis pēc ekstrakcijas) racionālus izmantošanas variantus;
- ❖ novērtēt betulīna rūpnieciskās ražošanas iespējas Latvijā.

Tēzes aizstāvēšanai

- ❖ Rūpnieciskie bērza mizas atlikumi ir piemērota izejviela betulīna izdalīšanai.
- ❖ BT sagatavošana (attīrīšana no lūksnes, granulēšana) uzlabo augsta betulīna satura ekstraktvielu iznākumu.
- ❖ Uzlabota ekstrakcijas iekārta (starpkristalizācijas metode, maisīšana, ekstrakcija šķīdinātāja viršanas temperatūrā) dod iespēju ievērojami paātrināt ar nepolārajiem šķīdinātājiem iegūtā augstas tīrības betulīna izdalīšanas procesu.
- ❖ Izstrādātais betulīna ražošanas paņēmieni ir ekonomiski izdevīgs un piemērots Latvijas apstākļiem.
- ❖ Betulīns un betulīna ražošanas atlikumi ir piemērota izejviela vairāku augstas pievienotās vērtības produktu ražošanai.

Darba zinātniskā novitāte

- ❖ Jaunā betulīna izdalīšanas metode apvieno un uzlabo zināmas BT apstrādes un pārstrādes tehnoloģijas.
- ❖ Izstrādāta jauna BT kvalitātes kontroles metode, kas rada iespēju operatīvi sekot BT attīrīšanas procesam.
- ❖ Pirmo reizi izpētīta starpkristalizatora (StKr.) izmantošana augstas tīrības betulīna izdalīšanai ekstrakcijas procesā.
- ❖ Piedāvāti un praktiski izmēģināti ekstraktvielu un starpproduktu racionāli izmantošanas varianti, norādot uz iespēju veikt kompleksu bērza mizas pārstrādi.

Darba praktiskā nozīmība

- ❖ Izstrādātais BT pārstrādes paņēmieni būtiski uzlabo bērza koka izmantošanas efektivitāti un finier rūpniecības nozares produkcijas kopīgo pievienoto vērtību, kā rezultātā bērza koksne kļūs konkurētspējīgāka tirgū.
- ❖ Uzprojektēta un patentēta oriģināla intensīvās masas apmaiņas ekstrakcijas pilotiekārta un izstrādāts optimāls režīms, lai vienā stadijā izdalītu kristālisku betulīnu ar augstu tīrību un iznākumu.
- ❖ Izmantojot darba rezultātus, ir piedāvāts tehnoloģiskais priekšlikums betulīna un lupeola rūpnieciskai ražošanai no bērza finierkluču pārstrādes atlikumiem.

Darba rezultātu aprobācija

Promocijas darba galvenie zinātniskie sasniegumi un rezultāti ir prezentēti un saņemusi pozitīvu vērtējumu 7 starptautiskās zinātniskās konferencēs. Par promocijas darba tematu ir publicēti 16 drukāti darbi, tai skaitā 4 raksti referējamos

zinātniskajos žurnālos (1., 4., 5. un 10.), 2 raksti pilnos konferenču darbu kopsavilkumos (6. un 12.), 6 raksti abstraktu kopsavilkumos (3., 7-9., 11. un 13.), 1 patentā (14.) un 2 patenta pieteikumos (15. un 16.):

1. Rizhikovs, J., Zandersons, J., Dobeļe, G., Paze, A. Isolation of triterpene-rich extracts from outer birch bark by hot water and alkaline pre-treatment or the appropriate choice of solvents // *Ind. Crop. Prod.*, - 2015, vol. 76, 209-214 p.
2. Pāze, A., Rižikovs, J. Petroleum Ether - Most appropriate solvent for isolation of betulin from birch outer bark. In: *Abstracts of the Riga Technical University 55th International Scientific Conference. Section: Material Science and Applied Chemistry*, 2014, 38 p.
3. Zēberga, S., Mieriņa, I., Jure, M., Pāze, A., Rižikovs, J. Antiradical activity of birch outer bark extracts. In: *Abstracts of Riga Technical University 55th International Scientific Conference. Section: Material Science and Applied Chemistry*, 2014, 22 p.
4. Pāze, A., Zandersons, J., Rižikovs, J., Dobeļe, G., Jurkjāne, V., Spince, B., Tardenaka, A. Apparatus and selective solvents for extraction of triterpenes from silver birch (*Betula pendula* Roth.) outer bark // *Baltic Forestry*, - 2014, vol. 20(1) 88-97 p.
5. Rižikovs, J., Zandersons, J., Pāze, A., Tardenaka, A., Spince, B. Isolation of suberinic acids from extracted outer birch bark depending on the application purposes // *Baltic Forestry*, 2014, vol. 20(1), 98-105 p.
6. Paze, A., Zandersons, J., Rizhikovs, J., Dobeļe, G., Spince, B., Jurkjane, V., Tardenaka, A. Fractional crystallisation of outer birch bark extractives. In: *Proceedings of the 9th Meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering*, 2013, 86-91 p.
7. Paze, A., Zandersons, J., Stirna, U., Rizhikovs, J., Tardenaka, A., Spince, B. Polyurethane foam from industrial waste of plywood production. In: *4th Workshop "Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry"* 2013, 108-109 p.
8. Rizhikovs, J., Zandersons, J., Paze, A., Tardenaka, A., Spince, B. Isolation of Suberinic acids from extracted outer birch bark depending on the application purposes. In: *Abstracts of International Baltic Sea Region Scientific Conference "Interdisciplinary Research for Higher Socioeconomic Value of Forests"*, 2013, 26-27 p.
9. Paze, A., Zandersons, J., Rizhikovs, J., Dobeļe, G., Jurkjane, V., Spince, B. Selective solvents for extraction of triterpenes from *Betula pendula* outer bark. In: *Abstracts of International Baltic Sea Region Scientific Conference "Interdisciplinary Research for Higher Socioeconomic Value of Forests"*, 2013, 30-31 p.
10. Pāze, A., Zandersons, J., Rižikovs, J., Dobeļe, G., Spince, B., Jurkjane, V., Tardenaka, A. Obtaining pentacyclic triterpenes from outer birch bark // *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, - 2012, vol. 4, 415- 420 p.

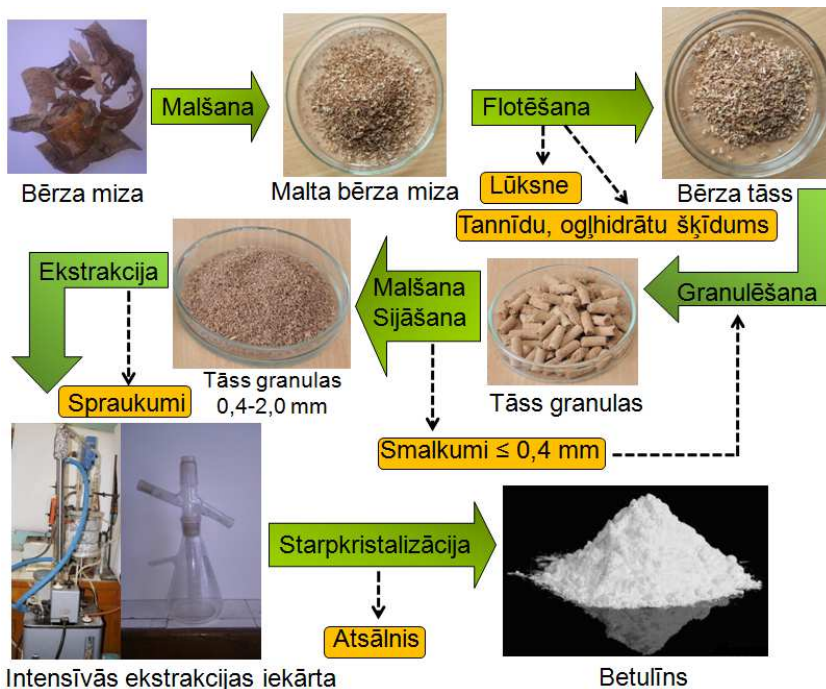
11. Pazhe, A., Zandersons, J., Rizhikovs, J., Dobeles, G., Spince, B., Jurkane, V., Tardenaka, A. Obtaining of triterpene derivatives from outer birch bark in the extraction process. In: *17th International Scientific Conference "EcoBalt 2012": Book of Abstracts*, 2012, 62 p.
12. Pazhe, A., Zandersons, J., Rizhikovs, J., Dobeles, G., Spince, B., Jurkane, V., Tardenaka, A. Impact of the solvent on the yield of silver birch (*Betula Pendula* Roth.) outer bark extractives. In: *Proceedings of the 8th Meeting of the Northern European Network for Wood Material Science & Engineering*, 2012, 100-108 p.
13. Pazhe, A., Zandersons, J., Rizhikovs, J., Dobeles, G., Spince, B., Jurkane, V., Tardenaka, A. Composition of birch bark extracts depending on the solvent type. No: *Abstracts of the Riga Technical University 53rd International Scientific Conference: Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni*, 2012, 92 p.
14. Zandersons, J., Rižikovs, J., Pāže, A., Dobeles, G., Tardenaka, A., Spince, B., Jurkane, V. Tāss ķīmiskās pārstrādes paņēmiens un iekārta tā realizēšanai // Latvijas patents 14759 B (20.04.2014).
15. Zandersons, J., Rizhikovs, J., Pazhe, A., Dobeles, G., Tardenaka, A., Spince, B., Jurkane, V. Method for the chemical processing of outer birch bark and apparatus for its realization // Europas patenta pieteikums 2842564 A1 (04.03.2015).
16. Zandersons, J., Rižikovs, J., Pāže, A., Dobeles, G., Tardenaka, A., Spince, B., Jurkane, V. Kokskaidu plātņu izgatavošanas paņēmiens bez formaldehīda izmantošanas // Latvijas patenta pieteikums P-14-07 (15.01.2014).

PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS

Ievadā ir pamatota promocijas darba aktualitāte, formulēts mērķis un uzdevumi, kā arī izklāstītas promocijas darba pamatnostādnes.

Pirmā nodaļa ir literatūras apskats, kurā apskatīta bērzu sugu izplatība, atšķirības, pielietojums un pārstrāde Latvijā. Dota bērza mizas morfoloģija, pamatkomponentu saturs un to ķīmiskais sastāvs atkarībā no izcelsmes. Dots BT sagatavošanas metodes, kā arī apskatīts BT ekstraktvielu raksturojums. Izanalizētas un apspriestas piemērotas betulīna, lupeola izdalīšanas un attīrīšanas metodes kā arī to parametri. Aprakstītas BT ekstraktvielu un bērza mizas pārstrādes atlikumu izmantošanas iespējas. Literatūras apskatā apkopotā informācija ļāva izvēlēties piemērotu BT sagatavošanas metodi, kā arī betulīna ekstrakcijas intensifikācijas un tā attīrīšanas paņēmienus.

Otrā nodaļa ir eksperimentālā daļa, kurā pamatota izejvielas jeb rūpnieciskās bērza mizas izvēle un aprakstīta paraugu sagatavošana, kā arī atspoguļoti promocijas darbā izmantotie materiāli, metodes un iekārtas. Jaunās betulīna ekstrakcijas metodes izstrādāšanai ir izmantota eksperimentālā shēma, kas attēlota 1. attēlā.



1. att. Vienkāršota eksperimentālā shēma betulīna izdalīšanai no rūpnieciskās bērza mizas

Trešajā nodaļā, pamatojoties uz 1. un 2. nodaļā apkopoto informāciju, analizēti darba rezultāti un dots to izvērtējums.

Secinājumos ir formulēti sasniegtie darba rezultāti un definēti būtiskākie atzinumi.

Literatūras sarakstā ir uzskaitīti darbā izmantotie literatūras avoti, balstoties uz kuriem noteica pētījuma virzienus un salīdzināja iegūtos rezultātus.

DARBA REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Izstrādājot darbu, kā izejviela pētījumiem ir izvēlēts rūpnieciskais finiera ražošanas atlikums – bērza miza, kas šobrīd ir salīdzinoši lēts un Latvijā lielā apjomā pieejams materiāls.

Rūpnieciskās bērza mizas raksturojums

Eksperimenti bija uzsākti ar raksturlielumu izpēti izeijvielai - rūpnieciskajai mizai un ar rokām atdalītajiem, atsevišķajiem slāņiem - tāsiņ un lūksnei, kuriem noteica ķīmisko sastāvu, elementsastāvu un sadegšanas siltumu (skat. 1., 2. un 3. tabulu).

1. tabula

Rūpnieciskās bērza mizas un atsevišķo slāņu – tāss un lūksnes ķīmiskais pamatsastāvs

Komponenti, % no izejvielas a.s. masas	Miza	Tāss	Lūksne
Ekstraktvielas	18,1	34,7	9,0
no kurām: Betulīns	8,4	25,7	0,6
Fenolu savienojumi (hidrolizējami tannīdi u.c.)	1,3	2,1	1,2
Monosaharīdi	1,3	1,0	1,1
Citi (triterpenoīdi, vaski u.c.)	7,1	5,9	6,1
NaOH - EtOH šķīdumā šķīstošās vielas*	32,5	53,6	25,2
no kurām: suberīnskābes	12,0	38,7	1,1
Citi (kondensētie tannīdi u.c.)	20,5	14,9	24,1
Celuloze**	19,3	3,6	26,5
Lignīns**	16,8	2,2	24,6
Citi**	11,5	3,8	13,3
Pelni	1,8	2,1	1,4

*savienojumu grupa noteikta pēc ekstrakcijas ar EtOH; **komponenti noteikti pēc ekstraktvielu un 0,5N NaOH EtOH šķīdumā šķīstošo vielu atdalīšanas

2. tabula

Rūpnieciskās bērza mizas un atsevišķo slāņu elementanalīzes

Izejmateriāls	N, %	C, %	H, %	O, %
Tāss	0,5	70,4	6,3	22,9
Lūksne	0,6	59,0	5,9	34,5
Miza	0,5	67,5	6,0	26,0

Rūpnieciskās bērza koksnes, mizas un atsevišķo slāņu sadegšanas siltums

Izejmateriāls	Sadeģšanas siltums, MJ/kg
Bērza koksne	19,3-19,7
Miza	25,1-26,0
Tāss	31,8-33,0
Lūksne	24,5-26,1

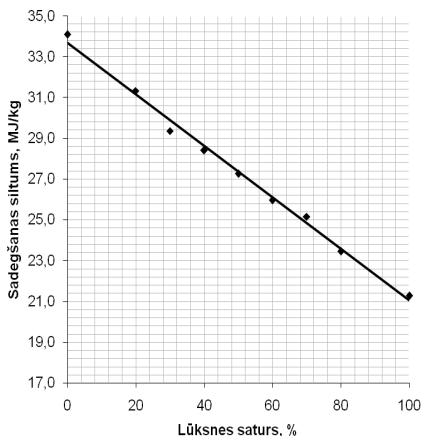
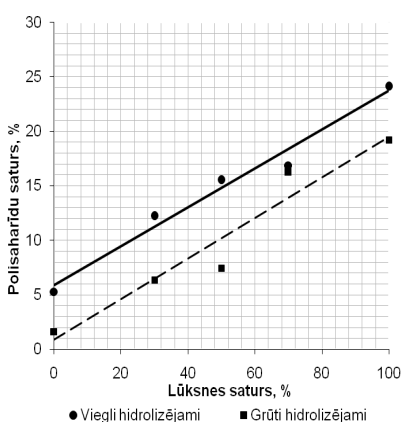
No sadegšanas siltuma datiem var novērot, ka augstākie rādītāji ir tāsij, kas izskaidrojams ar lielāku oglekļa un mazāku skābekļa elementu saturu nekā lūksnei. Bet no ķīmiskā pamatsastāva var secināt, ka rūpnieciskā BT kopumā satur 34,7% ekstraktvielu no kurām 25,7% ir betulīns, savukārt lūksnē kopā ir 9% ekstraktvielu, kuras, ja lūksni neatdalītu no tāss, samazinātu betulīna saturu ekstraktvielās gandrīz 3 reizes (betulīna saturs bērza mizas etanola ekstraktvielās - 8,4%).

BT kvalitātes kontrole

Tā kā rūpnieciskajā bērza lūksnē ir ievērojams daudzums ekstraktvielu, kas satur nevēlamus savienojumus, tad pirms ekstrakcijas ir nepieciešams lūksni atdalīt pēc iespējas rūpīgāk, nodrošinot atkārtojamus BT ekstraktvielu iznākumus ar augstu betulīna saturu. Tāpēc, lai varētu izkontrolēt lūksnes atdalīšanas pakāpi jeb BT kvalitāti pēc parauga samalšanas, bija nepieciešama jauna, efektīva analīzes metode.

Laika gaitā, veicot analīzes, saskatīja likumsakarības starp lūksnes piemaisījuma saturu tāsī un analīžu rezultātiem, nosakot viegli un grūti hidrolizējamo polisaharīdu saturu un parauga sadegšanas siltumu. Pagatavojot maltas BT un lūksnes maisījumus dažādās masu attiecībās un veicot parauga analīzi, bija izveidotas kalibrēšanas taisnes no kurām pēc analīžu rezultātiem varēja noteikt lūksnes piemaisījuma saturu paraugā (skat. 2. attēlu). Precīzāka un ātrāka izrādījās metode ar parauga sadegšanas siltuma noteikšanu. Par kvalitatīvu un pietiekami no lūksnes attīrītu tāsi var uzskatīt tādu, kurai sadegšanas siltums ir virs 32-33 MJ/kg (lūksnes saturs zem 4% no a.s. parauga masas).

Izstrādātā BT kvalitātes kontroles metode būtu arī ļoti noderīga BT ekstraktvielu ražotnēs, lai operatīvi pārbaudītu izejvielas tīrību un laicīgi novērstu iespējamās kvalitātes svārstības dēļ lūksnes paliekām materiālā.



2. att. Kalibrēšanas taisnes lūksnes satura noteikšanai tāsī pēc parauga sadegšanas siltuma un viegli, grūti hidrolizējamo polisaharīdu analīzēm

BT sagatavošana triterpenoīdu ekstrakcijai

Ņemot vērā literatūras informāciju, kā piemērotāko metodi BT un lūksnes atdalīšanai laboratorijas apstākļos izvēlējās caur 2 mm bruņu sietu izmaltas bērza mizas mērcēšanu jeb flotēšanu ūdenī [8, 9]. Flotēšanas laikā lūksnes un koksnes daļiņas pamazām samitrinās un nogrimst, bet tāss daļiņas paliek peldot. Lai noskaidrotu optimālo flotēšanas ilgumu, veica eksperimentu, kurā izveidoja vairākas suspensijas ar mizas/ūdens masu attiecību 1:5. Pēc noteikta laika uz virsmas palikušo materiālu nosmēla, izžāvēja un pēc izstrādātās tāss kvalitātes kontroles metodes noteica lūksnes piemaisījuma saturu. Eksperimenta rezultāti atspoguļoti 4. tabulā.

4. tabula

Flotētas BT iznākums un tīrība atkarībā no flotēšanas ilguma

Parametri	Flotēšanas ilgums, st.								
	0	1/4	1	3	5	12	24	48	120
Peldošā daļa – tāsis, % no masas	100	52,3	48,0	43,2	39,5	36,7	38,7	44,3	36,9
Nogrimuši daļa – lūksne, % no masas	0	44,9	48,2	56,8	57,2	59,4	58,3	55,7	63,1
Peldošās daļas siltumspēja, MJ/kg	26,2	29,4	30,8	31,3	32,2	32,4	32,3	33,5	32,5

Spriežot pēc eksperimenta rezultātiem, lai iegūtu pietiekami tīru tāsi, flotēšanas ilgumam jābūt vismaz 5 stundas (st.), kurās tāss iznākums ir 39,5% no absolūti sausas (a.s.) mizas masas.

Tā kā maltai, flotētai BT ir zems beramblīvums (noteikta tilpuma masa), veica granulēšanu ar mērķi paaugstināt tālākās ekstrakcijas tilpuma vienības ražību kā arī izejvielas transportēšanas efektivitāti. Izzāvētu tāsi ($w_{rel.} = 3\%$ no a.s. masas) granulēja laboratorijas mēroga „Amandus KAHLE” plakanās matricas granulatorā ar filjēras diametru 6 mm. Eksperimenti granulatorā parādīja, ka BT labi granulējas ar iznākumu 98% no sākotnēji ņemtās izejmateriāla masas. Vizuāli labākas un mehāniski izturīgākas granulas sanāk granulēšanas temperatūras intervālā 70-90°C.

Pirmais ekstrakcijas eksperiments ar iegūtajām tāss granulām parādīja, ka to struktūra ir pārāk blīva, jo pēc 4 st. maisīšanas heptānā vidēji 82% granulu saglabāja formu, kas ievērojami apgrūtināja ekstraktvielu difūzijas procesu no granulu tilpuma. Tādēļ bija pieņemts lēmums samazināt granulu izmēru, sadrupinot caur 2 mm bruņu sietu. Eksperimentu gaitā bija arī novērots, ka BT smalkumi kavē ekstraktvielu difūziju no ekstrakcijas zonas, tāpēc daļiņas zem 0,4 mm atdalīja un tālākiem ekstrakcijas eksperimentiem izmantoja daļiņas ar izmēru 0,4-2,0 mm, kuras veidoja 93,2% no kopējās drupināto granulu masas (skat. 5. tabulu). Atlikušos smalkumus atkārtoti izmantoja jaunu granulu iegūšanai. Kopumā tādā veidā izdevās palielināt BT beramblīvumu no 263 uz 500 kg/m³. Flotētu tāsi, tāss granulas un tāss granulu frakciju ar izmēru 0,4-2,0 mm skatīt 3. attēlā. Savukārt BT sagatavošanas blokshēmu un procesa materiālo bilanci skatīt 4. attēlā.

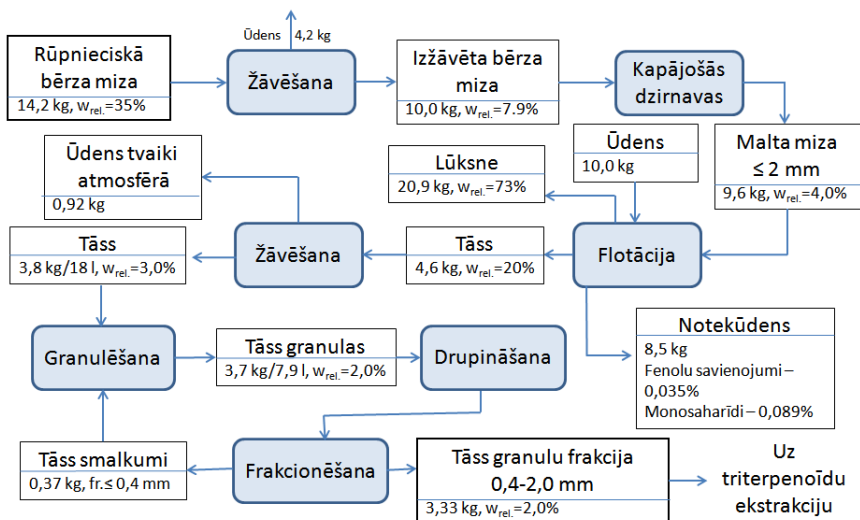
5. tabula

Sadalījums pa frakcijām pēc tāss granulu drupināšanas caur 2 mm bruņu sietu

Frakcija, mm	Sadalījums, % no a.s. kopīgās masas
> 1,00	42,1
0,80-1,00	24,1
0,63-0,80	13,8
0,40-0,63	13,2
0,20-0,40	5,9
≤ 0,20	0,9



3. att. No kreisās: flotēta tāss, tāss granulas un tāss granulu frakcija ar izmēru 0,4-2,0 mm



4. att. BT sagatavošanas blokshēma ar procesa materiālo bilanci

BT ekstrakcija Soksleta aparātā

Kad no rūpnieciskās bērza mizas bija sagatavots piemērots BT izejmateriāls, uzsāka ekstrakcijas pētījumus 200 ml Soksleta aparātā, izmantojot etanolu (EtOH). Salīdzināšanai arī izmantoja ar rokām atdalītu, svaigu Latvijas BT, kas atšķīrās pēc vecuma (15 un 60 gadi), sugas (Latvijas āra bērzs (*Betula pendula* Roth.) un purva bērzs (*Betula pubescens* Ehrh.)), parauga ņemšanas augstuma (0-60, 60-130 un 130-210 cm no saknēm). No BT paraugiem izdalītajām ekstraktvielām noteica iznākumu un to pamatsastāvu. Iegūtie rezultāti apkopoti 6. tabulā.

6. tabula

No rūpnieciskajiem un svaigiem BT paraugiem Soksleta aparātā iegūto EtOH ekstraktvielu iznākums un to pamatsastāvs

BT izcelsme	Ekstraktvielas	Betulīns	Lupeols	Pārējais
	% no a.s. tāss masas			
Rūpnieciskā BT	34,7 ± 1,0	25,7	2,2	6,8
Āra BT, 60 gadi	36,2 ± 0,9	22,3	2,2	11,7
Āra BT, 15 gadi, 0-60 cm	43,0 ± 1,1	25,6	1,9	15,5
Āra BT, 15 gadi, 60-130 cm	44,7 ± 1,3	26,2	2,0	16,5
Āra BT, 15 gadi, 130-210 cm	43,4 ± 0,8	27,1	2,1	14,2
Purva BT, 60 gadi	36,0 ± 0,6	22,9	0,8	12,3
Purva BT, 15 gadi, 0-60 cm	43,1 ± 1,2	27,7	0,6	14,8
Purva BT, 15 gadi, 60-130 cm	37,1 ± 1,5	25,7	0,6	10,8
Purva BT, 15 gadi, 130-210 cm	36,4 ± 0,2	23,3	0,5	12,6

Varēja secināt, ka salīdzinātie sugas, vecuma un parauga ņemšanas augstuma faktori abu sugu BT salīdzinoši maz ietekmēja izdalītā betulīna daudzumu. Vienīgi, paliekot kokam vecākam, nedaudz samazinās betulīna saturs mizā, kas varētu būt skaidrojams ar biežāku mizu un mazāku nepieciešamību pēc aizsardzības no ārējās iedarbības faktoriem. Taču interesanti bija tas, ka lupeols 2-4 reizes vairāk ir āra BT un līdzīgais lupeola saturs rūpnieciskās tāss ekstraktvielās norādīja uz to piederību āra bērza sugai kā arī apstiprināja literatūrā aprakstīto plašo āra bērza izmantošanu finierrūpniecībā [10]. Rūpnieciskās mizas piederība āra bērza sugai bija arī identificēta, izmantojot literatūrā aprakstīto specifisko indikatora reaģentu - 2,4-dinitrofenilhidrazīnu [11]. Rūpnieciskās BT ekstraktvielās bija gandrīz 2 reizes mazāks „pārējo” (monosaharīdi, tannīdi u.c.) daudzums, kas ļauj secināt, ka rūpniecā pirms mizošanas, mērcējot bērzu finierklučus baseinā ar karstu ūdeni, atdala arī ievērojamu daudzumu ūdenī šķīstošos piemaisījumus, tāpēc finiera ražošanas atlikumi ir piemērotāki augsta betulīna satura ekstraktvielu izdalīšanai nekā neapstrādāta tāss [12]. Šo eksperimentu gaitā arī noskaidrojās, ka optimālais ekstrakcijas laiks Soksleta aparātā ar polāro EtOH bija 11 st. ar tādu sildīšanas intensitāti, kurā aparāta sifona pārtēcēšanas biežums sastādīja 2 reizes/st.

Eksperimentējot ar laboratorijā pieejamajiem dažādas polaritātes šķīdinātājiem un tāpat kā iepriekš nosakot ekstraktvielu iznākumu un komponentu saturu, radās priekšstats par BT komponentu šķīdību un šķīdinātāju selektivitāti attiecībā uz triterpenoīdiem. Ar dažādas polaritātes šķīdinātājiem 11 st. ekstrakcijā Soksleta aparātā iegūto granulēto rūpnieciskās BT ekstraktvielu iznākums un to pamatsastāvs apkopots 7. tabulā.

No rezultātiem varēja secināt, ka, samazinoties šķīdinātāja polaritātei, samazinājās triterpenoīdu šķīdība un līdz ar to arī kopējais iznākums. Taču šķīdinātāja selektivitāte attiecībā uz triterpenoīdiem palielinās, par ko liecina līdz 10 reizēm mazāks „pārējo” piemaisījumu saturs nopolāro šķīdinātāju ekstraktvielās, kas ekstrahējot ilgāk par 11 st. maksimāli palielinās vidēji 2 reizes (ar cikloheksānu pēc 33 st. ekstrakcijas ekstraktvielu iznākums 28,4% no a.s. BT masas (skat. 5. attēlu) no kurām „pārējie” piemaisījumi bija 1,5%).

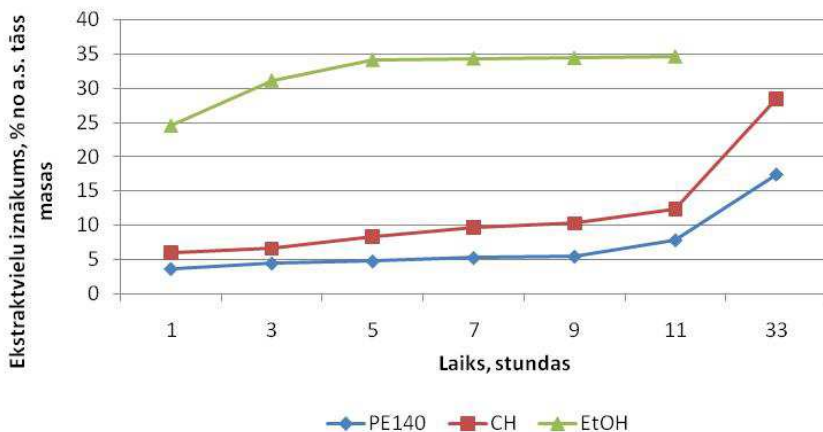
Savukārt, salīdzinot savā starpā ekstraktvielu iznākumus no rūpnieciskās BT Soksleta aparātā atkarībā no ekstrakcijas laika, izmantojot polāro EtOH un nopolāro PE140 un cikloheksānu, var redzēt, ka ekstrakcija ar nopolāriem šķīdinātājiem notiek 4-7 reizes lēnāk (skat. 5. attēlu).

Apskatot skenējošā elektronmikroskopā 100 un 1000 reižu palielinātas rūpnieciskās BT parauga (izmērs 1x1 cm) šķērsgriezuma attēlus pirms un pēc ekstrakcijas ar EtOH Soksleta aparātā, var novērot izteiktos ar ekstraktvielām pildītos dobumus, kas spriežot pēc literatūras informācijas ir „pavasara” šūnas (skat. 6. attēlu). Raksturīga BT īpatnība ir “gadskārtu” veidošana. Pavasarī fellogēns (“dzīvās” šūnas) atdala regulāras, plānsienu rindas ar diezgan platām četrstūra šūnām, kas pildītas ar smalkgraudainu pildījumu. Savukārt rudenī fellogēns veido biežsienu šūnu rindas, kas attiecībā pret stumbru radiālā virzienā ir stipri saplacinātas. Pēc 3-5 rindām šauro šūnu seko vairākas rindas ar platām šūnām, tad atkal šaurās utt. [14].

Ar dažādas polaritātes šķīdinātājiem Soksleta aparātā 11 st. ekstrakcijā iegūto rūpnieciskās BT ekstraktvielu iznākums un to pamatsastāvs

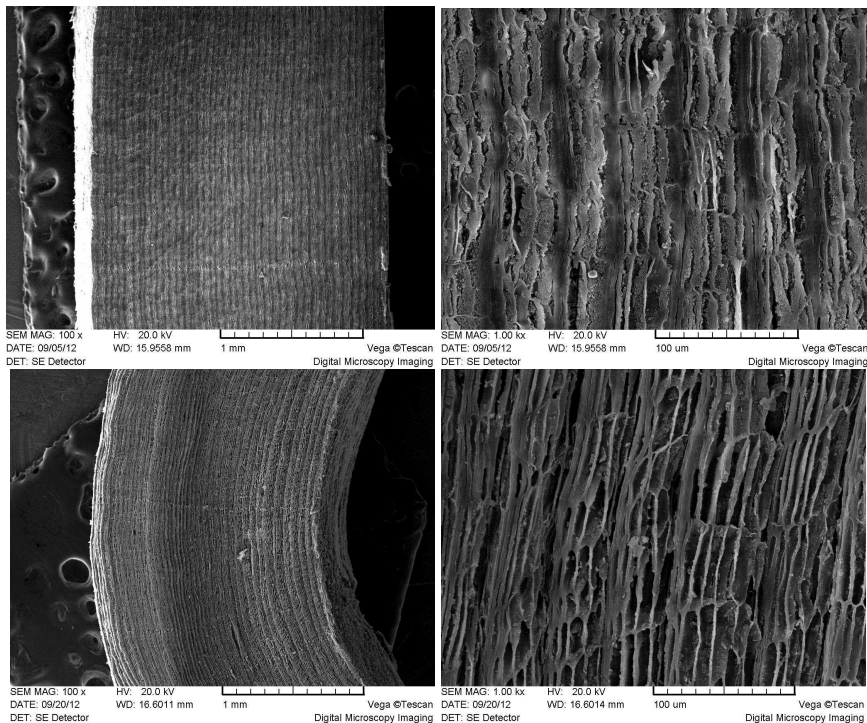
Šķīdinātājs	Ekstraktvielas	Betulīns	Lupeols	Pārējais	Relatīvā polaritāte [13]
	iznākums, % no a.s. tās masas				
n-heksāns	4,5 ± 0,4	1,5	1,8	1,2	0,009
PE140	7,8 ± 0,6	4,8	2,2	0,8	0,011*
n-heptāns	4,1 ± 0,9	1,9	1,2	1,0	0,012
Cikloheksāns	12,4 ± 0,5	10,2	1,5	0,7	0,006
Benzols	17,6 ± 0,8	11,1	2,0	4,5	0,111
Hloroforms	33,3 ± 1,4	24,3	2,5	6,5	0,259
Dihlormetāns	33,0 ± 1,0	21,3	2,2	9,5	0,309
Acetons	33,9 ± 0,9	25,0	2,0	6,9	0,355
EtOH	34,7 ± 1,0	25,7	2,2	6,8	0,654
Metanols	34,5 ± 1,2	24,3	2,4	7,8	0,762

* PE140 ir C7-C9 alkānu maisījums, piemēram, heptāna (0,012), oktāna (0,012), nonāna (0,009) šķīdums, tādēļ PE140 polaritāte norādīta kā vidējais lielums



5. att. Ar PE140, cikloheksānu (CH) un EtOH Soksleta aparātā izdalītais rūpnieciskās BT ekstraktvielu iznākums atkarībā no laika

Eksperimentējot ar rūpnieciskās BT ekstrakciju, varēja novērot vairākas Soksleta aparāta nepilnības, kas īpaši izcēlās, izmantojot nepolārus šķīdinātājus. Pamanītās problēmas un vienkārši, efektīvi to risinājumi, kas bija ņemti vērā izstrādājot un komplektējot jaunu lielākas ražības ekstrakcijas iekārtu, ir uzskaitīti 8. tabulā.



6. att. Rūpnieciskā BT parauga šķērsgriezums garenvirzienā pirms (augšā) un pēc (apakšā) ekstrakcijas ar EtOH. Attēls iegūts ar skenējošo elektronmikroskopu 100 un 1000 reižu lielā palielinājumā Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas Institutā

8. tabula

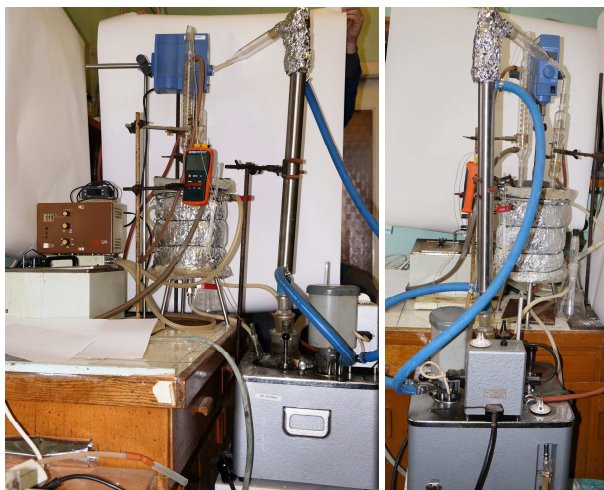
Soksleta aparāta trūkumi un to tehnoloģiskie risinājumi efektīvai triterpenoīdu izdalīšanai ar nepolāriem šķīdinātājiem

Problēma	Risinājums
Zema šķīdinātāja temperatūra Soksleta aparāta sifonā	Ekstrakciju jāveic temperatūrā, kas tuva šķīdinātāja viršanai
Lēna ekstraktvielu difūzija no ekstrakcijas patronas tilpuma	Ekstrakciju jāveic turbulentā režīmā jeb intensīvi maisot BT un šķīdinātāja suspensiju
Lēns masas apmaiņas process – ilgi jāgaida sifona pārtiecēšanas brīdi	Jānodrošina pēc iespējas lielāku svaiga šķīdinātāja pieplūdes un betulīna koncentrāta aizvadišanas ātrumu

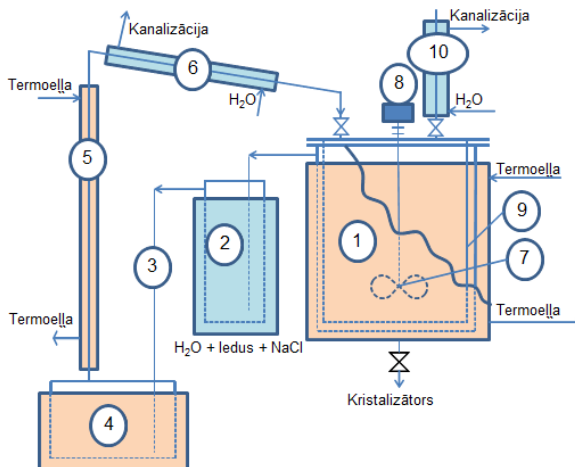
Jaunas ekstrakcijas metodes un oriģinālas intensīvās masas apmaiņas ekstrakcijas iekārtas izstrāde un izpēte

Risinot iepriekšminētos Soksleta aparāta trūkumus ar dažādiem tehniskiem uzlabojumiem un idejām, Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas Institūta tehnoloģisko pētījumu daļas vadošā pētnieka Jāņa Zandersona vadībā bija izstrādāta oriģināla laboratorijas mēroga intensīvās masas apmaiņas ekstrakcijas iekārta, kura eksperimentu gaitā bija vairākas reizes mērogota un tās gala varianta kopskatu no sāniem un no priekšas var skatīt 7. attēlā. Tomēr 5. tabulā minētie ekstrakcijas intensifikācijas paņēmieni kā sildīšana un intensīva maisīšana nav nekas jauns, tādēļ, mēģinot tehniski uzlabot ekstrakcijas procesu, pievērsu uzmanību tam, ka samazinoties ar ekstraktvielām piesātināta nepolāra šķīdinātāja temperatūrai, strauji lielā daudzumā sāka kristalizēties triterpenoīdi. Tā radās ideja koncentrēta ekstraktvielu šķīduma plūsmas ceļā ievietot dzesējamu trauku, ko nodēvēja par starpkristalizatoru. Tādā veidā, manuprāt, varēja ievērojami paātrināt triterpenoīdu izdalīšanas procesu, kam parasti bija nepieciešams ievērojams laiks un darbs, kamēr ekstraktvielas izgulsnējās pēc ekstrakta atdzesēšanas vai ietvaicēšanas. Jaunās ekstrakcijas pilotiekārtas un tajā iekļautās starpkristalizācijas metodes tehnoloģiskā risinājuma principiālo shēmu skatīt 8. attēlā.

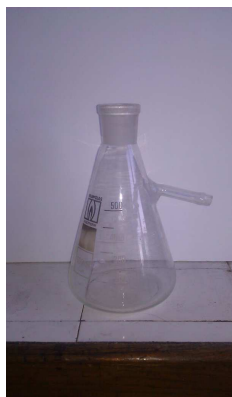
Pilotiekārta pamatā sastāvēja no 3 galvenajiem posmiem – 1) pēc rasējumiem izgatavotā nerūsējošā tērauda ekstrakcijas reaktora ar ģeometrisko tilpumu 3,49 litri (lietderīgais tilpums 2,65 litri); 2) stikla iztvaicētāja ar tilpumu 3,5 litri; 3) StKr., kas sastāvēja no 0,5 litru Erlenmeijera koniskajai kolbai piekausētas noteces caurules un tajā ievietotas speciālas stikla cauruļu sistēmas, kura pēc pasūtījuma bija izgatavota pie LV Koksnes Ķīmijas Institūta stikla kausēšanas speciālista (skat. 9. attēlu). Ekstrakcijas laikā StKr. dzesēja ūdens, nātrija hlorīda un ledus maisījumā.



7. att. Oriģinālās intensīvās masas apmaiņas ekstrakcijas pilotiekārtas kopskats no sāniem un no priekšas



8. att. Intensīvās masas apmaiņas ekstrakcijas pilotiekārtas principiālā shēma: 1) ekstraktors ar apsildes apvalku; 2) StKr. ar dzesējošo apvalku; 3) StKr. atsālņa novads; 4) iztvaicētājs; 5) šķīdinātāja tvaika vads ar apsildes apvalku; 6) dzesinātājs; 7) propellera maisītājs; 8) maisītāja elektromotors; 9) ekstraktora filtrgrozs; 10) atceses dzesinātājs



9. att. Intensīvās masas apmaiņas ekstrakcijas pilotiekārtas 0,5 litru StKr. ar stikla cauruļu sistēmu un otra StKr. kolba nomaiņai ekstrakcijas procesā

Bieži vien dēļ lielā akumulēto kristālu daudzuma starpkristalizācijas procesā bija problēmas ar šķīduma plūsmu un kristālu zudumiem no StKr., tāpēc bija nolemts izveidot otru tādu pašu StKr. kolbu nomaiņai. Kad pirmais StKr. jau bija pilns ar kristāliem, to operatīvi nomainīja ar otru ekstrakcijas procesa gaitā un filtrēja nogulsnēs izkritušos kristālus, bet atdalīto šķīdinātāju atgriezta ciklā caur iekārtai pievienoto rezerves StKr.

Ekspperimentus jaunajā ekstrakcijas iekārtā uzsāka, piemeklējot efektīvākos šķīdinātājus starpkristalizācijas metodei (skat. 9. tabulu).

9. tabula

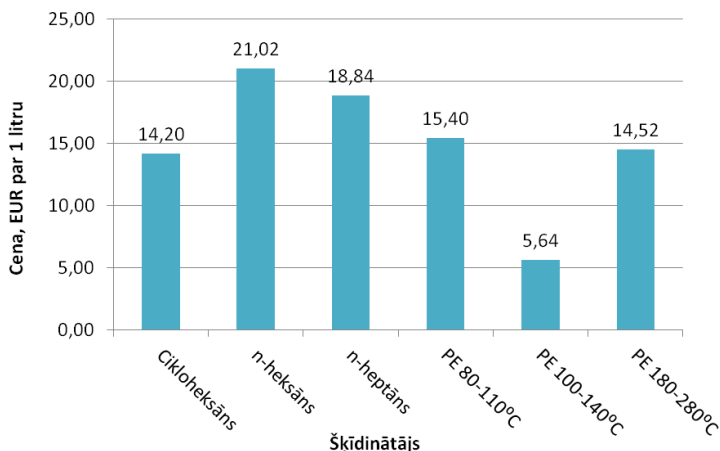
Rūpnieciskās tāss* ekstraktvielu iznākumi intensīvās masas apmaiņas ekstrakcijas iekārtā (IMAEI) un tai pievienotajā StKr., salīdzinot ar Soksleta aparātu atkarībā no šķīdinātāja un ekstrakcijas laika

Šķīdinātājs	Viršanas temp., °C	Ekstraktvielu iznākums, % no a.s. tāss masas						Vidējā StKr. efektivitāte, % no kopējo ekstraktvielu masas
		IMAEI				Sokseta aparāts 11 st.		
		1,5 st.		3 st.				
		StKr.	Kopā	StKr.	Kopā			
Acetons	56,5	-	26,3	-	32,8	33,9	-	
EtOH	78,4	-	27,3	-	33,3	34,7	-	
n-heksāns	68,7	0,3	3,1	0,9	6,9	4,5	10-13	
Cikloheksāns	80,7	1,6	6,7	6,1	13,2	8,3	24-46	
n-heptāns	98,4	1,0	2,8	1,6	6,5	4,1	25-36	
Petrolēteris	80-110	0,6	2,1	1,8	5,2	3,8	29-35	
Petrolēteris	100-140	2,2	4,6	6,2	10,6	7,8	48-59	

*Flotētas, granulētas BT frakcija ar izmēru 0,4-2,0 mm, $w_{rel} = 3,0\%$

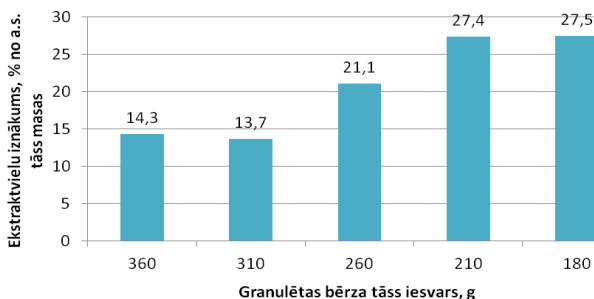
Pirmie intensīvās ekstrakcijas izmēģinājumi uzrādīja labus rezultātus - ar nepolāriem šķīdinātājiem ekstrakcijas intensitāte, salīdzinot ar Soksleta aparātu, uzlabojās vidēji 4-5 reizes. Kā labākie šķīdinātāji ar augstāko vidējo StKr. efektivitāti izcēlās cikloheksāns un petrolētera frakcija ar viršanas temperatūras diapazonu 100-140°C. Ekstrakcijas procesa laikā ar cikloheksānu nodalīja līdz 46%, bet ar PE140 līdz pat 59% no kopējā izdalītā ekstraktvielu daudzuma. Pie tam betulīna saturs StKr. cikloheksāna ekstraktvielās sasniedza 90,9% un PE140 - 91,6%, kas norādīja uz to augsto tīrību. Ekstrakcijā ar polāriem šķīdinātājiem (EtOH un acetons), StKr. bija neefektīvs, jo triterpenoīdu šķīdība tajos pat pie zemām temperatūrām saglabājas augsta. Kopumā nepolārie šķīdinātāji ir piemērotāki augsta betulīna satura ekstraktvielu izdalīšanai dēļ augstas selektivitātes, maziem betulīna zudumiem atsālnī, jo neatšķaidās ar izejmateriāla mitrumu, kā arī veido betulīna kristālus ar tehnoloģiskajiem un ķīmiskajiem procesiem izdevīgu uzbūvi un īpašībām [9].

Izpētot „Across” elektroniskajā katalogā mazumtirdzniecības cenu ekstrakcijās izmantotajiem un citiem šķīdinātājiem, varēja secināt, ka PE140 ir lētākais (skat. 10. attēlu). Izstrādājot ekonomiski izdevīgu ekstrakcijas paņēmieni, bija jāņem vērā nozīmīgo šķīdinātāja cenas faktoru, tāpēc bija nolemts tālākajiem starpkristalizācijas un citiem pētījumiem pilotiekārtā izmantot tikai PE140.



10. att. „Across” elektroniskajā katalogā esošo šķīdinātāju mazumtirdzniecības cenas par 1 litru (cena aprēķināta no cenas par 25 litriem šķīdinātāja (informācija iegūta 02.04.2015))

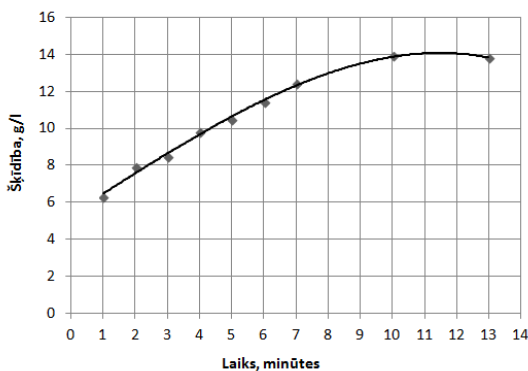
Ekstrakcijas procesa eksperimentus uzsāka ar optimālās šķīdinātāja – tāss masas attiecības meklējumiem, kur variēja ar ekstrakcijai ņemtā parauga iesvaru pilotiekārtas reaktorā, lai 7 st. ekstrakcijas procesā varētu izdalīt maksimālo ekstraktvielu daudzumu. Eksperimentu rezultāti apkopoti 11. attēlā.



11. att. Ekstraktvielu iznākumi pēc 7 st. ekstrakcijas atkarībā no izmantotā BT granulu iesvara

Spriežot pēc rezultātiem, sākot ar 210 g tāss iesvara, 7 st. ekstrakcijā varēja panākt gandrīz visu tāsī esošo triterpenoīdu izdalīšanu. 210 g rūpnieciskās BT (frakcija 0,4-2,0 mm, $w_{rel.} \sim 3\%$) pie vidējā beramblīvuma 500 g/l aizņem $\sim 0,41$ litru tilpumu, kas ir vidēji 15,5% no ekstraktora groza tilpuma (2,65 litri). Pēc veiktajiem aprēķiniem var secināt, ka optimāla BT granulu un PE140 (blīvums - 740 kg/m³) vidējā masu attiecība ekstraktorā ir 1:8.

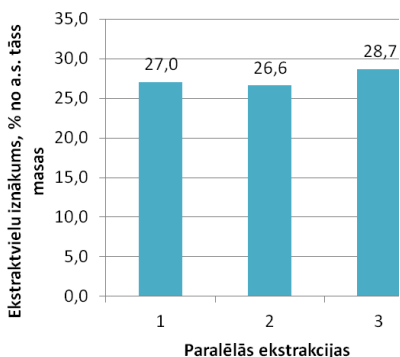
Nākamo pētīja ekstraktvielu šķīdību un šķīduma piesātināšanās laiku PE140.



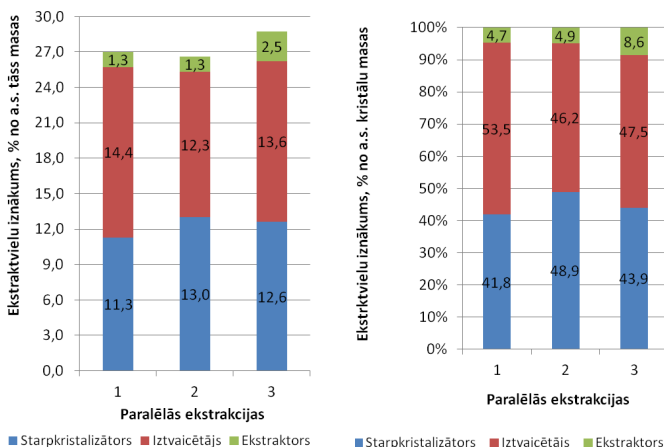
12. att. BT ekstraktvielu šķīdība PE140 viršanas temperatūrā atkarībā no laika

Spriežot pēc eksperimenta rezultātiem, ekstraktvielu koncentrācija PE140 viršanas temperatūrā jau pēc 1 ekstrakcijas minūtes ir 6,3 g/l, kas saistīts ar ārējo difūziju no BT granulu daļiņu virsmas un sekojošais koncentrācijas pieaugums ir vidēji 8 reizes lēnāks, kas savukārt saistīts ar iekšējo difūziju no daļiņu tilpuma, kamēr jau pēc 10 minūtēm ir sasniegta līdzsvara koncentrācija jeb piesātinājums - 13,9 g/l (skat. 12. attēlu). Piesātināto šķīdumu atdzesējot līdz istabas temperatūrai (20°C), izgulsnējās 81,5% no kopējā šķīdumā esošā ekstraktvielu daudzuma, taču atslālnī atlikušo ekstraktvielu koncentrācija istabas temperatūrā bija 2,7 g/l.

Kā galvenais intensīvās ekstrakcijas pilotiekārtu raksturojošais rādītājs optimālos ekstrakcijas apstākļos, manuprāt, bija ekstraktvielu iznākums un to pamatsastāvs no 3 pilotiekārtas pamata posmiem - StKr., iztvaicētāja un ekstraktora. Izmantojot 210 g ($w_{rel.} = 3\%$) rūpnieciskās BT un PE140, pie svaiga šķīdinātāja plūsmas intensitātes 2 litri/st., 7 st. ekstrakcijā, 3 atkārtojumos no atsevišķiem iekārtas posmiem ieguva ekstraktvielu 3 kristālu frakcijas. No StKr. kristālus izdalīja ekstrakcijas procesa laikā, taču no iztvaicētāja un ekstraktora pēc ekstrakcijas.

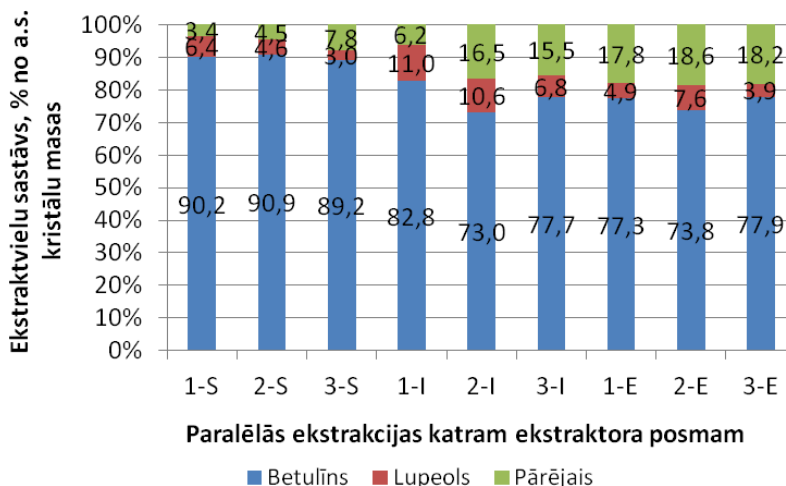


13. att. Kopējais iegūto ekstraktvielu daudzums 3 paralēlās ekstrakcijās pilotiekārtā

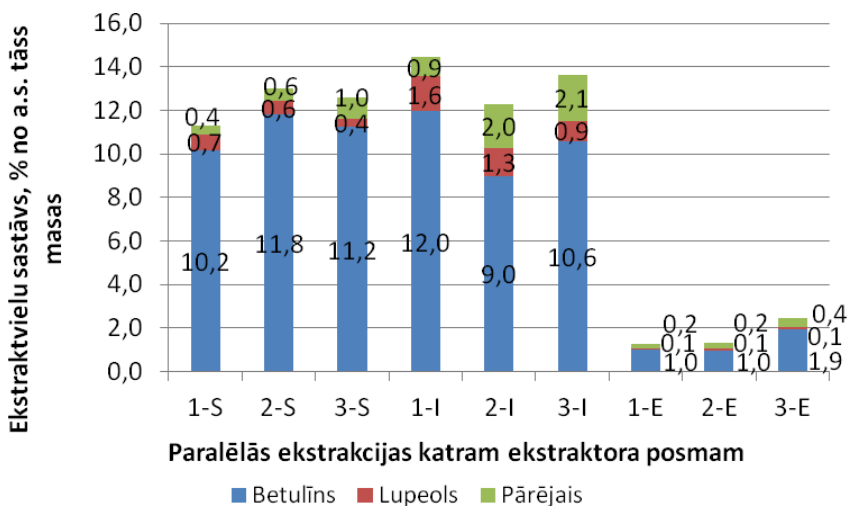


14. att. No dažādiem galvenajiem pilotiekārtas posmiem izdalīto ekstraktvielu daudzums 3 paralēlās ekstrakcijās

Kopumā pilotiekārtā vidēji ieguva $27,4 \pm 1,1\%$ ekstraktvielu, rēķinot no a.s. tās masas jeb $56,3 \pm 2,3$ g ekstraktvielu (skat. 13. attēlu). Savukārt, atsevišķi izpētot ekstraktvielu iznākumu no katra ekstraktora posma, izrādījās, ka ar StKr. ir izdevies vidēji nodalīt $44,9 \pm 3,6\%$ no kopējās a.s. ekstraktvielu masas; iztvaicētājā nonāk $49,1 \pm 3,9\%$, bet ekstraktorā procesa beigās paliek neliels daudzums ekstraktvielu, kas sastāda $6,1 \pm 2,2\%$ (skat. 14. attēlu).



15. att. No dažādiem pilotiekārtas posmiem (StKr. – S, iztvaicētājs – I un ekstraktors – E) 3 paralēlās ekstrakcijās izdalīto ekstraktvielu pamatsastāvs

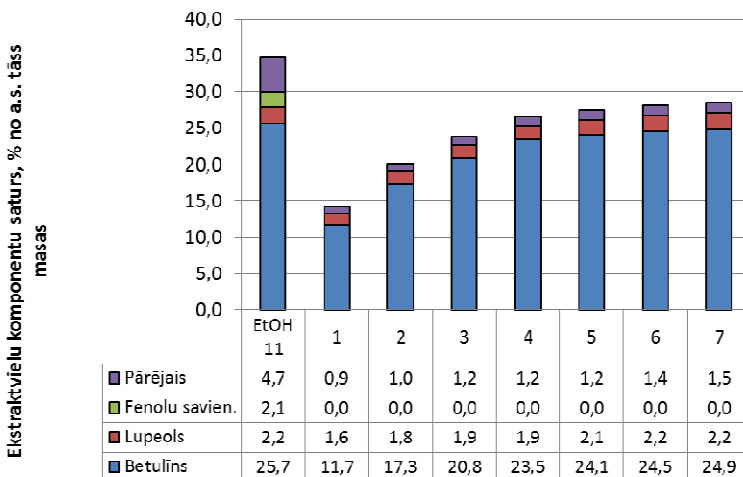


16. att. No dažādiem pilotiekārtas posmiem (StKr. – S, iztvaicētājs – I un ekstraktors – E) 3 paralēlās ekstrakcijās izdalīto ekstraktvielu pamatsastāvs

StKr. nodalīja kristālus ar $90,1 \pm 0,9\%$ betulīna un $4,7 \pm 1,7\%$ lupeola saturu. Iztvaicētājā uzkrājās kristāli, kuri pēc ekstrakta ietvaicēšanas sastāvēja no $77,8 \pm 4,9\%$ betulīna un $9,5 \pm 2,3\%$ lupeola. Savukārt ekstraktorā palika ekstraktvielu šķīdums, kurš saturēja kristālus ar $76,3 \pm 2,2\%$ betulīna un $5,5 \pm 1,9\%$ lupeola (skat. 15 un 16. attēlu).

Kopumā 7 st. ekstrakcijas procesā StKr. bija nepieciešams nomainīt tikai pirmās 3 st., jo ar šīm kristālu porcijām izolēja lielāko daļu jeb 80% no kopējām 7 st. StKr. izdalītajām ekstraktvielām. Ja kopīgais ekstraktvielu daudzums StKr. bija vidēji 13,0% no a.s. tāss masas, tad pirmajā stundā izekstraģēja 2,7%, otrajā – 4,4%, trešajā – 3,3%, taču nākamajās 4 st. kopā tikai 2,7% ekstraktvielu.

Lai papildinātu jau esošos rezultātus un detalizētāk sekotu līdzi ekstraktvielu komponentu izmaiņām BT ekstrakcijas procesa laikā izmantoja speciāli konstruētu paraugu ņemšanas metodi. Daļēji ekstraģētas tāss paraugus kopā ar karstu šķīdinātāju no pilotiekārtas ekstraktora ik pēc 1 st. izsūca ar vakuumsūkni caur ekstraktoram pievienoto dzesinātāju. Tālāk izžāvētos tāss spraukus ekstraģēja Soksleta aparātā ar EtOH 11 st. Pēc ekstraktvielu atlikuma iznākuma un to pamatsastāva, salīdzinot ar neapstrādātu tāsi (kontrolē), rēķināja kā mainās laikā izekstraģēto ekstraktvielu komponentu saturs ekstrakcijas procesā. Iegūtie rezultāti atspoguļoti 17. attēlā.



Ekstrakcijas laiks, st.

17. att. Ar PE140 izekstraģēto ekstraktvielu komponentu iznākuma izmaiņas ekstrakcijas laikā, salīdzinot ar EtOH (EtOH 11) ekstraktvielu pamatsastāvu neapstrādātai BT

Spriežot pēc rezultātiem, pietiek ar 4 st. ekstrakciju, lai no ekstraktorā esošās tāss izdalītu gandrīz visus triterpenoīdus.

Betulīna attīrīšanas mēģinājumi un tā ražošanas iespējas Latvijā

Tā kā pētījuma mērķis bija augstas tīrības betulīna iegūšana, tad, aprobežojoties tikai ar iepriekšminēto ekstrakciju pilotiekārtā, mērķis būtu sasniegts daļēji, jo iztvaicētājā 7 st. ekstrakcijas laikā akumulējās 49% no kopējo izdalīto ekstraktvielu daudzuma ar tikai 78% betulīna saturu. Tāpēc ar iztvaicētāja kristāliem mēģināja veikt klasiskas, vienkāršas attīrīšanas operācijas. Sākumā kristālus nofiltrēja no atsālņa un skaloja ar nelielu daudzumu tīra PE140, tādā veidā betulīna saturu paaugstinot līdz 86,1%. Savukārt ietvaicējot atdalīto atsālni, iegūst kristālus ar vidēji 30-40% lupeola saturu, kurus nodēvēja par „lupeola koncentrātu” un izmantoja individuāla lupeola izdalīšanai.

Tā kā nofiltrētie iztvaicētāja betulīna kristāli saturēja 10,6% lupeola, tos bija nolemts pārkristalizēt PE140 ar mērķi vienlaicīgi attīrīt betulīnu un iegūt papildus lupeola koncentrātu. Tādā veidā izdevās paaugstināt betulīna tīrību līdz 94,3%. Pēc tam iegūtos kristālus, ar mērķi iegūt analītiskas tīrības betulīnu, papildus pārkristalizēja ar literatūrā ieteikto izopropanolu [9]. Sadarbībā ar Organiskās Sintēzes Institūta kolēģiem, izmantojot 3 dažādas instrumentālās metodes, pēc attīrīšanas iegūtajiem kristāliem, noteica betulīna saturu, kuros tā tīrība variēja no 96,6 līdz pat 102,0% (HPLC – 96,6%, GC/MS – 98,5%, ¹H KMR – 102,0%). Kā

betulīna (kataloga nr. B9757) analītisko standartvielu izmantoja $\geq 98\%$ tīrības produktu, kas iegādāts no „Sigma Aldrich” izplatītāja.

Latvijā ir ļoti liels potenciāls bērza mizas pārstrādē, jo, spriežot pēc Latvijas zemkopības ministrijas mājas lapā publicētiem 2014. gada datiem, bērza saplākšņa eksports sastādīja 240 000 m³. Lai to saražotu radās tik liels mizas atlikumu daudzums no kura vidēji varētu iegūt 2152 t betulīna un 215 t lupeola [15].

Ņemot vērā augstās bērza mizas pārstrādes perspektīvu Latvijā, izstrādāto intensīvās masas apmaiņas ekstrakcijas pilotiekārtas darbības principu un iegūto eksperimentālo pieredzi, ir izstrādāts tehnoloģiskais priekšlikums betulīna un lupeola rūpnieciskai ražošanai, izmantojot 1 m³ reaktoru, kurā vienā piegājienā varētu pārstrādāt vidēji 90 kg a.s. drupinātu tāss granulu. Tehnoloģiskā priekšlikuma principiālā shēma un ražošanas procesa apraksts pieejams promocijas darbā.

Eksperimentāli meklējot betulīna un citu bērza mizas pārstrādes atlikumu racionālus izmantošanas variantus varēja secināt, ka:

- betulīns vienlaicīgi var kalpot kā ekoloģiska emulgatora, antioksidanta un konservanta funkcionālā piedeva kosmētiskajos krēmos;
- lupeola koncentrātu var izmantot individuāla lupeola izdalīšanai ar kolonnu hromatogrāfiju (pētījums veikts sadarbībā ar Organiskās Sintēzes Institutu);
- betulīnu un lupeolu var izmantot betulīnskābes un hibrīdsavienojumu sintēzēm (pētījums veikts sadarbībā ar Organiskās Sintēzes Institutu);
- ar PE140 izekstraģētu tāsi var izmantot (papildus ekstraģē ar EtOH) antioksidantu izdalīšanai (pētījums veikts sadarbībā ar Materiālzinātnes un Lietišķās Ķīmijas fakultāti), kā arī var pielietot suberīnskābju ražošanai ar augstu organiskajai sintēzei interesantās 9,10-epoksi-18-hidroksidodekānskābes saturu (42-46% no skābju masas) vai, esterificējot ar trietanolamīnu, pagatavot polioli, no kuriem var iegūt cieto putupoliuretānu ar labiem slēgto poru un mehānisko īpašību rādītājiem;
- izekstraģētu tāsi var izmantot arī kā ekoloģisku koksnes skaidu saistvielu, kas, presējot pie 160-200°C, veido cietu, hidrofobu masu ar labām mehāniskām īpašībām;
- dēļ augstā ksilozes satura lūksni var izmantot kā perspektīvu izejvielu „platformas ķīmikalijas” jeb furfurola ražošanā, izmantojot katalītisko hidrotermisko priekšapstrādi, kā arī sašķidrinātā veidā (izmantojot polietilēnglikolu, glicerīnu un sērskābi) kā izejvielu poliola pagatavošanai, kuru var izmantot cieto putupoliuretānu ražošanā;
- betulīna ražošanas atlikums – tāss spraukumi ir labs kurināmais (siltumspēja – 27,2-28,9 MJ/kg), kas pēc siltumspējas ievērojami pārspēj bērza koksni (siltumspēja – 19,3-19,7 MJ/kg).

SECINĀJUMI

- 1) Lūksnes piemaisījuma noteikšana BT pēc parauga sadegšanas siltuma ir jauna un operatīva kvalitātes kontroles metode, kurā par kvalitatīvu, pietiekami no lūksnes attīrītu tāsi (lūksnes saturs zem 4%), var uzskatīt tādu, kurai sadegšanas siltums ir virs 32-33 MJ/kg;
- 2) Lai iegūtu pietiekami tīru BT, maltas (≤ 2 mm) bērza mizas flotēšanas ilgums ūdenī ir vismaz 5 st., kurās BT iznākums ir 39,5% no a.s. mizas masas;
- 3) Ekstrakcijas pētījumiem piemērotākā ir drupinātu tāss granulū frakcija ar daļiņu izmēru 0,4-2,0 mm, kuras iznākums pēc drupinātu granulū frakcionēšanas sastādīja 93,2%, kā arī beramblīvums bija gandrīz 2 reizes lielāks (500 kg/m^3) nekā negranulētai tāsij (263 kg/m^3);
- 4) Optimālais BT granulū frakcijas (0,4-2,0 mm) ekstrakcijas laiks Soksleta aparātā, izmantojot polārus šķīdinātājus, bija 11 st., pie tādās šķīdinātāja sildīšanas intensitātes, kurā Soksleta aparāta sifona pārtēcēšanas biežums sastādīja 2 reizes/st.;
- 5) Salīdzinātie sugas, vecuma un parauga ņemšanas augstuma faktori āra un purva BT paraugiem maz ietekmēja izdalītā betulīna daudzumu, taču lupeola saturs āra BT bija 2-4 reizes lielāks nekā purva BT, kas tāpat kā specifiskais indikators reaģents (2,4-dinitrofenilhidrazīns), norādīja uz rūpnieciskās bērza mizas piederību āra bērza sugai;
- 6) Samazinoties šķīdinātāja polaritātei, samazinās triterpenoīdu šķīdība un līdz ar to arī kopējais ekstraktvielu iznākums pie 11 st. ekstrakcijas laika, taču šķīdinātāja selektivitāte attiecībā uz triterpenoīdiem palielinās, par ko liecina līdz 5 reizēm mazāks „pārējo” piemaisījumu daudzums nepolāro šķīdinātāju ekstraktvielās;
- 7) Ar nepolāriem šķīdinātājiem jaunajā intensīvās masas apmaiņas ekstrakcijas iekārtā ekstrakcijas intensitāte, salīdzinot ar ekstrakciju Soksleta aparātā, uzlabojās 4-5 reizes;
- 8) Kā efektīvākie šķīdinātāji izmantojot StKr. izcēlās cikloheksāns (nodalīts līdz 46% no kopējās ekstraktvielu masas) un PE140 (nodalīts līdz 59% no kopējās ekstraktvielu masas);
- 9) PE140 bija piemērotākais šķīdinātājs starpkristalizācijas metodes izpētei intensīvās ekstrakcijas pilotiekārtā dēļ salīdzinoši zemās cenas (5,64 EUR/litrā) mazumtirdzniecībā, augstas selektivitātes un starpkristalizācijai izdevīgām, augstām triterpenoīdu šķīdības izmaiņām kopā ar temperatūru;
- 10) Optimāla granulētas BT frakcijas (0,4-2,0 mm) un PE140 masu attiecība ekstrakcijas procesa pētījumiem jaunajā pilotiekārtā ir 1:8;
- 11) Ekstraktvielu koncentrācija PE140 viršanas temperatūrā (104°C) jau pēc 1 ekstrakcijas minūtes ir 6,3 g/l, bet pēc 10 minūtēm tiek sasniegta līdzsvara koncentrācija - 13,9 g/l;

- 12) Patentētajā pilotiekārtā 7 st. ekstrakcijas procesā optimālā svaiga PE140 plūsmā (2 litri/st.) var iegūt 27,4% ekstraktvielu, kuras satur gandrīz visu tāsī esošo betulīnu (22,9%) un lupeolu (2,0%).
- 13) Ar pilotiekārtas StKr. nodalīja 44,9% (betulīns - 90,1%) - no kopējās ekstraktvielu masas, iztvaicētajā nonāca 49,1% (betulīns – 77,8%), bet ekstraktorā procesa beigās palika 6,1% (betulīns – 76,3%) ekstraktvielu;
- 14) Intensīvās ekstrakcijas pilotiekārtā optimālos apstākļos pietiek ar 4 st. ekstrakciju, lai izdalītu no ekstraktorā esošās tāss gandrīz visus triterpenoīdus;
- 15) Pēc ekstrakcijas no pilotiekārtas iztvaicēja ar filtrēšanu atdalītos betulīna kristālus ar paaugstinātu lupeola saturu (10,6%), var izmantot pārkristalizācijai PE140, lai attīrītu betulīnu (no 86,1% uz 94,3%) un iegūtu lupeola koncentrātu (~30-40%).
- 16) Veicot PE140 pārkristalizēto betulīna kristālu papildus pārkristalizāciju izopropanolā, var iegūt analītiski tīru betulīnu (96,6-102,0%);
- 17) Ekstrakcijas eksperimentos iegūto betulīnu var izmantot kā funkcionālo piedevu kosmētiskajos krēmos un organiskajā sintēzē; lupeola koncentrātu – individuāla lupeola izdalīšanai; izekstraģētās tāss spraukumus – putupoliuretāna izejvielas (poliolu) pagatavošanai, suberīnskābju iegūšanai ar augstu 9,10-epoksi-18-hidroksidodekānskābes saturu un kā izejvielu koksnes skaidu saistvielas pagatavošanai; lūksni kā perspektīvu izejvielu furfurola („platformas ķīmikālija”) iegūšanai.

LITERATŪRA

1. Кислицын, А.Н. Эстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение // *Химия древесины*. - 1994, vol. 3, 3–28 с.
2. Krasutsky, P. Birch bark research and development // *Nat. Prod. Rep.* - 2006, vol. 23(6), 919–942 p.
3. Moses, T., Pollier, J., Thevelein, J.M., Goossens, A. Tansley Review Bioengineering of plant (tri)terpenoids: from metabolic engineering of plants to synthetic biology in vivo and in vitro // *New Phytol.* - 2013, vol. 200(1), 27–43 p.
4. Internets. Emisiju tirdzniecības starptautiskais konteksts, *Vides aizsardzības departaments*. Pieejams: www.varam.gov.lv/files/text/Lemis_tirdz.pdf.
5. Dayan, N., Kromidas, L., *Formulating, packaging, and marketing of natural cosmetic products*. New Jersey: WILEY & Co, 2011, 427 p.
6. Scheffler, A. Emulsion containing a plant extract, method for producing said emulsion and for obtaining said plant extract // United States patent 7482383 B2 (27.01.2009).
7. Ebeling, S., Naumann, K., Pollok, S., Wardecki, T., Vidal-Y-Sy, S., Nascimento, J.M., Boerries, M., Schmidt, G., Brandner, J.M., Merfort, I. From a traditional medicinal plant to a rational drug: understanding the clinically proven wound healing efficacy of birch bark extract // *PLoS One*. - 2014, vol. 9(1) 1–18 p.
8. Sarek, J., Mecholupy, H., Svoboda, M., Hajdich, M., Beroun, M. Method of preparation and isolation of betulin diacetate from birch bark from paper mills and its optical processing to betulin // United States patent 8093413 B2 (10.01.2012).
9. Eckerman, C., Ekman, R. Comparison of solvents for extraction and crystallisation of betulinol from birch bark waste // *Pap. ja puu*. - 1985, vol. 63(3) 100–106 p.
10. Liepiņš, K., Daugaviete, M., Zālītis, P. *Bērza plantācijas lauksaimniecības zemēs*. Rīga: Latvijas Valsts mežzinātnes institūts "Silava", 2013, 93 lpp.
11. Lundgren, L.N., Pan, H., Theander, O., Eriksson, H., Johansson, M., Svenningsson, U. Development of a new chemical method for distinguishing between *Betula pendula* and *Betula pubescens* in Sweden // *Can. J. For. Res.* - 1995, vol. 25, 1097–1102 p.
12. Internets. Saplākšņa ražošanas process. Pieejams: www.izgatavopats.lv/lv/koksnes-platnu-materiali/saplaksnis.
13. Reichardt, C. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 3rd ed. Weinheim: WILEY & Co, 2003, 629 p.
14. Комаров, В.Л. *Практический курс анатомии растений*, 8th ed. Москва: АН СССР, 1941, 311 с.
15. Internets. Meža nozares produkcijas eksports 2014. gadā, *Latvijas Zemkopības Ministrija*. Pieejams: www.zm.gov.lv/mezi/statiskas-lapas/nozares-informacija/areja-tirdznieciba?nid=1085#jump.