

Ispitivanje kinetike ekstrakcije minerala iz belog ivanjskog cveća (*Galium mollugo* L.) primenom veštačke neuronske mreže

Petar S. Milić¹, Danijela M. Bekrić², Slavica M. Milić³, Katarina M. Rajković¹

¹Visoka hemijsko-tehnološka škola strukovnih studija, Kruševac, Srbija

²D.O.O. Alfa lab, Aleksandrovac, Srbija

³Apoteka "Sveti Nikola", Leskovac, Srbija

Izvod

U radu je ispitivan mineralni sastav ekstrakata ivanjskog cveća (*Galium mollugo* L.), dobijenih maceracijom, ekstrakcijom pod refluksom (ekstrakcija na temperaturi ključanja rastvarača) i ultrazvučnom ekstrakcijom, primenom atomske apsorpcione spektrometrije. Glavni ciljevi rada bili su da se oceni rad veštačke neuronske mreže (VNM) odabrane topologije, odrede parametri kinetičkog modela nestacionarne difuzije minerala kroz biljne čestice i definiše zavisnost prinosa minerala od vremena ekstrakcije i prinosa ukupnog ekstrakta (rezinoida). Rezultati VNM pokazuju pozitivnu korelaciju u odnosu na eksperimentalne vrednosti, tako da se mogu koristiti za ispitivanje kinetike ekstrakcije minerala iz ivanjskog cveća (*G. mollugo*), nezavisno od tehnike ekstrakcije. Zavisnost prinosa minerala (K, Ca i Mg) od vremena ekstrakcije i prinosa resinoida ima oblik polinomne jednačine prvog reda po obe promenljive.

Ključne reči: ekstrakcija; *Galium mollugo*; ivanjsko cveće; kinetika; minerali; veštačke neuronske mreže.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

*Ivanjsko cveće (*Galium*) jeste višegodišnja zeljasta biljka iz porodice Rubiaceae. U narodnoj medicini koristi se gornji deo procvetale biljke, i to kao: diuretik, slab sedativ, spazmolitik u slučaju kamena u bubregu, kao i za lečenje kožnih i reumatskih oboljenja. Ivanjsko cveće sa žutim cvetovima (*Galium verum*) ispitano je hemijski i farmakološki, dok o drugoj vrsti ivanjskog cveća sa belim cvetovima (*Galium mollugo*) ima malo podataka. U žutom ivanjskom cveću (*G. verum*) dokazano je prisustvo etarskog ulja [1], fenola [2], flavonoida [2,3], različitih vrsta antrahinona [4,5], kao i njegovo antioksidativno svojstvo [2]. U belom ivanjskom cveću (*G. mollugo*) dokazano je prisustvo flavonoida, čiji prinos je tri puta manji nego kod žutog ivanjskog cveća (*G. Verum*) [3].

U literaturi nema radova o sadržaju mineralnih materija u ivanjskom cveću, iako se one ubrajaju u farmakološke aktivne supstance. O mineralnim materijama u drugom biljnom materijalu, takođe, ima malo literaturnih podataka. Tako, na primer, poznato je da se minerali Mg, Mn i Zn nalaze u cimetu, peršunu i crnom čaju [6], dok se minerali Ca, Mg i K nalaze u limunu [7]. Slabo poznavanje mineralnog sastava ekstrakata biljaka se teško može objasniti, pošto bi oni mogli da se koristi za prevenciju poremećaja u količini, sastavu i odnosima elektrolita u ljudskom organizmu kod različitih bolesti [8].

*Prepiska: K. Rajković, Visoka hemijsko-tehnološka škola strukovnih studija, Kosančićeva 36, 37000 Kruševac, Srbija.

E-pošta: katar1970@yahoo.com

Rad primljen: 25. januar, 2011

Rad prihvaćen: 21. februar, 2011

NAUČNI RAD

UDK 66.061.3:582.936.1:004.032.26

Hem. Ind. 65 (3) 313–321 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND110125013M

Za dobijanje ekstrakta biljaka koriste se različite vrste ekstrakcija, a tradicionalne ekstrakcije (maceracija i Sokslet ekstrakcija) sve više se zamenjuju savremenim, kao što je ultrazvučna ekstrakcija [9]. Kod ultrazvučne ekstrakcije, koja je u stvari modifikovana maceracija, ekstrakcija ekstraktivnih materija je poboljšana upotrebom ultrazvuka. Ispitivanjem uticaja ultrazvuka na ekstrakciju bioaktivnih materija iz biljnog materijala, pokazan je pozitivan efekat koji se pripisuje kavitacionim događajima koji utiču na razaranje ćelijskog zida, hidrataciju biljnog materijala, smanjenje veličine biljnih čestica i ubrzanje prenosa mase ekstraktivnih supstanci [10,11]. Pozitivan uticaj ultrazvuka dokazan je kod ekstrakcije farmakološki aktivnih materija [12–14] i polisaharida [15] iz mnogih biljaka.

Ekstrakcija minerala iz biljnog materijala u suspenziji je operacija prenosa mase (ekstrakcija tečno/čvrsto poznata kao maceracija) koja uključuje difuziju ekstraktivnih materija iz poroznog biljnog tkiva prema rastvaraču. Projektovanje ove operacije zahteva poznavanje njenih značajnih karakteristika, kao što su: brzina ekstrakcije, prinos ekstraktivnih materija i vreme trajanja procesa. Za predviđanje ovih bitnih karakteristika potreban je matematički opis kinetike ekstrakcije ekstraktivnih materija iz biljnog materijala, koji je veoma složen zbog složenosti prenosa mase ekstraktivnih materija iz unutrašnjosti čestica do glavine rastvora. Analiza kinetike ekstrakcije ekstraktivnih materija iz biljnog materijala značajno se pojednostavljuje primenom uprošćenih fizičkih modela, od kojih se najčešće koristi model nestacionarne difuzije kroz čvrst materijal. Ovaj model

pretpostavlja dva stepena ekstrakcije: 1) rastvaranje ekstraktivnih materija sa površine biljnih čestica (ispiranje ili brza ekstrakcija) i 2) difuzija ekstraktivnih materija iz unutrašnjosti čvrstih čestica na njihovu spoljnu površinu i u masu rastvora (spora ekstrakcija ili unutrašnja difuzija). Promena sadržaja ekstraktivnih materija u biljnom materijalu sa vremenom opisuje se jednačinom (1) [9]:

$$\frac{q}{q_0} = (1 - b)e^{-kt} \quad (1)$$

ili u linearizovanom obliku:

$$\ln \frac{q}{q_0} = \ln(1 - b) - kt \quad (2)$$

gde je q_0 – sadržaj ekstraktivnih materija u biljnom materijalu na početku ekstrakcije, a q – sadržaj ekstraktivnih materija u biljnom materijalu posle određenog vremena ekstrakcije t , b – koeficijent ispiranja i k – koeficijent spore ekstrakcije. Parametri jednačine (1) izračunavaju se primenom metode regresione analize, tj. metode najmanjih kvadrata. Model nestacionarne difuzije kroz čvrst materijal obično važi samo u periodu spore ekstrakcije, što je njegov glavni nedostatak. Ovo se pokazalo u brojnim ekstrakcijama, kao, na primer, pri ekstrakciji rezinoida kantariona [9].

Savremena alternativa uprošćenim fizičkim modelima su veštačke neuronske mreže (VNM), koje su tokom poslednjih deset godina postale vrlo korišćen alat za nelinearno (neparametarsko) modelovanje i optimizaciju separacionih procesa, kao i u drugim oblastima hemijskog inženjerstva [16]. One su, generalno, posebno upotrebljive u situacijama gde fenomenološki ili konvencionalni regresioni modeli postaju nepraktični ili suviše kompleksni. VNM su kolekcija matematičkih modela koji simuliraju neke od posmatranih osobina bioloških nervnih sistema i povlače sličnosti sa prilagodljivim biološkim učenjem. Sačinjene su od velikog broja međusobno povezanih neurona (obrađujućih elemenata) koji su, slično biološkim neuronima, povezani svojim vezama koje sadrže propusne (težinske) koeficijente, koje su po ulozi slične sinapsama. VNM omogućuju modelovanje pomoću računara koji uči iz primera, preko iteracija, bez potrebe za prethodnim poznavanjem veza između procesnih parametara. Značaj VNM je u tome da mogu paralelno da obrađuju podatke, čije komponente su nezavisne jedna od druge. Na taj način, njima se mogu obrađivati neodređeni i neuređeni podaci, kao i nelinearne zavisnosti.

U oblasti istraživanja kinetike ekstrakcije iz biljnog materijala, VNM je do sada primenjena samo za dobijanje kinetičkog modela i simulaciju ekstrakcije ulja iz semena crnog kumina natkričnim ugljenik(IV)-oksidom [17]. Takođe, izvršeno je upoređenje između VNM i

matematičkog modelovanja ekstrakcije etarskog ulja iz crnog bibera natkričnim ugljenik(IV)-oksidom [18]. VNM se primenjuju i za predviđanje antioksidativne aktivnosti esencijalnih ulja [19], kao i za analiziranje polifenola u vinu [20]. One su, takođe, primenjivane za optimizovanje ekstrakcija čvrsto/tečno [21] i tečno/tečno [22,23].

U radu je ispitivan mineralni sastav ekstrakata ivanjskog cveća (*G. mollugo*), dobijenih maceracijom, ekstrakcijom pod reflusom (ekstrakcija na temperaturi ključanja rastvarača) i ultrazvučnom ekstrakcijom, primenom atomske apsorpcione spektrometrije. Tri su glavna cilja rada: prvi, ocena rada VNM, odnosno njenih mogućnosti primene za određivanje prinosa nekih minerala (K, Ca i Mg) ostvarenih trima tehnikama ekstrakcije; drugi, definisanje parametara kinetičkog modela nestacionarne difuzije minerala kroz biljne čestice primenom VNM; i treći, definisanje matematičkog modela koji opisuje zavisnost prinosa minerala od vremena ekstrakcije i prinosa ukunog ekstrakta (rezinoida). Dobijeni eksperimentalni podaci (vreme ekstrakcije, prinos ostatka i prinos minerala) su primenjeni u metodi VNM.

EKSPERIMENTALNI DEO

Biljna sirovina

Nadzemni deo ivanjskog cveća (*G. mollugo*) ubran je u vreme cvetanja biljke, u podnožju Vlasine. Biljna sirovina je osušena na sobnoj temperaturi i neposredno pre eksperimenta samlevena na mlinu (Alpina). Gravimetrijskom analizom određen je srednji prečnik čestica (0,75 mm) usitnjene biljne sirovine.

Ekstrakcija iz biljne sirovine

Ekstrakcija iz biljne sirovine vršena je vodenim rastvorom etanola koncentracije 50%, u suspenziji, pri hidromodulu (odnos biljna sirovina–rastvarač) 1/20. Korišćene su tri tehnike ekstrakcije: maceracija, ekstrakcija pod reflusom i ultrazvučna ekstrakcija.

U erlenmajeru je biljna sirovina (5 g) prelivena vodenim rastvorom etanola (100 cm³) i ostavljena da se macerira na konstantnoj temperaturi (25 °C). Ekstrakcija pod reflusom je izvođena na isti način kao i maceracija, s tim što je na grlo erlenmajera postavljen reflusni kondenzator, tako da je maceracija biljnog porekla vršena na temperaturi ključanja rastvarača (oko 82 °C). Kod ultrazvučne ekstrakcije erlenmajer sa biljnom sirovinom prelivenom rastvaračem, postavljen je se u ultrazvučnu kudu (EI, Niš, USK6, snaga generatora 120 W, frekvencija 40 kHz) u kojoj temperatura raste od 25 do 40 °C.

Određivanje prinosa rezinoida

Posle određenog vremena, ekstrakt je odvajan od ostatka biljne sirovine vakuum-filtracijom. Rastvarač je uparavan pod vakuumom dok nije dobijen polučvrsti ostatak, koji je zatim sušen do konstantne mase na 60

°C. Suvi ostatak predstavlja ukupan alkoholni ekstrakt (rezinoid).

Određivanje mineralnog sastava ekstrakta

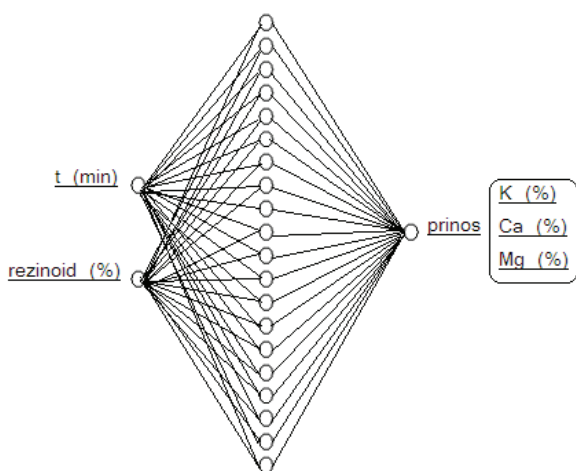
Sadržaj minerala u ekstraktu ivanjskog cveča određivan je atomskom apsorpcionom spektrometrijom (Thermo Electron Corporation, serija S-4 AA). Emisionom metodom je određen K, dok su Ca i Mg određeni apsorpcionom uz pomoć lampi sa šupljom katodom.

Određivanje početnog sadržaja ekstraktivnih supstanci u biljnoj sirovini

Erlenmajer sa biljnom sirovinom (5 g) prelijevanom vodenim rastvorom etanola (100 cm³) koncentracije 50%, postavljen je u ultrazvučnu kadu 40 min. Postupak je ponavljan sa iscrpljenom biljnom sirovinom još dva puta sa svežim rastvaračem. Za početni sadržaj ekstraktivnih supstanci, q_0 , korišćeni su prinosi rezinoida i minerala u spojenim alkoholnim ekstraktima. Početni sadržaji rezinoida, K, Ca i Mg u biljnoj sirovini iznose: 28,5, 1,734, 0,11 i 0,144%, redom.

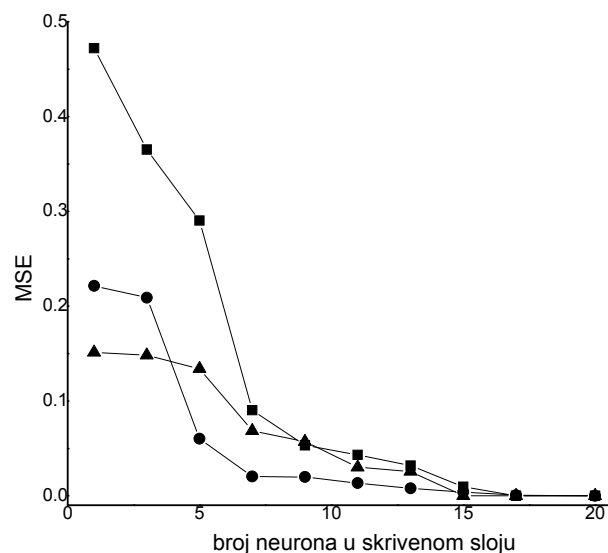
Metoda veštačke neuronske mreže

Metoda veštačke neuronske mreže (VNM) korišćena za razvoj modela u ovom radu sastoji od tri sloja procesnih neurona: ulazni, skriveni i izlazni. Kao ulazne veličine korišćeni su vreme ekstrakcije i prinos rezinoida, tako da se ulazni sloj sastoji od dva neurona. Izlazni sloj sadrži jedan neuron, jer se kao izlazna veličina koristi prinos mineralnih materija (K, Ca ili Mg) u toku ekstrakcije (maceracija, ekstrakcija pod reflukom i ultrazvučna ekstrakcija). Neuroni u ulaznom sloju preuzimaju podatke o vremenu ekstrakcije i prinosu rezinoida, dok izlazni sloj generiše izlaz o sadržaju mineralnih materija u ekstraktu. Primenjena je VNM sa topologijom 2-20-1 (slika 1) i sa direktnim prostiranjem signala. Skriveni sloj od 20 neurona izabran je jer daje minimalnu srednju



Slika 1. Arhitektura veštačke neuronske mreže (VNM).
Figure 1. The architecture of the artificial neural network (ANN).

kvadratnu grešku (MSE) između vrednosti VNM i eksperimentalnih vrednosti za prinosa minerala (slika 2). Za obučavanje mreže koristi se algoritam sa povratnim širenjem (propagacijom) signala (eng. *back propagation*), koji koristi nadgledani tip učenja. Veštačka neuronska mreža je simulirana softverom Neural Network Toolbox™ Software, realizovanom u programskom paketu MATLAB.



Slika 2. Srednja kvadratna greška kao funkcija broja neurona skrivenog sloja primenjene VNM (minerali: ■ – K; ● – Ca; ▲ – Mg).

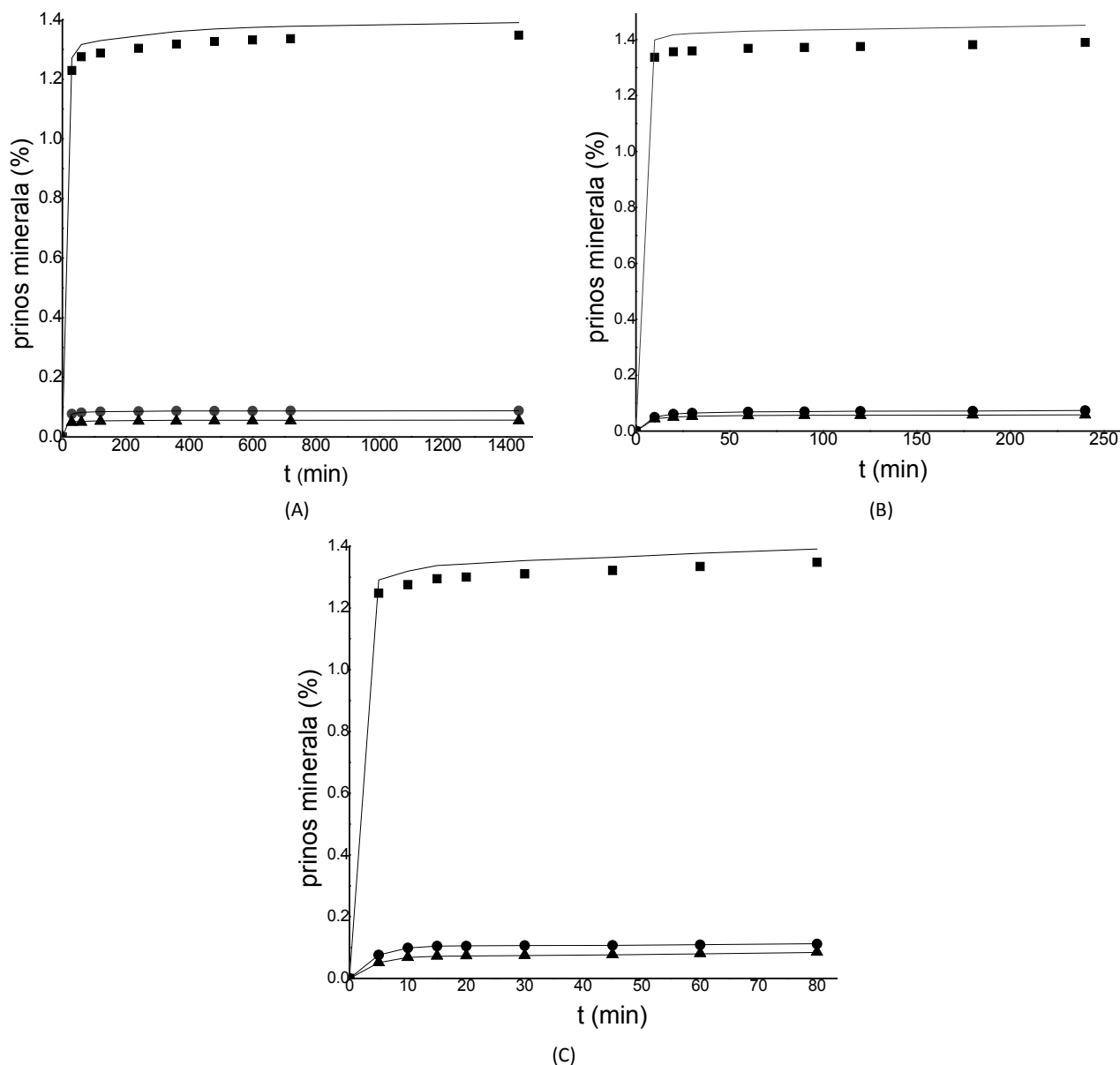
Figure 2. The mean squared error, MSE, versus the number of neurons in the hidden layer of the artificial neural network applied (minerals: ■ – K; ● – Ca; ▲ – Mg).

REZULTATI I DISKUSIJA

Ocena rada veštačke neuronske mreže

Ispitivanju kinetike ekstrakcije minerala na osnovu rezultata VNM prethodi ocena rada same mreže. Eksperimentalni i rezultati VNM za prinos mineralnih materija ostvarenih primenjenim tehnikama ekstrakcije prikazani su na slici 3. Poređenjem rezultatata VNM sa eksperimentalnim vrednostima za prinos mineralnih materija u ekstraktu, ocenjen je rad VNM na osnovu korelacionog koeficijenta R i srednje kvadratne greške MSE . Rezultati VNM u tabeli 1 pokazuju dobru korelaciju sa eksperimentalnim podacima za prinos K, Ca i Mg ostvarenih primenjenim tehnikama ekstrakcije.

Pošto između rezultata VNM i eksperimentalnih podataka za prinos K, Ca i Mg postoje pozitivne korelacije, moguće je prikazati zavisnost prinosa minerala izračunatih metodom VNM od vremena ekstrakcije i prinosa rezinoida (slika 4). Jasno se uočava da ekstrakcija ultrazvukom daje veće prinose Ca i Mg u odnosu na maceraciju i ekstrakciju pod reflukom, dok je prinos K približno isti za sve tehnike ekstrakcije. Takođe, vreme tra-



Slika 3. Promena prinosa mineralnih materija u toku ekstrakcije (A – maceracija, B – ekstrakcija pod refleksom C – ultrazvučna ekstrakcija; esperimentalni podaci – simboli: ■ – K; ● – Ca; ▲ – Mg; VNM rezultat – linija).

Figure 3. The variation of the yield of minerals with the progress of the extraction (A – maceration, B – extraction under reflux, C – ultrasonic extraction; experimental data – symbols: ■ – K; ● – Ca; ▲ – Mg; ANN results – line).

janja ekstrakcije, odnosno vreme za postizanje ravnotežnog prinosa minerala znatno je kraće za ultrazvučnu ekstrakciju (90 min), nego za maceraciju (1440 min) i ekstrakciju pod refleksom (240 min).

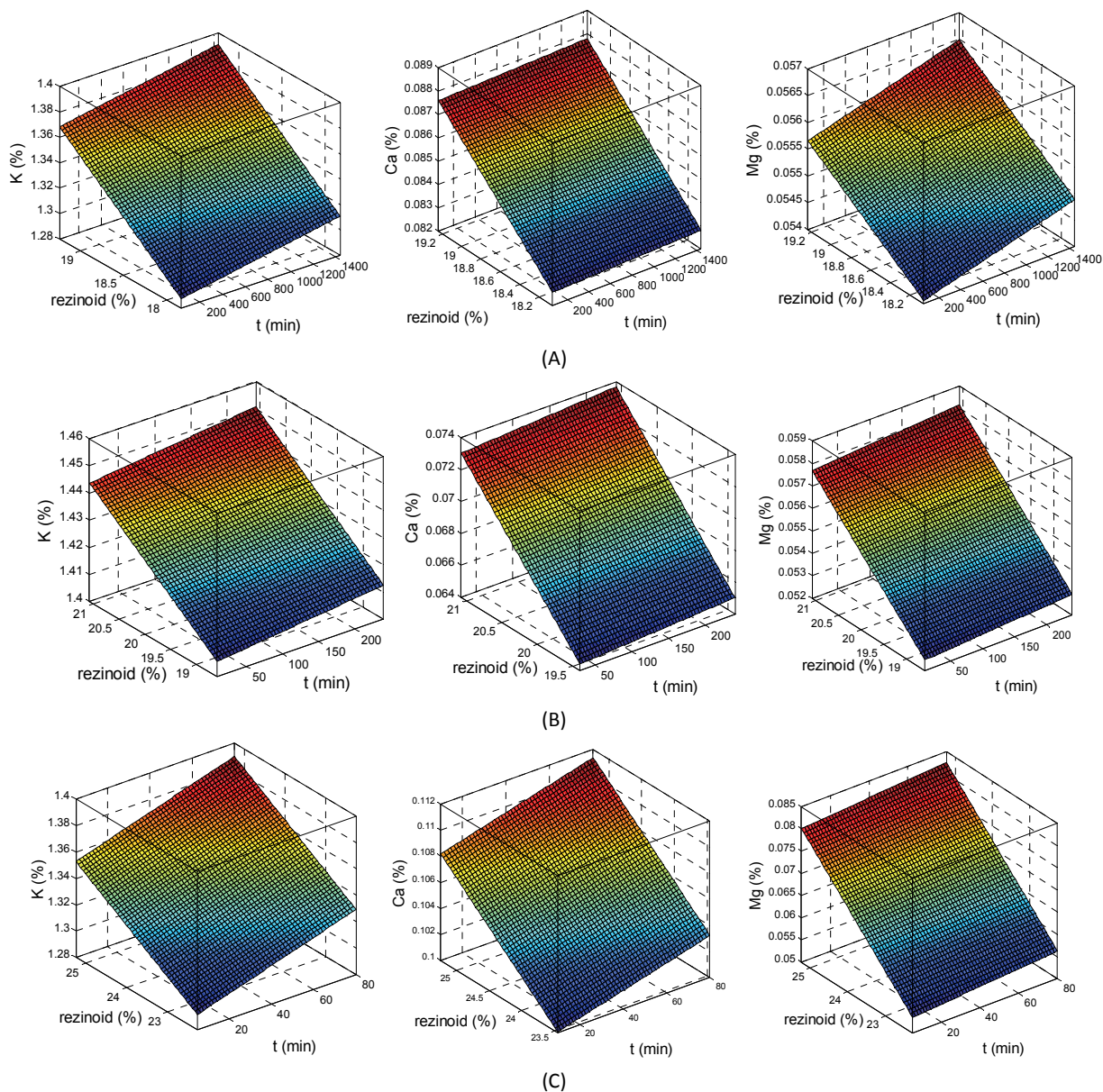
Određivanje kinetičkih parametara metodom najmanjih kvadrata na osnovu esperimentalnih podataka i podataka VNM

Kinetički parametri ekstrakcije minerala iz ivanjskog cveča, prema modelu zasnovanom na nestacionarnoj difuziji kroz biljni materijal, jednačina (1), izračunati su metodom najmanjih kvadrata, pri čemu su korišćeni podaci iz kasnije faze ekstrakcije. Metodom najmanjih

kvadrata izračunati su kinetički parametri korišćenjem esperimentalnih podataka i podataka za prinos minerala dobijenih primenjenom VNM. Eksperimentalni podaci i podaci VNM za prinos minerala, pokazuju da je zavisnost $\ln(q/q_0)$ od vremena za tri tehnike ekstrakcije linearna u kasnijem periodu ekstrakcije, za razliku od početnog perioda, gde je ova zavisnost nelinearna. Radi ilustracije, na slici 5 prikazana je zavisnost $\ln(q/q_0)$ od vremena za tri tehnike ekstrakcije, gde su vrednosti $\ln(q/q_0)$ izračunati na osnovu prinosa minerala dobijenih primenjenom VNM. Vrednosti kinetičkih parametara, koeficijent ispiranja, b , i koeficijent spore ekstrak-

Tabela 1. Vrednosti korelacionog koeficijenta i srednje kvadratne greške
 Table 1. The values of correlation coefficient and mean square error

Tip ekstrakcije	Mineral	R	MSE×10 ⁷
Maceracija	K	0,993	21,63
	Ca	0,989	2,863
	Mg	0,988	3,853
Ekstrakcija pod reflusom	K	0,997	22,93
	Ca	0,994	847,2
	Mg	0,984	8,154
Ultrazvučna ekstrakcija	K	0,989	21,65
	Ca	0,999	0,2913
	Mg	0,986	34,73



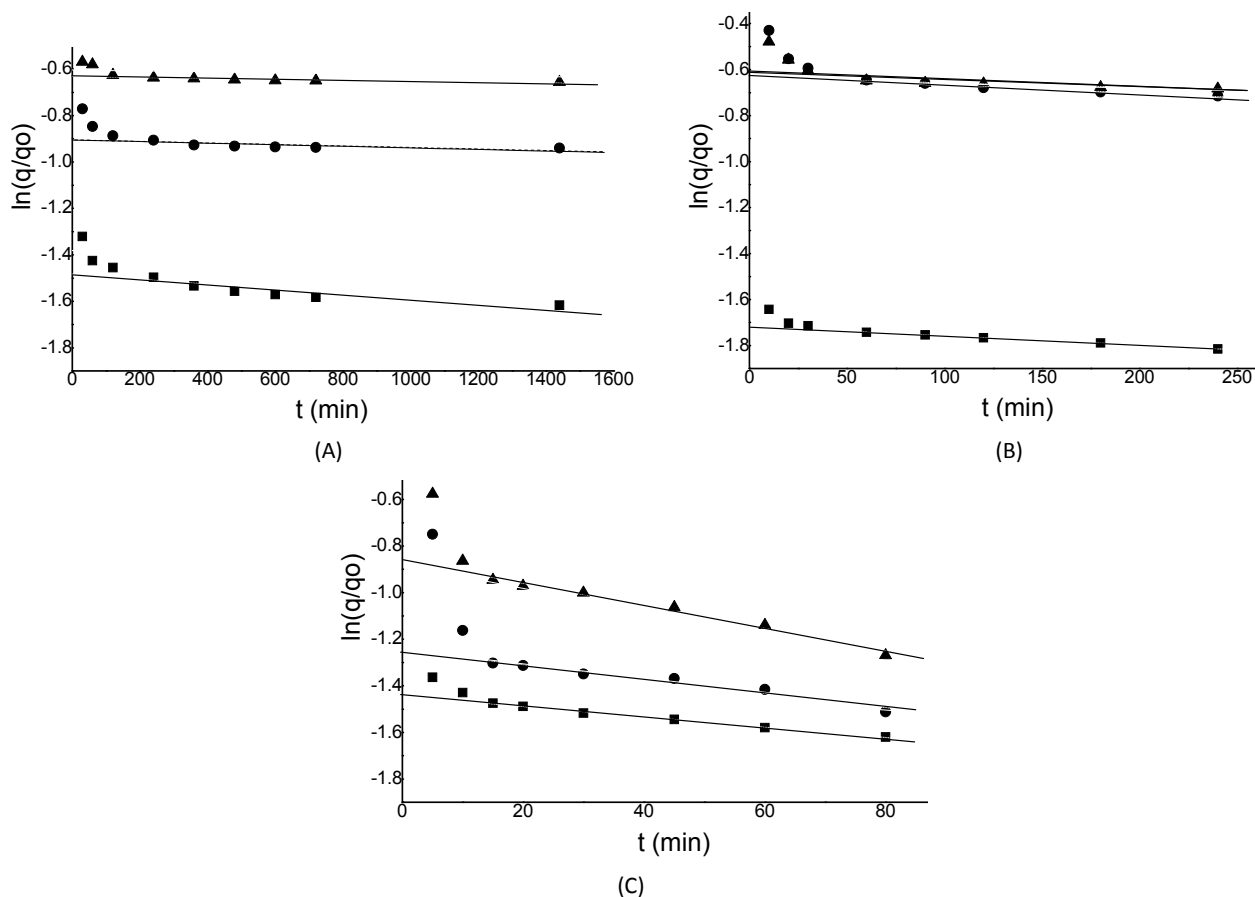
Slika 4. Zavisnost prinosa mineralnih materija (K, Ca i Mg) od vremena ekstrakcije i prinosa rezinoida (A – maceracija, B – ekstrakcija pod reflusom i C – ultrazvučna ekstrakcija).

Figure 4. The dependance of the yield of minerals (K, Ca and Mg) on the time of extraction and the resinoid yield (A – maceration, B – extraction under reflux and C – ultrasonic extraction).

cije, k , za tri tehnike ekstrakcije minerala iz ivanjskog cveća prikazani su u tabeli 2. Za ispitivanje kinetike tri vrste ekstrakcije minerala iz ivanjskog cveća, mogu se koristiti rezultati VNM, zato što između kinetičkih parametara dobijenih na osnovu različitih podataka (eksperimentalnih i VNM) ne postoji značajna razlika, što je

uslovljeno dobrom korelacijom eksperimentalnih podataka sa rezultatima VNM za prinos K, Ca i Mg ostvarenih primenjenim tehnikama ekstrakcije.

Koeficijent ispiranja za mineral K je najveći kod ekstrakcije pod refluksum, jer rastvorljivost ekstrahovanog minerala i koeficijent difuzije rastu sa povećanjem tem-



Slika 5. Zavisnost $\ln(q/q_0)$ od vremena ekstrakcije na osnovu rezultata VNM za prinos minerala (A – maceracija, B – ekstrakcija pod refluksum i C – ultrazvučna ekstrakcija; minerali: ■ – K; ● – Ca; ▲ – Mg).

Figure 5. The dependence of $\ln(q/q_0)$ on time based on the results of the artificial neural network applied for the yield of minerals (A – maceration, B – extraction under reflux and C – ultrasonic extraction; minerals: ■ – K; ● – Ca; ▲ – Mg).

Tabela 2. Vrednosti kinetičkih parametara, koeficijenta ispiranja, b , i koeficijenta spore ekstrakcije, k , izračunatih na osnovu eksperimentalnih podataka i VNM rezultata

Table 2. Kinetic parameters, washing coefficient, b , and slow extraction coefficient, k , calculated from the experimental data and the ANN results

Tip ekstrakcije	Mineral	b		$k / 10^{-4} \text{ min}^{-1}$	
		Eksperiment	VNM	Eksperiment	VNM
Maceracija	K	0,771	0,754	0,9116	0,782
	Ca	0,593	0,600	0,3296	0,212
	Mg	0,468	0,456	0,1601	1,49
Ekstrakcija pod refluksum	K	0,821	0,785	4,03	3,84
	Ca	0,466	0,467	3,79	3,33
	Mg	0,472	0,472	1,956	2,11
Ultrazvučna ekstrakcija	K	0,764	0,740	22,20	19,9
	Ca	0,713	0,712	30,50	30,4
	Mg	0,578	0,585	48,40	51,5

perature. Minerali Ca i Mg imaju najveći koeficijent ispiranja za ultrazvučnu ekstrakciju, što se objašnjava većim stepenom degradacije biljnog materijala pod dejstvom ultrazvuka. Vrednosti koeficijenata spore ekstrakcije kod ultrazvučne ekstrakcije su najveće zbog uticaja ultrazvuka na granični sloj oko biljnih čestica, čime se smanjuje otpor prenosu mase sa površine biljnih čestica u okolni rastvor, i na degradaciju (sitnjenje) biljnih čestica, čime se skraćuje put difuzije ekstraktivnih supstanci kroz biljne čestice i povećava kontaktna površina čvrsto–tečno.

Matematički model za određivanje prinosa minerala u toku ekstrakcije

Za opisivanje zavisnosti prinosa minerala (K, Ca i Mg) od vremena ekstrakcije i prinosa rezinoida, za tri tehnike ekstrakcije, pretpostavljen je polinomni model:

$$f(x,y) = p_{00} + p_{01}x + p_{10}y \quad (3)$$

gde je p_{00} – slobodan član, p_{01} , p_{10} – linerani koeficijenti, x – vreme ekstrakcije (min), y – prinos rezinoida (%).

Vrednosti koeficijenata polinoma izračunate su metodom najmanjih kvadrata, na osnovu rezultata za prinos minerala dobijenih VNM metodom i date su u tabeli 3. Na osnovu izračunatih koeficijenata moguće je izračunavanje prinosa minerala, za tri tehnike ekstrakcije, na osnovu vremena ekstrakcije i prinosa rezinoida. Srednja relativna greška pokazuje odstupanje između izračunatih vrednosti i vrednosti dobijenih VNM metodom za prinos minerala (tabela 3). Najveća srednja relativna greška se primećuje kod vrednosti prinosa Ca i Mg za ekstrakciju pod reflusom i za ultrazvučnu ekstrakciju.

je pozitivno korelisan sa eksperimentalnim rezultatom. Pozitivna korelacija omogućuje primenu VNM za predviđanje prinosa i ispitivanje kinetike ekstrakcije minerala iz ivanjskog cveća.

Rezultati VNM pokazuju da se ultrazvučnom ekstrakcijom postiže najveći prinos za Ca (0,112%) i Mg (0,084%), kao i da ultrazvuk i temperatura (25 °C i temperatura ključanja rastvarača) nemaju bitan uticaj na ekstrakciju K iz ivanjskog cveća. Prinosi K imaju približno iste vrednosti za maceraciju (1,389%), ekstrakciju pod reflusom (1,382%) i ultrazvučnu ekstrakciju (1,391%). Određeni kinetički parametri modela zasnovanom na nestacionarnoj difuziji kroz biljni materijal, pokazuju da je koeficijent ispiranja, b , najveći za K (0,821) kod ekstrakcije pod reflusom, a da su vrednosti koeficijenata spore ekstrakcije, k , za K ($1,99 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), Ca ($3,04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) i Mg ($5,15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) najveći kod ultrazvučne ekstrakcije, što dokazuje da je ultrazvučna ekstrakcija iz ivanjskog cveća mnogo brža nego maceracija i ekstrakcija pod reflusom.

Na ovaj nači ispitan je uticaj temperature i ultrazvuka ne samo na prinos minerala u ekstraktu, već i na brzinu njihove ekstrakcije, pri čemu nisu uzeti u obzir drugi operativni uslovi. Buduća istraživanja treba usmeriti na ispitivanje uticaja drugih operativnih uslova (hidromodul, usitnjenost biljnog materijala, različite vrste rastvarača, mikrotalasi) što bi omogućilo primenu VNM za predviđanje prinosa minerala u ekstraktu na osnovu operativnih uslova ekstrakcije.

Definisan je i matematički model koji opisuje zavisnost prinosa minerala od vremena ekstrakcije i prinosa ukunog rezinoida, oblika polinomne jednačine prvog reda po obe promenljive. Izračunavanjem koeficijenata pretpostavljenog polinomnog modela, na osnovu rezul-

Tabela 3. Vrednosti koeficijenata polinoma i relativno odstupanje izračunatog prinosa od vrednosti dobijene metodom VNM, za tri tehnike ekstrakcije

Table 3. Coefficients of the polynomial equation and the relative deviation of the calculated yield from the value obtained using the ANN, for the three techniques of extraction.

Tip ekstrakcije	Mineral	$p_{00} \times 10^2$	$p_{01} \times 10^6$	$p_{10} \times 10^2$	Broj podataka	Srednja relativna greška, %
Maceracija	K	27,08	16,2	5,702	9	±0,51
	Ca	-3,683	-0,6895	0,6517	9	±0,88
	Mg	-1,465	-0,07784	0,3695	9	±0,58
Ekstrakcija pod reflusom	K	111,8	30,81	1,543	8	±0,19
	Ca	-14,52	-32,18	1,072	8	±2,63
	Mg	-8,52	-26,68	0,7088	8	±1,61
Ultrazvučna ekstrakcija	K	83,42	499,3	2,045	8	±0,12
	Ca	-22,05	-122,4	1,348	8	±2,67
	Mg	-14,39	35,48	0,8866	8	±2,76

ZAKLJUČAK

VNM je obučena da za dato vreme ekstrakcije i prinos rezinoida, daje kao rezultat prinos minerala, koji

tata VNM za prinos minerala, moguće je izračunavanje prinosa K, Ca, Mg u toku njihove ekstrakcije iz ivanjskog cveća. Na ovaj način moguće je primenom VNM nala-

ženje matematičkih modela za određivanje prinosa i drugih farmakološki aktivnih supstanci u toku ekstrakcije.

Simboli

b	koeficijent ispiranja
k	koeficijent spore ekstrakcije, min^{-1}
p_{00}, p_{01}, p_{10}	koeficijenti u jednačini (3)
q_0	prinos ekstraktivnih materija u biljnom materijalu na početku ekstrakcije, %
q	prinos ekstraktivnih materija u biljnom materijalu posle određenog vremena ekstrakcije, %
t	vreme ekstrakcije, min
x	vreme ekstrakcije, min
y	prinos rezinoida, %

Skraćenice

VNM	veštačka neuronska mreža
R	korelacioni koeficijent
MSE	srednja kvadratna greška

LITERATURA

- [1] T.V. Il'ina, A. M. Kovaleva, O. V. Goryachaya, Essential oil from *Galium verum* flowers, Chem. Nat. Compd. **45** (2009) 587–588.
- [2] N.S. Lakić, N.M. Mimica-Dukić, J.M. Isak, B.N. Božin, Antioxidant properties of *Galium verum* L. (Rubiaceae) extracts, Cent. Eur. J. Biol. **5** (2010) 331–337.
- [3] M. Tamas, D. Stana, S. Timis, Comparative phytochemical research of *Galium verum* and *G. mollugo* L., Not. Bot. Hort. Agrobot. Cluj, **34** (2006) 18–20.
- [4] L. Rafaëll, S. Héron, W. Nowik, A. Tchaplá, Optimisation of ESI-MS detection for the HPLC of anthraquinone dyes, Dyes Pigments **77** (2008) 191–203.
- [5] D.V. Banthorpe, J.J. White, Novel anthraquinones from undifferentiated cell cultures of *Galium verum*, Phytochemistry **38** (1995) 107–111.
- [6] A.V. Filgueiras, J.L. Capelo, I. Lavilla, C. Bendicho, Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry, Talanta **53** (2000) 433–441.
- [7] S.C.C. Arrudaa, A.P.M. Rodriguez, M.A.Z. Arruda, Ultrasound-assisted Extraction of Ca, K and Mg from *In Vitro Citrus Culture*, J. Braz. Chem. Soc. **14** (2003) 470–474.
- [8] N. Kovačević, Farmakognozija, Srpska školska knjiga, Beograd, 2002.
- [9] V. Veljković, D. Milenović, Analiza ekstrakcije rezinoida kantariona (*Hypericum perforatum* L.) II. Poređenje modela kinetike ekstrakcije. Hem. Ind. **56** (2002) 60–67.
- [10] M. Vinatoru, M. Toma, O. Radu, P.I. Filip, D. Lazurca, T.J. Mason, The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials, Ultrason. Sonochem. **4** (1997) 135–139.
- [11] M. Toma, M. Vinatoru, L. Paniwnyk, T.J. Mason, Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction, Ultrason. Sonochem. **8** (2001) 137–142.
- [12] L. Paniwnyk, E. Beaufoy, J.P. Lorimer, T.J. Mason, The extraction of rutin from flower buds of *Sophora Japonica*, Ultrason. Sonochem. **8** (2001) 299–301.
- [13] M. Sališová, Š. Toma, T.J. Mason, Comparison of conventional and ultrasonically assisted extractions of pharmaceutically active compounds from *Salvia officinalis* Ultrason. Sonochem. **4** (1997) 131–134.
- [14] P. Valachovič, A. Pechova, T.J. Mason, Towards the industrial production of medicinal tincture by ultrasound assisted extraction, Ultrason. Sonochem. **8** (2001) 111–117.
- [15] Z. Hromádková, A. Ebringerová, P. Valachovič, Comparison of classical and ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from *Salvia officinalis* L. Ultrason. Sonochem. **5** (1999) 163–168.
- [16] K. Mohd, Y.A. Idris, L.J. Siong, W.H. Mun, N.A. Morad, Artificial Neural Network Modelling of Steady State Chemical Engineering Systems, Invited paper for Malaysia–Japan Seminar on Artificial Intelligence Applications in Industry, 2003.
- [17] M. Fullana, F. Trabelsi, F. Recasens, Use of neural net computing for statistical and kinetic modelling and simulation of supercritical fluid extractors, Chem. Eng. Sci. **55** (2000) 79–95.
- [18] M. Izadifar, F. Abdolahi, Comparison between neural network and mathematical modeling of supercritical CO₂ extraction of black pepper essential oil, J. Supercrit. Fluid. **38** (2006) 37–43.
- [19] A.C. Cabrera, J.M. Prieto, Application of artificial neural networks to the prediction of the antioxidant activity of essential oils in two experimental in vitro models, Food Chem. **118** (2010) 141–146.
- [20] J. Pazourek, D. Gajdošová, M. Spanilá, M. Farková, K. Novotná, J. Havel, Analysis of polyphenols in wines: Correlation between total polyphenolic content and antioxidant potential from photometric measurements Prediction of cultivars and vintage from capillary zone electrophoresis fingerprints using artificial neural network, J. Chromatogr. A **1081** (2005) 48–54.
- [21] D. Milenović, V. Veljković, B. Todorović, M. Stanković, Analiza ekstrakcije rezinoida kantariona (*Hypericum perforatum* L.) I. Efikasnost i optimizacija ekstrakcije. Hem. Ind. **56** (2002) 54–59.
- [22] A. Chouai, M. Cabassud, M.V. Le Lann, C. Gourdon, G. Casamatta, Use of neural networks for liquid–liquid extraction column modeling: an experimental study, Chem. Eng. Proc. **39** (2000) 171–180.
- [23] N. Marchitana, C. Cojocarub, A. Mereutaa, Gh. Ducac, I. Cretescud, M. Gontaa, Modeling and optimization of tartaric acid reactive extraction from aqueous solutions: A comparison between response surface methodology and artificial neural network, Sep. Purif. Technol. **75** (2010) 273–285.

SUMMARY**A STUDY OF THE EXTRACTION KINETICS OF THE MINERALS FROM THE WHITE LADY'S BEDSTRAW (*Galium mollugo* L.) BY USING AN ARTIFICIAL NEURAL NETWORK**Petar S. Milić¹, Danijela M. Bekrić², Slavica Milić³, Katarina M. Rajković¹¹*High Chemical and Technological School for Professional Studies, Kruševac, Serbia*²*D.O.O. Alfa lab, Aleksandrovac, Serbia*³*Pharmacy „Sveti Nikola“, Leskovac, Serbia*

(Scientific paper)

The present work deals with the mineral composition of the extracts obtained from lady's bedstraw (*Galium mollugo* L.) by maceration, extraction under reflux (extraction at the boiling temperature of solvent) and ultrasonic extraction, using atomic absorption spectrometry. The main goals of the work were to evaluate the operation of an artificial neural network (ANN) of the selected topology, to determine the parameters of a kinetic model of unsteady diffusion of minerals through plant material, and to define the yield of minerals as a function of the time of extraction and the yield of total extract (resinoid). The ANN results showed a positive correlation with the experimental data, so they could be used to examine the kinetics of extraction of minerals from lady's bedstraw (*G. mollugo*), regardless of the extraction technique. The yield of minerals (K, Ca and Mg) was correlated with the time of extraction and the yield resinoid by a polynomial equation of the first order in both variables.

Keywords: Extraction • *Galium mollugo* • Lady's bedstraw • Kinetics • Minerals • Artificial neural networks