

УДК 633.863.9:633.811

Л. М. Солдаткіна¹, В. Е. Літвінова

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
¹e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КІНЕТИКУ ЕКСТРАКЦІЇ АНТОЦІАНІВ З ПЕЛЮСТОК ЧЕРВОНОЇ ТРОЯНДИ

Досліджено вплив часу екстракції на вилучення антоціанів з сухих пелюсток червоної троянди при температурах 293, 313 і 333 К. Встановлено, що за ефективністю вилучення антоціанів червоної троянди 0,1 М водні розчини кислот можна розмістити в наступний ряд: лимонна < етанова < хлоридна. Отримано і проаналізовано експериментальні кінетичні криві екстракції антоціанів за допомогою водного розчину хлоридної кислоти при різних температурах за допомогою кінетичних моделей першого і другого порядку, моделі Пелега і степеневі моделі. Встановлено, що кінетична модель другого порядку найкраще описує експериментальні кінетичні криві екстракції антоціанів з пелюсток червоної троянди. Розрахована енергія активації процесу екстракції антоціанів, яка склала 39,3 кДж/моль.

Ключові слова: антоціани, пелюстки червоної троянди, твердо-рідинна екстракція, кінетичні моделі, енергія активації

Антоціани належать до водорозчинних природних барвників і можуть бути вилучені з різних рослин (ягід, фруктів, овочів, квітів тощо). В останні роки ці сполуки застосовуються в харчовій промисловості як альтернатива синтетичним барвникам [1, 2], а також вони мають антиоксидантні, антиканцерогенні, протизапальні, антиатерогенні, антитромботичні, імуномодулюючі властивості та ефективні як для лікування, так і профілактики різноманітних захворювань (серцево-судинних, раку, діабету тощо) [3, 4].

До перспективної, але мало дослідженої сировини антоціанів відносяться пелюстки червоної троянди, які вирощуються в Україні та багатьох країнах світу і цінуються за декоративні, лікувальні та косметичні властивості [5]. Пелюстки червоних троянд містять 1484,8 – 3806,22 мкг/г антоціанів [6]. Головним антоціаном, виявленим в пелюстках червоної троянди, є ціанідин-3,5-діглюкозид [6, 7].

Твердо-рідинна екстракція застосовується для вилучення антоціанів з рослинної сировини та є складним процесом [8] через вплив різних факторів (час перебування процесу, температура, природа екстрагенту, умови перемішування тощо). Експериментальна кінетична крива екстракції включає в себе приховані певним чином всі фактори, що впливають на швидкість процесу екстракції. Моделювання кінетики екстракції антоціанів з рослинної сировини забезпечує швидке визначення впливу різних факторів на екстракційний процес з мінімальною кількістю необхідних експериментів, що важливо для оптимізації, проєктування та керування процесу [9].

До найпоширеніших рівнянь кінетичних моделей, які застосовують для аналізу експериментальних кінетичних кривих екстракції різноманітних компонентів з рослинної сировини відносяться рівняння першого, другого порядку, Пелега і степеневі моделі [10].

Кінетична модель першого порядку описується рівнянням

$$C_t = C_{\text{рівн}}(1 - e^{-k_1 t}), \quad (1)$$

або рівнянням в лінійній формі

$$\ln(C_{\text{рівн}} - C_t) = \ln C_{\text{рівн}} - k_1 t, \quad (2)$$

де C_t – концентрація антоціанів в екстракті в момент часу t , мг/л; $C_{\text{рівн}}$ – рівноважна концентрація антоціанів в екстракті, мг/л; k_1 – константа швидкості екстракції першого порядку, хв^{-1} .

Рівняння кінетичної моделі другого порядку має вигляд

$$C_t = \frac{C_{\text{рівн}}^2 k_2 t}{1 + C_{\text{рівн}} k_2 t}, \quad (3)$$

або в лінійній формі

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{C_{\text{рівн}}^2 k_2} + \frac{1}{C_{\text{рівн}}} t = \frac{1}{h} + \frac{1}{C_{\text{рівн}}} t, \quad (4)$$

де k_2 – константа швидкості екстракції другого порядку, $\text{л}/(\text{мг} \cdot \text{хв})$; h – початкова швидкість екстракції, $\text{мг}/(\text{л} \cdot \text{хв})$.

Кінетична модель Пелега описується рівнянням

$$C_t = \frac{t}{1 + C_{\text{рівн}} k_2 t}, \quad (5)$$

або в лінійній формі

$$\frac{C_{\text{рівн}}}{C_t} = 1 + \frac{k_2'}{t}, \quad (6)$$

де $k_2' = \frac{1}{C_{\text{рівн}} k_2}$.

Рівняння степеневі кінетичної моделі має вигляд

$$C_t = B t^n, \quad (7)$$

або в лінійній формі

$$\ln C_t = \ln B + n \ln t, \quad (8)$$

де n – показник степені; B – константа, яка пов'язана зі швидкістю екстракції, $\text{мг}/(\text{л} \cdot \text{хв}^n)$.

Аналіз літературних джерел показав, що інформація щодо застосування кінетичних моделей екстракції антоціанів з пелюсток квітів обмежена [11, 12], а кінетика екстракційного вилучення антоціанів з пелюсток червоної троянди не досліджена.

Мета роботи: дослідити вплив температури на кінетику екстракційного вилучення антоціанів з пелюсток червоної троянди і провести аналіз експериментальних кінетичних кривих за допомогою чотирьох кінетичних моделей.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Підготовка рослинної сировини

Пелюстки чайно-гібридної троянди «Black Magic» були зібрані в червні 2022 року в м. Одеса (Україна), висушені в сушильній шафі при 30 °С до сталої маси і вологості 8%. Висушену рослинну сировину механічно подрібнювали до розміру частинок приблизно 5 мм.

Твердо-фазна екстракція антоціанів

В якості екстрагентів антоціанів досліджено 0,1 М водні розчини хлоридної, етанової та лимонної кислот.

Для екстракційного вилучення антоціанів з пелюсток троянди застосовували метод настоювання рослинної сировини при співвідношенні маси пелюсток (г) до об'єму екстрагенту (мл) 1:20, в інтервалі температур 293 – 333 К на водяній бані (Elpan type 357, Польща) з частотою коливань 150 кол/хв. Вплив часу на екстракційне вилучення антоціанів досліджували протягом 180 хв. Рівноважну концентрацію антоціанів визначали в екстракті, який одержували настоюванням в темряві протягом 20 днів. Антоціанові екстракти фільтрували, використовуючи тканину муслін, для видалення грубих частинок (при фільтруванні перші 5 мл фільтрату відкидали, враховуючи адсорбцію антоціанів тканиною), а потім центрифугували протягом 5 хв при 5000 об/хв для видалення дрібних частинок. Отримані екстракти антоціанів додатково не очищували.

Визначення антоціанів

Екстракти пелюсток троянди аналізували на вміст антоціанів за допомогою методу рН-диференціальної спектрофотометрії [13]. Загальну концентрацію мономерних антоціанів розраховували в мг ціанідин-3-глюкозиду на 1 л.

Статистичний аналіз

Усі експерименти повторювали тричі, для розрахунків застосовували середні значення отриманих експериментальних результатів. Відповідність експериментальних і модельних значень оцінювали за допомогою коефіцієнта кореляції (R^2) і середньої відносної похибки (ARE), яку розраховували за рівнянням

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{i, \text{мод}} - C_{i, \text{експ}}}{C_{i, \text{експ}}} \right), \quad (9)$$

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

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вплив природи екстрагенту на вилучення антоціанів

За хімічною структурою антоціани належать до класу флавоноїдів і в рослинах зустрічаються у вигляді глікозидів солей флавілію або 2-фенілбензопірилію. Молекули антоціанів полярні, тому мають більшу розчинність в полярних екстрагентах, ніж у неполярних. У зв'язку з цим, при реалізації твердо-фазної екстракції широко застосовуються одноатомні та багатоатомні спирти [14, 15], але в умовах підприємств харчової та фармацевтичної промисловостей токсичний метанол небезпечний, використання етанолу супроводжується спеціальними вимогами щодо

протипожежної безпеки, а використання гліцеролу ускладнюється стадією його наступного вилучення. У разі застосування водних розчинів неорганічних і органічних кислот найбільш поширеними є хлоридна, етанова і лимонна кислоти [16, 17]. Такі екстрагенти підтримують низьке значення рН екстракту антоціанів, що сприяє утворенню стійких забарвлених форм антоціанів.

З рис. 1 видно, що найбільший вихід антоціанів з пелюсток троянди спостерігається у разі застосування в якості екстрагента 0,1 М водного розчину хлоридної кислоти.

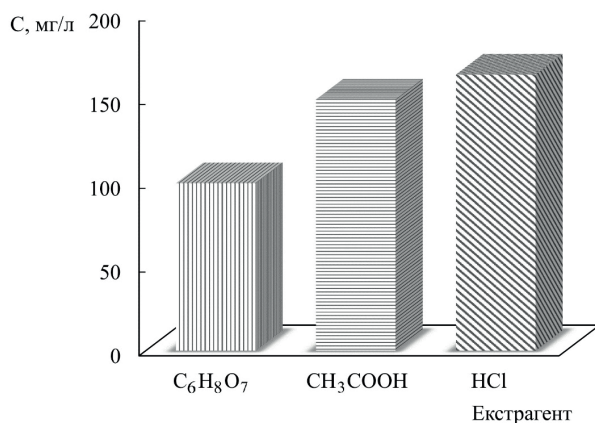


Рис. 1. Вплив природи екстрагента на концентрацію антоціанів в екстракті (час екстракції - 90 хв, температура - 293 К).

Fig. 1. The influence of the extractant nature on the anthocyanins concentration in the extract (extraction time - 90 min, temperature - 293 K).

В роботі [18] встановлено, що оптимальним екстрагентом для вилучення антоціанів з ягід жимолості є 0,35% водний розчин хлоридної кислоти. Для запобігання руйнування антоціанів рекомендовано [19] застосовувати в якості екстрагентів розчини хлоридної кислоти з концентраціями менше 1%. Для вилучення антоціанів чорної смородини ефективним екстрагентом виявився ацетатний буфер з рН = 1,5 [20], а для вилучення антоціанів з ягід аронії запропоновано 1,5% водний розчин лимонної кислоти [21].

Отримані в даній роботі результати, а також інформація з літературних джерел [18-21] свідчать, що природа кислот, які застосовують при приготуванні водних розчинів як екстрагентів, впливає на ефективність вилучення антоціанів з рослин, що може бути обумовлено різною природою антоціанів в рослинній сировині. Наприклад, головним антоціаном в шкірці чорної смородини є дельфінідин-3-рутінозид, а в ягодах аронії – цианідин-3-галактозид [20-21].

Кінетичні криві екстракції антоціанів

У разі застосування твердо-фазної екстракції важливими факторами, які впливають на екстракційне вилучення антоціанів, є час контакту між екстрагентом і рослинною сировиною та температура. З рис. 2 видно, що спочатку швидкість

екстракційного вилучення антоціанів значна, а після 60 хв зменшується. Значення початкової швидкості екстракції обумовлені молекулярною дифузією антоціанів в екстрагент [22]. Збільшення температури від 293 до 333 К сприяє екстракційному вилученню антоціанів з пелюсток червоної троянди (рис. 2) завдяки підвищенню дифузії антоціанів та збільшенню їх розчинності.

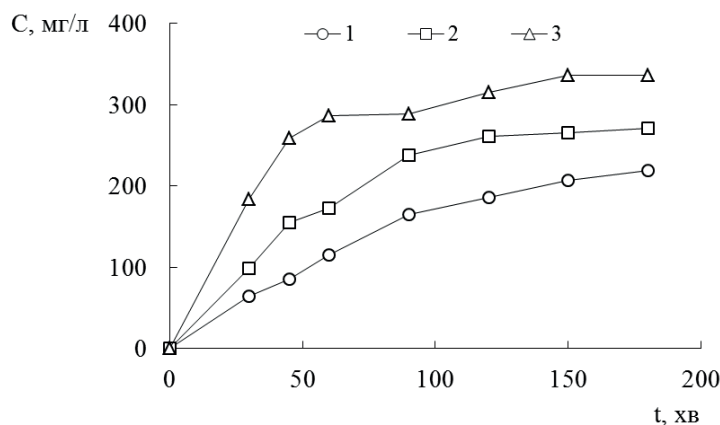


Рис. 2. Кінетичні криві екстракції антоціанів червоної троянди при різних температурах: 1- 293 К, 2 – 313 К, 3 – 333 К.

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

Дослідження кінетики екстракції антоціанів при температурах більше 333 К вважається недоцільним [22], тому що висока температура приводить до деструкції молекул цих речовин [22, 23], а саме: антоціани перетворюються в безбарвні халкони [24], що обумовлює зниження інтенсивності кольору екстрактів антоціанів.

Аналіз кінетичних моделей екстракції

Дослідження екстракційного вилучення антоціанів із застосуванням кінетичних моделей дозволяють свідомо оцінити економічну ефективність процесу, обрати необхідну тривалість екстракційного процесу, зменшити споживання енергії та хімічні реагенти тощо.

В літературі інформація щодо аналізу кінетичних кривих екстракції антоціанів з пелюсток червоної троянди за допомогою кінетичних моделей відсутня. В даній роботі проведено аналіз кінетичних кривих екстракції антоціанів червоної троянди за допомогою чотирьох кінетичних моделей (табл.).

З табл. видно, що кінетична модель другого порядку найкраще узгоджується із результатами експерименту за статистичними параметрами: коефіцієнт детермінації має найбільші значення ($R^2 = 0,9585 - 0,9932$), а середні відносні похибки – найменші значення ($ARE = 0,47 - 1,14\%$). Це підтверджує, що екстракція антоціанів з

пелюсток червоної троянди перебігає в дві стадії [22]: 1) на першій швидкій стадії відбувається максимальна екстракція антоціанів завдяки розчиненню; 2) на другій повільній стадії спостерігається зовнішня дифузія решти розчиненої речовини в розчин.

За допомогою рівняння Арреніуса розрахована енергія активації процесу екстракції

$$\ln k = \ln A_e - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (10)$$

де k – константа швидкості другого порядку, л/(мг·хв); A_e – константа Арреніуса, л/(мг·хв); E_a – енергія активації, Дж/моль; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Таблиця

Константи в кінетичних моделях

Table

Constants in kinetic models

Кінетична модель	Константи	Т, К		
		293	313	333
Перший порядок	$k_1 \times 10^3, \text{ хв}^{-1}$	3,80	4,90	5,70
	R^2	0,9673	0,8844	0,8743
	ARE, %	24,18	43,72	68,25
Другий порядок	$k_2 \times 10^5, \text{ л}/(\text{мг} \cdot \text{хв})$	1,37	3,25	9,56
	$h, \text{ мг}/(\text{л} \cdot \text{хв})$	2,59	5,2	14,14
	R^2	0,9585	0,9617	0,9932
	ARE, %	0,47	0,40	1,14
Пелега	$k_2', \text{ хв}$	175,07	99,12	35,42
	R^2	0,9931	0,9699	0,9217
	ARE, %	3,70	5,60	2,70
Степенева	n	0,7049	0,5515	0,2944
	$B, \text{ мг}/(\text{л} \cdot \text{хв}^n)$	6,16	17,47	77,19
	R^2	0,9782	0,9229	0,8480
	ARE, %	0,18	0,49	0,28

Розрахунки за рівнянням (10) показали, що константа Арреніуса дорівнює 132,96 л/(мг·хв), а енергія активації 39,3 кДж/моль. Додатне значення енергії активації екстракції антоціанів червоної троянди вказує, що твердо-рідинна екстракція є ендотермічним процесом.

ВИСНОВКИ

Досліджена кінетика екстракції антоціанів з сухих пелюсток червоної троянди із застосуванням в якості екстрагенту 0,1 М водного розчину хлоридної кислоти при температурах 293, 313 і 333 К. Встановлено, що збільшення температури сприяє екстракційному вилученню антоціанів з пелюсток червоної троянди. Експериментальні кінетичні криві екстракції антоціанів червоної троянди проаналізовані за допомогою чотирьох кінетичних моделей: першого, другого порядку, Пелега і степеневі моделі. Показано, що кінетична модель другого порядку найкраще узгоджується із результатами експерименту за статистичними параметрами: коефіцієнт детермінації має найбільші значення, а середні відносні похибки найменші значення. Це підтверджує, що екстракція антоціанів з пелюсток червоної троянди перебігає в дві стадії. За допомогою констант швидкості другого порядку розрахована енергія активація процесу екстракції антоціанів, яка склала 39,3 кДж/моль. Отримані результати можуть бути використані для прогнозування екстракції антоціанів із пелюсток червоної троянди.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Sui X., Zhang Y., Jiang L., Zhou W. Anthocyanins in Food // Encyclopedia of Food Chem. – 2019. – P. 10-17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21669-7>
2. Delgado-Vargas F., Paredes-López O. Natural colorants for food and nutraceutical uses. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press LLC. – 2002. – 327 p. <https://www.taylorfrancis.com/books/e/9781420031713>
3. Pérez-Orozco J.P., Sánchez-Herrera L.M., Barrios-Salgado E., Sumaya-Martínez M.T. Kinetics of solid-liquid extraction of anthocyanins obtained from *Hibiscus rosa-sinensis* // Revista Mexicana de Ingeniería Química. – 2020. – Vol. 19, N 2. – P. 813-826. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Alim830>
4. Valls J., Millána S., Martí M.P., Borràs E., Arola L. Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols // J. Chromatogr. A. – 2009. – Vol. 1216. – P. 7143-7172. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.07.030>
5. Li M., Zhang H., Yang Y., Wang H., Xue Z., Fan Y., Sun P., Zhang H., Zhang X., Jin W. Rosa1, a Transposable Element-Like Insertion, Produces Red Petal Coloration in Rose Through Altering RcMYB114 Transcription // Front. Plant Sci. – 2022. – Vol. 13. – P. 857684. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.857684>
6. Wang H., Fan, Y., Yang Y., Zhang H., Li M., Sun P., Zhang H., Xue Z., Jin W. Classification of rose petal colors based on optical spectrum and pigment content analyses // Hortic. Environ. Biotechnol. – 2023. – Vol. 64. – P. 153-166. <https://doi.org/10.1007/s13580-022-00469-9>
7. Mikanagi Y., Saito N., Yokoi M., Tatsuzawa F. Anthocyanins in flowers of genus *Rosa*, sections Cinnamomeae (=Rosa), Chinenses, Gallicanae and some modern garden roses // Biochem. Syst. Ecol. – 2000. – Vol. 28. – P. 887-902. <https://doi.org/10.1016/S0305-1978%2899%2900127-1>
8. Simeonov E., Chilev C. Modeling and kinetics study of solid-liquid extraction from leaves of *Nicotiana Tabacum* L. // J. Chem. Technol. – 2015. – Vol. 50, N 5. – P. 597-600.
9. Bucić-Kojić A., Sovová H., Planinić M., Tomas S. Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction: Experiment and model // Food Chem. – 2013. – Vol. 136. – P. 1136-1140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.087>
10. Pavlič B., Kaplan M., Zeković Z., Canli O., Jovičić N., Kovačević D.B., Bebek Markovinović A.B., Putnik P., Bera O. Kinetics of Microwave-Assisted Extraction Process Applied on Recovery of Peppermint Polyphenols: Experiments and Modeling // Plants. – 2023. – Vol. 12. – P. 1391. <https://doi.org/10.3390/plants12061391>
11. Şahin S., Kurtulbaş E., Pekel A.G., Toprakçi I., Bilgin M. Enhanced extraction of high added-value products from *Hibiscus sabdariffa* using automatic solvent extractor: Kinetics and modeling // Sustain Chem Pharm. – 2021. – Vol. 19. – 100356. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100356>
12. 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. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.059>

13. 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>
14. Monrad J. K., Howard L. R., King J. W., Srinivas K., Mauromoustakos A. Subcritical Solvent Extraction of Anthocyanins from Dried Red Grape Pomace // J. Agric. Food Chem. – 2010. – Vol. 58, N 5. – P. 2862–2868. <https://doi.org/10.1021/jf904087n>
15. Kowalska G., Wyrostek J., Kowalski R., Pankiewicz U. Evaluation of glycerol usage for the extraction of anthocyanins from black chokeberry and elderberry fruits // J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants. – 2021. – Vol. 22. – P. 100296. <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2021.100296>
16. Xavier M.F., Lopes T.J., Quadri M.J.N., Quadri M.B. Extraction of Red Cabbage Anthocyanins: Optimization of the Operation Conditions of the Column Process // Braz. Arch. Biol. Technol. – 2008. – Vol. 51, N 1. – P. 143-152.
17. Soldatkina L.M., Novotna V.O., Salamon I. Degradation kinetics of anthocyanins in acidic aqueous extracts of berries // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 1(61). – С. 55-66. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94711](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94711)
18. Li F., Zhao H., Xu R., Zhang X., Zhang W., Du M., Liu X., Fan L. Simultaneous optimization of the acidified water extraction for total anthocyanin content, total phenolic content, and antioxidant activity of blue honeysuckle berries (*Lonicera caerulea* L.) using response surface methodology // Food Sci. Nutr. – 2019. – Vol. 7. – P. 2968-2976. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1152>
19. Amogne N.Y., Ayele D.W., Tsigie Y.A. Recent advances in anthocyanin dyes extracted from plants for dye sensitized solar cell // Mater. Renew. Sustain. Energy. – 2020. – Vol. 9. – P. 23-39. <https://doi.org/10.1007/s40243-020-00183-5>
20. Azman E.M., Charalampopoulos D., Chatzifragkou A. Acetic acid buffer as extraction medium for free and bound phenolics from dried blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) skins // J. Food Sci. – 2020. – Vol. 85, N 11. – P. 3745-3755. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15466>
21. Roda-Serrat M.C., Andrade T.A., Rindom J., Lund P.B., Norddahl B., Errico M. Optimization of the Recovery of Anthocyanins from Chokeberry Juice Pomace by Homogenization in Acidified Water // Waste and Biomass Valorization. – 2021. – Vol. 12. – P. 1815-1827. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01127-w>
22. Lin W.M., Abidin Z.Z. Kinetic Modelling of Solid-Liquid Extraction of Anthocyanins of *Gynura crepidioides* Leaves // Int. J. Eng. Technol. – 2018. – Vol. 7. – P. 278-282.
23. Blackhall M.L., Berry R., Davies N.W., Walls J.T. Optimized extraction of anthocyanins from Reid Fruits' *Prunus avium* 'Lapins' cherries // Food Chem. – 2018. – Vol. 256. – P. 280-285. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.137>
24. Amr A., Al-Tamimi E. Stability of the crude extracts of *Ranunculus asiaticus*
25. anthocyanins and their use as food colourants // Int. J. Food Sci. Technol. – 2007. – Vol. 42. – P. 985-991. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01334.x>

Стаття надійшла до редакції 07.08.2023

L. M. Soldatkina¹, V. E. Litvinova

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

TEMPERATURE-DEPENDENT KINETICS OF ANTHOCYANINS EXTRACTION FROM RED ROSE PETALS

The red rose is one of the perspective natural resources of anthocyanins, however kinetic study for anthocyanins extraction of red rose petals is not yet elucidated. Red rose petals were dried at 303 K and ground (particle size ~ 5 mm). The petals were extracted by aqueous acid solutions using conventional solid-liquid extraction. The efficiency of 0.1 M aqueous solutions of acids as extractants towards red rose anthocyanins was studied and it can be arranged in the following

row: citric acid < acetic acid < hydrochloric acid. Kinetic investigations focusing on the temperature effect on solid-liquid extraction of anthocyanins from petals of red rose were performed at three temperatures (293, 313, and 333 K). Kinetic curves were obtained using an aqueous solution of hydrochloric acid. It was found that the rate of extraction of anthocyanins was very fast at the beginning, but it began to slow down after 60 minutes for all temperatures. The experimental kinetic curves of the extraction of anthocyanins at different temperatures were obtained and analyzed using common empirical kinetic models (the first-order, second-order kinetic models, the Peleg model, and the power-law model). The second-order kinetic model provided the best agreement with the experimental results in terms of statistical parameters (coefficient of determination (R^2) and average relative error (ARE)) than other studied models. As temperature increases, the second-order rate constant values and the initial extraction rate values also increased. The second-order rate constants were used to evaluate the activation energy of extraction. The calculated activation energy of the anthocyanin extraction is 39.3 kJ/mol, which is an indication of an endothermic process. Obtained data can be used to predict the extraction of anthocyanins from red rose petals.

Keywords: anthocyanins, red rose petals, solid-liquid extraction, kinetic models, activation energy

REFERENCES

1. Sui X., Zhang Y., Jiang L., Zhou W. *Anthocyanins in Food*. Encyclopedia of Food Chemistry., 2019, pp. 10-17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21669-7>
2. Delgado-Vargas F., Paredes-López O. *Natural colorants for food and nutraceutical uses*. Boca Raton, London, New York, Washington. CRC Press LLC, 2002, 327 p. <https://www.taylorfrancis.com/books/e/9781420031713>
3. Pérez-Orozco J.P., Sánchez-Herrera L.M., Barrios-Salgado E., Sumaya-Martínez M.T. *Kinetics of solid-liquid extraction of anthocyanins obtained from Hibiscus rosa-sinensis*. Revista Mexicana de Ingeniería Química., 2020, vol. 19, no 2, pp. 813-826. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Alim830>
4. Valls J., Millána S., Martí M.P., Borràs E., Arola L. *Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols*. J. Chromatogr. A., 2009, vol. 1216, pp. 7143-7172. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.07.030>
5. Li M., Zhang H., Yang Y., Wang H., Xue Z., Fan Y., Sun P., Zhang H., Zhang X., Jin W. *Rosa1, a Transposable Element-Like Insertion, Produces Red Petal Coloration in Rose Through Altering RcMYB114 Transcription*. Front. Plant Sci., 2022, vol.13, 857684. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.857684>
6. Wang H., Fan, Y., Yang Y., Zhang H., Li M., Sun P., Zhang H., Xue Z., Jin W. *Classification of rose petal colors based on optical spectrum and pigment content analyses*. Hortic. Environ. Biotechnol., 2023, vol. 64, pp.153-166. <https://doi.org/10.1007/s13580-022-00469-9>
7. Mikanagi Y., Saito N., Yokoi M., Tatsuzawa F. *Anthocyanins in flowers of genus Rosa, sections Cinnamomeae ("Rosa), Chinenses, Gallicanae and some modern garden roses*. Biochem. Syst. Ecol., 2000, vol. 28, pp. 887-902. <https://doi.org/10.1016/S0305-1978%2899%2900127-1>
8. Simeonov E., Chilev C. *Modeling and kinetics study of solid-liquid extraction from leaves of Nicotiana Tabacum L*. J. Chem. Technol., 2015, vol. 50, no 5, pp. 597-600.
9. Bucić-Kojić A., Sovová H., Planinić M., Tomas S. *Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction: Experiment and model*. Food Chem., 2013, vol. 136, pp. 1136-1140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.087>
10. Pavlič B., Kaplan M., Zeković Z., Canli O., Jovičić N., Bursać Kovačević D., Bebek Markovinović A., Putnik P., Bera O. *Kinetics of Microwave-Assisted Extraction Process Applied on Recovery of Peppermint Polyphenols: Experiments and Modeling*. Plants., 2023, vol. 12, pp. 1391. <https://doi.org/10.3390/plants12061391>
11. Şahin S., Kurtulbaş E., Pekel A.G., Toprakç I., Bilgin M. *Enhanced extraction of high added-value products from Hibiscus sabdariffa using automatic solvent extractor: Kinetics and modeling*. Sustain Chem. Pharm., 2021, vol. 19, 100356. <https://doi.org/10.1016/j.sepc.2020.100356>
12. 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, pp. 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.059>

13. 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>
14. Monrad J.K., Howard L. R., King J. W., Srinivas K., Mauromoustakos A. *Subcritical Solvent Extraction of Anthocyanins from Dried Red Grape Pomace*. J. Agric. Food Chem., 2010, vol. 58, no 5, pp. 2862-2868. <https://doi.org/10.1021/jf904087n>
15. Kowalska G., Wyrastek J., Kowalski R., Pankiewicz U. *Evaluation of glycerol usage for the extraction of anthocyanins from black chokeberry and elderberry fruits*. J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants, 2021, vol. 22, 100296. <https://doi.org/10.1016/j.jarmp.2021.100296>
16. Xavier M.F., Lopes T.J., Quadri M.J.N., Quadri M.B. *Quadri Extraction of Red Cabbage Anthocyanins: Optimization of the Operation Conditions of the Column Process*. Braz. Arch. Biol. Technol., 2008, vol. 51, no 1, pp. 143-152.
17. Soldatkina L.M., Novotna V.O., Salamon I. *Degradation kinetics of anthocyanins in acidic aqueous extracts of berries*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 1(61), pp. 55-66. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94711](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94711) (in Ukraine)
18. Li F., Zhao H., Xu R., Zhang X., Zhang W., Du M., Liu X., Fan L. *Simultaneous optimization of the acidified water extraction for total anthocyanin content, total phenolic content, and antioxidant activity of blue honeysuckle berries (Lonicera caerulea L.) using response surface methodology*. Food Sci. Nutr., 2019, vol. 7, pp. 2968-2976. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1152>
19. Amogne N.Y., Ayele D.W., Tsigie Y.A. *Recent advances in anthocyanin dyes extracted from plants for dye sensitized solar cell*. Mater. Renew. Sustain. Energy, 2020, vol. 9, pp. 23-39. <https://doi.org/10.1007/s40243-020-00183-5>
20. Azman E.M., Charalampopoulos D., Chatzifragkou A. *Acetic acid buffer as extraction medium for free and bound phenolics from dried blackcurrant (Ribes nigrum L.) skins*. J. Food Sci., 2020, vol. 85, no 11, pp. 3745-3755. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15466>
21. Roda-Serrat M.C., Andrade T.A., Rindom J., Lund P.B., Norddahl B., Errico M. *Optimization of the Recovery of Anthocyanins from Chokeberry Juice Pomace by Homogenization in Acidified Water*. Waste and Biomass Valorization, 2021, vol. 12, pp. 1815-1827. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01127-w>
22. Lin W.M., Abidin Z.Z. *Kinetic Modelling of Solid-Liquid Extraction of Anthocyanins of Gynura Crepidoides Leaves*. Int. J. Eng. Technol., 2018, vol. 7, pp. 278-282.
23. Blackhall M.L., Berry R., Davies N.W., Walls J.T. *Optimized extraction of anthocyanins from Reid Fruits' Prunus avium 'Lapins' cherries*. Food Chem., 2018, vol. 256, pp. 280-285. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.137>
24. Amr A., Al-Tamimmi E. *Stability of the crude extracts of Ranunculus asiaticus*
25. *anthocyanins and their use as food colourants*. Int. J. Food Sci. Technol., 2007, vol. 42, pp. 985-991. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01334.x>