

EXTRACȚIA POLIFENOLILOR ȘI JUGLONEI DIN PELLICULA MIEZULUI DE NUCĂ ÎNTR-UN EXTRACTOR CILINDRIC ROTATIV

Iuliana SANDU¹, Irina PARUȘ²

¹Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Tehnologie Alimentelor, Departamentul TPA, Școala Doctorală Științe Alimentelor, Inginerie Economică și Management, Chișinău, Republica Moldova
²Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Tehnologie Alimentelor, Departamentul TPA, Grupa CSPA-181

Autorul corespondent: Iuliana Sandu, iuliana.sandu@tpa.utm.md

Rezumat: În lucrare se discută unele particularități ale extracției substanțelor biologice active (naftochinonei juglonă și polifenolilor) din pelicula miezului de nucă. Datorită dimensiunilor și formei complexe a miezului de nucă, volumul spațiului gol influențează eficiența extracției. S-a demonstrat, că volumul necesar al extractorului cilindric pentru extracția componentelor chimice din miezul nucilor este $\geq 750\text{cm}^3$. Extracția juglonei și polifenolilor într-un reactor cilindric rotativ este influențată pozitiv de concentrația alcoolului etilic și a enzimei pectolitice, și este influențată negativ de concentrația carbonatului de sodiu.

Cuvinte cheie: pelicula, miez de nucă, reactor cilindric rotativ, modele matematice Box-Fisher, polifenoli, naftochinone

Introducere

Substanțele polifenolice (preponderent, derivații acidului gallic) și naftochinone (în special, juglonă) se găsesc în frunzele, coaja verde, și pelicula miezului fructelor *Juglandaceae*, fiind deosebit de importante pentru plantele nucifere. Aceste substanțe au funcții antioxidante, antimucegai și bacteriostatice [1]. Conținutul polifenolilor oxidați și naftochinonelor în pelicula oferă miezului culoarea brună, care, totodată, se asociază cu gustul amar al nucilor vechi [2]. O cale posibilă de corecție a aspectului și gustului miezului nucilor va constitui extracția polifenolilor și juglonei din pelicula. De obicei, extracția substanțelor cu activitatea biologică din miezul nucilor se efectuează în prezența alcoolului etilic [3-5]. În cadrul cercetărilor *in vitro* deseori nu se ține cont de condițiile industriale reale, în care mare importanță are sinecostul produsului finit. Prezintă interes determinarea volumului extractorului de laborator, care ar asigura reproductibilitatea datelor la nivel industrial, folosind cantitățile minimale de nuci și de extractant.

Materiale și metode

Au fost utilizate jumătăți și sferturi de miez de nucă de soiul Călărași, recolta anului 2018. Pentru modelarea proprietăților reactorului cilindric au fost utilizate pahare Berzelius de diferite dimensiuni. În aceste pahare a fost plasat miez uscat de nucă, probele au fost cântărite, apoi a fost determinat volumul spațiului liber între nuci, prin umplerea cu apă și cântărire.

Pentru obținerea extractanților au fost utilizați: etanol (Kvint, Moldova), Na_2CO_3 anhidru (Chempol, Polonia), enzima polygalacturonază LAFAZYM[®]EXTRACT (Laffort, Franța).

Designul experimental a compoziției extractanților și analiza replicilor extractelor (densităților optice la 250 și 280 nm, care corespund naftochinonelor și polifenolilor, respectiv), a fost realizat după metoda Experimentului Factorial Fractional binivelar, cu substituția factorului X_{12} prin factorul X_3 ($\text{EFF } 2^{3-1}$), pentru certitudine $P = 0,90$ ($q = 0,10$) [6].

Spectrele electronice (UV-Vis) au fost înregistrate la spectrofotometru DR 5000 (Hach-Lange, SUA-Germania) în diapazon de 200-1000nm, în celule de cuarț cu grosimea de 10mm. În calitate de diluant și soluție de comparație a fost folosit extractant de compoziție respectivă (apă, etanol, carbonat de sodiu, enzima pectolitică).

Rezultate și discuții

Miezul nucilor are o formă foarte complexă, care influențează considerabil volumul spațiului „liber” în partida de nuci, supusă extracției. De aceea noi am presupus, că volumul reactorului (extractorului) influențează extracția substanțelor colorate de pe suprafața miezului. Cunoașterea acestei dependențe este necesară pentru studii reproductibile a proceselor de extracție a substanțelor biologic active în laborator. Am presupus, că volumul propriu al extractorului va influența gradul de umplere a acestui reactor. Pentru reducerea costului cercetărilor (utilizării materiei prime și solvenților) este necesară cunoașterea volumului minim de reactor de formă cilindrică, după atingerea căruia influența dimensiunii reactorului asupra eficienței de extracție poate fi considerată constantă.

Folosind paharele Berzellius de diferite volume nominale, a fost calculat gradul lor de „umplere” cu miez de nucă, U , exprimat în procente. A fost construită curba $U = f(V)$, care, conform procedurilor standard de analiza matematică din Excel, corespunde cel mai exact modelului polinomial de tip $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$ (Figura 1). Corectitudinea modelului obținut este confirmată de valoarea ridicată a credibilității aproximației $R^2 = 0,9996$.

Ecuția de gradul 3, dar mai ales – aranjarea punctelor experimentale, după care această ecuație a fost construită – demonstrează, că gradul de umplere a unui extractor cilindric cu jumătăți de nuci depinde neliniar de volumul lui. Umplerea constantă a reactorului de laborator și, prin urmare, reproductibilitatea rezultatelor, obținute în acest reactor, pe scara mai mare (industrială), poate fi obținută numai pentru reactoarele de laborator cu $V \geq 750\text{cm}^3$. În acest caz, „umplerea” reactorului va constitui $U = (48 \pm 2)\%$, iar ponderea spațiului liber, care poate fi ocupat de extractant, va constitui $L = (52 \pm 2)\%$ din volumul reactorului.

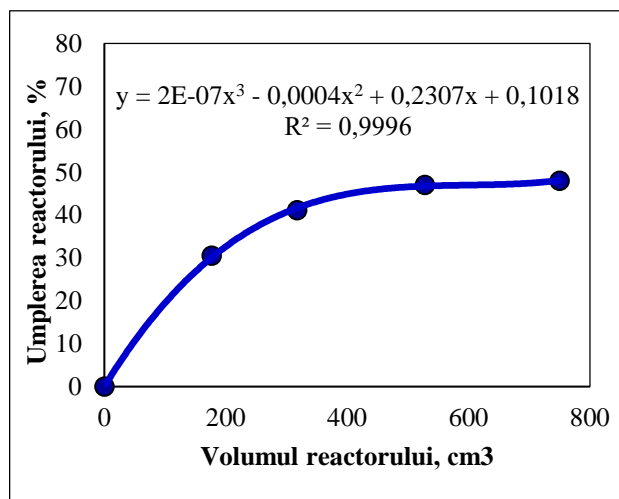


Figura 1. Umplerea reactorului cu miez în funcție de volum, model matematic

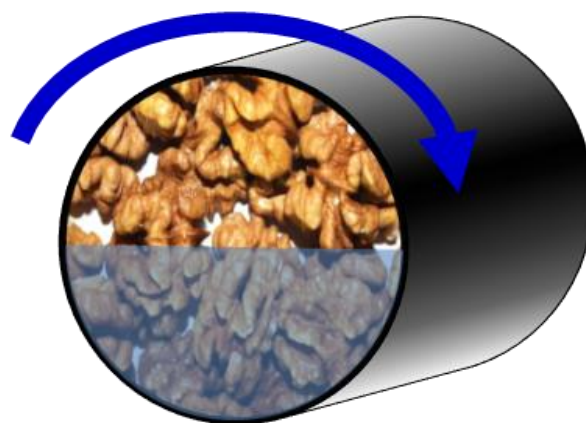


Figura 2. Schema de extracție a nucilor într-un reactor cilindric rotativ orizontal

Pentru a micșora consumul extractantului, am propus să efectuăm extracția, folosind un reactor cilindric rotativ, situat orizontal (Figura 2). În acest caz volumul extractantului poate fi micșorat de 2 ori, și va constitui $(26.0 \pm 1.5)\%$ din volumul reactorului cilindric rotativ cu $V \geq 750\text{cm}^3$. La o rotație deplină a extractorului cilindric astfel umplut, se asigură contactul perfect între suprafața neregulată a nucilor și extractantul în întreg volum al nucilor.

Au fost obținute compoziții de extractanți, în care au fost create următoarele valori ale factorilor de influență:

- Factor X_1 – concentrația volumetrică a alcoolului etilic: $X_{1(-)} = 5\%$, $X_{1(+)} = 15\%$
- Factor X_2 – concentrația carbonatului de sodiu anhidru, Na_2CO_3 : $X_{2(-)} = 1\%$, $X_{2(+)} = 3\%$
- Factor $X_3 = X_{12}$ – concentrația enzimei: $X_{1(-)} = 0,02\%$, $X_{1(+)} = 0,08\%$

Extracția nucilor a avut loc în extractor cilindric, umplut cu nucii, și „semiumplut” cu extractant, la viteza rotațiilor 30rot/min timp de 3 minute.

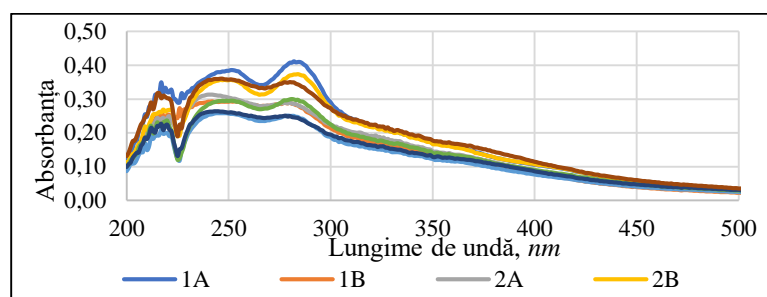


Figura 3. Spectrele electronice ale extractelor din pellicula, conform EFF 2³⁻¹

Spectrele electronice, ale extractelor obținute sunt prezentate în Figura 3 și conțin câte 2 picuri reprezentative. Absorbția la 240-250 nm poate fi atribuită naphtochinonelor, în special juglonei. Absorbția în regiunea 275-285nm aparține substanțelor fenolice [1].

Au fost deduse ecuații de regresie, care cuantifică influența factorilor X_1 (etanol), X_2 (Na_2CO_3), X_3 (enzima pectolitică) asupra extracției naphtochinonelor (Ec. (1), $A_{250\text{nm}}$) și a polifenolilor (Ec. (2), $A_{280\text{nm}}$):

$$A_{250\text{nm}} = 0.313X_0 + 0,021X_1 - 0,006X_2 + 0,010X_3 \quad (1)$$

$$A_{280\text{nm}} = 0.313X_0 + 0,026X_1 - 0,002X_2 + 0,011X_3 \quad (2)$$

Concluzii

S-a demonstrat, că eficiența reactorului cilindric depinde considerabil de volumul reactorului. Umplerea extractorului cilindric este funcție polinomială de gradul 3. Funcția stabilește valoarea volumului optim al extractorului cilindric, $V_{\text{optim}} = 750\text{cm}^3$, la care gradul de umplere atinge valorile maxime, $U_{\text{max}} = (48 \pm 2)\%$, respectiv, nucile și extractantul se utilizează în mod rațional. Pentru un extractor cilindric rotativ (reactor), umplut cu jumătăți și sferturi de nucii, având $V_{\text{reactor}} \geq 750\text{cm}^3$ și situat în mod orizontal, volumul extractantului nu poate fi mai mic de $(26.0 \pm 1.5)\%$ din volumul reactorului. Extracția juglonei și substanțelor fenolice, efectuată în extractor cilindric orizontal rotativ, se accelerează sub influența alcoolului și a enzimei pectolitice, și este influențată negativ de concentrația carbonatului de sodiu din compoziția extractantului în domeniul studiat al concentrațiilor.

Referințe

1. ДАЙРОНАС, Ж.В. *Экспериментально-теоретическое исследование лекарственного растительного сырья, содержащего нафтохиноны, и его стандартизация*. Диссертация доктора фармакологических наук. Москва, 2017. – 389 стр.
2. GROSSO, A.L., ASENSIO, C.M., GROSSO, N.R., NEPOTE, V. *Sensory Quality Preservation of Coated Walnuts*. J. of Food Science, 2017, Vol. 82, Is. 1, pp. 185-193.
3. OGUNMOYOLE, T., KADE, I.J., KORODELE, B. *In vitro antioxidant properties of aqueous and ethanolic extracts of walnut (Juglans regia)*. Journal of Medicinal Plants Research, 2011, 5(31). – pp. 6839-6848.
4. BAERLE, A., TATAROV, P., SANDU, Iu. *Polyphenols and naphthoquinones extraction from walnuts pellicula: the impact on kernels quality*. Journal of Engineering Science, 2020, Vol. XXVII, No. 2, pp. 145-153.
5. TECHNICAL UNIVERSITY OF MOLDOVA, MD. Patent application “Process for the removal of phenolic compounds and naphthoquinones from the pellicle of the Juglans Regia L kernels”. Inventors: Alexei BAERLE, Pavel TATAROV, Iuliana SANDU. Depozit No.: S 2020 0118. Depozit Data: 2020-09-23.
6. BOX, G.E., HUNTER, W.G., HUNTER J.S. *Statistics for Experimenters. Design, Innovation and Discovery*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2005. – 633p.