

УДК 547.972:581.192:678.01

ИЗМЕНЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ ПРИ ХРАНЕНИИ И ПРИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК ДЛЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

© Е.В. Воробьева

Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины,
ул. Советская, 102, Гомель, 246003, Республика Беларусь,
evorobyova@gsu.by, evorobyova.common@gmail.com

В ходе исследования получены водные и органические экстракты растений, произрастающих в естественных популяциях на территории Белоруссии: хмеля обыкновенного (*Humulus lupulus L.*), мелиссы лекарственной (*Melissa officinalis L.*), мяты перечной (*Mentha × piperita L.*) и черники обыкновенной (*Vaccinium myrtillus L.*). Водные экстракты готовили с использованием водяной бани при температуре 65 ± 5 °C в течение 30 мин. В качестве органических экстрагентов применяли ацетон, этанол и этилацетат; макерацию проводили в течение 48 ч при температуре 25 ± 2 °C. Соотношение растительного сырья к объему экстрагента составляло 0.5 : 5 (г/см³) как для водных, так и для органических экстрактов. Хранение экстрактов осуществляли в течение 2 месяцев при естественном освещении в режиме «день-ночь». Антиоксидантную активность (АОА) экстрактов оценивали потенциометрическим методом с использованием медиаторной системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$.

АОА растительных экстрактов определяется как спецификой химического состава исходного сырья, так и популярностью применяемого растворителя. Водные экстракты показали следующий порядок АОА по видам растений: мелисса >> мята > хмель > черника. Для ацетоновых экстрактов последовательность изменилась: мята > черника > мелиса > хмель; для этаноловых экстрактов: мята = мелиса > черника = хмель. Этилацетатные экстракты характеризовались наиболее низкими значениями АОА, варьирующимися в узком диапазоне от 1 до 4 ммоль-экв./л.

Несмотря на существенные различия в составе метаболитов растений и в показателях АОА экстрактов, динамика изменения АОА в процессе хранения показала общие закономерности.

При хранении водных экстрактов в течение первых 1–2 сут. наблюдается значительное увеличение АОА, однако уже на 3–4 сут. она резко снижается, затем следует медленное уменьшение АОА вплоть до нулевых значений примерно в течение 40 сут.

При хранении ацетоновых и спиртовых экстрактов отмечены два этапа в динамике изменения АОА. Первый этап с высокой скоростью снижения показателя АОА продолжался в течение первых 10–15 сут. хранения. Второй этап характеризовался низкой скоростью изменения АОА, его продолжительность до 50 сут. и более. Установлено, что на каждом из этих этапов изменение АОА ацетоновых и этаноловых экстрактов во времени описывается кинетической моделью первого порядка, она показала лучшее соответствие с более высокими коэффициентами детерминации. При хранении этилацетатных экстрактов отмечено небольшое увеличение АОА в течение первых 5–10 сут..

Полученные органические экстракты были использованы в качестве антиокислительных добавок для полиэтиленовых пленок. Корреляция между АОА экстрактов и индукционным периодом окисления (ИПО) полиэтиленовых пленок, содержащих эти экстракты, отмечена только для ацетоновых экстрактов.

В статье представлены объяснения выявленных закономерностей.

Ключевые слова: водный экстракт, органический экстракт, ацетон, этанол, этилацетат, экстрагент, антиоксидантная активность, хранение, кинетика, динамика, окисление полиэтилена, ингибиование окисления, индукционный период окисления.

Для цитирования: Воробьева Е.В. Изменение антиоксидантной активности органических растительных экстрактов при хранении и при их использовании в качестве добавок для полиэтилена // Химия растительного сырья. 2025. №4. С. 300–310. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250416855>.

Введение

Антиоксидантная активность растительных экстрактов преимущественно определяется присутствием вторичных метаболитов, среди которых преобладают соединения фенольной природы. Антиоксидантные свойства растительных экстрактов находят применение прежде всего в пищевой и фармацевтической промышленности, однако в последние годы активно изучается возможность применения природных

антиоксидантов в синтетических полимерных материалах [1–4]. Применение растительных экстрактов в пищевых продуктах и лекарственных средствах предполагает исследование изменений антиоксидантной эффективности водных извлечений в процессе хранения [5, 6]. Перспективы использования экстрактов в качестве добавок для полимерных материалов открывают новые возможности для широкого применения экстрактов, полученных с использованием таких органических экстрагентов, как ацетон и этилацетат. При этом не менее важно исследовать динамику изменения антиоксидантной активности этих экстрактов с течением времени при их хранении.

Уменьшение антиоксидантной активности экстрактов при их хранении обусловлено окислением и деструкцией (деградацией) содержащихся в них биологически активных веществ под влиянием физико-химических факторов внешней среды, таких как кислород воздуха, температура, ультрафиолетовое и видимое электромагнитное излучение. Скорость разложения метаболитов зависит от структурных особенностей соединений [7–10]. Извлекаемые метаболиты характеризуются различной химической стабильностью. Так, терпены и терпеноиды склонны к быстрому окислению, в то время как флавоноиды и танины окисляются медленнее. Согласно исследованию [11], флавоноиды проявляют большую стабильность при хранении по сравнению с флавонолами и флавонами, причем наличие гидроксильной группы в положении 3 и двойной связи C2-C3 снижает стабильность флавоноидов.

По данным работы [11], шесть изучаемых флавоноидов были расположены в следующем порядке по убыванию их стабильности: нарингин, эриодиктиол, рутин, лютеолин, лютеолин-7-O-глюкозид и мескитол. Пути деградации флавоноидов, выявленные методом жидкостной хроматографии-масс-спектрометрии (ЖХ-МС), зависели от строения конкретного флавоноида [11]. Примечательно, что, несмотря на полную деструкцию некоторых флавоноидов, изучаемые растворы сохраняли некоторую антиоксидантную активность. В научной литературе данные о снижении антиоксидантной активности экстрактов преимущественно касаются отдельных экстрактов определенных видов растений либо индивидуальных соединений. Например, в работе [12] исследовалась стабильность общего содержания фенолов и антиоксидантной активности четырех фенольных компонентов (гидроксихавикола, эвгенола, изоэвгенола и аллилпирокатехина-3,4-диацетата), входящих в состав сухого экстракта черного перца (*Piper betle*). Было установлено, что антиоксидантная активность сохраняется даже спустя 180 дней хранения, но при температуре 5 °C и в темноте. Наилучшей стабильностью обладал гидроксихавикол, который практически не подвергался разложению, тогда как эвгенол и изоэвгенол показали умеренную стабильность, а полный распад наблюдался у 4-аллил-1,2-диацетоксибензола [12].

В [13] проводилось изучение стабильности компонентов экстрактов зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum*) в течение шести месяцев хранения. Наибольшей стабильностью отличалась хлорогеновая кислота. Гиперфорин, гиперицин и псевдогиперицин показали меньшую устойчивость при хранении по сравнению с флавоноидами. Минимальный распад компонентов отмечен при температуре -20 °C, защита от света способствовала снижению степени распада компонентов в первые четыре месяца, однако к шестому месяцу деструктивные изменения стали одинаковыми для всех компонентов экстракта.

Органические экстракты могут быть использованы в качестве добавок для полимерных материалов без специальной подготовки. Тем не менее необходимо принимать во внимание, что метаболиты экстрактов проявляют различную антиоксидантную активность, которая может существенно изменяться при их внедрении в полимерную матрицу. Помимо этого, они характеризуются разной степенью склонности к самоокислению, деструкции и совместимостью с полимерными материалами. Вследствие этого прогнозирование термоокислительной стабильности полимерных материалов, включающих подобные добавки, является сложной задачей и требует экспериментального подтверждения.

Цель данного исследования – сравнение кинетики изменения антиоксидантной активности водных и органических растительных экстрактов в процессе длительного хранения (в течение двух месяцев), а также в изучение особенностей проявления антиокислительных свойств полученных органических экстрактов в составе полимерных пленок.

Материалы и методы исследования

Сбор растительного материала проводился в июне 2024 года. Для исследования были отобраны четыре вида растений, произрастающих в естественных популяциях на территории Добрушского лесничества (Гомельская область, Республика Беларусь): хмеля обыкновенного (*Humulus lupulus* L.), мелиссы

лекарственной (*Melissa officinalis* L.), мяты перечной (*Mentha × piperita* L.) и черники обыкновенной (*Vaccinium myrtillus* L.). Состав вторичных метаболитов растений изучался в целом ряде исследований, их краткие резюмирующие данные представлены в таблице.

Подготовка растительного материала. Растительный материал (листья, молодые побеги) предварительно высушивали при температуре 30–40 °C до постоянной массы, затем измельчали на лабораторной мельнице (рис. 1а). Измельченное сырье просеивали через сито с размером ячейки 0.25 мм.

Приготовление органических экстрактов. В качестве органических экстрагентов применяли ацетон (ГОСТ 2768), этилацетат (ГОСТ 8981) этиловый спирт (ГОСТ 55878, ректифицированный 96.3%об.). К измельченному растительному материалу добавляли растворитель в соотношении растительное сырье/экстрагент = 0.5/5 (масса/объем, г/см³) (рис. 1б, г). Экстракция продолжалась в течение 48 ч при температуре 25±2 °C, после чего смесь фильтровали.

Водные экстракты получали с использованием водяной бани (температура 65±5 °C), нагрев осуществлялся в течение 30 мин. Соотношение растительного материала и экстрагента соответствовало таковому при использовании органических растворителей. Отметим, что для водных экстрактов нагрев ускоряет процесс без критического вреда для извлекаемых метаболитов, что позволяет сократить время экстракции.

Водные и органические экстракты хранили в течение 2 месяцев при естественном освещении в режиме «день–ночь».

Измерение антиокислительной активности экстрактов (органических, водных). Антиоксидантная способность оценивалась электрохимическим методом, описанным в работах [26, 27], основанный на изменении окислительно–восстановительного потенциала медиаторной системы, что позволяет определить интегральную антиоксидантную активность (АОА) экстракта.

Содержание основных групп метаболитов в экстрактах растений

| Название | Примерный процентный состав основных групп метаболитов | Литера-тура |
|---|---|-------------|
| Хмель обыкновенный – <i>Humulus lupulus</i> L. | Горькие смолы (или горькие кислоты) представляют собой смесь производных, главной составной частью которых является гумулон, их общее содержание – 2–10%, в соплодиях до 18%. Эфирные масла 0.5–2%: мирцен, гумадиен, карниофилен. Полифенолы 0.1–0.5% (до 1.0%): ксантогумол, изоксантогумол, пренилнарингенин. Флавоноиды 0.05–0.15% : кемферол, кверцетин, генистеин. Терпеноиды 0.02–0.08%: валереновая кислота, бета-каротин, токоферол. Органические кислоты 0.1–0.3%: лимонная, янтарная, щавелевая. Основной компонент эфирного масла 0.05–0.30% мелиссы — цитронеллаль или гераниаль (около 50–70%), другие компоненты включают β-кариофиллен, гераниол, нерол, лимонен, линалоол и др. Фенольные кислоты 1–5%: розмариновая кислота (главный фенольный компонент), кофеиновая, ванилиловая, хлорогеновая и др. кислоты. Флавоноиды 0.1–1.2%: лютеолин, апигенин, кверцетин и их гликозиды. Терпеноиды 0.01–0.1%: урсоловая кислота, олеаноловая кислота. | [14–16] |
| Мелисса лекарственная – <i>Melissa officinalis</i> L. | Фенольные кислоты 1–5%.: хлорогеновая кислота (доминирует, может составлять от 0.2 до 1.5% от сухой массы листьев), галловая, эллаговая и другие кислоты. Флавоноиды 0.1–1%: кверцетин, мирицетин, рутин. Антоцианы 0.1–0.5%: делфинидин, цианидин, мальвидин. Танины (конденсированные и гидролизуемые) 1–3%. | [17–19] |
| Черника (листья) – <i>Vaccinium myrtillus</i> L. | Эфирные масла 1–3%: главный компонент — ментол (35–55%), затем ментон (10–35%), ментофоран, изоментон, пulegon и др. Фенольные кислоты 0.1–0.5%: розмариновая, феруловая, кофейная. Флавоноиды 0.5–2.0%: лютеолин, рутин, апигенин, эрманин. Терпеноиды 0.02–0.08%: ментол, ментофоран, карвон, пулегон. | [20–22] |
| Мята перечная – <i>Mentha × piperita</i> L. | | [23–25] |

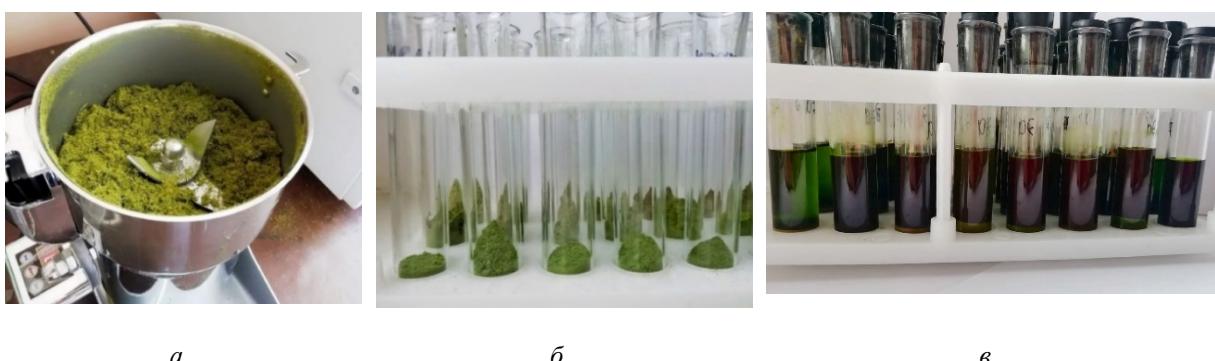


Рис. 1. Подготовка растительного материала (а, б) и органических экстрактов (с)

В качестве медиаторной системы использовали смесь 5 мл 0.001 М $K_3[Fe(CN)_6]$ и 5 мл 0.00005 М $K_4[Fe(CN)_6]$. После установившихся значений ЭДС к этому раствору приливали 0.1 мл экстракта и фиксировали изменения в значениях ЭДС.

При работе с органическим экстрактами к медиаторной системе предварительно добавляли 0.1 мл 0.1 М $LiClO_4$. Антиоксидантную активность (АОА) рассчитывали по формулам:

$$AOA = \frac{\alpha \cdot C_{окисл} - C_{восст}}{1 + \alpha} \quad (1)$$

$$\alpha = 10^{\frac{\Delta E}{b}} \cdot \frac{C_{восст}}{C_{окисл}} \quad (2)$$

$$b = \frac{2.3 \cdot RT}{nF}, \quad (3)$$

где AOA – антиоксидантная активность, моль-экв./дм³; ΔE – изменение потенциала, В; $C_{окисл}$ – концентрация окисленной формы медиаторной системы, моль/л; $C_{восст}$ – концентрация восстановленной формы медиаторной системы, моль/дм³; n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; F – число Фарадея ($F = 96484.56$ Кл/моль); R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.31$ Дж/моль·К); T – абсолютная температура, К.

Для описания кинетики изменения АОА экстрактов рассматривали кинетические модели нулевого, первого и второго порядков. При расчете кинетических параметров динамики АОА пользовались программу Excel.

Изготовление образцов полиэтиленовых пленок. В экспериментах использовали порошкообразный полиэтилен низкого давления (ГОСТ 16338-85, марка 277-73). Жидкий экстракт, полученный методом макерации (5 мл), добавляли к 500 мг порошкового полиэтилена. Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 мин. После испарения органического растворителя (контроль по постоянной массе навесок) сухую полимерную композицию повторно перемешивали на магнитной мешалке (3 мин) и формировали пленки методом прессования. Режим прессования: 150 ± 5 °С, давление 70–90 кгс/см², время выдержки в прессе – 30 секунд. Толщину полученных пленок 100 мкм контролировали с помощью микрометра. Контроль толщины пленок является важным этапом, поскольку отклонения в этом параметре могут повлиять на результаты последующих испытаний.

Термоокислительные испытания полиэтиленовых пленок. Полимерные пленки наносились на инертные к окислению кристаллы бромида калия (KBr), прозрачные в инфракрасном диапазоне. Подготовленные образцы помещались в термостат, где проводилось термоокисление при температуре 150 °С. Инфракрасные спектры регистрировались на Фурье-ИК-спектрометре Vertex 70 производства компании Brüker (Германия).

Динамика окисления полимера отслеживалась по изменению интенсивности полосы поглощения при 1720 см⁻¹, которая соответствует колебаниям карбонильных групп. В качестве референсной использовалась полоса при 1465 см⁻¹, связанная с асимметричными деформационными колебаниями метиленовых групп.

С помощью программного обеспечения OPUS 7.5 определялись площади полос поглощения, рассчитывалась оптическая плотность полосы 1720 см⁻¹.

Антиокислительная эффективность введенных экстрактов оценивалась по продолжительности индукционного периода окисления (ИПО) экспериментальных полиэтиленовых пленок. ИПО определялся как временной промежуток от начала теплового воздействия до момента интенсивного накопления карбонильных групп. Величину ИПО выражали в часах и определяли графически по кривым накопления карбонильных групп.

Результаты исследования и их обсуждение

В рамках проведенных исследований была определена антиоксидантная активность (АОА) водных и органических экстрактов хмеля обыкновенного (*Humulus lupulus*), мелиссы лекарственной (*Melissa officinalis*), мяты перечной (*Mentha piperita*) и черники обыкновенной (*Vaccinium myrtillus*), также отслеживалась динамика изменений данного показателя в процессе хранения экстрактов в течение двух месяцев. Полученные результаты представлены на рисунках 2 и 3.

Водные экстракты показали значимые межвидовые различия в АОА, распределяясь в ряд: мелисса >> мята > хмель > черника. Однако для органических экстрактов данная закономерность другая. Так, например, в ацетоновом экстракте наибольшая АОА была обнаружена у черники и мяты (29 и 27 ммоль-экв./л соответственно), тогда как у хмеля данный показатель оказался ниже (17 ммоль-экв./л). Таким образом, для ацетоновых экстрактов наблюдается следующая последовательность: мята > черника > мелиса > хмель; для этаноловых экстрактов: мята = мелиса > черника = хмель. Что касается этилацетатных экстрактов, то их АОА имела сравнительно низкие значения и незначительно варьировалась в диапазоне от 1 до 4 ммоль-экв./л. Этот результат объясняется тем, что этилацетат плохо стабилизирует гидрофильные группы, а также тем фактом, что большинство высокоактивных антиоксидантов (например, полифенолы) практически нерастворимы в нем.

Несмотря на различия в качественном и количественном составе метаболитов растений (табл.), а также в уровнях АОА их экстрактов, выявлены общие закономерности изменения АОА при их хранении.

Изначально свежие *водные экстракты* обладали относительно низкой активностью, однако в течение первых 1–2 дней хранения наблюдался значительный рост АОА, на 3–4 день отмечалось резкое падение АОА. После следовало постепенное снижение активности до нулевого уровня, которое длилось приблизительно до 40-го дня хранения. Исключение составил водный экстракт мелиссы, который сохранял свою активность до двух месяцев, что связано с очень высоким начальным содержанием антиоксидантов: интегральный показатель АОА через двое суток составлял 27 ммоль-экв./л. Отметим, что в исследовании [28] также отмечена высокая антиоксидантная способность гидроэтанольных экстрактов мелиссы лекарственной по сравнению с экстрактами других изучаемых растений (французской лаванды, базилика, эстрагона, шалфея, мяты колосистой). В [28] утверждается положение, что экстракты мелиссы обладают значительным потенциалом для применения в качестве природных консервантов.

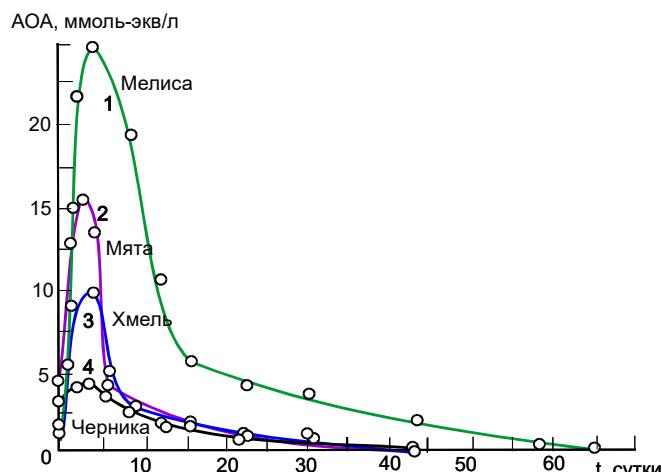


Рис. 2. Динамика изменения интегральной АОА водных экстрактов при хранении.
Растительное сырье для получения
экстрактов: мелиса (кривая 1), мята (кривая 2), хмель (кривая 3), черника (кривая 4)

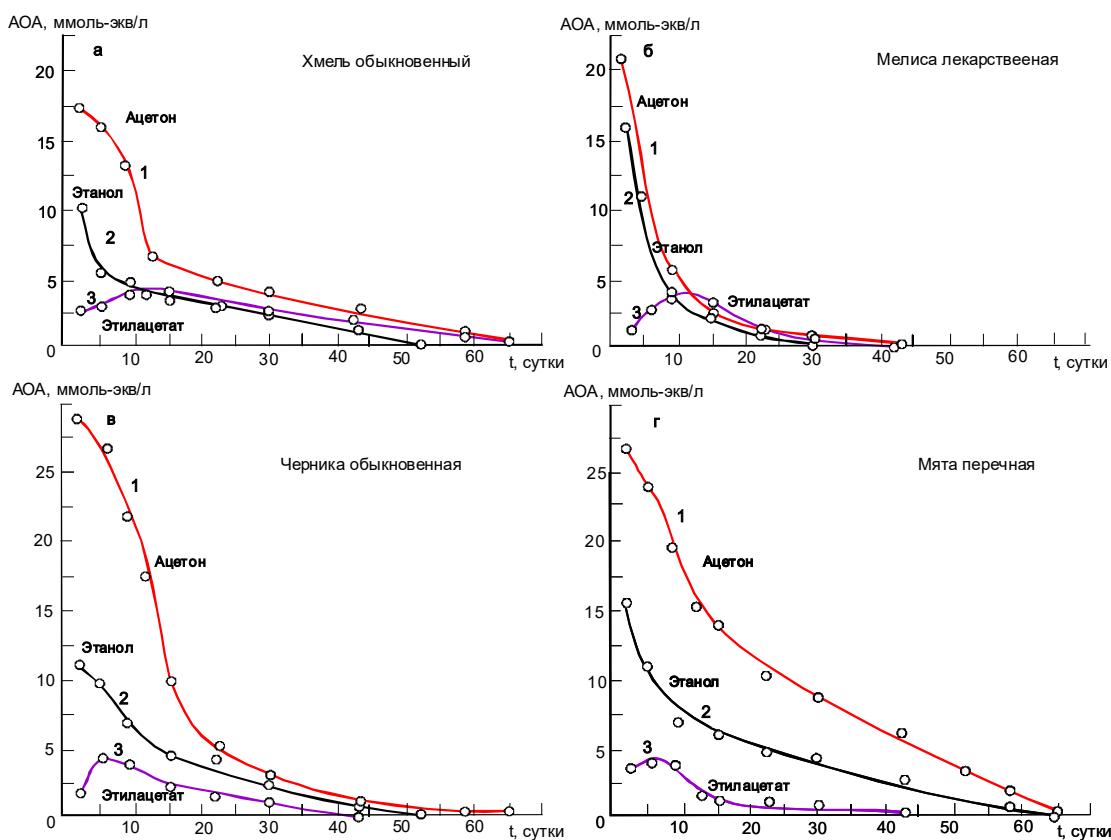


Рис. 3. Динамика изменения интегральной АОА ацетоновых (кривые 1), этиловых (кривая 2), этилацетатных (кривая 3) экстрактов при хранении. Растительное сырье для получения экстрактов: хмель (а), мелисса (б), черника (в), мята (г)

Первичное резкое повышение АОА в первые 1–2 дня вероятно обусловлено активацией гидролизных процессов, в результате которых из исходных полифенолов или связанных в комплексе соединений высвобождаются более активные антиоксиданты. Кроме того, водная среда обеспечивает высокую растворимость кислорода, что может ускорять окислительные преобразования, приводящие к образованию новых соединений с выраженной антиоксидантной активностью. Однако после этого начальный избыток активных молекул быстро расходуется в окислительных реакциях, что приводит к резкому снижению АОА на 3–4 сутки. Последующий постепенный спад активности обусловлен дальнейшей деградацией оставшихся антиоксидантов до продуктов, не обладающих антиоксидантными свойствами.

В результате хранения *органических экстрактов* были установлены следующие закономерности в динамике изменения антиоксидантной активности (АОА):

- Показатели АОА ацетоновых и этиловых экстрактов снижаются со временем, в то время как для этилацетатных экстрактов отмечается небольшое повышение АОА в течение первых 5–10 дней хранения.
- Уменьшение значений АОА ацетоновых и этиловых экстрактов происходит неравномерно. На первом этапе, продолжающемся около 10–15 суток, скорость снижения АОА высокая, второй этап характеризуется низкой скоростью изменения АОА и длится он до 50 суток и более.

Двухэтапная динамика изменений АОА ацетоновых и спиртовых экстрактов отражает наличие в них как легкоокисляемых, так и более стабильных антиоксидантных компонентов. На первом этапе, в течение первых 10–15 суток, наблюдается быстрая деградация летучих или слабоустойчивых компонентов, ответственных за высокую первоначальную активность (эфирные масла, монотерпены, слабоустойчивые флавоноиды). Органическая среда, обладая более низкой диэлектрической проницаемостью и меньшей растворимостью кислорода по сравнению с водой, замедляет окислительные процессы, что объясняет второй, более длительный этап с низкой скоростью снижения АОА. На этом этапе остаются в экстракте более стабильные молекулы, которые медленно деградируют, что позволяет сохранять остаточную активность на протяжении 50 суток и более.

Анализ кинетики снижения АOA органических экстрактов включал определение порядка реакции и констант скорости процесса для двух этапов снижения АOA: быстрого (1–10 суток) и медленного (10–50 суток). Константы скорости на первом этапе были в 2–2,5 раза выше, чем на втором медленном этапе. Установлено, что для каждого из этих этапов первый порядок лучше соответствует линейной зависимости $\ln \text{AOA}(t)$, что подтверждается высокими коэффициентами аппроксимации ($R^2 = 0,8$ – $0,99$). На рисунке 4 в качестве примера приведены графики $\ln \text{AOA}(t)$ для органических экстрактов хмеля обыкновенного.

Полученный результат подтверждает наличие связи между АOA экстрактов и концентрацией растительных метаболитов в них, поскольку процессы окисления или деградации основных растительных метаболитов также подчиняются кинетике реакций первого порядка [29–31].

Органические экстракты были введены в порошкообразный полиэтилен, после чего формировались экспериментальные образцы полимерных пленок. Полиэтиленовые пленки, содержащие добавки экстрактов, отличались более длительным индукционным периодом окисления (ИПО) по сравнению с пленками без добавок (ИПО пленок без добавок составлял 1.5 ч). Максимальная антиоксидантная активность наблюдалась у ацетоновых экстрактов растений, тогда как минимальная – у этилацетатных экстрактов (ацетон > этанол > этилацетат).

Значения продолжительности ИПО экспериментальных полимерных пленок, содержащих ацетоновые экстракты, распределились в той же последовательности, что и АOA введенных экстрактов (рис. 5): черника > мята > мелиса > хмель). Коэффициент корреляции Пирсона между АOA и ИПО составил 0.903. Значимой корреляции между значениями продолжительности ИПО и АOA для этанольных и этилацетатных экстрактов не выявлено (рис. 5).

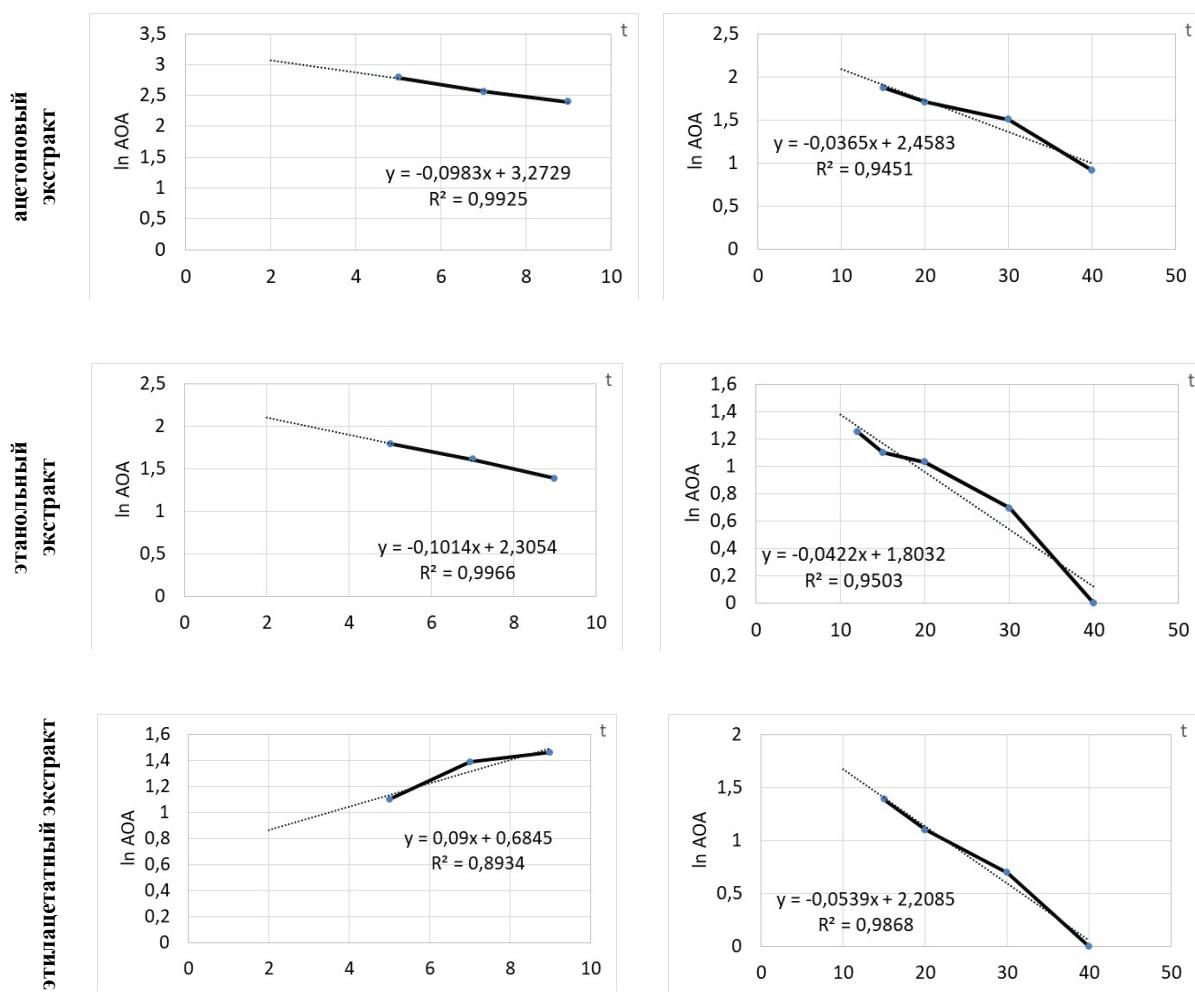


Рис. 4. Результат графического анализа кинетики изменения АOA органических экстрактов хмеля обыкновенного

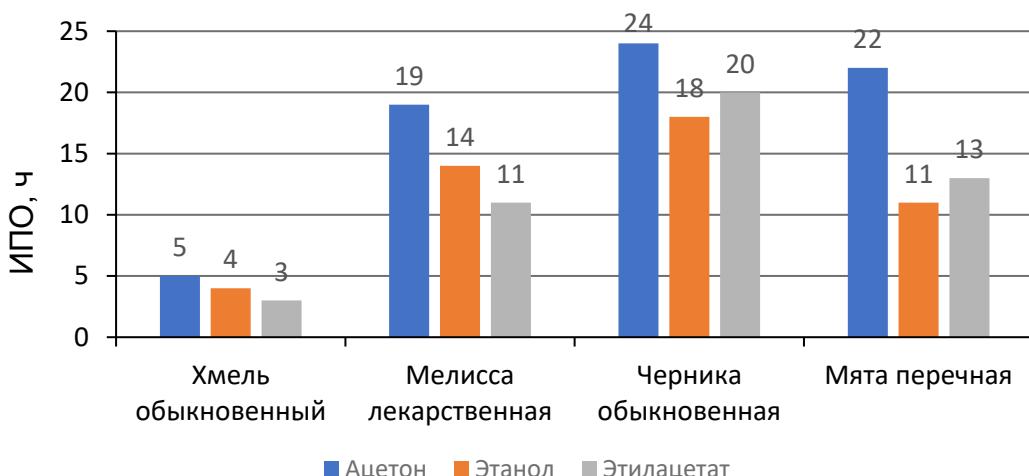


Рис. 5. Продолжительность индукционного периода окисления (ИПО, ч) экспериментальных полиэтиленовых пленок, содержащих органические растительные экстракты

Т.е. реализация антиокислительных свойств органических экстрактов в составе полимера – сложная и неоднозначная проблема. Результаты, полученные в экспериментах с растворами, не всегда могут быть прямо экстраполированы на полимерное изделие.

Выходы

В работе изучена динамика изменения антиоксидантной активности (АОА) экстрактов растений (хмеля обыкновенного, мелиссы лекарственной, мяты перечной и черники обыкновенной) при их хранении в течение двух месяцев. Несмотря на различия в составе метаболитов исследуемых растений, а также в уровнях АOA получаемых экстрактов, динамика изменения АOA при хранении показала сходные закономерности для экстрактов, приготовленных с использованием одного и того же экстрагента.

1. В процессе хранения водных экстрактов происходит резкое повышение АOA в первые 1–2 сут., после ее быстрое снижение на 3–4 сут., затем следует этап медленного уменьшения АOA до нулевых значений.

2. При хранении ацетоновых и спиртовых экстрактов отмечены два этапа изменения АOA. Первый этап с высокой скоростью снижения показателя АOA продолжается в течение первых 10–15 сут. хранения. Второй этап характеризуется низкой скоростью изменения АOA, его продолжительность до 50 сут. и более. Установлено, что на каждом из этих этапов изменение АOA ацетоновых и этаноловых экстрактов во времени описывается кинетической моделью первого порядка. Константы скорости на первом этапе были выше в 2–3 раза, чем на втором медленном этапе.

3. При хранении этилацетатных экстрактов отмечается небольшое увеличение АOA в течение первых 5–10 сут.

4. Полученные органические экстракты были использованы для ингибирования процессов окисления полиэтилена. Корреляция между АOA экстрактов и ИПО полиэтиленовых пленок, содержащих эти экстракты, отмечена только для ацетоновых экстрактов.

Финансирование

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая», подпрограмма «Лесохимия-2», задание 2.4.01.04.

Конфликт интересов

Автор данной работы заявляет, что у нее 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 и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Воробьева Е.В., Приходько Е.Л. Стабилизация полиэтилена природными наполнителями и их экстрактами // Химия растительного сырья. 2019. №2. С. 213–223. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019024291>.
2. Воробьева Е.В., Приходько Е.Л. Использование экстракта кожуры лука для ингибирования процесса термоокисления полиэтилена // Химия растительного сырья. 2021. №1. С. 241–250. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021018262>
3. Tátraaljai D., Földes E., Pukánszky B. Efficient melt stabilization of polyethylene with quercetin, a flavonoid type natural antioxidant // Polymer Degradation and Stability. 2014. Vol. 102. Pp. 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.010>.
4. Samper M.D. et al. The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene // Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 129, no. 4. Pp. 1707–1716. <https://doi.org/10.1002/app.38871>.
5. Ioannou I. et al. Review of the effects of food processing and formulation on flavonol and anthocyanin behavior // Journal of Food Engineering. 2012. Vol. 111, no. 2. Pp. 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.02.006>.
6. Pérez-Gregorio M.R., García-Falcón M.S., Simal-Gándara J. Flavonoid changes in fresh-cut onions during storage in different packaging systems // Food Chemistry. 2011. Vol. 124, no. 2. Pp. 652–658. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.06.090>.
7. Heigl D., Franz G. Stability testing on typical flavonoid-containing herbal drugs // Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences. 2003. Vol. 58, no. 12. Pp. 881–885.
8. Heim K.E., Tagliaferro A.R., Bobilya D.J. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships // The Journal of Nutritional Biochemistry. 2002. Vol. 13, no. 10. Pp. 572–584. [https://doi.org/10.1016/S0955-2863\(02\)00208-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2863(02)00208-5).
9. Ramešová Š. et al. On the stability of the bioactive flavonoids quercetin and luteolin under oxygen-free conditions // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2012. Vol. 402. Pp. 975–982. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5504-3>.
10. Cao G., Sofic E., Prior R.L. Antioxidant and prooxidant behavior of flavonoids: Structure-activity relationships // Free Radical Biology and Medicine. 1997. Vol. 22, no. 5. Pp. 749–760. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(96\)00351-6](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(96)00351-6).
11. Chaaban H. et al. The photostability of flavanones, flavonols and flavones and evolution of their antioxidant activity // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2017. Vol. 336. Pp. 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.027>.
12. Ali A. et al. Impact of Storage Conditions on the Stability of Predominant Phenolic Constituents and Antioxidant Activity of Dried Piper betle Extracts // Molecules. 2018. Vol. 23, no. 2. 484. <https://doi.org/10.3390/molecules23020484>.
13. Koyu H., Haznedaroglu M.Z. Investigation of the impact of storage conditions on Hypericum perforatum L. dried total extract // Journal of Food and Drug Analysis. 2015. Vol. 23, no. 3. Pp. 545–551. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.002>.
14. Латыпова Г.М., Аюпова Г.В., Бубенчикова В.Н., Галимова Д.Ф., Батырова Э.Д., Шафиков С.Ф. Исследования по содержанию горьких кислот сырья хмеля обыкновенного // Актуальные проблемы медицины. 2012. Т. 18, №10 (129). С. 65–69.
15. Zanolli P., Zavatti M. Pharmacognostic and pharmacological profile of Humulus lupulus L // Journal of ethnopharmacology. 2008. Vol. 116, no. 3. Pp. 383–396. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2008.01.011>.
16. Латыпова Г.М., Шафиков С.Ф., Галимова Д.Ф. Сравнительный анализ качественного состава полифенольных соединений листьев и соплодий хмеля обыкновенного // Традиционная медицина. 2011. №5 (28). С. 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.compbiochem.2016.07.010>.
17. Ефремов А.А., Зыкова И.Д., Горбачев А.Е. Компонентный состав эфирного масла мелиссы лекарственной окрестностей Красноярска по данным хромато-масс-спектрометрии // Химия растительного сырья. 2015. №1. С. 77–81.
18. Silva B.N. et al. Phytochemical Composition and Bioactive Potential of *Melissa officinalis* L., *Salvia officinalis* L. and *Mentha spicata* L. Extracts // Foods. 2023. Vol. 12, no. 5. 947. <https://doi.org/10.3390/foods12050947>.
19. Keskin D., Guvencen N.C. Comparative Analysis of Phytochemical Composition and Antimicrobial Properties of Different Solvent Extracts of *Melissa Officinalis* Leaves // Journal of Environmental Biology. 2018. Vol. 39, no. 5. Pp. 633–638. <https://doi.org/10.22438/jeb/39/5/mrn-537>.
20. Hokkanen J. et al. Identification of Phenolic Compounds from Lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea* L.), Bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) and Hybrid Bilberry (*Vaccinium x intermedium Ruthe* L.) Leaves // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2009. Vol. 57, no. 20. Pp. 9437–9447. <https://doi.org/10.1021/jf9022542>.
21. Bujor O.C. et al. Seasonal Variations of the Phenolic Constituents in Bilberry (*Vaccinium Myrtillus* L.) Leaves, Stems and Fruits, and Their Antioxidant Activity // Food Chemistry. 2016. Vol. 213. Pp. 58–68. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.06.042>.
22. Martz F. et al. Phenolic Composition and Antioxidant Capacity of Bilberry (*Vaccinium Myrtillus*) Leaves in Northern Europe Following Foliar Development and Along Environmental Gradients // Journal of Chemical Ecology. 2010. Vol. 36. Pp. 1017–1028. <https://doi.org/10.1007/s10886-010-9836-9>.
23. Mahendran G., Rahman L.U. Ethnomedicinal, phytochemical and pharmacological updates on Peppermint (*Mentha x piperita* L.) – A review // Phytotherapy Research. 2020. Vol. 34, no. 9. Pp. 2088–2139. <https://doi.org/10.1002/ptr.6664>.

24. Trevisan S.C.C., Menezes A.P.P., Barbalho S.M., Guiguer É.L. Properties of *Mentha piperita*: a brief review // World J. Pharm. Med. Res. 2017. Vol. 3, no. 1. Pp. 309–313.
25. McKay D.L., Blumberg J.B. A review of the bioactivity and potential health benefits of peppermint tea (*Mentha piperita* L.) // Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives. 2006. Vol. 20, no. 8. Pp. 619–633. <https://doi.org/10.1002/ptr.6664>.
26. Шарафутдинова Е.Н., Иванова А.В., Матерн А.И., Брайнина, Х.З. Качество пищевых продуктов и антиоксидантная активность // Аналитика и контроль. 2011. №3. С. 281–286.
27. Патент №2595814 (РФ). Способ определения интегральной антиоксидантной/оксидантной активности органических конденсированных сред / Х.З. Брайнина, М.Я. Ходос, А.С. Захаров. – 2016.
28. Silva BN. et al. Extraction, Chemical Characterization, and Antioxidant Activity of Bioactive Plant Extracts // Proceedings. 2020. Vol. 70, no. 1. 62. https://doi.org/10.3390/foods_2020-07739.
29. Reyes L.F., Cisneros-Zevallos L. Degradation Kinetics and Colour of Anthocyanins in Aqueous Extracts of Purple-and Red-Flesh Potatoes (*Solanum tuberosum* L.) // Food Chemistry. 2007. Vol. 100. Pp. 885–894. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.11.002>.
30. Moldovan B., David L., Donea R., Chishbora C. Degradation Kinetics of Anthocyanins from Crude Ethanolic Extract from Sour Cherries // Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia. 2011. Vol. 56. Pp. 243–248. <https://doi.org/10.5038/1937-8602.56.2>.
31. Ferreira L.M.B. et al. Synthesis and Evaluation of the Thermal Behavior of Flavonoids: Thermal Decomposition of Flavanone and 6-Hydroxyflavanone // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. Vol. 127. Pp. 1605–1610. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5896-6>.

Поступила в редакцию 28 января 2025 г.

После переработки 6 апреля 2025 г.

Принята к публикации 14 апреля 2025 г.

Vorobyova E.V. CHANGES IN THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF ORGANIC PLANT EXTRACTS DURING STORAGE AND THEIR USE AS ADDITIVES FOR POLYETHYLENE

*Francisk Skorina Gomel State University, st. Sovetskaya, 104, Gomel, 246027, Republic of Belarus,
evorobyova@gsu.by, evorobyova.common@gmail.com*

In this study, aqueous and organic extracts were obtained from plants growing in natural populations on the territory of Belarus: common hop (*Humulus lupulus* L.), lemon balm (*Melissa officinalis* L.), peppermint (*Mentha × piperita* L.), and bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.). Aqueous extracts were prepared using a water bath at a temperature of 65 ± 5 °C for 30 minutes. Acetone, ethanol, and ethyl acetate were used as organic solvents, maceration was carried out for 48 hours at 25 ± 2 °C. The ratio of plant material to solvent volume was 0.5 : 5 (g/cm³) for both aqueous and organic extractions. The extracts were stored for 2 months under natural light in a day-night cycle. Antioxidant activity (AOA) of the extracts was evaluated potentiometrically using the mediator system K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆].

The AOA of plant extracts is determined both by the chemical specificity of the raw material and the polarity of the solvent employed. Aqueous extracts exhibited the following AOA hierarchy across plant species: *Melissa officinalis* >> *Mentha piperita* > *Humulus lupulus* > *Vaccinium myrtillus*. For acetone extracts, the sequence shifted: *Mentha piperita* > *Vaccinium myrtillus* > *Melissa officinalis* > *Humulus lupulus*; in ethanol extracts, AOA values were comparable for *Mentha piperita* and *Melissa officinalis*, while *Vaccinium myrtillus* and *Humulus lupulus* showed no significant difference ($p > 0.05$). Ethyl acetate extracts displayed the lowest AOA levels, ranging narrowly from 1 to 4 mmol eq/L.

Despite marked differences in plant metabolite profiles and initial AOA values of the extracts, dynamic changes in AOA during storage revealed consistent trends across all samples.

During the storage of *aqueous extracts*, a significant increase in AOA was observed within the first 1–2 days. However, by days 3–4, AOA dropped sharply, followed by a gradual decline to nearly zero values over approximately 40 days.

During the storage of *acetone and ethanol extracts*, two distinct stages in the dynamics of AO were observed. The first stage, characterized by a rapid decline in AOA, lasted for the initial 10–15 days of storage. The second stage was marked by a slower rate of AOA decrease, with a duration extending to 50 days or more. It was established that, for both acetone and ethanol extracts, the temporal changes in AOA at each stage followed a first-order kinetic model, which demonstrated the best fit with higher coefficients of determination. In contrast, *ethyl acetate extracts* exhibited a slight increase in AOA during the first 5–10 days of storage.

The obtained organic extracts were applied as antioxidant additives in polyethylene films. A correlation between the AOA of the extracts and the oxidation induction period (OIT) of polyethylene films containing these extracts was observed only for the acetone extracts.

The article provides explanations for the identified patterns.

Keywords: aqueous extract, organic extract, acetone, ethanol, ethyl acetate, extractant, antioxidant activity, storage, kinetics, dynamics, polyethylene oxidation, oxidation inhibition, induction period of oxidation.

For citing: Vorobyova E.V. Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya, 2025, no. 4, pp. 300–310. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250416855>.

References

1. Vorobyova E.V., Prikhodko E.L. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 2, pp. 213–223. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019024291>. (in Russ.).
2. Vorobyova E.V., Prikhodko E.L. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 1, pp. 241–250. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021018262>. (in Russ.).
3. Tátraaljai D., Földes E., Pukánszky B. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, vol. 102, pp. 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.010>.
4. Samper M.D. et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, vol. 129, no. 4, pp. 1707–1716. <https://doi.org/10.1002/app.38871>.
5. Ioannou I. et al. *Journal of Food Engineering*, 2012, vol. 111, no. 2, pp. 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.02.006>.
6. Pérez-Gregorio M.R., García-Falcón M.S., Simal-Gándara J. *Food Chemistry*, 2011, vol. 124, no. 2, pp. 652–658. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.06.090>.
7. Heigl D., Franz G. *Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2003, vol. 58, no. 12, pp. 881–885.
8. Heim K.E., Tagliaferro A.R., Bobilya D.J. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 2002, vol. 13, no. 10, pp. 572–584. [https://doi.org/10.1016/S0955-2863\(02\)00208-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2863(02)00208-5).
9. Ramešová Š. et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, vol. 402, pp. 975–982. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5504-3>.
10. Cao G., Sofic E., Prior R.L. *Free Radical Biology and Medicine*, 1997, vol. 22, no. 5, pp. 749–760. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(96\)00351-6](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(96)00351-6).
11. Chaaban H. et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, vol. 336, pp. 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.027>.
12. Ali A. et al. *Molecules*, 2018, vol. 23, no. 2, 484. <https://doi.org/10.3390/molecules23020484>.
13. Koyu H., Haznedaroglu M.Z. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2015, vol. 23, no. 3, pp. 545–551. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.002>.
14. Latypova G. M. et al. *Akтуальные проблемы медицины*, 2012, vol. 18, no. 10 (129), pp. 65–69. (in Russ.).
15. Zanolli P., Zavatti M. *Journal of ethnopharmacology*, 2008, vol. 116, no. 3, pp. 383–396. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2008.01.011>.
16. Latypova G.M., Shafikova S.F., Galimova D.F. *Traditsionnaya meditsina*, 2011, no. 5 (28), pp. 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.compbiochem.2016.07.010>. (in Russ.).
17. Yefremov A.A., Zykova I.D., Gorbachev A.Ye. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2015, no. 1, pp. 77–81. (in Russ.).
18. Silva B.N. et al. *Foods*, 2023, vol. 12, no. 5, 947. <https://doi.org/10.3390/foods12050947>.
19. Keskin D., Guvensen N.C. *Journal of Environmental Biology*, 2018, vol. 39, no. 5, pp. 633–638. <https://doi.org/10.22438/jeb/39/5/mrn-537>.
20. Hokkanen J. et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, vol. 57, no. 20, pp. 9437–9447. <https://doi.org/10.1021/jf9022542>.
21. Bujor O.C. et al. *Food Chemistry*, 2016, vol. 213, pp. 58–68. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.06.042>.
22. Martz F. et al. *Journal of Chemical Ecology*, 2010, vol. 36, pp. 1017–1028. <https://doi.org/10.1007/s10886-010-9836-9>.
23. Mahendran G., Rahman L.U. *Phytotherapy Research*, 2020, vol. 34, no. 9, pp. 2088–2139. <https://doi.org/10.1002/ptr.6664>.
24. Trevisan S.C.C., Menezes A.P.P., Barbalho S.M., Guiguer É.L. *World J. Pharm. Med. Res.*, 2017, vol. 3, no. 1, pp. 309–313.
25. McKay D.L., Blumberg J.B. *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, 2006, vol. 20, no. 8, pp. 619–633. <https://doi.org/10.1002/ptr.6664>.
26. Sharafutdinova Ye.N., Ivanova A.V., Matern A.I., Braynina, Kh.Z. *Analitika i kontrol'*, 2011, no. 3, pp. 281–286. (in Russ.).
27. Patent 2595814 (RU). 2016. (in Russ.).
28. Silva BN. et al. *Proceedings*, 2020, vol. 70, no. 1, 62. https://doi.org/10.3390/foods_2020-07739.
29. Reyes L.F., Cisneros-Zevallos L. *Food Chemistry*, 2007, vol. 100, pp. 885–894. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.11.002>.
30. Moldovan B., David L., Donca R., Chishbora C. *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, 2011, vol. 56, pp. 243–248. <https://doi.org/10.5038/1937-8602.56.2>.
31. Ferreira L.M.B. et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, vol. 127, pp. 1605–1610. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5896-6>.

*Received January 28, 2025**Revised April 6, 2025**Accepted April 14, 2025***Сведения об авторе**

Воробьев Елена Валерьевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии,
evorobyova@gsu.by

Information about author

Vorobyova Elena Valeryevna – candidate of chemical sciences, associate professor, associate professor of the Department of Chemistry, evorobyova@gsu.by