

ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF REDUCING ABILITY OF PLANT EXTRACTS

Vasyliiev G.S., Vorobyova V.I., Kuzmenko O.M., Skiba M.I.

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute". Prosp. Peremohy, 37, Kyiv-03056, Ukraine.

Agricultural by-products are widely used as a source of cheap and environmentally friendly reagents in "green" chemistry. The chemical composition and reducing ability of water extracts of black currant, grape and apricot wastes were studied. Application of LC-MS revealed that all the extracts contained large amount of natural reducing agents – polyphenols and flavonoids. The electrochemical technique of cycling voltamperometry was used to investigate the reducing ability of the extract. Recorded voltamperograms showed anodic current rise at the potentials above +0.4 V/SSCE meaning the extracts can be used as reducing agents in green synthesis of silver nanoparticles.

Keywords: green synthesis; cycling voltamperometry; glassy carbon; extract.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ОЦІНКА ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ РОСЛИННИХ ЕКСТРАКТІВ

Васильєв Г.С., Воробйова В.І., Кузьменко О.М., Скиба М.І.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, пр-т. Перемоги 37, 03056

На сьогоднішній день одним із широко досліджуваних видів наноматеріалів є наночастинки срібла (НЧ Ag), що обумовлено їх поліфункціональними властивостями. Світове виробництво НЧ Ag, за різними оцінками, становить в межах 360–450 тон на рік [1-10] та відповідно до прогнозів до 2025 року зросте до 800 т/рік. Наразі вже достовірно встановлено, що НЧ Ag проявляють антимікробні, протигрибкові, антивірусні, каталітичні та інші властивості. Це обумовлює можливість їх практичного застосування в різних галузях: водоочищенні та водопідготовці, текстильному, харчовому, хімічному

виробництвах, медицині тощо [11-13]. Наразі існує широкий спектр методів синтезу наночастинок срібла, що дозволяють здійснювати формування стабільних дисперсій. При всіх їх перевагах більшість існуючих способів вимагає застосування токсичних реагентів-відновників/стабілізаторів, підтримки температурного режиму, здійснення декількох технологічних стадій тощо. З огляду на це, надзвичайно актуальним наразі є розвиток продуктивних екологічно-безпечних та економічно доцільних методів синтезу наночастинок, що дозволяють зменшити кількість реагентних складових та замінити токсичні складові.

В останні роки сформувався новий самостійний напрям у нанонетехнологіях – «зелена технологія» синтезу НЧ з використанням біовідновників/фітохімічних органічних сполук. Ці методи синтезу НЧ мають безумовні переваги перед фізичними та класичними методами синтезу НЧ.

Для відновлення (синтезу НЧ) використовують широкий перелік лікарських та інших видів цінної рослинної сировини. Однак більш пріоритетним напрямком досліджень у світі є розвиток інноваційних, енерго- та ресурсозберігаючих технологій, тому перспективним є використання «зелених»/фітохімічних сполук з відходів харчової промисловості або переробки рослинної сировини для синтезу НЧ. Більш того, на сьогоднішній день в Україні відповідно до Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року, на державному та регіональному рівні підтримуються наукові дослідження з питань системного підходу до поводження з агропромисловими відходами.

Використання фітохімічних/«зелених» органічних сполук екстрактів для синтезу наночастинок срібла зумовлене рядом позитивних якостей останніх в порівнянні з традиційними хімічними відновниками. До найголовніших переваг рослинних екстрактів можна віднести їх низьку вартість, доступність та не токсичність, а також наявність в екстракті стабілізаторів, які перешкоджають агрегації наночастинок. Відновлення іонів срібла та стабілізація наночастинок

за допомогою рослинних екстрактів пояснюється комбінацією різних речовин, що містять останні — різні амінокислоти, полісахариди, терпени, алкалоїди, феноли, сапоніни та вітаміни, які виявлені в рослинних екстрактах [13].

Кінетика відновлення іонів срібла рослинними екстрактами значно вища в порівнянні з відновленням хімічними реагентами. Наночастинки срібла були синтезовані використовуючи різні рослинні екстракти: *oryza sativa* (рис посівний), *helianthus annuus* (соняшник однорічний), *saccharum officinarum* (цукрова тростина), *aloe vera*, *capsicum annuum* (овочевий перець) та ін [14].

В літературі описано приклади синтезу колоїдного наносрібла шляхом змішування розбавлених розчинів нітрату срібла (0,1 – 0,001 моль/л) та відповідного об'єму рослинних екстрактів. Так з водного екстракту листя квіткової рослини *Parthenium hysterophorus* (поширена в Індії, Пакистані, Австралії та частині Африки) та одномілімолярного розчину нітрату срібла було одержано наночастинки срібла розміром від 30 до 80 нм [15].

Важливу роль при синтезі наночастинок відіграє рН. Різна концентрація іонів гідроксонію призводить до отримання наночастинок різної форми та розміру. Спостерігалось, що більші частинки утворювались при низькому значенні рН [16, 17]. Наночастинки великої стрижневої форми (25-85 нм) утворювались при рН 2 з екстракту *avena sativa*, тоді як при рН 3 і 4 з цього ж екстракту були отримані менші наночастинки (5-20 нм) [18]. Аналогічно, наночастинки більшої сферичної форми при більших значеннях рН (5 і вище) отримували з екстракту *Cannamom zeylanicum* (кориця) [19].

Зафіксовано, що температура специфічно впливає на форму і розміри наночастинок. При використанні екстракту листя *ymborogon flexosus* (лимонна трава) в синтезі наночастинок золота було виявлено, що при низьких температурах утворюються здебільшого наночастинки у формі трикутників, тоді як при вищих температурах утворювались наночастинки більш сферичної форми [20].

Також виявлено, що підвищення тиску прискорює швидкість відновлення іонів срібла рослинними екстрактами [21].

Час синтезу в більшості випадків впливає на розміри наночастинок. Чим довше витримують розчин нітрату срібла з рослинним екстрактом за певної температури, ти більший розмір мають утворені наночастинки [22].

Помітним чином впливає тип розчинника на розмір наночастинок. Для прикладу [23-54] при синтезі наночастинок хлориду срібла зі зміною розчинника зростає і розмір наночастинок в такому порядку: 1-пропанол (113 нм), ізопропанол (116 нм), етанол (122 нм), метанол (197 нм), трет-бутанол (288 нм). Помітно, що розмір отриманих наночастинок зростає зі збільшенням довжини ланцюга для первинних спиртів.

При використанні «зеленого» способу синтезу НЧ з використанням рослинних екстрактів, необхідно враховувати певні характеристики екстрактів, що в першу чергу обумовлені компонентним складом, і безпосередньо впливають на їх відновлювальну здатність. Тому до характеристик екстрактів, що впливають на відновні властивості рослинних екстрактів, можна віднести загальний вміст певних класів сполук: поліфенольних сполук та флавоноїдів, конденсованих танінів, тощо, а також антиоксидантні властивості екстрактів.

Способи визначення антиоксидантної активності поділяють, залежно від форми реєстрації, на методи оптичної спектроскопії (флуориметричні, хемілюмінесцентні, фотоколориметричні, спектральні), електрохімічні (амперометричні, вольтамперометричні, потенціометричні), специфічні — хроматографічні, титриметричні, методи біохімічного аналізу), електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), ЕПР зі спіновими пастками, мас-спектрометричні тощо. Усі методи мають переваги й недоліки.

При розгляді електрохімічних методів для характеристики антиоксидантних властивостей рослинних екстрактів досліджують відновні властивості розчинених в екстрактах речовин на інертному електроді. Відновлювальну здатність антиоксидантів характеризує потенціал при якому відбувається їх

окиснення (більші відновні властивості мають речовини з менш позитивним потенціалом окиснення). Факт, що антиоксидант є відновником при взаємодії з вільними радикалами, означає, що він може бути окисненим на електроді. Але тут нема чіткої взаємовідповідності. Різні антиоксиданти реагують з різними вільними радикалами та різними окисниками і їх відновні властивості також залежатимуть від поверхні робочого електроду. Незважаючи на це, встановлений електродний потенціал окиснення характеризує відновну здатність екстракту і дозволяє кількісно оцінити його відновні властивості та порівняти з іншими еталонними антиоксидантами.

В сфері електроаналітичної хімії органічних компонентів було досягнуто значного прогресу в зв'язку з розвитком потенціостатів і точному контролі та вимірюванні потенціалу та струму робочого електроду. Головний акт переносу електрона відбувається на межі поділу фаз, де електрод контактує з розчиненими в електропровідному розчині речовинами. Швидкість переносу електронів, виміряна як сила струму електроду, визначається як швидкість реакції при даному потенціалі. Ця швидкість також може визначатись швидкістю з якою реагенти підводяться до електроду шляхом дифузії та конвекції або швидкістю відведення продуктів реакції від поверхні електроду. Робочий електрод зазвичай виготовляють з таких матеріалів як золото та платина та амальгами цих металів або ж з скловуглецю, які є ідеально поляризованими електродами і дозволяють точно визначати силу струму при певному потенціалі. Скловуглецевий електрод є найбільш придатним для використання при роботі з органічними речовинами. Він, на відміну від металів, є стійким до дії різних розчинників та дає змогу отримувати низькі значення фонових струмів на циклічних вольтамперограмах.

Найбільш використовуваними методами являються циклічна вольтамперометрія (ЦВА), амперометрія і потенціометрія.

Метод ЦВА являє собою тип потенціодинамічного електрохімічного вимірювання. Робочий електрод потенціал якого лінійно змінюється в

залежності від часу від початкового значення до кінцевого значення і назад. Для отримання вольтамперограми будується графік залежності струму від прикладеної напруги.

Важливі параметри, отримані із циклічної вольтамперограми, являються інтенсивності катодних і анодних піків I_a , I_c , потенціал анодного окиснення (E_a) і потенціал катодного відновлення (E_c). У випадку оборотної системи, значення інтенсивності катодних і анодних піків рівні. Метод ЦВА використовувався для визначення антиоксидантної активності речовин з низькою молекулярною масою, плазми крові і рослинних екстрактів. Аналіз вольтамперограми дає значення потенціалу біологічного окиснення, E і $E_{1/2}$, які мають відношення до характеру конкретної молекули, інтенсивність анодного струму (I_a), і площа анодної хвилі (S) [24].

Описано, що антиоксидантну активність сухих рослинних екстрактів (виражену в мг еквівалентів аскорбінової кислоти) визначали за допомогою циклічної вольтамперометрії виконаної на робочому електроді із скловуглецю. Методом ЦВА були досліджені: зелений чай, чорний чай, розмарин та кава. Для екстрактів, отриманих з кожної матриці, антиоксидантну активність визначали шляхом вимірювання площі анодної циклічної вольтамперограми.

Сухі екстракти досліджуваних речовин із метанолу, в порівнянні показали наступну антиоксидантну активність: зелений чай > чорний чай > кава > трав'яний чай > розмарин > ацерола > асаї. З іншої сторони, сухі водні екстракти тих же речовин, в порівнянні показали наступну антиоксидантну активність: зелений чай > чорний чай > кава > трав'яний чай > розмарин > ацерола > асаї. Із цього слідує, що два цих розчинника не завжди мають одну і ту ж екстракційну ємність для всіх антиоксидантних речовин, що містяться в різних рослинних зразках.

Результати визначення антиоксидантної активності методом циклічної вольтамперометрії в гречаній продукції показали хорошу кореляцію з даними, отриманими за допомогою спектрофотометрії.

Амперометричний метод: метод, що ґрунтується на вимірюванні інтенсивності струму, який протікає між робочим електродом та електродом порівняння, при фіксованому значенні потенціалу. Струм генерується шляхом окиснення аналізуючої речовини. Величина потенціалу підтримується при заданому значенні відносно електрода порівняння [27-35].

Метою даної роботи було провести аналіз відновлювальної здатності екстрактів продуктів переробки харчової промисловості українського походження, а саме жмихів смородини, абрикоса та винограду методом циклічної вольтамперометрії для подальшого використання екстрактів в синтезі наночастинок срібла.

1. Методика експериментів

Для приготування рослинних екстрактів використовувались висушені жмихи плодової частини смородини, винограду та абрикоса. Дана сировина являється відходами при виробництві соків, джемів та іншої харчової продукції.

Екстракцію проводили дистильованою водою беручи на одну масову частку сухої сировини десять об'ємів розчинника. Для підвищення ефективності процесу екстракції використовували ультразвукову ванну з частотою 27 кГц, що призводить до виникнення ультразвукової кавітації в розчині та інтенсифікації процесу екстракції. Екстракцію проводили дві години при цьому розчин постійно продувався повітрям. В кінці екстракції температура піднімалась від 25 до 40 °С за рахунок дії ультразвуку. Отриману суспензію фільтрували через паперовий фільтр.

Компонентний складу екстрактів досліджували методом рідинної хроматографії – мас-спектрометрії (Liquid chromatography-massspectrometry, LC-MS). Використовувався спектрометр FinniganMAT (SanJose, CA, USA) SpectraSystemP4000 в поєднанні з діодним детектором UV6000LP. Аналіз було проведено на рідинній колонці 4 мкм (Macherey-Nagel, Germany) з картриджем RP-18, 125×2 мм. Аналізи проводили з використанням іонізаційним розпиленням електричному полі (ESI) в режимі позитивного іона з набором 12

і 50 еВ, напругою капіляра на 4 кВ, напругою джерела на 4,9 кВ, напругою детектора при 650 В і температурі зонда при 400 °С. Елюенти А та елюенти В склали 2,5% оцтової кислоти та метанолу відповідно. Швидкість потоку становила 0,33 мл/хв, а використовувана програма елюції: 0-5 хв, 0% В; 5 - 30 хв, 100% В; 30–35 хв, 100% В.

Поляризаційні криві знімали у водних розчинах рослинних екстрактів. При цьому додавали 2% перхлорату натрію для підвищення електропровідності та 28 % ацетатного буферу. Ацетатний буфер призначений для підтримки сталого значення рН. Для підтримання рН рівного 4, готували ацетатний буфер такого складу: 18 % 0.2 М ацетату натрію та 82 % 0.2 М оцтової кислоти.

Зняття поляризаційних кривих проводили в трьохелектродній комірці. Робочим електродом слугував скловуглецевий електрод, електродом порівняння – хлорид срібний (х.с.е), а допоміжним – платиновий електрод. Електрод порівняння сполучали з досліджуваним розчином через сифон, заповнений насиченим хлоридом калію. Всі три електроди підключалися до потенціостату PGstat500n. Швидкість розгортки потенціалу становила 100 мВ/с, діапазон сканування 0...+1 В/х.с.е. Для підтримки стандартної температури використовували водяну баню.

2. Результати та їх обговорення

2.1 Дослідження компонентного складу рослинних екстрактів методом рідинної хромато-мас-спектрометрії (РХ-МС)

Згідно з отриманими даними хромато-мас-спектрального аналізу в складі екстракту чорної смородини у в індивідуальному стані виділено та ідентифіковано близько 18 сполук, присутніх в кількості більше 0,1% (табл. 1., рис. 1).

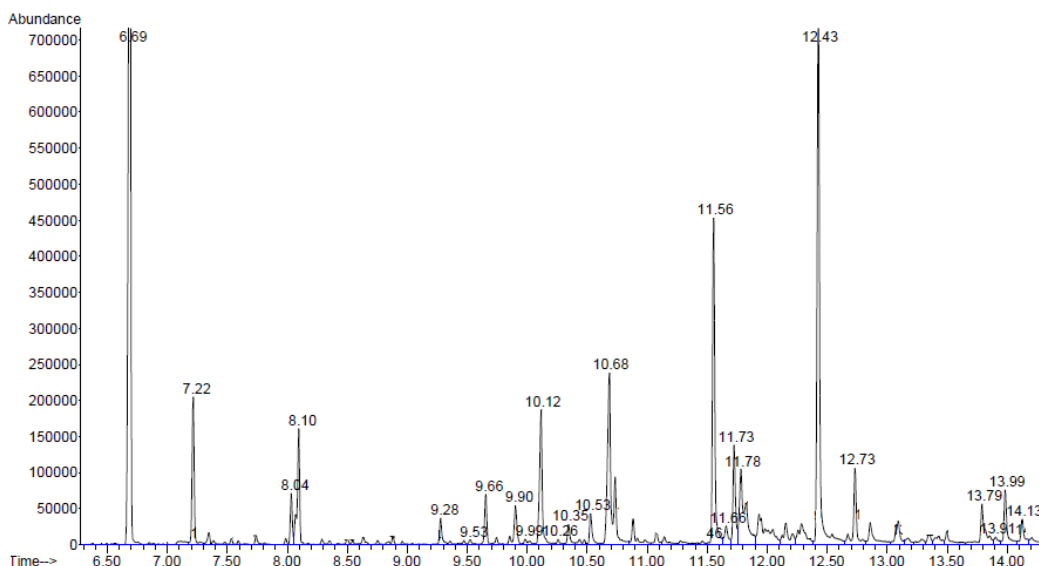


Рис. 1. Хроматограма водного екстракту жмиха чорної смородини (*Ribes*)

Всі вони є відомими сполуками і легко ідентифікуються за мас-спектрами і лінійними індексами утримування. Основними компонентами екстракту є органічні кислоти: хлорогенова, кавава, кумаринова, ферулова, а також флавоноїди, що представлені гідроксильованими флавонами (апегенін) (2,7 %), флаванонами (нарінгенін) (3,1%) та флаванами (катехін, ціанідин), флавоноли (рутин, кверцетин та кемпеферол). Ідентифіковані антоціанові сполуки представлені: дельфінідином і ціанідином а саме їх агліконами (дельфінідин-3-о-глюкозид та дельфінідин-3-о-рутинозид, ціанідин-3-о-глюкозид та ціанідин-3-о-рутинозид). Слід зазначити, що у водного екстракту жмиха чорної смородини переважають полі фенольні сполуки та флавоноїдів, які і обумовлюють відновлювальну активність рослинного екстракту.

В екстракті жмиха абрикоса було виявлено 17 сполук (рис. 2, табл. 2), серед яких в значній кількості присутні: катехін (15,9 %), кофеїнова кислота (7,1 %), протокатехінова кислота глюкозид (9,8 %), дільфілідин (7,8 %), кемпферод-О-глюкозид (5,9 %) та інші. У водному екстракті жмиха абрикоса також переважають поліфенольні сполуки, які і обумовлюють відновлювальну активність цього екстракту.

Таблиця 1. Компонентний склад водного екстракту жмиха чорної смородини (*Ribes*)

Компоненти	Час утримання RT (min)	Відсотковий вміст Percentage (%)
Ванілін	2.14	0.6
Протокатехова кислота	6.69	15.6
Кофеїнова кислота-О-глюкозид	7.22	6.8
Хлорогенова кислота	8.04	5.4
Ціанідин-3-о-глюкозид	8.10	8.8
2-гідрокси-1,2,3-пропантрикарбонова кислота	9.28	4.1
Ферулова кислота-О-глюкозид	9.53	0.8
п-кумароїлхінова кислота	9.66	1.1
Кверцетин-3-О-глюкозид	9.90	0.9
Нарингенін-О-гексозид	10.12	7.1
Нарирутин (нарінген-7-О-рутинозид)	10.35	1.4
Фелурова кислота	10.53	8.7
Ізокверцитрин (кверцетин-3-О-глюкозид)	10.68	10.1
Галова кислота	10.78	2.4
Цинарозид (лютеолін-7-О-глюкозид)	11.56	16.9
Кемпферол-О-глюкозид	11.73	5.8
Нарингенін	12.43	3.1
Апігенін	12.73	2.7

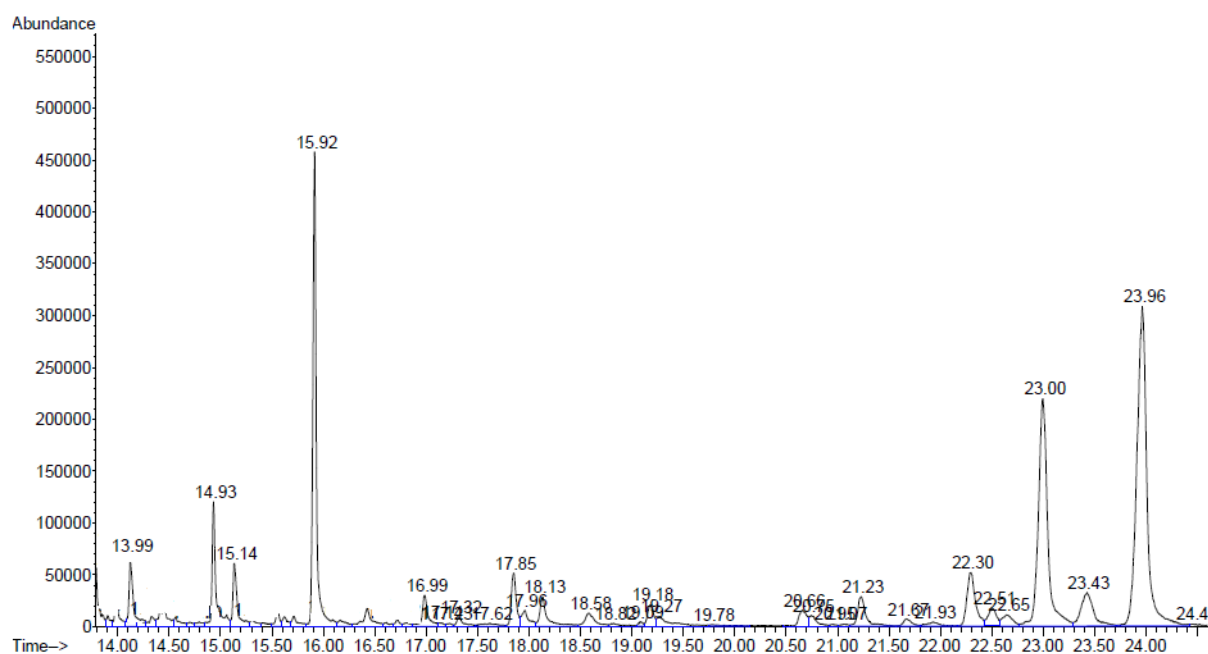


Рис. 2. Хроматограма водного екстракту жмиха екстракту абрикоса (*Prunus armeniaca*)

Таблиця 2. Компонентний склад водного екстракту жмиха абрикосу

Компоненти	Час утримання RT (min)	Відсотковий вміст Percentage (%)
Гідроксибензойна кислота	13,99	4.1
3,4-діоксибензойна кислота (Протокатехінова кислота)	14,93	4.9
Кемпферол	15,14	2.4
Кофеїнова кислота	15,92	7.1
Катехін	16,99	15.9
Епікатехін	17,86	3.7
Протокатехіновий альдегід	18,13	2.8
Хлорогенова кислота	18,58	1.4
Протокатехінова кислота глюкозид	19,18	9.8
Кофеїнової кислоти-О-глюкозид	19,27	4.6
Неохлорогенова кислота	19,78	2.5
Хінінова кислота	21,30	2.1
Мірицитин	22,51	1.6
Дільфілідин	22,55	7.8
Нарінгінін	22,66	2.1
Кемпферол-О-глюкозид	23,00	5.9
Рутин	23,96	2.4

У рідкій фракції водного екстракту жмиху винограду методом рідинної хроматографії – мас-спектрометрії виявлено 32 сполуки (табл. 3, рис. 3), серед яких домінують фенольні кислоти, а саме: галова кислота (9.1%), гідроксиметилфурфураль (8.7%), 3,4-дигідроксибензойна кислота (6.5%), 4 - гідроксибензойна кислота (4.8%), 3,4-діоксикорічна кислота (2,2%), антоціани (34%), що структурно представляють собою глікозиди. Група флавоноїдів представлена – кверцетином та його похідним кверцетин-3-О-глюкозидом. В значній кількості присутні: катехін, епікатехіни та епікатехінгалат.

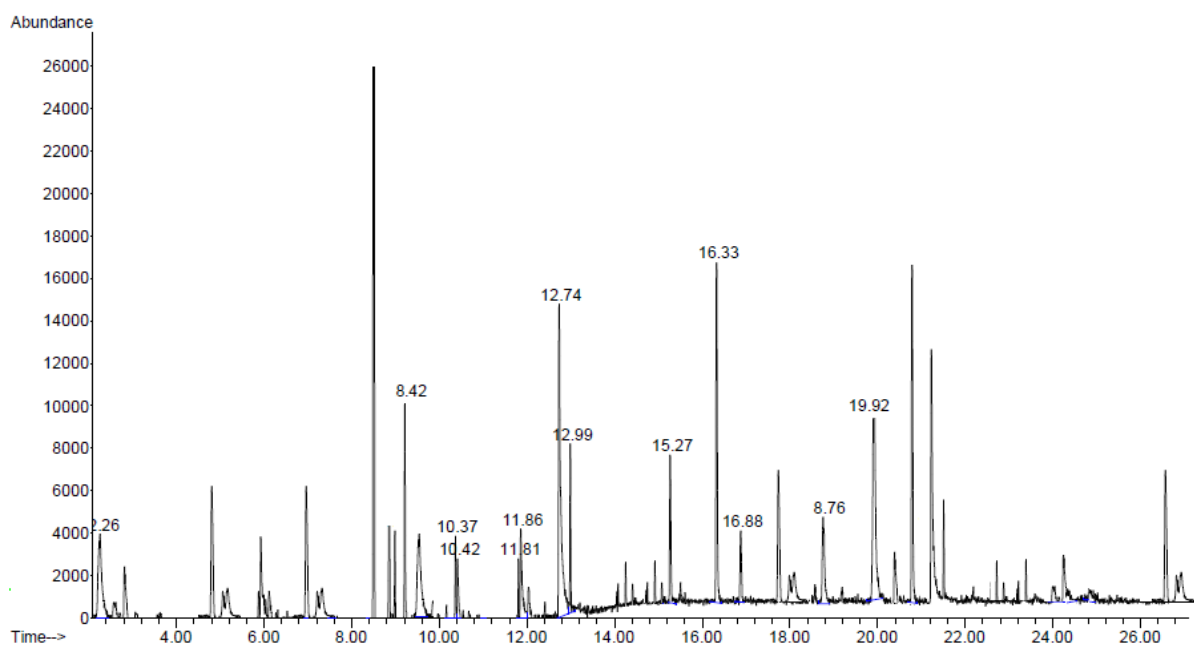


Рис. 3. Хроматограма водного екстракту жмиха винограду (*Vitis*)

Таблиця 3. Компонентний склад водного екстракту жмиха винограду (*Vitis*)

Назва сполуки	Час утримання RT (min)	Відсотковий вміст Percentage (%)
Антоціани		
Дельфінідин-3-О-глікозид	9,7	1,2
Ціанідин-3-О-глікозид	12,8	1,1
Петунідин-3-О-глікозид	13,2	1,5
Пеонідин-3-О-глікозид	15,6	0,7
Мальвідин-3-О-глікозид	16,8	1,2
Дельфінідин-3-О-(ацетил-глікозид)	18,2	1,4
Петунідин-3-О-(ацетил-глікозид)	22,3	1,5
Пеонідин-3-О-(ацетил-глікозид)	24,6	1,6
Мальвідин-3-О-(ацетил-глікозид)	25,8	1,3
Фенольні кислоти		
Галова кислота	5,9	5,1
Гідроксиметилфурфураль	7,7	4,7
3,4-дигідроксибензойна кислота	12,7	4,5
(2R,3R)-2-[(E)-3-(3,4- Дигідроксифеніл)про-2-енол]окси-3- гідроксибутандіонова кислота	13,8	2,3
4-Гідроксибензойна кислота	18,0	3,2
(2R,3R)-2-Гідрокси-3-(((E)-3-(4- гідроксифеніл)акроїл)окси)сукцинова кислота	20,8	4,1
3,4-діоксікорична кислота (кавова кислота)	23,4	2,2
2-гідрокси-3-[(2E)-3-(4-гідрокси-	24,3	4,2

3-метокси-4-гідроксифеніл)проп-2-еноїл]окси}бутандіонова кислота (Фертарова кислота)		
3-метокси-4-гідроксикорична кислота		2,3
4-гідрокси-3,5-діметоксибензойна кислота (Бузкова кислота)	25,7	3,6
(2E) -3- (4-гідроксифеніл) проп-2-еноєвая кислота (пара-кумарова кислота)	27,8	3,3
3,5-диметокси-4-гідроксикорична кислота (Синапінова кислота)	27,1	2,4
3-метокси-4-гідроксикорична кислота (Ферулова кислота)	27,5	1,8
Антоксантини та Стільбени		
Процианідин В1	13,7	2,3
Катехін	17,5	8,4
Процианідин В2	21,4	2,9
Епікатехін	25,4	7,8
Епікатехінгалат	41,9	4,2
Кверцетин-3-О-глюкозид	50,4	1,6
Кемпферол 3-О-глюкозид	55,6	2,9
Транс- Резвератрол	59,2	4,2
Кверцетин	66,2	3,6
Кемпферол	71	3,6

2.2 Дослідження окисно-відновлювальної характеристики рослинних екстрактів методом зняття циклічних вольтамперних кривих

Електрохімічним методом циклічної вольтамперометрії досліджена окисно-відновлювальна характеристика (відновлювальна здатність) рослинних екстрактів. Розчин екстракту, в який попередньо додавали ацетатний буфер для стабілізації рН та перхлорат натрію для підвищення електропровідності розчину, поміщали в трьохелектродну комірку та проводили анодну поляризацію від 0 до 1 В відносно хлорсрібного електрода порівняння.

На рис. 4 зображено циклічну криву отриману з екстракту чорної смородини.

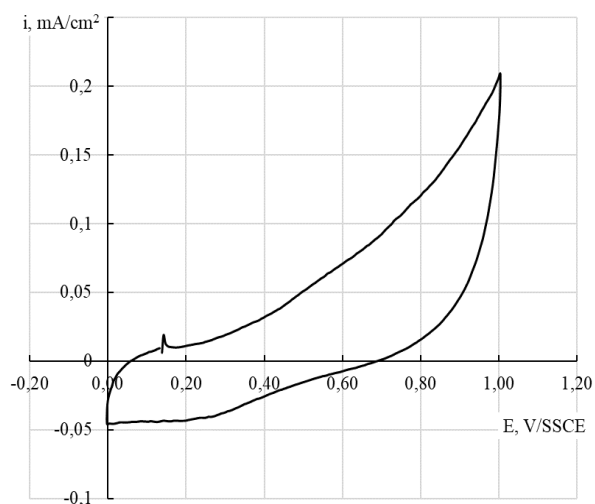


Рис. 4. Циклічна крива отримана з екстракту чорної смородини

На кривій відсутні чіткі піки, спостерігається стрімке підвищення анодного струму після потенціалу 0,3 В (відносно хлорсрібного електроду порівняння).

На кривій знятій з екстракту винограду (рис. 5) спостерігається ріст струму після потенціалу 0,35 (відносно хлорсрібного електроду). В області потенціалів від 0,5 до 0,8 В струм має стале значення. Надалі підвищення анодного струму спостерігається після 0,8 В.

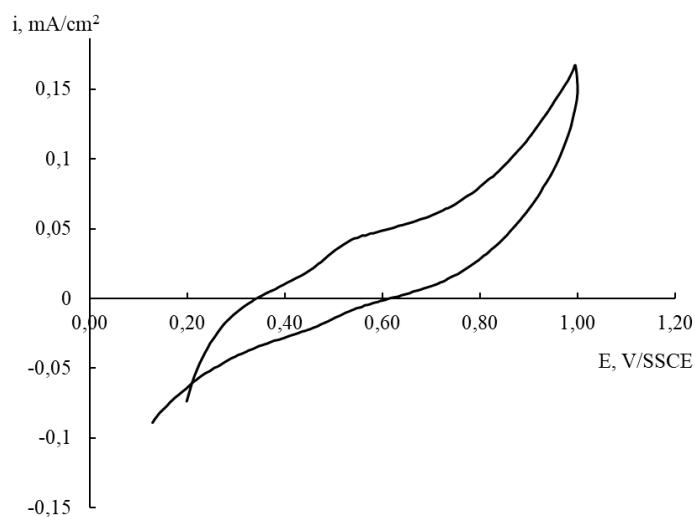


Рис. 5. Циклічна вольтамперна крива, знята з екстракту винограду

На кривій, знятій з екстракту абрикоса (рис. 6) спостерігається різке підвищення анодного струму після потенціалу 0,7 В.

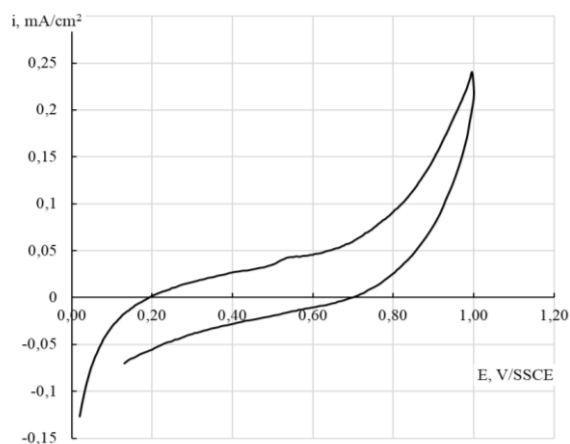


Рис. 6. Циклічна крива, знята з екстракту абрикосу

Аналіз літературних даних вказує, що у ході окисно-відновної реакції основні сполуки, що містяться у рослинних екстрактах можуть виступати в якості донора протонів або електронів. Яким шляхом буде йти процес, багато в чому залежить від компонентного складу екстракту, структури компонентів, природи їх вільнорадикальної частинки.

Узагальнюючи отримані результати можна зробити висновок, що всі розглянуті екстракти мають відновлювальну здатність і можуть слугувати потенційними «зеленими» відновниками для синтезу наночастинок. Відновлювальна здатність розглянутих екстрактів зменшується у напрямку екстракт жмиха винограду > екстракт жмиха смородини > екстракт жмиха абрикосу.

2.3 Зняття циклічних вольтамперних кривих на модельних речовинах

Визначивши склад рослинних екстрактів, було знято вольтамперні циклічні криві у розчинах чистих речовин, які переважають в розглянутих екстрактах. Так, у розчині галової кислоти (рис. 7) спостерігається різке підвищення густини анодного струму від 0.02 до 0.15 мА/см² в діапазоні потенціалів від 0,35 до 0,55 В (відносно хлорсрібного електроду).

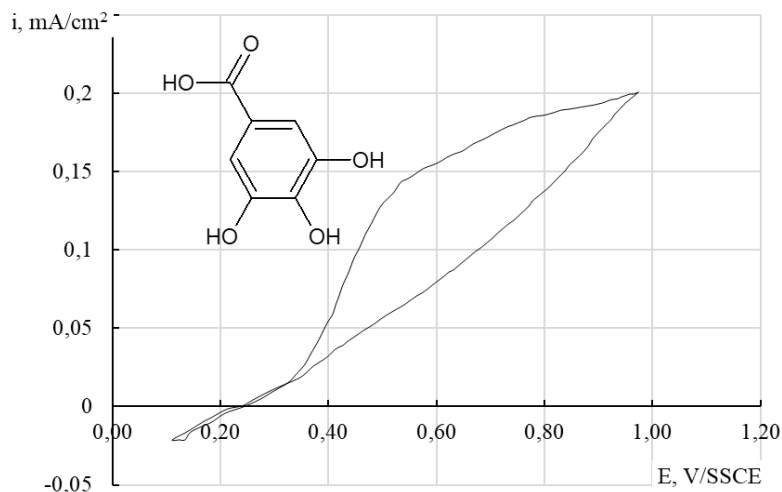


Рис. 7. Циклічна вольтамперна крива, знята в розчині галової кислоти (концентрація 0.0005 М, ацетатний буфер)

Аналіз отриманої циклічної вольтамперної кривої свідчить, що отримані результати узгоджуються з літературними даними, відповідно до яких у кислому розчині пік, що відповідає окисненню галової кислоти, спостерігається при потенціалі близько $E = + 0,58 \text{ В}$ ($\text{pH} = 3$). Варто зазначити, що в нейтральних та основних розчинах спостерігалися два піки окиснення, про які детально описано у літературних даних. Два піки окиснення відповідають двом етапам окиснення відповідно, як введено на схемі 3.1. Галова кислота спочатку зазнає реакції передачі електронів (за електронно-протонним механізмом) і утворює напівхіноновий радикал, який потім може бути додатково окиснений з утворенням кінцевого продукту - хінону.

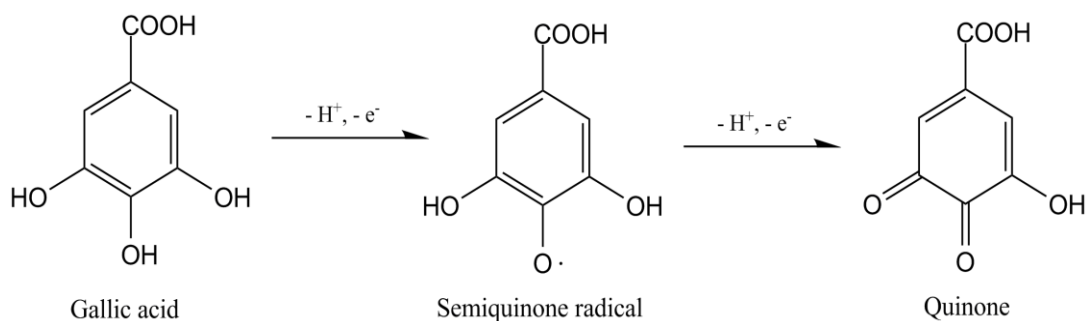


Схема 1. Реакція електрохімічного окиснення галової кислоти

Також у роботі досліджено представник монотерпенових фенолів, а саме тимол (2-ізопропіл-5-метилфенол).

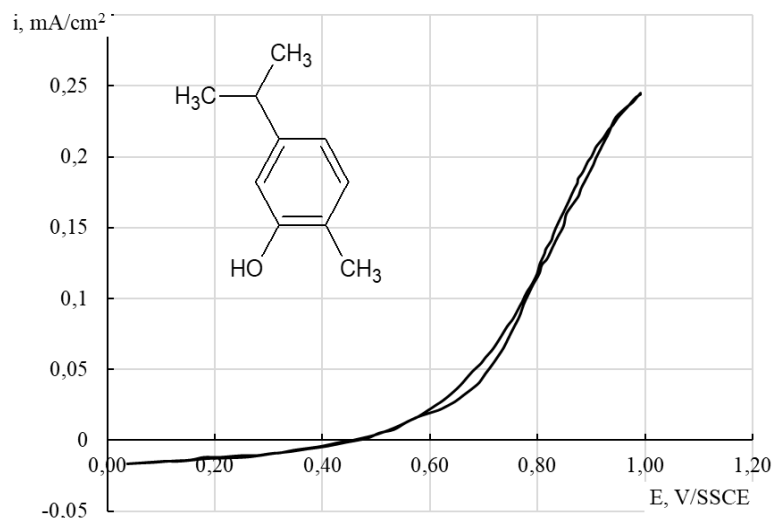


Рис. 8. Циклічна крива, знята в розчині тимолу (концентрація 0.0005 М, ацетатний буфер)

На циклічній кривій, отриманій з розчину тимолу, помітно різке підвищення анодного струму від 0.03 до 0.25 мА/см² при потенціалах від 0,6 до 1 В.

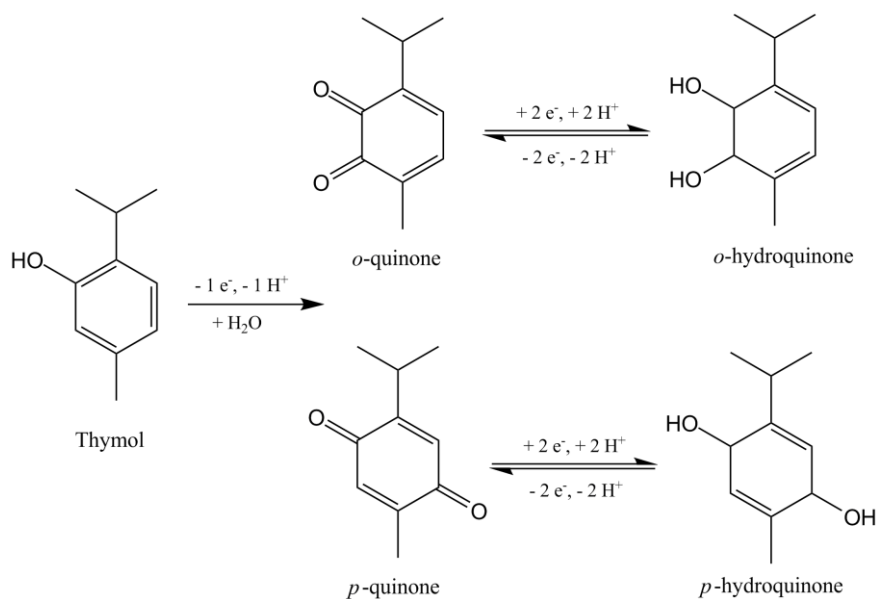


Схема 2. Електрохімічне окиснення тимолу.

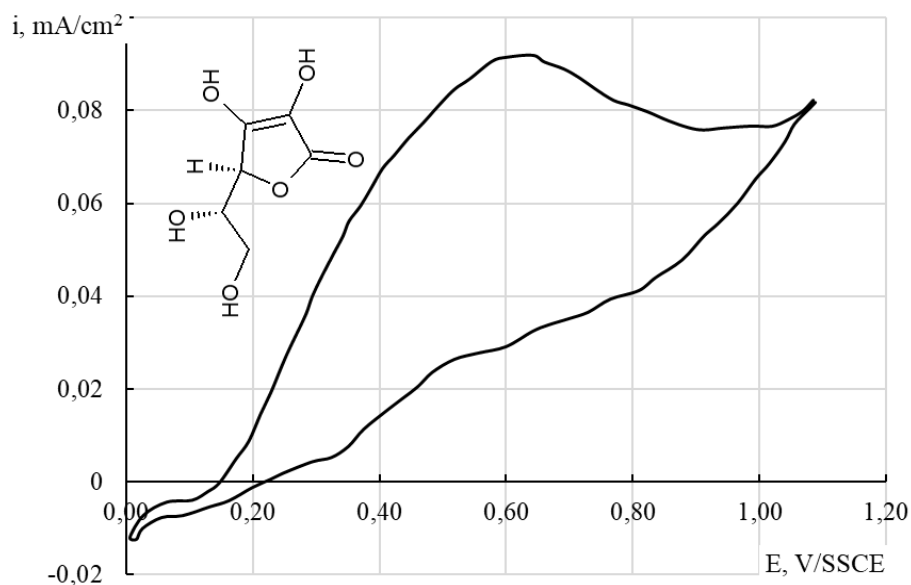


Рис. 9. Циклічна крива, знята в розчині аскорбінової кислоти (концентрація 0.0005 М, ацетатний буфер)

Також у роботі досліджено представник поліфенольних сполук, саме кавова кислота (3,4-діоксікорічна кислота) (Рис. 10).

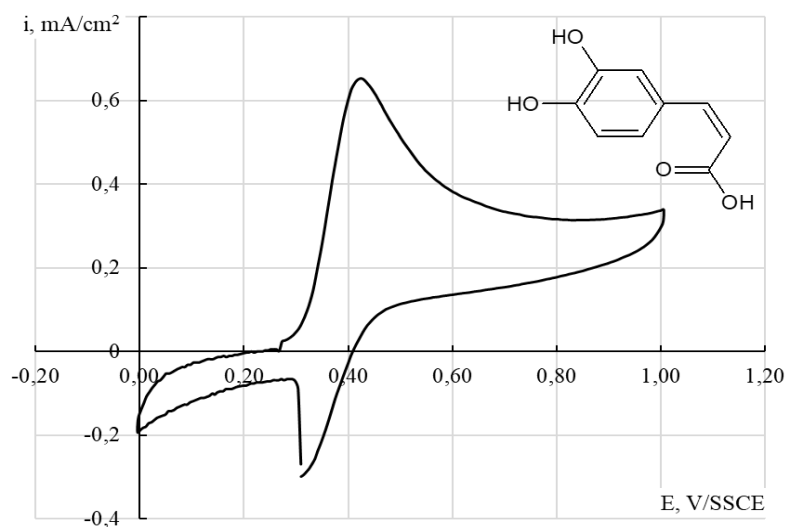


Рис. 10. Циклічна крива, знята в розчині кавової кислоти (концентрація 0.0005 М, ацетатний буфер)

Отримані результати свідчать, що на циклічних вольтамперограмах спостерігається чіткий пік окислення та пік відновлення, що можна пояснити окисленням похідних *o*-гідрокінону до похідних *o*-хінону, як показано на схемі 4.

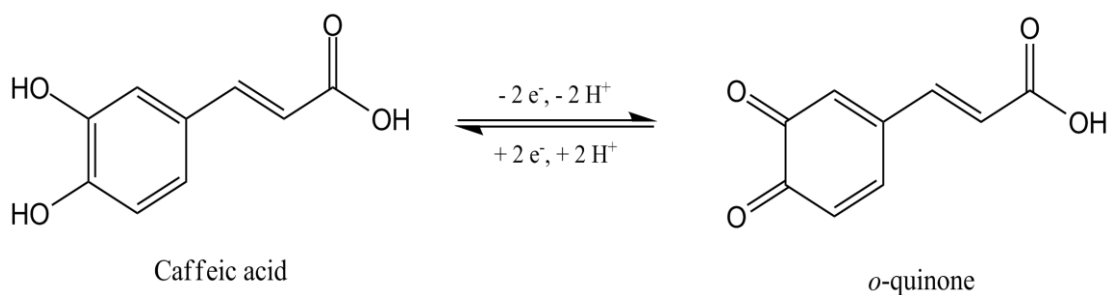


Схема 4. Електрохімічне окиснення кавової кислоти.

Аналіз літературних даних вказує, що потенціали як для окиснення, так і для відновлення кавової кислоти зменшувались із збільшенням рН електроліту, а нахил (плече) обох максимумів може зміщуватись на одиницю з кожною одиницею рН. Для розчину з рН = 3, потенціал окиснення дорівнює близько 59,2 мВ.

4. Висновки

Дослідження компонентного складу водних екстрактів жмихів винограду, смородини та абрикосу показало, що основними класами сполук, що в них домінують є поліфенольні сполуки, а саме флавоноїди та органічні кислоти: галова, хлорогенова, кавова, кумаринова, ферулова. У екстрактах жмиха винограду та смородини також в значній кількості присутні антоціанові сполуки.

Дослідження окисно-відновлювальної характеристики рослинних екстрактів методом зняття циклічних вольтамперних кривих, свідчить, що всі розглянуті екстракти мають високу відновлювальну здатність, та можуть бути використані для синтезу наночастинок. Відновлювальна здатність розглянутих екстрактів зменшується у напрямку екстракт жмиха винограду > екстракт жмиха смородини > екстракт жмиха абрикосу.

Досліджена окисно-відновлювальна характеристика модельних індивідуальних сполук (галова кислота, тимол, кавова кислота, аскорбінова

кислота), що превалюють у рослинних екстрактах та представлені реакція їх можливого електрохімічного окиснення.

Література

[1] M. M. Kholoud, E. Abou, A. Eftaiha, A. Al-Warthan, R. Ammar, Synthesis and applications of silver nanoparticles, *Arabian Journal of Chemistry*, 2010, Vol. 3, pp. 135 – 140.

[2] Mahendra, R. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials / R. Mahendra, A. Yadav, A. Gade, *Biotechnology Advances*, 2009, Vol. 27, –pp. 76 – 83.

[3] Mara mbio-Jones, C. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment / C. Mara mbio-Jones, E.M.V. Hoek, *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, Vol. 12, pp. 1531–1551.

[4] Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects / Yu. A. Krutyakov, A. A.Kudrinskiy, A. Yu. Olenin, G. V. Lisichkin, *Russ Chem Rev.* – 2008, Vol. 77, pp, 233–257.

[5] Genki, S. Tomohiro A. Nanomaterial synthesis using plasma generation in liquid, S. Genki, A. Tomohiro, *Journal of nanomaterials*, 2015, Vol. 16, pp. 1 – 21.

[6] Mariotti1, D. Microplasmas for nanomaterials synthesis / D. Mariotti1, R. M. Sankaran, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, Vol. 43, pp. 1-22.

[7] Richmonds, C. Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations, C. Richmonds, Mohan R. Sankaran, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, Vol. 93, pp. 385–388.

[8] Chen, Q. Rapid synthesis of water-soluble gold nanoparticles with control of size and assembly using gas–liquid interfacial discharge plasma , Q. Chen, T. Kaneko, R. Hatakeyama *Chemical Physics Letters*, 2012, Vol. 521, pp. 113 – 117.

[9] Platinum nanoparticles prepared by a plasma-chemical reduction method / Il. Gyo Koo, M. Seok Lee, J.H. Shim, J.H. Ahn, Lee. W. M., *J. Mater. Chem.*, 2005, Vol. 15. – pp. 4125 – 4128.

[10] Kear, B. H. Chemical processing and applications for nanostructured materials / B. H. Kear, P. R. Strutt, *NanoStructured Materials*, 1995, Vol. 6, № 1-4. P. 227 – 236.

[11] Saha, S. Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction [Text] / S. Saha, A. Pal, S. Kundu, S. Basu, T. Pal, *Langmuir*, 2009, Vol. 26, pp. 2885 – 2893.

[12] Mariotti, D. Microplasmas for nanomaterials synthesis [Text] / D. Mariotti, R. M. Sankaran, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, № 43 (32), Article ID 323001.

[13] Xie, Y.-B. Stability of ionic liquids under the influence of glow discharge plasmas, Y.-B. Xie, C.-J. Liu, *Plasma Processes and Polymers*, 2008, № 5 (3), pp. 239–245.

[14] Chang, F.-C. Microplasma-assisted growth of colloidal Ag nanoparticles for point of-use surface-enhanced Raman scattering application, F.-C. Chang, C. Richmonds, R. M. Sankaran, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2008, № 28 (4). Article L5.

[15] Tokushige, M. Plasma-induced cathodic discharge electrolysis to form various metal/alloy nanoparticles, M. Tokushige, T. Nishikiori, Y. Ito, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, -№46 (6), – pp. 619 – 626.

[16] Huang, X. Z. Plasmonic Ag nanoparticles via environment-benign atmospheric microplasma electrochemistry, X. Z. Huang, X. X. Zhong, Y. Lu et al., *Nanotechnology*. 2013, № 24 (9), Article ID 095604.

[17] Murphy, M. Current development of silver nanoparticle preparation, investigation, and application in the field of medicine, M. Murphy, K. Ting, X. Zhang, C. Soo, Z. Zheng, *Journal of Nanomaterials*, 2015, № 2015, Article ID 696918, 12 p.

[18] Pootawang, P. Rapid synthesis of Ag nanoparticles-embedded mesoporous silica via solution plasma and its catalysis for 4-nitrophenol reduction, P. Pootawang, S. Y. Lee, *Materials Letters*, 2012, № 80, pp. 1 – 4.

[19] Pootawang, P. Ag nanoparticle incorporation in mesoporous silica synthesized by solution plasma and their catalysis for oleic acid hydrogenation, P. Pootawang, N. Saito, and O. Takai, *Materials Letters*, 2011, № 65 (6), pp. 1037 – 1040.

[20] Metal Nanoparticle Photocatalysts: Synthesis, Characterization, and Application, Han P., Martens W., Waclawik E. R., Sarina S., Zhu H., *Part. Part. Syst. Charact*, 2018, Vol. 35, № 13. pp. 1 – 16.

[21] M. I. Skiba, A. A. Pivovarov, A. K. Makarova, and V. I. Vorobyova, Plasma-chemical synthesis of silver nanoparticles in the presence of citrate, *Chemistry Journal of Moldova*, vol. 13, no. 1, pp. 7–14, 2018.

[22] Skiba, O. A. Pivovarov, M. I. A. K. Makarova, V. I. Vorobyova, and O. O. Pasenko, Plasma-chemical obtaining of silver nanoparticles in the presence of sodium alginate, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, vol. 6, no. 115, pp. 82–88, 2017.

[23] M. Skiba, V. Vorobyova, A. Pivovarov, A. Shakun, E. Gnatko, and I. Trus, “Green” synthesis of nanoparticles of precious metals: antimicrobial and catalytic properties, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 5, no. 6 (95), pp. 51–58, 2018

[24] M. Skiba and V. Vorobyova, Green synthesis of silver nanoparticles using grape pomace extract prepared by plasma-chemical assisted extraction method, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 671, no. 1, pp. 142–151, 2018.