

На правах рукописи



Тарасов Алексей Валерьевич

**РАЗРАБОТКА ПИЩЕВЫХ СИСТЕМ
С ДОКАЗАННОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ
НА ОСНОВЕ УНИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ**

Специальность 4.3.3. Пищевые системы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2024

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии питания
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Уральский государственный экономический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Заворохина Наталия Валерьевна (Россия),
профессор кафедры технологии питания
ФГБОУ ВО «Уральский государственный
экономический университет»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Калинина Ирина Валерьевна (Россия),
профессор кафедры пищевых и биотехнологий
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный
университет (национальный исследовательский
университет)»

доктор технических наук, доцент
Сергеева Ирина Юрьевна (Россия),
заведующий кафедрой технологии продуктов
питания из растительного сырья ФГБОУ ВО
«Кемеровский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Орловский государственный аграрный
университет имени Н. В. Парахина»

Защита диссертации состоится 6 апреля 2024 г. в 09:00 на заседании диссер-
тационного совета 24.2.425.03 при ФГБОУ ВО «Уральский государственный эконо-
мический университет» по адресу: 620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/
Народной Воли, 62/45, ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический
университет», зал диссертационных советов (ауд. 150).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО
«Уральский государственный экономический университет». Автореферат
размещен на официальном сайте ВАК Минобрнауки России:
<https://vak.minobrnauki.gov.ru> и на сайте ФГБОУ ВО «Уральский государственный
экономический университет»: <http://science.usue.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат сельскохозяйственных наук,
доцент

 Л. А. Донскова

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Современный образ жизни человека, связанный с употреблением переработанных пищевых продуктов, воздействием вредных веществ, несбалансированной физической активностью и психоэмоциональным перенапряжением, играет важную роль в индукции окислительного стресса и связанных с ним хронических неинфекционных заболеваний. В качестве одной из мер противодействия окислительному стрессу и профилактики заболеваний используется антиоксидантная терапия, в которой ключевую роль играет питание. Это обуславливает необходимость разработки эффективных методов и средств мониторинга антиоксидантной активности (АОА) и проектирования специализированных, функциональных и обогащенных пищевых продуктов антиоксидантной направленности. Мировой рынок функционального питания интенсивно развивается. Однако эффективные методы оценки АОА, отвечающие принципам точности, простоты, универсальности, экспрессности и доступности, отсутствуют. Актуальность совершенствования методов контроля показателей качества пищевой продукции и производства продовольственных товаров для здорового питания населения России подчеркивается в Доктрине продовольственной безопасности Российской Федерации и Стратегии повышения качества пищевой продукции в Российской Федерации до 2030 г.

Степень разработанности темы исследования. Основной вклад в разработку методов определения АОА внесли Х.З. Брайнина, А.В. Иванова, Г.К. Зиятдинова, Е.И. Короткова, Ю.А. Владимиров, Я.И. Яшин, R. Apak, I.F.F. Benzie, M.S. Blois, W. Bors, M. Chevion, R.G. Cutler, C. Demir, V. Fogliano, A.N. Glazer, D. Huang, R. Kohen, S.J. Locke, G.J. Marco, T. Metsä-Ketelä, S. Milardović, M. Oyaizu, M. Pineda, C. Rice-Evans, F. Saura-Calixto, V.L. Singleton, G.W. Winston и другие ученые.

Теоретические и практические аспекты проектирования напитков антиоксидантной направленности с использованием растительного сырья представлены в работах В.М. Позняковского, Л.А. Маюрниковой, В.А. Помозовой, Т.Ф. Киселевой, М.Н. Школьниковой, В.П. Уткина, Г.А. Гореликовой, Г.И. Косминского, Е.В. Пастушковой, Е.А. Цед, Е.И. Черевач, Е.М. Моргуновой, И.В. Калининой, И.В. Новиковой, И.Ю. Резниченко, И.Ю. Сергеевой, И.А. Бакина, К.К. Полянского, Л.В. Антиповой, Л.А. Теньковской, Л.В. Донченко, Л.Я. Родионовой, М.В. Палагиной, Н.В. Кацериковой, Н.А. Величко, Н.В. Бабий, О.В. Табакаевой, О.В. Чугуновой, О.А. Огневой, С.П. Бабенышева, Т.В. Котовой, Т.М. Тананайко, Т.Н. Данильчук, Е.Д. Рожнова, Ю.Ю. Миллер, A. León-López, A.M. Mohammad, A. Tolun, A. Vilela, E. Yilmaz-Akyuz, G. Eksi, H. Bader-Ul-Ain, J. Islam, M.R. Corbo, P. Jelen, R.M. Aadil, S. Pedisić, W. Routray и других ученых.

Цель и задачи исследования. *Целью исследования* является разработка унифицированного метода определения АОА пищевых систем различной текстуры и его практическая реализация при моделировании и контроле функциональных свойств сывороточных напитков. Для реализации указанной цели поставлены следующие *задачи*:

- предложить новое техническое решение – метод определения АОА, унифицированный для пищевых продуктов различной текстуры с использованием потенциометрических сенсорных систем (ПСС), провести его апробацию;
- разработать инструментарий для автоматизированного расчета АОА пищевых систем на основании потенциометрических измерений;
- разработать экспресс-методику определения АОА пищевых продуктов с твердой текстурой без пробоподготовки;
- исследовать влияние потенциально мешающих веществ в потенциометрическом определении АОА пищевых продуктов различного ингредиентного состава и текстуры;
- апробировать предложенный метод определения и контроля АОА с использованием ПСС в разработке функциональных сывороточных напитков (ФСН);
- провести оценку качества ФСН, определить регламентируемые показатели, условия и срок хранения, разработать нормативно-техническую документацию на ФСН, провести внедрение на предприятии пищевой промышленности.

Научная новизна. Диссертационная работа содержит элементы научной новизны в рамках п. 11, 15 и 17 Паспорта научной специальности 4.3.3. Пищевые системы.

1. Разработаны потенциометрические сенсорные системы, унифицированные для определения АОА пищевых продуктов различной текстуры, которые могут быть использованы при разработке и контроле их функциональных свойств (*п. 17 Паспорта научной специальности 4.3.3*).

2. Впервые предложена экспресс-методика определения АОА твердых пищевых продуктов с использованием потенциометрических сенсорных систем, характеризующаяся низкой трудоемкостью и высокой точностью. Эффективность предложенной методики подтверждена в оценке АОА срезов плодов, овощей и кондитерских изделий (*п. 17 Паспорта научной специальности 4.3.3*).

3. Впервые получены данные об интерференции 31 потенциально мешающих веществ, относящихся к разным классам пищевых ингредиентов (сахара, сахарозаменители, подсластители, красители, консерванты, регуляторы кислотности и этиловый спирт) при потенциометрическом определении АОА. Предложен способ корректировки результатов определения АОА алкогольных напитков за вычетом вклада этанола (*п. 15 Паспорта научной специальности 4.3.3*).

4. Доказана возможность применения потенциометрических сенсорных систем при моделировании и контроле заданных антиоксидантных свойств на примере функциональных сывороточных напитков (*п. 11 Паспорта научной специальности 4.3.3*).

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в обосновании возможности применения ПСС в определении и контроле АОА пищевых продуктов различной текстуры. ПСС прошли испытания в ООО «Кит плюс» (г. Бийск). Технология и рецептуры ФСН апробированы на базе ООО ПКФ «Экологический ресурс» (г. Сухой Лог). Описательная дегустационная шкала и сенсорные профили ФСН внедрены в ООО Центр «Дегустатор» (г. Екатеринбург). Разработаны автоматизированная программа для потенциометрического определения АОА пищевых систем (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023662007), методика оценки АОА плодово-овощной продукции с использованием ПСС; ТУ 10.51.55-001-02069214-22 и ТИ 10.51.55-001-02069214-22 на напитки сывороточные «Vita Plus», ТУ 10.51.55-001-02069214-23 и ТИ 10.51.55-001-02069214-23 на напитки сывороточные «Vita Антиоксидант». Результаты работы используются в учебном процессе кафедры технологии питания ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет» в рамках направления подготовки студентов «Технология продукции и организация общественного питания».

Методология и методы исследований. ПСС изготовлены с применением масштабируемой технологии трафаретной печати. В решении поставленных задач использовались стандартные и специальные методы исследований: органолептические, физико-химические, микробиологические, микроскопические и статистические.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новое техническое решение: ПСС, включающие анализатор сигнала и модифицированные электроды на основе алюмооксидной керамики, стеклотекстолита и полиэтилентерефталата, унифицированные для определения АОА в жидких, полутвердых и твердых пищевых системах.

2. Алгоритм определения и контроля АОА с использованием ПСС, экспресс-методика определения АОА в твердых пищевых продуктах без пробоподготовки.

3. Результаты исследования влияния интерференции ингредиентов пищевых систем на точность потенциометрического определения АОА.

4. Результаты практического применения разработанных ПСС при определении АОА в пищевых продуктах различной текстуры, моделировании и контроле функциональных свойств ФСН; рецептуры, технология и результаты оценки качества ФСН, в том числе в процессе хранения.

Степень достоверности и апробация результатов. Экспериментальные результаты получены в условиях повторяемости с использованием со-

временных методов исследования на соответствующем метрологическим требованиям оборудовании, статистически обработаны с применением Microsoft Excel и PSPP.

Основные результаты диссертационного исследования были представлены на всероссийских и международных конференциях в Уфе (2018 г.), Санкт-Петербурге (2019 г.), Казани (2020 г.), Екатеринбурге (2017, 2018, 2020, 2022, 2023 гг.).

Диссертационная работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) в рамках научного проекта № 18-33-00215 мол_а «Исследование электродных процессов в системах „металл – малорастворимое соединение – раствор“ и разработка новых screen-printed электродов для мониторинга интегральной антиоксидантной активности» (2018–2019 гг.).

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликовано 20 работ, в том числе: 7 статей журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ; 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных наукометрических базах данных и системах цитирования; 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ; 9 публикаций в сборниках научных трудов и материалах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и 11 приложений. Основное содержание работы изложено на 131 странице печатного текста и включает 44 таблицы, 24 рисунка и 242 литературных источника отечественных и зарубежных авторов.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В **главе 1** представлен обзор литературы по теме исследования.

В **главе 2** изложены организация эксперимента, объекты и методы исследования. Экспериментальные исследования были выполнены на базе лабораторий кафедры технологии питания и НИЦ сенсорных технологий УрГЭУ в период с 2018 по 2023 г. Диссертационное исследование, общая схема которого представлена на рисунке 1, включало пять этапов.

На *первом этапе* проведен анализ литературных данных, обоснована актуальность исследований, сформулированы цель и задачи работы.

На *втором этапе* разработаны ПСС на основе алюмооксидной керамики, стеклотекстолита и полиэтилентерефталата для определения АОА в пищевых системах различной текстуры, создана программа ЭВМ для автоматизированного расчета АОА по данным потенциометрических измерений.



Рисунок 1 – Общая схема диссертационного исследования

На *третьем этапе* разработана экспресс-методика оценки АОА твердых пищевых продуктов с использованием ПСС.

На *четвертом этапе* исследована степень интерференции потенциально мешающих веществ, относящихся к разным классам пищевых ингредиентов, в условиях потенциометрического определения АОА.

На *пятом этапе* разработанные ПСС применены в оценке АОА пищевых продуктов разных товарных групп с различной текстурой. Смоделированы ФСН с заданной АОА, проведена их товароведная оценка и определены регламентируемые показатели качества.

В главе 3 «**Новые технические решения для потенциометрического определения антиоксидантной активности пищевых систем различной текстуры**» разработаны ПСС и экспресс-методика оценки АОА, представлены результаты исследования потенциально мешающих веществ.

Разработка ПСС. С целью возможного внедрения на предприятиях пищевой промышленности к разрабатываемому техническому решению для определения АОА пищевых систем предъявлялись следующие требования: простая процедура измерений; применимость к пищевым системам различной текстуры (жидкой, полутвердой и твердой); возможность адаптации для экспресс-анализа; применимость в разработке пищевых продуктов, в том числе функциональных; эксплуатация персоналом любой квалификации; доступность реактивов; высокая точность и корреляция с другими методами определения АОА. Данным критериям в наибольшей степени отвечает потенциометрический метод определения АОА с использованием медиаторной системы гексацианоферратов калия ($K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$), в основе которого лежит химическая реакция



где $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ – окисленная и восстановленная форма медиаторной системы соответственно, АО и AO_{Ox} – антиоксидант и продукт его окисления соответственно; b – стехиометрический коэффициент.

Поскольку используемые в анализе коммерческие электроды имеют высокую стоимость и требуют обслуживания, то разработка одноразовых электродов для потенциометрического определения АОА направлена на сокращение разрыва между лабораторным и внелабораторным анализом.

АОА жидких образцов (в моль-экв/дм³) рассчитывали по формуле

$$AOA = \frac{C_{Ox} - \alpha \cdot C_{Red}}{1 + \alpha} \cdot q, \quad \alpha = \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \cdot 10^{\frac{\Delta E \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T}}, \quad (2)$$

где C_{Ox} – концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$, моль/дм³; C_{Red} – концентрация $K_4[Fe(CN)_6]$, моль/дм³; $\Delta E = (E_2 - E_1)$ – изменение потенциала индикаторного электрода от начального (E_1) до конечного (E_2) значения, В; $F = 96485,332$ Кл/моль – постоянная Фарадея; $R = 8,314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; q – разбавление пробы, безразмерная величина.

АОА суспензий и АОА срезов рассчитывали на 1 г анализируемого образца (в моль-экв/г) с использованием формул (3) и (4) соответственно:

$$AOA = \frac{C_{Ox} - \alpha \cdot C_{Red}}{1 + \alpha} \cdot \frac{V}{m}; \quad (3)$$

$$AOA \text{ (моль-экв/г)} = \frac{AOA \text{ (моль-экв/дм}^3) \cdot 10^{-3}}{\rho}, \quad (4)$$

где V – объем суспензии, дм³; m – масса образца, г; АОА (моль-экв/дм³) – значение АОА образца, найденное по формуле (2) при $q = 1$; ρ – плотность образца, принимаемая за 1 г/см³.

Разработанные ПСС представляют собой электродную пару, состоящую из модифицированного печатного электрода сравнения и модифицированного печатного индикаторного электрода. Технология изготовления электрода сравнения включала следующие этапы: 1) нанесение серебряной пасты на подложку с помощью трафаретной печати; 2) сушку в печи; 3) модифицирование смешанным осадком (О), состоящим из труднорастворимых солей серебра, в условиях разомкнутой цепи, потенциостатической и потенциодинамической поляризации. В качестве неэлектропроводящей подложки использовали алюмооксидную керамику (АК), стеклотекстолит (СТ) или полиэтилентерефталат (ПЭТ). Оптимальные условия модифицирования электрода, отвечающие его наилучшей стабильности в условиях потенциометрического определения АОА, были определены с использованием функции желательности Харрингтона. Показано, что мелкокристаллический осадок, состоящий преимущественно из феррицианида серебра, заполняет поры между крупными кристаллами хлорида серебра, что приводит к повышению стабильности электрода со смешанным осадком по сравнению с хлорсеребряным электродом (рисунок 2).

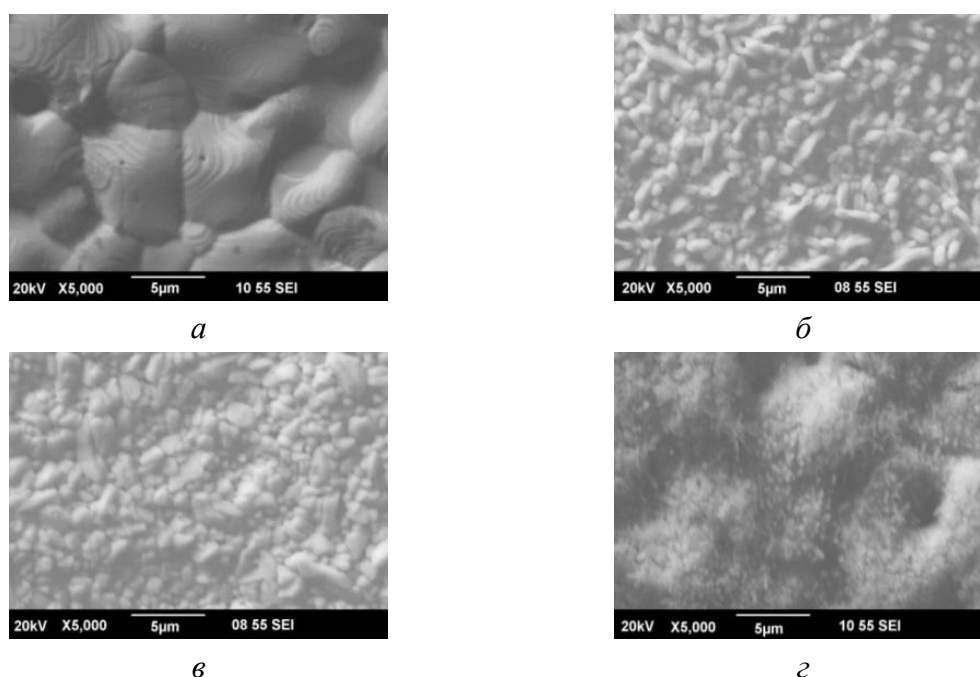


Рисунок 2 – СЭМ-изображения немодифицированного (*a*) и модифицированного в оптимальных условиях (*б–г*) серебряного печатного электрода

Технология изготовления индикаторных электродов включала следующие этапы: 1) нанесение углеродной пасты на СТ или ПЭТ; 2) сушку в печи; 3) модифицирование наночастицами золота (AuНЧ) или многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ). Применение наноматериалов привело к улучшению электропроводящих свойств электродов, что на циклических вольтамперограммах характеризуется увеличением интенсивности токов (рисунок 3).

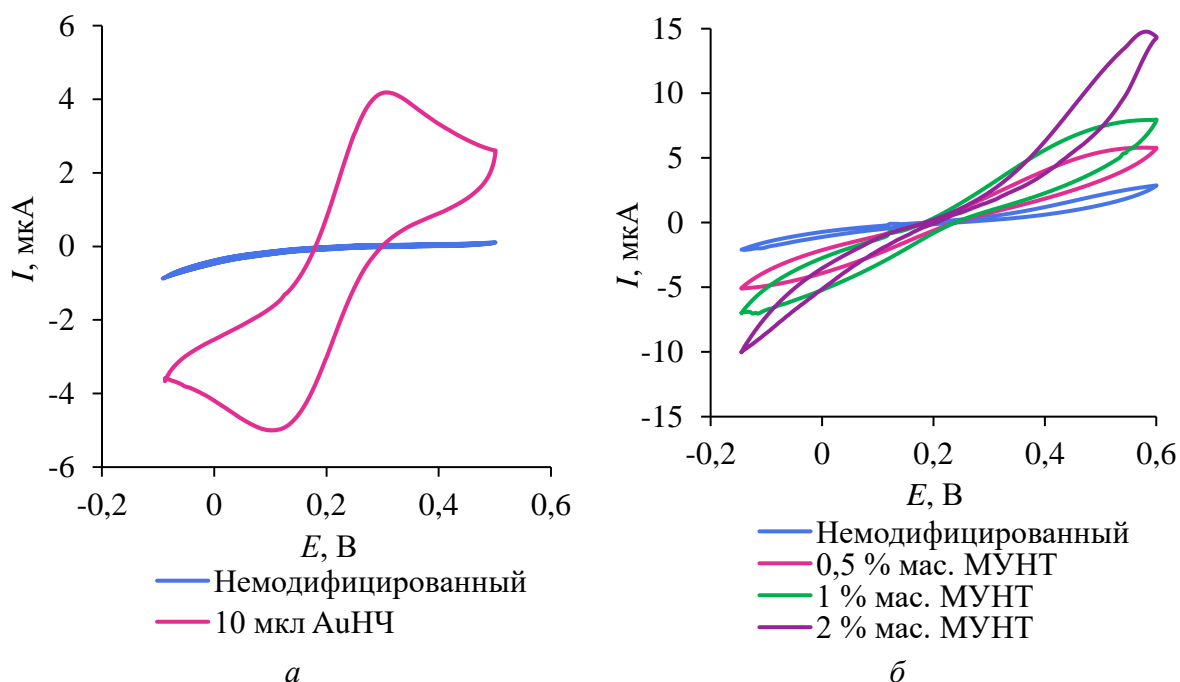


Рисунок 3 – Циклические вольтамперограммы немодифицированных и модифицированных наноматериалами углеродных печатных электродов на основе СТ (а) и ПЭТ (б)

В соответствии с типом подложки электроды сравнения (рисунок 4) и индикаторные электроды (рисунок 5) были объединены в ПСС на основе алюмооксидной керамики («АК»), стеклотекстолита («СТ») и полиэтилен-терефталата («ПЭТ»). Разработанные ПСС и коммерческие электроды были сопоставлены методом экспертной оценки по таким параметрам, как себестоимость, возможность одноразового использования, стабильность в перемешиваемом растворе, робастность и точность результатов анализа напитков. Сравнительный анализ показал, что оптимальным набором свойств обладает ПСС «ПЭТ».



а



б



в



Рисунок 4 – Фотографии образцов электродов сравнения: О/Ag/АК (а), О/Ag/СТ (б) и О/Ag/ПЭТ (в)



а



б



в



Рисунок 5 – Фотографии образцов индикаторных электродов: Pt/АК (а), AuNCH/С/СТ (б) и МУНТ/С/ПЭТ (в)

Разработка экспресс-методики оценки АОА. Принцип предложенной экспресс-методики проиллюстрирован на рисунке 6. Электроды сенсорной системы, расположенные горизонтально, контактируют с мембраной *M*, содержащей медиаторную систему. Мембрана *M* контактирует со срезом твердого пищевого образца *O*. Антиоксиданты из анализируемого образца диффундируют в мембрану, где взаимодействуют с окисленной формой медиаторной системы. Это приводит к понижению электродного потенциала, которое регистрируется в течение не более 10 мин. Разработанная экспресс-методика характеризуется значительным снижением трудоемкости (таблица 1). Исключение жидкостной экстракции на стадии пробоподготовки позволило снизить долю ручного труда, сократить эксплуатационные издержки и уменьшить время анализа.

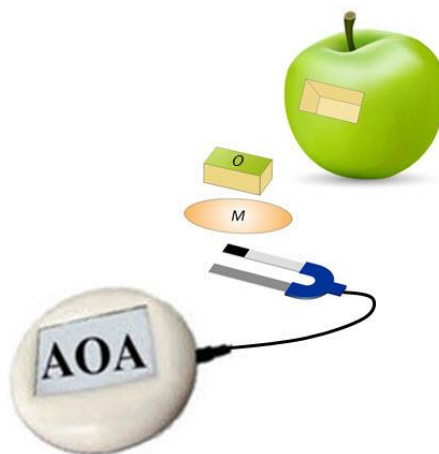


Рисунок 6 – Применение ПСС в оценке АОА среза твердого пищевого образца

Таблица 1 – Сравнение трудоемкости спектрофотометрического и потенциометрического методов определения АОА

Стадия	Спектрофотометрия	Потенциометрия	
		Традиционная методика	Экспресс-методика
Преаналитический этап			
Измельчение	+	+	–
Экстракция растворителем	+	+	–
Фракционирование	+	+	–
Подготовка электродов	–	+	–
Приготовление реагентов	+	+	+
Аналитический этап			
Построение калибровки	+	–	–
Разбавление окрашенной пробы	+	–	–
Инкубация реакционной смеси	+	–	–
Измерение аналитического сигнала	+	+	+

Исследование потенциально мешающих веществ. В качестве потенциально мешающих веществ было проанализировано 31 соединение, относящееся к разным классам пищевых ингредиентов. В качестве контроля были проанализированы L-цистеин, L-аскорбиновая кислота и галловая кислота, для которых были получены линейные зависимости снижения потенциала от концентрации: $\Delta E = -84,578C - 30,133$ ($R^2 = 0,9955$),

$\Delta E = -162,33C - 45,512$ ($R^2 = 0,9961$) и $\Delta E = -305C - 64,5$ ($R^2 = 0,9997$) соответственно. Характеристика обнаруженных интерференционных эффектов представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика обнаруженных интерференционных эффектов

Вещество	C , г/дм ³	Линейная зависимость $\Delta E = f(C)$	R^2	Интерференция
Яблочная кислота	1,5–3,0	$6,38C - 8,03$	0,9983	Отрицательная умеренная
Лимонная кислота	2–5	$7,1034C - 11,241$	0,9927	
Винная кислота	1,5–4,0	$8,4136C - 6,3356$	0,9983	
Фосфорная кислота	1,5–2,0	$33,6C - 34,867$	0,9988	Отрицательная значительная
Фруктоза, D-(-)-	25–100	$-0,0623C - 1,2$	0,9990	Положительная незначительная
Лактоза, D-(+)-	25–50	$-0,0649C - 1,1612$	0,9999	
Этиловый спирт	3–316	$-0,2467C - 3,4013$	0,9996	
Метабисульфит натрия	0,03–0,3	$-193,47C - 5,6316$	0,9850	Положительная значительная
Гидросульфит натрия	0,03–0,3	$-199,25C - 7,3214$	0,9845	
Сульфит натрия	0,03–0,3	$-231,12C - 5,9235$	0,9808	
Индигокармин	0,02–0,2	$-242,92C - 19,08$	0,9593	

В главе 4 «Практическое применение потенциометрических сенсорных систем в определении и контроле антиоксидантной активности пищевых систем различной текстуры» приведены результаты апробации разработанных ПСС. В соответствии с поставленными задачами ПСС апробировали в определении АОА пищевых продуктов различной текстуры, приобретенных в РТС, а также в определении и контроле АОА сывороточных напитков, разработанных в рамках настоящего диссертационного исследования.

Определение АОА пищевых продуктов с жидкой текстурой. Результаты определения АОА напитков, полученные с использованием ПСС и коммерческих электродов, имели одинаковую воспроизводимость (критерий Фишера) и статистически незначимые различия (критерий Стьюдента). В таблице 3 в качестве примера приведены результаты анализа безалкогольных и алкогольных напитков с использованием ПСС «СТ».

Этиловый спирт вызывает уменьшение потенциала медиаторной системы, что снижает точность определения АОА алкогольных напитков. Используя калибровочную зависимость (5), величину АОА алкогольного напитка можно корректировать в соответствии с концентрацией этанола, заявленной производителем:

$$\Delta E = -1,9491C - 3,3682 \quad (R^2 = 0,9996), \quad (5)$$

где ΔE – изменение потенциала, мВ; C – концентрация этилового спирта в электрохимической ячейке, % об.

Таблица 3 – Результаты потенциометрического определения АОА напитков с использованием ПСС «СТ» и коммерческих электродов ($n = 3$)

Образец	АОА, ммоль-экв/дм ³ , при использовании		F^*	t^{**}
	ПСС «СТ»	коммерческих электродов		
Напиток Mirinda со вкусом апельсина	0,27 ± 0,02	0,28 ± 0,01	1,71	0,92
Напиток Fanta со вкусом апельсина	1,90 ± 0,10	1,77 ± 0,05	4,69	1,99
Нектар апельсиновый «Добрый»	2,10 ± 0,20	2,20 ± 0,20	1,15	0,23
Сок апельсиновый свежесжатый	4,90 ± 0,30	4,90 ± 0,10	4,69	0,34
Вино «Алиготе – Рислинг» сухое белое	2,96 ± 0,08	3,00 ± 0,03	8,32	0,46
Вино «Шато Тамань» сухое розовое	3,31 ± 0,10	3,22 ± 0,07	1,77	1,02
Вино «Каберне – Саперави» сухое красное	19,25 ± 1,10	19,59 ± 0,90	1,48	0,37
Коньяк «Старый Кенигсберг»	3,58 ± 0,20	3,40 ± 0,10	1,37	0,25
<p>Примечания</p> <p>* Критерий Фишера: $F_{\text{теор}} = 19,0$ для $f_1 = n_1 - 1 = 2$, $f_2 = n_2 - 1 = 2$ и $a = 0,05$.</p> <p>** Критерий Стьюдента: $t_{\text{теор}} = 2,78$ для $f = n_1 + n_2 - 2 = 4$ и $a = 0,05$.</p>				

Корректировка результатов определения АОА алкогольных напитков показана в таблице 4.

Таблица 4 – Корректировка результатов потенциометрического определения АОА алкогольных напитков за вычетом вклада этанола

Напиток	Этанол*, % об.	ΔE , мВ		АОА, ммоль-экв/дм ³		Вклад этанола, %
		при анализе напитка	при анализе этанола**	без учета вклада этанола	за вычетом вклада этанола	
Вино «Алиготе – Рислинг» сухое белое	13,0	-38,5	-3,2	3,00	2,56	14,7
Вино «Шато Тамань» сухое розовое	11,5	-40,0	-2,9	3,22	2,80	13,0
Вино «Каберне – Саперави» сухое красное	13,0	-86,5	-3,2	19,59	17,67	9,8
Коньяк «Старый Кенигсберг»	40,0	-41,1	-9,0	3,40	2,17	36,2
<p>Примечания</p> <p>* Концентрация этанола, заявленная производителем алкогольного напитка.</p> <p>** В соответствии с уравнением (5) и девятикратным разбавлением пробы ($q = 9$).</p>						

Определение АОА пищевых продуктов с полутвердой и твердой текстурой. Применимость ПСС в определении АОА пищевых систем с полутвердой и твердой текстурой была показана на примере анализа срезов кондитерских изделий и плодово-овощной продукции соответственно.

В таблице 5 в качестве примера приведены результаты анализа корпусов кондитерских изделий.

Таблица 5 – АОА срезов кондитерских изделий, измеренная с использованием ПСС «ПЭТ» в условиях нагрузки 4,82 кПа ($n = 3$)

Образец	АОА среза, мкмоль-экв/г	S_r , %
Конфеты «Есо-botanica» ананас – манго	$0,136 \pm 0,015$	11,0
Конфеты «Есо-botanica» черника – банан	$0,181 \pm 0,016$	8,8
Пастилки «Вишня и смородина»	$0,214 \pm 0,026$	12,1
Конфеты «Кремлина» с черносливом	$0,615 \pm 0,051$	8,3
Конфеты «Кремлина» с курагой	$0,869 \pm 0,063$	7,2

В качестве контроля использовали традиционные методики анализа настоев (для кондитерских изделий) и суспензий (для фруктов и овощей) с использованием коммерческих электродов. Результаты анализа срезов были сопоставлены с результатами анализа настоев и суспензий, полученных из тех же образцов (рисунки 7 и 8). Значения коэффициентов корреляции Пирсона указывают на высокую положительную связь между полученными результатами.

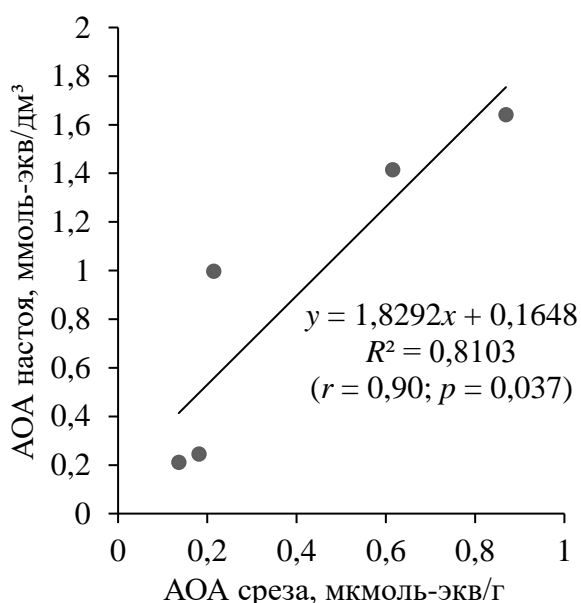


Рисунок 7 – Взаимосвязь результатов анализа срезов и настоев образцов кондитерских изделий

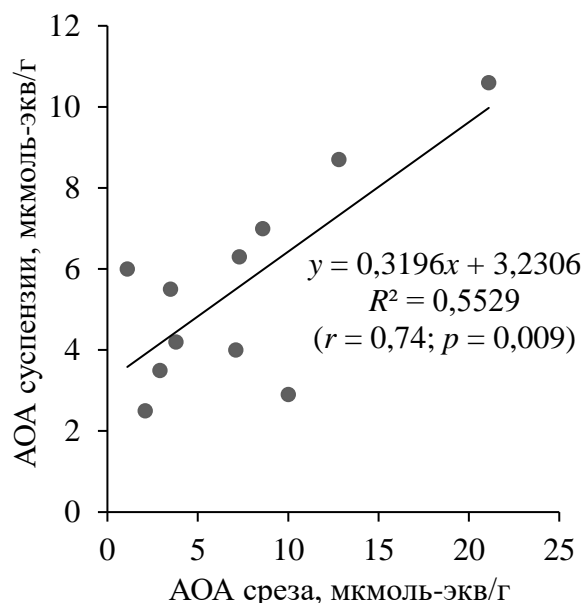


Рисунок 8 – Взаимосвязь результатов анализа срезов и суспензий образцов фруктов и овощей

Моделирование ФСН с заданной АОА. При моделировании ФСН основными критериями выступали АОА, органолептическая оценка и стоимость, которые конвертировали в пятибалльную шкалу согласно таблице 6.

Таблица 6 – Балльная шкала критериев моделирования

Критерий	Балл				
	5	4	3	2	1
Органолептическая оценка, балл, не менее	4,5	4,0	3,5	3,0	2,0
АОА, ммоль-экв/дм ³	10–9	8–7	6–4	Менее 4	
Стоимость за 1 дм ³ , р., не более	80	81–90	91–100	Более 100	

Использовали поле предпочтений с коэффициентом применимости не менее 4,5 (таблица 7).

Таблица 7 – Поле предпочтений

Критерий	Поле предпочтений, балл				
Органолептическая оценка	5	4	3	2	1
АОА	5	4	3	2	1
Стоимость	5	4	3	2	1
Коэффициент применимости	4,5				

В качестве ингредиентов с антиоксидантными свойствами рассматривали органолептически сопоставимые сухие экстракты лекарственно-технического сырья, концентрированные ягодные соки и экстракт куркумы (таблица 8).

Таблица 8 – Состав модельных образцов ФСН на 1000 дм³

Ингредиент	Содержание в образце				
	1	2	3	4	5
Сыворотка молочная подготовленная, дм ³	600,0	500,0	500,0	450,0	450,0
Сахар-песок*, кг	70,0	80,0	65,0	67,0	70,0
Сок черной смородины конц., дм ³	10,0	10,0	12,0	8,0	8,5
Сухой экстракт зеленого чая, кг	0,8	1,0	1,1	1,5	2,1
Сухой экстракт крапивы двудомной, кг	0,85	1,0	0,6	1,6	2,0
Сухой экстракт плодов шиповника, кг	1,00	1,0	1,0	1,3	1,4
Сок клюквы конц., дм ³	10,0	10,0	10,0	12,0	14,0
Ароматизатор «Малина», кг	1,5	2,0	1,3	1,5	1,3
Экстракт куркумы, дм ³	0,1				
Вода, дм ³	До 1000				
Примечание – * Допускается замена на эквивалентное количество сукралозы (1:600).					

АОА модельных образцов ФСН определяли с использованием ПСС «АК». Органолептическую оценку модельных образцов ФСН проводили с применением разработанной описательной пятибалльной шкалы.

На основе анализа результатов определения физико-химических (таблица 9) и органолептических (таблица 10) показателей был выбран вариант напитка № 3, который характеризовался высокой АОА и оптимальным органолептическим профилем.

Таблица 9 – Физико-химические показатели модельных образцов ФСН ($n = 4$)

Образец	АОА, ммоль-экв/дм ³	Массовая доля сухих растворимых веществ, %	Титруемая кислотность, см ³ 1 М NaOH / 100 см ³
1	6,22 ± 0,18	10,6 ± 0,2	2,27 ± 0,11
2	8,12 ± 0,11	11,4 ± 0,1	3,02 ± 0,30
3	9,01 ± 0,21	10,6 ± 0,1	3,20 ± 0,12
4	8,82 ± 0,13	9,9 ± 0,2	3,18 ± 0,11
5	9,12 ± 0,15	10,4 ± 0,2	3,41 ± 0,14

Таблица 10 – Органолептические показатели модельных образцов ФСН

Образец	Оценка, балл				Средний балл
	Внешний вид	Вкус	Аромат	Консистенция	
1	5,0 ± 0,2	4,0 ± 0,1	4,0 ± 0,2	5,0 ± 0,2	4,50 ± 0,20
2	5,0 ± 0,2	4,2 ± 0,2	4,0 ± 0,1	4,0 ± 0,2	4,25 ± 0,10
3	4,0 ± 0,2	5,0 ± 0,1	4,2 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,70 ± 0,10
4	4,0 ± 0,1	4,2 ± 0,1	5,0 ± 0,2	5,0 ± 0,2	4,50 ± 0,20
5	4,0 ± 0,2	4,0 ± 0,2	5,0 ± 0,2	4,0 ± 0,1	4,25 ± 0,10

Пищевая ценность на 100 г напитка: углеводы – 10,0 г; белки – 0,5 г; жиры – 0,04 г. Энергетическая ценность на 100 г напитка – 44,5 ккал. Стоимость 1 дм³ напитка на сахаре и сукралозе составляет 83,75 и 73,7 р. соответственно. Содержание витамина С в напитке, приготовленном как на сахаре, так и сукралозе, составило 33,2 мг/100 см³; сумма флавоноидов (в пересчете на рутин) – 5,13 %. Данный напиток содержит 0,5 г белка, представленного незаменимыми (29,7 %) и заменимыми (71,3 %) аминокислотами.

С использованием дескрипторно-профильного метода дегустационного анализа был построен сенсорный профиль ФСН с заданной АОА (рисунок 9), который может использоваться с целью его идентификации. Режим и срок хранения ФСН были определены на основании испытаний в соответствии с ТР ТС 033/2013. Для этого напиток хранили в течение 36 сут в ПЭТ-бутылках вместимостью 0,25 дм³ при температуре (4 ± 2) °С и общей влажности воздуха не более 75 %. Продолжительность испытаний соответствовала необходимому сроку годности 30 сут с дополнительным запасом 15 %. Срок хранения ФСН составляет не более 30 сут при температуре (4 ± 2) °С и общей влажности воздуха не более 75 %. После вскрытия упаковки срок хранения ФСН в аналогичных условиях – не более 1 сут.



Рисунок 9 – Вкусоароматический профиль ФСН

Динамика изменения АОА в процессе хранения ФСН показана на рисунке 10. АОА разработанного напитка составила 85,1 % от АОА 90 мг витамина С ($(9,98 \pm 0,3)$ ммоль-экв/дм³). Содержание витамина С по окончании срока хранения напитка составило 25,5 % от РСНП.

На ФСН с заданной АОА разработаны ТУ и ТИ. Регламентируемые показатели качества ФСН с заданной АОА представлены в таблице 11.

Технология производства ФСН с заданной АОА предусматривает следующие основные этапы: кондиционирование воды, разбавление и пастеризация молочной творожной сыворотки, приготовление пастеризованного сахарного и купажного сиропов, розлив с жидким азотом, маркировку и охлаждение. Данная технология является щадящей, поскольку ингредиенты, содержащие биоактивные вещества, добавляются после пастеризации молочной сыворотки и не подвергаются термообработке. Розлив с жидким азотом обеспечивает инертзацию и поддержание формы упаковки. Выпуск пробной партии ФСН с заданной АОА осуществлен на базе ООО ПКФ «Экологический ресурс». Сенсорные профили ФСН с заданной АОА применяются в ООО Центр «Дегустатор».

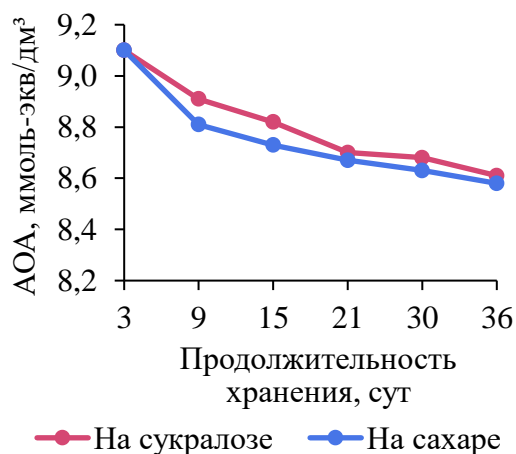


Рисунок 10 – Динамика изменения АОА в процессе хранения ФСН

Таблица 11 – Регламентируемые показатели ФСН

Показатель	Значение
Внешний вид	Замутненная жидкость темно-красного цвета без посторонних включений и осадка
Аромат	Гармоничный, средней интенсивности, травно-ягодный с кисломолочной нотой
Вкус и послевкусие	Вкус насыщенный, кисло-сладкий, гармоничный с нотами малины, черной смородины, трав и кисломолочной нотой в послевкусии средней продолжительности
Массовая доля сухих растворимых веществ, %:	
– на сахаре	9,8 ± 0,2
– на сукралозе	1,3 ± 0,2
Титруемая кислотность, см ³ 1 М NaOH / 100 см ³	3,2 ± 0,3
АОА, ммоль-экв/дм ³ , не менее	8,5
Микробиологические показатели	Соответствуют требованиям ТР ТС 033/2013 (приложение 8, п. 1.3)

Моделирование ФСН геронтологической направленности. ФСН геронтологической направленности были разработаны совместно с Ю. И. Богомазовой. При разработке рецептуры ФСН был проведен анализ пищевых ингредиентов с учетом их органолептической сопоставимости, функциональной направленности, растворимости и экономической эффективности. В состав ФСН геронтологической направленности были включены сыворожка молочная, плодовоовощные соки, растительные экстракты и витаминный премикс. Растительные экстракты зеленого чая (*Camellia sinensis*) и куркумы длинной (*Curcuma longa*) использовали в качестве источников эпигаллокатехин-3-галлата и куркумина соответственно, обладающих геро-защитными свойствами. В качестве усиливающих флейвор напитка ингредиентов использовали дрожжевой экстракт и натуральный ароматизатор «Лесные ягоды». Способность дрожжевого экстракта усиливать вкус напитка обусловлена содержанием в его составе глутаминовой кислоты. Квалиметрическая оценка модельных образцов ФСН была выполнена на основе расчета функции желательности Харрингтона. Условия и срок хранения ФСН геронтологической направленности были идентичны условиям и сроку хранения ФСН с заданной АОА.

Динамика изменения АОА в процессе хранения ФСН показана на рисунке 11. АОА измеряли с помощью ПСС «АК». По истечении 36 сут хранения АОА напитков снизилась на 0,49–0,77 ммоль-экв/дм³, или на 10,8–19,2 %. Эти данные указывают на сохранение функциональной направленности напитков на протяжении всего срока годности (30 сут) и эффективность предложенного метода контроля АОА.



Рисунок 11 – Динамика изменения АОА в процессе хранения ФНС геронтологической направленности

Заключение

На основе анализа литературных и патентных источников информации показана необходимость разработки новых унифицированных методик потенциометрического определения АОА пищевых систем различной текстуры, направленных на внедрение метода в производственную практику предприятий пищевой промышленности в целях определения и контроля заданных антиоксидантных свойств пищевых продуктов функциональной направленности. Основные результаты выполненных исследований представлены в следующих выводах.

1. Предложены технические решения по изготовлению ПСС на основе алюмооксидной керамики («АК»), стеклотекстолита («СТ») и полиэтилентерефталата («ПЭТ») для определения АОА пищевых продуктов различной текстуры. В конструкции ПСС использован новый электрод сравнения, сохраняющий стабильный потенциал в содержащих медиаторную систему $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ средах. Предложенные ПСС апробированы в определении АОА безалкогольных и алкогольных напитков. Результаты анализа напитков, полученные с использованием ПСС и коммерческих электродов, имеют одинаковую воспроизводимость и статистически незначимые различия.

2. Разработана программа ЭВМ (свидетельство о государственной регистрации № 2023662007), которая обеспечивает выполнение автоматизированного расчета АОА пищевых систем с учетом концентрации медиаторной системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, изменения электродного потенциала, температуры и разбавления пробы и может быть применена на предприятиях пищевой промышленности.

3. Разработана экспресс-методика оценки АОА твердых пищевых продуктов с использованием ПСС, эффективность которой подтверждена в анализе срезов фруктов, овощей и кондитерских изделий. Результаты ана-

лиза срезов и суспензий образцов фруктов и овощей, полученные с использованием ПСС «АК» и коммерческих электродов соответственно, имеют заметную положительную корреляцию ($r = 0,74, p < 0,01$). Результаты анализа срезов и настоев образцов кондитерских изделий, полученные с использованием ПСС «ПЭТ» и коммерческих электродов соответственно, также коррелируют между собой ($r = 0,90, p < 0,05$). Предложенная экспресс-методика характеризуется низкой трудоемкостью вследствие отсутствия пробоподготовки.

4. Проведено исследование потенциально мешающих веществ в условиях потенциометрического определения АОА пищевых систем различного ингредиентного состава и текстуры. Установлено, что глюкоза, сахароза и мальтоза не мешают анализу, тогда как незначительные интерференционные эффекты фруктозы, лактозы, яблочной, лимонной, винной и фосфорной кислот нивелируются в результате шестикратного и более разбавления пробы. Этиловый спирт проявляет незначительную положительную интерференцию неустановленного механизма. Предложен способ корректировки результатов определения АОА алкогольных напитков за вычетом вклада этанола. Индигокармин и сульфиты проявляют значительную положительную интерференцию в результате окисления феррицианидом калия.

5. Разработаны ФСН «Vita Антиоксидант» с заданной АОА не менее 8,5 ммоль-экв/дм³, при моделировании и определении показателей качества которых использовали разработанную описательную пятибалльную дегустационную шкалу. Определены регламентируемые показатели качества, условия и срок хранения, разработаны шадящая технология производства и нормативно-техническая документация. Проведено внедрение на предприятии пищевой промышленности.

6. Показана возможность применения разработанных унифицированных ПСС при моделировании состава и контроле заданных антиоксидантных свойств функциональных продуктов питания. ПСС «АК» апробирована для контроля АОА в процессе разработки и хранения ФСН. Полученные результаты использованы для установления регламентируемых показателей качества и срока годности разработанных ФСН.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации в изданиях, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ

1. **Тарасов, А.В.** Определение антиоксидантной активности водных экстрактов некоторых растений Уральского региона / А.В. Тарасов, М.А. Бухаринова, Е.И. Хамзина. – DOI 10.29141/2500-1922-2018-3-2-5 // Индустрия питания. – 2018. – Т. 3, № 2. – С. 31–38.

2. Заворохина, Н.В. Применение обобщенной функции желательности Харрингтона для моделирования состава напитков геропротекторной направленности

/ Н.В. Заворохина, Ю.И. Богомазова, **А.В. Тарасов** // Пищевая промышленность. – 2018. – № 8. – С. 70–74.

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

4. **Тарасов, А.В.** Экспресс-определение антиоксидантной активности кондитерских изделий с использованием одноразовой потенциометрической сенсорной системы / А.В. Тарасов, Н.В. Заворохина. – DOI 10.14529/food230211 // Вестник ЮУрГУ. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2023. – Т. 11, № 2. – С. 93–102.

5. **Tarasov, A.V.** Modeling functional whey drinks with high antioxidant activity using potentiometric sensor systems / A.V. Tarasov, N.V. Zavorokhina. – DOI 10.29141/2500-1922-2023-8-2-3 // Индустрия питания. – 2023. – Т. 8, № 2. – С. 21–30.

6. **Тарасов, А.В.** Экспресс-метод измерения антиоксидантной активности в напитках с использованием потенциометрической сенсорной системы / А.В. Тарасов, Н.В. Заворохина, О.В. Чугунова. – DOI 10.52653/PPI.2023.8.8.010 // Пищевая промышленность. – 2023. – № 8. – С. 57–60.

7. **Тарасов, А.В.** Исследование потенциально мешающих веществ при потенциометрическом определении антиоксидантной активности в пищевых системах / А.В. Тарасов, Н.В. Заворохина, О.В. Чугунова. – DOI 10.21603/2074-9414-2023-3-2452 // Техника и технология пищевых производств. – 2023. – Т. 53, № 3. – С. 504–512.

Статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных

8. Brainina, Kh. Contact hybrid potentiometric method for *on-site* and *in situ* estimation of the antioxidant activity of fruits and vegetables / Kh. Brainina, **A. Tarasov**, E. Khamzina [et al.]. – DOI 10.1016/j.foodchem.2019.125703 // Food chemistry. – 2020. – Vol. 309. – Art. 125703. (*Scopus, Web of Science, PubMed*).

9. Brainina, Kh.Z. Silver chloride/ferricyanide-based quasi-reference electrode for potentiometric sensing applications / Kh.Z. Brainina, **A.V. Tarasov**, M.B. Vidrevich. – DOI 10.3390/chemosensors8010015 // Chemosensors. – 2020. – Vol. 8, no. 1. – Art. 15. (*Scopus, Web of Science*).

10. **Tarasov, A.** Application of the desirability function for multivariate stability assessment of quasi-reference electrodes / A. Tarasov, N. Zavorokhina, N. Stozhko. – DOI 10.1063/5.0161312 // AIP Conference Proceedings. – 2023. – Vol. 2812, no. 1. – Art. 020093. (*Scopus*).

Свидетельства и патенты

11. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023662007 Российская Федерация. Автоматизированная программа для потенциометрического определения антиоксидантной активности пищевых систем : № 2023661290 : заявл. 31.05.2023 : опубл. 05.06.2023 / **А.В. Тарасов**, Н.В. Заворохина ; заявитель ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет».

Прочие публикации

12. **Тарасов, А.В.** Развитие потенциометрического метода анализа для оценки окислительного стресса / А.В. Тарасов // Конкурентоспособность территорий : материалы XX Всерос. экон. форума молодых ученых и студентов (Екатеринбург, 27–28 апр. 2017 г.) : в 8 ч. – Екатеринбург : УрГЭУ, 2017. – Ч. 4. – С. 100–102.

13. **Тарасов, А.В.** Антиоксиданты в пищевых продуктах как фактор здоровья человека / А.В. Тарасов // Экологическая безопасность в техносферном пространстве : материалы Всерос. межвуз. науч.-практ. конф. молодых ученых и студентов с междунар. участием (Екатеринбург, 27 апр. 2018 г.). – Екатеринбург : УрГЭУ, 2018. – С. 105–108.

14. **Тарасов, А.В.** Потенциометрический метод определения антиоксидантной активности: современное состояние и перспективы развития / А.В. Тарасов // Конкурентоспособность территорий : материалы XXIII Всерос. экон. форума молодых ученых и студентов (Екатеринбург, 27–30 апр. 2020 г.) : в 4 ч. – Екатеринбург : УрГЭУ, 2020. – Ч. 2. – С. 16–18.

15. Бухаринова, М.А. Оценка применимости потенциометрической сенсорной системы в анализе антиоксидантной активности растворов / М.А. Бухаринова, **А.В. Тарасов** // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием (Екатеринбург, 6–9 окт. 2020 г.). – Екатеринбург : УрФУ, 2020. – С. 163.

16. **Тарасов, А.В.** Применение потенциометрического метода в оценке антиоксидантной активности пищевых систем / А.В. Тарасов, Н.В. Заворохина // Инновационные технологии в пищевой промышленности и общественном питании : материалы IX Междунар. науч.-практ. конф. (Екатеринбург, 26 апр. 2022 г.). – Екатеринбург : УрГЭУ, 2022. – С. 132–136.

17. **Тарасов, А.В.** Использование антиоксидантов для регуляции клеточных окислительно-восстановительных процессов в промышленном масштабе / А.В. Тарасов // Конкурентоспособность территорий : материалы XXV Всерос. экон. форума молодых ученых и студентов (Екатеринбург, 27–30 апр. 2022 г.) : в 3 ч. – Екатеринбург : УрГЭУ, 2022. – Ч. 2. – С. 117–119.

18. **Тарасов, А.В.** Потенциометрические сенсорные системы для *in situ* и *on-site* оценки антиоксидантной активности / А.В. Тарасов // Экологическая безопасность в техносферном пространстве : сб. материалов V Междунар. науч.-практ. конф. преподавателей, молодых ученых и студентов (Екатеринбург, 20 мая 2022 г.). – Екатеринбург : РГППУ, 2022. – С. 285–288.

19. **Тарасов, А.В.** Исследование интерференции в потенциометрическом определении антиоксидантной активности / А.В. Тарасов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXXIII Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием (Екатеринбург, 24–27 апр. 2023 г.). – Екатеринбург : УрФУ, 2023. – С. 206.

20. Заворохина, Н.В. Технологические подходы к разработке сывороточных напитков с высокой антиоксидантной активностью / Н.В. Заворохина, **А.В. Тарасов** // Инновационные технологии в пищевой промышленности и общественном питании : материалы X Междунар. науч.-практ. конф. (Екатеринбург, 25 апр. 2023 г.). – Екатеринбург : УрГЭУ, 2023. – С. 42–47.

Подписано в печать 02.02.2024.
Формат 60 × 84 ¹/₁₆. Гарнитура Таймс. Бумага офсетная. Печать плоская.
Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 35.

Отпечатано с готового оригинал-макета в подразделении оперативной полиграфии
Уральского государственного экономического университета
620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, 62/45