УДК 543.554; 663.2; 663.3; 663.8
DOI 10.29141/2500-1922-2020-5-3-10

Потенциометрическая сенсорная система на основе модифицированных толсто пленочных электродов для определения антиоксидантной активности напитков

А.В. Тарасов¹, О.В. Чугунова^{1*}, Н.Ю. Стожко¹

¹Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург, Российская Федерация, *e-mail: chugun.ova@yandex.ru

Ключевые слова:

антиоксидантная
активность;
напитки;
потенциометрический
метод

Реферат

В настоящее время в индустрии питания большое внимание уделяется исследованию антиоксидантов, используемых в качестве пищевых добавок и функциональных пищевых ингредиентов. Мониторинг антиоксидантной активности (АОА) продуктов, содержащих пищевые антиоксиданты, служит инновационным инструментом развития пищевой промышленности и является актуальной исследовательской задачей. В статье представлены данные о разработке, исследовании и применении с целью определения АОА напитков одноразовой потенциометрической сенсорной системы на основе модифицированных толсто пленочных электродов, изготовленных методом трафаретной печати. В сенсорной системе толсто пленочный углеродсодержащий электрод (ТУЭ) модифицирован наночастицами золота (AuНЧ), а толсто пленочный серебросодержащий электрод (ТСЭ) модифицирован осадком из хлорида и феррицианида серебра (О) и покрыт защитным слоем нафiona (Н). Рассмотрены электрохимические и эксплуатационные характеристики AuНЧ/ТУЭ и Н/О/ТСЭ. Установлено, что углеводы (глюкоза, фруктоза и сахароза) не влияют, а этиловый спирт влияет на изменение потенциала в электрохимической ячейке и, таким образом, на величину антиоксидантной активности напитка. Предложен методический подход корректировки результатов определения антиоксидантной активности алкогольных напитков. Результаты определения АОА напитков, полученные с использованием коммерческих электродов и разработанной сенсорной системы, хорошо согласуются по критериям Фишера и Стьюдента.

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00215.

Для цитирования: Тарасов А.В., Чугунова О.В., Стожко Н.Ю. Потенциометрическая сенсорная система на основе модифицированных толсто пленочных электродов для определения антиоксидантной активности напитков // Индустрия питания/Food Industry. 2020. Т. 5, № 3. С. 85–96. DOI: 10.29141/2500-1922-2020-5-3-10

Дата поступления статьи: 19 июня 2020 г.

Potentiometric Sensor System Based on Modified Thick-Film Electrodes for Determining the Antioxidant Activity of Beverages

Alexey V. Tarasov¹, Olga V. Chugunova^{1*}, Nataliya Yu. Stozhko¹

¹Ural State University of Economics, Ekaterinburg, Russian Federation, *e-mail: chugun.ova@yandex.ru

Keywords:

*antioxidant activity;
beverages;
potentiometric
method*

Abstract

Currently, the food industry pays great attention to the research of antioxidants used as food additives and functional food ingredients. Monitoring the antioxidant activity (AOA) of foods containing dietary antioxidants serves as an innovative tool for the food industry development and is an urgent research task. The article presents data on the development, research and application of a single-use potentiometric sensor system based on modified thick-film electrodes made by screen printing to determine the beverages AOA. In the sensor system, the thick-film carbon-containing electrode (TCE) is modified with gold nanoparticles (AuNP), and the thick-film silver-containing electrode (TSE) is modified with a precipitate of silver chloride and ferricyanide (O) and covered with a protective Nafion layer (N). The researchers analyzed the electrochemical and operational characteristics of AuNP/TCE and N/O/TSE. A man found that carbohydrates (glucose, fructose and sucrose) did not affect, and ethyl alcohol affected the potential change in the electrochemical cell and, thus, the amount of antioxidant activity of the drink. The authors provide methodological approach for results correcting of determining the antioxidant activity of alcoholic beverages. The results of AOA beverages determining obtained using commercial electrodes and the developed sensor system are in good agreement (according to the criteria of Fischer and Student).

Funding: The research was carried out under the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of scientific project № 18-33-00215.

For citation: Alexey V. Tarasov, Olga V. Chugunova, Nataliya Yu. Stozhko. Potentiometric Sensor System Based on Modified Thick-Film Electrodes for Determining the Antioxidant Activity of Beverages. *Индустрия питания*/Food Industry. 2020. Т. 5, No. 3. Pp. 85–96. DOI: 10.29141/2500-1922-2020-5-3-10

Paper submitted: June 19, 2020

Введение

В технологии изготовления продуктов питания антиоксиданты прошли путь от пищевых добавок (антиокислителей, консервантов, красителей) до функциональных пищевых ингредиентов, способствующих укреплению здоровья и предотвращающих различные заболевания [1; 2; 3]. В качестве показателя, характеризующего антиоксидантные свойства сырья и готовой продукции, широко используется антиоксидантная активность (АОА) [4]. Ниже приведены наиболее убедительные, по мнению авторов, примеры, отражающие значение мониторинга АОА в производстве напитков.

Натуральный черный кофе [5], сок из темных сортов винограда [6], чай зеленый и каркаде [7] представляют собой напитки антиоксидантной направленности, поскольку их употребление улучшает антиоксидантный статус крови здоровых взрослых людей. Напитки на основе соевого молока [8] и молочной сыворотки [9] с добавлением антиоксидантов применяются спортсменами для восстановления мышц и минимизации окислительного стресса после интенсивных физических нагрузок. Антиоксиданты зеленого чая ингибируют развитие ожирения у человека, поэтому его профилактическое употребление может быть рекомендовано при рационе с вы-

соким содержанием жиров [10]. Применение в технологии изготовления чайных напитков на основе травяных экстрактов высокого давления значительно усиливает выход антиоксидантов, а употребление разработанных напитков улучшает антиоксидантный статус крови [11]. Антиоксидантная активность соевого молока может быть повышена в результате ферментации [12]. Пастеризация и стерилизация не снижают АОА и фенольный профиль кленового сока [13]. Наблюдаемые полезные эффекты для здоровья известных соков Нони (англ. Noni) могут быть объяснены их значительной антиоксидантной активностью, превосходящей АОА других фруктовых соков [14]. Антиоксидантная активность соков, полученных из растительного сырья (алоэ вера, арония, бузина и пр.), изучается с целью поиска перспективных составов для промышленного выпуска [15]. Антиоксидантная активность темных сортов пива больше, чем светлых, а меньшая АОА приписывается безалкогольным сортам пива [16; 17]. Вина по показателю антиоксидантной активности располагаются следующим образом: красные > розовые > белые [18; 19; 20], при этом АОА последних может быть повышена за счет добавления экстракта из лепестков белой розы [21].

Очевидно, что любая задача, относящаяся к применению антиоксидантов в индустрии питания, требует предварительной оценки АОА. В настоящее время существует большое количество методов определения АОА пищевых систем [22; 23], в том числе электрохимических [23].

Потенциометрический метод, в котором используется окислительно-восстановительная пара $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ в качестве медиаторной системы, был разработан и предложен для анализа жидких образцов в 2002 г.¹ Помимо преимуществ, характерных для всех электрохимических методов (экспрессность, простота процедуры анализа, низкая стоимость используемой аппаратуры), он не требует применения стандарта и позволяет получать достоверные результаты. Результаты определения АОА пищевых образцов при этом коррелируют с результатами, полученными спектрофотометрическими методами ABTS, DPPH, Фолина-Чокальтеу и методом хемилюминесценции [24; 25; 26]. Потенциометрический метод использовался в оценке качества напитков антиоксидантной [11] и геропротекторной [27] направленности. Позднее, получив название гибридного потенциометрического метода, он был апробирован в клинико-диагностической практике [28]. В потенциометрическом методе используются коммерческие электроды, которые требуют применения и обслуживания дополнительных материалов или оборудования (шлифование платинового стержневого электрода, высокотемпературный обжиг платинового планарного электрода, перезарядка и поверка хлорсеребряного электрода), а также соответствующей квалификации специалиста [29]. В связи с этим разработка новых одноразовых электродов, не требующих обслуживания и позволяющих получать надежные результаты при определении АОА жидких сред, является актуальной и своевременной аналитической стратегией.

Объекты и методы исследования

Напитки. В качестве образцов безалкогольных напитков были использованы:

- напиток безалкогольный сильногазированный «Mirinda orange (Миринда апельсин)» (ООО «ПепсиКо Холдингс», РФ);
- напиток, безалкогольный сильногазированный (Fanta Orange («Фанта Апельсин с витамином С» (ООО «Кока-Кола ЭйчБиСи Евразия», РФ);

- апельсиновый нектар с мякотью «Добрый» (АО «Мултон», РФ);

- сок апельсиновый свежавыжатый (фреш), полученный прямым отжимом.

В качестве образцов алкогольных напитков были использованы:

- вино защищенного географического наименования «Кубань. Таманский полуостров» сухое белое «Алиготе – Рислинг» (ОАО «АПФ «Фанагория», РФ);

- вино с защищенным географическим наименованием «Кубань. Таманский полуостров» сухое розовое «Роза Тамани. Шато Тамань» 2018 (ООО «Кубань-вино», РФ);

- вино защищенного географического наименования «Кубань. Таманский полуостров» сухое красное «Каберне – Саперави» (ОАО «АПФ «Фанагория», РФ);

- коньяк 5-летний «Старый Кенигсберг» (ООО «Винноконьячный завод «Альянс-1892», РФ).

Эти напитки и свежие апельсины для получения фреша были приобретены в торговой сети г. Екатеринбурга в апреле 2020 г. Вскрытие упаковок и бутылок, получение свежавыжатого апельсинового сока производили непосредственно перед выполнением анализа.

Потенциометрические измерения. АОА модельных антиоксидантов и интегральную АОА напитков определяли потенциометрическим методом с использованием рН-метра/ионмера «ТА-Ион» (ООО «НПП «Томьяналит», РФ) и коммерческих электродов или разработанной сенсорной системы. Измерения выполнялись при комнатной (25 ± 3 °C) температуре с использованием натрий-фосфатного буфера рН 7,4 ($137 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ NaCl}$, $2,7 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ KCl}$, $10 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ и $1,76 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ KH}_2\text{PO}_4$), содержащего $10 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $0,1 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. К 4 мл этого раствора добавляли 0,5 мл исследуемого образца (пробы). Антиоксидант(-ы) исследуемого образца реагируют с гексацианоферратом (III) калия согласно реакции (1):

где AO – антиоксидант(-ы); AO_{ox} – окисленная форма антиоксиданта(-ов); a и b – стехиометрические коэффициенты.

Изменение соотношения окисленной и восстановленной форм медиаторной системы в результате протекания реакции (1) сопровождается изменением потенциала, что служит аналитическим сигналом.

¹ Патент РФ 2235998. Способ определения оксидантной / антиоксидантной активности растворов: МКП G 01 N 27/60 / ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет», ООО НПВП «ИВА»; Х.З. Брайтнина, А.В. Иванова. Заявка: № 2002130523/28; подана: 14.11.2002, опубликована: 10.09.2004. Бюл.: № 13.

АОА определяли по формуле (2), моль-экв./дм³:

$$AOA = \frac{C_{Ox} - \alpha \times C_{Red}}{1 + \alpha} \times d,$$

$$\alpha = \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \times 10^{(E_2 - E_1)nF/2,3RT}, \quad (2)$$

где $C_{Ox} = 0,01$ моль/дм³ – концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$; $C_{Red} = 0,0001$ моль/дм³ – концентрация $K_4[Fe(CN)_6]$; $n = 1$ – количество электронов в электродной реакции; E_1 – начальное (до введения пробы) значение потенциала, В; E_2 – конечное (после введения пробы) значение потенциала, В; $F = 96485,333$ Кл/моль – постоянная Фарадея; $R = 8,314$ Дж/моль $\times K$ – универсальная газовая постоянная; $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$ – термодинамическая (абсолютная) температура; $d = (4 + 0,5) / 0,5 = 9$ – разбавление пробы в ячейке.

Коммерческие электроды. Платиновый электрод с диаметром диска 3 мм в корпусе из полиэфирэфиркетона типа 6.1204.310 (Metrohm AG, Швейцария) использовали в качестве рабочего. Перед началом исследования его полировали полировочной тканью и оксидом алюминия с размером зерна 0,3 мкм и 0,05 мкм. Хлорсеребряный электрод Ag/AgCl/KCl (3,5 М) типа ЭВЛ-1М3.1 (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь) использовали в качестве электрода сравнения. Контроль параметров электроосаждения в потенциостатическом режиме и циклические вольтамперометрические измерения выполняли с применением вспомогательных электродов – стержней из углерода типов СУ-2000 (ОАО «НИИГрафит», РФ) и 6.1247.000 (Metrohm AG, Швейцария).

Изготовление сенсорной системы. На подложку из стеклотекстолита марки «СТЭФ-У» толщиной 0,35 мм (ПАО «Электроизолит», РФ), очищенную последовательно ацетоном, этанолом, деионизированной водой и высушенную, наносили электропроводящие чернила при помощи ручного станка для трафаретной печати «SPR-10» (DDM Novastar Inc., США). Нанесенные электропроводящие чернила сушили в печи при 110 °С в течение 30 мин. Отдельные электроды имели размер 40 $\times$ 2 $\times$ 0,35 мм. Среднюю часть электродов, разделяющую рабочую и контактную зоны, изолировали смесью клея «Cementit universal» (Merz + Benteli AG, Швейцария) и ацетона в соотношении 1 : 5 по объему так, что рабочая площадь электродов составляла 8 мм² (4 $\times$ 2 мм). С использованием углеродных чернил «Ceres» (Guangzhou Print Area Co. Ltd., КНР) и серебряных чернил «Mechanic DJ912» (Nationwide distribution system, Вьетнам) были получены толсто пленочные углерод-содержащий (ТУЭ) и сереброрсодержащий (ТСЭ) электроды.

При модифицировании ТУЭ на рабочую зону электрода наносили 10 мкл суспензии наночастиц золота (AuНЧ) с последующей сушкой AuНЧ/ТУЭ при комнатной температуре. Суспензию AuНЧ получали по методике [30]: к 15 мл кипящего раствора 1 мМ HAuCl₄ добавляли 1,5 мл раствора 38,8 мМ Na₃C₆H₅O₇ при интенсивном перемешивании. Синтез проводили с использованием мешалки с контролируемым подогревом «RCT basic» (IKA-Werke GmbH & Co., Германия) до получения красной окраски суспензии, после чего ее охлаждали при перемешивании до комнатной температуры. Полученная суспензия содержала AuНЧ сферической формы со средним диаметром 13 нм [30].

Модифицирование толсто пленочного сереброрсодержащего электрода заключалось в электроосаждении на рабочей поверхности осадка из хлорида и феррицианида серебра (О) по методике [31]. ТСЭ погружали в постоянно перемешиваемый натрий-фосфатный буфер pH 7,4, содержащий 10 ммоль/дм³ $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0,1 ммоль/дм³ $K_4[Fe(CN)_6]$, и поляризовали при постоянном потенциале 0,325 В относительно Ag/AgCl/KCl (3,5 М) в течение 120 с. Контроль параметров электроосаждения в потенциостатическом режиме осуществляли на вольтамперометрическом анализаторе «ИВА-5» (ООО «НПВП «ИВА», РФ). Как известно [32; 33], наружное покрытие из термически отвержденного полимера «Нафион» повышает потенциальную и долговременную стабильность твердотельных электродов сравнения. По этой причине часть О/ТСЭ покрывали нафием для получения Н/О/ТСЭ. Для этого О/ТСЭ погружали в раствор нафием с концентрацией 5,0 %; 2,5 и 1,25 % с последующим отверждением полимерного покрытия при 100 °С в течение 1 ч [33]. Полимерные покрытия, сформированные из 5,0 и 2,5 %-го нафием, приводили к увеличению времени стабилизации потенциала электродов. Поэтому все дальнейшие исследования с участием Н/О/ТСЭ касаются полимерного покрытия, сформированного из 1,25 %-го раствора нафием.

Модифицированные толсто пленочные электроды были объединены в потенциометрическую сенсорную систему, которая использовалась для определения АОА модельных антиоксидантов и интегральной АОА напитков. В сенсорной системе AuНЧ/ТУЭ и Н/О/ТСЭ служили индикаторным электродом и электродом сравнения.

Циклические вольтамперометрические измерения. Выполнены на потенциостате/гальваностате «AutoLab PGSTAT 128N» (Metrohm AG, Швейцария) с целью электрохимической характеристики индикаторного электрода сенсорной системы (AuНЧ/ТУЭ).

Химические реактивы. Использованы:

- $K_3[Fe(CN)_6]$ х.ч., KCl х.ч., $Na_2HPO_4 \times 12H_2O$ х.ч. (ЗАО «Вектон», РФ);
- $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ х.ч. (ЗАО «Купавнареактив», РФ);
- KH_2PO_4 х.ч. (ООО «НеваРеактив», РФ);
- NaCl х.ч. (ОАО «Михайловский завод химических реактивов», РФ);
- $Na_3C_6H_5O_7 \times 5.5H_2O$ х.ч. (АО «ХимРеактивСнаб», РФ);
- D-(+)-глюкоза ч.д.а., D-(+)-сахароза ч.д.а., D-(-)-фруктоза (АО «ЛенРеактив», РФ);
- ацетон ч.д.а. (ООО «Компонент-реактив», РФ);
- этанол 95 %-й (ООО «Константа-Фарм М», РФ);
- L-аскорбиновая кислота $\geq 99,0$ %;
- 5,0 %-й раствор «Нафион-117» в смеси низших алифатических спиртов и воды (Sigma-Aldrich Co., США);
- галловая кислота моногидрат ASC (ICN Bio-medicals Inc., Германия);
- L-цистеин гидрохлорид $\geq 99,0$ % (Panreac Química S.A.U., Испания);
- раствор 0,05 М $HAuCl_4$ (ООО «НПП «Томьяналит», РФ).

В качестве растворителя использовали де-ионизованную воду с удельным сопротивлением 18 МОм·см, получаемую на установке «Аквалаб УВОИ-МФ-1812» (АО «НПК «Медиана-Фильтр», РФ).

Статистический анализ. Измерения проводили в трехкратной повторности. Статистический анализ был выполнен в программе Microsoft Excel 2010 с принятым уровнем значимости $\alpha = 0,05$. Данные представлены в виде $\bar{X} \pm \Delta X$, где $\bar{X}$ – среднее значение; ΔX – стандартное отклонение. Валидация результатов определения АОА напитков, полученных с использованием сенсорной системы, была проведена относительно результатов, полученных с использованием коммерческих электродов, на основании критериев Фишера (F -тест) и Стьюдента (t -тест).

Результаты исследования и их обсуждение

Предложен методический подход по корректровке результатов определения антиоксидантной активности в напитках. Использована сенсорная система для определения антиоксидантной активности алкогольных и безалкогольных напитков гибридным потенциометрическим методом.

Электрохимическая характеристика сенсорной системы. Результат проведения электрохимической характеристики $AuNH_4/TUE$ методами циклической вольтамперометрии и потенциометрии с использованием $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ представлен графически на рис. 1 и 2.

Величины анодного (I_{pa}) и катодного (I_{pc}) пиков тока линейно зависят от корня квадратного

Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные с использованием $AuNH_4/TUE$ в натрий-фосфатном буфере pH 7,4, содержащем 1 ммоль/дм³ $K_3[Fe(CN)_6]$, при разных скоростях развертки потенциала, и соответствующие зависимости анодного и катодного пиков тока от корня квадратного из скорости развертки потенциала

Fig. 1. Cyclic Voltammograms Registered Using $AuNP/TUE$ in a pH 7.4 Sodium-Phosphate Buffer Containing 1 Mmol/Dm³ $K_3[Fe(CN)_6]$ at Different Potential Scan Rates, and the Corresponding Dependencies of the Anode and Cathode Current Peaks on Square Root of the Potential Scan Rate

из скорости развертки потенциала ($v^{1/2}$) (рис. 1), т. е. электрохимический процесс, протекающий на поверхности AuНЧ/ТУЭ, является обратимым и определяется диффузией вещества, а для вычисления электродного потенциала применимо уравнение Нернста [34].

Зависимость потенциала AuНЧ/ТУЭ в натрий-фосфатном буфере pH 7,4, содержащем различное соотношение $K_3[Fe(CN)_6] / K_4[Fe(CN)_6]$, представлено на рис. 2. Предлогарифмический коэффициент в этой зависимости равен 58,417 мВ (рис. 2), что близко к теоретическому значению $RT/nF = 59,16$ мВ в уравнении Нернста для одноэлектронного процесса при 25 °C [34].

Рис. 2. Зависимость потенциала AuНЧ/ТУЭ в натрий-фосфатном буфере pH 7,4, содержащем различное соотношение $K_3[Fe(CN)_6] / K_4[Fe(CN)_6]$
Fig. 2. AuNP/TUE Potential Dependence in a pH 7.4 Sodium-Phosphate Buffer Containing a Different Ratio of $K_3[Fe(CN)_6] / K_4[Fe(CN)_6]$

Долговременная стабильность сенсорной системы. Данный показатель оценивали в течение 150 дней по изменению предлогарифмического коэффициента в уравнении Нернста для AuНЧ/ТУЭ (рис. 3а) и потенциала электродов

О/ТСЭ и Н/О/ТСЭ в натрий-фосфатном буфере pH 7,4, содержащем 10 ммоль/дм³ $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0,1 ммоль/дм³ $K_4[Fe(CN)_6]$ (рис. 3б). Сенсорная система, состоящая из AuНЧ/ТУЭ и О/ТСЭ, стабильна в течение 35 дней, а сенсорная система, состоящая из AuНЧ/ТУЭ и Н/О/ТСЭ, – в течение 150 дней (рис. 4). Покрытие из термически отвержденного 1,25 %-го нафiona увеличивает срок долговременной стабильности электрода сравнения, поэтому в дальнейших исследованиях в качестве сенсорной системы использовали AuНЧ/ТУЭ и Н/О/ТСЭ.

Анализ модельных (эталонных) антиоксидантов. Известно, что галловая кислота – фенольный антиоксидант – используется в качестве стандарта (эталона) при определении общего содержания полифенолов по методу Фолина-Чокальтеу [18; 19]. L-аскорбиновая кислота является преобладающим витамином с антиоксидантными свойствами во многих фруктах и овощах (за исключением, пожалуй, моркови) [35] и часто используется в качестве маркера их питательной ценности [36]. L-цистеин – это серосодержащая аминокислота с антиоксидантными свойствами, представленная во фруктах, овощах [38], а также в молоке и сое. Научный интерес представляли изучение окисления этих соединений гексацианоферратом (III) калия с использованием сенсорной системы и сравнение полученных результатов с литературными данными. Ниже представлены стехиометрические коэффициенты, соответствующие количеству электронов, отдаваемых антиоксидантами окислителю $K_3[Fe(CN)_6]$. Наибольший стехиометрический коэффициент в реакции (1) с $K_3[Fe(CN)_6]$ наблюдается для галловой кислоты, а наименьший – для L-цистеина (табл. 1).

Полученные авторами результаты полностью согласуются с литературными данными.

Рис. 3. Долговременная стабильность AuНЧ/ТУЭ (а), О/ТСЭ и Н/О/ТСЭ (б)
Fig. 3. Long-Term Stability of AuNP/TUE (a), O/TSE and N/O/TSE (b)

Рис. 4. Влияние концентрации этанола на изменение потенциала в электрохимической ячейке при использовании коммерческой пары электродов (а) и сенсорной системы (б):

$\Delta E = |E_2 - E_1|$, где E_1 и E_2 – потенциалы до и после введения этилового спирта

Экспериментальные условия: 10 ммоль/дм³ $K_3[Fe(CN)_6]$; 0,1 ммоль/дм³ $K_4[Fe(CN)_6]$; $25 \pm 3^\circ C$, $d = 9$ и $n = 3$

Fig. 4. Ethanol Concentration Effect on the Potential Change in the Electrochemical Cell when Using a Commercial Pair of Electrodes (a) and a Sensor System (b): $\Delta E = |E_2 - E_1|$, where E_1 and E_2 are Potentials Before and After the Ethanol Introduction

Experimental Conditions: 10 mmol/dm³ $K_3[Fe(CN)_6]$, 0.1 mmol/dm³ $K_4[Fe(CN)_6]$, $25 \pm 3^\circ C$, $d = 9$ and $n = 3$

Таблица 1. Стехиометрические коэффициенты антиоксидантов в реакции с $K_3[Fe(CN)_6]$

Table 1. Stoichiometric Coefficients of Antioxidants in the Reaction with $K_3[Fe(CN)_6]$

Антиоксидант	Потенциометрия, $n = 3$	Потенциометрия [20; 38; 39]	Кулонометрия [40; 41]
Галловая кислота	4	3–5	4
L-аскорбиновая кислота	2	2	2
L-цистеин	1	1	Нет данных

С целью изучения влияния рецептурных компонентов напитков на определение АОА гибридным потенциометрическим методом в качестве потенциальных сопутствующих веществ во фруктовых соках, сахаро- и спиртосодержащих напитках были исследованы сахара, фруктоза, глюкоза и этанол (этиловый спирт).

Анализ углеводов. D-(+)-глюкоза и D-(–)-фруктоза были проанализированы в качестве редуцирующих углеводов, а D-(+)-сахароза – как дисахарид, способный гидролизироваться с образованием двух первых. Установлено, что с увеличением концентрации этих углеводов в электрохимической ячейке от 4 до 200 г/дм³ изменение потенциала составляет всего около 2 мВ, и, таким образом, в условиях анализа эти углеводы не взаимодействуют с $K_3[Fe(CN)_6]$ и не оказывают влияния на определяемую величину АОА напитка.

Анализ этанола. Рост концентрации этанола (этилового спирта) в электрохимической ячейке приводит к увеличению изменения потенциала (рис. 4). Следовательно, этанол в условиях анализа взаимодействует с $K_3[Fe(CN)_6]$ и влияет (положительный вклад) на величину определяе-

мой АОА алкогольного напитка. Из рисунка видно, что изменение потенциала в электрохимической ячейке при использовании коммерческой пары электродов и разработанной сенсорной системы практически одинаково, т. е. определяется взаимодействием этанола с $K_3[Fe(CN)_6]$ и не зависит от типа используемых электродов.

Корректировка результатов определения АОА алкогольных напитков. По результатам анализа этанола и алкогольных напитков в одинаковых условиях был оценен вклад последнего в АОА алкогольных напитков. В ходе настоящей работы все измерения выполнялись при температуре $25 \pm 3^\circ C$ с использованием натрий-фосфатного буфера pH 7,4, содержащего 10 ммоль/дм³ $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0,1 ммоль/дм³ $K_4[Fe(CN)_6]$, а разбавление анализируемых образцов в электрохимической ячейке составляло $d = 9$ (раз).

Таким образом, используя зависимость изменения потенциала в электрохимической ячейке от концентрации этанола (см. рис. 4), величину АОА алкогольного напитка можно корректировать в соответствии с концентрацией этилового спирта, заявленной производителем. Для этого суммарное изменение потенциала, полученное

Таблица 2. Корректировка результатов определения АОА алкогольных напитков за вычетом вклада этанола
Table 2. Results Correction of AOA Determining of Alcoholic Beverages Minus the Ethanol Contribution

Напиток	C ₂ H ₅ OH, % об.*	ΔЕ, мВ		АОА, ммоль-экв./дм ³		Вклад C ₂ H ₅ OH, %***
		при анализе напитка	при анализе C ₂ H ₅ OH**	без учета вклада C ₂ H ₅ OH	за вычетом вклада C ₂ H ₅ OH	
Алиготе – Рислинг	13,0	38,5	5,2	3,00	2,32	29
Роза Тамани. Шато Тамань	11,5	40,0	5,0	3,22	2,53	27
Каберне – Саперави	13,0	86,6	5,2	19,6	16,7	17
Старый Кенигсберг	40,0	41,1	11,8	3,40	1,9	79

Примечания:

*Концентрация этанола, заявленная производителем.

**В соответствии с рис. 3.

***Вклад этанола в АОА алкогольного напитка, выраженный через относительную погрешность, %.

при анализе пробы алкогольного напитка, следует уменьшить на величину, соответствующую концентрации этилового спирта в исследуемом образце. Вышеописанный методический подход был использован для алкогольных напитков, проанализированных в ходе настоящей работы. Данные представлены в табл. 2.

Совершенно очевидно, что для крепких (40 % об. этанола и выше) алкогольных напитков вклад этилового спирта существенен; этот показатель учитывается в обязательном порядке во избежание неправильной интерпретации результатов анализа.

Анализ напитков. Результаты определения интегральной АОА напитков с использованием коммерческих электродов и предложенной сенсорной системы представлены в табл. 3.

Для алкогольных напитков приведены скорректированные значения АОА, полученные за

вычетом вклада этилового спирта по заявленной производителем концентрации. Значения F - и t -тестов меньше теоретических, что доказывает одинаковую воспроизводимость и статистически незначимые различия между полученными результатами. Представленные данные указывают на возможность использования потенциометрической сенсорной системы в анализе безалкогольных и алкогольных напитков.

Наконец, следует также отметить, что результаты, представленные в табл. 3, полностью соответствуют литературным данным [18; 19; 20; 42], а именно:

- среди проанализированных безалкогольных напитков наибольшим показателем АОА характеризуется свежесжатый сок (фреш), что, по-видимому, связано с потерей доли АОА в процессе изготовления и/или при хранении пакетированных соков;

Таблица 3. Результаты определения интегральной АОА напитков потенциометрическим методом с использованием коммерческих электродов и сенсорной системы ($n = 3$)**Table 3.** Results of AOA Integral Determining of Beverages by a Potentiometric Method Using Commercial Electrodes and Sensor System ($n = 3$)

Напиток	АОА, ммоль-экв./дм ³ , при использовании		F^*	t^{**}
	коммерческих электродов	сенсорной системы		
Миринда	0,28 ± 0,01	0,27 ± 0,02	1,71	0,92
Фанта	1,77 ± 0,05	1,9 ± 0,1	4,69	1,99
Добрый	2,2 ± 0,2	2,1 ± 0,2	1,15	0,23
Фреш	4,9 ± 0,1	4,9 ± 0,3	4,69	0,34
Алиготе – Рислинг	2,32 ± 0,03	2,29 ± 0,08	8,32	0,46
Роза Тамани. Шато Тамань	2,53 ± 0,07	2,6 ± 0,1	1,77	1,02
Каберне – Саперави	16,7 ± 0,9	16,4 ± 1,1	1,48	0,37
Старый Кенигсберг	1,9 ± 0,1	2,0 ± 0,2	1,37	0,25

Примечания:

*Критерий Фишера: $F_{\text{теор.}} = 19,00$ для $f_1 = n_1 - 1 = 2$; $f_2 = n_2 - 1 = 2$ и $\alpha = 0,05$.**Критерий Стьюдента: $t_{\text{теор.}} = 2,78$ для $f = n_1 + n_2 - 2 = 4$ и $\alpha = 0,05$.

• проанализированные вина по АОА располагаются в ряд *красное > розовое > белое*, что связано с большим содержанием антиоксидантов в темных сортах винограда по сравнению с белыми.

Заключение

Развитие пищевой промышленности актуализирует проблемы сохранения качества, увеличения сроков годности сырья и готовой продукции, внедрения функциональных пищевых ингредиентов и разработки функциональной пищи, что в целом направлено на сохранение здоровья населения и предотвращение неинфекционных заболеваний. Тенденции развития индустрии питания связаны с применением пищевых антиоксидантов как одного из наиболее полно изученных классов биологически активных веществ. В рамках этой концепции мониторинг АОА пищевых образцов (ингредиентов и готовых продуктов) представляет актуальную научно-практическую задачу.

В ходе исследования были изготовлены новые, модифицированные толсто пленочные электроды, которые использовались в качестве одноразовой потенциометрической сенсорной системы для определения показателя интегральной АОА безалкогольных и алкогольных напитков. Результаты, полученные при использовании коммерческих электродов и разработанной сенсорной системы, имеют одинаковую воспроизводимость (критерий Фишера) и статистически незначимые различия (критерий Стьюдента).

Установлено, что углеводы (глюкоза, фруктоза и сахароза) не влияют, а этиловый спирт влияет на изменение потенциала в электрохимической ячейке и, таким образом, на величину определяемого показателя АОА напитка.

Предложен методический подход по корректировке результатов определения АОА алкогольных напитков, который способствует повышению качества проводимого анализа.

Библиографический список

1. Shahidi, F.; Ambigaipalan, P. Phenolics and Polyphenolics in Foods, Beverages and Spices: Antioxidant Activity and Health Effects – A Review. *Journal of Functional Foods*. 2015. Vol. 18. Part B. Pp. 820–897. DOI: 10.1016/j.jff.2015.06.018.
2. Sardarodiyani, M.; Mohamadi Sani, A. Natural Antioxidants: Sources, Extraction and Application in Food Systems. *Nutrition & Food Science*. 2016. Vol. 46, no. 3. Pp. 363–373. DOI: 10.1108/NFS-01-2016-0005.
3. Симоненко Е.С., Симоненко С.В., Золотин А.Ю., Покровская В.А., Копытко М.С. Мировой опыт в использовании ингредиентов растительного происхождения // *Пищевая промышленность*. 2019. № 4. С. 90–92. DOI: 10.24411/0235-2486-2019-10046.
4. Brainina, K.; Stozhko, N.; Vidrevich, M. Antioxidants: Terminology, Methods, and Future Considerations. *Antioxidants*. 2019. Vol. 8, no. 8. Article Number: 297. DOI: 10.3390/antiox8080297.
5. Hochkogler, C.M.; Schweiger, K.; Rust, P.; Pignitter, M.; Rathmayr, J.; Bayer, S.; Chmelirsch, C.; Hüller, L.; Marko, D.; Lang, R.; Hofmann, T.; Kurz, A.C.; Bytof, G.; Lantz, I.; Schipp, D.; Somoza, V. Daily Consumption of a Dark-Roast Coffee for Eight Weeks Improved Plasma Oxidized LDL and Alpha-Tocopherol Status: A Randomized, Controlled Human Intervention Study. *Journal of Functional Foods*. 2019. Vol. 56. Pp. 40–48. DOI: 10.1016/j.jff.2019.02.009.
6. Toscano, L.T.; Silva, A.S.; Toscano, L.T.; Tavares, R.L.; Biasoto, A.C.T.; de Camargo, A.C.; Silva, C.S.O.; Gonçalves, M.C.R.; Shahidi, F. Phenolics from Purple Grape Juice Increase Serum Antioxidant Status and Improve Lipid Profile and Blood Pressure in Healthy Adults under Intense Physical Training. *Journal of Functional Foods*. 2017. Vol. 33. Pp. 419–424. DOI: 10.1016/j.jff.2017.03.063.
7. Hadi, A.; Pourmasoumi, M.; Kafeshani, M.; Karimian, J.; Maracy, M.R.; Entezari, M.H. The Effect of Green Tea and Sour Tea (*Hibiscus Sabdariffa* L.) Supplementation on Oxidative Stress and Muscle Damage in Athletes. *Journal of Dietary Supplements*. 2017. Vol. 14, no. 3. Pp. 346–357. DOI: 10.1080/19390211.2016.1237400.

Bibliography

1. Shahidi, F.; Ambigaipalan, P. Phenolics and Polyphenolics in Foods, Beverages and Spices: Antioxidant Activity and Health Effects – A Review. *Journal of Functional Foods*. 2015. Vol. 18. Part B. Pp. 820–897. DOI: 10.1016/j.jff.2015.06.018.
2. Sardarodiyani, M.; Mohamadi Sani, A. Natural Antioxidants: Sources, Extraction and Application in Food Systems. *Nutrition & Food Science*. 2016. Vol. 46, no. 3. Pp. 363–373. DOI: 10.1108/NFS-01-2016-0005.
3. Simonenko, E.S.; Simonenko, S.V.; Zolotin, A.Yu.; Pokrovskaya, V.A.; Kopytko, M.S. Mirovoj Opyt v Ispol'zovanii Ingredientov Rastitel'nogo Proiskhozhdeniya [World Experience in the Plant Origin Ingredients Use]. *Pishchevaya Promyshlennost'*. 2019. № 4. Pp. 90–92. DOI: 10.24411/0235-2486-2019-10046.
4. Brainina, K.; Stozhko, N.; Vidrevich, M. Antioxidants: Terminology, Methods, and Future Considerations. *Antioxidants*. 2019. Vol. 8, no. 8. Article Number: 297. DOI: 10.3390/antiox8080297.
5. Hochkogler, C.M.; Schweiger, K.; Rust, P.; Pignitter, M.; Rathmayr, J.; Bayer, S.; Chmelirsch, C.; Hüller, L.; Marko, D.; Lang, R.; Hofmann, T.; Kurz, A.C.; Bytof, G.; Lantz, I.; Schipp, D.; Somoza, V. Daily Consumption of a Dark-Roast Coffee for Eight Weeks Improved Plasma Oxidized LDL and Alpha-Tocopherol Status: A Randomized, Controlled Human Intervention Study. *Journal of Functional Foods*. 2019. Vol. 56. Pp. 40–48. DOI: 10.1016/j.jff.2019.02.009.
6. Toscano, L.T.; Silva, A.S.; Toscano, L.T.; Tavares, R.L.; Biasoto, A.C.T.; de Camargo, A.C.; Silva, C.S.O.; Gonçalves, M.C.R.; Shahidi, F. Phenolics from Purple Grape Juice Increase Serum Antioxidant Status and Improve Lipid Profile and Blood Pressure in Healthy Adults under Intense Physical Training. *Journal of Functional Foods*. 2017. Vol. 33. Pp. 419–424. DOI: 10.1016/j.jff.2017.03.063.
7. Hadi, A.; Pourmasoumi, M.; Kafeshani, M.; Karimian, J.; Maracy, M.R.; Entezari, M.H. The Effect of Green Tea and Sour Tea (*Hibiscus Sabdariffa* L.) Supplementation on Oxidative Stress and Muscle Damage in Athletes. *Journal of Dietary Supplements*. 2017. Vol. 14, no. 3. Pp. 346–357. DOI: 10.1080/19390211.2016.1237400.

8. Rossi, A.L.; Blostein-Fujii, A.; Disilvestro, R.A. Soy Beverage Consumption by Young Men. *Journal of Nutraceuticals, Functional & Medical Foods*. 2001. Vol. 3, no. 1. Pp. 33–44. DOI: 10.1300/J133v03n01_03.
9. Ferreira, P.R.; Marins, J.C.B.; de Oliveira, L.L.; Bastos, D.S.S.; Soares Júnior, D.T.; da Silva, C.D.; Fontes, E.A.F. Beverage Based on Whey Permeate with phenolic Extract Of Jabuticaba Peel: A Pilot Study On Effects On Muscle And Oxidative Stress In Trained individuals. *Journal of Functional Foods*. 2020. Vol. 65. Article Number: 103749. DOI: 10.1016/j.jff.2019.103749.
10. Lee, W.; Lee, D.; Han, E.; Choi, J. Intake of Green Tea Products and Obesity in Nondiabetic Overweight and Obese Females: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Journal of Functional Foods*. 2019. Vol. 58. Pp. 330–337. DOI: 10.1016/j.jff.2019.05.010.
11. Pastushkova, E.V.; Tikhonov, S.L.; Chugunova, O.V.; Pischikov, G.B. Tea with Herbal Additions: Their Antioxidant Activity and Its Dependence on High Pressure Pre-Treatment Before Extraction. *Carpathian Journal of Food Science and Technology*. 2019. Vol. 11, no. 3. Pp. 28–38. DOI: 10.34302/crpfjst/2019.11.3.3.
12. Marazza, J.A.; Nazareno, M.A.; de Giori, G.S.; Garro, M.S. Enhancement of the Antioxidant Capacity of Soymilk by Fermentation with *Lactobacillus Rhamnosus*. *Journal of Functional Foods*. 2012. Vol. 4, no. 3. Pp. 594–601. DOI: 10.1016/j.jff.2012.03.005.
13. Yuan, T.; Li, L.; Zhang, Y.; Seeram, N.P. Pasteurized and Sterilized Maple Sap as Functional Beverages: Chemical Composition and Antioxidant Activities. *Journal of Functional Foods*. 2013. Vol. 5, no. 4. Pp. 1582–1590. DOI: 10.1016/j.jff.2013.06.009.
14. West, B.J.; Deng, S.; Isami, F.; Uwaya, A.; Jensen, C.J. The Potential Health Benefits of Noni Juice: A Review of Human Intervention Studies. *Foods*. 2018. Vol. 7, no. 4. Article Number: 58. DOI: 10.3390/foods7040058.
15. Soural, I.; Šnurkovič, P.; Bieniasz, M.L. I-Ascorbic Acid Content and Antioxidant Capacity in Less-Known Fruit Juices. *Czech Journal of Food Sciences*. 2019. Vol. 37, no. 5. Pp. 359–365. DOI: 10.17221/305/2018-CJFS.
16. Koren, D.; Orbán, C.; Galló, N.; Kun, S.; Vecseri-Hegyes, B.; Kun-Farkas, G. Folic Acid Content and Antioxidant Activity of Different Types of Beers Available in Hungarian Retail. *Journal of Food Science and Technology*. 2017. Vol. 54. Pp. 1158–1167. DOI: 10.1007/s13197-017-2503-1.
17. Habschied, K.; Lončarić, A.; Mastanjević, K. Screening of Polyphenols and Antioxidative Activity in Industrial Beers. *Foods*. 2020. Vol. 9, no. 2. Article Number: 238. DOI: 10.3390/foods9020238.
18. Sánchez-Moreno, C.; Larrauri, J.A.; Saura-Calixto, F. Free Radical Scavenging Capacity of Selected Red, Rosé and White Wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1999. Vol. 79, no. 10. Pp. 1301–1304. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0010(19990715)79:10<1301::AID-JSFA367>3.0.CO;2-Y.
19. Paixão, N.; Perestrelo, R.; Marques, J.C.; Câmara, J.S. Relationship Between Antioxidant Capacity and Total Phenolic Content of Red, Rosé and White Wines. *Food Chemistry*. 2007. Vol. 105. No. 1. Pp. 204–214. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.04.017.
20. Шарафутдинова Е.Н., Иванова А.В., Матерн А.И., Брайнина Х.З. Качество пищевых продуктов и антиоксидантная активность // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 3. С. 281–286.
21. Seong, H.; Heo, J.; Lee, K.H.; Lee, Y.B.; Kim, Y.B.; Han, N.S. Enhancing the Antioxidant Activities of Wines by Addition of White Rose Extract. *Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2017. Vol. 27, no. 9. Pp. 1602–1608. DOI: 10.4014/jmb.1704.04034.
8. Rossi, A.L.; Blostein-Fujii, A.; Disilvestro, R.A. Soy Beverage Consumption by Young Men. *Journal of Nutraceuticals, Functional & Medical Foods*. 2001. Vol. 3, no. 1. Pp. 33–44. DOI: 10.1300/J133v03n01_03.
9. Ferreira, P.R.; Marins, J.C.B.; de Oliveira, L.L.; Bastos, D.S.S.; Soares Júnior, D.T.; da Silva, C.D.; Fontes, E.A.F. Beverage Based on Whey Permeate with phenolic Extract Of Jabuticaba Peel: A Pilot Study On Effects On Muscle And Oxidative Stress In Trained individuals. *Journal of Functional Foods*. 2020. Vol. 65. Article Number: 103749. DOI: 10.1016/j.jff.2019.103749.
10. Lee, W.; Lee, D.; Han, E.; Choi, J. Intake of Green Tea Products and Obesity in Nondiabetic Overweight and Obese Females: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Journal of Functional Foods*. 2019. Vol. 58. Pp. 330–337. DOI: 10.1016/j.jff.2019.05.010.
11. Pastushkova, E.V.; Tikhonov, S.L.; Chugunova, O.V.; Pischikov, G.B. Tea with Herbal Additions: Their Antioxidant Activity and Its Dependence on High Pressure Pre-Treatment Before Extraction. *Carpathian Journal of Food Science and Technology*. 2019. Vol. 11, no. 3. Pp. 28–38. DOI: 10.34302/crpfjst/2019.11.3.3.
12. Marazza, J.A.; Nazareno, M.A.; de Giori, G.S.; Garro, M.S. Enhancement of the Antioxidant Capacity of Soymilk by Fermentation with *Lactobacillus Rhamnosus*. *Journal of Functional Foods*. 2012. Vol. 4, no. 3. Pp. 594–601. DOI: 10.1016/j.jff.2012.03.005.
13. Yuan, T.; Li, L.; Zhang, Y.; Seeram, N.P. Pasteurized and Sterilized Maple Sap as Functional Beverages: Chemical Composition and Antioxidant Activities. *Journal of Functional Foods*. 2013. Vol. 5, no. 4. Pp. 1582–1590. DOI: 10.1016/j.jff.2013.06.009.
14. West, B.J.; Deng, S.; Isami, F.; Uwaya, A.; Jensen, C.J. The Potential Health Benefits of Noni Juice: A Review of Human Intervention Studies. *Foods*. 2018. Vol. 7, no. 4. Article Number: 58. DOI: 10.3390/foods7040058.
15. Soural, I.; Šnurkovič, P.; Bieniasz, M.L. I-Ascorbic Acid Content and Antioxidant Capacity in Less-Known Fruit Juices. *Czech Journal of Food Sciences*. 2019. Vol. 37, no. 5. Pp. 359–365. DOI: 10.17221/305/2018-CJFS.
16. Koren, D.; Orbán, C.; Galló, N.; Kun, S.; Vecseri-Hegyes, B.; Kun-Farkas, G. Folic Acid Content and Antioxidant Activity of Different Types of Beers Available in Hungarian Retail. *Journal of Food Science and Technology*. 2017. Vol. 54. Pp. 1158–1167. DOI: 10.1007/s13197-017-2503-1.
17. Habschied, K.; Lončarić, A.; Mastanjević, K. Screening of Polyphenols and Antioxidative Activity in Industrial Beers. *Foods*. 2020. Vol. 9, no. 2. Article Number: 238. DOI: 10.3390/foods9020238.
18. Sánchez-Moreno, C.; Larrauri, J.A.; Saura-Calixto, F. Free Radical Scavenging Capacity of Selected Red, Rosé and White Wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1999. Vol. 79, no. 10. Pp. 1301–1304. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0010(19990715)79:10<1301::AID-JSFA367>3.0.CO;2-Y.
19. Paixão, N.; Perestrelo, R.; Marques, J.C.; Câmara, J.S. Relationship Between Antioxidant Capacity and Total Phenolic Content of Red, Rosé and White Wines. *Food Chemistry*. 2007. Vol. 105. No. 1. Pp. 204–214. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.04.017.
20. Sharafutdinova, E.N.; Ivanova, A.V.; Matern, A.I.; Braynina, Kh.Z. Kachestvo Pishchevyh Produktov i Antioksidantnaya Aktivnost' [Food Quality and Antioxidant Activity]. *Analitika i Kontrol'*. 2011. Vol. 15, № 3. Pp. 281–286.
21. Seong, H.; Heo, J.; Lee, K.H.; Lee, Y.B.; Kim, Y.B.; Han, N.S. Enhancing the Antioxidant Activities of Wines by Addition of White Rose Extract. *Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2017. Vol. 27, no. 9. Pp. 1602–1608. DOI: 10.4014/jmb.1704.04034.

22. Prior, R.L.; Wu, X.; Schaich, K. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005. Vol. 53, no. 10. Pp. 4290–4302. DOI: 10.1021/jf0502698.
23. Hoyos-Arbeláez, J.; Vázquez, M.; Contreras-Calderón, J. Electrochemical Methods as a Tool for Determining the Antioxidant Capacity of Food and Beverages: a Review. *Food Chemistry*. 2017. Vol. 221. Pp. 1371–1381. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.11.017.
24. Brainina, K.Z.; Ivanova, A.V.; Sharafutdinova, E.N.; Lozovskaya, E.L.; Shkarina, E.I. Potentiometry as a Method of Antioxidant Activity Investigation. *Talanta*. 2007. Vol. 71, no. 1. Pp. 13–18. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.03.018.
25. Шарафутдинова Е.Н., Инжеватова О.В., Тоболкина Н.В., Иванова А.В., Брайнина Х.З. Потенциометрический метод определения антиоксидантной активности: оценка основных метрологических характеристик // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 6. С. 9–14.
26. Ivanova, A.V.; Gerasimova, E.L.; Brainina, Kh.Z. Potentiometric Study of Antioxidant Activity: Development and Prospects. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2015. Vol. 45, no. 4. Pp. 311–322. DOI: 10.1080/10408347.2014.910443.
27. Заворохина Н.В., Богомазова Ю.И., Тарасов А.В. Применение обобщенной функции желательности Харрингтона для моделирования состава напитков геропротекторной направленности // Пищевая промышленность. 2018. № 8. С. 70–74.
28. Kazakov, Y.; Tarasov, A.; Alyoshina, L.; Brainina, K. Interplay Between Antioxidant Activity, Health and Disease. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2020. Vol. 10, no. 1. Pp. 4893–4901. DOI: 10.33263/BRIAC101.893901.
29. Brainina, K.Z.; Tarasov, A.V.; Kazakov, Y.E.; Vidrevich, M.B. Platinum Electrode Regeneration and Quality Control Method for Chronopotentiometric and Chronoamperometric Determination of Antioxidant Activity of Biological Fluids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. Vol. 808. Pp. 14–20. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.11.065.
30. McFarland, A.D.; Haynes, C.L.; Mirkin, C.A.; Van Duyne, R.P.; Godwin, H.A. Color My Nanoworld. *Journal of Chemical Education*. 2004. Vol. 81, no. 4. Pp. 544A–544B. DOI: 10.1021/ed081p544A.
31. Brainina, Kh.Z.; Tarasov, A.V.; Vidrevich, M.B. Silver Chloride/Ferricyanide-Based Quasi-Reference Electrode for Potentiometric Sensing Applications. *Chemosensors*. 2020. Vol. 8, no. 1. Article Number: 15. DOI: 10.3390/chemosensors8010015.
32. Nolan, M.A.; Tan, S.H.; Kounaves, S.P. Fabrication and Characterization of a Solid State Reference Electrode for Electroanalysis of Natural Waters with Ultramicroelectrodes. *Analytical Chemistry*. 1997. Vol. 69, no. 6. Pp. 1244–1247. DOI: 10.1021/ac961020f.
33. Kwon, N-H.; Lee, K-S.; Won, M-S.; Shim, Y-B. An All-Solid-State Reference Electrode Based on the Layer-By-Layer Polymer Coating. *Analyst*. 2007. Vol. 132, no. 9. Pp. 906–912. DOI: 10.1039/B706905G.
34. Электроаналитические методы. Теория и практика / под ред. Ф. Шольца; пер. с англ. под ред. В.Н. Майстренко. М.: БИНОМ; Лаборатория знаний, 2010. 326 с.
35. Brainina, K.; Tarasov, A.; Khamzina, E.; Stozhko, N.; Vidrevich, M. Contact Hybrid Potentiometric Method for On-Site and In Situ Estimation of the Antioxidant Activity of Fruits and Vegetables. *Food Chemistry*. 2020. Vol. 309. Article Number: 125703. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125703.
22. Prior, R.L.; Wu, X.; Schaich, K. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005. Vol. 53, no. 10. Pp. 4290–4302. DOI: 10.1021/jf0502698.
23. Hoyos-Arbeláez, J.; Vázquez, M.; Contreras-Calderón, J. Electrochemical Methods as a Tool for Determining the Antioxidant Capacity of Food and Beverages: a Review. *Food Chemistry*. 2017. Vol. 221. Pp. 1371–1381. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.11.017.
24. Brainina, K.Z.; Ivanova, A.V.; Sharafutdinova, E.N.; Lozovskaya, E.L.; Shkarina, E.I. Potentiometry as a Method of Antioxidant Activity Investigation. *Talanta*. 2007. Vol. 71, no. 1. Pp. 13–18. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.03.018.
25. Sharafutdinova, E.N.; Inzhevatova, O.V.; Tobolkina, N.V.; Ivanova, A.V.; Brainina, H.Z. Potenciometricheskij Metod Opredeleniya Antioksidantnoj Aktivnosti: Ocenka Osnovnykh Metrologicheskikh Harakteristik [Potentiometric Method for Determining Antioxidant Activity: Evaluation of Basic Metrological Characteristics]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2008. Vol. 74, no. 6. Pp. 9–14.
26. Ivanova, A.V.; Gerasimova, E.L.; Brainina, Kh.Z. Potentiometric Study of Antioxidant Activity: Development and Prospects. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2015. Vol. 45, no. 4. Pp. 311–322. DOI: 10.1080/10408347.2014.910443.
27. Zavorohina, N.V.; Bogomazova, Yu.I.; Tarasov, A.V. Primenenie Obobshchennoj Funkcii Zhelatel'nosti Harringtona dlya Modelirovaniya Sostava Napitkov Geroprotektoornoj Napravlenosti [Application of the Generalized Harrington Desirability Function for Modeling the Geroprotective Drinks Composition]. *Pishchevaya Promyshlennost'*. 2018. No. 8. Pp. 70–74.
28. Kazakov, Y.; Tarasov, A.; Alyoshina, L.; Brainina, K. Interplay Between Antioxidant Activity, Health and Disease. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2020. Vol. 10, no. 1. Pp. 4893–4901. DOI: 10.33263/BRIAC101.893901.
29. Brainina, K.Z.; Tarasov, A.V.; Kazakov, Y.E.; Vidrevich, M.B. Platinum Electrode Regeneration and Quality Control Method for Chronopotentiometric and Chronoamperometric Determination of Antioxidant Activity of Biological Fluids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. Vol. 808. Pp. 14–20. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.11.065.
30. McFarland, A.D.; Haynes, C.L.; Mirkin, C.A.; Van Duyne, R.P.; Godwin, H.A. Color My Nanoworld. *Journal of Chemical Education*. 2004. Vol. 81, no. 4. Pp. 544A–544B. DOI: 10.1021/ed081p544A.
31. Brainina, Kh.Z.; Tarasov, A.V.; Vidrevich, M.B. Silver Chloride/Ferricyanide-Based Quasi-Reference Electrode for Potentiometric Sensing Applications. *Chemosensors*. 2020. Vol. 8, no. 1. Article Number: 15. DOI: 10.3390/chemosensors8010015.
32. Nolan, M.A.; Tan, S.H.; Kounaves, S.P. Fabrication and Characterization of a Solid State Reference Electrode for Electroanalysis of Natural Waters with Ultramicroelectrodes. *Analytical Chemistry*. 1997. Vol. 69, no. 6. Pp. 1244–1247. DOI: 10.1021/ac961020f.
33. Kwon, N-H.; Lee, K-S.; Won, M-S.; Shim, Y-B. An All-Solid-State Reference Electrode Based on the Layer-By-Layer Polymer Coating. *Analyst*. 2007. Vol. 132, no. 9. Pp. 906–912. DOI: 10.1039/B706905G.
34. Elektroanaliticheskie Metody. Teoriya i Praktika [Electroanalytical Methods. Theory and Practice]. Pod red. F. Shol'ca; per. s Angl. pod Red. V.N. Majstrenko. M.: BINOM; Laboratoriya Znanij, 2010. 326 p.
35. Brainina, K.; Tarasov, A.; Khamzina, E.; Stozhko, N.; Vidrevich, M. Contact Hybrid Potentiometric Method for On-Site and In Situ Estimation of the Antioxidant Activity of Fruits and Vegetables. *Food Chemistry*. 2020. Vol. 309. Article Number: 125703. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125703.

36. Leong, S.Y.; Oey, I. Effects of Processing on Anthocyanins, Carotenoids and Vitamin C in Summer Fruits and Vegetables. *Food Chemistry*. 2012. Vol. 133, no. 4. Pp. 1577–1587. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.02.052.
37. Demirkol, O.; Adams, C.; Ercal, N. Biologically Important Thiols in Various Vegetables and Fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004. Vol. 52, no. 26. Pp. 8151–8154. DOI: 10.1021/jf040266f.
38. Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Попова К.Г., Матерн А.И. Исследование антиоксидантной активности и суммарного содержания полифенолов лекарственного растительного сырья // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72, № 4. С. 363–368. DOI: 10.7868/S0044450217040053.
39. Ivanova, A.V.; Gerasimova, E.L.; Gazizullina, E.R. An Integrated Approach to the Investigation of Antioxidant Properties by Potentiometry. *Analytica Chimica Acta*. 2020. Vol. 1111. Pp. 83–91. DOI: 10.1016/j.aca.2020.03.041.
40. Зиятдинова Г.К., Низамова А.М., Будников Г.К. Гальваностатическая кулонометрия в анализе природных полифенолов и ее применение в фармации // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65, № 11. С. 1202–1206.
41. Зиятдинова Г.К., Салихова И.Р., Будников Г.К. Реакции антиоксидантов коньяка с электрогенерированными окислителями // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. 2013. Т. 155, № 1. С. 78–86.
42. Pisoschi, A.M.; Cheregi, M.C.; Danet, A.F. Total Antioxidant Capacity of Some Commercial Fruit Juices: Electrochemical and Spectrophotometrical Approaches. *Molecules*. 2009. Vol. 14, no. 1. Pp. 480–493. DOI: 10.3390/molecules14010480
36. Leong, S.Y.; Oey, I. Effects of Processing on Anthocyanins, Carotenoids and Vitamin C in Summer Fruits and Vegetables. *Food Chemistry*. 2012. Vol. 133, no. 4. Pp. 1577–1587. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.02.052.
37. Demirkol, O.; Adams, C.; Ercal, N. Biologically Important Thiols in Various Vegetables and Fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004. Vol. 52, no. 26. Pp. 8151–8154. DOI: 10.1021/jf040266f.
38. Ivanova, A.V.; Gerasimova, E.L.; Gazizullina, E.R.; Popova, K.G.; Matern, A.I. Issledovanie Antioksidantnoj Aktivnosti i Summarnogo Soderzhaniya Polifenolov Lekarstvennogo Rastitel'nogo Syr'ya [Research of Antioxidant Activity and Total Polyphenols Content of Medicinal Plant Raw Materials]. *Zhurnal Analiticheskoy Himii*. 2017. Vol. 72, no. 4. Pp. 363–368. DOI: 10.7868/S0044450217040053.
39. Ivanova, A.V.; Gerasimova, E.L.; Gazizullina, E.R. An Integrated Approach to the Investigation of Antioxidant Properties by Potentiometry. *Analytica Chimica Acta*. 2020. Vol. 1111. Pp. 83–91. DOI: 10.1016/j.aca.2020.03.041.
40. Ziyatdinova, G.K.; Nizamova, A.M.; Budnikov, G.K. Gal'vanostaticheskaya Kulonometriya v Analize Prirodnih Polifenolov i Ee Primenenie v farmacii [Galvanostatic Coulometry in the Analysis of Natural Polyphenols and Its Application in Pharmacy]. *Zhurnal Analiticheskoy Himii*. 2010. Vol. 65. No. 11. Pp. 1202–1206.
41. Ziyatdinova, G.K.; Salihova, I.R.; Budnikov, G.K. Reakcii Antioksidantov Kon'yaka s Elektrogenerirovannymi Okislitelyami [Cognac Antioxidants Reactions with Electrogenerated Oxidants]. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya: Estestvennye Nauki*. 2013. Vol. 155, no. 1. Pp. 78–86.
42. Pisoschi, A.M.; Cheregi, M.C.; Danet, A.F. Total Antioxidant Capacity of Some Commercial Fruit Juices: Electrochemical and Spectrophotometrical Approaches. *Molecules*. 2009. Vol. 14, no. 1. Pp. 480–493. DOI: 10.3390/molecules14010480.

Информация об авторах / Information about Authors

Тарасов

Алексей Валерьевич

Tarasov,
Alexey Valerievich

Тел./Phone: +7 (343) 283-10-69
E-mail: tarasov_av@bk.ru

Младший научный сотрудник научно-инновационного центра сенсорных технологий
Уральский государственный экономический университет
620144, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, 62/45

Junior Researcher of the Research and Innovation Center for Sensor Technologies
Ural State University of Economics
620144, Russian Federation, Ekaterinburg, 8 March / Narodnoy Voli St., 62/45

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7642-6532>

Чугунова

Ольга Викторовна

Chugunova,
Olga Viktorovna

Тел./Phone: +7 (343) 283-12-72
E-mail: chugun.ova@yandex.ru

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии питания
Уральский государственный экономический университет
620144, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, 62/45

Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Food Technology Department
Ural State University of Economics
620144, Russian Federation, Ekaterinburg, 8 March / Narodnoy Voli St., 62/45

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7039-4047>

Стожко

Наталья Юрьевна

Stozhko,
Nataliya Yurievna

Тел./Phone: +7 (343) 283-10-13
E-mail: sny@usue.ru

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и химии
Уральский государственный экономический университет
620144, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, 62/45

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Physics and Chemistry Department
Ural State University of Economics
620144, Russian Federation, Ekaterinburg, 8 March / Narodnoy Voli St., 62/45

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0018-8803>