

УДК 544.723 : 633.811

Л. М. Солдаткіна*, В. Е. Літвінова

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна
*e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ АНТОЦΙΑНІВ ЧЕРВОНОЇ ТРОЯНДИ НА ВОЛОКНИСТОМУ КАТІОНІТІ ФІБАН К-1

Досліджено вплив рН, маси волокнистого катіоніту ФІБАН К-1, початкової концентрації антоціанів на ступінь адсорбційного вилучення антоціанів з пелюсток червоної троянди. Отримано експериментальні кінетичні криві адсорбції антоціанів червоної троянди при різних температурах (293, 313, 333 К) і проаналізовано їх за допомогою чотирьох кінетичних моделей (псевдопершого, псевдодругого порядку, зовнішньої та внутрішньої дифузії). Показано, що кінетична модель псевдодругого порядку краще описує експериментальні кінетичні криві адсорбції антоціанів червоної троянди. Встановлено, що адсорбент ФІБАН К-1 дозволяє очистити антоціани червоної троянди від цукру.

Ключові слова: пелюстки червоної троянди, антоціани, ФІБАН К-1, адсорбція, кінетика адсорбції

Антоціани – водорозчинні рослинні барвники, які відносяться до поліфенольних флавоноїдів та мають антиоксидантну активність. Вживання антоціанів забезпечує захист людини від вільних радикалів [1], які пошкоджують ДНК і викликають перекисне окиснення ліпідів, причетне до появи і розвитку різних захворювань [2]. Сучасні фармакологічні дослідження підтвердили протиракові, протизапальні, протівірусні, протидіабетичні, протинейродегенеративні, гастро-, гепато- і кардіопротекторні властивості антоціанів [2, 3].

В останні роки важливим є пошук дешевих і доступних нових джерел антоціанів, які можуть бути застосовані як функціональні інгредієнти для виробництва лікарських засобів та нутрицевтиків (харчових і дієтичних добавок). Троянди відносяться до багаторічних рослин, які культивуються по всьому світу в декоративних, косметичних і лікувальних цілях, а фітохімічні дослідження продемонстрували, що ці рослини є перспективним джерелом антоціанів [4]. В залежності від сорту троянд в їх пелюстках присутні різні антоціани, але до основних належать 3,5-диглюкозиди ціанідину, пеонідину і пеларгонідину [5, 6].

Застосування твердо-рідинної екстракції дозволяє отримати антоціани з пелюсток червоної троянди [7], а підкислення екстрагентів за допомогою кислот (хлоридної, етанової, метанової, лимонної тощо) сприяє екстракції антоціанів з рослинної сировини і забезпечує їх стабільність [8].

Слід зазначити, що екстракційне вилучення антоціанів не є селективним методом. У разі застосування екстракції разом з антоціанами в екстракт вилучаються різні домішки (цукор, органічні кислоти тощо), присутність яких має значний вплив на стабільність і якість антоціанів. Завдяки балансу ефективності, простоти реалізації та вартості адсорбція набула поширення для вилучення та очистки анто-

ціанів з рідкої фази. Для свідомого керування адсорбційним процесом важливими є дослідження впливу різних факторів (рН, маса адсорбенту, початкова концентрація антоціанів, час і температура адсорбції тощо) на адсорбційне вилучення антоціанів. Наскільки нам відомо, у літературі відсутня інформація щодо застосування волокнистого катіоніту ФІБАН К-1 для адсорбції антоціанів червоної троянди.

Мета роботи: визначити фізико-хімічні закономірності адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1 та провести моделювання кінетики адсорбційного процесу.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Підготовка пелюсток червоної троянди

Свіжі пелюстки чайно-гібридної троянди «Black Magic» були висушені в сушильній шафі при 30 °С до сталої маси і подрібнені механічно до частинок приблизно 5 мм. Подрібнені пелюстки зберігали в герметичній посудині в темряві.

Екстракція антоціанів

Молекули антоціанів відносяться до полярних сполук і для їх вилучення з рослинної сировини застосовують різні полярні екстрагенти (воду, етанол, метанол, гліцерол, ацетон тощо) в присутності неорганічної або органічної кислоти, яка стабілізує антоціани в формі катіону флавілію. Доцільність застосування в даній роботі в якості екстрагенту 0,1 М водного розчину хлоридної кислоти обґрунтована результатами наших попередніх досліджень, які наведено в роботі [7].

Антоціани з пелюсток червоної троянди вилучали, застосовуючи метод мацерації за таких умов: співвідношення маси пелюсток (г) до об'єму екстрагенту (мл) 1:20 при 293 К, струшування вмісту колби рослинної сировини з екстрагентом на водяній бані з шейкером зі швидкістю 150 кол/хв протягом 60 хв. Отриманий екстракт фільтрували, використовуючи тканину мусліні, для видалення грубих частинок, а потім центрифугували протягом 10 хв при 5000 об/хв для вилучення дрібних частинок. Для всіх адсорбційних досліджень застосовували тільки свіже виготовлені екстракти.

Адсорбент

В якості адсорбенту антоціанів обрано волокнистий сильнокислотний катіоніт ФІБАН К-1, який містить функціональні групи $-\text{SO}_3\text{H}^+$, є стійким до дії кислот, лугів та окисників, а також ефективний в робочому діапазоні температур 273-373 К [9].

Визначення антоціанів

Концентрацію антоціанів в екстрактах визначали, як загальну концентрацію мономерних антоціанів ціанідин-3-глюкозиду, за допомогою методу рН-диференціальної спектрофотометрії [10].

Адсорбційні дослідження

Адсорбцію здійснювали в статичних умовах при постійному струшуванні вмісту колб з 25 мл екстрактів антоціанів і адсорбентом на водяній бані з шейкером зі швидкістю 150 кол/хв. Умови експерименту: а) для залежності ступеню адсорбційного вилучення антоціанів від рН екстракту – концентрація антоціанів 100 мг/л, маса адсорбенту 8 г/л, температура 293 К, час адсорбції 60 хв; б) для залежності ступеню адсорбційного вилучення антоціанів від маси адсорбенту –

концентрація антоціанів 100 мг/л, рН=1,4, температура 293 К, час адсорбції 60 хв; в) для залежності ступеню адсорбційного вилучення антоціанів від початкової концентрації антоціанів – маса адсорбенту 8 г/л, рН=1,4, температура 293 К; час адсорбції 60 хв.

Ступінь адсорбційного вилучення антоціанів розраховували за рівнянням

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де C_0 – початкова концентрація антоціанів в екстракті, мг/л; C – концентрація антоціанів після адсорбції, мг/л.

Кінетику адсорбції антоціанів досліджували протягом 180 хв при зміні температури від 293 до 333 К, застосовуючи екстракти з початковою концентрацією 100 мг/л, рН=1,4, маса адсорбенту дорівнювала 8 г/л.

Величину адсорбції антоціанів при кінетичних дослідженнях розраховували за рівнянням

$$A = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V, \quad (2)$$

де C_0 – початкова концентрація антоціанів в екстракті, мг/л; C_t – концентрація антоціанів в момент часу t , мг/л; m – маса адсорбенту, г; V – об'єм екстракту, л.

Десорбційні дослідження

Десорбцію антоціанів з поверхні адсорбенту ФІБАН К-1 здійснювали обробкою відпрацьованого адсорбенту 95% етиловим спиртом з 1% хлоридної кислоти та центрифугуванням реекстракту протягом 15 хв при 5000 об/хв. Реекстракцію проводили тричі, об'єднуючи реекстракти, та визначали концентрацію антоціанів і цукру.

Визначення цукру

Для знаходження вмісту цукру в екстрактах антоціанів і реекстрактах застосовували фотоколориметричний метод в присутності о-толуїдину при довжині хвилі 620 нм за методикою, наведеною в роботі [11].

Статистичний аналіз

Всі експерименти виконувались тричі, а в подальших розрахунках використовували середні значення експериментальних результатів. Для оцінювання відповідності експериментальних і модельних значень адсорбції застосовано коефіцієнти кореляції (R^2) і середні відносні похибки (ARE). Величини коефіцієнтів кореляції розраховували за допомогою програми Excel, а середні відносні похибки за рівнянням

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{i, \text{мод}} - C_{i, \text{експ}}}{C_{i, \text{експ}}} \right), \quad (3)$$

де $C_{i, \text{експ}}$ і $C_{i, \text{мод}}$ – експериментальні значення концентрації антоціанів і значення концентрації антоціанів в екстракті, розраховані за допомогою кінетичної моделі, відповідно; N – число дослідів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Фізико-хімічні закономірності адсорбційного вилучення антоціанів

Вплив рН

Структура молекул і властивості антоціанів суттєво залежать від рН середовища. При проведенні адсорбційних досліджень потрібно враховувати, що при значеннях $pH < 3$ антоціани існують у вигляді флавілієвого катіона і мають червоне забарвлення, при значеннях $pH > 3$ відбувається втрата протонів катіонами флавілію з утворенням хіноїдних основ, що мають відтінки від фіолетового до синього, і має місце гідратація катіона флавілію, результатом чого є поява безбарвного гемікеталу [12]. В роботі [13] зазначено, що трансформація молекул не спостерігається для більшості інших вторинних метаболітів рослин.

Проведенні дослідження показали (рис. 1а), що найбільша ступінь вилучення антоціанів червоної троянди можлива при $pH=1,4-2,5$, а при значеннях $pH=3-3,5$ ступінь вилучення антоціанів суттєво зменшується. Висока ступінь адсорбційного вилучення досягається, якщо молекули антоціанів в екстрактах знаходяться саме у формі флавілієвих катіонів, які взаємодіють з негативно зарядженими сульфогрупами адсорбенту [14].

Вплив маси адсорбенту

Для забезпечення ефективного адсорбційного вилучення антоціанів із екстрактів важливими є дослідження, спрямовані на визначення закономірності між ступенем адсорбційного вилучення антоціанів та масою адсорбенту. Така інформація забезпечить оптимізацію процесу адсорбції і сприятиме розробці більш ефективних технологій вилучення антоціанів з екстрактів, що є актуальним для промислового застосування.

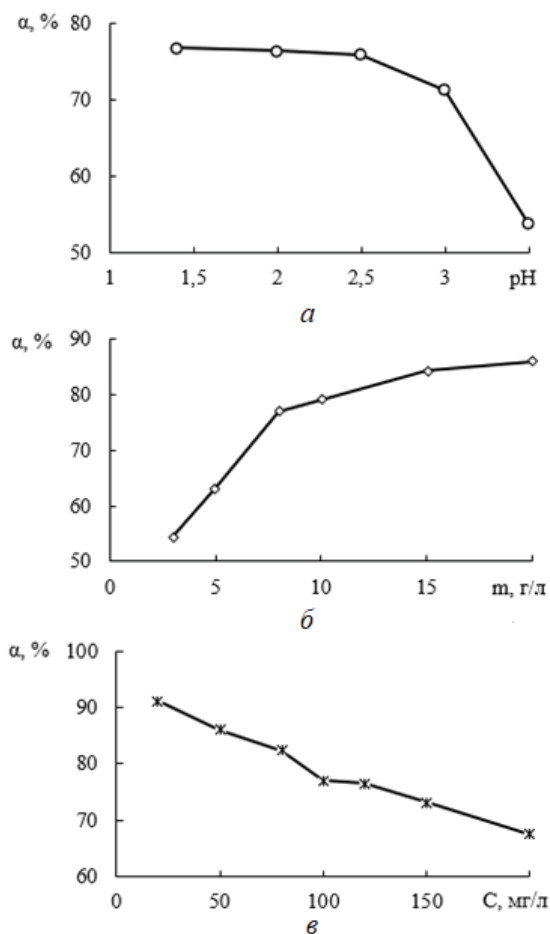


Рис. 1. Вплив рН (а), маси ФІБАН К-1 (б) і початкової концентрації антоціанів (С) (в) на ступінь адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди.

Fig. 1. Influence of pH (а), mass of FIBAN K-1 (б) and initial concentration of anthocyanins (С) (в) on the removal adsorption efficiency of red rose anthocyanins.

З рис. 1б видно, що при зміні маси адсорбенту ФІБАН К-1 від 3 до 8 г/л збільшується ступінь адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди від 54 до 77%, а при подальшому збільшенні маси адсорбенту від 8 до 20 г/л ступінь адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди дорівнює від 77 до 86%.

Збільшення ступеню адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди при збільшенні маси адсорбенту ФІБАН К-1 обумовлено кількома причинами: 1) збільшується загальна поверхня адсорбенту і відповідно зростає кількість активних центрів $-SO_3^-$ адсорбенту, з якими взаємодіють катіони флавілію; 2) зменшується концентрація антоціанів у екстракті, оскільки більше їх молекул поглинається поверхнею адсорбенту, а це зміщує рівновагу в напрямку збільшення величини адсорбції.

В роботі [15] встановлено, що при збільшенні маси адсорбенту ФІБАН К-1 від 4,5 до 9,0 г/л ступінь адсорбційного вилучення антоціанів бузини зростає від 60 до 73 %.

Вплив початкової концентрації антоціанів

Дослідження щодо встановлення залежності між ступенем адсорбційного вилучення антоціанів і їх концентрацією в екстракті дозволяють зрозуміти, як змінюється ефективність процесу адсорбції в залежності від початкового вмісту антоціанів, що є важливим для свідомого підвищення ефективності процесу.

Проведені дослідження показали (рис. 1в), що при збільшенні початкової концентрації антоціанів червоної троянди в екстракті від 20 до 100 мг/л ступінь адсорбційного вилучення антоціанів зменшується від 91 до 77%, а при подальшому збільшенні початкової концентрації антоціанів від 100 до 200 мг/л ступінь адсорбційного вилучення антоціанів складає від 77 до 68 %. Зменшення ступеню адсорбційного вилучення антоціанів при збільшенні початкової концентрації антоціанів червоної троянди обумовлено тим, що при збільшенні концентрації антоціанів у розчині кількість молекул, які намагаються адсорбуватися на поверхні адсорбенту, значно зростає. Однак, кількість активних центрів на поверхні адсорбенту є обмеженою, коли ці активні центри зайняті катіонами флавілію, а неадсорбованим катіонам флавілію не вистачає активних центрів для адсорбції, що знижує ступінь вилучення антоціанів.

Кінетика адсорбції антоціанів

Експериментальні кінетичні криві адсорбції дозволяють проаналізувати адсорбцію адсорбтиву на адсорбенті від початку адсорбційного процесу до встановлення рівноважного стану, визначити величину рівноважної адсорбції та рівноважний час, оцінити швидкість процесу.

Встановлено (рис. 2), що адсорбція антоціанів на адсорбенті ФІБАН К-1 швидко зростає протягом перших 30 хв, а наступні 30 хв має місце повільне зростання адсорбції, яка наближається до рівноважного стану після 120 хв від початку адсорбції. На величину рівноважного часу адсорбції антоціанів червоної троянди не впливає збільшення температури від 293 до 313 К. Адсорбцію антоціанів червоної троянди на ФІБАН К-1 можна віднести до типу проміжної адсорбції, коли рівноважний час досягнуто від 2 до 3 годин [16].

Для аналізу експериментальних кінетичних кривих адсорбції антоціанів в роботі застосовано чотири кінетичні моделі: псевдопершого, псевдодругого порядку, внутрішньої та зовнішньої дифузії Вебера-Морриса (таблиця).

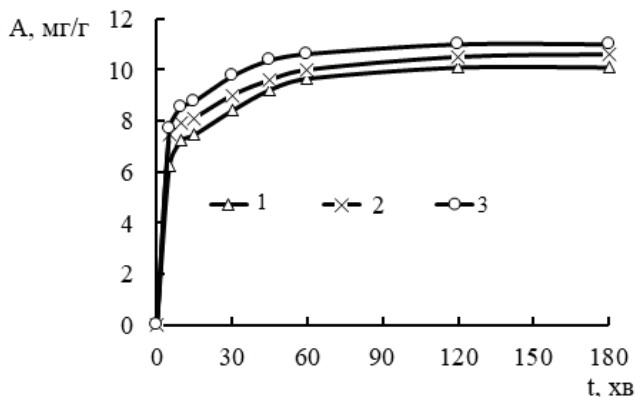


Рис. 2. Кінетичні криві адсорбції антоціанів червоної троянди при різних температурах: 1- 293, 2 – 313, 3 – 333 К.

Fig. 2. Kinetic adsorption curves of red rose anthocyanins at different temperatures: 1- 293, 2 – 313, 3 – 333 K.

Аналіз експериментальних кінетичних кривих адсорбції антоціанів червоної троянди за допомогою кінетичних моделей псевдопершого і псевдодругого порядків показав, що отримані кінетичні криві адсорбції антоціанів краще описуються моделлю псевдодругого порядку: розраховані значення рівноважної адсорбції наближаються до експериментальних значень, коефіцієнти лінійної кореляції вищі, а середні відносні похибки мають менші значення (таблиця).

Кінетична модель псевдопершого порядку добре описує експериментальні кінетичні криві адсорбції лише на початковій стадії процесу та інтервал часу дослідження невеликий. Кінетична модель псевдодругого порядку описує адсорбційний процес в усьому досліджуємому діапазоні часу і припускає, що кроком, що обмежує швидкість, є хімічна адсорбція [17].

Константи швидкості адсорбції характеризують швидкість адсорбції при певних умовах, включаючи температуру досліджень і властивості твердої поверхні адсорбенту тощо, і не залежать від концентрації адсорбтиву. В даній роботі встановлено, що при збільшенні температури від 293 до 333 К спостерігається збільшення значень констант швидкості адсорбції псевдодругого порядку. Дослідження адсорбції антоціанів лохини на макропористих смолах також показали [18], що експериментальні криві краще описуються моделлю псевдодругого порядку, але при збільшенні температури від 293 до 303 К константи швидкості другого порядку зменшилися.

Розрахунок енергії активації адсорбції антоціанів червоної троянди за значеннями константи швидкості псевдодругого порядку показав, що вона дорівнює 11,5 кДж/моль. Це свідчить про те, що адсорбція антоціанів червоної троянди на волокнистому катіоніті є швидким процесом, не потребує значних енергетичних витрат, і є сприятливим навіть за незначних змін умов середовища. При адсорбції

антоціанів червоної троянди в кислому середовищі в формі катіонів флавілію на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1 можливі електростатичні взаємодії та взаємодії ван-дер-ваальса.

Таблиця

Константи в кінетичних моделях адсорбції

Table

Constants in kinetic adsorption models

Модель	Параметр	Значення		
		293 К	313 К	333 К
<i>Експериментальні дані</i>	A_p , мг/г	10,1	10,6	11,0
	t , хв	120	120	120
<i>Модель псевдопершого порядку</i> $\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t$	A_p , мг/г	4,6	4,4	3,91
	$k_1 \cdot 10^2$, хв ⁻¹	3,78	5,80	3,95
	ARE, %	69,9	87,0	92,3
	R^2	0,9894	0,9351	0,9964
<i>Модель псевдодругого порядку</i> $\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} t$	A_p , мг/г	10,4	10,6	11,2
	$k_2 \cdot 10^2$, г/(мг·хв)	1,89	2,03	2,56
	ARE, %	4,5	8,2	13,7
	R^2	0,9996	0,9996	0,9998
<i>Модель зовнішньої дифузії</i> $\ln(1 - \frac{A}{A_p}) = -k_{\text{зовн}} \cdot t$	$k_{\text{зовн}} \cdot 10^2$, хв ⁻¹	5,66	5,48	6,43
	ARE, %	54,4	25,6	29,7
	R^2	0,9442	0,9040	0,9283
<i>Модель внутрішньої дифузії Вебера-Морриса</i> $A = k_{B-M} \cdot t^{\frac{1}{2}} + I$	$k_{B-M} \cdot 10^2$, (мг/(г·хв ^{1/2}))	44,63	37,21	37,59
	I , мг/г	5,8	6,8	6,4
	ARE, %	3,8	2,4	4,4
	R^2	0,9150	0,9479	0,9000

В табл.: A_p – рівноважна адсорбція, мг/г; k_1 і k_2 – константи швидкості адсорбції для псевдопершого та псевдодругого порядку, хв⁻¹ і г/(мг·хв), відповідно; $k_{\text{зовн}}$ – константа швидкості зовнішньої дифузії, хв⁻¹; k_{B-M} – константа швидкості внутрішньої дифузії в моделі Вебера-Морриса; I – константа в моделі Вебера-Морриса, яка характеризує товщину прикордонного шару, мг/г.

Для пояснення механізму процесу адсорбції доцільне застосування моделей зовнішньої та внутрішньої дифузії. Аналіз експериментальних кінетичних кривих адсорбції антоціанів червоної троянди показав (таблиця), що коефіцієнти лінійної кореляції для обох моделей знаходяться в діапазоні 0,90-0,95, але середні відносні похибки менші для моделі внутрішньої дифузії. Крім цього, для моделі внутріш-

ньої дифузії Вебера-Морриса значення коефіцієнтів I, величина яких пропорційна товщині плівок на межі поділу екстракт антоціанів-поверхня адсорбенту, вказує, що швидкість адсорбції антоціанів червоної троянди контролюється як внутрішньою, так і зовнішньою дифузією, тобто процес є змішаної дифузійним [19].

Десорбційні дослідження і очистка антоціанів

Авторами роботи [20] показано, що цукор в екстрактах антоціанів ягід виявляє захисну дію на антоціани при малих концентраціях, а при високих концентраціях цукру стабільність антоціанів знижується. Проведені в даній роботі дослідження показали, що сильнокислотний волокнистий катіоніт ФІБАН К-1 дозволяє очищати екстракти антоціанів від цукру на 88%: вміст цукру в екстракті до адсорбції дорівнював 122,9 мг/100 мл, а після десорбції антоціанів етиловим спиртом в спиртовому розчині антоціанів визначено цукру 14,7 мг/100 мл.

ВИСНОВКИ

1. Досліджені фізико-хімічні закономірності адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1 і встановлено, що адсорбція найбільш ефективна при рН=1,4-2,5, витраті адсорбенту 15-20 г/л, початковій концентрації антоціанів в екстракті 20-50 мг/л.

2. Проведено моделювання кінетики адсорбційного процесу і показано, що експериментально отримані кінетичні криві адсорбції антоціанів червоної троянди на катіоніті ФІБАН К-1 найкраще описуються кінетичною моделлю псевдо-другого порядку.

3. Визначено, що за допомогою адсорбції антоціанів червоної троянди на катіоніті ФІБАН К-1 можна очистити антоціани від цукру на 88%.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Deng Y., Zhao Y., Padilla-Zakour O., Yang G.* Polyphenols, antioxidant and antimicrobial activities of leaf and bark extracts of *Solidago canadensis* L. // *Ind. Crops Prod.* – 2015. – Vol. 74. – P. 803-809. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.014>
2. *Wang Y., Zhao Y., Liu X., Li J., Zhang J., Liu D.* Chemical constituents and pharmacological activities of medicinal plants from *Rosa* genus // *Chin. Herbal Med.* – 2022. – Vol. 14, N 2. – P. 187-209. <https://doi.org/10.1016/j.chmed.2022.01.005>
3. *Kwiatkowski M., Kravchuk O., Skouroumounis G.K., Taylor D.K.* Response surface parallel optimization of extraction of total phenolics from separate white and red grape skin mixtures with microwave-assisted and conventional thermal methods // *J. Clean. Prod.* – 2019. – Vol. 251. – P. 119563. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119563>
4. *Yang H., Shin Y.* Antioxidant compounds and activities of edible roses (*Rosa hybrida* spp.) from different cultivars grown in Korea // *Appl. Biol. Chem.* – 2017. – Vol. 60. – P. 129–136. <https://doi.org/10.1007/s13765-017-0261-4>
5. *Lee J.H., Lee H.-J., Choung M.-G.* Anthocyanin compositions and biological activities from the red petals // *Food Chem.* – 2011. – Vol. 129. – P.272-278. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.040>
6. *Mikanagi Y., Yokoi M., Ueda Y., Saito N.* Flower flavonol and anthocyanin distribution in subgenus *Rosa* // *Biochem. Syst. Ecol.* – 1995. – Vol. 23, N 2. – P. 183-200. [https://doi.org/10.1016/0305-1978\(95\)93849-X](https://doi.org/10.1016/0305-1978(95)93849-X)
7. *Солдаткіна Л.М., Літвінова В.Е.* Вплив температури на кінетику екстракції антоціанів з пелюсток червоної троянди // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2023. – Т. 28, № 2. – С. 63-72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286604](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286604)
8. *Castañeda-Ovando A., Pacheco-Hernández M. L., Páez-Hernández E., Rodríguez J. A., Galán-Vidal C. A.* Chemical studies of anthocyanins: A review // *Food Chem.* – 2009. – Vol. 113. – P. 859-871. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.001>

9. Солдаткіна Л.М. Рівноважні та термодинамічні дослідження адсорбції антоціанів на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1 // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2023. – Т. 14, № 1. – Р. 67-75. <https://doi.org/10.15407/hftp14.01.067>
10. Lee J., Durst R.W., Wrolstad R.E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study // J. AOAC Int. – 2005. – Vol. 88, N 5. – P. 1269-1278. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>
11. Dubowski K.M. An o-toluidine method for body-fluid glucose determination get access arrow // Clin. Chem. – 1962. – Vol. 8, N 3. – P. 215-235. <https://doi.org/10.1093/clinchem/8.3.215>
12. Celli G.B., Tan C., Selig M.J. Anthocyanidins and Anthocyanins. In book: Encyclopedia of Food Science. Elsevier, 2019. – P. 218-223. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21780-0>
13. He J., Giusti M.M. High-purity isolation of anthocyanins mixtures from fruits and vegetables – A novel solid-phase extraction method using mixed mode cation-exchange chromatography // J. Chromatogr. A – 2011. – Vol. 2018, N 44. – P. 7914-7922. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.09.005>
14. Silva S., Costa E. M., Calhau C., Morais R. M., Pintado M. E. Anthocyanin extraction from plant tissues: A review // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. – 2017. – Vol. 57, N 14. – P. 3072-3083. <http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2015.1087963>
15. Солдаткіна Л.М., Тютюнник Т.В., Менчук В.В., Полікарпов О.П., Новотна В.О. Закономірності кінетики адсорбції антоціанів з екстрактів ягід аронії та бузини катіонітом ФІБАН К-1 // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 1(69). – С. 38-52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158418](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158418)
16. Liu Y., Di D., Bai Q., Li J., Chen Z., Lou S., Ye H. Preparative separation and purification of Rebaudioside A from steviol glycosides using mixed-mode macroporous adsorption resins // J. Agric. Food Chem. – 2011. – Vol. 59, N 17. – P. 9629-9636. <https://doi.org/10.1021/jf2020232>
17. Zhang P., Wang L., Fang S. Modeling of the adsorption/desorption characteristics and properties of anthocyanins from extruded red cabbage juice by macroporous adsorbent resin // Int. J. Food Eng. – 2019. – Vol. 15, N 1-2. – P. 1-12. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2018-0239>
18. Wua Y., Hana Y., Taoa Y., Fana S., Chub D.-T., Yec X., Yec M., Xie G. Ultrasound assisted adsorption and desorption of blueberry anthocyanins using macroporous resins // Ultrason. Sonochem. – 2018. – Vol. 48. – P. 311-320. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.06.016>
19. Chang X.-L., Wang D., Chen B.-Y., Feng Y.-M., Wen S.-H., Zhan P.-Y. Adsorption and desorption properties of macroporous resins for anthocyanins from the calyx extract of Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) // J. Agric. Food Chem. – 2012. – Vol. 60. – P. 2368-2376. <https://doi.org/10.1021/jf205311v>
20. Nikkhah E., Khayami M., Heidari R., Jamee R. Effect of sugar treatment on stability of anthocyanin pigments in berries. // J. Biol. Sci. – 2007. – Vol. 7, N 8. – P. 1412-1417. <https://doi.org/10.3923/jbs.2007.1412.1417>

Стаття надійшла до редакції 30.10.2024

L. M. Soldatkina, V. E. Litvinova

Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Physical and Colloid Chemistry,
2 Dvorianska St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

ADSORPTION REMOVAL OF RED ROSE ANTHOCYANINS ON FIBROSE CATION EXCHANGER FIBAN K-1

The search for new accessible sources of anthocyanins is crucial, as these compounds, known for their antioxidant properties and applications in the pharmaceutical and food industries. Red rose petals are promising sources of anthocyanins; however, the adsorption of red rose anthocyanins using the fibrous cation exchanger FIBAN K-1 has not yet been studied. In this study, red rose petals were dried at 303 K and ground to a particle size of approximately 5 mm to ensure uniform extraction conditions. Anthocyanins were extracted from the red rose petals using 0.1 M hydrochloric acid, which effectively extracts and stabilizes anthocyanins. The different factors influencing the adsorption of red rose anthocyanins on FIBAN K-1 were investigated. Specifically, the effects of pH, adsorbent mass, initial anthocyanin concentration, adsorption time, and temperature on the removal efficiency of anthocyanins were examined. Kinetic studies focusing on the effect of temperature on anthocyanin adsorption were carried

out at three temperatures (293, 313, and 333 K). The results indicated that anthocyanin adsorption occurred rapidly at first, then gradually slowed after 60 minutes at all temperatures. Experimental kinetic curves for anthocyanin adsorption at different temperatures were analyzed using four kinetic models: pseudo-first order, pseudo-second order, external diffusion, and Weber-Morris intraparticle diffusion models. Among these, the pseudo-second order kinetic model provided the best fit with the experimental data, based on statistical parameters such as the coefficient of determination (R^2) and average relative error (ARE). The pseudo-second order rate constants increased with rising temperature. These constants were then used to calculate the activation energy of adsorption, which was found to be 11.5 kJ/mol, indicating that the adsorption of red rose anthocyanins on FIBAN K-1 is a rapid process requiring minimal energy input. It was established that the FIBAN K-1 adsorbent allows for 88% purification of red rose anthocyanins from sugars. The results highlight the potential of FIBAN K-1 as a cost-effective and sustainable adsorbent for anthocyanin removal and purification in industrial applications.

Keywords: red rose petals, anthocyanins, FIBAN K-1, adsorption, adsorption kinetics

REFERENCES

1. Deng Y., Zhao Y., Padilla-Zakour O., Yang G. *Polyphenols, antioxidant and antimicrobial activities of leaf and bark extracts of Solidago canadensis L.* Ind Crops Prod., 2015, vol. 74, pp. 803-809. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.014>
2. Wang Y., Zhao Y., Liu X., Li J., Zhang J., Liu D. *Chemical constituents and pharmacological activities of medicinal plants from Rosa genus.* Chin. Herbal Med., 2022, vol. 14, no 2, pp. 187-209. <https://doi.org/10.1016/j.chmed.2022.01.005>
3. Kwiatkowski M., Kravchuk O., Skouroumounis G.K., Taylor D.K. *Response surface parallel optimization of extraction of total phenolics from separate white and red grape skin mixtures with microwave-assisted and conventional thermal methods* J. Clean. Prod., 2019, vol. 251, article ID 119563. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119563>
4. Yang H., Shin Y. *Antioxidant compounds and activities of edible roses (Rosa hybrida spp.) from different cultivars grown in Korea.* Appl. Biol. Chem., 2017, vol. 60, pp. 129-136. <https://doi.org/10.1007/s13765-017-0261-4>
5. Lee J.H., Lee H-J., Choung M-G. *Anthocyanin compositions and biological activities from the red petals.* Food Chem., 2011, vol. 129, pp. 272-278. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.040>
6. Mikanagi Y., Yokoi M., Ueda Y., Saito N. *Flower flavonol and anthocyanin distribution in subgenus rosa.* Biochem. Syst. Ecol., 1995, vol. 23, no 2, pp. 183-200. [https://doi.org/10.1016/0305-1978\(95\)93849-X](https://doi.org/10.1016/0305-1978(95)93849-X)
7. Soldatkina L. M., Litvinova V. E. *Temperature-dependent kinetics of anthocyanins extraction from red rose petals.* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2023, vol. 28, no 2, pp. 63-72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286604](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286604) (in Ukrainian)
8. Castañeda-Ovando A., Pacheco-Hernández M. L., Páez-Hernández E., Rodríguez J. A., Galán-Vidal C. A. *Chemical studies of anthocyanins: a review.* Food Chem., 2009, vol. 113, pp. 859-871. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.001>
9. Soldatkina L.M. *Equilibrium and thermodynamic studies of anthocyanin adsorption on fibrous cation exchanger FIBAN K-1.* Him. Fiz. Technol. Poverhni., 2023, vol. 14, no 1, pp. 67-75. <https://doi.org/10.15407/hftp14.01.067> (in Ukrainian)
10. Lee J., Durst R.W., Wrolstad R.E. *Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study.* J. AOAC Int., 2005, vol. 88, no 5, pp. 1269-1278. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>
11. Dubowski K.M. *An o-toluidine method for body-fluid glucose determination get access arrow.* Clin. Chem., 1962, vol. 8, no 3, pp. 215-235. <https://doi.org/10.1093/clinchem/8.3.215>
12. Celli G.B., Tan C., Selig M.J. *Anthocyanidins and Anthocyanins.* In book: Encyclopedia of Food Science. Elsevier, 2019. pp. 218-223. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21780-0>
13. He J., Giusti M.M. *High-purity isolation of anthocyanins mixtures from fruits and vegetables – A novel solid-phase extraction method using mixed mode cation-exchange chromatography.* J. Chromatogr. A., 2011, vol. 2018, no 44, pp.7914-7922. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.09.005>

14. Silva S., Costa E. M., Calhau C., Morais R. M., Pintado M. E. *Anthocyanin extraction from plant tissues: A review*. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 2017, vol. 57, no 14, pp. 3072–3083. <http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2015.1087963>
15. Soldatkina L.M., Tiutiunnyk T.V., Menchuk V.V., Polikarpov O.P., Novotna V.O. Kinetic regularities of adsorption of anthocyanins from extracts of chokeberry and elderberry on cationic exchanger FIBAN K-1. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2019, vol. 24, no 1, pp. 38-52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158418](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158418) (in Ukrainian)
16. Liu Y., Di D., Bai Q., Li J., Chen Z., Lou S., Ye H. *Preparative separation and purification of Rebaudioside A from steviol glycosides using mixed-mode macroporous adsorption resins*. J. Agric. Food Chem., 2011, vol. 59, no 17, pp. 9629–9636. <https://doi.org/10.1021/jf2020232>
17. Zhang P., Wang L., Fang S. *Modeling of the adsorption/desorption characteristics and properties of anthocyanins from extruded red cabbage juice by macroporous adsorbent resin*. Int. J. Food Eng., 2019, vol. 15, no 1-2, pp.1-12. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2018-0239>
18. Wua Y., Hana Y., Taoa Y., Fana S., Chub D.-T., Yec X., Yec M., Xie G. *Ultrasound assisted adsorption and desorption of blueberry anthocyanins using macroporous resins*. Ultrason. Sonochem., 2018, vol. 48, pp. 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.06.016>
19. Chang X.-L., Wang D., Chen B.-Y., Feng Y.-M., Wen S.-H., Zhan P.-Y. *Adsorption and desorption properties of macroporous resins for anthocyanins from the calyx extract of Roselle (Hibiscus sabdariffa L.)*. J. Agric. Food Chem., 2012, vol. 60, pp. 2368–2376. <https://doi.org/10.1021/jf205311v>
20. Nikkhah, E., Khayamy, M., Heidari, R., Jamee, R. *Effect of sugar treatment on stability of anthocyanin pigments in berries*. J. Biol. Sci., 2007, vol. 7, no 8, pp. 1412–1417. <https://doi.org/10.3923/jbs.2007.1412.1417>