

## ЕКОЛОГІЯ ТА РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

УДК 665

ВОРОБІЙОВА В. І.<sup>1</sup>, доцент; СКІБА М. І.<sup>2</sup>, доцент, ТРУС І. М.<sup>1</sup>, доцент, ВАСИЛЬЄВ Г. С.<sup>1</sup> доцент

<sup>1</sup>Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
<sup>2</sup>Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний хіміко-технологічний університет»

### ЕКСТРАКЦІЯ ЖМИХУ ТОМАТУ «ЗЕЛЕНИМ» РОЗЧИННИКОМ ТА ОЦІНКА АНТИОКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Проведено екстракцію органічних сполук з продукту переробки томату (*Lycopersicon esculentum*. Mill.) при використанні низькотемпературного евтектичного розчинника [холін-хлорид]/[DL-молочна кислота]. Методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) встановлено, що основними компонентами екстракту є *p*-кумарова та хлорогенова кислоти, кверцети та рутин. Визначено кількісно в екстракті наявність фенольних сполук і флаваноїдів за допомогою спектрофотометричного методу. Встановлено антиоксидантну активність одержаного екстракту за допомогою методу з використанням етанольного розчину стійкого вільного радикалу ДФПГ (а) і катіон-радикала АБТС.

**Ключові слова:** екстракція, антирадикальна активність, антиоксидантні властивості, хімічні технології, низькотемпературний евтектичний розчинник.

DOI: 10.20535/2617-9741.2.2021.235866

© Воробійова В. І., Скіба М. І., Трус І. М., Васильєв Г. С., 2021.

**Постановка проблеми.** Проблема утилізації відходів харчової/рослинної промисловості є досить важливою. Крім того, дані відходи містять органічні сполуки різних класів, які при цілеспрямованому підборі розчинника при їх вилученні, дозволяють отримати екстракт з поліфункціональними властивостями для використання в різних сферах хімічної технології та інженерії. Особливий інтерес становлять поліфенольні сполуки, які мають антиоксидантну та антибактеріальну активність, що використовуються у харчовій та косметичній галузях, а також їх можна використовувати в якості відновників при синтезі наночастинок металів, композитних матеріалів і наносистем «ядро-оболонка» [1, 2]. Аналіз агропромислового сектору України свідчить про доцільність валоризації продуктів переробки томатів Отже, підбір ефективних «зелених» екстрагентів є актуальним питанням для сучасної галузі хімічних технологій та інженерії.

На сьогоднішній день для вилучення «зелених» органічних сполук з рослинної сировини використовують методи екстракції різноманітними леткими органічними розчинниками (толуол, етилацетан, гексан). Але такий спосіб екстракції обмежує в подальшому їх використання у косметичній, фармацевтичній і природоохоронній галузях [3, 4]. Тому використання екологічно безпечних «зелених» типів розчинників для екстракції «зелених»/фітохімічних органічних сполук є пріоритетним в розвитку хімічної технології. Низькотемпературні евтектичні розчинники належать до розчинників 4 покоління в хімічній технології та визнані у Світі як абсолютно безпечні (Generally Recognized as Safe).

**Аналіз попередніх досліджень.** При проведенні екстракції фенольних сполук жмиха томату використовують спиртовий чи водно-спиртовий розчинник, але головним недоліком даного методу є низький вихід екстракції і високі енергозатрати процесу [5]. Для підвищення ефективності процесу використовують екстракцію при використанні декількох видів рослинної олії як розчинника (кокосової, оливкової, соєвої, пальмової та соняшникової олії), при застосуванні низькотемпературної плазми, ультразвукової чи мікрохвильової обробки [6, 7]. Більш інноваційним способом є використання гідрофобної евтектичної суміші (DL-ментол та LD-молочна кислота) для вилучення лікопіну [8]. Проте на сьогоднішній день відсутні дані щодо використання глибоко евтектичних розчинників для екстракції поліфенольних сполук жмиха томату.

**Метою** є екстракція поліфенольних сполук жмиха томату при використанні глибоко евтектичних розчинників. Екстракцію фітохімічних/органічних сполук з жмиха томату доцільно проводити «зеленими»

глибоко евтектичними розчинниками при ультразвуковій обробці. Це дозволить ефективно екстрагувати органічні сполуки в процесах ресурсозберігаючих хімічних технологій.

**Методика роботи.** Об'єктом дослідження є подрібнений сухий жмих томату (*Lycopersicon esculentum*, Mill.). Сорт томату «Волове серце», було отримано від компанії торгівельної марки «Чумако». Перед екстракцією сировину піддавали подрібненню до частинок розміром  $5 \times 10^{-1}$  мм для підвищення ефективності масового перенесення активних компонентів з рослинного матеріалу до розчинника. Аніон хлору здатний утворювати два водневі зв'язки з гідроксильними групами.

Для екстракції використовували глибоко евтектичний розчинник на основі холін хлориду ( $\geq 98,0\%$ ) (ChCl) та DL-молочної кислоти (LA) ( $> 85,0\%$ ). Перед використанням холін хлорид (ChCl) висушували під вакуумом при температурі  $65\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 12 годин. Глибоко евтектичний розчинник готували шляхом змішування та нагрівання холін хлориду та молочної кислоти ([Ch][Cl]:LA) в молярному співвідношенні 1 : 2 та постійному перемішуванні в колбі при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 годин до утворення однорідної прозорої безбарвної рідини, після чого додатково вводили 30 % води. Всі хімічні речовини придбані від компанії Sigma-Aldrich (Великобританія).

Наважку жмиха томату (2 г) змішували з 25 мл глибоко евтектичного розчинника ([Ch][Cl]:LA) в екстракційній посудині. Суміш поміщали в ультразвукову ванну. Ультразвук частотою 27 кГц та інтенсивністю  $6\text{ Вт/см}^2$  застосовували протягом 2 годин. Завдяки високій інтенсивності ультразвукової обробки, відбувається ультразвукова кавітація в розчині, що інтенсифікує процес екстракції. Параметри процесу екстракції: температура  $65\text{ }^\circ\text{C}$ , тривалість 50 хв. Екстракт фільтрували через нейлоновий фільтр з діаметром пор  $0,45\text{ мкм}$ .

Загальну суму фенольних сполук визначали спектрофотометричним методом (за реактивом Фоліна-Чокальтеу) в перерахунку на галову кислоту. До 100 мкл екстракту зразка додавали 3,1 мл дистильованої води, після чого додавали 0,2 мл реагенту Фоліна - Чокальтеу і витримували протягом 6 хвилин. Після цього додавали 0,6 мл 20 % розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та витримували протягом 1 години при кімнатній температурі, до утворення насиченого синього кольору. Через 20 хв вимірювали оптичну густину при 760 нм, а результати виражали у мг еквіваленту галової кислоти. Моногідрат галової кислоти використовували як стандарт для калібрувальної кривої.

При визначенні загального вмісту флавоноїдів до 0,5 мл екстракту додавали 0,1 мл 10 % хлориду алюмінію, 0,1 мл 1 М ацетату калію ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ ) та 4,3 мл дистильованої води та витримували протягом 30 хвилин, після чого вимірювали поглинання при 415 нм за допомогою ультрафіолетового спектрофотометра (спектрофотометр UV-5800PC, FRU, Китай). Кінцеві значення виражали в мг еквівалентах кверцетину.

Методом ВЕРХ досліджено якісний склад сполук фенольної природи. Дослідження проводили на рідинному хроматографі Shimadzu LC20 Prominence в модульній системі, оснащений діодно-матричним детектором SPDМ20А і ChemStation LC20 в таких умовах:

- колонка Zorbax Eclipse C18 ( $4,6 \times 100\text{ мм}$ ,  $3,5\text{ мкм}$ );
- температура колонки –  $35\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- об'єм проби, що вводився 20 мкл.

Зразки елюювали за допомогою лінійного градієнта концентрації з води, що містить 1 % оцтової кислоти (розчинник А), до 100 % ацетонітрилу (розчинник В). Умови елюювання: 0 – 15 хв, В від 8 % до 30 % (5 хв); 22 – 35 хв, В від 30 % до 70 % (10 хв); і 35 – 40 хв, В від 70 % до 8 %.

Визначення антирадикальних властивостей екстракту.

Антирадикальну активність визначали з використанням радикалу ДПФГ (2,2-дифеніл-1-пікрілгідрозил) та катіон-радикала АБТС (2,2'-азино-біс-(3-етилбензтіазолін-6-сульфоїкислоти), що є стабільним вільним радикалами. Делокалізація на молекулі ДПФГ визначається наявністю фіолетового кольору з зоною поглинання з максимумом близько 520 нм. Коли DPPH реагує з донором водню, утворюється зменшена (молекулярна) форма (ДПФГ), що супроводжується зникненням фіолетового кольору. Тому зменшення абсорбції лінійно залежить від концентрації антиоксиданта. Різні концентрації досліджуваного екстракту додавали до метанольного розчину ДПФГ (100 мкМ). Суміш інкубували в темряві при кімнатній температурі, а поглинання розчину ДПФГ вимірювали при  $\lambda = 517\text{ нм}$  до ( $A_{\text{control}}$ ) і 30 хв. після додавання екстракту ( $A_{\text{sample}}$ ). Експеримент повторювали тричі. ВНТ використовували як стандартний засіб контролю. DPPH радикальна активність (%) =  $(A_{\text{control}} - A_{\text{sample}} / A_{\text{control}}) \times 100$ . Зменшення абсорбції розчину DPPH вказує на збільшення активності очищення радикалів ДПФГ.

При оцінці поглинальної активності катіон-радикалу АБТС основний розчин готували шляхом додавання 10 мл 7,4 мМ розчину АБТС до 10 мл 2,6 мМ  $K_2S_2O_8$  і залишали при кімнатній температурі в темряві протягом 15 годин. Робочий розчин готували шляхом розведення 1 мл основного розчину приблизно 60 мл етанолу, щоб отримати значення поглинання  $1,1 \pm 0,02$  при 734 нм. Екстракт розчиняли в етанолі з різними концентраціями після чого змішували з 3 мл реагенту та вимірювали абсорбцію катіонного радикала АБТС при  $\lambda = 734$  нм (Acontrol) і через 60 хвилин після додавання екстракту (Asample). Тролокс (6-гідрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбонова кислота) використовували як позитивний контроль. Активність очищення розраховували, використовуючи таке рівняння що наведено вище.

**Виклад основного матеріалу.** Методом ВЕРХ ідентифіковано 10 сполук, серед яких домінуючими є флавоноїди (рисунок 1). В таблиці 1 представлені основні компоненти екстракту. У превалюючій кількості ідентифіковані гідроксикоричні кислоти, а саме *p*-кумарова кислота (11.80 %) хлорогенова кислота (12.36 %). В значній мірі присутні кверцетин та рутин. Епікатехін, галова та ферулова кислоти, виявлені у низьких концентраціях. Гідроксикоричні кислоти, які кількісно переважають вірогідно будуть, обумовлювати антиоксиданту активність екстракту.

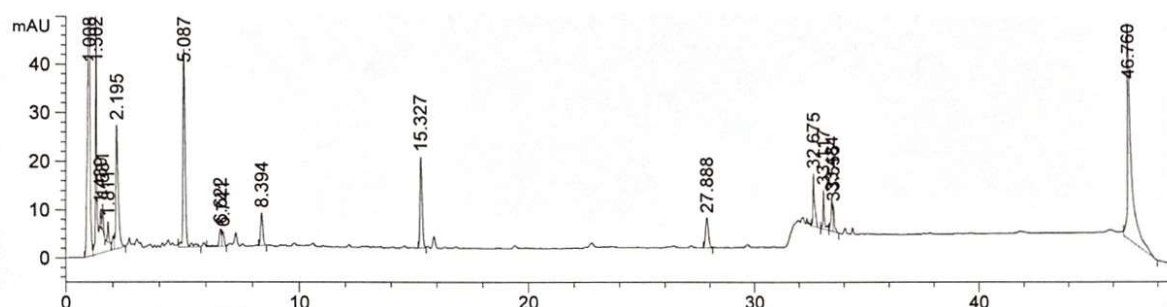
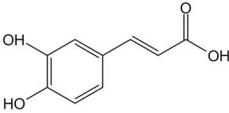
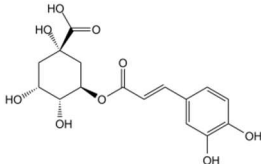
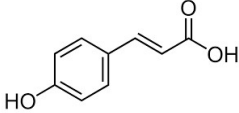
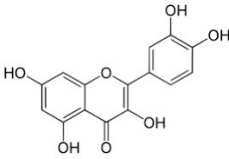
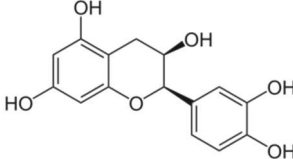
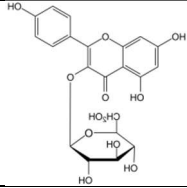


Рис. 1 – ВЕРХ хроматографа екстракту жмиха томату отриманого системою [Ch][Cl]:LA

Таблиця 1 – Сполуки екстракту жмиха томату отриманого системою [Ch][Cl]:LA

Сполука	Час утримання, хв.	Вміст, %
<i>p</i> -кумарова кислота ((2E) - 3- (4- гідроксифеніл) проп- 2- енова кислота)	5.087	11.80
Галова кислота (3,4,5-триоксibenзойна кислота)	6.622	1.21
Ферулова кислота (3-метокси-4-гідроксикорична кислота)	6.849	1.13
Кавова кислота (3,4-діоксикорична кислота)	8.394	4.77
Хлорогенова кислота (3-кофеїлхінна кислота)	15.32	12.36
Проціанідин	27.88	5.28
Кемпферол-3-О-глюкозид	32.67	7.51
Рутин (2-(3,4-дигідроксифеніл)-5,7-дигідрокси-3-{{(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-тригідрокси-6-({[(2R,3R,4R,5R,6S)-3,4,5-тригідрокси-6-метилоксан-2-ил]окси} метил)оксан-2-ил]окси}-4H-хромен-4-он)	33.11	6.86
Епекатехін	33.33	5.74
Кверцетин (2-(3,4-дигідроксифеніл)-3,5,7-тригідрокси-4H-хромен-4-он)	46.760	12.7

Таблиця 2 – Основні компоненти екстракту жмиха томату отриманого системою [Ch][Cl]:LA

		
Кавова кислота	Хлорогенова кислота	<i>p</i> -кумарова кислота
		
Кверцетин	Епекатехін	Кемпферол-3-О-глюкозид

Визначено загальну суму фенольних сполук та флаваноїдів екстракту жмиха томату отриманого системою [Ch][Cl]:LA (рисунок 2). Отримані дані свідчать, що у екстракті жмиха загальна сума фенольних сполук складає 11.12 мг/г еквівалента галлової кислоти (ГК), а загальний міст флаваноїдів – 7.9 мг/г еквіваленту кверцетину.

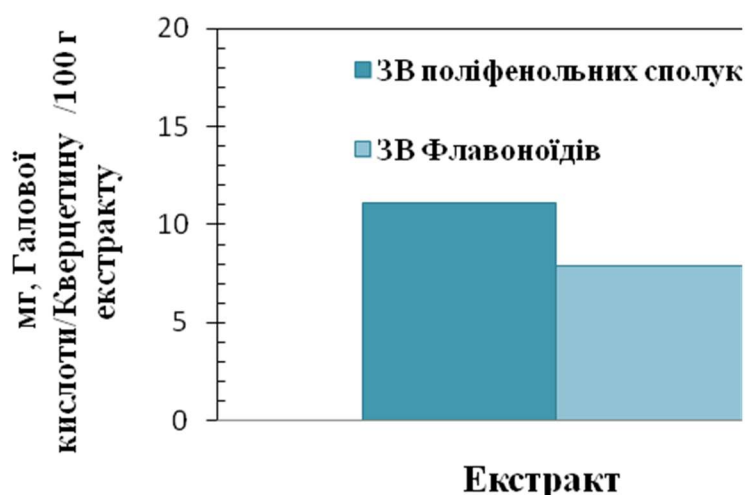


Рис. 2 – Загальний вміст поліфенольних сполук та флаваноїдів екстракту жмиха томату отриманого системою [Ch][Cl]:LA

Порівняння антирадикальної активності проводили відносно Тролоксу та комерційного антиоксиданта бутилгідрокситолуолу (ВНТ). Отримані результати свідчать, що у діапазоні концентрацій 60–80 мг/мг спостерігається радикал-поглинальна ефективність на рівні 40 % відносно радикалу ДПФГ, та 50 % відносно катіон-радикала АБТС (2,2'-азино-біс-(3-етилбензтіазолін-6-сульфокислоти)) (рис. 3).

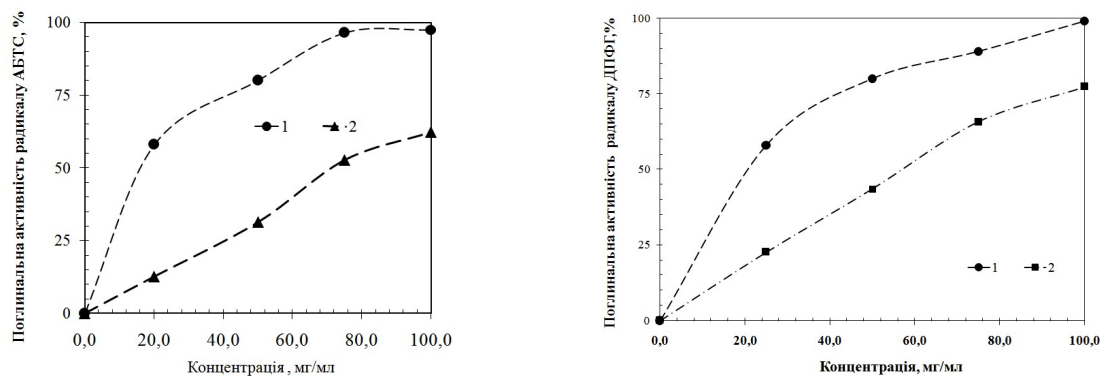


Рис. 3 – Поглинальна активність екстракту жмиха томату отриманого системою [Ch][Cl]:LA (1) та модельною сполукою Тролокс (2) відносно катіон-радикалу АБТС.

Доволі розповсюдженим методом оцінки антирадикальних властивостей природних поліфенолів є метод, заснований на знебарвленні катіон-радикала АБТС за механізмом наведеним на рис 4. Встановлено, що досліджені сполуки є більш ефективними антирадикальними агентами по відношенню до катіон-радикала АБТС ніж до ДФПГ. Враховуючи те, що АБТС<sup>•+</sup> це катіон-радикал, можна припустити, що взаємодія зі сполуками-донорами електронів носитиме дещо інший характер ніж у випадку ДФПГ.

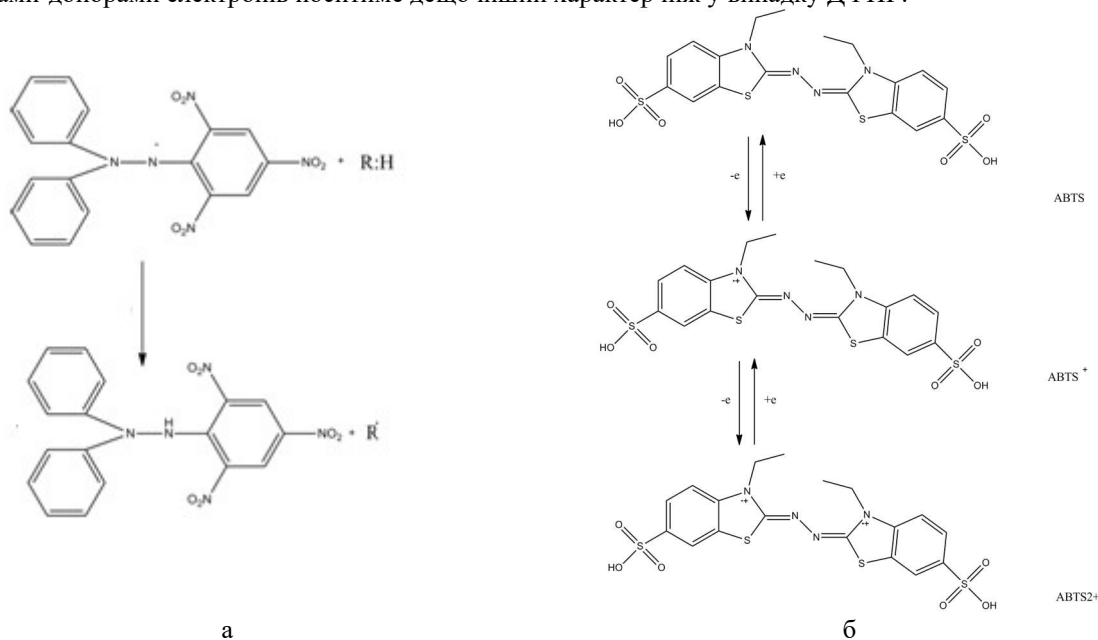


Рис. 4 – Механізм антирадикальної дії при взаємодії АО з радикалом ДФПГ (а) та АБТС (б)

Якщо у випадку реакції екстракту жому томату з ДФПГ в станолі найбільш імовірним є перебіг реакції за двома конкуруючими процесами: НАТ – hydrogen atom transfer (механізм взаємодії фенольних сполук із радикалами, що полягає у прямому переносі атома водню від фенолу до радикала) і SPLET – sequential proton loss electron transfer (механізм взаємодії фенольних сполук із вільними радикалами, що полягає у послідовній дисоціації молекули фенолу з переносом електрона до радикала), то у випадку реакції із катіон-радикалом АБТС найбільш імовірним є реалізація механізму ET-PT – electron-transfer proton-loss (механізм взаємодії фенольних сполук із вільними радикалами, що полягає у переносі електрона з послідуочим переносом протона від молекули фенолу до радикала).

**Висновки.** Проведено екстракцію жмиха томату низькотемпературним евтектичним розчинником холін хлорид-молочна кислота. Визначено якісний і кількісний склад фенольних сполук та флавоноїдів у екстракті за допомогою ВЕРХ та спектрофотометричних методів досліджень. Встановлено антирадикальні і антиоксидантні властивості.

**Перспективи подальших досліджень.** Подальші дослідження будуть направлені на додаткові дослідження антиоксидантної активності спектрофотометричними методами та електрохімічним методом циклічної вольтамперометрії.

#### **Список використаної літератури**

1. Vorobiova V., Chyhyrynets O., Vasykhevych O. Grape Pomace Extract as Green Vapor Phase Corrosion Inhibitor // Mater.Sci. 2015. 50. P. 726–735.
2. Khodadadi B., Bordbar M., Nasrollahza-deh M. Green synthesis of Pd nanoparticles at Apricot kernel shell substrate using Salvia hydrangea extract: Catalytic activity for reduction of organic dyes // Journal of Colloid and Interface Science. 2017. 409. P. 1–10.
3. Roussos P. A., Sefferou V., Denaxa N. K., Tsantili E., & Stathis V. Apricot (*Prunus armeniaca* L.) fruit quality attributes and phytochemicals under different crop load // Scientiahorticulturae. 2011. 129. P. 472–478.
4. Zhang T., Wei X., Miao Z., Hassan H., Song Y., & Fan M. Screening for antioxidant and antibacterial activities of phenolics from Golden Delicious apple pomace // Chemistry Central Journal. 2016. 10. P. 47–55.
5. Calvo M. M., Dado D., & Santa-Maria G. Influence of extraction with ethanol or ethyl acetate on the yield of lycopene, beta-carotene, phytoene and phytofluene from tomato peel powder // European Food Research and Technology. 2007. 224. P. 567–571.
6. Bao Y., Reddivari L., & Huang J.-Y. Development of cold plasma pretreatment for improving phenolics extractability from tomato pomace // Innovative Food Science & Emerging Technologies. 2020. 65. P. 102445.
7. Sengar A. S., Rawson A., Muthiah M., & Kumar Kalakandan S. Comparison of different ultrasound assisted extraction techniques for pectin from tomato processing waste // Ultrasonics Sonochemistry. 2019. 61. P. 104812.
8. Silva Y. P. A., Ferreira T. A. P. C., Jiao G., & Brooks M. S. Sustainable approach for lycopene extraction from tomato processing by-product using hydrophobic eutectic solvents // Journal of Food Science and Technology. 2019. 56. P. 1649–1654.

Надійшла до редакції 28.02.2021

---

**Vorobyova V. I., Skiba M. I., Trus I. M., Vasyliiev G.S.**

#### **EXTRACTION OF TOMATO POMACE WITH "GREEN" SOLVENTS AND EVALUATION OF ANTIOXIDANT PROPERTIES**

*Most conventional organic solvents are toxic and pose high risks to human health. In this context, green solvents, such as deep eutectic solvents (DES), are promising and environmentally friendly. DES exhibit the advantages of ionic liquids and, in addition to being inexpensive, are low- or non-toxic, renewable and often biodegradable. The most important by-product generated from the vegetable industry is the so-called pomace that still contains a large number of bioactive compounds of great interest, such as phenolic compounds which have antioxidation properties. Antioxidant compounds are known as molecules that are able to stabilize, inhibit, deactivate and scavenge free radicals, thus protecting the human body against oxidative damage. In this study, a choline chloride-based deep eutectic solvent was used in ultrasound-assisted extraction of "green" organic compounds from tomato pomace (*Lycopersicon esculentum*, Mill.). Characterization HPLC-DAD methods were employed and total phenolic (TPC) and total flavonoid compounds (TFC) were assayed. Various experimental techniques including DPPH and ABTS radical scavenging activity were used to characterize the antioxidant activity of the extract. The phenolic content of the extracts was determined by the Folin-Ciocalteu method. The results also indicated the highest antioxidant activities measured in terms of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging (40%) and 2,2'-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline)-6-sulfonic acid (ABTS) (50%), as well as highest total phenolic content (TPC) ( $11.12 \pm 0.02$  mg gallic acid equivalent/g fresh weight). For this reason, in the future, the use of eutectic solvents may be the best method for the extraction of organic compounds from tomato pomace.*

**Keywords:** extraction, antiradical activity, antioxidant properties, chemical technologies, deep eutectic solvents.

### References

1. Vorobiova, V., Chyhyrynets, O., Vasylykevych, O. (2015), "Grape Pomace Extract as Green Vapor Phase Corrosion Inhibitor", *Mater.Sci.* no 50, pp.. 726–735.
2. Khodadadi, B., Bordbar, M., Nasrollahza-deh, M. (2017), "Green synthesis of Pd nanoparticles at Apricot kernel shell substrate using *Salvia hydrangea* extract: Catalytic activity for reduction of organic dyes", *Journal of Colloid and Interface Science*, no 409, pp. 1–10.
3. Roussos, P. A., Sefferou, V., Denaxa, N. K., Tsantili, E., & Stathis, V. (2011), "Apricot (*Prunus armeniaca* L.) fruit quality attributes and phytochemicals under different crop load", *Scientiahorticulturae*, no 129, pp. 472–478.
4. Zhang, T., Wei, X., Miao, Z., Hassan, H., Song, Y., & Fan, M. (2016), "Screening for antioxidant and antibacterial activities of phenolics from Golden Delicious apple pomace", *Chemistry Central Journal*, no 10, pp. 47–55.
5. Calvo, M. M., Dado, D., & Santa-Maria, G. (2007), "Influence of extraction with ethanol or ethyl acetate on the yield of lycopene, beta-carotene, phytoene and phytofluene from tomato peel powder", *European Food Research and Technology*, no 224, pp.567–571.
6. Bao, Y., Reddivari, L., & Huang, J.-Y. (2020), "Development of cold plasma pretreatment for improving phenolics extractability from tomato pomace", *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, no 65, pp.102445.
7. Sengar, A. S., Rawson, A., Muthiah, M., & Kumar Kalakandan, S. (2019), "Comparison of different ultrasound assisted extraction techniques for pectin from tomato processing waste", *Ultrasonics Sonochemistry*, no 61, pp. 104812.
8. Silva, Y. P. A., Ferreira, T. A. P. C., Jiao, G., & Brooks, M. S. (2019), "Sustainable approach for lycopene extraction from tomato processing by-product using hydrophobic eutectic solvents", *Journal of Food Science and Technology*, no 56, pp. 1649–1654.

---

УДК 628.16

**РАДОВЕНЧИК Я. В., к.т.н., доцент; КРИСЕНКО Т. В., к.т.н., доцент;  
ПОБЕРЕЖНИЙ М. В., аспірант; РАДОВЕНЧИК В. М., д.т.н., професор**  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## **ЗНИЖЕННЯ КОЛЬОРОВОСТІ ВОДИ МАТЕРІАЛАМИ З КАПІЛЯРНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

*В роботі приведені результати дослідження ефективності використання матеріалів з капілярними властивостями в процесах зниження кольоровості природних вод та модельних розчинів. В дослідженні використано капілярні фільтри, сформовані із бавовни, льону, поліестеру та габардину. Найбільшу ефективність зниження кольоровості води зафіксовано для всіх типів тканин в кислому середовищі при рН 2,0 – 4,0. За інших умов використання матеріалів з капілярними властивостями не забезпечує нормативного значення кольоровості для питних вод. Разом з тим, простота обладнання, його низька вартість, можливість реалізації на описаному принципі автономних пристроїв без підводу енергії дозволяє реалізувати каскадні схеми очищення з досягненням на виході необхідної залишкової кольоровості.*

**Ключові слова:** кольоровість, освітлення, фільтрування, матеріали з капілярними властивостями, капілярний фільтр.

**DOI**

© Радовенчик Я. В., Крисенко Т. В., Побережний М. В., Радовенчик В. М., 2021.

**Постановка проблеми.** Наявність в навколишньому середовищі значної кількості органічних залишків рослин та тварин призводить до інтенсивного забруднення природних вод. При цьому крім таких показників води як ХСК (хімічне споживання кисню) та БСК (біологічне споживання кисню), суттєво погіршується і кольоровість води, яка визначається вмістом гуматів та їх сполук. Гумати – солі гумінових кислот, що