

УДК 66.061.34

*М.В. Ніколенко, К.О. Єльчанінова, В.О. Карабут, О.Ю. Вашкевич***ОДЕРЖАННЯ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ КЛАСУ АНТОЦІАНІВ З ВИНОГРАДНИХ ВИЧАВОК: МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАКЦІЇ**

ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро, Україна

З метою визначення механізму і чинників оптимізації процесу екстракції антоціанових барвників з подрібнених виноградних вичавок досліджена кінетика процесу за температур 14 і 80°C в умовах інтенсивного перемішування з використанням водних і водно-етанольних розчинів. Для теоретичного опису кінетичних даних використали модель процесу екстрагування з пористого твердого тіла за умов відносно малих значень коефіцієнтів внутрішньої дифузії. Встановлено, що найкраще експериментальні дані описуються рівнянням для внутрішньо-дифузійного механізму процесу екстрагування. Показано, що експериментальні дані також добре описуються рівнянням Яндера, що запропоноване для моделювання дифузійно-контрольованих гетерогенних процесів з постійними параметрами процесу дифузії. Зроблено висновок, що обидва рівняння подібні один до одного і відрізняються лише коефіцієнтами при ступенях перетворення, що обумовлено тими припущеннями, які були зроблені при їх виведенні. Висновок про природу лімітувальної стадії процесу екстрагування антоціанових барвників був підтверджений розрахунками уявної енергії активації, величина якої склала 14,0 кДж/моль. Отримані дані дозволили визначити чинники оптимізації процесу екстракції антоціанів з виноградних вичавок: розмір частинок сировини, концентрація антоціанів у розчині, температура, частка етанолу у розчині, кислотність розчину, ступінь руйнування рослинних клітин та ультразвукове оброблення.

Ключові слова: антоціанові барвники, виноградні вичавки, кінетика екстракції, внутрішня дифузія, енергія активації.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-133-6-134-141

Вступ

В наш час харчова промисловість як всього світу, так і України, споживає велику кількість харчових барвників. Барвники відносять до найважливіших добавок з точки зору маркетингу, оскільки саме вони впливають на сприйняття, вибір і переваги споживачів. Вважається, що колір може зумовити ринковий успіх або провал харчового продукту. Інтенсивно використовуються, насамперед, синтетичні барвники, але вони є чужорідними для людського організму і при недотриманні норм споживання можуть негативно впливати на здоров'я людини. Альтернативою синтетичним є природні барвники, які окрім кольору часто мають додаткові корисні властивості. Наприклад, природні поліфеноли проявляють антиоксидантну, протизапальну та протимікробну активність, а також є модулято-

рами різних ферментних систем, захищають серцево-судинну систему, тощо [1,2].

До рослинних поліфенолів, а саме до їх найбільшого класу – флавоноїдів, відносяться антоціани, які входять до класифікації харчових добавок як харчові барвники E163(i-v). Більш точно з хімічної точки зору антоціани є глікозидами, тобто продуктами конденсації циклічних форм вуглеводів (моно- або олігосахаридів) з флавоноїдами та їх різновидами. Різноманітність антоціанів забезпечуються не тільки складом бензольних скелетів флавоноїдів, але і природою та кількістю замісників у бензольних кільцях: –H, –OH або –OCH₃ [3].

На сьогодні, антоціани є найпоширенішими харчовими барвниками. Причинами для цього є їх відносно невелика вартість, різноманітність відтінків, доступність сировини для їх вироб-

ництва. Антоціани відповідають за червоний, фіолетовий і синій кольори фруктів, пелюстків квітів і деяких овочів. За рахунок комплексоутворення з іонами металів і присутності інших фенольних речовин у рослинах палітра кольорів значно розширюється. Зазвичай на забарвлення флавоноїдних барвників впливає і кислотність середовища. Антоціани у кислих розчинах ($\text{pH} < 3$) існують у катіонній формі бензпірилію, при підвищенні pH до 4–5 відбувається приєднання гідроксид-іону з утворенням безбарвної псевдооснови, при подальшому підвищенні pH до 6–7 відбувається відщеплення води з утворенням хіноїдної форми, яка при pH 7–8 втрачає протон з утворенням аніона фенолята, і, нарешті, при $\text{pH} > 8$ фенолят хіноїдної форми гідролізується з розривом хроменового циклу і утворенням відповідного халкону. При цьому відбувається також частковий гідроліз антоціанів з відривом від них вуглеводів [4].

Наявність гідроксидних і оксиметильних замісників у складі антоціанів обумовлює їх добру розчинність у полярних протонних розчинниках. Тому для їх екстракції з рослинної сировини використовують воду, водні розчини метилового або етилового спирту, а також етилацетат або ацетон. Як правило, екстрагування проводять в кислих середовищах, для чого у розчини додають хлоридну, ацетатну або лимонну кислоти. Також використовують діоксид сірки або калій гідросульфід. Спирти та кислоти сприяють проникненню розчинника у тканини фруктів та овочів та збільшують мікробіологічну стабільність екстрактів. Органічні розчинники дозволяють відокремити антоціани від вуглеводів, які зменшують їх стабільність при зберіганні. Використання сульфідів ефективно запобігає появі у екстрактах мікроорганізмів, що можуть розвиватися у рослинній сировині [5].

Серед сировинних джерел антоціанів найбільша частка припадає на виноград і продукти його переробки. У світовій виноробній промисловості щорічно утворюється близько 8,5 млн. тонн відходів, серед яких відносно велика частина припадає саме на виноградні вичавки [3,6,7]. Як правило, для екстракції антоціанів використовують свіжі вичавки темних сортів винограду, а також висушені або заморожені вичавки винограду після їх використання у виноробстві. Вміст антоціанів у винограді сягає в залежності від сорту від 3% (Каберне) до 6% (Сапераві) на суху масу шкірки. При виробництві виноградних соків або вина білим способом після віджимання соку основна частина черво-

них барвників залишається в вичавках. Очевидною перевагою таких вичавок є відносно високий вміст антоціанів та їх ціна, оскільки це вторинна сировина і вона дешевша за свіжий виноград.

На сьогодні запропоновані різні методи екстрагування антоціанів з відходів виноробства: твердо-рідинна екстракція з використанням води та органічних розчинників, мікрохвильова та ультразвукова екстракція, докритична екстракція під тиском і температурах понад 100°C , надкритична екстракція діоксидом вуглецю, двофазна рідинна екстракція та інші методи з використанням ферментів, іонних рідин, пульсуючого електричного поля, високовольного електричного розряду тощо [3,5,6,8–10]. Основні недоліки нових методів екстрагування, як правило, полягають в необхідності використання спеціального обладнання та підтримання жорстких умов експлуатації, що призводить до підвищення собівартості промислового виробництва.

Найпростішим є класичний метод твердо-рідинної екстракції. На його ефективність впливають такі чинники, як природа розчинника, температура, співвідношення об'єму розчинника і маси твердої фази, а також умови перемішування. Його основною перевагою є простота методики і відсутність потреби у використанні спеціального обладнання. Також важливо, що одержані екстракти можуть бути хімічно чистими для використання в якості харчових барвників без додаткового очищення [1]. До недоліків відносять відносно тривалий час екстракції та високі витрати розчинників [6,12].

Кінетику і механізм твердо-рідинної екстракції біологічно-активних речовин з рослинної сировини неодноразово досліджували. Застосовуються два підходи для математичного моделювання процесів дифузії: градієнти концентрацій біля поверхні і в середині частинок сировини описують другим законом Фіка [7,11] або використовують для цього емпіричні кінетичні залежності [3,5]. В обох випадках необхідно мати експериментальні дані з кінетики процесів, щоб підібрати відповідні значення коефіцієнтів масоперенесення або коефіцієнтів дифузії в першому випадку і підгінних параметрів у другому випадку.

Окрім вивчення механізму, необхідно встановлювати залежність швидкості процесу від температури [7]. Визначення спостережуваних констант швидкості процесів екстракції при різних температурах дозволяє визначити енергії активації для найбільш повільних стадій, які

визначають загальну швидкість процесу, і цілеспрямовано визначати параметри його оптимізації. За даними авторів [12] в інтервалі температур 6–30°C енергія активації для процесу екстракційного вилучення антоціанів у водно-етанольному розчині складає 76,7 кДж/моль, що свідчить про протікання процесу у кінетичному режимі з лімітувальною стадією хімічної реакції. Разом з цим в літературі наведені протилежні дані, відповідно до яких енергія активації екстракції антоціанів для температурного інтервалу 25–60°C у різних за концентрацією водно-етанольних розчинах варіюється від 19,6 до 29,3 кДж/моль [13]. Відносно низькі значення енергій активації свідчать про перебіг процесів у дифузійному режимі, але не дозволяють зробити висновок про природу дифузії: зовнішню або внутрішню. Наприклад, автори [5] у своїх дослідженнях показали, що процес екстрагування контролюється стадією зовнішньої дифузії, оскільки константи швидкості екстракції антоціанів залежать від швидкості перемішування суспензій: екстракція антоціанів протікає у шість раз швидше при перемішуванні розчину зі швидкістю 150 об./хв, ніж при проведенні процесу способом настоювання, тобто без перемішування.

Залежність ефективності екстрагування від природи та складу розчинника також неодноразово досліджували. Наприклад, автори [13] показали, що з ростом вмісту у розчині етилового спирту енергія активації вилучення антоціанів зменшується. З незрозумілих причин у різних авторів оптимальний вміст етилового спирту у водних розчинах при екстрагуванні антоціанів варіюється від 20 до 80% [2,9,12,14,15]. Вважається, що зміна полярності розчину впливає на ефективність вилучення антоціанів насамперед через підвищення їх розчинності, а також через вплив спирту на мембрани рослинних клітин. Однак механізми такого впливу дотепер не вивчені.

Таким чином, аналіз літературних даних показує, що, незважаючи на відносно великий масив відомих даних про екстракцію антоціанів з рослинної сировини, дотепер немає повної узгодженості між отриманими закономірностями. Загальноприйнятим є висновок, що для оптимального проведення процесу екстрагування важливо вивчити кінетику і встановити механізм виділення антоціанів з сировини. Тому метою наших досліджень було вибрано вивчення механізму і встановлення чинників оптимізації процесу екстракції антоціанових барвників вод-

но-спиртовими розчинами з вичавок темних сортів винограду. Результати таких досліджень дозволять розробити вітчизняну технологію антоціанових харчових добавок і підвищити конкурентоспроможність вітчизняної харчової продукції.

Експериментальна частина

В експериментах використовували заморожені вичавки винограду сорту «Молдова» після їх зброджування протягом чотирьох днів при температурі 20°C. Перед експериментом заморожені вичавки подрібнювали в електричному млині з двома сталевими ножами при швидкості 600 об./хв. Екстрагування проводили у круглодонних колбах об'ємом 0,5 л зі скляними лопатевими мішалками. Для підтримки постійної температури колби поміщали в ультратермостат об'ємом 10 л. У колби наливали по 250,0 мл попередньо підготовлених розчинів і нагрівали у термостаті до необхідної температури. Далі у колби переносили наважки посічених і розморожених виноградних вичавок масою 10,0 г, вмикали двигун мішалки (150 об./хв) і розпочинали експеримент, який полягав в тому, що з колби піпеткою відбирали проби розчину для вимірювання концентрації антоціанів. Проби переносили у пробірки та піддавали центрифугуванню. Потім аліквоти цих проб переносили в мірні колби, додавали по 20 мл буферного розчину з рН 1,67 і доводили до мітки дистильованою водою.

Концентрацію антоціанів визначали фотометрично при довжині хвилі 510 нм з використанням спектрофотометра СФ-46. Оскільки вичавки вмішували залишки виноградного соку, то в розрахунках враховували, так зване, фонове світлопоглинання, яке визначали екстраполяцією кінетичної кривої $A(t)$ до моменту $t=0$. Ступінь вилучення розраховували за формулою:

$$X = \frac{A - A_0}{A_{\max} - A_0},$$

де A – світлопоглинання розчинів, що досліджуються в певний момент часу; A_0 – фонове світлопоглинання; A_{\max} – максимальне (рівноважне) значення світлопоглинання, яке визначали через 3–4 год екстрагування.

Розчини для екстрагування готували на дистильованій воді з використанням харчового етилового спирту та 0,1 М розчинів хлоридної кислоти кваліфікації «х.ч.» Для вимірювання рН розчинів використовували рН-метр Adwa AD8000.

Результати та їх обговорення

На першому етапі була поставлена задача дослідити термічну стабільність спиртових екстрактів антоціанів. В літературі межа термічної стабільності таких екстрактів варіюється в досить широкому діапазоні: від 40 до 120°C [1,8,12]. Такі дослідження є важливими у разі використання барвників для забарвлення харчових продуктів, що підлягають термічній обробці. Також умови термічної стабільності важливі при здійсненні кінетичних експериментів за високих температур.

Спектрофотометричні дослідження спиртових розчинів антоціанів (з вмістом етилового спирту від 20 до 40 об.%) до та після термостагування в герметично закритих колбах упродовж 5 год при температурах 70, 80 і 90°C показали, що їх електронні спектри поглинання у видимому діапазоні практично не змінюються. Однак, аналогічні експерименти з добавками лимонної кислоти показали зменшення забарвлення спиртових екстрактів на 10–20% вже при їх нагріванні до 70°C. Такі закономірності добре пояснюються протіканням реакцій етерифікації між антоціановими барвниками і органічною кислотою [1,4]. В утворених естерах карбоксильна група кислоти відтягує на себе електронну густину і сприяє її перерозподілу на хромофорній групі, що призводить до зниження інтенсивності забарвлення антоціанового барвника. Очевидно, саме наявність в екстрактах антоціанових барвників домішок органічних кислот і є причиною їх термічної нестабільності. В наших експериментах ми використовували вичавки винограду, що залишились після його зброджування, з відносно малим вмістом органічних кислот. Їх відсутність підтвердили якісною реакцією утворення естерів з етиловим спиртом на фоні концентрованої сульфатної кислоти.

На наступному етапі наших досліджень були проведені вимірювання кількості вилучених антоціанових барвників в залежності від часу екстрагування. На рис. 1 наведені отримані дані для екстракції антоціанових барвників при температурах 14 і 80°C. Досліди з висушеними шкірками винограду (з 10 г заморожених вичавок отримали 3,59 сухих шкірок, тобто відсоток вологи складає 64,1%) показали зменшення швидкості екстрагування в порівнянні з екстрагуванням в тих же умовах вичавок, які не піддавали висушуванню (криві 1 і 3 на рис. 1). Тому при розробці технології екстрагування антоціанів слід орієнтуватися на заморожену сировину, а не на висушену. Це не тривіальний висновок, оскільки така сировина має сезонний ха-

рактир і переробка всієї маси відходів не може проводитись одночасно.

Також були проведені дослідження без використання етилового спирту (крива 2 на рис. 1). Для порівняння всі вимірювання проводили при однаковій кислотності розчинів, а саме в 0,05 М розчинах хлоридної кислоти. Встановлено, що без етилового спирту екстрагування менш ефективне, що можна пояснити впливом етилового спирту на ліпідні оболонки рослинних кліток, а також підвищенням розчинності антоціанів. Також необхідно відмітити, що при концентраціях понад 15 об.% етиловий спирт проявляє самостійні консервуючі властивості, що досить важливо в харчових технологіях.

Як відомо, процес екстрагування в системі «тверде тіло–розчин» можна розглядати як сукупність ряду стадій: зовнішньої дифузії, внутрішньої дифузії, а також, в загальному випадку, і стадії хімічної взаємодії. Наприклад, в нашому випадку окрім стадії дифузії при вилученні антоціанів швидкість процесу може контролюватися гідролізом антоціанових глікозидів з відщепленням вуглеводів (моно- або олігосахаридів): чим менше розміри молекул, тим легше їм проходити бар'єри з клітинних мембран. Достовір-

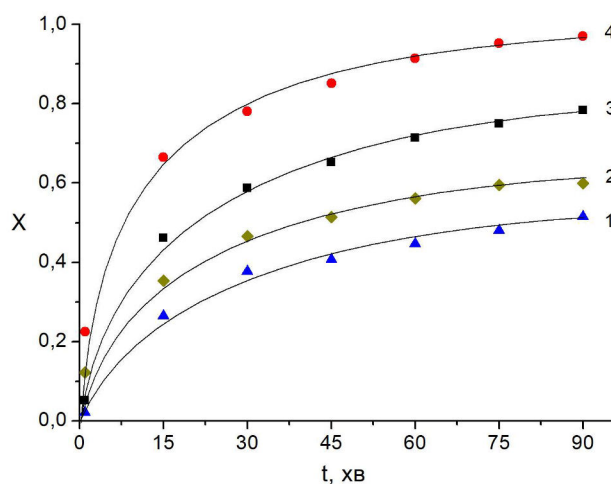


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення антоціанів від поточного часу екстракції: 1 – екстракція висушених шкірок винограду розчином 20 об.% етилового спирту в 0,05 М HCl (3,59 г сухих шкірок на 250 мл розчину, температура 20°C); 2 – екстракція 0,05 М розчином HCl (10,0 г заморожених шкірок на 250 мл розчину, температура 20°C); 3 – екстракція розчином 20 об.% етилового спирту в 0,05 М HCl (10,0 г заморожених шкірок на 250 мл розчину, температура 14°C); 4 – екстракція розчином 20 об.% етилового спирту в 0,05 М HCl (10,0 г заморожених шкірок на 250 мл розчину, температура 80°C)

но відомо, що швидкість гетерогенного процесу буде визначатися самою повільною стадією або декількома стадіями, якщо швидкості їх приблизно однакові (так звані, змішані механізми) [7,11].

Представляє практичний і теоретичний інтерес встановити механізм екстракції антоціанових барвників з подрібнених шкірок винограду. Г.А. Аксельрудом було розроблено низку рівнянь, для опису екстракційних явищ. На рис. 2 показано результати обробки кінетичних даних, що були отримані при 14 і 80°C, за відомим рівнянням, яке описує внутрішньо-дифузійний механізм процесу екстрагування з пористого твердого тіла:

$$\Phi = \frac{t}{t_{\Pi}} = 1 - 3\varphi_0^2 + 2\varphi_0^3, \quad (1)$$

де t – поточний час екстрагування; t_{Π} – час повного вилучення; φ_0 – безрозмірний радіус

($\varphi_0 = r_0/R$, r_0 – радіус внутрішньої ділянки частинки, в якій міститься цільовий компонент; R – радіус сферичної частинки).

Безрозмірний радіус можна визначити з матеріального балансу або виразити через ступінь вилучення речовини: $\varphi_0^3 = 1 - X$. Рівняння (1) було отримано за умов відносно малих значень коефіцієнту стислої дифузії у порах твердого тіла для речовини, що екстрагується.

Обробка даних рис. 1 в координатах рівнянь для механізмів хімічної взаємодії та змішаного дифузійно-хімічного механізму не показали лінійних залежностей, що свідчить про протікан-

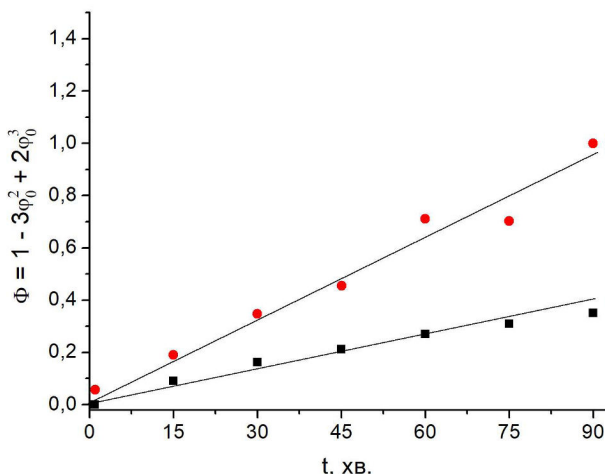


Рис. 2. Залежність величини Φ внутрішньо-дифузійного механізму процесу від поточного часу екстракції при температурах 14 (1) і 80°C (2). Коефіцієнти кореляції (R^2): 0,9720 (1) і 0,9681 (2)

ня процесу екстракції антоціанових барвників із вичавок винограду саме у внутрішньо-дифузійному режимі.

Також результати кінетичних вимірювань були проаналізовані в рамках відомих кінетичних моделей, що застосовуються для опису процесів в системах «тверде тіло–розчин»: одновимірної дифузії, двовимірної дифузії, Яндера (тривимірної дифузії), Гінстлінга-Броунштейна, Журавльова-Лесохіна-Темпельмана, анти-Яндера, тощо. Статистична обробка кінетичних залежностей $X(t)$ за дисперсійним співвідношенням Фішера при рівні значущості 0,05 показала, що гіпотеза лінійності може бути прийнята для більшості таких рівнянь, проте коефіцієнти кореляції при апроксимації експериментально встановлених залежностей $X(t)$ за допомогою кінетичних рівнянь істотно розрізняються. Найкращі результати отримані при описі швидкості взаємодії компонентів рівняннями Яндера (рис. 3), яке описує дифузійно-контрольований процес з постійними параметрами процесу дифузії:

$$kt = 1 - (1 - X)^{2/3} + (1 - X), \quad (2)$$

де k – спостережувана константа швидкості процесу, що визначається коефіцієнтами дифузії в фазі твердого тіла.

Коефіцієнти кореляції при використанні рівняння Яндера дещо більші (0,996 проти 0,968 при використанні рівняння (1)) і тому можна вважати, що воно краще описує дані рис. 1. Однак слід відмітити, що рівняння (1) в записі через ступінь перетворення ($\varphi_0^3 = 1 - X$) і з вико-

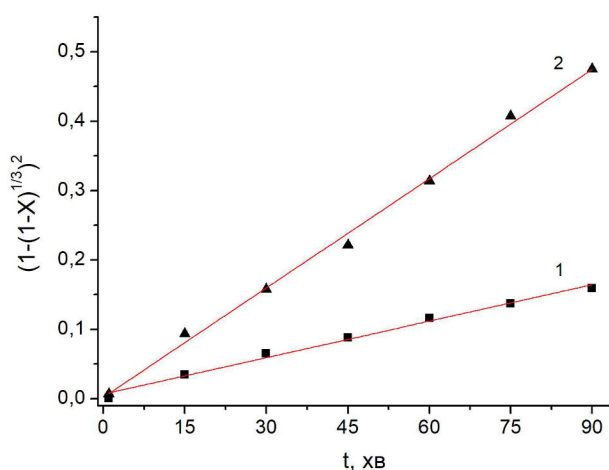


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення антоціанів від поточного часу екстракції при температурі 14 (1) і 80°C (2) в координатах рівняння Яндера. Коефіцієнти кореляції (R^2): 0,9900 (1) і 0,9958 (2)

ристанням константи $k = t_{\Pi}^{-1}$ має вигляд:

$$\Phi = kt = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X). \quad (3)$$

Рівняння (2) і (3) подібні один до одного і відрізняються лише коефіцієнтами при ступенях перетворення, що обумовлено тими допущеннями, які були зроблені при їх виведенні. Таким чином, обидві моделі описують, по суті, однаковий механізм вилучення цільового компонента з пористої твердої фази. Обидва рівняння розроблені при допущенні сферичної форми частинок твердої фази. Оскільки зміна форми частинок призводить до зміни коефіцієнтів і показників ступенів при X , то не зрозуміло яким чином ці рівняння відносно добре описують кінетичні дані, що отримані з використанням зовсім не сферичних частинок виноградних шкур. На наш погляд, це протиріччя вирішується через введення понять мікро- і макроформи твердої частинки. Очевидно, що будь-яку макроформу частинок твердої фази можна апроксимувати сферичними мікрочастинками.

Висновок про природу лімітувальної стадії процесу екстрагування антоціанових барвників був підтверджений розрахунками уявної енергії активації за формулою Арреніуса:

$$E_a = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} R \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Константи швидкості розраховали з нахилу прямих на рис. 3: $k_1 = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ для температури 14°C і $k_2 = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ для температури 80°C . Знайдено, що значення енергії активації складає $14,0 \text{ кДж/моль}$, що характерно саме для дифузійних процесів. Отримане значення енергії активації близьке до літературних даних. Наприклад, автори [13] для екстракції антоціанів з висушених і подрібнених пелюсток китайської троянди розчином етилового спирту з об'ємною часткою 20% встановили значення енергії активації $21 \pm 4 \text{ кДж/моль}$.

Отримані дані дозволяють визначити чинники для оптимізації процесу екстракції антоціанів з виноградних вичавок. Для гетерогенних процесів з лімітувальною внутрішньо-дифузійною стадією такими факторами є розмір частинок, концентрація розчину, температура і природа екстрагенту. Перший фактор при подрібненні сировини сприяє підвищенню її площі контакту з екстрагентом. Другий фактор визначає швидкість дифузії, оскільки остання залежить від величини градієнту концентрації анто-

ціанів всередині частинок виноградних вичавок і на їх поверхні. Очевидно, що для зменшення концентрації барвника на поверхні частинок процес екстрагування необхідно проводити в проточних апаратах безперервної дії або використовувати каскади реакційних апаратів. Третій фактор – температура – не так сильно впливає на швидкість дифузії, але дозволяє помітно підвищити швидкість екстракції антоціанів (рис. 1, крива 4). Вплив природи екстрагенту на ефективність вилучення антоціанів визначається його складом і кислотністю. На нашу думку, для харчових барвників доцільно використовувати нетоксичні водно-етанольні розчини в середовищі хлоридної кислоти. Остання легко видаляється з концентратів антоціанів при вакуумному випаровуванні їх розчинів. Також регенерації підлягає і етиловий спирт. Його оптимальна концентрація повинна визначатись не стільки швидкістю процесу екстракції, скільки його витратами при екстрагуванні та затратами на дистиляцію для повторного використання.

Для рослинної сировини також очевидним чинником оптимізації є цілісність клітин. Річ в тому, що в рамках моделі пористого твердого тіла, яка використана при виведенні рівнянь (1)–(3), необхідно забезпечити руйнування клітин, щоб їх зовнішні оболонки не перешкождали дифузії молекул барвника. Руйнування клітин можна забезпечити механічним стиранням, заморожуванням або кип'ятінням. Також позитивним вкладом для інтенсифікації процесу екстрагування буде використання ультразвуку, про що свідчать численні літературні дані. Питання синергетичної комбінації всіх вищерозглянутих чинників оптимізації процесу екстракції антоціанових барвників будуть розглянуті в наступних дослідженнях.

Висновки

З метою вивчення механізму і встановлення чинників оптимізації процесу екстракції антоціанових барвників з виноградних вичавок отримані кінетичні залежності за температур 14 і 80°C з використанням водного і водно-етанольного розчинів. Для теоретичного опису кінетичних даних використали модель процесу екстрагування з пористого твердого тіла за умов відносно малих значень коефіцієнтів стислої дифузії. Встановлено, що найкраще експериментальні дані описуються рівнянням для внутрішньо-дифузійного механізму процесу екстрагування. Також експериментальні дані добре описуються рівнянням для тривимірної дифузії, запропоноване Яндером для дифузійно-контро-

льованих гетерогенних процесів з постійними параметрами процесу дифузії. Зроблено висновок, що обидва рівняння подібні один до одного і відрізняються лише коефіцієнтами при ступенях перетворення, що обумовлено тими допущеннями, які були зроблені при їх виведенні. Висновок про природу лімітувальної стадії процесу екстрагування антоціанових барвників був підтверджений розрахунками уявної енергії активації, величина котрої склала 14,0 кДж/моль.

Отримані дані дозволили визначити чинники для оптимізації процесу екстракції антоціанів з виноградних вичавок: розмір частинок сировини, концентрація антоціанів у розчині, температура, частка етанолу у розчині, кислотність розчину, ступінь руйнування рослинних клітин та ультразвукова обробка. Для зменшення концентрації барвника на поверхні частинок процес екстрагування необхідно проводити в проточних апаратах безперервної дії або використовувати каскади реакційних апаратів. Руйнування клітин можна забезпечити механічним стиранням, заморожуванням або кип'ятінням. Також позитивним вкладом для інтенсифікації процесу екстрагування буде використання ультразвуку і підвищення температури.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Anthocyanin* extraction from plant tissues: a review / Silva S., Costa E.M., Calhau C., Morais R.M., Pintado M.E. // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* – 2017. – Vol.57. – P.3072-3083.
2. *Optimization* and comparison of heat and ultrasound assisted extraction techniques to obtain anthocyanin compounds from *Arbutus unedo* L. Fruits / Lopez C.J., Caleja C., Prieto M.A., Barreiro M.F., Barros L., Ferreira I.C.F.R. // *Food Chem.* – 2018. – Vol.264. – P.81-91.
3. *Extraction* and consecutive purification of anthocyanins from grape pomace using ionic liquid solutions / Lima A.S., Soares C.M.F., Paltram R., Halbwirth H., Bica K. // *Fluid Phase Equilib.* – 2017. – Vol.451. – P.68-78.
4. *Extraction* of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* skin waste as a sustainable source of natural colorants / Wathon M.H., Beaumont N., Benohoud M., Blackburn R.S., Rayner C.M. // *Color. Technol.* – 2019. – Vol.135. – P.5-16.
5. *Obtaining* anthocyanin from jambolan fruit: kinetics, extraction rate, and prediction of process time for different agitation frequencies / da Silva W.P., Nunes J.S., Gomes J.P., da Silva e Silva C.M.D.P. // *Food Sci. Nutr.* – 2018. – Vol.6. – P.1664-1669.
6. *Extraction* of phenolics from *Vitis vinifera* wastes using non-conventional techniques / Casazza A.A., Aliakbarian B., Mantegna S., Cravotto G., Perego P. // *J. Food Eng.* – 2010. – Vol.100. – P.50-55.
7. *Modelling* the mass transfer process of malvidin-3-glucoside during simulated extraction from fresh grape solids under wine-like conditions / Setford P.C., Jeffery D.W., Grbin P.R., Muhlack R.A. // *Molecules.* – 2018. – Vol.23. – Article No. 2159.
8. *Fontana A.R., Antonioli A., Bottini R.* Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: extraction, characterization, and biotechnological applications of phenolics // *J. Agric. Food Chem.* – 2013. – Vol.61. – P.8987-9003.
9. *Ongkowitzo P., Luna-Vital D.A., Gonzalez de Mejia E.* Extraction techniques and analysis of anthocyanins from food sources by mass spectrometry: an update // *Food Chem.* – 2018. – Vol.250. – P.113-126.
10. *Dang Y.-Y., Zhang H., Xiu Z.-L.* Microwave-assisted aqueous two-phase extraction of phenolics from grape (*Vitis vinifera*) seed // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2014. – Vol.89. – P.1576-1581.
11. *Comparison* between conventional and ultrasound-assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. Experimental results and mathematical modeling / Bonfigli M., Godoy E., Reinheimer M.A., Scenna N.J. // *J. Food Eng.* – 2017. – Vol.207. – P.56-72.
12. *Cacace J.E., Mazza G.* Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries // *J. Food Eng.* – 2003. – Vol.59. – P.379-389.
13. *Kinetics* of solid-liquid extraction of anthocyanins obtained from *Hibiscus rosa-sinensis* / Perez-Orozco J.P., Sanchez-Herrera L.M., Barrios-Salgado E., Sumaya-Martinez M.T. // *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica.* – 2020. – Vol.19(2). – P.813-826.
14. *Da Porto C., Natolino A.* Extraction kinetic modelling of total polyphenols and total anthocyanins from saffron floral bio-residues: comparison of extraction methods // *Food Chem.* – 2018. – Vol.258. – P.137-143.
15. *Oancea S., Stoia M., Coman D.* Effects of extraction conditions on bioactive anthocyanin content of *Vaccinium Corymbosum* in the perspective of food applications. // *Proced. Eng.* – 2012. – Vol.42. – P.489-495.

Надійшла до редакції 18.08.2020

OBTAINING FOOD DYES OF THE ANTHOCYANIN CLASS FROM GRAPE POMACE: THE MECHANISM OF THE EXTRACTION PROCESS

*M.V. Nikolenko**, *K.O. Elchaninova*, *V.O. Karabut*,
O.Yu. Vashkevych

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro,
Ukraine

* e-mail: n_nikolenko@ukr.net

In order to determine the mechanism and factors of optimization of the process of extraction of anthocyanin dyes from crushed grape pomace, the kinetics of the process at the temperatures of 14 and 80°C was studied using aqueous and aqueous-ethanolic solutions under conditions of intensive mixing. For the theoretical description of the kinetic data, a model of the extraction process from a porous solid body was used under conditions of relatively small values of constrained diffusion coefficients. It was established that the experimental data are well described by the equation for the internal diffusion mechanism of the extraction process. It was shown that the experimental data are also well described by the Yander equation proposed for modeling diffusion-controlled heterogeneous processes with constant parameters of the diffusion. It was concluded that both equations are similar to each other and differ only in the coefficients at the degrees of transformation, which is due to the assumptions that were made in their derivation. The conclusion about the nature of the limiting stage of the process of extraction of anthocyanin dyes was confirmed by calculations of the apparent activation energy, the value of which was 14.0 kJ mol⁻¹. The obtained data allowed determining the factors of optimization of anthocyanin extraction process from grape pomace: particle size of raw materials, anthocyanin concentration in solution, temperature, ethanol content in solution, solution acidity, degree of plant cell destruction and ultrasonic treatment.

Keywords: anthocyanin dyes; grape pomace; extraction kinetics; internal diffusion; activation energy.

REFERENCES

1. Silva S., Costa E.M., Calhau C., Morais R.M., Pintado M.E. Anthocyanin extraction from plant tissues: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, vol. 57, pp. 3072-3083.
2. Lopez C.J., Caleja C., Prieto M.A., Barreiro M.F., Barros L., Ferreira I.C.F.R. Optimization and comparison of heat and ultrasound assisted extraction techniques to obtain anthocyanin compounds from *Arbutus unedo* L. Fruits. *Food Chemistry*, 2018, vol. 264, pp. 81-91.
3. Lima A.S., Soares C.M.F., Paltram R., Halbwirth H., Bica K. Extraction and consecutive purification of anthocyanins from grape pomace using ionic liquid solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 2017, vol. 451, pp. 68-78.
4. Wathon M.H., Beaumont N., Benohoud M., Blackburn R.S., Rayner C.M. Extraction of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* skin waste as a sustainable source of natural colorants. *Coloration Technology*, 2019, vol. 135, pp. 5-16.
5. da Silva W.P., Nunes J.S., Gomes J.P., da Silva e Silva C.M.D.P. Obtaining anthocyanin from jambolan fruit: kinetics, extraction rate, and prediction of process time for different agitation frequencies. *Food Science & Nutrition*, 2018, vol. 6, pp. 1664-1669.
6. Casazza A.A., Aliakbarian B., Mantegna S., Cravotto G., Perego P. Extraction of phenolics from *Vitis vinifera* wastes using non-conventional techniques. *Journal of Food Engineering*, 2010, vol. 100, pp. 50-55.
7. Setford P.C., Jeffery D.W., Grbin P.R., Muhlack R.A. Modelling the mass transfer process of malvidin-3-glucoside during simulated extraction from fresh grape solids under wine-like conditions. *Molecules*, 2018, vol. 23, article no. 2159.
8. Fontana A.R., Antonioli A., Bottini R. Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: extraction, characterization, and biotechnological applications of phenolics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, vol. 61, pp. 8987-9003.
9. Ongkowijoyo P., Luna-Vital D.A., Gonzalez de Mejia E. Extraction techniques and analysis of anthocyanins from food sources by mass spectrometry: an update. *Food Chemistry*, 2018, vol. 250, pp. 113-126.
10. Dang Y.-Y., Zhang H., Xiu Z.-L. Microwave-assisted aqueous two-phase extraction of phenolics from grape (*Vitis vinifera*) seed. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2014, vol. 89, pp. 1576-1581.
11. Bonfigli M., Godoy E., Reinheimer M.A., Scenna N.J. Comparison between conventional and ultrasound-assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. Experimental results and mathematical modeling. *Journal of Food Engineering*, 2017, vol. 207, pp. 56-72.
12. Cacace J.E., Mazza G. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *Journal of Food Engineering*, 2003, vol. 59, pp. 379-389.
13. Perez-Orozco J.P., Sanchez-Herrera L.M., Barrios-Salgado E., Sumaya-Martinez M.T. Kinetics of solid-liquid extraction of anthocyanins obtained from *Hibiscus rosa-sinensis*. *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica*, 2019, vol. 19, pp. 813-826.
14. Da Porto C., Natolino A. Extraction kinetic modelling of total polyphenols and total anthocyanins from saffron floral bio-residues: comparison of extraction methods. *Food Chemistry*, 2018, vol. 258, pp. 137-143.
15. Oancea S., Stoia M., Coman D. Effects of extraction conditions on bioactive anthocyanin content of *Vaccinium Corymbosum* in the perspective of food applications. *Procedia Engineering*, 2012, vol. 42, pp. 489-495.