



UDC 664.764 : 664.8.022.1 : 613.2

SUBCRITICAL EXTRACTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM WHEAT BRAN

Valerii A. Sukmanov*, Anatoliy M. Shostya, Svetlana O. Usenko, Larysa M. Kuzmenko, Olha V. Barabolia

*Poltava State Agrarian University, Poltava, str. Skovorody, 1/3, Poltava, 36003, Ukraine**Received 30 January 2025; accepted 14 March 2024; available online 15 April 2025*

Abstract

Wheat bran (WB) is the main by-product in the grain processing industry and contains a large number of biologically active substances, which, unfortunately, are not used in the food industry today. The work is devoted to the study of the process of subcritical water extraction of WB. The aim of the study is to determine and scientifically substantiate the rational values of the parameters of subcritical extraction of biologically active substances from wheat bran: sugars, protein, phenols, and antioxidant properties. Methods. Liquid extracts were obtained on a laboratory installation based on a high-pressure reactor when varying the parameters in the following ranges: temperature – 140–180 °C; time – 3–18 min; fraction size – 0.25±0.05; 0.50±0.08 and 0.75±0.1 mm, hydraulic modulus – 1 : 10, 1 : 15, 1 : 20, 1 : 25 and pressure 5 MPa. Results. Empirical dependences of a number of indicators of subcritical wheat bran extracts on the parameters of the extraction process were experimentally obtained and their optimal values were determined: temperature, duration, hydraulic modulus, raw material fraction size and pressure. The influence of the extraction process parameters on the studied target substances was investigated; the values of the parameters were established (hydraulic modulus 1 : 20, PV fraction size 0.5 mm, pressure 5 MPa, temperature - 170 °C, extraction duration 12.0–14.9 min. depending on the target substance), at which the maximum values of the indicated indicators are achieved: sugar content – 317.9 mg/g CP; protein – 184.2 mg/g CP; total polyphenol content – 31.2 mg/g of CP and radical scavenging activity – 0.162 mmol/g of CP. Conclusions. The results obtained can be used to improve the technology for obtaining biologically active substances from PV using the subcritical water extraction method for further use in the food industry.

Keywords: wheat bran; subcritical extraction; subcritical water; biologically active substances; extract; antioxidant properties.

СУБКРИТИЧНА ЕКСТРАКЦІЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН З ПШЕНИЧНИХ ВИСІВОК

Валерій А. Сукманов, Анатолій М. Шостя, Світлана О. Усенко, Лариса М. Кузьменко,

Ольга В. Бараболя

Полтавський державний аграрний університет, м. Полтава, вул. Сковороди, 1/3, Полтава, 36003, Україна

Анотація

Пшеничні висівки (ПВ) є основним побічним продуктом у зернопереробній промисловості та містить велику кількість біологічно активних речовин, які, на жаль, на сьогодні не використовують у харчовій промисловості. Робота присвячена дослідженню процесу екстрагування субкритичною водою ПВ. Метою дослідження є визначення та наукове обґрунтування раціональних значень параметрів субкритичного екстрагування біологічно активних речовин з пшеничних висівок: цукрів, білку, фенолів та антиоксидантних властивостей. Методи. Рідкі екстракти отримано на лабораторній установці на базі реактора високого тиску з варіюванням параметрів у наступних діапазонах: температура – 140–180 °C; час – 3–18 хв; розмір фракції – 0.25±0.05; 0.50±0.08 та 0.75±0.1 мм, гідромодуль – 1 : 10, 1 : 15, 1 : 20, 1 : 25 та тиск 5 МПа. Результати. Експериментально отримано емпіричні залежності ряду показників субкритичних екстрактів пшеничних висівок від параметрів процесу екстрагування та визначено їх оптимальні значення: температура, тривалість, гідромодуль, розмір фракції сировини та тиск. Визначено вплив параметрів процесу екстрагування на досліджувані цільові речовини; встановлені значення параметрів (гідромодуль 1 : 20, розмір фракції ПВ 0.5 мм, тиск 5 МПа, температура – 170 °C, тривалість екстрагування 12.0–14.9 хв. залежно від цільової речовини), за яких досягаються максимальні значення зазначених показників: вміст цукрів – 317.9 мг/г СР; білку – 184.2 мг/г СР; загальний вміст поліфенолів – 31.2 мг/г СР та активність поглинання радикалів 0.162 ммоль/г СР. Висновки. Отримані результати можуть бути використані в ході удосконалення технології виділення біологічно активних речовин з ПВ із застосуванням методу субкритичного водного екстрагування для подальшого використання в харчовій промисловості.

Ключові слова: пшеничні висівки; субкритична екстракція; субкритична вода; біологічно активні речовини; екстракт; антиоксидантні властивості.

*Corresponding author: e-mail: Sukmanovvaleri@gmail.com

© 2025 Oles Honchar Dnipro National University; doi: 10.15421/jchemtech.v33i1.321987

Вступ

Зернові культури є основною світовою культурою з площею посіву понад 73 % від загальної світової площі збирання [1]

Переробка зерна злаків є ключовим аспектом харчового виробничого ланцюга, що включає такий складний процес як сухий помел, у ході якого зовнішні волокнисті матеріали та зародок відокремлюються, в результаті чого утворюються побічні продукти ендосперму зерна, що містять високу концентрацію біоактивних сполук [2].

Під час переробки зерна одночасно утворюються побічні продукти з різними фізичними станами та хімічним складом [6]. У всьому світі приблизно 12.9 % загальних харчових відходів утворюється під час переробки зернових [5], Європа та Північна Америка стверджують, що загальна втрата харчового ланцюга зернових становить від 10 до 12 %, тим часом в Азії зафіксовано відсоток до 18 % [8]. Тільки в Європі загальна кількість відходів зернових становить приблизно 40,000–45,000 тонн/рік [8].

Основною метою помелу зернових є виробництво борошна, але генеруються різні побічні продукти, такі як висівки, лушпиння, зародки, лушпиння, клітковина, білок і дроблене зерно [6]. Зернові висівки та фракції зародків, також названі «темною матерією харчування», багаті вітамінами, мінералами, харчовими волокнами та тисячами фітохімічних речовин [9].

Пшеничні висівки (ПВ) є основним побічним продуктом, який утворюється в процесі помелу зерна, і зазвичай стосується зовнішніх шарів зерна. Його склад дуже різноманітний і залежить від таких факторів, як тип зерна, розмір ядра, форма, зрілість, розмір зародка, товщина околоплодника, тривалість і стан зберігання зерна, кондиціонування зерна перед помелом, процес помелу та обладнання, що використовується під час помелу [3]. Відсоток висівок, отриманих після помелу пшениці, становить близько 15 %, в той час як вихід побічних продуктів помелу ячменю оцінюється приблизно в 30–40 % [3]. Що стосується пшениці, враховуючи щорічне виробництво та переробка понад 650 мільйонів тонн, відповідна кількість ПВ була приблизно 150 мільйонів тонн на рік [10].

ПВ є багатим джерелом переважно вуглеводів, у кількості понад 57 % (з яких крохмаль, геміцелюлоза та целюлоза є

основними представниками), білка в діапазоні від 13 до 18 %, ліпідів: 3–4 %, 3–8 % золи [10], харчові волокна разом із різноманітним набором біологічно активних сполук, включаючи алкілрезорцин, ферулової кислоти, β -глюкану (від 22 до 27 г/100 г сухої маси) і арабіноксилану (від 22.4 до 29.80 г/100 г сухої маси) [7]. ПВ та вівсяні висівки містять велику кількість фенольних кислот, 4527 та 4190 мкг/г відповідно [1]. Зародки пшениці мають ліпідний склад у діапазоні 10–15 г/100 г сухої ваги, кількість білка — від 26 до 35 мг/100 г сухої ваги, клітковини — від 15 до 45 г/100 г сухої ваги, а також біоактивні речовини. такі сполуки, як тіамін, рибофлавін, токофероли, а також фітостероли та каротиноїди [7].

Зернопереробна промисловість активно шукає альтернативні методи зменшення утворення побічних продуктів і відходів. Покладається певна міра зусиль, щоб дослідити інноваційні рішення та застосування для валоризації цих побічних продуктів. Це передбачає їх повторну обробку для вилучення цінних сполук або хімічну, мікробіологічну та ферментативну конверсію [11] разом із повторним використанням у різних процесах виробництва харчових продуктів.

На жаль, ця недорога сировина широко використовується як корм для тварин через її нерозчинність і погані функціональні та органолептичні властивості для споживання людиною [12]. Проте високий вміст полісахаридів і фенольних кислот у ПВ заслуговує на їх потенційну модернізацію для більш прибуткових застосувань у біомедичному та харчовому секторах.

ПВ привертають все більшу увагу як багате джерело біологічно активних речовин (БАР) та антиоксидантів. Останнім часом були розроблені різні фізичні, хімічні та біохімічні методи для вилучення біологічно активних речовин, в тому числі і харчових волокон, з ПВ [13; 14]: ферментативний [14], екструзія, ультратонкий помел і бродіння *in vitro*. Кожен з методів має свої унікальні переваги та недоліки щодо складності процесу, витрат часу та матеріалів, безпеки харчових продуктів і впливу на навколишнє середовище. Наприклад, ферментативні методи часто пов'язані з високою вартістю ферментів, тривалим часом реакції (> 24 год) і низькою ефективністю процесу [15].

Тому розробка нових, екологічно чистих і високоефективних процесів для вилучення з ПВ біологічно активних речовин є актуальним питанням в галузі харчової промисловості.

Серед існуючих традиційних та інноваційних методів вилучення БАР з ПВ заслуговує на увагу метод екстрагування у субкритичному середовищі, в якому в якості екстрагента використовують субкритичну воду [16].

Субкритична вода (СКВ) – це вода в рідкому стані під тиском в температурному діапазоні 100 °C – 374 °C. СКВ залишається стійкою до критичної температури через прикладений зовнішній тиск, який піднімає точку кипіння під час нагрівання рідини в закритій посудині, де рідка вода знаходиться в рівновазі з парою. Вода має унікальні хімічні та фізичні властивості такі [16–18]. За кімнатної температури навколишнього середовища, вода є полярною рідиною, яка дисоціює на іон гідроксонію (H_3O^+) і гідроксид-іона (OH^-); константа дисоціації (K_d) становить близько 1.0×10^{-14} за 25 °C. Крім того, вода має надзвичайно високу відносну статичну діелектричну проникність ϵ_r , - до 80.

Високий дипольний момент води (1.85 D) можна пояснити високою електронегативністю кисню в порівнянні з воднем та меншим кутом між зв'язками O-H (104.5°) в порівнянні з типовим тетраедричним кутом 109°. Вода має високу здатність до утворення водневих зв'язків, що призводить до дуже високої питомої теплоємності ($C_{p,m} = 75.3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ізобарна молярна, за 25 °C) і високої теплоти пароутворення (H_v 40.7 кДж/моль за 100 °C) [16–18].

Найважливішим фізико-хімічним параметром, який визначає можливості води як розчинника для екстракції БАР, є відносна діелектрична проникність. Залежність діелектричної проникності від температури – це унікальна властивість води. Вода за кімнатної температури – дуже полярний розчинник. Для утворення дипольного моменту потрібна не тільки полярність зв'язків, а й відповідне їх розташування в просторі. Значення діелектричної проникності ϵ може бути зменшено, наприклад, до 27, коли вода нагрівається до 250 °C за умови підтримування її в рідкому стані відповідним тиском.

Інша важлива характеристика води - величина іонного добутку – добуток концентрацій іонів водню H^+ та іонів

гідроксиду OH^- в воді або в водних розчинах) $K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$ є параметром, який використовують для опису дисоціації води в широкому температурному діапазоні від 100 до 374 °C. На додаток до діелектричних властивостей і густини, процес самоіонізація води, при якому вода іонізується до іонів гідронію та гідроксидних іонів, також залежить від температури. Константа дисоціації води збільшується двома блоками від 1.0×10^{-14} за 25 °C до 1.2×10^{-12} за 350 °C, з максимальним значенням 4.9×10^{-12} за 250 °C. Це означає, що pH змінюється від 7.0 до 5.5, а іонна сила гідроксонію і гідроксид-іонів значно вища за 250 °C, ніж за кімнатної температури [16–18].

Коефіцієнт дифузії сполук, що екстрагуються в рідину, залежить від в'язкості. Очевидно, що коефіцієнт дифузії зростає з підвищенням температури і зменшенням в'язкості. Значення коефіцієнта самодифузії збільшується в 10 разів за збільшення температури від 25 до 200 °C.

Поверхневий натяг води в контакт з повітрям зменшується за збільшення її температури. Порівняння поверхневого натягу за 25 і 200 °C показує, що його значення зменшується практично на 50 %. Зменшення поверхневого натягу під час субкритичного екстрагування приводить до кращого змочування зразка за рахунок збільшення площі контакту між екстрагентом і структурою речовини, що, в свою чергу, приводить до повнішої екстракції [16–18].

Слід зазначити, що використання СКВ замість органічних розчинників підвищує екологічну безпеку виробництв, а також ступінь чистоти одержуваних продуктів, враховуючи відсутність у них слідів токсичних органічних розчинників і наявних у них домішок; проявляє хімічну інертність до вилучених речовин [19].

Важливою обставиною є той факт, що субкритичне екстрагування може бути поєднане з іншими технологіями, наприклад, поєднання субкритичного екстрагування з використанням ультразвуку, екстрагування СКВ (160 °C, pH 7 протягом 10 хвилин) та ферментативного зшивання є багатообіцяючим «зеленим» підходом для отримання гідрогелів із трав'янистих геміцелюлоз [20].

Комбіноване використання технології субкритичного екстрагування привело до розробки каскадного процесу послідовного

відновлення білків і ферулоїльованого арабіноксилану з пшеничних висівок, який включає стадію виділення білка, ферментативне видалення крохмалю та субкритичну водну екстракцію (160 °C і 180 °C). Довший час екстрагування підвищив чистоту цільових ферулоїльованих арабіноксиланів, а більш високі температури привели до швидшої екстракції за рахунок значного зменшення молярної маси [21].

Переважаюча частка досліджень з вилучення БАР з ПВ спрямована на екстрагування таких складових, як арабіноксилан [22; 23], ферулова кислота та ферулоїльовані арабіноксилоолігосахариди [24], глюкани на інші [20], які мають перспективи використання у фармацевтичній промисловості, але, на жаль, кількість досліджень, спрямованих на вивчення антиоксидантної активності таких складових ПВ як цукри, білки, поліфеноли, які є сировиною у харчовій промисловості, обмежена. Крім того, використання технологій субкритичного екстрагування для вилучення БАР з рослинної та вторинної сировини агропромислового комплексу в Україні ще не

достатньо поширене, що теж посилює актуальність даних досліджень

Метою даного дослідження було визначення та наукове обґрунтування раціональних значень параметрів субкритичного екстрагування (температура, час, гідромодуль, розмір фракції сировини та тиск) БАР з ПВ: цукрів, білку, фенолів, та їх антиоксидантних властивостей (активність поглинання радикалів).

Експериментальна частина

Використана сировина. У дослідженні були використані ПВ, отримані від ТОВ «ДиканькаМлин», що виробляються згідно з ДСТУ 3016-95 «Висівки кормові пшеничні та житні. Технічні умови».

Використане обладнання. Екстрагування цільових речовин проводили в реакторі високого тиску РВД-02-500 («Uoslab» НВП Укроргсинтез, Україна) з об'ємом робочої камери 500 мл. У НДЛ «Субкритичні технології у харчових виробництвах» ПДАУ для створення необхідних температурних режимів та ротаційного перемішування реагентів у робочій камері використовували магнітну мішалку з підігрівом платформи РІВА -04.3 («Uoslab» НВП Укроргсинтез, Україна) (рис. 1).

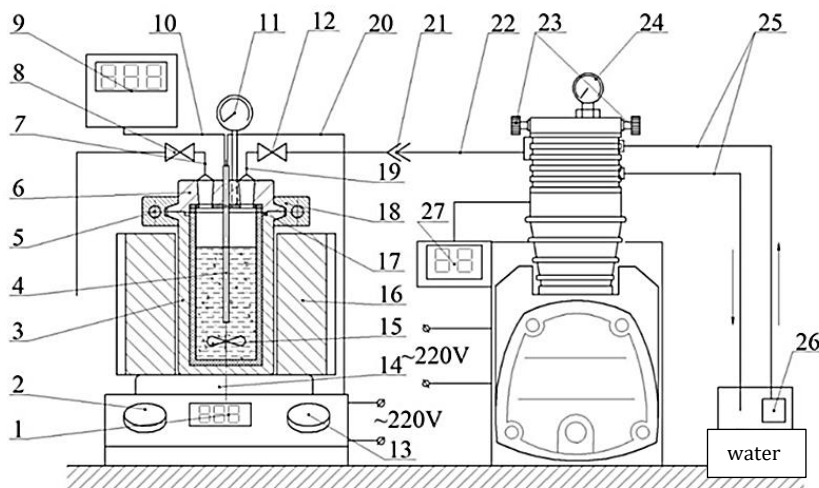


Fig. 1. Schematic representation of the experimental installation, based on high pressure reactor «РВД-2-500»

Рис. 1. Схематичне зображення експериментальної установки на базі реактора високого тиску «РВД-2-500»

1 – дисплей магнітної мішалки; 2 – регулятор температури; 3 – стакан реактора; 4 – термopари; 5 – гвинти; 6 – кришки стакану реактора; 7 – спускний канал; 8 – вентиль спускного каналу; 9 – додатковий датчик температур; 10 – провід додаткового датчика температури; 11 – манометр реактора; 12 – вентиль впускного каналу; 13 – регулятор магнітної мішалки; 14 – регулятор підігріву магнітної мішалки; 15 – елементи магнітної мішалки; 16 – термоблок; 17 – прокладки фторопластові; 18 – хомут; 19 – впускний канал; 20 – провід основного датчика температури; 21 – з'єднання високого тиску; 22 – шланги високого тиску; 23 – спускні гвинти компресора; 24 – манометр компресора; 25 – водопровід охолодження; 26 – насос системи охолодження компресора; 27 – датчик температури компресора.

Методика екстрагування. Екстрагування проводили в статичному режимі закритого об'єму робочої камери реактора. Підготовлені для екстрагування наважки ПВ заливали

гарячою дистильованою водою ($\approx 95^{\circ}\text{C}$) у лабораторній тарі, перемішували до рівномірного змочування частинок і відразу встановлювали до камери реактору.

Екстрагування проводили за сталого надлишкового тиску (5 ± 1 МПа) та постійного перемішування магнітною мішалкою (700 хв⁻¹). Вміст реактору нагрівали термоблоком до цільового значення температури T і після витримки протягом заданого часу t , вимикали. Суміш у реакторі охолоджували на крижаній бані до $\approx 95^\circ\text{C}$, після чого її вилучали й відділяли рідкий екстракт від твердого залишку методом вакуумної фільтрації. Відділений рідкий екстракт природнім чином охолоджувався до кімнатної температури.

Екстракт очищали через мембранний фільтр 0.25 мкм (Dismic-25CS, Advantech Toyo, Токіо, Японія). Висівки екстракти зберігали в холодильнику за 4°C до аналізу. Кількості та властивості речовин, видалених фільтрацією та центрифугуванням, не вимірювали, оскільки вони не використовувалися для практичних процесів.

Отримані екстракти випарювали на роторному випарнику за 40°C та у подальшому висушували до вмісту вологи $4 \pm 0.5\%$, пакували у герметичні поліетиленові пакети та зберігали за температури $4 \pm 0.5^\circ\text{C}$ для подальшого використання у дослідженнях.

Методика визначення вмісту сухих речовин. Вміст сухих речовин (СР) визначали з урахуванням ДСТУ 4855:2007 «Продукція безалкогольної промисловості. Методи визначення сухих речовин». До попередньо зваженого (m_1) плоскодонного бюкса діаметром 50 мм і заввишки близько 30 мм поміщали наважку 2.00 г рідкого екстракту, після чого бюкс із зразком зважували (m_2). Зразок випарювали до сухого стану на водяній бані й висушували за температури $100\text{--}105^\circ\text{C}$ протягом 3 год у сушильній шафі. Зразок охолоджували в ексикаторі над оксидом фосфору або безводним силікагелем і зважували (m_3). Вміст (вихід) сухих речовин C_{CP} зразка рідкого екстракту визначали за формулою:

$$C_{\text{CP}} = (m_3 - m_1) / (m_2 - m_1) \cdot 100, \% \quad (1)$$

Методика визначення вмісту цукрів. Визначення масової частки цукрів проводили спектрофотометричним методом з використанням глюкози як стандарту [25].

Методика визначення вмісту білку. Вміст білку в екстракті визначали тестом Лоурі-Фоліна з використанням бичачої сироватки

альбуміну як стандарту. Даний метод заснований на перебігу біуретової реакції (на пептидні зв'язки) та реакції Фоліна (на залишки тирозину і триптофану).

Методика визначення загального вмісту фенолів. Загальний фенольний вміст фенолів у екстракті оцінювали за допомогою реактиву Фоліна-Чокальтеу. Галову кислоту використовували як стандарт, а результати розраховували як еквівалент галової кислоти (мг галової кислоти/г висівок) [26].

Методика визначення активності поглинання радикалів.

Активність поглинання радикалів DPPH оцінювали за наступним методом [28]. Аліквоту 0.2 мл 0.5 ммоль/л DPPH в етанолі додавали до 0.8 мл розведеного екстракту або аскорбінової кислоти (АК) як стандарт. Потім суміш поміщали в темряву на 20 хв за кімнатної температури. Залишок радикала визначали спектрофотометром Shimadzu UV-1200 (Японія) за 516 нм. Активність поглинання радикалів розведеним екстрактом або розчином АК визначали як кількість екстракту, необхідну для зменшення початкову концентрацію DPPH на 50 % і розраховували за наступною формулою:

$$\text{Активність поглинання радикалів} = (A - B + C) / A \times 100 (\%) \quad (2)$$

де A – початкова величина поглинання контрольного зразка, B – величина поглинання суміші розведеного екстракту або розчину АК і розчину DPPH за 20 хв, C – величина поглинання розведеного екстракту без розчину DPPH.

Для кожного зразку екстракту всі типи аналізів виконували в трьох повторях, і як результат аналізу приймали середнє арифметичне значення отриманих величин показника. Статистичну оцінку отриманих результатів виконували із довірчим інтервалом $p = 0.95$. Оцінку відтворюваності повторних дослідів виконували перевіркою однорідності дисперсій за G -критерієм Кохрена. Придатність дослідних даних у паралельних дослідях перевіряли за відповідністю відхилень результатів нормальному розподілу за t -критерієм Стьюдента.

Етапи проведення експериментальних досліджень представлено на рис. 2.



Fig. 2. Stages of conducting experimental research

Рис. 2. Етапи проведення експериментальних досліджень

Результати та їх обговорення

Відомо, що для параметрів субкритичного екстрагування вклад факторів, які впливають на ефективність цього процесу, розташовується у наступній послідовності: температура екстрагування > тривалість екстрагування > гідромодуль > розмір фракції сировини > тиск у робочий камері.

Функції, які виконує тиск у даному процесі, – це підтримування води у рідкому стані та руйнування матриці сировини, з якої екстрагуються цільові речовини. Враховуючи низку попередніх досліджень [16–18] було обрано значення тиску 5 МПа.

Одним з параметрів, який дає уявлення про ефективність процесу субкритичного

екстрагування, є загальний вихід сухих речовин, який було використано для визначення раціональних значень параметрів «розмір фракції» та «гідромодуль».

Аналіз апріорної інформації щодо діапазону варіювання даних параметрів, отриманих як авторами особисто [16–18], так і іншими дослідниками [22–26], дозволив прийняти рішення про використання ПВ з фракціями 0.25 ± 0.05 ; 0.50 ± 0.08 та 0.75 ± 0.1 мм. Співвідношення сухої сировини до реагенту (дистильована вода) було прийнято на рівні 1 : 10, 1 : 15, 1 : 20, 1 : 25.

Результати досліджень впливу розміру фракції сировини та гідромодуля на вихід сухих речовин наведені на рис. 3.

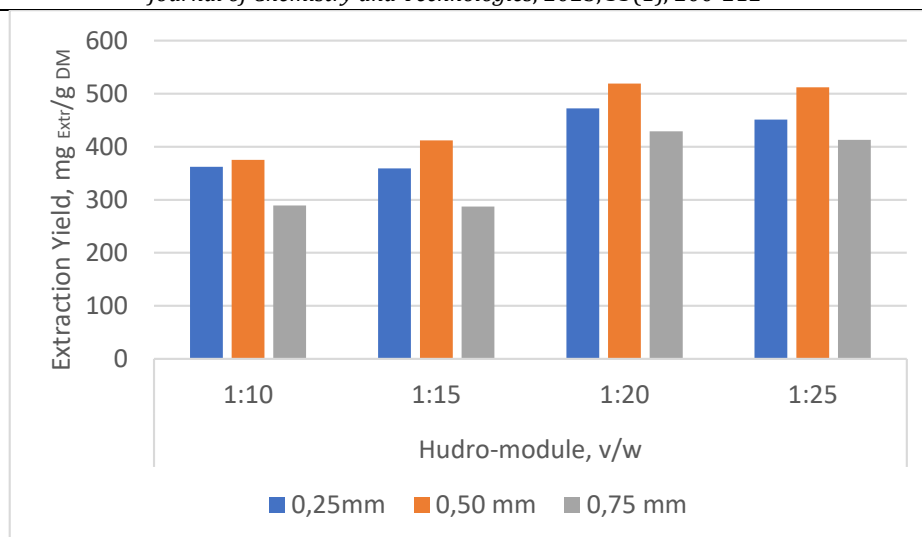


Fig. 3. Influence of fraction size and hydro-module on the yield of dry matter
Рис. 3. Вплив розміру фракції сировини та гідромодуля на вихід сухих речовин

Вихід сухих речовин зростає за збільшення гідромодуля з 1:10 до 1:20, але подальше його збільшення до 1:25 призвело до несуттєвого зменшення виходу сухих речовин. Даний факт може бути пояснений тим, що за даних параметрів процесу екстрагування практично сформувалася рівновага між вмістом сухих речовин у матриці сировини та екстрагенту і подальше підвищення значення гідромодулю є неефективним.

Максимальний вихід сухих речовин мав місце за розміру фракції сировини 0.50 ± 0.08 мм. Для фракції 0.25 ± 0.05 вихід сухих речовин зменшувався незалежно від гідромодуля екстрагента, що може бути пояснено «замулюванням» матриці сировини для даної фракції, яке призводить до пригнічення процесу масообміну, що уповільнює вихід сухих речовин у екстрагент. Під час екстрагування сировини з розміром фракції 0.75 ± 0.1 на масообмін процесу починає впливати розмір фракції, а саме шлях, який потрібно подолати речовині, що вилучається з матриці, що теж призводить до зменшення виходу сухих речовин.

Отримані результати можуть бути пояснені складною будовою матриці використаної сировини та різною швидкістю екстрагування окремих біосполук в процесі їх взаємодії з водою в субкритичному стані, в якому знижується в'язкість та зростає коефіцієнт дифузії води разом зі збереженням її високої розчинюючої здатності [28]. Зниження діелектричної константи та полярності приводять до більшої розчинності неполярних речовин, збільшення масопередачі та

посилення властивостей води як розчинника [29].

Концентрація розчинника також має значний вплив на оптимальну температуру екстракції [30]. Екстракцію можна проводити за нижчих температур та низькій концентрації розчинника, і навпаки, висока концентрація розчинника призводить до підвищення оптимальної температури вилучення цільових речовин.

Рівень pH екстракційного середовища також відіграє певну роль у визначенні ефективності екстрагування. За відносно низьких температур ($50-60^\circ\text{C}$), pH відіграє значну роль у термічній стабільності антоціану, але за температур вище 70°C значення pH не мало значного ефекту. Рівень pH під час екстракції не впливав на стабільність антоціанів, коли концентрація кисню під час обробки була незначною [31].

Таким чином, у подальших дослідженнях нами були використані сухі ПВ з розміром фракції 0.50 ± 0.08 мм та вмістом екстрагенту – дистильованої води, – що забезпечував гідромодуль розчину – 1 : 20.

З двох параметрів (температура та тривалість екстрагування), які мають найбільший вплив на ефективність екстрагування, температура є більш інерційним фактором у керуванні процесом екстрагування; тривалість процесу можна змінювати безпосередньо в ході самого процесу екстрагування, тому в дослідженні ефективності вилучення цільових речовин було прийнято температуру як фіксовані конкретні значення в обраному діапазоні, а тривалість процесу – змінна величина.

Результати досліджень впливу температури та тривалості екстрагування на вихід цукрів представлено на рис. 4.

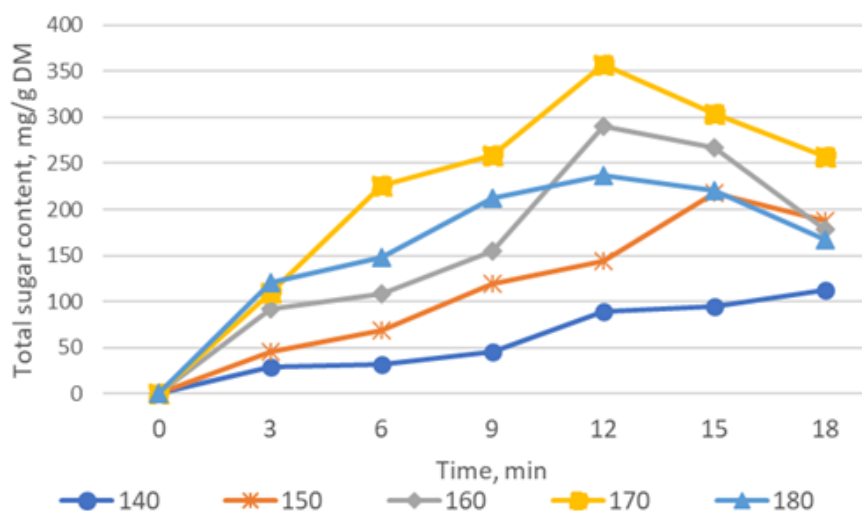


Fig. 4. The effect of temperature and extraction duration on the yield of sugars at a hydraulic modulus of 1 : 20, a fraction size of 0.5 mm and a pressure of 5 MPa

Рис. 4. Вплив температури та тривалості екстрагування на вихід цукрів при гідромодулі 1 : 20, розмірі фракції 0.5 мм та тиску 5 МПа

Аналіз отриманих даних свідчить, що за температури 140 °C має місце монотонне зростання виходу цукрів у часі. Але в інтервалі температур 150–180 °C монотонне зростання виходу цукрів відбувається до певного часу, після якого – зменшується. Слід зазначити, що час, за якого вихід цукрів починає зменшуватися, залежить від температури та за умови збільшення температури цей параметр зменшується. Так, за 150 °C час зменшення виходу цукрів становить 15 хв.; за 160–180 °C – 12 хв. Більш того, швидкість зменшення виходу цукрів зростає зі збільшенням температури екстрагування. Дані результати дозволяють висунути гіпотезу, що ефективність екстрагування в певному діапазоні варіювання може бути збільшена за рахунок збільшення температури за умови зменшення тривалості процесу; і навпаки, зменшення температури екстрагування вимагає збільшення тривалості процесу задля забезпечення максимального вилучення цільової речовини.

Дана гіпотеза корелює з результатами, викладеними у роботі [32], де в ході дослідження процесу екстрагування з пшеничних висівок ферулової кислоти було введено коефіцієнт важкості (R_0), який оцінює одночасний вплив температури й часу екстрагування як міра інтенсивності теплових процесів та показано, що ефективність

екстракції суттєво залежить від даного показника:

$$R_0 = t \times \exp[(T - 100)/14.75] \quad (3)$$

де t – час у хвиликах; T – температура у °C, 100 °C є еталонною температурою і 14.75 – довільна константа, пов'язана з енергією активації.

Використовуючи даний коефіцієнт було запропоновано надшвидкий гідроліз за допомогою субкритичного екстрагування при 400 °C і 250 бар протягом 0.2 і 0.5 секунд, що дозволило довести кількість екстрагованої ферулової кислоти, що в 3.5 рази перевищує результати екстрагування за традиційною технологією [32].

Найважливіший внесок у вихід цукрів зумовлений наявністю в ПВ олігомерів, причому арабіноза є цукром із найвищим виходом мономерів. Високий вихід глюкози пояснюється високою концентрацією крохмалю в ПВ, який розчиняється в воді в субкритичних умовах [33].

Під час дослідження процесу вилучення білків встановлено (рис. 5), що, як і для випадку з процесом вилучення цукрів, було зафіксовано температури, за яких починає зменшуватися кількість вилучених білків, і, якщо за температур 140 та 150 °C вихід білків монотонно збільшується, то за 160 °C вихід практично стабілізується, і за температур 170

та 180 °C починається зменшення виходу білків.

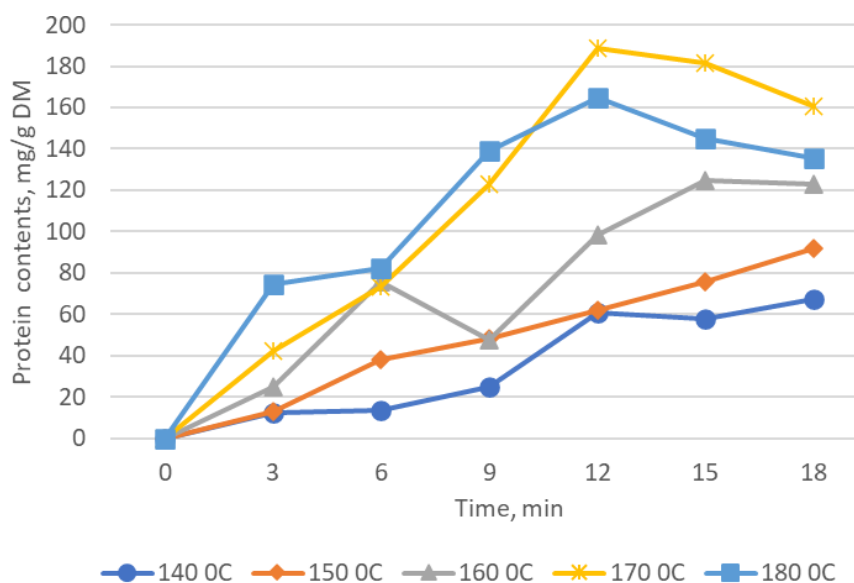


Fig. 5. Effect of temperature and extraction duration on protein yield at a hydraulic modulus of 1 : 20, a fraction size of 0.5 mm and a pressure of 5 MPa

Рис. 5. Вплив температури та тривалості екстрагування на вихід білків при гідромодулі 1 : 20, розмірі фракції 0.5 мм та тиску 5 МПа

Результати досліджень впливу температури та тривалості екстрагування на загальний вміст фенолів у отриманих екстрактах наведено на рис. 6. За температури 160 °C зафіксовано монотонне зростання показника загального вмісту фенолів, але вже за 170 °C має місце стабілізація кількості вилучених фенолів через 12–15 хв. та вже через 18 хв. цей показник зменшився на 21 %.

Продовження процесу екстрагування за тривалості 18 хв за даних температур (160 °C та 170 °C) призводило до суттєвого зменшення даного показника: на 52 % та 77 % відповідно. Екстрагування за 180 °C забезпечило вилучення 24 мг/г сухої сировини на 6 хв. процесу, що дозволило нам зробити висновок, що екстрагування за даних параметрів не є доцільним.

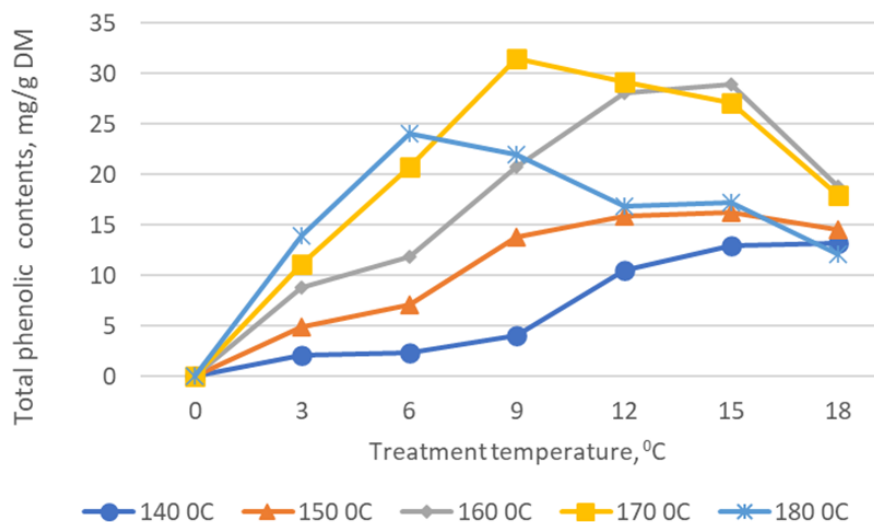


Fig. 6. Effect of temperature and extraction duration on total phenol content at a hydraulic modulus of 1:20, a fraction size of 0.5 mm and a pressure of 5 MPa

Рис. 6. Вплив температури та тривалості екстрагування на загальний вміст фенолів при гідромодулі 1:20, розмірі фракції 0.5 мм та тиску 5 МПа

Отримані результати корелюють з даними, наведеними в інших дослідженнях, які визначали оптимальну температуру субкритичної екстракції водою різних рослинних матриць в інтервалі 100–200 °C [34]. Поліфеноли загалом підрозділяються на флавоноїди (антоціани, флаволи, флавоноли, флавонони, флаван-3-оли) та нефлавоноїди — фенольні кислоти, таніни, лігнани, стильбеноїди, лігнани, дубильні речовини, антоціаніди, антрахінони, кумарини) та (всі вони) демонструють високу антиоксидативність і пов'язані з багатьма позитивними перевагами для здоров'я. Багато досліджень виявили, що температура екстракції суттєво впливає на тип екстрагованих поліфенолів, оскільки різні поліфеноли розкладаються за різних температур [35; 36].

Так, дослідження екстрагування поліфенолів із подрібнених виноградних кісточок (120–240 °В) етанолом показало, що вихід поліфенолів падає, коли температура піднімається вище 180 °C, водночас загальний вміст флавоноїдів впав за нижчої температури 120 °C, що свідчить про те, що флавоноїди є більш чутливими до температур. Значне збільшення виходу поліфенолів спостерігалось за 150 °C, що могло відбуватися внаслідок вивільнення фенольних сполук з рослинної матриці та/або розпаду лігніну. Аналіз виходів конкретних поліфенолів показав, що вміст (1) катехіну знижується за температур вище 150 °C, (2) галокатехіну значно зростає зі збільшенням часу і температури, (3) максимальний вихід епікатехіну має місце при 120 °C, але падає вище 150 °C і (4) галова кислота значно зростає зі збільшенням часу й температури [37]. Інші дослідження також виявили, що флавоноїди більш чутливі до тепла, а деградація флавонів, флаванолів та флаванонів спостерігаються за низьких температурах [38; 39].

Найпоширенішим поясненням розпаду поліфенолів є термічна деградація. Це може стосуватися конкретних або підгруп фенольних кислот. За високих температур екстракція нових сполук, відомих як продукти реакції Майяра, також може впливати на екстраговані поліфеноли. Поведінка поліфенолів за високих температур може бути

пояснена з використанням трьох механізмів [38]. Перший: нерозчинні фенольні сполуки можуть вивільнятися, коли зв'язки лігніну з фенолокислотами розриваються. Показано, що кількість зв'язаних фенольних кислот (виміряних після гідролізу рослинної тканини) вдвічі більша, ніж вільних фенольних кислот [38]. Другий: сам лігнін може розкладатися за високих температур, утворюючи значну кількість фенольних кислот. Збільшення вмісту поліфенолів, яке спостерігається за високих температур у субкритичних екстракціях, може бути наслідком розриву зв'язків лігнін-фенольна кислота або результатом розпаду самого лігніну, коли утворюється більше фенолової кислоти. Нарешті, (третій:) за високої температури шляхом термічної деградації можуть виникнути поліфеноли. Термічна деградація є найпоширенішим механізмом, який використовується для пояснення зменшення виходу поліфенолів під час високотемпературної екстракції [38].

Слід зазначити, що існує обмежене розуміння складу, кількості та функцій нових сполук, які утворюються під час субкритичної екстракції – як продуктів реакції Майяра – за високих температур. Вони мають антиоксидантну активність і є токсичними, мутагенними сполуками [40; 41]. З підвищенням температури екстрагування від 150 °C до 200 °C спостерігається одночасне підвищення загального виходу фенолів, антиоксидантної активності та кількості продуктів реакції Майяра [42]. Завдяки можливим токсичним ефектам від продуктів реакції Майяра, екстракти, отримані за високих температур, необхідно ретельно аналізувати і вивчати.

На рис. 7 представлені результати співвідношення активності поглинання радикалів та загального вмісту фенолів у екстрактах, отриманих за різних температур екстрагування та за різної тривалості процесу. Порівняння характеру наведених кривих дозволило нам зробити висновок, що загальний вміст фенолів є основним фактором, що формує антиоксидантні властивості отриманих екстрактів. Дані висновки корелюють з результатами, отриманими іншими авторами [43].

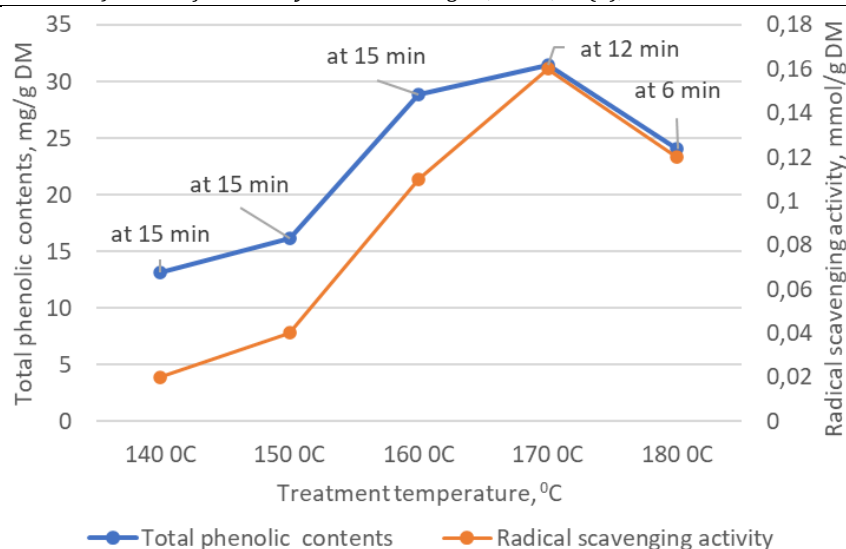


Fig. 7. The correlation between radical scavenging activity and total phenol content in extracts obtained at different extraction temperatures and different process durations, a hydraulic modulus of 1 : 20, a fraction size of 0.5 mm and a pressure of 5 MPa

Рис. 7. Співвідношення активності поглинання радикалів та загального вмісту фенолів у екстрактах, отриманих за різними температурами екстрагування та при різній тривалості процесу, гідромодулі 1 : 20, розмірі фракції 0.5 мм та тиску 5 МПа

Результати екстрагування досліджуваних цільових речовин були оброблені методами математичної статистики та отримані функції, які описують процеси вилучення цільових речовин (Таблиця).

Table

Summary of research results and values of subcritical extraction parameters that ensured maximum extraction of target substances *

Таблиця

Узагальнення результатів досліджень та значення параметрів субкритичного екстрагування, що забезпечили максимальне вилучення цільових речовин *

Target substance, A_i	$A_i = f_i(t)$	Rational values of the extraction process		Extraction result
		Treatment temperature, (T), °C	Time, (t), min	
Total sugar, TS	$TS = -1.9726t^2 + 50.918t - 11.507$; $R^2 = 0.9668$	170	12.9	Total sugar contents, 317.9 mg/g DM
Protein, P	$P = -0.0968t^3 + 1.9853t^2 + 4.3265t + 3.4405$, $R^2 = 0.9837$	170	14.9	Protein contents 184.2 mg/g DM
Total phenolic, TF	$TF = -0.0022t^2 + 0.2113t - 0.0206$; $R^2 = 0.9696$	170	12	Total phenolic contents, 31.2 mg/g DM
Radical scavenging activity, RSA	-	170	12.1	Radical scavenging activity, 0.162 mmol/g DM

* - за гідромодуля 1 : 20, розмірі фракції 0.5 мм та тиску 5 МПа.

Використовуючи функції, наведені в табл., та прийнявши умови екстрагування, що забезпечують максимальне вилучення однієї з обраних цільових речовин, ми можемо розрахувати кількість інших екстрагованих речовин саме за цих параметрів процесу.

Різні значення оптимальної тривалості екстрагування для окремих цільових речовин (12; 12.1; 12.9 та 14 хв) підтверджують тезу про селективність субкритичного екстрагування

та узгоджуються з результатами досліджень інших авторів [43; 44].

Висновки

Експериментально отримані емпіричні залежності ряду показників субкритичних екстрактів ПВ від параметрів процесу екстрагування та отримані їх оптимальні значення: температура, тривалість, гідромодуль, розмір фракції сировини та тиск. Досліджено вплив параметрів процесу

екстрагування на досліджувані цільові речовини; встановлено значення параметрів (гідромодуль 1 : 20, розмір фракції ПВ 0.5 мм, тиск 5 МПа, температура – 170 °С, тривалість екстрагування 12.0–14.9 хв. залежно від цільової речовини), за яких досягаються максимальні значення зазначених показників: вміст цукрів – 317.9 мг/г СР; білку – 184.2 мг/г СР; загальний вміст поліфенолів – 31.2 мг/г СР та активність поглинання радикалів –

0.162 ммоль/г СР. Отримані результати можуть бути використані для удосконалення технології отримання екстрактів із застосуванням методу СКВ екстрагування у статичному режимі для подальшого використання у харчовій промисловості. Подальші дослідження у даному напрямку доцільно спрямувати на розробки технологій продуктів харчування з використанням отриманих екстрактів.

References

- [1] Guo, H., Wu, H., Sajid, A., Li, Z. (2022). Whole grain cereals: The potential roles of functional components in human health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 62(30), 8388–8402. <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1928596>.
- [2] Papageorgiou, M., Skendi, A. (2018). *Sustainable Recovery and Reutilization of Cereal Processing by-Products Introduction to Cereal Processing and by-Products*. Sawston, United Kingdom: Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102162-0.00001-0>.
- [3] Luithui, Y., Baghya Nisha, R., Meera, M.S. (2019). Cereal by-products as an important functional ingredient: Effect of processing. *Journal of Food Science and Technology*, 56(1), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3461-y>.
- [4] Arzami, A.N., Ho, T.M., Mikkonen, K.S. (2022). Valorization of cereal by-product hemicelluloses: Fractionation and purity considerations. *Food Research International*, 151, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110818>.
- [5] Fărcaș, A. C., Socaci, S. A., Nemeș, S. A., Pop, O. L., Coldea, T. E., Fogarasi, M., & Biriș-Dorhoi, E. S. (2022). An update regarding the bioactive compound of cereal by-products: Health benefits and potential applications. *Nutrients*. 14(17), 1–19. <https://doi.org/10.3390/nu14173470>.
- [6] Salazar-lópez, N.J., Ovando-martínez, M., Domínguez-Avila, J.A. (2020). Cereal/grain by-products. In: Campos-Vega R, Dave Oomah B, Vergara-Castañeda HA, editors. *Food Wastes and by-Products: Nutraceutical and Health Potential*. John Wiley & Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119534167.ch1>.
- [7] Fărcaș, A., Drețcanu, G., Pop, T.D., Enaru, B., Socaci, S., Diaconeasa, Z. (2021). Cereal processing by-products as rich sources of phenolic compounds and their potential bioactivities. *Nutrients*. 13(11):1-17. <https://doi.org/10.3390/nu13113934>.
- [8] Alabiden Tlais, A.Z., Fiorino, G.M., Polo, A., Filannino, P., Di Cagno, R. (2020). High-value compounds in fruit, vegetable and cereal byproducts: An overview of potential sustainable reuse and exploitation. *Molecules*. 25, 1–27. <https://doi.org/10.3390/molecules25132987>.
- [9] Koistinen, V.M., Tuomainen, M., Lehtinen, P., Peltola, P., Auriola, S., Jonsson, K., Hanhineva, K. (2020). Side-stream products of malting: A neglected source of phytochemicals. *NPJ Science of Food*. 4(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41538-020-00081-0>.
- [10] Roth, M., Jekle, M., Becker, T. (2019). Opportunities for upcycling cereal byproducts with special focus on Distiller's grains. *Trends in Food Science and Technology*. 91, 282–293. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.07.041>.
- [11] Skendi, A., Zinoviadou, K.G., Papageorgiou, M., Roch, J.M. (2020). Advances on the valorisation and functionalization of by-products and wastes from cereal-based processing industry. *Food*. 9, 1–28. <https://doi.org/10.3390/foods9091243>.
- [12] Prückler, M., Siebenhandl-Ehn, S., Apprich, S., Höltinger, S., Haas, C., Schmid, E., Kneifel, W. (2014). Wheat bran - based biorefinery 1: Composition of wheat bran and strategies of functionalization. *LWT Food Sci. Technol.*, 56(2), 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.12.004>.
- [13] Martín-Diana, A. B., Tomé-Sánchez, I., García-Casas, M. J., Martínez-Villaluenga, C., Frías, J., & Rico, D. (2021). A Novel Strategy to Produce a Soluble and Bioactive Wheat Bran Ingredient Rich in Ferulic Acid. *Antioxidants*, 10(6), 969; <https://doi.org/10.3390/antiox10060969>.
- [14] Qian, Li., Rui, Liu., Tao, W., Min, Z. (2017). Aggregation and rheological behavior of soluble dietary fibers from wheat bran. *Food Research International*. 102, 291–302. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.09.064>.
- [15] Kaprelyants, L., Pozhitkova, L., Buzhylov, M. (2019). Application of co-bioprocessing techniques (enzymatic hydrolysis and fermentation) for improving the nutritional value of wheat bran as food functional ingredients. «EUREKA: Life Sciences». *Food Science and Technology*, 5, 31–45. <https://doi.org/10.21303/2504-5695.2019.00992>.
- [16] Cheng, Y., Xue, F., Yu, S., Du, S., Yang, Y. (2021). Subcritical Water Extraction of Natural Products. *Molecules*, 26(13), 4004; <https://doi.org/10.3390/molecules26134004>.
- [17] Sukmanov, V., Suprun, A. (2021). Extraction of biologically active substances from onion peel with the subcritical water in a static mode. *Journal of Chemistry and Technologies*. 29(2), 265–278. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.225749>.
- [18] Sukmanov, V., Kovalchuk, O. (2023). Influence of extraction parameters on the properties of subcritical water extracts of soybean meal. *Journal of Chemistry and Technologies*. 31(1), 72–81. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i1.274376>.
- [19] Sukmanov, V., Ukrainets, A., Zavyalov, V., Marynin, A. (2017). Research of extraction of biologically active substances from grape pomace by subcritical water. *Eastern European Journal of Advanced Technology*, 5(11), 70–80. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.108992>.
- [20] Yan, J.K., Wu, L.X., Cai, W.D., Xiao, G.S., Duan, Y., Zhang, H. (2019). Subcritical water extraction-based methods affect the physicochemical and functional properties of soluble dietary fibers from wheat bran. *Food Chemistry*.

- 298, 15, 124987.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.124987>.
- [21] Yilmaz-Turan, S., Jiménez-Quero, A., Moriana, R., Arte, E., Katina, K., Vilaplana, F. (2020). Cascade extraction of proteins and feruloylated arabinoxylans from wheat bran. *Food Chem.* 15(333), 127491. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127491>.
- [22] Pietiäinen, S., Moldin, A., Ström, A., Malmberg, C., Langton, M. (2022). Effect of physicochemical properties, pre-processing, and extraction on the functionality of wheat bran arabinoxylans in breadmaking - A review. *Food Chem.* 30(383), 132584. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132584>.
- [23] Chen, Z.; Mense, A.L.; Brewer, L.R.; Shi, Y.-C. (2024). Wheat bran arabinoxylans: Chemical structure, extraction, properties, health benefits, and uses in foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 23(3), e13366 <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13366>.
- [24] Pazo-Cepeda, M.V., Aspromonte, S.G., Alonso, E. (2021). Extraction of ferulic acid and feruloylated arabinoxyloligosaccharides from wheat bran using pressurized hot water. *Food Bioscience*, 44(A), 101374. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101374>.
- [25] Sidorova, L. P., Vishnikin, A. B., Sydorova, M. G. (2022). Simultaneous determination of synthetic food dyes in binary mixtures by mean centering and ratio difference methods. *Journal of Chemistry and Technologies.* 30(2), 298–306. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.259255>.
- [26] Airin, P., Islam, S. (2022). Measurement of Total Phenolics Using Modified Folin-Ciocalteu Method Processing. *Journal of Agricultural, Environmental and Consumer Sciences*, 22, 24–30.
- [27] Semeneh, S., Ammara, A., Kang, S.N. (2022). Exploration of the Antioxidant Chemical Constituents and Antioxidant Performance of Various Solvent Extracts of Eighteen Plants. *Prev. Nutr. Food Sci.* 27(2), 212–222. <https://doi.org/10.3746/pnf.2022.27.2.212>.
- [28] Lachos-Perez, D., Baseggio, A. M., MayangaTorres, P. C., Maróstica, M. R., Rostagno, M. A., Martínez, J., Forster-Carneiro, T. (2018) Subcritical water extraction of flavanones from defatted orange peel. *J. Supercrit. Fluids*, 138, 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.03.015>.
- [29] Zhang, J., Wen, C., Zhang, H., Duan, Y., Ma, H. (2020). Recent advances in the extraction of bioactive compounds with subcritical water: A review. *Trends Food Sci. Technol.* 95, 183–195. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.11.018>.
- [30] Cacace, J.E.; Mazza, G. (2003). Optimization of extraction of anthocyanins from black currants with aqueous ethanol. *J. Food Sci.* 68, 240–248. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb14146.x>.
- [31] Oancea, S. (2021). A Review of the Current Knowledge of Thermal Stability of Anthocyanins and Approaches to Their Stabilization to Heat. *Antioxidants.* 10(9), 1337. <https://doi.org/10.3390/antiox10091337>.
- [32] Pazo-Cepeda, M.V., Aspromonte, S.G., Alonso, E. (2021). Extraction of ferulic acid and feruloylated arabinoxyloligosaccharides water. *Food Bioscience.* 44, Part A, 101374 <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101374>.
- [33] Alonso-Riaño, P., Ramos, C., Blanco, B., Trigueros, E., Sanz, M.T., Beltrán, S. (2021). Valorization of wheat bran by subcritical water fractionation https://riubu.ubu.es/bitstream/handle/10259/5856/Valorization_of_wheat_bran_by_subcritical.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [34] Álvarez-Casas, M., García-Jares, C., Llompert, M., Lores, M. (2014). Effect of experimental parameters in the pressurized solvent extraction of polyphenolic compounds from white grape marc. *Food Chem.* 157, 524–532. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.078>.
- [35] Mokrani, A., Madani, K. (2016). Effect of solvent, time and temperature on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity of peach (*Prunus persica* L.) fruit. *Sep. Purif. Technol.* 162, 68–76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.043>.
- [36] Mustafa, A., Turner, C. (2011). Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. *Anal. Chim. Acta.* 703, 8–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2011.07.018>.
- [37] Ross, C.F., Hoyer, C., Fernandez-Plotka, V.C. (2011). Influence of Heating on the Polyphenolic Content and Antioxidant Activity of Grape Seed Flour. *J. Food Sci.* 76, 884–890. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02280.x>.
- [38] Shopska, V., Denkova-Kostova, R., Dzhevoderova-Zarcheva, M., Teneva, D., Denev, P., Kostov, G. (2021). Comparative Study on Phenolic Content and Antioxidant Activity of Different Malt Types. *Antioxidants*, 10, 1124. <https://doi.org/10.3390/antiox10071124>.
- [39] Mokrani, A., Madani, K. (2016). Effect of solvent, time and temperature on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity of peach (*Prunus persica* L.) fruit. *Sep. Purif. Technol.* 162, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.043>.
- [40] Arvidsson, P., van Boekel, M.A.J.S., Skog, K., Jägerstad, M. (2005). Formation of Mutagenic Maillard Reaction Products. *Mail. React. Foods Med.* 219–224.
- [41] Kim, J.S.; Lee, Y.S. (2010). Characteristics and antioxidant activity of Maillard reaction products from fructose-glycine oligomer. *Food Sci. Biotechnol.* 19, 929–940. <https://doi.org/10.1007/s10068-010-0131-x>.
- [42] Hossain, M.B., Barry-Ryan, C., Martin-Diana, A.B., Brunton, N.P. (2011). Optimisation of accelerated solvent extraction of antioxidant compounds from rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.), marjoram (*Origanum majorana* L.) and oregano (*Origanum vulgare* L.) using response surface methodology. *Food Chem.* 126, 339–346. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10.076>.
- [43] Kubátová, A., Lagadec, A.J., Miller, D.J., Hawthorne, S.B. (2001). Selective extraction of oxygenates from savory and peppermint using subcritical water. *Flavour and Fragrance Journal.* 16(1), 4–73. [https://doi.org/10.1002/1099-1026\(200101/02\)16:1<64::AID-FFJ949>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1099-1026(200101/02)16:1<64::AID-FFJ949>3.0.CO;2-D).
- [44] Kim, Y.-J., Choi, H.-J., Chung, M.-S., Ko, M.-J. (2022). Selective extraction of oxygenated terpene in caraway (*Carum carvi* L.) using subcritical water extraction (SWE) technique. *Food Chemistry.* Volume 381, 1. 132192. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132192>.