

УДК 542.06.542.93.547.918.615.322.634.572

СУБКРИТИЧЕСКАЯ ВОДА КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФИТОКОМПОЗИЦИЙ МЕТАБОЛИТОВ С ВЫСОКОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ ИЗ ЛУЗГИ ГРЕЧИХИ (*FAGOPYRUM ESCULENTUM*)

© Н.И. Борисенко*, С.С. Хизриева, С.Н. Борисенко, Е.В. Максименко, К.О. Щедрина

Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону,
344090, Россия, niborisenko@sfnu.ru

Экстракты вторичных растительных метаболитов с высокой антиоксидантной активностью (АОА) привлекают все возрастающий интерес исследователей, поскольку могут быть использованы для получения широкого спектра новых полифункциональных материалов с высокой добавленной стоимостью.

Цель представленной работы – получение экстрактов в среде субкритической воды (СБВ) (в температурном интервале 120–220 °С) из отходов агропромышленного комплекса – лузги гречихи посевной (ЛПП) для оценки их АОА и сравнения с АОА экстрактов, полученных традиционным методом водно-этанольной экстракции (ВЭЭ).

Показано, что антиоксидантная активность СБВ-экстракта уже при температуре 160 °С ($EC_{50}=22.0$ мкг/мл) оказывается выше активности водно-этанольного экстракта ($EC_{50}=25.1$ мкг/мл). При этом СБВ-экстракт лузги гречихи при 220 °С демонстрирует максимальную антиоксидантную активность ($EC_{50}=18.2$ мкг/мл) среди изученных экстрактов. Продemonстрировано, что антиоксидантная активность СБВ-экстрактов лузги гречихи зависит от температуры СБВ (за счет уменьшения диэлектрической проницаемости и роста константы ионизации СБВ) и, в целом, коррелирует с содержанием в них полифенольных соединений.

Представленные результаты демонстрируют перспективность использования недорогой и экологически чистой субкритической воды при получении из лузги гречихи СБВ-экстрактов с высокой АОА для производства широкого спектра полифункциональных продуктов: фармкомпозиций, биологически активных добавок, наночастиц металлов и их оксидов в реакциях «зеленого синтеза», недорогих биосорбентов, ингредиентов при получении тонких пленок.

Ключевые слова: субкритическая вода, антиоксидантная активность, лузга гречихи (*Fagopyrum esculentum*), полифенолы, флавоноиды, полисахариды, дифенилпикрилгидразил (ДФПГ).

Для цитирования: Борисенко Н.И., Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Щедрина К.О. Субкритическая вода как инструмент для получения фитокомпозиций метаболитов с высокой антиоксидантной активностью из лузги гречихи (*Fagopyrum esculentum*) // Химия растительного сырья. 2025. №2. С. 159–171. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250215979>.

Введение

Экстракты вторичных растительных метаболитов (биологически активные вещества, которые образуются в растениях в процессе вторичного метаболизма) демонстрируют антиоксидантные свойства, имеют широкий спектр физиологической активности и проявляют многочисленные терапевтические свойства при лечении онкологических заболеваний, диабета, сердечно-сосудистых, нейродегенеративных патологий и т.д. В этой связи антиоксидантные вторичные растительные метаболиты (полифенолы, и, в первую очередь, флавоноиды, а также полисахариды и другие) рассматриваются как перспективные прекурсоры для синтеза и производства различных полифункциональных продуктов: фармацевтических и косметических препаратов, пищевых добавок, природных пигментов, наполнителей, сорбентов и т.д. При этом особое место здесь занимают флавоноиды, регулярное потребление которых приводит к достоверному снижению риска развития различных заболеваний благодаря их антиоксидантным свойствам. Считается, что потребление

* Автор, с которым следует вести переписку.

функциональных продуктов питания с антиоксидантным действием позволяет снизить риск возникновения ряда заболеваний.

В настоящее время перспективным, экономически выгодным и воспроизводимым источником сырья для производства различных полифункциональных продуктов представляются малоиспользуемые отходы агропромышленного комплекса, которые образуются в больших количествах. Одним из таких ресурсов в РФ являются отходы производства гречневой крупы в виде плодовых оболочек (лузга или шелуха). В мире ежегодно производится более 2 млн тонн гречихи. При этом на Россию и Китай приходится примерно 60% от общего мирового объема производства [1]. Так, в 2023 году в России было собрано 1.6 млн тонн гречихи [2]. Наша страна является одним из ведущих экспортеров гречневой крупы на мировом рынке (ежегодно экспортируется до 200 тыс. тонн). В процессе переработки гречихи в РФ ежегодно накапливается до 60 тыс. тонн лигноцеллюлозных отходов в виде лузги [3]. Состав лузги гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*) хорошо изучен и описан в ряде научных работ [4–7]. Показано [7], что лузга гречихи посевной является богатым источником пищевых волокон, суммарное содержание которых может достигать 90–95% (содержание целлюлозы – 45.6–51.7%, гемицеллюлозы – 14.4–16.5%, лигнина – 28.7–31.6% [8–10]) и биологически активных веществ, таких как флавоноиды [11], полисахариды, кумарины, производные коричной кислоты, микроэлементы и др. Гречневая лузга отличается от оболочек других зерновых культур высоким содержанием полифенолов (до 0.3% [11]), включая флавоноиды: рутин, кемпферол, кверцетин, апигенин, лютеолин, формонетин, гиперозид, ориентин, гомоориентин [11, 12], фенолкарбоновые кислоты (галловая, ванилиновая, *n*-гидроксibenзойная, сиреневая, *n*-кумаровая, феруловая и кофейная) [7], а также незаменимые аминокислоты [13] и ряд полисахаридов. Известно, что гречиха является одним из возможных источников рутина – флавоноида, обладающего широким спектром активности, противовоспалительным и антиоксидантным действием. При этом содержание рутина в лузге гречихи составляет порядка $0.20 \pm 0.03\%$ [13] и уступает рутиновой фракции в зеленой массе гречихи [14] – содержание рутина в зеленой массе гречихи, выращенной в условиях Самарской области [15], составляет 2.50–3.70%. Протекторная активность рутина против диабета, болезни Альцгеймера, различных микробных инфекций, глиомы и других заболеваний подтверждена в ряде исследовательских работ [16, 17]. Более 130 зарегистрированных во всем мире лекарственных препаратов, содержат рутин в своих составах [18]. В пересчете на сухое сырье в лузге гречихи также содержится ряд легко- (24.5%) и трудногидролизуемых (27.8%) полисахаридов, которые проявляют антиоксидантную, противовоспалительную и противорадиационную активность [19].

В настоящее время существует несколько методов, позволяющих извлечь полифенолы из лузги гречихи. Показано [20], что этилацетатный и этанольный экстракты семян, стеблей и надземных частей гречихи демонстрировали антиоксидантную и нейропротекторную активность. В работе [21] описан процесс экстракции полифенолов из лузги водой, содержащей небольшое количество SO_2 (200 ч./млн.), при соотношении растворителя и сырья 3 : 1. После этого полифенолы элюируют 80% этанолом. В другой работе [22] сравнивали несколько методов извлечения полифенолов: стандартный метод экстракции с использованием подкисленного метанола; воды с уксусной кислотой; методы ультразвуковой (УЗ) и микроволновой экстракции. Было установлено, что микроволновая обработка более эффективна по сравнению с УЗ-воздействием и экстракцией растворителями. Также в этой же работе оценивался профиль биоактивных соединений в различных экстрактах по их относительному содержанию и антиоксидантной активности. Показано, что общий выход и концентрация соответствующих биологически активных веществ были самыми высокими в «зеленых» экстрактах (полученных при использовании УЗ-метода и микроволновой экстракции).

В качестве альтернативы методам экстракции антиоксидантов с использованием дорогостоящих, а зачастую токсичных и пожароопасных органических растворителей, перспективным представляется использование среды субкритической воды. Субкритическая вода (СБВ) характеризуется (в интервале температур 100–250 °С) более низкой диэлектрической проницаемостью (близкой органическим растворителям) и значительно большей константой ионизации в интервале температур 220–250 °С. В этом интервале температур константа ионизации становится на 3 порядка выше, чем при комнатной температуре. Благодаря высокой концентрации ионов H_3O^+ и OH^- в обсуждаемом интервале температур вода может выступать, с одной стороны, как слабополярный растворитель, а с другой – как кислотно-основной катализатор многих органических реакций [23–25]. Последнее приводит к тому, что, как продемонстрировано ранее в работах авторов, в среде субкритической воды [26–28] гликозиды флавоноидов могут трансформироваться в их агликоны – как представлено на рисунке 1. Особо здесь следует отметить, что представленный в лузге

гречихи дигликозид кверцетина – рутин в среде субкритической воды трансформируется в моногликозид кверцетина и далее до агликона – в кверцетин (рис. 1).

Наряду с получением многочисленных фитокомпозиций вторичных растительных метаболитов с использованием различных техник экстракции для производства пищевых добавок [29] были изучены условия синтеза из лузги гречихи следующих продуктов: флавоноидов, целлюлозы, полисахаридов, сорбентов [30], неорганических компонентов [31]. Также установлено, что водные экстракты лузги гречихи ингибируют коррозию низкоуглеродистой стали [32]. Однако далеко не все продукты, образующиеся при переработке отходов гречихи, включая экстракты, изучены достаточно подробно, что, вероятно, и затрудняет организацию современного производства для переработки лузги гречихи посевной. Характерно, что обогащенные антиоксидантами фитокомпозиции пригодны и для получения широкого спектра продуктов с высокой добавленной стоимостью: восстановителей для производства наночастиц металлов и их оксидов в так называемых реакциях «зеленого синтеза» [33, 34], дешевых биосорбентов [35, 36], ингредиентов для получения тонких пленок [22, 37] с антиоксидантными свойствами и других новых функциональных материалов. Поэтому разработка «зеленых» технологий переработки растительных отходов агропромышленного комплекса с использованием среды субкритической воды на примере лузги гречихи посевной для производства новых продуктов с высокой добавленной стоимостью является актуальной задачей.

Исходя из вышесказанного, цель представленной работы – получение в среде субкритической воды экстрактов в температурном интервале 120–220 °С из отходов агропромышленного комплекса – лузги гречихи посевной для оценки их антиоксидантной активности и сравнение с активностью экстрактов, извлеченных традиционным методом (водно-этанольной экстракции).

Экспериментальная часть

Материалы и реактивы. Модельным объектом исследования в данной работе выбрана лузга гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*) марки Rama Yoga (Россия, Московская область, год сбора: 2022, влажность: $8.2 \pm 0.1\%$, компонентный состав: 100% лузга). Для проведения традиционной экстракции использовали следующие реактивы: *n*-гексан (ч), ЗАО «Вектон», (Россия); этиловый спирт, (хч). Сумму полифенолов в экстрактах определяли с использованием реактива Фолина-Чокальтеу (Folin-Ciocalteu, производство фирмы Sigma, 2 М), галловой кислоты (б/в, не менее 98%) фирмы ДИА-М (Россия), бикарбоната натрия (безводный, ГОСТ 83-79, ч., фирма ВЕКТОН), рутина ($C_{27}H_{30}O_{16}$) фирмы Sichuan Xieli Pharmaceutical Co., Ltd. (Китай). Для определения антиоксидантной активности использовали стабильный свободный радикал дифенилпикрилгидразил – ДФПГ, 95% фирмы Alfa Aesar (Япония).

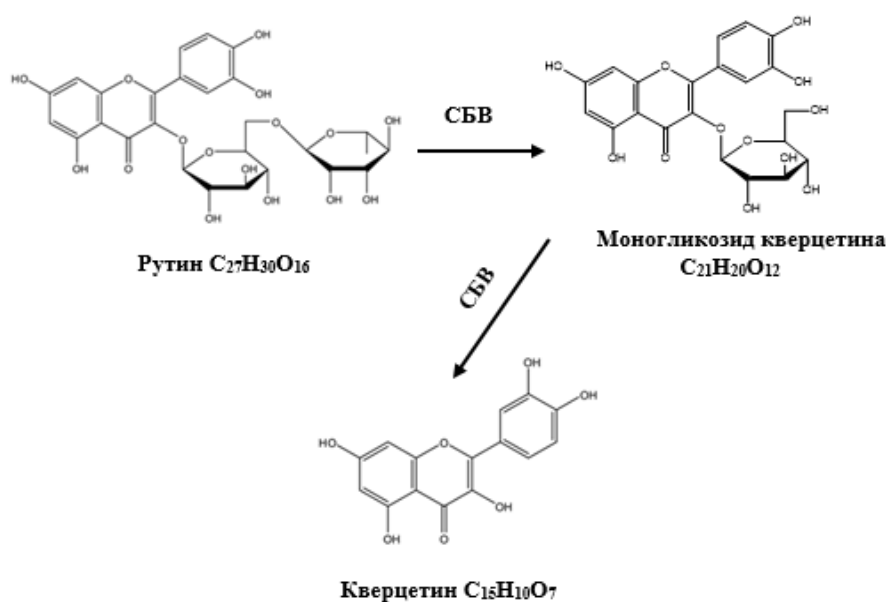


Рис. 1. Схема трансформации дигликозида кверцетина (рутин) в среде субкритической воды в кверцетин

Для СБВ-экстракции использовали герметичные реакторы из нержавеющей стали со следующими параметрами: $L=75$ мм, $d_{\text{внутр}}=13$ мм. Основные результаты были получены на УФ/Вид-спектрофотометре СПЕКС ССП 705 (190–1100 нм, производитель ЗАО «Спектроскопические системы», РФ) с программным обеспечением *UV-VIS analyst* с кварцевыми кюветами ($l=10$ мм).

Методы экстракции

Водно-этанольная (традиционная) экстракция. Традиционную экстракцию проводили по методикам, взятым из литературы [4] с некоторыми изменениями для адаптации под лабораторные условия. Предварительно сырье обезжиривали на водяной бане: навеску сырья массой 1 г вносили в круглодонную колбу с притертым горлышком и приливали 30 мл *n*-гексана, затем присоединяли к обратному холодильнику и нагревали в течение 30 мин. Повторяли вышеописанную процедуру, а затем экстракты отфильтровывали через бумажный складчатый фильтр. Измеряли в мерных цилиндрах объем полученных экстрактов, затем переносили в фарфоровые чашки и высушивали в вытяжном шкафу.

После высушивания сырья в колбу заливали 50 мл этанола 70%, присоединяли обратный холодильник и нагревали в течение 60 мин на водяной бане, поддерживая кипение растворителя. Процедуру экстракции проводили трижды. Экстракты отфильтровывали через бумажный складчатый фильтр, измеряли их объем и отбирали аликвоту для анализа содержания полифенольных соединений. Остальной объем переливали в фарфоровые чашки, сушили при температуре 60 °С в сушильном шкафу, после чего взвешивали.

Субкритическая экстракция. Экстракцию полифенолов и других функциональных соединений из лузги гречихи в субкритических условиях проводили согласно методике [38]: сырье предварительно измельчали на лабораторной мельнице и разделяли на фракции в зависимости от размера с помощью набора лабораторных сит. Далее навеску сырья массой 0.5 г помещали в реактор из нержавеющей стали емкостью 10 мл, добавляли 7 мл дистиллированной воды, герметично закрывали, устанавливали в сушильном шкафу при фиксированной температуре (диапазон температур составлял от 120 до 220 °С, с шагом 20 °С) на 60 мин. Затем реактор охлаждали около 15 мин в емкости с холодной водой, вскрывали, содержимое реактора количественно переносили на бумажный фильтр. Реактор и сырье на фильтре промывали сначала дистиллированной водой для сбора водорастворимой фракции экстракта в отдельный мерный цилиндр, потом 70% этиловым спиртом для сбора растворяющейся в спирте фракции (в том числе флавоноидов). Фиксировали объемы обеих жидких фракций и от каждой отбирали аликвоты для проведения анализа на суммарное содержание фенольных соединений, остальное выливали в фарфоровые чашки и высушивали в сушильном шкафу при температуре 60 °С. Для определения антиоксидантной активности растворы экстрактов ($C = 1$ мг/мл) готовили растворением сухих образцов в 70% этаноле.

Определение суммарного содержания фенольных соединений. Для определения содержания фенольных соединений в растительном сырье чаще всего применяется спектрофотометрический метод [39] с использованием реактива Фолина-Чокольеу, в составе которого, как правило, присутствуют фосфовольфрамовые и фосфомолибденовые гетерополиоксиды, которые восстанавливаются фенольными соединениями. Абсорбция раствора при 750 нм пропорциональна содержанию полифенольных соединений.

Общее содержание полифенолов в полученных экстрактах определяли, как описано ранее [38]. В качестве полифенольных стандартов для расчета использовали галловую кислоту (общепринятый стандарт) и рутин (основной полифенол лузги гречихи).

Определение антиоксидантной активности. Антиоксидантную активность экстрактов лузги гречихи исследовали *in vitro* в реакции со стабильным свободным радикалом ДФПГ (1,1-дифенил-2-пикрилгидразил), как описано ранее [25]. Количественный анализ реакции переноса атома водорода (H-атома) от антиоксиданта к ДФПГ (тест-реакция) представляет собой простой и эффективный способ определения антиоксидантной активности (рис. 2).

За реакциями переноса водорода следят с помощью УФ/Вид-спектроскопии путем регистрации затухания видимого поглощения ДФПГ – полоса при $\lambda_{\text{max}}=517$ нм (в этаноле), которая отражает конверсию радикала ДФПГ в соответствующий бесцветный дифенил-пикрилгидразин (ДФПГ-Н) антиоксидантом. Исследуемые на антиоксидантную активность растворы экстрактов ($C=1$ мг/мл) разбавляли подкисленным этанолом (0.5 мМ HCl) до концентраций стандартного разведения. В кювету помещали 1.7 мл этанольного раствора ДФПГ ($C_{\text{ДФПГ}}=1 \times 10^{-4}$ М). Фиксировали длину волны (λ), приходящуюся на максимум поглощения раствора ДФПГ и оптическую плотность D_0 . Затем в кювету к ДФПГ добавляли 0.05–0.12 мл раствора антиоксиданта ($C_{\text{экстракта}}=0.5$ мг/мл) и быстро перемешивали содержимое кюветы. Кинетические измерения

проводили на спектрофотометре в кюветах $l=10$ мм при $\lambda=517$ нм и $t=25$ °С, регистрируя расхождение ДФПГ в реакции с экстрактом. Антиоксидантную активность определяли как значения величины полумаксимальной эффективной концентрации – EC_{50} (концентрации, необходимой для нейтрализации половины ДФПГ в реакционной смеси), которую выражают как количество мкг антиоксиданта в 1 мл раствора ДФПГ стандартизованной концентрации.

Чтобы получить количественный параметр EC_{50} , рассчитывали % непрореагировавшего ДФПГ за 30 мин реакции по формуле:

$$\%_{\text{ДФПГ}} = D_{t=30\text{мин}} / D_0 \cdot 100,$$

где $D_{t=30\text{мин}}$ – поглощение раствора антиоксиданта через 30 мин реакции с ДФПГ на $\lambda=517$ нм; D_0 – поглощение стандартного этанольного раствора ДФПГ на $\lambda=517$ нм.

Исходя из полученных данных, строили графики зависимости (по четырем концентрациям) процента падения оптической плотности раствора ДФПГ от первоначальной концентрации вещества-антиоксиданта (экстракта лузги гречихи) в мкг/мл. Из уравнения линейной зависимости полученной прямой рассчитывали значения EC_{50} .

Обсуждение результатов

Методом традиционной экстракции, а также в среде субкритической воды в интервале температур 120–220 °С получен набор экстрактов из лузги гречихи посевной.

Ранее авторами было показано [40], что с повышением температуры субкритической воды увеличивается степень экстракции (%), достигая максимума при 200 °С. Уже при 140 °С степень экстракции сухого фитокомпонента имеет больший выход, чем экстракт, полученный при водно-этанольной (традиционной) экстракции, а максимальный выход при 200 °С в 4 раза превышает выход при традиционном извлечении.

В этой же работе [40] были сделаны также оценки полифенольного состава полученных СБВ-экстрактов. Было продемонстрировано, что уже при температуре 140 °С содержание полифенолов и флавоноидов в СБВ-экстракте превышает содержание этих соединений в традиционном водно-этанольном экстракте. Показано [40], что увеличение температуры СБВ-экстракции ведет к росту общего содержания полифенолов. Это можно объяснить влиянием высоких температур и давлений на матрицу растительного сырья, которые повышают степень ее разрушения и степень высвобождения экстрагируемых соединений. С другой стороны, изменение свойств субкритической воды с изменением ее температуры, вносит значительный вклад в протекание процесса экстракции. Изменение диэлектрической проницаемости обеспечивает более полное извлечение соединений различной полярности, а изменение константы ионизации способствует гидролизу высокомолекулярных компонентов до более низкомолекулярных (например, начинается деградация полифенолов).

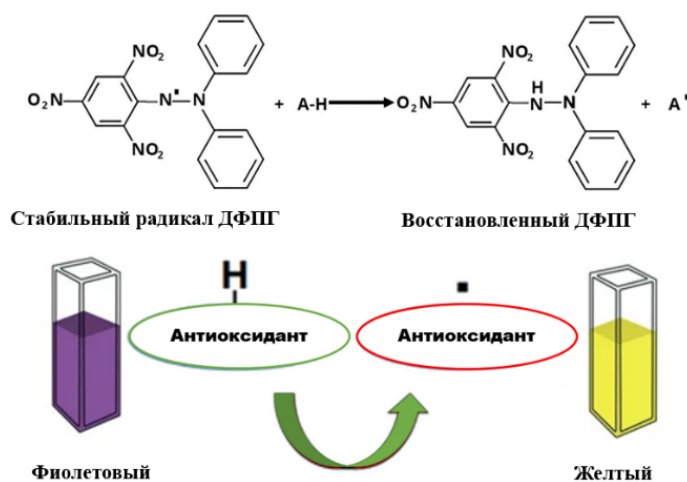


Рис. 2. Схема определения антиоксидантной активности *in vitro* в тест-реакции со стабильным радикалом ДФПГ

В настоящей работе изучена антиоксидантная активность полученных экстрактов лузги гречихи. Для этого сняты и проанализированы спектры поглощения экстрактов лузги гречихи, полученных различными способами. Установлено, что при длине волны 517 нм, характерной для поглощения ДФПГ, растворы экстрактов лузги гречихи имеют практически нулевое поглощение, что позволяет применять тест-метод с ДФПГ без существенных корректировок. Затем была изучена кинетика взаимодействия полученных в разных условиях экстрактов с радикалом ДФПГ: строили кинетические кривые взаимодействия для разных приливаемых объемов экстракта, например полученного традиционным способом (рис. 3а), СБВ-экстракцией при 180 °С (рис. 3б) и при 220 °С (рис. 3в).

Из уравнений кинетических кривых «концентрация–доля непрореагировавшего ДФПГ» рассчитывали значение EC_{50} . На рисунке 4а представлена типичная кривая, построенная для водно-этанольного экстракта и на рисунке 4б – экстракта, полученного СБВ-экстракцией при 180 °С.

Показано, что экстракт, полученный в субкритической воде при 140 °С, проявляет антиоксидантную активность, сопоставимую с антиоксидантной активностью экстракта, полученного традиционным способом экстракции. Характерно, что с повышением температуры субкритической воды, антиоксидантная активность полученных экстрактов демонстрирует необычное поведение в области температур 160–180 °С. Результаты по антиоксидантной активности полученных экстрактов лузги гречихи представлены в виде гистограммы на рисунке 5.

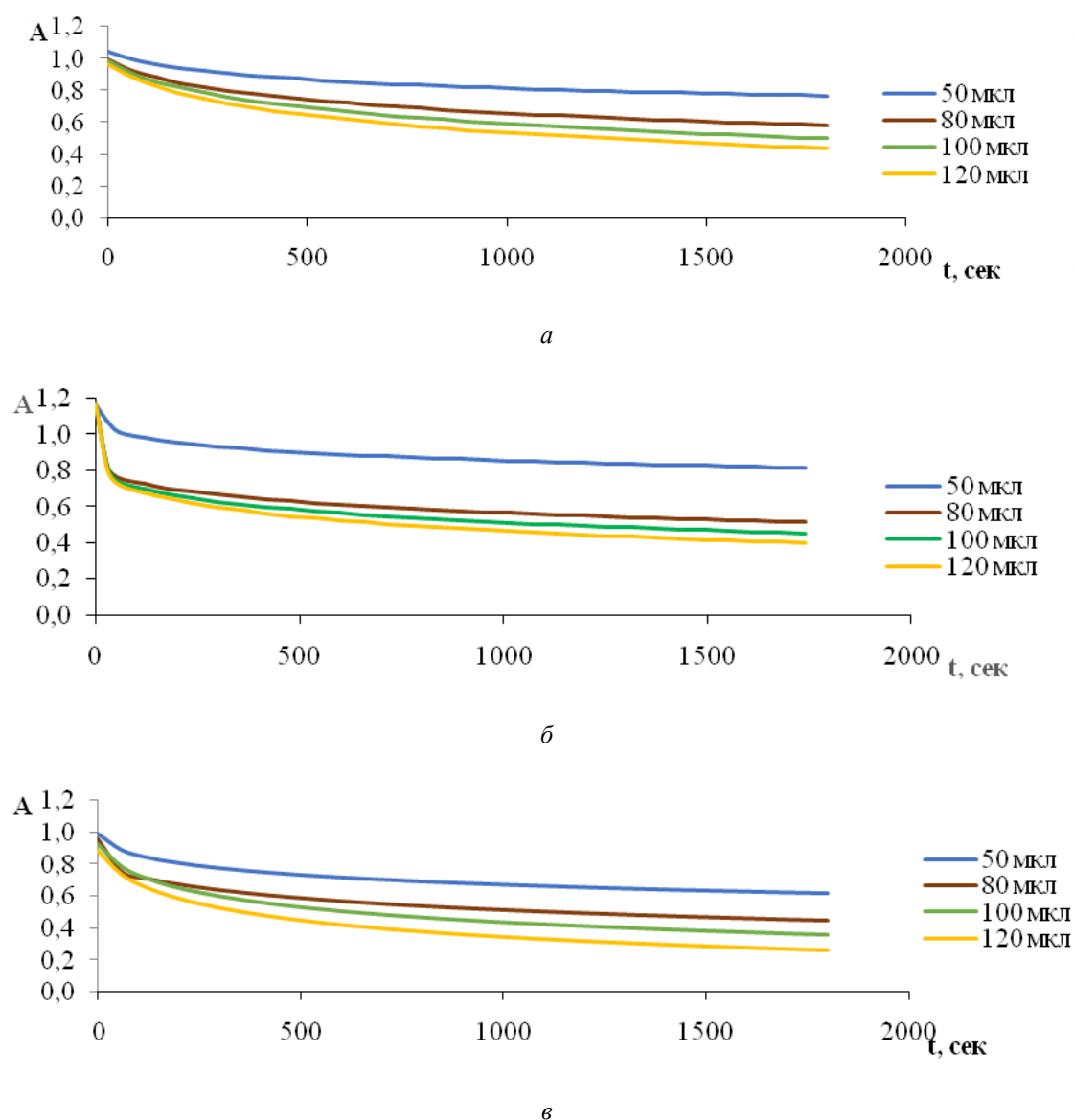


Рис. 3. Кинетические кривые взаимодействия ДФПГ с экстрактом, полученным: а – традиционной; б – СБВ-экстракцией при 180 °С и в – при 220 °С

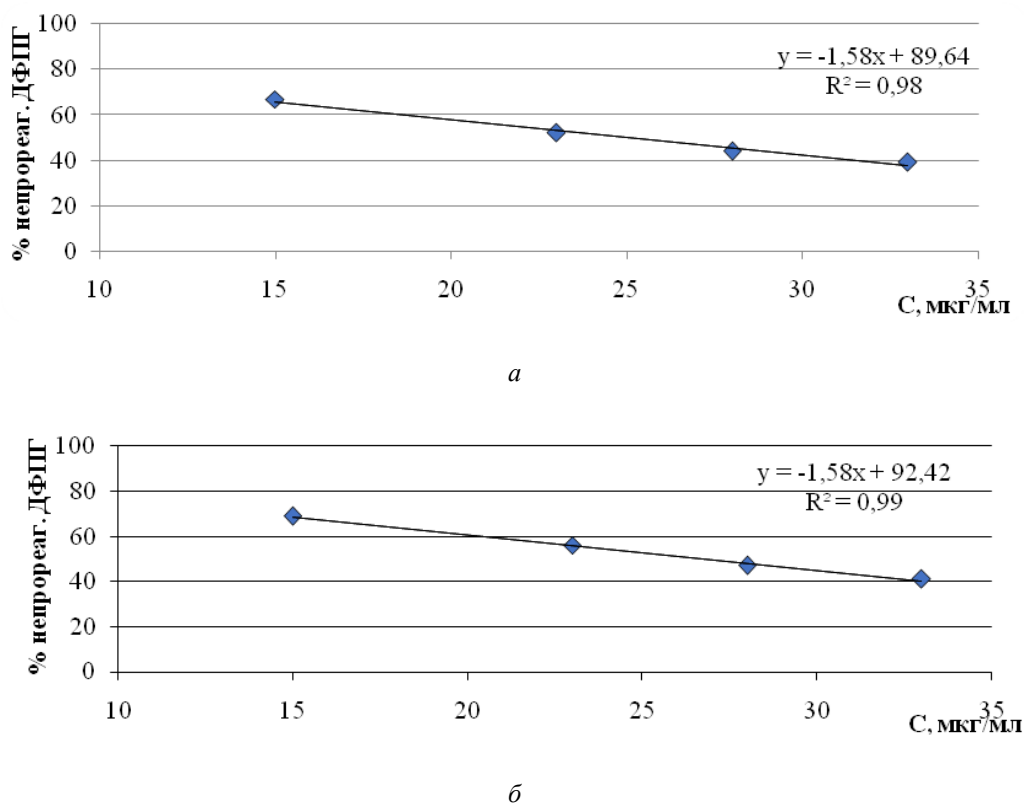


Рис. 4. *а* – кривая «концентрация – доля непрореагировавшего ДФП» для экстракта, полученного традиционным способом; *б* – кривая «концентрация – доля непрореагировавшего ДФП» для экстракта, полученного СБВ-экстракцией при 180 °C

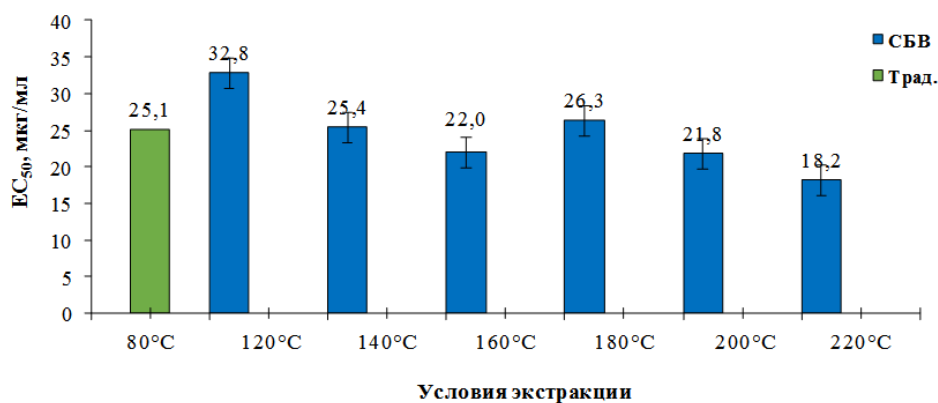


Рис. 5. Антиоксидантная активность (EC₅₀, мкг/мл) экстрактов лузги гречихи в зависимости от условий экстракции

Как видно из рисунка 5, антиоксидантная активность СБВ-экстракта при температуре 160 °C (EC₅₀=22.0 мкг/мл) оказывается выше активности водно-этанольного экстракта (EC₅₀=25.1 мкг/мл), полученного традиционной методикой.

При этом антиоксидантная активность субкритического экстракта, полученного при 180 °C (EC₅₀=26.3 мкг/мл) оказывается ниже антиоксидантной активности не только СБВ-экстракта, полученного при 160 °C (EC₅₀=22.0 мкг/мл), но и водно-спиртового экстракта. Можно предположить, что в области температур 180–200 °C имеет место деструкция многочисленных полисахаридов, входящих в состав лузги гречихи, что в свою очередь влияет на их вклад в общую антиоксидантную активность полученных экстрактов. Следует отметить, что дальнейшее увеличение температуры (выше 200 °C) при субкритической экстракции привело к увеличению антиоксидантной активности и достижению её максимального значения в ряду СБВ-

экстрактов, полученных при температурах от 120 до 220 °С. Соответственно, наибольшая антиоксидантная активность ($EC_{50}=18.2$ мкг/мл) среди изученных экстрактов приходится на температуру 220 °С.

В таблице представлены результаты сравнения полифенольных профилей [40] в эквивалентах галловой кислоты (мг ЭГК/г сухого сырья) или рутина (мг ЭР/г сухого сырья) полученных экстрактов и их антиоксидантной активности (EC_{50} , мкг/мл).

Как видно из таблицы, с одной стороны, антиоксидантная активность СБВ-экстракта уже при температуре 140 °С ($EC_{50}=25.4$ мкг/мл) оказывается сравнимой с антиоксидантной активностью водно-этанольного экстракта ($EC_{50}=25.1$ мкг/мл). С другой стороны, при температуре 140 °С содержание полифенолов и флавоноидов в экстракте [40] превышает общее содержание этих соединений в водно-этанольном экстракте. При дальнейшем увеличении температуры СБВ-экстракции от 140 до 160 °С наблюдается рост антиоксидантной активности до значений $EC_{50}=22.0$ мкг/мл. Последнее коррелирует с увеличением [40] в этом температурном интервале суммы полифенолов (флавоноидов, фенолкарбоновых кислот и т.д.) и экстрагируемых полисахаридов. При увеличении температуры СБВ-экстракции до 180 °С ожидаемо [25–27] наблюдается рост суммы полифенолов и флавоноидов, тогда как активность СБВ-экстракта снижается от $EC_{50}=22.0$ мкг/мл до $EC_{50}=26.3$ мкг/мл, что может быть связано с термической деструкцией полисахаридов. Последующее повышение температуры СБВ-экстракции ведет к ожидаемой корреляции: росту антиоксидантной активности экстракта с ростом суммы полифенолов и флавоноидов в субкритическом экстракте.

Продemonстрированные данные указывают на наличие в СБВ-экстрактах помимо полифенолов других, отличных от нативных, вторичных растительных метаболитов, претерпевающих превращения в данном интервале температур. Сопоставив литературные данные о составе лузги гречихи посевной [18] с данными о соединениях, обладающих антиоксидантной активностью, можно сделать предположение о наличии в экстрактах сахаров и полисахаридов, вносящих свой вклад в проявление антиоксидантной активности экстрактов.

Таким образом, полученные результаты открывают перспективу использования экстрактов, получаемых из лузги гречихи в СБВ, в качестве биологически активных добавок и фармацевтических субстанций с целью дальнейшего их изучения для терапии различных заболеваний, опосредованных окислительным стрессом. На это указывают данные по оценке антиоксидантной активности полученных экстрактов, поскольку все экстракты продемонстрировали активность по дезактивации свободных радикалов ДФПГ.

В то же время обработка шелухи гречихи в среде субкритической воды позволит рационально решить проблему переработки огромного количества отходов, которые постоянно образуются в агропромышленном комплексе.

Суммарное содержание полифенольных соединений и флавоноидов [40] в экстрактах, полученных из лузги гречихи экстракцией в СБВ и традиционным методом (ВЭЭ), и их антиоксидантная активность

Условия экстракции	Суммарное содержание полифенолов по галловой кислоте, мг/г ЭГК [40]	Суммарное содержание полифенолов по рутину, мг/г ЭР [40]	Суммарное содержание флавоноидов по рутину, мг/г ЭР [40]	Антиоксидантная активность EC_{50} , мкг/мл
Традиционная (ВЭЭ)	10.8±0.9	12.7±1.8	5.0±0.2	25.1
СБВ: 120 °С	9.2±0.9	15.2±0.6	4.1±0.4	32.8
140 °С	13.6±1.1	24.8±3.2	6.4±0.1	25.4
160 °С	19.1±1.4	39.3±2.8	10.4±0.2	22.0
180 °С	23.0±1.8	48.2±3.0	11.4±0.6	26.3
200 °С	33.9±1.0	75.6±2.4	16.7±1.2	21.8
220 °С	48.4±1.1	111.8±3.2	26.9±0.5	18.2

Выводы

Впервые в среде субкритической воды получен набор антиоксидантных экстрактов, из отходов агропромышленного комплекса – лузги гречихи посевной в интервале температур 120–220 °С. Проведена оценка антиоксидантной активности полученных экстрактов. Продemonстрировано, что при температуре субкритической экстракции 140 °С антиоксидантная активность СБВ-экстракта сопоставима с активностью экстракта, полученного традиционным способом, а общее содержание в СБВ-экстракте полифенольных соединений сопоставимо с содержанием полифенолов в экстракте, полученном традиционным методом.

Показано, что максимальная антиоксидантная активность СБВ-экстракта из лузги гречихи достигается при температуре 220 °С ($EC_{50}=18.2$ мкг/мл) и соответствует максимальной величине общей суммы

полифенолов и флавоноидов. Данный факт позволяет рассматривать полученные СБВ-экстракты из лузги гречихи в качестве перспективного недорогого источника антиоксидантных полифенольных соединений и флавоноидов, в том числе обладающих Р-витаминной активностью.

Переработка шелухи гречихи в среде субкритической воды и получение из них композиций, обогащенных антиоксидантами, является перспективным подходом для производства новых полифункциональных материалов с высокой добавленной стоимостью: полимерных пленок, наночастиц металлов и других полифункциональных материалов.

Благодарности

Исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Молекулярная спектроскопия» Южного федерального университета.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник, предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Бучилина А.С., Гунькова П.И., Ишевский А.Л., Баракова Н.В., Москвичева Е.В., Фомичева Т.И. Пищевая ценность гречневой крупы из Алтайского края России // Вестник Международной академии холода. 2021. №2. С. 64–72. <https://doi.org/10.17586/1606-4313-2021-20-2-64-72>.
2. Жукова Н.В., Фетисова А.К. Преимущества роста объема производства зерна гречихи по регионам России // Пищевая промышленность. 2018. №11. С. 37–41.
3. Клинецвич В.Н., Флюрик Е.А. Способы использования лузги гречихи посевной // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2020. №1 (229). С. 68–81.
4. Каримова Э.Р., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С., Абдуллин М.И. Групповой состав фенольных соединений, извлекаемых из плодовых оболочек гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum* Moench) // Вестник Башкирского университета. 2011. Т. 16, №4. С. 1167–1169.
5. Уразова Я.В. Исследование полифенолов экстрактов лузги гречихи // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. 2020. С. 56–58.
6. Шекуров В.Н., Таренко Б.И., Шекуров К.В. Углубленная переработка шелухи гречихи // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, №7. С. 205–207.
7. Zhang Z., Fan S., Duncan G.J., Morris A., Henderson D., Morrice P., Russell W.R., Duncan S.H., Neacsu M. Buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) hulls are a rich source of fermentable dietary fibre and bioactive phytochemicals // International Journal of Molecular Sciences. 2023. Vol. 24, no. 22. 16310. <https://doi.org/10.3390/ijms242216310>.
8. Song C., Ma C., Xiang D. Variations in accumulation of lignin and cellulose and metabolic changes in seed hull provide insight into dehulling characteristic of tartary buckwheat seeds // International Journal of Molecular Sciences. 2019. Vol. 20, no. 3. 524. <https://doi.org/10.3390/ijms20030524>.
9. Dziedzic K., Górecka D., Kucharska M., Przybylska B. Influence of technological process during buckwheat groats production on dietary fibre content and sorption of bile acids // Food Research International. 2012. Vol. 47, no. 2. Pp. 279–283. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.07.020>.
10. Huang Y., Li F., Meng J., Chen W. Lignin content of agro-forestry biomass negatively affects the resultant biochar pH // Bio Resources. 2018. Vol. 13, no. 3. Pp. 5153–5163. <https://doi.org/10.15376/biores.13.3.5153-5163>.
11. Ковалев В.Н., Конкина И.А. Фенольные соединения околоплодника гречихи посевной // Фармацевтический журнал. 1991. №3. С. 72–74.
12. Кадрицкая Е.А. Разработка технологии меланина из лузги гречихи и его использование в составе кондитерской глазури: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2023. 153 с.
13. Мягчилов А.В., Соколова Л.И. Выделение флавоноидов из шелухи гречихи посевной *Fagopyrum sagittatum* Gilib. (*Polygonaceae*) // Химия растительного сырья. 2011. №2. С. 123–126.
14. Башмаков Д.И., Лукаткин А.С. Эколого-физиологические аспекты аккумуляции и распределения тяжелых металлов у высших растений. Саранск, 2009. 236 с.
15. Анисимова М.М., Куркин В.А., Ежков В.Н. Качественный и количественный анализ флавоноидов травы гречихи посевной // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т. 12, №1-8. С. 2011–2014.

16. Semwal R.B., Joshi S.K., Semwal R.B., Semwal D.K. Health benefits and limitations of rutin-A natural flavonoid with high nutraceutical value // *Phytochemistry Letters*. 2021. Vol. 46. Pp. 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.phyto.2021.10.006>.
17. Sun X.Y., Li L.J., Dong Q.X., Zhu J., Huang Y.R., Hou S.J., Yu X.L., Liu R.T. Rutin prevents tau pathology and neuroinflammation in a mouse model of Alzheimer's disease // *Journal of neuroinflammation*. 2021. Vol. 18, no. 1. Pp. 1–14. <https://doi.org/10.1186/s12974-021-02182-3>.
18. Tigrine C., Bouriche H., Kameli A. Rutin ability to reduce hematological toxicity induced by cytarabine in mice (Preventive effects of rutin towards hematological toxicity of cytarabine) // *Der Pharma Chemica*. 2016. Vol. 8, no. 20. Pp. 344–349.
19. Сычев И.А., Калинкина О.В., Лаксаева Е.А. Биологическая активность растительных полисахаридов // *Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова*. 2009. №4. С. 143–148.
20. Gulpinar A.R., Orhan I.E., Kan A., Senol F.S., Celik S.A., Kartal M. Estimation of in vitro neuroprotective properties and quantification of rutin and fatty acids in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) cultivated in Turkey // *Food research international*. 2012. Vol. 46, no. 2. Pp. 536–543. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.08.011>.
21. Włoch A., Strugała P., Pruchnik H., Żyłka R., Oszmiański J., Kleszczyńska H. Physical effects of buckwheat extract on biological membrane in vitro and its protective properties // *The Journal of Membrane Biology*. 2016. Vol. 249, no. 1–2. Pp. 155–170. <https://doi.org/10.1007/s00232-015-9857-y>.
22. Pedreiro S., Figueirinha A., Silva A.S., Ramos F. Bioactive edible films and coatings based in gums and starch: Phenolic enrichment and foods application // *Coatings*. 2021. Vol. 11, no. 11. 1393. <https://doi.org/10.3390/coatings11111393>.
23. Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций // *Успехи химии*. 2005. Т. 74, №1. С. 24–40. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH001167>.
24. Лекарь А.В., Филонова О.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. Извлечение биофлавоноидов из шелухи лука в среде субкритической воды // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2012. Т. 7, №4. С. 4–15.
25. Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Жаркова Г.В., Борисенко Н.И. Субкритическая вода как инструмент для получения из листьев гинкго билоба (*Ginkgo biloba* L.) экстрактов вторичных растительных метаболитов с высокой антиоксидантной активностью // *Химия растительного сырья*. 2023. №2. С. 241–251. <https://doi.org/10.14258/jcpm.20230211437>.
26. Vetrova E.V., Maksimenko E.V., Borisenko S.N., Lekar A.V., Borisenko N.I., Minkin V.I. Extraction of rutin and quercetin antioxidants from the buds of *Sophora japonica* (*Sophora japonica* L.) by subcritical water // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2017. Vol. 11. Pp. 1202–1206. <https://doi.org/10.1134/S1990793117070193>.
27. Maksimenko E.V., Lekar A.V., Borisenko S.N., Khizrieva S.S., Vetrova E.V., Borisenko N.I., Minkin V.I. The development of a one-step method for production of the antioxidant quercetin from flower buds of the *Sophora japonica* (*Sophora japonica* L.) in a subcritical water medium // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2018. Vol. 12. Pp. 1269–1275. <https://doi.org/10.1134/S1990793118080092>.
28. Vetrova E.V., Maksimenko E.V., Khizrieva S.S., Bugaeva A.F., Borisenko N.I., Minkin V.I. A simple way for the preparation of natural antioxidant quercetin from rutin by subcritical water // *Journal of natural science, biology, and medicine*. 2017. Vol. 8, no. 2. Pp. 213–215. <https://doi.org/10.4103/0976-9668.210009>.
29. Zemnukhova L.A., Kolzunova L.G., Shkorina E.D. Extractive substances formed from buckwheat grain production waste // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2007. Vol. 80, no. 6. Pp. 1007–1011. <https://doi.org/10.1134/S1070427207060316>.
30. Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Филиппова И.А. Изучение сорбционных свойств шелухи риса и гречихи по отношению к нефтепродуктам // *Химия растительного сырья*. 2005. №2. С. 51–54.
31. Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Федорищева Г.А. Исследование состава неорганических компонентов шелухи и соломы гречихи // *Журнал прикладной химии*. 2005. Т. 78, №2. С. 329–333.
32. Земнухова Л.А., Чернов Б.Б., Шкорина Е.Д., Щетинина Г.П. Защита металлов ингибиторами, полученными из растительного сырья // *Транспортное дело России*. 2006. Спец. вып. 7. С. 149–152.
33. Shukla A.K., Iravani S. Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles. Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00001-0>.
34. Ying S., Guan Z., Ofogebu P.C., Clubb P., Rico C., He F., Hong J. Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations // *Environmental Technology & Innovation*. 2022. Vol. 26. 102336. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102336>.
35. Józwiak T., Filipkowska U., Kowalkowska A., Struk-Sokoowska J., Werbowy D. The influence of amination of sorbent based on buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) husks on the sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9, no. 2. 105092. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105092>.
36. Beni A.A., Esmaili A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: a review // *Environmental Technology & Innovation*. 2020. Vol. 17. 100503. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>.
37. Tongdeesontorn W., Mauer L.J., Wongruong S., Sriburi P., Reungsang A., Rachtanapun P. Antioxidant films from cassava starch/gelatin biocomposite fortified with quercetin and TBHQ and their applications in food models // *Polymers*. 2021. Vol. 13, no. 7. 1117. <https://doi.org/10.3390/polym13071117>.

38. Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Жаркова Г.В., Борисенко Н.И. Субкритическая вода как инструмент для получения продуктов с высокой антиоксидантной активностью из отходов производства на примере листьев оливы (*Olea europaea* L.) // Химия растительного сырья. 2022. №2. С. 137–146. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220210519>.
39. Тутельян В.А., Эллер К.И., Алешко-Ожевский Ю.П. Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище. М., 2004. Т. 240. С. 124–126.
40. Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Ипполитова А.В., Щедрина К.О., Борисенко Н.И., Минкин В.И. Влияние метода и условий экстракции на содержание полифенолов в экстрактах лузги гречихи (*Fagopyrum esculentum*) и их активность в ингибировании ацетилхолинэстеразы // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2024. Т. 19, №3. С. 79–92. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2024.19.3.006>.

Поступила в редакцию 16 октября 2024 г.

После переработки 22 ноября 2024 г.

Принята к публикации 28 января 2025 г.

Borisenko N.I.*, Khizrieva S.S., Borisenko S.N., Maksimenko E.V., Shchedrina K.O. SUBCRITICAL WATER AS A TOOL FOR OBTAINING PHYTOCOMPOSITIONS OF METABOLITES WITH HIGH ANTIOXIDANT ACTIVITY FROM BUCKWHEAT HUSKS (*FAGOPYRUM ESCULENTUM*)

Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Stachki av., 194/2, Rostov-on-Don, 344090, Russia, niborisenko@sfsu.ru

Secondary plant metabolite (SPM) extracts with high antioxidant activity (AOA) are increasingly attracting attention as biologically active additives. Green chemistry methods are increasingly being considered for their production. In the presented work, subcritical water medium (SBW) in the temperature range from 120 to 220 °C was used to obtain phytocompositions with high antioxidant activity from common buckwheat husk (BH) (*Fagopyrum esculentum*). The use of SBW medium for extraction processes allows not only to increase the extraction of SPM from the plant matrix, but also to achieve a change in the phytochemical profile of the obtained extracts, which will determine the AOA of the resulting compositions. It has been demonstrated that the AOA of phytocompositions obtained from buckwheat husk (*Fagopyrum esculentum*) depends on the extraction conditions and is determined by the polyphenolic profile of the BHE extracts determined by UV/Vis spectrophotometry. It has been shown that the content of polyphenolic compounds and the AOA of the extracts depend on the extraction conditions (temperature of SBW). It has been demonstrated that the extract obtained from BHE in the SBW medium at 220 °C demonstrates the maximum AOA ($EC_{50} = 18.2 \mu\text{g/ml}$) among the obtained extracts. The presented results demonstrate the prospects of using SBW for obtaining extracts from BHE with a high content of polyphenols for the development of pharmaceuticals and food additives with high AOA.

Keywords: subcritical water, antioxidant activity, buckwheat husk (*Fagopyrum esculentum*), polyphenols, flavonoids, polysaccharides, diphenylpicrylhydrazyl (DPPH).

For citing: Borisenko N.I., Khizrieva S.S., Borisenko S.N., Maksimenko E.V., Shchedrina K.O. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 2, pp. 159–171. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250215979>.

References

1. Buchilina A.S., Gun'kova P.I., Ishevskiy A.L., Barakova N.V., Moskvicheva Ye.V., Fomicheva T.I. *Vestnik Mezhdunarodnoy akademii kholoda*, 2021, no. 2, pp. 64–72. <https://doi.org/10.17586/1606-4313-2021-20-2-64-72>. (in Russ.).
2. Zhukova N.V., Fetisova A.K. *Pishchevaya promyshlennost'*, 2018, no. 11, pp. 37–41. (in Russ.).
3. Klintsevich V.N., Flyurik Ye.A. *Trudy BGTU. Seriya 2: Khimicheskiye tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya*, 2020, no. 1 (229), pp. 68–81. (in Russ.).
4. Karimova E.R., Yamansarova E.T., Kukovinets O.S., Abdullin M.I. *Vestnik bashkirskogo universiteta*, 2011, vol. 16, no. 4, pp. 1167–1169. (in Russ.).
5. Urazova Ya.V. *Tekhnologii i oborudovaniye khimicheskoy, biotekhnologicheskoy i pishchevoy promyshlennosti*, 2020, pp. 56–58. (in Russ.).

* Corresponding author.

6. Shekurov V.N., Tarenko B.I., Shekurov K.V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 7, pp. 205–207. (in Russ.).
7. Zhang Z., Fan S., Duncan G.J., Morris A., Henderson D., Morrice P., Russell W.R., Duncan S.H., Neacsu M. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, vol. 24, no. 22, 16310. <https://doi.org/10.3390/ijms242216310>.
8. Song C., Ma C., Xiang D. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, vol. 20, no. 3, 524. <https://doi.org/10.3390/ijms20030524>.
9. Dziedzic K., Górecka D., Kucharska M., Przybylska B. *Food Research International*, 2012, vol. 47, no. 2, pp. 279–283. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.07.020>.
10. Huang Y., Li F., Meng J., Chen W. *Bio Resources*, 2018, vol. 13, no. 3, pp. 5153–5163. <https://doi.org/10.15376/biores.13.3.5153-5163>.
11. Kovalev V.N., Konkina I.A. *Farmatsevticheskiy zhurnal*, 1991, no. 3, pp. 72–74. (in Russ.).
12. Kadritskaya Ye.A. *Razrabotka tekhnologii melanina iz luzgi grechikhi i yego ispol'zovaniye v sostave konditerskoy glazuri: dis. ... kand. tekhn. nauk*. [Development of technology of melanin from buckwheat husk and its use in confectionery glaze: diss. ... Cand. of Technical Sciences]. Yekaterinburg, 2023, 153 p. (in Russ.).
13. Myagchilov A.V., Sokolova L.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2011, no. 2, pp. 123–126. (in Russ.).
14. Bashmakov D.I., Lukatkin A.S. *Ekologo-fiziologicheskiye aspekty akumulatsii i raspredeleniya tyazhelykh metallov u vysshikh rasteniy*. [Ecological and physiological aspects of accumulation and distribution of heavy metals in higher plants]. Saransk, 2009, 236 p. (in Russ.).
15. Anisimova M.M., Kurkin V.A., Yezhkov V.N. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, 2010, vol. 12, no. 1–8, pp. 2011–2014. (in Russ.).
16. Semwal R.B., Joshi S.K., Semwal R.B., Semwal D.K. *Phytochemistry Letters*, 2021, vol. 46, pp. 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2021.10.006>.
17. Sun X.Y., Li L.J., Dong Q.X., Zhu J., Huang Y.R., Hou S.J., Yu X.L., Liu R.T. *Journal of neuroinflammation*, 2021, vol. 18, no. 1, pp. 1–14. <https://doi.org/10.1186/s12974-021-02182-3>.
18. Tigrine C., Bouriche H., Kameli A. *Der Pharma Chemica*, 2016, vol. 8, no. 20, pp. 344–349.
19. Sychev I.A., Kalinkina O.V., Laksayeva Ye.A. *Rossiyskiy mediko-biologicheskiy vestnik imeni akademika I.P. Pavlova*, 2009, no. 4, pp. 143–148. (in Russ.).
20. Gulpinar A.R., Orhan I.E., Kan A., Senol F.S., Celik S.A., Kartal M. *Food research international*, 2012, vol. 46, no. 2, pp. 536–543. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.08.011>.
21. Włoch A., Strugała P., Pruchnik H., Żyłka R., Oszmianański J., Kleszczyńska H. *The Journal of Membrane Biology*, 2016, vol. 249, no. 1–2, pp. 155–170. <https://doi.org/10.1007/s00232-015-9857-y>.
22. Pedreiro S., Figueirinha A., Silva A.S., Ramos F. *Coatings*, 2021, vol. 11, no. 11, 1393. <https://doi.org/10.3390/coatings11111393>.
23. Galkin A.A., Lunin V.V. *Uspekhi khimii*, 2005, vol. 74, no. 1, pp. 24–40. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH001167>. (in Russ.).
24. Lekar' A.V., Filonova O.V., Borisenko S.N., Maksimenko E.V., Vetrova Ye.V., Borisenko N.I., Minkin V.I. *Sverkhkriticheskiye flyuidy: teoriya i praktika*, 2012, vol. 7, no. 4, pp. 4–15. (in Russ.).
25. Khizrieva S.S., Borisenko S.N., Maksimenko E.V., Zharkova G.V., Borisenko N.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2023, no. 2, pp. 241–251. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230211437>. (in Russ.).
26. Vetrova E.V., Maksimenko E.V., Borisenko S.N., Lekar A.V., Borisenko N.I., Minkin V.I. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2017, vol. 11, pp. 1202–1206. <https://doi.org/10.1134/S1990793117070193>.
27. Maksimenko E.V., Lekar A.V., Borisenko S.N., Khizrieva S.S., Vetrova E.V., Borisenko N.I., Minkin V.I. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2018, vol. 12, pp. 1269–1275. <https://doi.org/10.1134/S1990793118080092>.
28. Vetrova E.V., Maksimenko E.V., Khizrieva S.S., Bugaeva A.F., Borisenko N.I., Minkin V.I. *Journal of natural science, biology, and medicine*, 2017, vol. 8, no. 2, pp. 213–215. <https://doi.org/10.4103/0976-9668.210009>.
29. Zemnukhova L.A., Kolzunova L.G., Shkorina E.D. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 6, pp. 1007–1011. <https://doi.org/10.1134/S1070427207060316>.
30. Zemnukhova L.A., Shkorina Ye.D., Filippova I.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2005, no. 2, pp. 51–54. (in Russ.).
31. Zemnukhova L.A., Shkorina Ye.D., Fedorishcheva G.A. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2005, vol. 78, no. 2, pp. 329–333. (in Russ.).
32. Zemnukhova L.A., Chernov B.B., Shkorina Ye.D., Shchetinina G.P. *Transportnoye delo Rossii*, 2006. special issue 7, pp. 149–152. (in Russ.).
33. Shukla A.K., Irvani S. *Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles*. Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00001-0>.
34. Ying S., Guan Z., Ofoegbu P.C., Clubb P., Rico C., He F., Hong J. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, vol. 26, 102336. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102336>.
35. Józwiak T., Filipkowska U., Kowalkowska A., Struk-Sokoowska J., Werbowy D. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, vol. 9, no. 2, 105092. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105092>.
36. Beni A.A., Esmaili A. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, vol. 17, 100503. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>.
37. Tongdeesontorn W., Mauer L.J., Wongruong S., Sriburi P., Reungsang A., Rachtanapun P. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 7, 1117. <https://doi.org/10.3390/polym13071117>.

38. Khizrieva S.S., Borisenko S.N., Maksimenko E.V., Zharkova G.V., Borisenko N.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2022, no. 2, pp. 137–146. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220210519>. (in Russ.).
39. Tutel'yan V.A., Eller K.I., Aleshko-Ozhevskiy Yu.P. *Rukovodstvo po metodam kontrolya kachestva i bezopasnosti biologicheskii aktivnykh dobavok k pishche*. [Guide to methods of quality control and safety of biologically active food supplements]. Moscow, 2004, vol. 240, pp. 124–126. (in Russ.).
40. Khizrieva S.S., Borisenko S.N., Maksimenko E.V., Ippolitova A.V., Shchedrina K.O., Borisenko N.I., Minkin V.I. *Sverkhkriticheskiye flyuidy: teoriya i praktika*, 2024, vol. 19, no. 3, pp. 79–92. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2024.19.3.006>. (in Russ.).

Received October 16, 2024

Revised November 22, 2024

Accepted January 28, 2025

Сведения об авторах

Борисенко Николай Иванович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, niborisenko@sfedu.ru

Хизриева Салима Салимовна – кандидат химических наук, младший научный сотрудник, hizrieva@sfedu.ru

Борисенко Сергей Николаевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, snborisenko@sfedu.ru

Максименко Елена Владимировна – научный сотрудник, maksimenkoev52@mail.ru

Щедрина Ксения Олеговна – студент, kshchedrina@sfedu.ru

Information about authors

Borisenko Nikolay Ivanovich – Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, niborisenko@sfedu.ru

Khizrieva Salima Salimovna – Candidate of Chemical Sciences, Junior Researcher, hizrieva@sfedu.ru

Borisenko Sergey Nikolaevich – Candidate of Chemical Sciences, Researcher, snborisenko@sfedu.ru

Maksimenko Elena Vladimirovna – Researcher, maksimenkoev52@mail.ru

Ksenia Olegovna Shchedrina – student, kshchedrina@sfedu.ru