

## КАЧЕСТВО ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ

**Е.Н. Шарафутдинова<sup>1</sup>, А.В. Иванова<sup>2</sup>, А.И. Матерн<sup>2</sup>, Х.З. Брайнина<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Уральский государственный экономический университет  
620219, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.  
[allavl@mail.ustu.ru](mailto:allavl@mail.ustu.ru)

Поступила в редакцию 31 мая 2011 г.

Качество пищевых продуктов имеет ключевое значение с точки зрения влияния на здоровье и продолжительность жизни человека. Антиоксидантная активность может рассматриваться, как один из аспектов качества пищевых продуктов. Предложено применять электрохимический экспресс-метод для оценки антиоксидантной активности пищевых продуктов.

**Ключевые слова:** качество пищевых продуктов, антиоксиданты, антиоксидантная активность, потенциометрия.

**Шарафутдинова Елена Николаевна, к.х.н., доцент кафедры управления качеством Уральского государственного экономического университета.**

Область научных интересов – качество и безопасность пищевых продуктов, моделирование процессов управления качеством.

Количество опубликованных работ - 75.

**Иванова Алла Владимировна, к.х.н., доцент кафедры аналитической химии УрФУ.**

Область научных интересов – электроаналитическая химия, электрохимические сенсоры.

Количество опубликованных работ - 92.

**Матерн Анатолий Иванович, д.х.н., профессор, профессор кафедры аналитической химии УрФУ, первый проректор УрФУ.**

Область научных интересов – аналитическая химия, органический синтез.

Количество опубликованных работ - 120.

**Брайнина Хьена Залмановна, д.х.н., профессор, член-корреспондент РАЕН, заслуженный деятель науки РФ, заслуженный деятель науки и образования РФ, профессор кафедры химии и физики Уральского государственного экономического университета, советник ректората УрФУ.**

Область научных интересов – электрохимия, электроаналитическая химия, электрохимические сенсоры и методы.

Количество опубликованных работ – более 400, в том числе 5 книг.

### Введение

Обеспечение человечества полноценными, физиологически сбалансированными продуктами питания до сих пор остается наиболее актуальной проблемой. Вещества, которые поступают в организм с пищей, влияют на здоровье и продолжительность жизни человека, здоровье его потомства. Общее ухудшение экологической обстановки увеличило риск развития окислительного стресса у людей. Окислительный стресс вызывается накоплением в организме свободных радикалов, что приводит к усугублению заболеваний сердечнососудистой и нервной систем, легких, глаз, крови и ускоряет старение. Вещества, способные снижать

уровень свободных радикалов и защищать макромолекулы живой клетки, получили название антиоксидантов (АО). Основным источником антиоксидантов служат продукты питания растительного происхождения: овощи, фрукты, соки, чай и т.д. [1]. Потребность оценки содержания антиоксидантов в продуктах питания обусловлена необходимостью соблюдения окислительного/антиоксидантного баланса в организме человека.

### Применение электрохимических методов. Основные результаты

Исследование антиоксидантов в объектах со сложной многокомпонентной матрицей, каковыми являются пищевые продукты, в насто-

ящее время проводится в двух направлениях: определение состава веществ, способных выполнять функции антиоксидантов, и определение общих антиоксидантных свойств объектов. Группа веществ, предотвращающих образование сильных окислителей *in vivo*, разнообразна. К ним относится SH-содержащая аминокислота цистеин, некоторые пептиды и белки (глутатион, альбумин), убихинон, аскорбиновая кислота, мочевиная кислота, токоферолы, каротиноиды, флавоноиды и др. Определение антиоксидантной активности позволяет судить о возможной физиологической ценности продуктов. Определение отдельных антиоксидантов требует применения тех или иных процедур разделения, которые могут быть проведены только в условиях хорошо оснащенной исследовательской лаборатории [1, 2]. Кроме того, информации о концентрации отдельных антиоксидантов, как правило, недостаточно, поскольку в этом случае не учитываются процессы взаимного окисления/восстановления и влияние матрицы исследуемого объекта.

Оценить общую антиоксидантную активность (АОА) того или иного объекта можно с помощью интегральных методов. В основе методов оценки общей антиоксидантной активности, как правило, лежат реакции взаимодействия с долгоживущими свободными радикалами (СР), которые служат прототипом свободных радикалов, образующихся в живой клетке [3-6]. Обеспечивая получение информации об АОА того или иного образца, такие методы имеют ряд особенностей, которые ограничивают возможности их применения. А именно, анализ проходит в несколько стадий и занимает довольно продолжительное время, аналитический сигнал необходимо регистрировать с помощью дорогостоящих спектрофотометрического или флуориметрического оборудования и реактивов. Кроме того, получаемая информация не является прямой.

Взаимодействие антиоксидантов с СР и активными кислородными соединениями ( $O_2^{\cdot-}$ ,  $HO^{\cdot}$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_2^1$  и др.) в водных средах сопровождается передачей электрона и, следовательно, имеет электрохимическую природу. Донорно-акцепторный характер реакции между антиоксидантами и свободными радикалами позволяет успешно применять электрохимические методы для оценки антиоксидантной активности различных объектов. Электрохимические методы характеризуются высокой чувствительностью, быстротой процедуры анализа, относительно невысокой стоимостью необходимого оборудования и реактивов, а значит, и анализа в целом. В связи с этим представляется целесообразным изучать взаимодействие АО и активных кислородных соединений с использованием

электрохимических методов [7-10]. В Казанском государственном университете разработан ряд методов оценки антиоксидантных свойств, основанных на кулонометрических измерениях с использованием электрогенерированных титрантов  $Cl_2$  и  $Br_2$  [11-14].

В научно-производственном объединении «Химвтоматика» (Москва) разработан амперометрический метод определения антиоксидантов, основанный на измерении электрического тока в ячейке, возникающего при окислении анализируемого вещества на поверхности рабочего электрода при подаче на него определенного потенциала [15]. Этот метод был применен для определения антиоксидантов в различных пищевых продуктах растительного происхождения, в частности, в винах [16].

В Томском политехническом университете предложен метод катодной вольтамперометрии с использованием процесса электровосстановления кислорода. Добавление растворов или экстрактов, содержащих антиоксиданты, приводило к уменьшению тока электровосстановления кислорода. Авторами был исследован ряд объектов, включавший как растворы чистых веществ, так и экстракты разных частей растений [17, 18].

Тем не менее, до сих пор не существует метода, который дал бы полную информацию о состоянии и взаимодействиях сложных систем, в которых образуются и вступают в реакции антиоксиданты. Нет также единого термина, который бы определял антиоксидантные свойства соединения или комплекса соединений. Предлагают различать «антиоксидантную емкость», «антиоксидантную активность», понимая под первым «количество молей ловушек радикалов в исследуемом образце» [19]. Под «антиоксидантной активностью» понимают константу скорости действия антиоксиданта против свободных радикалов. Используют также термины «антиоксидантной силы», «антиоксидантной способности». Таким образом, наблюдается смешение термодинамических и кинетических понятий. В общем случае термин «активность» используют как термодинамический, и его не следует применять как кинетический. По-видимому, надо согласиться с авторами [1] в том, что все существующие методы определения АО страдают теми или иными недостатками.

### Потенциометрический метод оценки антиоксидантной активности

Доноры электронов являются основными веществами, улавливающими радикалы, вызывающими обрыв цепи радикальных реакций, разрушающими или инактивирующими сильные окислители. Очевидно, что в этом случае будет справедливо утверждение, что расходи-

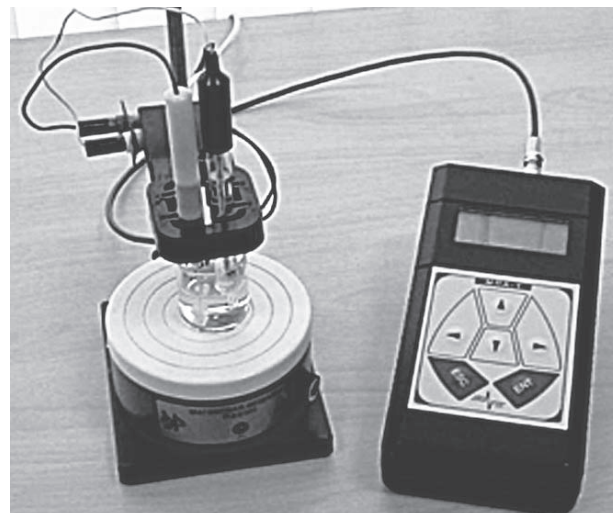
вание правильно подобранного оксиданта в химической реакции окисления–восстановления дает информацию о концентрации (активности) «антиоксиданта». В этой ситуации наиболее доступным источником информации может служить измерение электрохимических параметров системы реагент/антиоксидант, например, окислительно-восстановительного потенциала. В Уральском государственном экономическом университете был предложен потенциометрический метод с использованием донорно-акцепторной (медиаторной) системы  $Me^{ox}/Me^{red}$  [20]. Определение антиоксидантных свойств растворов предложенным потенциометрическим методом основано на химическом взаимодействии антиоксидантов с медиаторной системой, в качестве которой используется смесь  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ . Добавление растворов, содержащих вещества, проявляющие антиоксидантную активность, в электрохимическую ячейку, приводит к изменению окислительно-восстановительного потенциала среды в результате взаимодействия антиоксидантов с окисленным компонентом ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) медиаторной системы. Подробное описание методики потенциометрического определения АОА приведено в работах [20, 21]. Процедура проведения анализа включает следующие этапы:

- 1 – стеклянную электрохимическую ячейку заполняют 10 мл К-На фосфатного буферного раствора, содержащего медиаторную систему  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  в соотношении 0.01/0.0001 М;
- 2 – погружают в ячейку рабочий электрод и электрод сравнения;
- 3 – измеряют начальный потенциал медиаторной системы ( $E_1$ );
- 4 – добавляют 0.2 мл исследуемого образца;
- 5 – измеряют конечный потенциал медиаторной системы ( $E_2$ );
- 6 – производят расчет концентрации АОА, используя выражение

$$X = \frac{\alpha C_{ox} - C_{red}}{1 + \alpha}, \text{ где}$$

$\alpha = 10^{[(E_1 - E_2)/b]}$ ;  $C_{red}/C_{ox}$ ;  $b = 2,3RT/nF$ ,  $n = 1$ ;  $E_1, E_2$  – потенциалы, устанавливающиеся в системе до и после введения анализируемого источника антиоксиданта, В;  $C_{ox}$  – концентрация окисленной формы медиатора, моль/дм<sup>3</sup>;  $C_{red}$  – концентрация восстановленной формы медиатора, моль/дм<sup>3</sup>;  $X$  – концентрация АО, вступившего в реакцию, моль $\times$  экв./дм<sup>3</sup>.

Первоначально для исследования антиоксидантных свойств использовали потенциометрическую аппаратуру, платиновый и стандартный хлоридсеребряный электроды промышленного изготовления. Впоследствии были разработаны многофункциональный потенциометрический анализатор МПА-1 и плати-



**Рис. 1.** Общий вид ячейки с планарным платиновым электродом и потенциометрическим анализатором МПА-1 (ООО «НПВП «ИВА», Россия)

новый планарный электрод (ООО «НПВП «Ива», Россия). Общий вид ячейки с потенциометрическим анализатором приведен на рис. 1.

Предложенным методом исследованы стехиометрические коэффициенты реакций взаимодействия ряда антиоксидантов с медиаторной системой. Сюда вошли антиоксиданты, которые являются природными компонентами растительных продуктов питания. Показана зависимость стехиометрических коэффициентов от структуры молекулы антиоксиданта. Данные о стехиометрических коэффициентах реакции

$$n \cdot Me^{ox} + m \cdot AO_{red} + n \cdot e \rightarrow n \cdot Me^{red} + m \cdot AO_{ox}$$

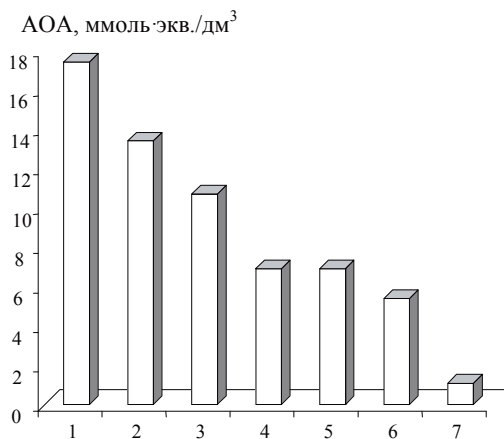
приведены в табл. 1.

Проведены корреляционные исследования измерений антиоксидантных свойств потенциометрическим методом и методами перекисного окисления липидов, хемилюминесценции, Randox и фотоколориметрическим методом с использованием стабильного свободного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразина. Корреляционная зависимость во всех случаях имеет линейный характер, коэффициенты близки к 1, что подтверждает правомерность выбора медиаторной системы и метода измерения антиоксидантной активности [22].

**Таблица 1**

Стехиометрические коэффициенты реакции медиаторной системы с антиоксидантами [23]

Вещество	$m : n$
Аскорбиновая кислота	1:2
Цистеин	1:1
Глутатион	1:1
Гидрохинон	1:2
Катехол	1:2
Танин	1:10-12
Мочевая кислота	1:2



**Рис. 2.** АОА спиртосодержащих напитков (1- вино натуральное красное, 2 - вино специальное красное, 3 - вино натуральное розовое, 4 - портвейны, 5 - настойки, 6 - вино натуральное белое, 7 - винные напитки)

Исследована АОА объектов со сложной многокомпонентной матрицей, в том числе широкого круга продуктов питания растительного происхождения. Показано влияние способа приготовления фруктовых соков на величину показателя АОА: антиоксидантная активность соков промышленного изготовления была существенно меньше, чем у одноименных свежесжатых соков. Проведённые измерения подтвердили предположение, что АОА, например, пива зависит от содержания экстрактивных веществ в сусле. Антиоксидантная активность чая зависит от степени ферментации чайного листа (черный, зеленый), от степени измельчения листа и качества исходного сырья. Ниже всего оказалась антиоксидантная активность пакетированного чая разовой заварки [23]. На рис. 2 представлены результаты исследования 60 образцов спиртных напитков, предоставленных испытательной лабораторией ФГУ «Уралтест» (г. Екатеринбург). Исследован-

ные в представленной работе спиртные напитки были объединены в группы в соответствии с особенностями технологии изготовления. Далее потенциометрическим методом была измерена АОА каждого образца и рассчитан средний показатель для каждой группы. Наибольшие значения АОА были характерны для красных вин, как натуральных, так и специальных. Далее в порядке убывания располагались: вино розовое, портвейны, настойки, вино белое и винные напитки. Полученные результаты согласуются с известными данными о том, что АОА белых вин существенно ниже, чем красных. Кроме того, уровень АОА коррелировал с количеством растительного материала, используемого при производстве той или иной группы напитков. В табл. 2 представлены сведения об особенностях производства исследованных спиртных напитков. Ранее авторами показана 97 % корреляция результатов потенциометрического определения АОА и общего содержания полифенольных соединений, найденная методом Фолина-Чокальтеу, в образцах вина [22].

Получены результаты, подтверждающие возможность использования показателя АОА для установления подлинности виноградного вина. Применение потенциометрического метода определения антиоксидантной активности позволит проводить экспрессный отбор образцов виноградного вина для их дальнейшей идентификации [25].

Показатель АОА продуктов и продовольственного сырья может быть применен для оценки качества и соблюдения технологии при производстве и хранении продуктов питания. Предложенный потенциометрический метод адаптирован к условиям проточно-инжекционного анализа, что предоставляет дополнительную возможность его использования непосредственно в процессе производства продуктов питания [26].

**Таблица 2**

Особенности технологии изготовления спиртных напитков [24]

Группы напитков	Технология
Вино натуральное	Получают в результате сбраживания (полного или частичного) виноградного сусла и мезги
Вино специальное	Получают в результате неполного сбраживания виноградного сусла и мезги с добавлением спирта-ректификата и купажирования виноматериалов
Портвейн	Вид специального вина с содержанием спирта 17-20 %, сахара 6-14 % и характерными вкусовыми качествами
Настойки	Напитки, основу которых составляет спиртованный натуральный сок фруктов и ягод и их настои
Винные напитки	Получают из виноградных и плодовых виноматериалов с добавлением ректифицированного этилового спирта, коньячных, виноградных и плодовых спиртов, пищевых вкусо-ароматических добавок, пищевых красителей и др. компонентов согласно технологической инструкции



Метрологические характеристики потенциометрической методики определения АОА продуктов питания устанавливали методом разбавления анализируемой пробы [21]. Значения прецизионности, правильности и точности, полученные в условиях повторяемости и воспроизводимости, соответствуют нормативам, приведенным в РГМ 61-2003 [27]. Эти результаты подтверждают стабильность потенциометрических измерений АОА в сложных многокомпонентных средах, каковыми являются пищевые продукты растительного происхождения. Методика успешно прошла аттестацию в Уральском НИИ метрологии [28].

## Заключение

Результаты определения антиоксидантной активности, полученные потенциометрическим методом, хорошо согласуются с литературными данными, касающимися антиоксидантных свойств различных продуктов питания. Величина АОА продуктов также может быть использована для оценки их качества и соблюдения технологии при производстве и хранении продуктов питания растительного происхождения. Показатель антиоксидантной активности может быть не только источником информации о безопасности, свежести и подлинности продуктов питания растительного происхождения, но и дать информацию для формирования нового взгляда на оценку их качества.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Prior R.L. In vivo total antioxidant capacity comparison of different analytical methods // *Free Radical Biology & Medicine*. 1999. V. 27. P. 1173–1181.
2. Cheng Z., Yan G., Li Y., Chang W. Determination of antioxidant activity of phenolic antioxidants in Fenton-type reaction system by chemiluminescence assay // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2000. V. 28, № 6. P. 860–870.
3. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits / K. Robards et [al.] // *Food Chemistry*. 1999. V. 66. P. 401–436.
4. Liebert M., Licht U., Bohm V., Bitsch R. Antioxidant properties and total phenolic content of green and black tea under different brewing conditions // *European Food Research and Technology*. 1999. V. 204. № 1. P. 217–220.
5. Вклад в увеличение стабильности вкуса пива / Г. Бессендерфер и [др.] // *Brauwelt Мир пива*. 2002. II. С.10–18.
6. Lavelly V., Peri C., Rizzolo A. Antioxidant activity of tomato products as studied by model reaction using xantine oxidase, myeloperoxidase, and copper-induced lipid peroxidation // *J. Agric Food Chem*. 2000. V. 48, № 5. P. 1442–1448.
7. Chevion Sh., Roberts M.A., Chevion M. The use of cyclic voltammetry for the evaluation of antioxidant capacity // *Free Radical Biology & Medicine*. 2000. V. 28, № 6. P. 860–870.
8. Campanella L., Bonnani A., Favero G., Tomasetti M. Determination of antioxidant properties of aromatic herbs, Olives and fresh fruit using an enzymatic sensor // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2003. V. 375. P. 1011–1016.
9. Amperometric biosensor based on a functionalized gold electrode for the detection of antioxidants / S. Ignatov et [al.] // *Biosensor & Bioelectronics*. 2002. V. 17. P. 191–199.
10. Korotkova E.I., Karbainov Y.A., Shevchuk A.V. Study of antioxidant properties by voltammetry. Short Communication // *J. of Electroanalytical Chemistry*. 2002. V. 518. P. 56–60.
11. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К. Кулонометрическая оценка антиоксидантной способности экстрактов чая электрогенерированным бромом // *Ж. аналитической химии*. 2001. Т. 56, № 6. С. 627–629.
12. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Потенциометрическая оценка вклада аскорбиновой кислоты в интегральную антиоксидантную способность растительного материала // *Ж. аналит. химии*. 2002. Т. 57, № 4. С.418–421.
13. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Гайсина Г.Х., Будников Г.К. Применение электрогенерированного брома для оценки интегральной антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе // *Ж. аналитической химии*. 2002. Т. 57, № 6. С. 666–670.
14. Электрогенерированный бром - реагент для определения антиоксидантной способности соков и экстрактов / И.Ф. Абдуллин и [др.] // *Заводская лаборатория*. 2002. Т. 68, № 9. С. 12–15.
15. Яшин А.Я., Яшин Я.И. Применение жидкостных хроматографов «ЦветЯуза» с электрохимическими детекторами в медицине, экологии и для контроля пищевых продуктов // *Приборы*. 2009. № 9. С. 14–17.
16. Яшин Д.Я., Яшин Я.И., Черноусова Н.И. Антиоксиданты в красном вине и их определение амперометрическим методом // *Виноделие и виноградарство*. 2007. № 6. С. 22–23.
17. Определение антиоксидантной активности экстрактов растительного сырья методом катодной вольтамперометрии / Е.И. Короткова и [др.] // *Химико-фармацевтический журнал*. 2003. Т. 37, № 9. С. 55–56.
18. Korotkova E.I., Karbainov Y.A., Avramchik O.A. Investigation of antioxidant and catalytic properties of some biological active substances by voltammetry. Short Communication // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2003. V. 375. P. 465–468.

19. Ghiselli A., Serafini M., Natella F., Scaccini C. Total antioxidant capacity as a tool to assess redox status: critical view and experimental data // *Free Radical Biology & Medicine*. 2000. V. 29, № 11. P. 1106–1114.
20. Способ определения оксидантной/антиоксидантной активности растворов / Х.З. Брайнина, А.В. Иванова, ООО «НПВП «ИВА» - УрГЭУ: Пат. 2235998 Рос. Федерация; заявл. 14.11.2002, опубл. 10.09.2004. Бюл. № 25. 4 с.
21. Потенциометрический метод определения антиоксидантной активности: оценка основных метрологических характеристик / Е.Н. Шарафутдинова и [др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74, № 6. С. 9–14.
22. Potentiometry as a method of antioxidant activity investigation / Kh.Z. Brainina et al. // *Talanta*. 2007. V. 71, № 1. P. 13–18.
23. Брайнина Х.З., Иванова А.В., Шарафутдинова Е.Н. Оценка антиоксидантной активности пищевых продуктов методом потенциометрии // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. 2004. № 4. С. 73–75.
24. Справочник по товароведению продовольственных товаров / [под ред. Т.Г. Родиной], М.: «КолосС», 2001. 608 с.
25. Sharafutdinova E.N., Fedorov M.V., Brainina Kh.Z. New aspects of quality evaluation of vegetative foodstuffs // *European J. of Natural History*. 2008. № 6. P. 66–68.
26. Shpigun L.K., Arharova M.A., Brainina Kh.Z., Ivanova A.V. Flow injection potentiometric determination of total antioxidant activity of plant extracts // *Analytica Chimica Acta*. 2006.V. 573–574. P. 419–426.
27. РГМ 61-2003. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 4 с.
28. Методика определения антиоксидантной активности пищевых продуктов, продовольственного сырья, БАД и витаминов. Свидетельство УНИИМ № 224.04.10.063/2007.

## FOODSTUFFS QUALITY AND ANTIOXIDANT ACTIVITY

***E.N. Sharafutdinova<sup>1</sup>, A.V. Ivanova<sup>2</sup>, A.I. Matern<sup>2</sup>, Kh.Z. Brainina<sup>1,2</sup>***

*<sup>1</sup>Ural State University of Economics  
Russia, Yekaterinburg*

*<sup>2</sup>Ural Federal University  
Russia, Yekaterinburg*

Foodstuffs quality is crucial in terms of impact on health and human lifespan. Antioxidant activity can be regarded as one of the aspects of food quality. Apply of electrochemical express-method for evaluating antioxidant activity is suggested.

**Key words:** foodstuffs quality, antioxidants, antioxidant activity, potentiometric method.