

УДК 544.723:547.973

Л. М. Солдаткіна*, О. О. Тарасова

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

АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ АНТОЦΙΑНІВ *SOLANUM MELONGUENA* НА ВОЛОКНИСТОМУ КАТІОНІТІ ФІБАН К-1

В роботі представлено результати дослідження процесу адсорбційного вилучення антоціанів із шкірки баклажана (*Solanum melongena L.*) темноплодового сорту «Чорний красень» із застосуванням волокнистого катіоніту ФІБАН К-1. Антоціани екстрагували з висушеної і подрібненої шкірки баклажану за допомогою водного розчину хлоридної кислоти. Адсорбційне вилучення антоціанів з екстрактів проводили в статичних умовах за різних значень рН, доз адсорбенту, початкових концентрацій антоціанів, температур і часу адсорбції. Найкращі умови адсорбційного вилучення антоціанів встановлені при рН = 1,2–2,0, витраті адсорбенту 15 г/л і початковій концентрації антоціанів 20–40 мг/л. Кінетичні криві адсорбції антоціанів баклажану на катіоніті ФІБАН К-1 краще описуються кінетичною моделлю псевдодругого порядку. Отримані результати показали, що катіоніт ФІБАН К-1 ефективно вилучає антоціани баклажану з водних розчинів хлоридної кислоти.

Ключові слова: антоціани, шкірка баклажану, ФІБАН К-1, адсорбція

Популяризація баклажанів у світовому харчуванні призводить до збільшення обсягів виробничих відходів. Зокрема, шкірка баклажана (*Solanum melongena L.*) стає масовим побічним продуктом, що потребує раціональної утилізації або впровадження методів глибокої переробки. Відомо [1], що шкірка темноплодових сортів є цінним джерелом антоціанів. Отже, розробка технологій її раціонального використання є логічним кроком до мінімізації рослинних відходів та отримання функціональної продукції.

Сучасні наукові розробки у сфері зеленої хімії підкреслюють перспективність вилучення антоціанів з рослинних відходів. Такі властивості антоціанів, як антиоксидантна, протизапальна та фармакологічна активність формують їх попит у харчовій, косметичній та фармацевтичній промисловості, стимулюючи розвиток екологічних та ефективних технологій концентрування, вилучення та очищення антоціанів [14].

Особливу увагу привертає адсорбційний метод вилучення антоціанів з рослинної сировини як високоефективний, селективний та економічно доцільний. На сьогодні для вилучення антоціанів з екстрактів відоме застосування таких адсорбентів, як мезопористе активоване вугілля, макропористі смоли та шаруваті силікати [5, 6]. Проте, для промислового впровадження важливим залишається пошук та розробка нових і ефективних адсорбентів, що поєднують селективність, високу адсорбційну ємність та можливість багаторазової регенерації.

Використання волокнистих йонообмінних матеріалів, зокрема волокнистого катіоніту ФІБАН К-1, відкриває нові можливості для інтенсифікації адсорбційного

вилучення антоціанів та мінімізації екологічного навантаження. У наших попередніх роботах [7, 8] було детально досліджено процеси адсорбції антоціанів із пелюсток червоної троянди, а також ягід аронії та бузини на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1. Проте слід враховувати, що різні рослинні джерела характеризуються специфічним складом та структурою антоціанів, що безпосередньо впливає на їхню адсорбційну здатність. Зокрема, у роботах [1, 4] встановлено, що домінуючими антоціанами в шкірці баклажанів темноплідних сортів є глюкозид і рутинозид дельфінідину. Адсорбційні дослідження щодо вилучення саме цих сполук із шкірки баклажана на катіоніті ФІБАН К-1 раніше не проводилися.

Мета роботи: встановити фізико-хімічні закономірності адсорбційного вилучення антоціанів баклажану на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Підготовка шкірки баклажану

Для дослідження використовували шкірку свіжих плодів баклажану (*Solanum melongena L.*) сорту «Чорний красень», які було зібрано після дозрівання в Одеській області. Обраний сорт має фіолетові плоди, що характеризуються високим вмістом антоціанів у епідермісі.

Шкірку баклажану завтовшки близько 1 мм обережно відокремлювали від м'якоти за допомогою скальпелю. Отриману біомасу висушували у сушильній шафі при температурі 40 °С. Такий щадний режим було обрано для максимального збереження термолабільних сполук (зокрема антоціанів) та запобігання мікробіологічному псуванню сировини. Процес сушіння тривав 24 години до досягнення залишкової вологості 3%. Висушену сировину подрібнювали механічним способом (ножицями) до фракції розміром 3–5 мм. Отриману сировину зберігали у герметично закритій скляній ємності в захищеному від світла місці за температури 20 ± 2 °С.

Екстракція антоціанів

Екстракцію антоціанів з попередньо підготовленої шкірки баклажану здійснювали методом мацерації. Як екстрагент використовували 0,1 М розчин хлоридної кислоти у співвідношенні сировини до екстрагенту 1:10 (г:мл). Процес екстрагування тривав протягом 24 годин за температури 20 ± 2 °С. Отриманий екстракт антоціанів фільтрували крізь фільтрувальний папір («синя смужка»), після чого центрифугували протягом 10 хвилин при 5000 об/хв. Отриманий екстракт зберігали у холодильнику за температури 4 °С.

Фізико-хімічні параметри отриманого екстракту визначали за загальноприйнятими методиками [9]: вихід екстрактивних речовин (E) встановлювали гравіметричним методом; густину (ρ) екстракту знаходили пікнометричним методом; динамічну в'язкість η екстракту визначали віскозиметричним методом; вміст розчинних сухих речовин за шкалою Брікса ($^{\circ}B_x$) встановлювали рефрактометричним методом. Значення рН екстракту вимірювали на рН-метрі. Сумарну концентрацію антоціанів ($C_{\text{ант}}$) в екстракті визначали спектрофотометричним методом [10] у перерахунку на дельфінідин-3-глюкозид.

В табл. 1 представлені експериментально визначені фізико-хімічні параметри екстракту антоціанів баклажана.

Таблиця 1
Фізико-хімічні параметри екстракту антоціанів баклажана
 Table 1
Physicochemical parameters of eggplant anthocyanin extract

Параметр	Значення
$E, \%$	7,6
$\rho, \text{кг/м}^3$	1065,9
$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	1,345
$^{\circ}B_x$	16,2
pH	1,2
$C_{\text{ант}}, \text{мг/л}$	100

Адсорбент

Як адсорбент використано волокнистий сильнокислотний сульфокатіоніт ФІБАН К-1, синтезований шляхом сульфування щепленого сополімеру стиролу та дивінілбензолу на поліпропіленовому волокні [8]. Катіоніт характеризується повною статичною обмінною ємністю 3,0 мг-екв/г з діаметром волокон 40 мкм, робочий діапазон становить: pH 0–14, температура 0–100 °С.

Адсорбційні дослідження

Адсорбційні дослідження проводили в статичному режимі. Експерименти виконували при варіюванні таких параметрів: pH 1,2–4,0; початкова концентрація антоціанів 20–100 мг/л; маса адсорбенту 3–14 г/л; температура 20–60 °С. Екстракт антоціанів об'ємом 25 мл змішували з адсорбентом, суміш перемішували на апараті для струшування (частота 150 кол/хв) протягом 60 хвилин (для кінетичних досліджень протягом 240 хвилин).

Величину адсорбції (A) та ступінь адсорбційного вилучення (α) антоціанів розраховували за рівняннями

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \quad (2)$$

де C_0 — початкова концентрація антоціанів в екстракті, мг/л; C — концентрація антоціанів в екстракті після адсорбції, мг/л; m — маса адсорбенту, г; V — об'єм екстракту антоціанів, мл.

Десорбційні дослідження

Для вивчення десорбції антоціанів попередньо проводили насичення катіоніту ФІБАН К-1 за таких умов: концентрація антоціанів в екстракті 100 мг/л, час адсорбції 180 хв, температура 20 °С, маса адсорбенту 14 г/л. Насичений катіоніт відокремлювали від рідкої фази, ретельно промивали дистильованою водою та висушували при 30 °С до сталої маси.

Десорбцію проводили з наважок катіоніту (0,7 г) у 20 мл екстрагенту. Екстрагентами слугувала дистильована вода, 95%-й етанол і 95% етанол з додаванням хлоридної кислоти (1, 3 та 5% за об'ємом). Процес тривав 180 хв при 20 °С та інтенсивності струшування 150 кол/хв.

Ступінь десорбції (S) антоціанів з поверхні катіоніту ФІБАН К1 розраховували за рівнянням

$$S = \frac{C_d \cdot V}{A_\infty \cdot m} \cdot 100\% \quad (3)$$

де C_d — концентрація антоціанів після десорбції, мг/л; V — об'єм екстрагенту, л; A_∞ — гранична адсорбція, мг/г; m — маса адсорбенту, г.

Статистичний аналіз

Усі експерименти проводили у трьох повторностях, для подальших розрахунків використовували середні значення. Відповідність експериментальних даних модельним оцінювали за допомогою коефіцієнтів детермінації (R^2) та середніх відносних похибок (ARE). Коефіцієнти детермінації розраховували за допомогою програмного забезпечення Microsoft Excel. Середні відносні похибки визначали за рівнянням

$$ARE = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{A_{i,екс} - A_{i,мод}}{A_{i,екс}} \right| \quad (4)$$

де $A_{i,мод}$ — значення адсорбції, розраховані за допомогою адсорбційної моделі; $A_{i,екс}$ — експериментальні значення адсорбції; N — число дослідів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Фізико-хімічні закономірності адсорбції антоціанів

Вплив рН

Величина рН впливає на рівновагу між різними формами антоціанів у водних розчинах [11]. За умови кислого середовища переважає флавілієва форма антоціанів (флавілієві катіони), тоді як перехід до нейтрального середовища супроводжується депротонуванням флавілієвого катіону з утворенням безбарвної псевдооснови та фіолетової хіноїдної форми. В лужному середовищі збільшується частка хіноїдної основи, а в сильно лужному середовищі розривається цикл пірлію, що призводить до деструкції антоціанів. Розуміння цих змін є важливим для свідомого керування адсорбційним процесом.

Отримані результати в даній роботі свідчать (рис. 1а), що максимальне вилучення антоціанів баклажана спостерігається за умов рН = 1,2–3,0, тоді як у діапазоні рН = 3,5–4,0 ефективність адсорбційного вилучення помітно знижується. Високий ступінь адсорбційного вилучення при рН = 1,2–3,0 можна пояснити тим, що в таких умовах антоціани у формі флавілієвих катіонів здатні ефективно взаємодіяти з негативно зарядженими сульфогрупами адсорбенту ФІБАН К-1 з утворенням міцних йонних зав'язків [12]. В роботі [13] встановлено, що в діапазоні рН = 1,0–3,0 найбільше адсорбційне вилучення антоціанів баклажана з водних розчинів на синтетичному шаруватому силікаті дорівнювало 90,7% при рН = 1.

Вплив маси адсорбенту

Для оптимізації адсорбційного вилучення антоціанів важливо з'ясувати, як зміна маси адсорбенту впливає на ступінь їхнього вилучення. Визначення такої залежності дозволяє обґрунтовано визначати оптимальну кількість адсорбенту та уникати його надмірного використання, що, у свою чергу, сприяє розробці економічно раціональних технологій, важливих для промислової практики.

Встановлено (рис. 1б), що збільшення маси адсорбенту ФІБАН К-1 від 3 до 8 г/л призводить до зростання ступеня адсорбційного вилучення антоціанів баклажана з 13 до 42%, а при подальшому збільшенні маси адсорбенту до 15 г/л цей показник збільшується до 85%. Це свідчить про те, що зростання кількості адсорбенту збільшує його доступну поверхню і кількість активних центрів, необхідних для взаємодії з антоціанами, що сприяє більш ефективному вилученню антоціанів та наближенню системи до рівноважного стану адсорбції.

У роботі [7] показано, що збільшення маси адсорбенту ФІБАН К-1 від 8 до 20 г/л призводить до підвищення ступеня адсорбційного вилучення антоціанів червоної троянди з 77 до 86%.

Вплив початкової концентрації антоціанів

Визначення залежності між початковою концентрацією антоціанів та ступенем їх адсорбційного вилучення дозволяє встановити оптимальні параметри процесу для забезпечення максимального виходу цільового продукту. Це створює підґрунтя для свідомого керування адсорбційним процесом.

З рис. 1в видно, що спостерігається зворотна залежність між початковою концентрацією антоціанів баклажана та ефективністю їх адсорбційного вилучення: при зростанні концентрації з 40 до 100 мг/л ступінь адсорбційного вилучення зменшується з 76 до 36%. Така закономірність пояснюється обмеженою ємністю адсорбенту ФІБАН К-1. За високої концентрації катіонів флавілію в розчині відбувається швидке насичення активних центрів поверхні адсорбенту, внаслідок чого значна частина катіонів залишається у рідкій фазі, що й зумовлює зниження ступеня адсорбційного вилучення.

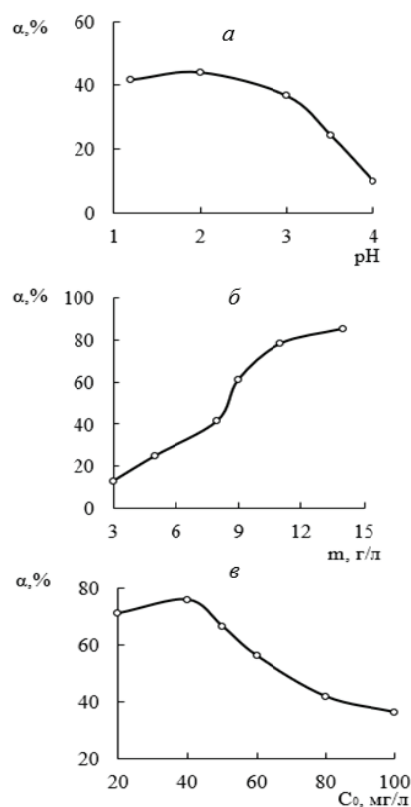


Рис. 1. Вплив pH (а), маси ФІБАН К-1 (б) і початкової концентрації антоціанів (в) на ступінь адсорбційного вилучення антоціанів баклажана

Fig. 1. Influence of pH (a), mass of FIBAN K-1 (b) and initial concentration of anthocyanins (v) on the adsorption efficiency of eggplant anthocyanins

Кінетика адсорбції антоціанів

Вивчення кінетики адсорбції є важливим етапом при розробці технологій вилучення антоціанів, оскільки дозволяє встановити мінімально необхідний час контакту фаз для досягнення певної концентрації антоціанів, визначити рівноважний час, а також забезпечити кількісну оцінку швидкості адсорбційного процесу.

Аналіз кінетичних залежностей (рис. 2) свідчить про стадійний характер адсорбції антоціанів баклажана на катіоніті ФІБАН К-1. Протягом початкового інтервалу (60 хвилин) фіксується висока швидкість масопереносу, яка знижується протягом наступних 60 хвилин у міру заповнення активних центрів адсорбенту, досягаючи рівноваги через 180 хвилин. Встановлено, що зміна температури у діапазоні 293–333 К не призводить до зміщення рівноважного часу. За своїми характеристиками цей процес відповідає так званому «проміжному типу» адсорбції, де повне насичення поверхні адсорбенту спостерігається від 2 до 3 годин [6].

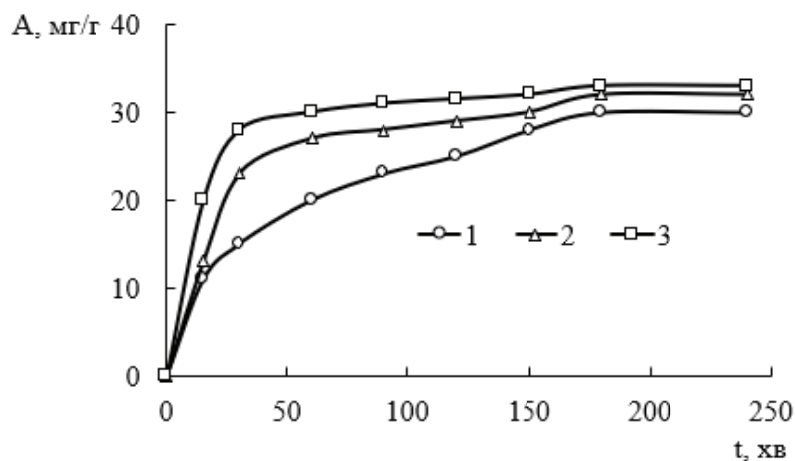


Рис. 2. Кінетичні криві адсорбції антоціанів баклажана при різних температурах: 1 — 293, 2 — 313, 3 — 333 К

Fig. 2. Kinetic adsorption curves of eggplant anthocyanins at different temperatures: 1 — 293, 2 — 313, 3 — 333 К

З рис. 2 видно, що підвищення температури з 293 до 333 К призводить до зростання рівноважної адсорбції з 30 до 33 мг/г. Таке збільшення адсорбції при збільшенні температури вказує на ендотермічний характер процесу, що може бути пов'язано зі збільшенням рухливості катіонів флавілію та доступності функціональних сульфогруп катіоніту.

Для аналізу отриманих кінетичних кривих адсорбції антоціанів баклажана на ФІБАН К-1 застосовано математичний апарат моделей псевдопершого й псевдодругого порядку, а також зовнішньої та внутрішньої дифузії (табл. 2).

Таблиця 2

Константи в кінетичних моделях адсорбції

Table 2

Constants in kinetic adsorption models

Модель	Параметр	Значення		
		293 К	313 К	333 К
Експериментальні дані	A_p , мг/г	30	32	33
	t , хв	180	180	180
Модель псевдопершого порядку $\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t$	A_p , мг/г	25,1	16,4	11,6
	$k_1 \cdot 10^2$, хв ⁻¹	1,53	1,48	1,87
	ARE, %	28,3	62,3	74,1
	R^2	0,9641	0,9155	0,8855
Модель псевдодругого порядку $\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} t$	A_p , мг/г	35,3	34,8	34,2
	$k_2 \cdot 10^3$, г/(мг·хв)	0,68	1,40	3,21
	ARE, %	4,6	4,5	2,1
	R^2	0,9929	0,9975	0,9996
Модель зовнішньої дифузії $\ln(1 - \frac{A}{A_p}) = k_{зовн} \cdot t$	$k_{зовн} \cdot 10^2$, хв ⁻¹	1,7	2,1	2,7
	ARE, %	9,6	11,6	11,9
	R^2	0,9881	0,9561	0,9371
Модель внутрішньої дифузії Вебера-Морриса $A = k_{В-М} \cdot t^{\frac{1}{2}} + I$	$k_{В-М}$, (мг/(г·хв ^{1/2}))	1,72	1,41	0,92
	I , мг/г	5,6	12,9	20,7
	ARE, %	4,9	10,2	6,3
	R^2	0,9640	0,7986	0,7303

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; $k_{зовн}$ — константа швидкості зовнішньої дифузії, хв⁻¹; $k_{В-М}$ — константа швидкості внутрішньої дифузії в моделі Вебера-Морриса, мг/(г·хв^{1/2}); I — константа в моделі Вебера-Морриса, яка характеризує товщину прикордонного шару, мг/г.

Аналіз експериментальних кінетичних кривих адсорбції антоціанів баклажана на катіоніті ФІБАН К-1 (рис.2) за допомогою кінетичних моделей псевдопершого і псевдодругого порядків показав (табл. 2), що застосування рівняння псевдопершого порядку має низьку кореляцію з експериментальними даними, особливо при високих температурах (R^2 знижується до 0,8855 при 333 К), розраховані теоретичні значення рівноважної адсорбції значно відрізняються від експериментальних, а середні відносні похибки (ARE) мають високі значення. Це можна пояснити тим, що адсорбція антоціанів баклажана на ФІБАН К-1 не контролюється виключно дифузією. З табл. 2 видно, що експериментальні кінетичні криві добре описуються рівнянням псевдодругого порядку, про що свідчать: високі значення коефіцієнтів детермінації ($R^2 > 0,99$) для всього досліджуваного діапазону температур; висока збіжність розрахованих значень рівноважної адсорбції з експериментально отриманими величинами; мінімальні значення середньої відносної похибки апроксимації (ARE < 5%).

У роботі [13] зазначено, що відповідність експериментальних даних моделі псевдодругого порядку дозволяє припустити, що швидкість адсорбції лімітується стадією хемосорбції і передбачає утворення міцних зв'язків на поверхні адсорбенту. В даній роботі встановлено, що розраховані константи швидкості псевдодругого порядку зростають зі збільшенням температури (від $0,68 \cdot 10^{-3}$ до $3,21 \cdot 10^{-3}$ г/(мг·хв), що підтверджує активаційний характер адсорбційної взаємодії. Розрахунок енергії активації адсорбції антоціанів баклажана за значеннями константи швидкості псевдодругого порядку показав, що вона дорівнює 31,3 кДж/моль. Хоча кінетика описується моделлю псевдодругого порядку, відносно невисоке значення енергії активації вказує на те, що процес, ймовірно, є йонним обміном. Це фізико-хімічний процес, який підпорядковується стехіометричним законам, добре описується моделлю псевдодругого порядку і має енергетичні бар'єри в діапазоні 20–40 кДж/моль.

Для з'ясування механізму адсорбції доцільним є залучення моделей, що описують як зовнішню, так і внутрішню дифузію. Аналіз експериментальних кінетичних кривих адсорбції антоціанів баклажана показав (табл. 2), що для моделі зовнішньої дифузії характерні вищі коефіцієнти лінійної кореляції, які змінюються в межах 0,93–0,98. Разом із тим, більш точний опис експериментальних даних, що підтверджується меншими середніми відносними похибками, забезпечує модель внутрішньої дифузії Вебера-Морриса. У межах цієї моделі встановлено, що значення коефіцієнта I , пов'язаного з товщиною плівок на межі контакту між екстрактом антоціанів і поверхнею адсорбенту, вказують на одночасний контроль процесу як внутрішньою, так і зовнішньою дифузією. Це дозволяє віднести адсорбцію антоціанів баклажана на катіоніті ФІБАН К-1 до процесів змішано-дифузійного типу [14].

Десорбційні дослідження

Результати десорбційних досліджень продемонстрували суттєву залежність ефективності вилучення антоціанів баклажана від природи екстрагенту (рис. 3). Встановлено, що 95%-й розчин етанолу з додаванням 5% хлоридної кислоти (за об'ємом) забезпечує максимальний ступінь десорбції антоціанів з поверхні катіоніту ФІБАН К-1, що становить близько 75%. Водночас дистильована вода не десорбує антоціани баклажана з поверхні катіоніту, а 95%-й етанол забезпечує вихід лише на 6%, що свідчить про неефективність обох екстрагентів у цьому процесі.

У роботі [15] розглянуто процес десорбції антоціанів джамболану з поверхні лапоніту і встановлено, що при використанні 70%-го розчину етанолу, який містив 1% хлоридної кислоти (за об'ємом), ступінь десорбції становив 48%. З рис. 3 видно, що 95%-й розчин етанолу з додаванням 1% хлоридної кислоти (за об'ємом) дозволяє десорбувати 68% антоціанів баклажана з поверхні катіоніту ФІБАН К-1.

Отримані результати пояснюються тим, що катіоніт ФІБАН К-1 містить функціональні сульфогрупи, здатні до міцної взаємодії з флавілієвими катіонами. Дистильована вода не здатна зруйнувати ці зв'язки через високу полярність та відсутність компонентів, що могли б конкурувати з антоціанами за активні центри адсорбенту. Натомість саме використання підкисленого етанолу значно полегшує дифузію антоціанів у приповерхневому шарі, присутність кислоти сприяє десорбції внаслідок зміни зарядового стану системи.

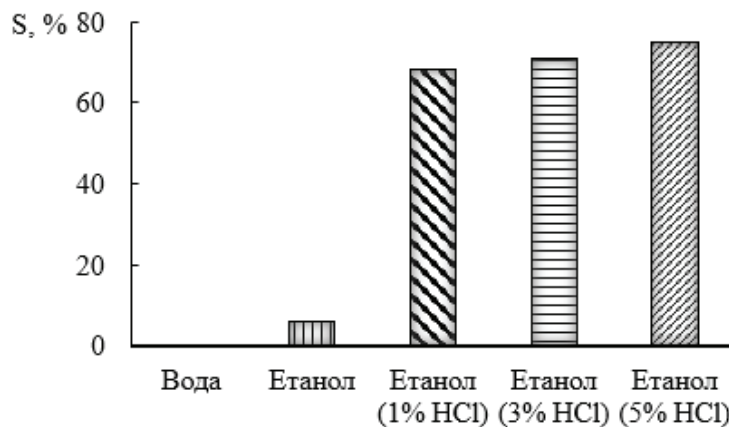


Рис. 3. Вплив природи екстрагенту на ступінь десорбції антоціанів баклажана з поверхні ФІБАН К-1

Fig. 3. Influence of extractant nature on the desorption efficiency of eggplant anthocyanins from the surface of FIBAN K-1

ВИСНОВКИ

1. Досліджено фізико-хімічні закономірності адсорбційного вилучення антоціанів баклажана темноплодного сорту «Чорний красень» на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1 і встановлено, що адсорбція найбільш ефективна при $\text{pH} = 1,2-3,0$, витраті адсорбенту 15 г/л, початковій концентрації антоціанів в екстракті 20–40 мг/л.

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

3. Визначено, що при застосуванні 95% етанолу в присутності 5% хлоридної кислоти (за об'ємом) ступінь десорбції антоціанів баклажана на катіоніті ФІБАН К-1 дорівнює 75%.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Mauro R. P., Agnello M., Rizzo V., Graziani G., Fogliano V., Leonardi C., Giuffrida F. Recovery of eggplant field waste as a source of phytochemicals. *Sci. Hortic.* 2020, 261, 109023. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.109023>
2. Condurache N. N., Croitoru C., Enachi E., Bahrim G. E., Stănciuc N., Răpeanu G. Eggplant peels as a valuable source of anthocyanins: extraction, thermal stability and biological activities. *Plants.* 2021, 10(3), 577. <https://doi.org/10.3390/plants10030577>
3. Castañeda-Ovando A., Pacheco-Hernández M., Páez-Hernández M. E., Rodríguez J. A., Galán-Vidal C. A. Chemical studies of anthocyanins: a review. *Food Chem.* 2009, 113(4), 859871. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.001>
4. Yang G., Li L., Wei M., Li J., Yang F. SmMYB113 is a key transcription factor responsible for compositional variation of anthocyanin and color diversity among eggplant peels. *Front. Plant Sci.* 2022, 13, 843996. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.843996>

5. Yang Q., Wang C., Zhao Z., Wei W., Ma J., Qin G. Structural and thermodynamic factors in the adsorption process of anthocyanins from eggplant peel onto a carbon adsorbent. *Chem. Pap.* 2021, 75(11), 5687–5694. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01748-y>
6. Capello C., Leandro G., Campos C., Hotza D., Carciofi B., Valencia G. Adsorption and desorption of eggplant peel anthocyanins on a synthetic layered silicate. *J. Food Eng.* 2019, 262, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.06.010>
7. Солдаткіна Л. М., Літвінова В. Е. Адсорбційне вилучення антоціанів червоної троянди на волокнистому катіоніті ФІБАН К-1. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2024, 29(2(88)), 64–74. [https://doi.org/10.18524/23040947.2024.2\(88\).322131](https://doi.org/10.18524/23040947.2024.2(88).322131)
8. Soldatkina L. M. Equilibrium and thermodynamic studies of anthocyanin adsorption on fibrous cation exchanger FIBAN K-1. *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2023, 14(1), 67–75. <https://doi.org/10.15407/hftp14.01.067>
9. Qadri T., Naik H. R., Hussain S. Z., Ahad T., Shafi F., Sharma M. K. Comparative evaluation of apple juice concentrate and spray dried apple powder for nutritional, antioxidant and rheological behaviour. *Qual. Assur. Saf. Crops Foods.* 2022, 14(2), 74–85. <https://doi.org/10.15586/qas.v14i2.1037>
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, 88(5), 1269–1278. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>
11. Celli G. B., Tan C., Selig M. J. Anthocyanidins and anthocyanins. *Encyclopedia of food science.* Elsevier, 2019. 218–223. <https://doi.org/10.1016/B9780081005965.217800>
12. Belwal T., Lia L., Yanqun X., Cravotto G., Luo Z. Ultrasonicassisted modifications of macroporous resin to improve anthocyanin purification from a *Pyrus communis* var. Starkrimson extract. *Ultrason. Sonochem.* 2020, 62, 104853. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104853>
13. 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, 15(1–2), 20180239. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2018-0239>
14. 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, 60(9), 2368–2376. <https://doi.org/10.1021/jf205311v>
15. Leandro G. C., Capello C., Koop B. L., Garcez J., Monteiro A. R., Valencia G. A. Adsorption-desorption of anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit in laponite® platelets: kinetic models, physicochemical characterization, and functional properties of biohybrids. *Food Res. Int.* 2021, 140, 109903. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109903>

Стаття надійшла до редакції 15.09.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 23.10.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

L. M. Soldatkina*, O. O. Tarasova

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

ADSORPTION REMOVAL OF *SOLANUM MELONGENA* ANTHOCYANINS ON FIBROUS CATION EXCHANGER FIBAN K-1

The powerful antioxidant, anti-inflammatory, and pharmacological properties of anthocyanins have fueled their demand across the food, cosmetic, and pharmaceutical industries. This growing demand necessitates the implementation of environmentally safe production methods that ensure high product yields without the use of toxic reagents. Consequently, a priority task is the development of efficient technologies for extracting compounds from cheap secondary raw materials, thereby contributing to rational resource utilization. In this regard, the peel of dark-fruited eggplants emerges as a particularly valuable raw material due to its high concentration of stable delphinidin derivatives and widespread availability as an

agro-industrial by-product. However, despite the high adsorption rates typically associated with fibrous materials, the specific kinetic and equilibrium characteristics of isolating these anthocyanins using the cation exchanger FIBAN K-1 have remained unexplored until now. In this study, anthocyanins were extracted from the dried skin (313 K, particle size 3–5 mm) of the eggplant variety “Black Beauty” using 0.1 M hydrochloric acid to ensure stability. The research evaluated the effects of key operating parameters, including pH (1.2–4.0), adsorbent dosage (3–15 g/L), initial concentration of anthocyanins (20–100 mg/L), contact time (15–240 min), and temperature (293–333 K), on adsorption efficiency. Kinetic analysis revealed that the process, driven by an ion-exchange mechanism, is best described by the pseudo-second order model. Most importantly, the pseudo-second order rate constants were found to increase with rising temperature, confirming the activated nature of the adsorption interaction. The activation energy of 31.3 kJ/mol, calculated from these constants, indicates a relatively low energy barrier for adsorption. Furthermore, desorption experiments demonstrated that distilled water failed to elute the anthocyanins, whereas a solution of 95% ethanol with the addition of 5% hydrochloric acid achieved a maximum recovery rate of 75%. Ethanol promotes the diffusion of anthocyanin molecules within the near-surface layer, while the acidic component facilitates desorption by altering the charge state of the system. These results highlight the potential of FIBAN K-1 as a cost-effective and sustainable material for the industrial isolation of eggplant anthocyanins.

Keywords: anthocyanins, eggplant skin, FIBAN K-1, adsorption

REFERENCES

1. Mauro R. P., Agnello M., Rizzo V., Graziani G., Fogliano V., Leonardi C., Giuffrida F. Recovery of eggplant field waste as a source of phytochemicals. *Sci. Hort.* 2020, 261, 109023. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.109023>
2. Condurache N. N., Croitoru C., Enachi E., Bahrim G. E., Stănciuc N., Răpeanu G. Eggplant peels as a valuable source of anthocyanins: extraction, thermal stability and biological activities. *Plants*. 2021, 10(3), 577. <https://doi.org/10.3390/plants10030577>
3. Castañeda-Ovando A., Pacheco-Hernández M., Páez-Hernández M. E., Rodríguez J. A., Galán-Vidal C. A. Chemical studies of anthocyanins: a review. *Food Chem.* 2009, 113(4), 859871. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.001>
4. Yang G., Li L., Wei M., Li J., Yang F. SmMYB113 is a key transcription factor responsible for compositional variation of anthocyanin and color diversity among eggplant peels. *Front. Plant Sci.* 2022, 13, 843996. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.843996>
5. Yang Q., Wang C., Zhao Z., Wei W., Ma J., Qin G. Structural and thermodynamic factors in the adsorption process of anthocyanins from eggplant peel onto a carbon adsorbent. *Chem. Pap.* 2021, 75(11), 5687–5694. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01748-y>
6. Capello C., Leandro G., Campos C., Hotza D., Carciofi B., Valencia G. Adsorption and desorption of eggplant peel anthocyanins on a synthetic layered silicate. *J. Food Eng.* 2019, 262, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.06.010>
7. Soldatkina L. M., Litvinova V. E. Adsorpsiine vyluchennia antotsianiv chervonoi troiandy na voloknystomu kationiti FIBAN K-1 [Adsorption removal of red rose anthocyanins on fibrous cation exchanger FIBAN K-1]. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2024, 29(2(88)), 64–74. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2\(88\).322131](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322131) [in Ukrainian].
8. Soldatkina L. M. Equilibrium and thermodynamic studies of anthocyanin adsorption on fibrous cation exchanger FIBAN K-1. *Him. fiz. tehnol. poverhni.* [Chemistry, Physics and Technology of Surface]. 2023, 14(1), 67–75. <https://doi.org/10.15407/hftp14.01.067>
9. Qadri T., Naik H. R., Hussain S. Z., Ahad T., Shafi F., Sharma M. K. Comparative evaluation of apple juice concentrate and spray dried apple powder for nutritional, antioxidant and rheological behaviour. *Qual. Assur. Saf. Crops Foods.* 2022, 14(2), 74–85. <https://doi.org/10.15586/qas.v14i2.1037>
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, 88(5), 1269–1278. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>

11. Celli G. B., Tan C., Selig M. J. Anthocyanidins and anthocyanins. *Encyclopedia of food science*. Elsevier, 2019. P. 218–223. <https://doi.org/10.1016/B9780081005965.217800>
12. Belwal T., Lia L., Yanqun X., Cravotto G., Luo Z. Ultrasonicassisted modifications of macroporous resin to improve anthocyanin purification from a *Pyrus communis* var. Starkrimson extract. *Ultrason. Sonochem.* 2020, *62*, 104853. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104853>
13. 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, *15*(1–2), 20180239. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2018-0239>
14. 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, *60*(9), 2368–2376. <https://doi.org/10.1021/jf205311v>
15. Leandro G. C., Capello C., Koop B. L., Garcez J., Monteiro A. R., Valencia G. A. Adsorption-desorption of anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit in laponite® platelets: kinetic models, physicochemical characterization, and functional properties of biohybrids. *Food Res. Int.* 2021, *140*, 109903. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109903>

ORCID iDs

Л. М. Солдаткіна <https://orcid.org/0000-0003-0382-6740>
О. О. Тарасова <https://orcid.org/0009-0000-1538-8632>