

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 620.3: 66.061.34 + 543.9

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.5.1/22>**Дудка М.В.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Воробйова В.І.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Бик М.В.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОКИСНО-ВІДНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ЕКСТРАКТУ ШИШОК ХМЕЛЮ, ОТРИМАНИХ РІЗНИМИ РОЗЧИННИКАМИ

Метод циклічної вольтамперометрії було використано для оцінки електрохімічної поведінки та антиоксидантної активності екстрактів шишок хмелю, отриманих із використанням різних розчинників: води, етанолу та низькотемпературного евтектичного розчинника (НЕР) на основі L-проліну та гліцеролу. Вимірювання проводили на скловуглецевому електроді в діапазоні потенціалів від $-1,0$ до $+1,0$ В відносно Ag/AgCl . Водний екстракт виявив два виражених катодних піки ($E_{p.c1}$ та $E_{p.c2}$), що свідчить про наявність щонайменше двох груп електроактивних сполук із різними потенціалами відновлення, ймовірно, гідрофільних поліфенолів та інших антиоксидантних компонентів. На відміну від цього, етанольний екстракт характеризувався одним катодним піком, що вказує на переважання менш полярних фенольних сполук і зменшення внеску високополярних антиоксидантів. Екстракт, отриманий із використанням НЕР, демонстрував чітко виражені анодний та катодний піки, що підтверджує наявність електроактивних фенольних сполук з оборотною окисно-відновною поведінкою. Екстракт, отриманий у НЕР пролін–гліцерол, демонструє значно зміщений у від'ємну область анодний процес ($E_{p.a1} = -0,400$ В, $I_{p.a1} = 0,821$ мА) та один катодний пік при $0,112$ В ($I_{p.c1} = 0,05$ мА), що свідчить про іншу природу окисно-відновних реакцій та можливу стабілізацію антиоксидантних форм у матриці НЕР. Порівняльний аналіз показав, що вибір розчинника суттєво впливає як на склад, так і на електрохімічний профіль екстрактів хмелю, при цьому НЕР має потенціал як ефективний «зелений» розчинник для вилучення антиоксидантних компонентів. Екстракти шишок хмелю, багаті на фенольні сполуки з вираженими антиоксидантними властивостями, можуть бути перспективними у хімічній технології як природні антиоксиданти. Їхнє використання сприяє створенню екологічно безпечних та біорозкладних продуктів, що відповідають принципам «зеленої» хімії, зокрема засобів протикорозійного захисту.

Ключові слова: шишки хмелю, антиоксидантна активність, циклічна вольтамперометрія, поліфеноли, низькотемпературний евтектичний розчинник, пролін, гліцерол, екстракція.

Постановка проблеми. У сучасній фармацевтичній, харчовій та косметичній промисловості зростає інтерес до використання природних антиоксидантів як безпечних та ефективних засобів для запобігання окиснювальному процесу.

Шишки хмелю (*Humulus lupulus* L.) є цінним джерелом біологічно активних сполук, зокрема флавоноїдів, пренільованих фенолів (наприклад, ксантогумолу), поліфенолів, що виявляють виражену антиоксидантну активність [1-2]. Традиційні

© Дудка М.В., Воробйова В.І., Бик М.В., 2025

Стаття поширюється на умовах ліцензії CC BY 4.0

методи екстракції таких сполук передбачають застосування органічних розчинників, які можуть бути токсичними, леткими або несприятливими з екологічної точки зору[3].

Альтернативою є використання низькотемпературних евтектичних розчинників (НЕР) – нового покоління рідин, що поєднують високу розчинювальну здатність, біосумісність та екологічну безпеку [4]. Завдяки гнучкості у виборі компонентів та можливості тонкого налаштування фізико-хімічних властивостей, НЕР демонструють перспективність у вилученні антиоксидантів з рослинної сировини. Проте їх застосування для екстракції сполук з хмелю та оцінка біоактивності отриманих екстрактів залишаються недостатньо вивченими.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В останні роки спостерігається значне зростання досліджень, що використання НЕР для екстракції природних органічних сполук. Використання НЕР гліцерин/L-аланін як НЕР для вилучення поліфенолів із *Humulus lupulus* було вивчено. Встановлено, що цей підхід демонструє високу ефективність вилучення, а оптимізовані за допомогою експериментального моделювання параметри, свідчать про підвищення екстрактивної здатності у присутності ультразвуку, хоча встановлено, що із підвищенням температури ефективність може знижуватися [1-3]. Також відомо про використання НЕР на основі молочної кислоти для вилучення антиоксидантних метаболітів із хмелю сорту «Auroga». Було виявлено, що фенольні сполуки складають основу отриманого екстракту, де понад 55% проантоціанідини та понад 28% флавоноїд-глікозиди, екстракт характеризується вираженою антиоксидантною активністю *in vitro* і *in vivo*. Автори стверджують, що еантиоксидантна ефективність навіть перевищує полі феноли з екстракту чаю за тих самих концентрацій [4-5]. У останніх дослідженнях [7-8] НЕР холін хлорид/пропіленгліколь (з 5% води) було використано, для екстракції ксанто-гумола і доведено, що максимальна ефективність екстракції 2,30 мг/г досягається при 60°C протягом 60 хв. екстракції.

Метою статті є отримання екстракту з шишок хмелю ароматичного сорту за допомогою НЕР Пролін-Гліцерол, оцінити антиоксидантну активність природних органічних сполук.

Виклад основного матеріалу. Методика експериментальних досліджень. Антиоксиданті властивості екстрактів було вивчено методом циклічної вольтамперометрії. Метод ґрунтується на здатності органічних сполук, присутніх в екстрактах, до передачі електронів (відновлення). Оцінка антиоксидантної активності екстрактів шишок хмелю здійснювалась на основі параметрів, отриманих методом циклічної вольтамперометрії. Основним критерієм був потенціал анодного піку (E_{pa}), який відображає легкість окиснення електроактивних сполук: чим нижче значення E_{pa} , тим вища здатність до передачі електронів, а отже, сильніша антиоксидантна активність. Також враховувалися інтенсивність піків та кількість редокс-сигналів, що свідчать про присутність різних класів електроактивних речовин. Вимірювання проводили в ацетатному буфері (рН 4) при температурі 25 °С, що дозволяло моделювати біологічні умови та забезпечити відтворюваність результатів. Усі екстракти досліджувались при концентрації 0,5 мМ/л, що забезпечувало порівняння між зразками. Електрохімічні вимірювання проводилися в трьох-електродній комірці об'ємом 50 см³. Робочим електродом слугував електрод зі скловуглецю діаметром 2 мм; перед кожним вимірюванням його поверхню промивали органічним розчинником і висушували фільтрувальним папером. Як допоміжний електрод використовували платинову пластинку, а як електрод порівняння – насичений хлорсрібний електрод (SSCE), з'єднаний з основним об'ємом електроліту через сольовий місток. Досліджуваний екстракт змішували з ацетатним буфером (рН 4) та перхлоратом натрію у масовому співвідношенні 70:28:2/Екстракт/ ацетатний буфер/NaClO₄ безпосередньо перед внесенням у комірку. Було досліджено три екстракти шишок хмелю, що представляли різні сорти, при концентрації 0,5 мМ/л.

Таблиця 1

Параметри циклічних вольтамперограм екстрактів на скловуглецевому електроді у діапазоні потенціалів від –1,0 до +1,0 В (Ag/AgCl)

Екстракт шишок хмелю	Анодний процес		Катодний процес			
	E_{pa1}	I_{pa1}	E_{pc1}	I_{pc1}	E_{pc2}	I_{pc2}
Водний	0,380	0,160	-0,15	0,170	-0,519	0,25
Етанольний	0,269	0,096	-0,67	0,411	-	-
НЕР	-0,400	0,821	0,112	0,05	-	-

Отримані експериментальні результати.

На рис. 1 наведено циклічні вольтамперограми екстрактів шишок хмелю, отриманих різними екстрагентами, на скловуглецевому електроді.

Всі екстракти демонструють наявність як анодних ($E_{p,a}$), так і катодних ($E_{p,c}$) піків, що свідчить про окисно-відновлювальні процеси органічних сполук, присутніх у хмелі. Для екстракту НЕР пролін-гліцерил анодний пік ($E_{p,a}$) має найбільшу густину струму серед трьох екстрактів ($0,821 \text{ мкА/см}^2$). Анодний пік ($E_{p,a}$) при позитивних потенціалах ($\sim 0,85 \text{ В}$), відповідає процесам окиснення фенольних електроактивних компонентів екстракту. Катодний пік ($E_{p,c}$) при близько $0,05 \text{ В}$, свідчить про зворотне відновлення окиснених форм цих сполук. При порівнянні із іншими екстрактами, зокрема з водним екстрактом, у останнього спостерігається два катодні піки ($E_{p,c1}$ та $E_{p,c2}$), що свідчить про наявність двох різних електроактивних процесів відновлення, що відбуваються при різних потенціалах [8-9]. Це вірогідно пов'язано з різною природою (класами) компонентів в екстракті. Згідно літературних даних у водних екстрактах зазвичай присутні фенольні сполуки: флавоноїди, катехіни, фенольні кислоти, які мають різні окисно-відновні потенціали залежно від структури та кількості гідроксильних груп.

Так, при $E_{p,c2}$ ($E = -0,519 \text{ В}$) вірогідно відбувається відновлення більш «слабких» антиоксидантів або молекул з меншою електронною густиною. При $E_{p,c1}$ при менш негативному потенціалі ($E = -0,15 \text{ В}$) відбувається відновлення сильніших антиоксидантів або напівхінонових радикалів, утворених при анодному скануванні. Також, вірогідно ці два піки можуть свідчити про послідовні стадії одного багатостадійного процесу. Зокрема деякі поліфеноли окислюються у два етапи з утворенням проміжних форм (хінонів), які потім відновлюються на зворотному скані окремими піками [10].

В етанольному екстракті хмелю (рис. 1 б) немає двох виражених катодних піків головним чином через відмінності у розчинності, екстракційній здатності та стабільності поліфенольних сполук у цьому розчиннику. Відомо про селективність етанолу до певних фенольних сполук. Етанол краще екстрагує менш полярні та середньополярні сполуки (наприклад, ізо- α -кислоти, флавоноїди з меншою кількістю ОН-груп), але гірше витягує дуже полярні фенольні кислоти та таніни, які вносять вклад у другий катодний пік ($E_{p,c2}$) у водному екстракті [7-8]. При використанні води як екстрагенту екстрагуються гідрофільні антиоксиданти, які відновлюються при більш

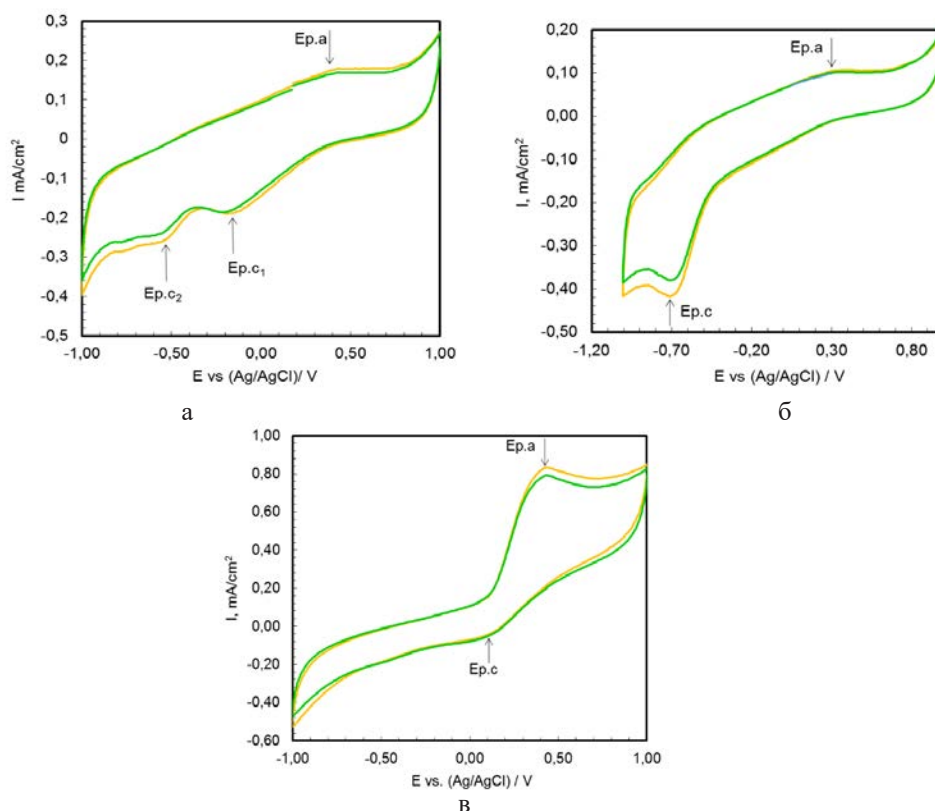


Рис. 1. Циклічна вольтамперометрія екстрактів шишок хмелю, що отримана на скловуглецевому електроді: а – водний екстракт, б – етанольний, в – отриманий НЕР (пролін-гліцерол). Швидкість розгортки потенціалу – 100 мВ/с , $t = 25^\circ \text{C}$

негативному потенціалі ($E_{p.c2}$). В етанолі їх кількість значно менша, тож пік просто не формується або «зливається» з фоновим струмом.

Електрохімічний метод визначення окисно-відновних властивостей добре корелює зі спектрофотометричним аналізом згідно з літературними даними [11], що підтверджує достовірність отриманих результатів, що водні екстракти проявляють меншу антиоксидантну активність, тоді як гідроетанольні екстракти (50 : 50, 70 : 30) мають зазвичай суттєву вищу радикал-споживаючу активність.

Висновки. Найвищий анодний пік зафіксовано для екстракту, отриманого у НЕР, що вказує на найбільшу концентрацію або електрохімічну активність антиоксидантів у цьому зразку. Водний та етанольний екстракти демонструють нижчі значення пікового струму, причому у водного екстракту вони дещо вищі, ніж у етанольного. За результатами циклічної вольтамперометрії встановлено суттєві відмінності в електрохімічній поведінці екстрактів шишок хмелю залежно від типу розчинника. Водний екстракт характеризується наявністю анодного піка при 0,380 В

($I_{p.a1} = 0,160$ мА) та двох катодних піків: $E_{p.c1} = -0,15$ В ($I_{p.c1} = 0,170$ мА) і $E_{p.c2} = -0,519$ В ($I_{p.c2} = 0,25$ мА), що свідчить про присутність двох груп електроактивних сполук з різними потенціалами відновлення. Етанольний екстракт має анодний пік при 0,269 В ($I_{p.a1} = 0,096$ мА) та один катодний пік при $-0,67$ В ($I_{p.c1} = 0,411$ мА), без другого катодного процесу, що вказує на переважання менш полярних антиоксидантів. Екстракт, отриманий у НЕР пролін-гліцерол, демонструє значно зміщений у від'ємну область анодний процес ($E_{p.a1} = -0,400$ В, $I_{p.a1} = 0,821$ мА) та один катодний пік при 0,112 В ($I_{p.c1} = 0,05$ мА), що свідчить про іншу природу окисно-відновних реакцій та можливу стабілізацію антиоксидантних форм у матриці НЕР.

Фінансування. Дослідження виконані в рамках конкурсу НФДУ «Наука для зміцнення обороноздатності України». Тема. Інноваційні методики та засоби швидкого визначення забруднюючих речовин на основі сполук гідрозину, що потрапляють в навколишнє середовище внаслідок воєнних дій та аварійного розливу ракетних/авіаційних палив 2023.04/0069.

Список літератури:

1. Gorjanović S., Pastor F. T., Vasić R., Novaković M., Simonović M., Milić S., Sužnjević D. Electrochemical versus spectrophotometric assessment of antioxidant activity of hop (*Humulus lupulus* L.) products and individual compounds. *J. Agric. Food Chem.* 2013. № 61(38). P. 9089–9096. <https://doi.org/10.1021/jf401718z>
2. Kowalska G., Bouchentouf S., Kowalski R., Wyrostek J., Pankiewicz U., Mazurek A., Sujka M., Włodarczyk-Stasiak M. The hop cones (*Humulus lupulus* L.): Chemical composition, antioxidant properties and molecular docking simulations. *J. Herb. Med.* 2022. № 33. P. 100566. <https://doi.org/10.1016/j.hermed.2022.100566>
3. Maliar T., Nemeček P., Ůrgeová E. та ін. Secondary metabolites, antioxidant and anti-proteinase activities of methanolic extracts from cones of hop (*Humulus lupulus* L.) cultivars. *Chem. Pap.* 2017. № 71. P. 41–48. <https://doi.org/10.1007/s11696-016-0034-2>
4. Kolenc Z., Hribernik T., Langerholc T., Pintarič M., Prevornik Povše M., Bren U. Antioxidant activity of different hop (*Humulus lupulus* L.) genotypes. *Plants.* 2023. № 12. P. 3436. <https://doi.org/10.3390/plants12193436>
5. Astray G., Gullón P., Gullón B., Munekata P. E. S., Lorenzo J. M. *Humulus lupulus* L. as a natural source of functional biomolecules. *Appl. Sci.* 2020. № 10. P. 5074. <https://doi.org/10.3390/app10155074>
6. Yalçınçıray Ö., Vural N., Anlı R. E. Effects of non-alcoholic malt beverage production process on bioactive phenolic compounds. *Food Meas.* 2020. № 14. P. 1344–1355. <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00384-6>
7. Ivanova B., Spiteller M. Solid-state determination of hop bitter acids in beer by UV–MALDI–Orbitrap mass spectrometry. *Food Meas.* 2014. № 8. P. 343–355. <https://doi.org/10.1007/s11694-014-9195-2>
8. Rubira A., Rodríguez-Rebelo F., Del-Río P. G., Romani A., Gullón B. Valorization of hop (*Humulus lupulus* L.) pruning to produce valuable compounds using two biorefinery strategies. *Ind. Crops Prod.* 2024. № 219. P. 119174. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119174>
9. Rodrigues Arruda T., Fontes Pinheiro P., Ibrahim Silva P. Exclusive raw material for beer production? Addressing greener extraction techniques and the prospects of hops. *Food Bioprocess Technol.* 2022. № 15. P. 275–305. <https://doi.org/10.1007/s11947-021-02716-w>
10. Mohanasundaram S., Ramirez-Asis E., Quispe-Talla A. et al. Experimental replacement of hops by mango in beer. *Int. J. Syst. Assur. Eng. Manag.* 2022. № 13. C. 132–145. <https://doi.org/10.1007/s13198-021-01308-3>
11. Benbassat N., Yoncheva, K., Hadjimitova, V., Hristova N., Konstantinov S., Lambov N. Influence of the extraction solvent on antioxidant activity of *Althaea officinalis* L. root extracts. *Open Life Sciences*, № 2 (9), 2014, P. 182–188. <https://doi.org/10.2478/s11535-013-0245-2>

Dudka M.V., Vorobiova V.I., Byk M.V. THE REDOXIDATION (REDOX) PROPERTIES OF NATURAL ORGANIC COMPOUNDS OF HOPS CONES EXTRACT OBTAINED BY VARIOUS SOLVENTS

Cyclic voltammetry was used to evaluate the electrochemical behavior and antioxidant activity of hop cone extracts obtained using different solvents: water, ethanol, and a low-temperature eutectic solvent (LTE) based on L-proline and glycerol. Measurements were performed on a glassy carbon electrode in the potential range from -1.0 to $+1.0$ V vs. Ag/AgCl. The aqueous extract revealed two pronounced cathodic peaks ($Ep.c_1$ and $Ep.c_2$), indicating the presence of at least two groups of electroactive compounds with different reduction potentials, probably hydrophilic polyphenols and other antioxidant components. In contrast, the ethanol extract was characterized by a single cathodic peak, indicating the predominance of less polar phenolic compounds and a reduced contribution of highly polar antioxidants. The extract obtained using NER demonstrated clearly pronounced anodic and cathodic peaks, which confirms the presence of electroactive phenolic compounds with reversible redox behavior. The extract obtained in NER proline–glycerol demonstrates a significantly shifted anodic process into the negative region ($Ep.a1 = -0.400$ V, $Ip.a1 = 0.821$ mA) and one cathodic peak at 0.112 V ($Ip.c1 = 0.05$ mA), which indicates a different nature of redox reactions and possible stabilization of antioxidant forms in the NER matrix. Comparative analysis showed that the choice of solvent significantly affects both the composition and electrochemical profile of hop extracts, while NER has the potential as an effective “green” solvent for the extraction of antioxidant components. Hop cone extracts, rich in phenolic compounds with pronounced antioxidant properties, may be promising in chemical technology as natural antioxidants. Their use contributes to the creation of environmentally safe and biodegradable products that meet the principles of “green” chemistry.

Key words: hop cones, antioxidant activity, cyclic voltammetry, polyphenols, deep eutectic solvent, proline, glycerol, extraction.

Дата надходження статті: 24.09.2025

Дата прийняття статті: 15.10.2025

Опубліковано: 16.12.2025