

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет»

На правах рукописи



Тарасов Алексей Валерьевич

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научная специальность 4.3.3. Пищевые системы

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Заворохина Наталия Валерьевна

Екатеринбург – 2023

Оглавление

Введение.....	5
1 Аналитический обзор.....	10
1.1 Предпосылки и перспективы разработки пищевых продуктов с антиоксидантными свойствами	10
1.2 Многообразие, значение и регулирование пищевых антиоксидантов.....	15
1.3 Функциональные сывороточные напитки.....	19
1.4 Методы определения антиоксидантной активности в пищевых системах....	23
1.4.1 Аналитические подходы.....	23
1.4.2 Терминология	24
1.4.3 Пробоподготовка.....	25
1.4.4 Спектрометрические методы	26
1.4.5 Хроматографические методы.....	32
1.4.6 Электрохимические методы.....	33
2 Организация эксперимента, объекты и методы исследования.....	35
2.1 Постановка эксперимента и схема исследований	35
2.2 Объекты и материалы исследований	37
2.3 Методы исследований	41
2.4 Статистическая обработка результатов	45
3 Новые технические решения для потенциометрического определения антиоксидантной активности пищевых систем различной текстуры	46
3.1 Разработка потенциометрических сенсорных систем	46
3.1.1 Разработка электрода сравнения	47
3.1.2 Изготовление индикаторных электродов	56
3.1.3 Характеристика потенциометрических сенсорных систем	59
3.2 Разработка экспресс-методики для оценки антиоксидантной активности пищевых продуктов с твердой текстурой	61

3.3 Исследование потенциально мешающих веществ в условиях потенциометрического определения антиоксидантной активности	65
4 Практическое применение потенциометрических сенсорных систем в определении и контроле антиоксидантной активности пищевых систем различной текстуры	72
4.1 Определение антиоксидантной активности безалкогольных и алкогольных напитков.....	72
4.2 Корректировка результатов определения антиоксидантной активности алкогольных напитков за вычетом вклада этанола	75
4.3 Определение антиоксидантной активности плодоовощной продукции	77
4.4 Определение антиоксидантной активности кондитерских изделий	80
4.5 Моделирование состава и контроль антиоксидантной активности функциональных сывороточных напитков	82
4.5.1 Моделирование функциональных сывороточных напитков с заданной антиоксидантной активностью	82
4.5.2 Моделирование функциональных сывороточных напитков геронтологической направленности.....	92
Заключение	99
Список сокращений и условных обозначений	101
Список литературы	103
Приложение А Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.....	132
Приложение Б Акт о внедрении результатов диссертационного исследования на предприятии ООО «Кит плюс».....	133
Приложение В Методика оценки антиоксидантной активности плодово-овощной продукции с использованием одноразовой потенциометрической сенсорной системы	134
Приложение Г Описательная пятибалльная дегустационная шкала органолептической оценки сывороточных напитков	135

Приложение Д	Акт о внедрении результатов диссертационного исследования на предприятии ООО Центр «Дегустатор»	136
Приложение Е	Технические условия на напитки сывороточные «Vita Антиоксидант» ТУ 10.51.55-001-02069214-23	137
Приложение Ж	Технологическая инструкция по производству напитков сывороточных «Vita Антиоксидант» ТИ 10.51.55-001-02069214-23	138
Приложение И	Технические условия на напитки сывороточные «Vita Plus» ТУ 10.51.55-001-02069214-22	139
Приложение К	Технологическая инструкция по производству напитков сывороточных «Vita Plus» ТИ 10.51.55-001-02069214-22	140
Приложение Л	Акт о внедрении результатов диссертационного исследования на предприятии ООО ПКФ «Экологический ресурс»	141
Приложение М	Справка о внедрении результатов диссертационного исследования на кафедре технологии питания ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет».....	142

Введение

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. Aрак, 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). Технологии и рецептуры ФСН апробированы на базе ООО ПКФ «Экологический ресурс» (г. Сухой Лог). описа-

тельная 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 современных 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 в 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.

1 Аналитический обзор

1.1 Предпосылки и перспективы разработки пищевых продуктов с антиоксидантными свойствами

Одним из приоритетов развития современного социально ориентированного государства является реализация плана достижения достаточного производства пищевых продуктов, обеспечения широких слоев населения продуктами здорового питания, необходимыми для активного и здорового образа жизни. Согласно распоряжению Правительства РФ от 31 декабря 2020 г. № 3684-р «Об утверждении Программы фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021–2030 гг.)» в перечень приоритетных направлений фундаментальных и поисковых научных исследований внесена «разработка инновационных технологий новых специализированных и функциональных пищевых продуктов, пищевых ингредиентов» [63]. Важнейшей задачей пищевой промышленности является не только обеспечение населения достаточным количеством экологически чистой и качественной сельскохозяйственной продукции, но и анализ влияния производимого сырья на здоровьесбережение и профилактику алиментарных заболеваний.

Жизнедеятельность клеток во многом обеспечивается биохимическими реакциями, продуктами которых являются метаболиты радикальной и нерадикальной природы, называемые «активными формами». Активные формы образуются в различных органеллах и цитозоле клетки [113], однако основной вклад (около 90 %) в их производство вносит окислительное фосфорилирование в дыхательной цепи митохондрий [87]. С химической точки зрения активные формы являются окислителями (оксидантами) [99] и в настоящее время классифицируются на активные формы кислорода, азота и галогенов [131]. В таблице 1 приведена упро-

ценная классификация активных форм по Б. Холливеллу и Д. Гаттериджу (B. Halliwell and J. Gutteridge).

Таблица 1 – Классификация активных форм [131]

Радикальные	Нерадикальные
Активные формы кислорода	
Супероксид $O_2^{\bullet-}$ Гидроксил OH^{\bullet} Гидропероксил HO_2^{\bullet} Пероксил ROO^{\bullet} Алкоксил RO^{\bullet}	Пероксид водорода H_2O_2 Синглетный кислород $O_2^1\Delta g$ Органические пероксиды $ROOH$
Активные формы азота	
Оксид азота NO^{\bullet} Диоксид азота NO_2^{\bullet} Нитратный радикал NO_3^{\bullet}	Азотистая кислота HNO_2 Тетраоксид азота N_2O_4 Оксид азота (III) N_2O_3 Пероксинитрит $ONOO^-$ Пероксиазотистая кислота $ONOOH$ Алкилпероксинитриты $ROONO$
Активные формы хлора	
Атомарный хлор Cl^{\bullet}	Газообразный хлор Cl_2 Хлорноватистая кислота $HOCl$ Диоксид хлора ClO_2 Хлорид брома $BrCl$
Активные формы брома	
Атомарный бром Br^{\bullet}	Газообразный бром Br_2 Бромноватистая кислота $HOBr$ Хлорид брома $BrCl$

В физиологических концентрациях активные формы участвуют в процессах клеточного метаболизма, таких как внутриклеточная и межклеточная передача сигналов, окислительно-восстановительная регуляция, защита от патогенов, и нейтрализуются антиоксидантами [87; 113; 138; 171]. Некоторые внешние и внутренние факторы способствуют повышенному образованию активных форм, что приводит к изменению окислительно-восстановительного гомеостаза в клетке и межклеточной среде [86; 213; 214]. К экологическим факторам, способствующим гиперпродукции активных форм, относятся некоторые виды электромагнитного излучения (ультрафиолетовое, рентгеновское, микроволновое) и загрязняющие

вещества воздуха и воды (озон, полициклические ароматические углеводороды, тяжелые металлы, оксиды серы, азота и углерода). Перепроизводству активных форм способствует также употребление переработанных пищевых продуктов, алкоголя, некоторых лекарств, курение, недостаточная или чрезмерная физическая активность, недосыпание, психологический стресс и другие факторы образа жизни. В повышенных концентрациях активные формы обладают цитотоксическим эффектом, который проявляется в необратимой окислительной модификации липидов, белков, нуклеиновых кислот с изменением их функций. В конечном итоге такие процессы приводят к поражению клеток и дисфункции ткани и (или) органа [113; 185].

В 1985 г. Г. Сис (H. Sies) ввел в научную терминологию понятие «окислительный стресс»¹ и определил его как «нарушение прооксидантно-антиоксидантного баланса в пользу первого» [219, с. 1]. Последующее развитие науки привело к определению окислительного стресса как «дисбаланса между оксидантами и антиоксидантами в пользу оксидантов, что приводит к нарушению окислительно-восстановительной сигнализации и контроля и (или) молекулярному повреждению» [218]. Позднее были выделены физиологический окислительный эустресс, связанный с низким уровнем окислителей и направленный на передачу сигналов и окислительно-восстановительную регуляцию, и патофизиологический окислительный дистресс, связанный с высоким уровнем окислителей и вызывающий нарушение передачи сигналов и (или) окислительное повреждение биомолекул [218]. Окислительный стресс считается важным фактором риска для здоровья аэробных организмов, включая растения, животных и людей. По приблизительным оценкам повышенный уровень окислительного стресса связан примерно с 200 заболеваниями человека [141], которые включают как хронические неинфекционные болезни [213; 214], так и некоторые вирусные инфекции [124; 143; 210]. Таким образом, антиоксиданты могут использоваться в профилактических и терапевтических подходах при различных заболеваниях.

¹ В русскоязычной литературе встречаются синонимичные понятия «оксидативный стресс» и «оксидантный стресс».

Еще в 1956 г. Д. Харман (D. Harman) сформулировал свободнорадикальную теорию старения, согласно которой главной причиной клеточного старения является накопление в клетках повреждений, вызванных свободными радикалами [135]. В 1972 г. Д. Харман сделал предположение о ключевом участии митохондрий в процессах образования свободных радикалов [136], которое послужило основой для создания митохондриальной теории старения [169]. Последующие исследования на протяжении почти 50 лет укрепили, но не доказали теорию Д. Хармана [87]. Однако в недавних исследованиях были получены новые данные с участием модельных организмов. Было показано, что некоторые антиоксиданты способны регулировать продолжительность жизни дрожжей, нематод, дрозофил, рыб и грызунов, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных кандидатов в геропротекторы [190; 202]. Текущий перечень терапевтических вмешательств при старении доступен в электронной базе данных Geroprotectors.org [126]. Взаимосвязь окислительного стресса с основными индуцирующими факторами и патофизиологическими аспектами показана на рисунке 1.

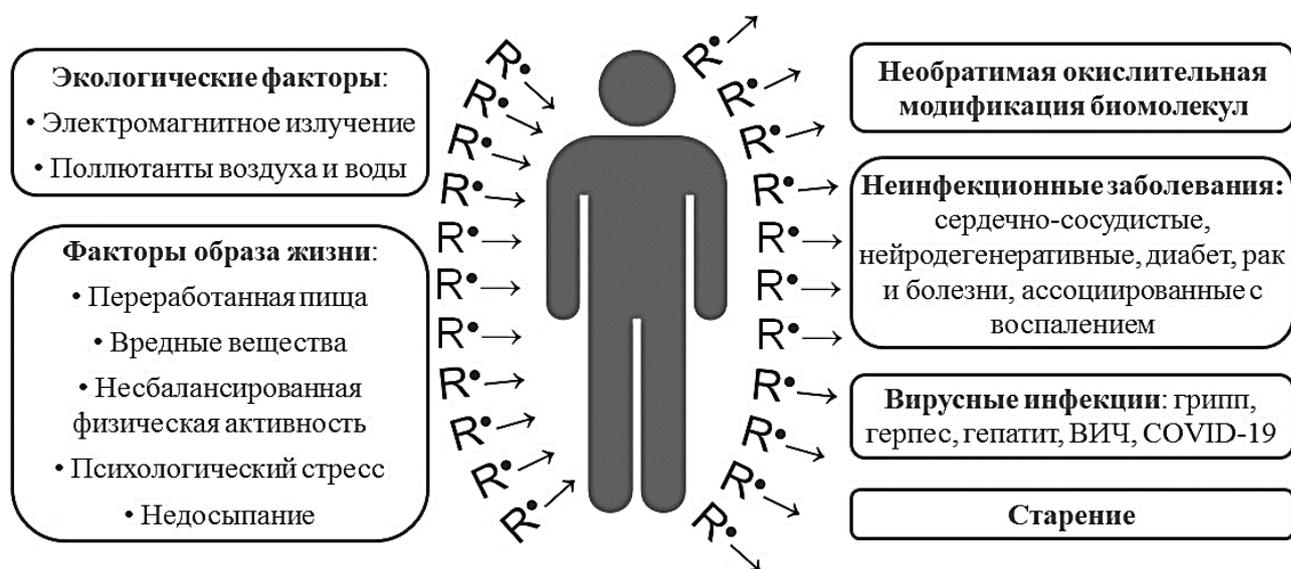


Рисунок 1 – Основные индуцирующие факторы и патофизиологические аспекты окислительного стресса [86; 124; 143; 210; 213; 214]

В качестве одной из мер противодействия окислительному стрессу и профилактики заболеваний была предложена антиоксидантная терапия, которая под-

разумеает использование экзогенных антиоксидантов для регуляции (модуляции) эндогенных окислительно-восстановительных процессов [121; 183]. Основным источником экзогенных антиоксидантов в организме человека является питание, при этом пища растительного происхождения содержит значительно больше антиоксидантов по сравнению с пищей животного происхождения [102]. Фрукты, овощи, специи [212], ягоды [127], чай [137], кофе [117], оливковое масло [224] и другие продукты растительного происхождения являются пищевыми продуктами антиоксидантной направленности. Антиоксидант-содержащие товары выпускается промышленностью [1; 5; 35; 37; 48; 50; 54; 55], что свидетельствует о реализации стратегии антиоксидантного вмешательства (таблица 2).

Таблица 2 – Продукция антиоксидантной направленности

Применение		Категория	Примеры
Внутреннее	Пероральное	Естественное и дополненное антиоксидантами питание, в том числе специализированные, функциональные и обогащенные пищевые продукты и биологически активные добавки	[48; 54; 55; 102; 117; 127; 137; 212; 224]
		Лекарственные средства	[50]
	Инъекционное	Лекарственные средства	[50]
Местное		Средства гигиены полости рта и офтальмологические средства	[1; 37]
Наружное		Косметические и дерматологические средства	[5; 35]

В последнее время наблюдается заметная тенденция замены синтетических антиоксидантов более безопасными антиоксидантами природного происхождения. Используемые с незапамятных времен растения получили мощный импульс к возвращению в пищевую [163], фармацевтическую [228] и косметическую [112] промышленность благодаря широкому спектру биологической активности и надежному профилю безопасности. Исследователи отмечают, что сегодня «человечество стоит на пороге значительного увеличения продолжительности биологически активной жизни, и во многом это будет достигнуто с помощью профилактических мероприятий, направленных на регуляцию радикальных окислительных

процессов» [58, с. 202]. Таким образом, разработка функциональных продуктов с заданной антиоксидантной активностью, способных противостоять окислительному стрессу, является актуальной задачей с долговременными перспективами.

1.2 Многообразие, значение и регулирование пищевых антиоксидантов

В третьем издании книги «Свободные радикалы в биологии и медицине» Б. Холливелл и Д. Гаттеридж определили антиоксидант как «любое вещество, которое, присутствуя в низкой по сравнению с окисляемым субстратом концентрации, значительно задерживает или предотвращает окисление этого субстрата», при этом под окисляемым субстратом подразумевалась любая органическая или неорганическая молекула *in vivo*. В пятом издании этой книги авторы признали такое определение антиоксиданта несовершенным, поскольку оно учитывает не все аспекты биологического окисления, и заменили его на «любое вещество, которое задерживает, предотвращает или устраняет окислительное повреждение целевой молекулы» [131, с. 77]. Другими словами, под антиоксидантом следует понимать любое вещество, ингибирующее окисление [179]. С биологической точки зрения антиоксиданты играют полезную для здоровья роль, прерывая образование и ограничивая распространение активных форм посредством следующих механизмов: перенос электрона, перенос атома водорода и хелатирование переходного металла [144; 205].

Антиоксиданты представляют собой достаточно разнообразную группу химических соединений и в зависимости от принципа классификации могут быть подразделены на эндогенные, экзогенные, природные, синтетические, водорастворимые, жирорастворимые, ферментативные, неферментативные и т. д. [33; 34; 69]. Растительная пища богата фитохимическими веществами (фитонутриентами), среди которых выраженными антиоксидантными свойствами обладают полифе-

нолы и каротиноиды. В настоящее время насчитывается около 9 000 растительных полифенолов [206], из которых на долю флавоноидов приходится более 6 500 соединений [231]. Количество каротиноидов достигает 750 [103]. Большой промышленный интерес к полифенолам и каротиноидам [112; 163; 228] обусловлен их широким спектром биологической активности [159; 179; 206; 223]. Некоторые виды биологической (фармакологической) активности растительных полифенолов и каротиноидов показаны на рисунке 2.



Рисунок 2 – Некоторые виды биологической активности растительных полифенолов и каротиноидов [159; 179; 206; 223]

Полифенолы, каротиноиды, витамины А, Е и С относятся к экзогенным неферментативным антиоксидантам, поскольку они не могут синтезироваться организмом человека и должны поступать с пищей [173; 214]. Примерами экзогенных ферментативных антиоксидантов могут служить аскорбатпероксидаза и аскорбатоксидаза [221].

В технологии изготовления продуктов питания антиоксиданты прошли путь от пищевых добавок до функциональных пищевых ингредиентов. В Российской Федерации использование пищевых добавок регулируется СанПиН 2.3.2.1293-2003 [12], ТР ТС 029/2012 [68] и ГОСТ Р 55517-2013 [29]. В таблице 3 указаны некоторые пищевые добавки с антиоксидантными свойствами.

Таблица 3 – Пищевые добавки с антиоксидантными свойствами [12; 29; 68]

Технологическая функция	Пищевые добавки
Красители	Куркумин (E100), каротины (E160), ксантофиллы (E161), антоцианы (E163), танин (E181)
Антиокислители	Аскорбиновая кислота (E300), токоферолы (E306–E309), эфиры галловой кислоты (E310–E313), трет-бутилгидрохинон (E319), бутилгидроксианизол (E320), бутилгидрокситолуол (E321), кверцетин, дигидрокверцетин
Вещества для обработки муки	L-цистеин (E920)

ГОСТ Р 54059-2010 предусматривает использование витамина С, витамина Е, флавоноидов, каротиноидов и некоторых микроэлементов (например, селена) в качестве функциональных пищевых ингредиентов антиоксидантной направленности [27]. Согласно ГОСТ Р 52349-2005 с Изменением № 1 [25] и ГОСТ Р 56543-2015 [30] функциональные ингредиенты должны вводиться в состав функциональных пищевых продуктов в количестве 15–50 % от их суточной физиологической потребности. Использование меньших количеств функциональных компонентов (менее 15 % от суточной физиологической потребности) неэффективно и не приносит ощутимой пользы потребителям [53]. Рекомендуемые суточные нормы потребления (РСНП) биологически активных веществ (БАВ) указаны в МР 2.3.1.1915-04 [64].

Согласно данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) увеличение доли пожилых людей в общей численности населения, известное как «старение населения», отмечается практически во всех странах мира [81]. За последние 10 лет (2013–2022 гг.) доля численности населения России в возрасте старше трудоспособного колебалась в интервале 23,1–25,9 % [73]. В 2016 г. была утверждена

Стратегия действий в интересах граждан старшего поколения в Российской Федерации до 2025 г. [67], в которой подчеркивается необходимость создания функциональных и специализированных продуктов питания для граждан старшего поколения. Поскольку эффективность антиоксидантной системы защиты организма снижается с возрастом [157], использование антиоксидантов с герозащитными свойствами может иметь большие перспективы в создании геродиетического питания. В настоящее время большое внимание уделяется изучению антиоксидантных вмешательств в процессы старения модельных организмов [190; 202], среди которых наиболее репрезентативными животными моделями являются грызуны. Несмотря на то, что в целом полученные результаты достаточно противоречивы, в ряде исследований [92; 180; 191; 216; 236; 241; 242] были получены убедительные доказательства увеличения средней продолжительности жизни грызунов в результате употребления антиоксидантов (таблица 4). Очевидно, что любая задача по применению антиоксидантов предусматривает их мониторинг.

Таблица 4 – Пищевые антиоксиданты, регулирующие продолжительность жизни грызунов

Антиоксидант	Адекватный уровень потребления, мг/сут [64]	Верхний допустимый уровень потребления, мг/сут [64]	Источник
Куркумин	10	30	[242]
Ресвератрол	10	40	[92; 241]
Эпигаллокатехин-3-галлат	50	100	[180; 216]
Аскорбиновая кислота	70	700	[191]
Карнозин	200	2 000	[236]

Одной из важных задач, стоящих сегодня перед государством, является переработка отходов молочного производства, например молочной сыворотки. Наиболее актуальна в связи с этим разработка функциональных сывороточных напитков, в том числе геронтологической направленности, обладающих заданными антиоксидантными свойствами и пищевой ценностью.

1.3 Функциональные сывороточные напитки

Сыворотка является побочным (по последней классификации – вторичным) продуктом молочной промышленности и в зависимости от способа получения может классифицироваться на нативную, сладкую, кислую и соленую (таблица 5).

Таблица 5 – Характеристика различных видов молочной сыворотки [60]

Параметр	Молочная сыворотка			
	нативная	сладкая	кислая	соленая
Получение	Молочнокислое брожение молока	Производство сыров с использованием сычужных ферментов	Производство творога, йогурта, плавленого сыра	Производство твердых сыров (Cheddar, Colby и др.)
Сухие вещества, %	2,5 ± 0,01	16,8 ± 0,01	2,86 ± 0,07	8,9 ± 0,01
Белки, %	2,2 ± 0,01	10,8 ± 0,4	1,73 ± 0,01	1,0 ± 0,1
pH	6,5 ± 0,03	6,4 ± 0,02	4,2 ± 0,02	5,5 ± 0,01
Лактоза, %	0,1 ± 0,02	2,9 ± 0,03	0,7 ± 0,02	2,4 ± 0,3
Молочная кислота, %	0,001 ± 0,0001	0,1 ± 0,03	0,2 ± 0,02	0,07 ± 0,001
Кальций, мг/100 г	40 ± 1	20 ± 3	140 ± 10	80 ± 1
Калий, мг/100 г	30 ± 1	100 ± 20	10 ± 0	50 ± 6
Магний, мг/100 г	20 ± 1	10 ± 1	10 ± 1	10 ± 6
Натрий, мг/100 г	10 ± 4	400 ± 20	30 ± 10	1100 ± 50
Фосфор, мг/100 г	20 ± 2	30 ± 6	10 ± 3	20 ± 1

Молочная сыворотка обладает высокой питательной и биологической ценностью. В ее состав входят вода (93–95 %), лактоза, белки, минеральные элементы и липиды (приблизительно 70 %; 14 %; 8 % и 6 % от сухого вещества соответственно). Основными сывороточными белками являются β-лактоглобулин, α-лактальбумин, бычий сывороточный альбумин, иммуноглобулин и некоторые фракции казеина. В молочной сыворотке содержатся витамины А, Е, С и витамины группы В [60]. Функциональные свойства молочной сыворотки обусловлены ее составом и включают пребиотические, противовоспалительные, антимикробные,

противораковые, иммуномодулирующие, кардио- и гастропротекторные эффекты [129].

Переработка молочной сыворотки базируется на принципах реализации безотходных технологий, повышения производительности и экономической эффективности [59; 70].

Методы переработки молочной сыворотки, основанные на применении термических, химических, физико-химических, биотехнологических и электрофизических технологий (таблица 6), нацелены на получение сухой молочной сыворотки, пермеата, концентрата сывороточного белка, изолята сывороточного протеина и других ценных сывороточных производных [60; 61].

Таблица 6 – Методы переработки молочной сыворотки [61]

Методы	Процессы
Химические	Использование реагентов (солей, кислот), комплексообразование, осаждение с коагулянтами
Физико-химические	Обратный осмос, диафильтрация, микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация, диализ, ионный обмен
Биотехнологические	Биосинтез, микробная и ферментная обработка
Электрофизические	Электродиализ, электроактивация

В последние годы наблюдается заметный интерес к использованию молочной сыворотки и ее производных в изготовлении напитков [148; 149; 151; 167]. Первая классификация сывороточных напитков была предложена П. Джелен (P. Jelen) [148]. Ассортимент сывороточных напитков в соответствии с последними разработками представлен на рисунке 3.

Современная безалкогольная промышленность становится все более ориентированной на здоровое и полезное питание. Напитки являются максимально удобными объектами для обогащения, поскольку человек употребляет 1,5–2,0 л жидкости в день. Функциональный напиток проще сделать товаром массового потребления, чем другие пищевые продукты, употребление которых ограничено насыщением человека [71].



Рисунок 3 – Ассортимент напитков на основе молочной сыворотки

Некоторые разработки функциональных сывороточных напитков, представленные в работах российских ученых [3; 7; 8; 10; 36; 38; 40; 47; 49; 72; 77; 79], ре- зюмированы в таблице 7.

Таблица 7 – Функциональные сывороточные напитки с растительными ингредиентами

Функциональный напиток	Сырье	Содержание БАВ и пробиотиков	Источник
Гепатопротекторный	Сыворотка творожная (69,9 %), сусло пивное неохмеленное, закваска, холосас, экстракт кукурузных рылец	<i>Lactobacillus acidophilus</i> , витамины В ₁ , В ₂ , В ₉ и С	[49]
Успокаивающий	Сыворотка творожная (69,9 %), сусло пивное неохмеленное, закваска, концентрат клюквенного сиропа, настойка пустырника, настойка мяты перечной	<i>Lactobacillus acidophilus</i> , витамины В ₁ , В ₂ , В ₉ и С	[49]
Для спортивного питания	Сыворотка творожная сухая (3,75 %), вода, полисолодовый экстракт, фруктоза, концентрат грейпфрутового сока, пектин, витаминно-минеральный премикс, ароматизатор, L-карнитин, сукралоза	β-аланин, β-каротин, L-карнитин, витамины С, В ₂ , РР и Е, пектин, Zn, Se	[40]
Антиоксидантный	Сыворотка творожная, сок манго, экстракты эхинацеи пурпурной, мяты перечной и мелиссы	Флавоноиды, гидроксикоричные кислоты, аминокислоты, витамины В ₃ , В ₁₃ и С	[7]
Антиоксидантный	Сыворотка творожная (65,1–67,9 %), плодово-ягодное пюре, экстракты шиповника, клюквы, рябины черноплодной, винограда Амурского, актинидии коломикта и мангостина	Флавоноиды, ксантоны (мангиферин), витамин С	[72]

Продолжение таблицы 7

Функциональный напиток	Сырье	Содержание БАВ и пробиотиков	Источник
Антиоксидантный	Сыворотка творожная (70 %), сок тыквенный, экстракт мяты перечной, экстракт чабреца, сахар, лимонная кислота	Не сообщается	[3]
Пробиотический	Сыворотка подсырная (70–90 %), вода, пюре банановое, сахар, лимонная кислота, аскорбиновая кислота	<i>Lactobacillus acidophilus</i>	[77]
Пробиотический, антиоксидантный	Сыворотка творожная (74,7 %), мед, экстракты цветков липы, зверобоя, ромашки, куркумы и лимонной цедры	Микрофлора меда	[10]
Антиоксидантный	Сыворотка творожная, обезжиренное сухое молоко, пектин, сублиматы расторопши, амаранта и пшеницы	Антиоксиданты	[38]
Антиоксидантный	Сыворотка творожная, сыворотка подсырная, сиропы «Калина», «Малина» и «Шиповник»	Витамин С	[47]
Для детского питания	Сыворотка творожная (68 %), сок ягод клюквы и брусники 50/50, сахар	Флавоноиды, антоцианы, дубильные вещества, витамины С и Р	[36]
Адаптогенный	Сыворотка творожная (50 %), вода, сок яблочный, сахар, пектин яблочный, экстракт родиолы розовой, лимонная кислота	Салидрозид, 4-О-β-D-глюкопиранозид-п-кумаровой кислоты, п-кумаровый спирт, розавин, розарин	[8]
Антиоксидантный	Концентрат творожной сыворотки (50 %), вода, сок черной смородины, пектин яблочный, лимонная кислота	Не сообщается	[79]

При разработке новых видов продовольственных товаров возникает проблема квалитетической оценки качества готового продукта с учетом весовых коэффициентов единичных показателей. В работе [39] была предложена методика проектирования рецептур инновационных пищевых продуктов с использованием функции желательности Харрингтона.

Таким образом, молочная сыворотка может рассматриваться как удобное сырье для производства функциональных напитков с заданной антиоксидантной направленностью.

1.4 Методы определения антиоксидантной активности в пищевых системах

1.4.1 Аналитические подходы

Аналитические методы, используемые в характеристике антиоксидантного статуса различных объектов, могут быть классифицированы на косвенные и прямые. Косвенные методы основаны на детектировании окислительных маркеров, количество которых снижается в присутствии антиоксидантов. Примерами окислительных маркеров могут служить гидроперекиси, конъюгированные диены, альдегиды и другие продукты окисления липидов [195]. Прямые методы основаны на определении антиоксидантов и будут подробно рассмотрены в рамках настоящего литературного обзора.

Можно выделить два аналитических подхода для характеристики антиоксидантного статуса образца: 1) измерение концентрации индивидуальных антиоксидантных соединений и 2) оценка их общего содержания [94]. Первый подход является трудоемким и требует сложных методов анализа. Второй подход вследствие меньшей трудоемкости получил широкое распространение при калометрической оценке сложных многокомпонентных образцов в рутинных анализах. Общее содержание антиоксидантов может представлять собой аддитивную величину в случае невзаимодействующих антиоксидантных соединений или кумулятивную (интегральную) величину в случае взаимодействующих антиоксидантных соединений. В сложных многокомпонентных матрицах антиоксидантные соединения взаимодействуют между собой, а также с другими органическими и неорганическими веществами. В первом случае сообщалось об образовании димеров, полимеров и стабильных межмолекулярных комплексов, которые ответственны за синергетические и антогонистические антиоксидантные эффекты [186]. Во втором случае сообщалось о ковалентном или нековалентном

взаимодействии антиоксидантов с пептидами, белками, липидами, углеводами [111] и ионами металлов [150; 194], которые влияют на питательные и функциональные свойства пищевых продуктов. В силу этих причин применение интегральной величины в характеристике общего содержания антиоксидантов является более информативным.

1.4.2 Терминология

В современных публикациях отсутствует единообразие в терминологии. В методах определения общего содержания антиоксидантов принято различать антиоксидантные и антирадикальные свойства. Антиоксидантные свойства образца связаны с его способностью восстанавливать модельный окислитель, тогда как антирадикальные свойства образца характеризуют его способность поглощать модельный радикал [227]. С целью обозначения интегрального (кумулятивного) содержания антиоксидантов в образце используются различные термины, среди которых наиболее часто употребляются «активность» и «емкость» [94]. В техническом отчете Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) антиоксидантную активность и антиоксидантную емкость было рекомендовано использовать в качестве кинетического и термодинамического параметров, соответственно [84]. Другими словами, под антиоксидантной активностью было предложено понимать количество окислителя или радикала, нейтрализуемое антиоксидантами в единицу времени, тогда как антиоксидантная емкость представляет собой количество окислителя или радикала, нейтрализуемое антиоксидантами в единице объема [84]. Такое формулирование антиоксидантной активности, с одной стороны, соответствует определению активности в биохимии в качестве меры скорости ферментативной реакции, но, с другой стороны, противоречит определению активности в химической термодинамике в качестве эффек-

тивной концентрации вещества [46]. Критика методов определения антиоксидантной активности/емкости была связана с тем, что они не позволяют учитывать вклад ферментативных антиоксидантов [88; 130]. В связи с этим были предложены понятия «неферментативная антиоксидантная активность» [130] и «неферментативная антиоксидантная емкость» [88]. Сложившаяся ситуация, связанная с отсутствием общепринятых терминов и единиц измерений, существенно затрудняет интерпретацию и сравнение полученных результатов.

Поскольку технический отчет [84] не имеет статуса рекомендаций ИЮПАК, в настоящей работе автор будет придерживаться концепции, принятой в химической термодинамике, и для обозначения интегрального содержания антиоксидантов в единице объема будет использовать термин «антиоксидантная активность» (АОА).

1.4.3 Пробоподготовка

В методах определения АОА предварительная подготовка образцов может включать измельчение, экстракцию, фракционирование, лиофилизацию и другие процедуры. Самым распространенным способом пробоподготовки служит жидкостная экстракция, которая характеризуется зависимостью выхода антиоксидантных веществ от состава растворителя, температуры, времени и других параметров экстракционного процесса. Определение оптимальных условий экстракции, обеспечивающих максимальный выход антиоксидантных веществ, является трудоемкой задачей [85; 104; 108; 170]. Поскольку некоторые антиоксидантные соединения термически и химически нестабильны, условия полноты экстракции практически недостижимы. Современные (нетрадиционные) способы экстракции, связанные с применением сверхкритических жидкостей, высокого давления, ультразвукового, микроволнового, импульсного электрического и других

эффектов, характеризуются повышенной степенью извлечения антиоксидантов, что в какой-то мере позволяет решить эту проблему [211]. Методы определения АОА, использующие жидкостную экстракцию в качестве этапа предварительной подготовки образцов, решают большой спектр аналитических задач, но являются трудоемкими и бесперспективными для удаленного и мобильного мониторинга. Существующий разрыв между лабораторным и внелабораторным анализом призваны сократить модифицированные методы оценки АОА с оптимизированной пробоподготовкой.

1.4.4 Спектрометрические методы

Спектрометрические методы определения АОА включают спектрофотометрию, флуориметрию, хемилюминесценцию и инфракрасную спектроскопию. Многие из этих методов были коммерциализированы. Готовые наборы реагентов для спектрофотометрических и флуориметрических анализов выпускаются VQC Redox Technologies [93], MyBioSource [175], ZenBio [238] и другими компаниями. Большинство спектрометрических методов требуют наличия стандарта (калибратора). Наиболее популярным стандартом является тролокс (6-гидрокси-2,5,7,8-тетрамethylхроман-2-карбоновая кислота), представляющий собой водорастворимый аналог витамина Е.

1.4.4.1 Спектрофотометрия

Спектрофотометрические анализы с использованием радикалов, окислителей и хелатирующих агентов являются самой обширной и, пожалуй, наиболее часто используемой группой методов определения АОА. Эти методы были рассмотрены в обзорах [82; 83; 84; 128; 152; 200] и систематизированы в таблице 8.

Таблица 8 – Спектрофотометрические методы определения АОА [82; 83; 128; 152; 200]

Анализ	Принцип	Механизм
DPPH	Поглощение радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразида (DPPH [*]) антиоксидантами при 515 нм	Перенос атома водорода + перенос электрона
ABTS	Поглощение катион-радикала 2,2'-азино-бис(3-этилбензтиазолин-6-сульфоновой кислоты) (ABTS ^{•+}) антиоксидантами при 734 нм	
DMPD	Поглощение катион-радикала N,N-диметил-п-фенилендиамина (DMPD ^{•+}) антиоксидантами при 505 нм	
FRAP	Восстановление Fe(III)-комплекса до Fe(II)-комплекса антиоксидантами при 593/510 нм. Комплексообразователем служит трипиридилтриазин/о-фенантролин	Перенос электрона
PFRAP	Восстановление K ₃ [Fe(CN) ₆] до K ₄ [Fe(CN) ₆] антиоксидантами и последующее образование берлинской лазури в присутствии Fe(III) с детектированием при 700 нм	
CUPRAC	Восстановление Cu(II)-неокупроина до Cu(I)-неокупроина антиоксидантами при 450 нм	
CERAC	Восстановление Ce(IV) до Ce(III) антиоксидантами при 320 нм	
CHROMAC	Восстановление Cr(VI) до Cr(III) антиоксидантами при 540 нм	
Фосфомолибденовый	Восстановление Mo(VI) до Mo(V) антиоксидантами при 695 нм	
Фолина – Чокальтеу	Восстановление реагента Фолина – Чокальтеу антиоксидантами при 750–765 нм	
Обесцвечивание кроцина	Конкурентное поглощение пероксильных радикалов (ROO [*]) кроцином и антиоксидантами при 443 нм	Перенос атома водорода
Обесцвечивание β-каротина	Конкурентное поглощение пероксильных радикалов (ROO [*]) β-каротином и антиоксидантами при 470 нм	
Феррозиновый	Конкурентное хелатирование Fe(II) феррозином и антиоксидантами при 562 нм	Хелатирование металла
Мурексидный	Конкурентное хелатирование Cu(II) мурексидом и антиоксидантами при 476 нм	

Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Спектрофотометрические анализы DPPH, ABTS и DMPD имеют смешанный механизм, сочетающий реакции переноса атома водорода и электрона. Как следствие, антирадикальные и антиоксидантные свойства анализируемого образца не могут быть строго дифференцированы [83]. Кроме того, используемые в этих методах радикалы являются нефизиологическими, что затрудняет клиническое обоснование полученных

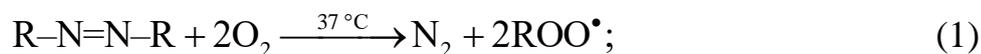
результатов. Анализ FRAP не чувствителен к тиоловым антиоксидантам [106] и каротиноидам [201]. Анализы обесцвечивания кроцина и β -каротина основаны на генерации физиологических пероксильных радикалов, но характеризуются плохой воспроизводимостью результатов [200]. Модифицированные анализы DPPH [177; 181], ABTS [168], CUPRAC [188] и Фолина – Чокальтеу [91] позволяют определять гидрофильные и липофильные антиоксиданты в результате использования мицеллярных, водно-спиртовых или водно-ацетоновых растворителей.

Спектрофотометрический анализ с использованием реагента Фолина – Чокальтеу был рекомендован Международной ассоциацией официальных агрохимиков для измерения общего содержания полифенолов [160]. Этот метод был стандартизирован Международной организацией по стандартизации (ИСО) для определения общего фенольного содержания в чае [142], а также Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии России – для определения общего фенольного содержания в чае [31] и прополисе [28]. Однако нефенольные антиоксиданты и другие восстанавливающие вещества, присутствующие в анализируемом образце, также способны окисляться реагентом Фолина – Чокальтеу и приводить к нежелательной положительной интерференции. В пищевых и растительных матрицах потенциально мешающими агентами являются аминокислоты, пептиды, белки, редуцирующие сахара, ароматические амины, тиолы, аскорбиновая, мочева и олеиновая кислоты, а также некоторые неорганические соединения, используемые в качестве пищевых добавок [89; 118; 200]. Вследствие этого анализ Фолина – Чокальтеу требует предварительного удаления мешающих веществ из анализируемого образца или введения поправки на их присутствие. В противном случае анализ Фолина – Чокальтеу не может рассматриваться как стандартный (эталонный) метод определения общего фенольного содержания, но может быть использован для оценки АОА.

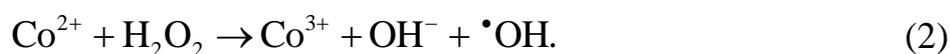
1.4.4.2 Флуориметрия

Флуориметрические методы основаны на механизме переноса атома водорода и включают измерение абсорбции пероксильных (анализ ORAC) или гидроксильных (анализ HORAC) радикалов [101; 187]. Пероксильные радикалы по-

лучают термоллизом азосоединения (1), в качестве которого обычно используют 2,2'-азобис-(2-амидинопропан) дигидрохлорид:



Гидроксильные радикалы получают в фентоноподобной реакции с кобальтом (2):



При взаимодействии индикатора (β -фикоэритрина, флуоресцеина и др.) с радикалами происходит снижение его флуоресценции с течением времени. Антиоксиданты образца конкурируют с индикатором за поглощение радикалов, что сопровождается периодом индукции на кривой флуоресценции. Затухание флуоресценции контролируют в отсутствии и в присутствии анализируемого образца, а АОА интегрируют как площадь между двумя полученными кривыми (рисунок 4).

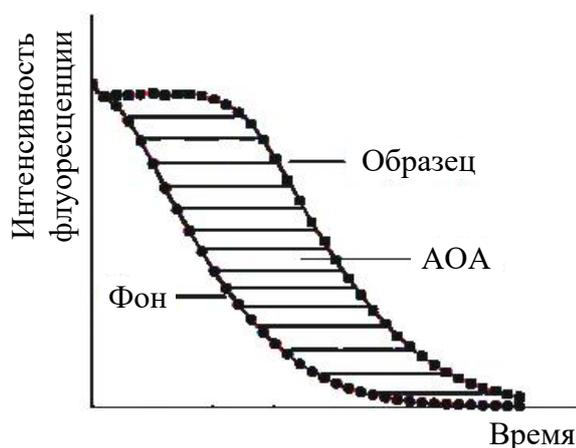


Рисунок 4 – Флуориметрическое определение АОА

Модифицированный анализ ORAC позволяет определять гидрофильные и липофильные антиоксиданты в результате применения водно-ацетонового растворителя и солюбилизатора – метилированного β -циклодекстрина [140]. Слож-

ность, длительность и необходимость высокого профессионализма персонала ограничивают применение флуориметрических методов определения АОА. Гидроксильный радикал, используемый в анализе HORAC, неспецифичен к антиоксидантам вследствие своей высокой реакционной способности [88].

1.4.4.3 Хемилюминесценция

Окисление люминола радикалами или пероксидом водорода сопровождается его хемилюминесценцией. Пероксильные радикалы получают термоллизом 2,2'-азобис-(2-амидинопропан) дигидрохлорида [162]. Окисление люминола пероксидом водорода осуществляют в присутствии катализатора, в качестве которого используют пероксидазу хрена [233] или гемин [90]. Антиоксиданты образца конкурируют с люминолом за поглощение пероксильных радикалов или восстановление пероксида водорода. Это приводит к затуханию хемилюминесценции, которая восстанавливается при израсходовании добавленных антиоксидантов. АОА пропорциональна периоду индукции на кривой хемилюминесценции (рисунок 5).

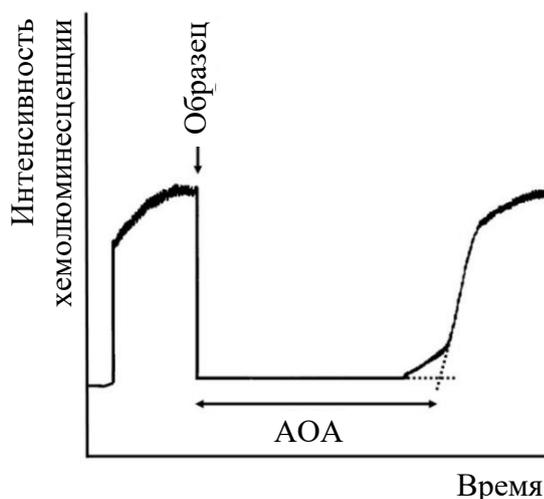
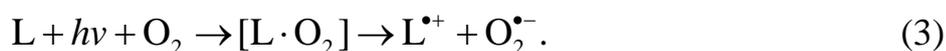


Рисунок 5 – Хемилюминесцентное определение АОА

В методе фотохемилюминесценции активацию люминола (L) выполняют с помощью оптического возбуждения (3):



Метод фотохемилюминесценции был адаптирован для анализа гидрофильных и липофильных антиоксидантов [199].

1.4.4.4 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия (ИКС), в том числе ИКС с Фурье-преобразованием (ИКФС), была адаптирована для оценки АОА. Эти методы основаны на трудоемкой разработке калибровочной модели, предполагающей анализ большого количества однотипных образцов и привлечение инструментов хемометрии для выполнения прогноза. Однако после выбора модели рутинный анализ может быть выполнен за минуты или даже секунды. Неоспоримыми преимуществами ИКС и ИКФС являются неразрушаемая процедура анализа и отсутствие химических реагентов. В анализе жидких образцов, таких как вино [230] и оливковое масло [107], эти методы не имеют очевидных преимуществ с точки зрения оптимизации пробоподготовки. В анализе сухих порошкообразных объектов, таких как чай [109; 165], лекарственное растительное сырье [114; 209] и отработанная кофейная гуща [192], пробоподготовка образцов сокращается до сушки и измельчения, минуя экстракцию. Целые плоды [105; 172; 197; 207; 208; 239] анализируются в режиме реального времени (таблица 9).

Таблица 9 – Применение ИКС для неразрушающего контроля АОА цельных плодов в режиме реального времени (*in situ*)

Объект	Метод	Аналит	Валидация с анализом экстрактов		Источник
			Сравнительный метод	Корреляция	
Кофе	ИКФС	АОА	ABTS	0,91	[105]
		ОСФ*	Фолина – Чокальтеу	0,93	
Рис	ИКС	АОА	ABTS	0,83	[239]
		ОСФ	Фолина – Чокальтеу	0,86	
Киноа	ИКС	АОА	DPPH	0,96	[172]
			CUPRAC	0,62	
		ОСФ	Фолина – Чокальтеу	0,96	
Яблоки	ИКС	ОСФ	Фолина – Чокальтеу	0,94	[197]
Яблоки	ИКС	ОСФ	Фолина – Чокальтеу	0,72	[207]
Яблоки	ИКФС	ОСФ	Фолина – Чокальтеу	0,86	[208]

Примечание – * ОСФ – общее содержание полифенолов.

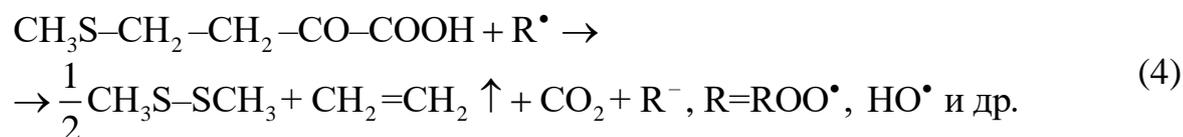
Однако инфракрасное излучение имеет малую глубину проникновения, поэтому эти методы позволяют детектировать БАВ лишь в поверхностных слоях анализируемого образца. Так, в случае анализа цельных яблок антиоксидантные соединения детектируются исключительно в кожуре [197; 207; 208]. Сообщалось также, что полное сканирование поверхности цельных плодов позволяет получать наиболее репрезентативные результаты по сравнению со стандартными четырехточечными измерениями [207; 208]. Применение портативных ИК-спектрометров направлено на осуществление анализа вне лаборатории [208].

1.4.5 Хроматографические методы

Хроматографические методы обычно используются для идентификации и количественного определения индивидуальных антиоксидантных соединений. Тонкослойная хроматография была адаптирована для оценки АОА в результате применения техники дот-блот. В этом случае анализируемый экстракт вначале обрабатывают DPPH[•] или ABTS^{•+}, а затем наносят на пластину для тонкослойной хроматографии. Интенсивность окраски полученных пятен считывают при помощи хроматометра [217]. В колоночных методах положение пика на хроматограмме связано с природой антиоксиданта, а высота пика пропорциональна его концентрации [195]. Математическая обработка хроматограмм позволяет определять суммарное (аддитивное) содержание антиоксидантов определенного класса. Данный подход использовался, например, в оценке общего содержания полифенолов в абрикосовых [132] и кофейных [158] экстрактах.

В анализе TOSC (total oxyradical scavenging capacity) антиоксиданты образца и α -кето- γ -(метилтио)масляная кислота конкурируют между собой за улавливание оксирадикалов [234]. Реакция α -кето- γ -(метилтио)масляной кислоты с оксиради-

калами сопровождается образованием этилена (4), количество которого детектируется с помощью газовой хроматографии:



Ингибирование образования этилена в присутствии антиоксидантов характеризуется площадью между двух зависимостей концентрации этилена от времени реакции (с образцом и без него). Метод TOSC основан на механизме переноса атома водорода и позволяет определять интегральное содержание антиоксидантов в экстрактах [83].

1.4.6 Электрохимические методы

Электрохимические методы определения АОА были рассмотрены в обзорных работах [134; 139; 196; 222] и резюмированы в таблице 10.

Таблица 10 – Электрохимические методы определения АОА [134; 139; 196; 222]

Метод	Описание
Катодная вольтамперометрия	Рабочий электрод подвергается линейной потенциальной модуляции в отрицательной области потенциалов, что приводит к электровосстановлению кислорода с образованием активных форм кислорода $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO^\bullet и H_2O_2 . При добавлении антиоксидантов интенсивность катодного тока снижается. АОА рассчитывается как кинетический коэффициент, характеризующий количество кислородных радикалов, прореагировавших с антиоксидантами за определенный момент времени
Циклическая вольтамперометрия	Рабочий электрод подвергается линейной потенциальной модуляции в прямом и обратном направлении. На циклической вольтамперограмме анодный пик характеризует процесс окисления антиоксидантов, а катодный пик – процесс их восстановления. Площадь анодной волны пропорциональна АОА

Продолжение таблицы 10

Метод	Описание
Амперометрия	Рабочий электрод поляризуется при постоянном потенциале, величина которого соответствует окислению антиоксидантов. Изменение потенциала поляризации электрода от менее положительного до более положительного значения позволяет определять вклад легко и трудно окисляемых антиоксидантов
Биамперометрия	Два одинаковых индикаторных электрода помещаются в раствор, содержащий медиатор (DPPH•/DPPH ₂ , ABTS ^{•+} /ABTS), и поляризуются с постоянной разницей приложенного потенциала. Антиоксиданты реагируют с окисленной формой медиатора, что приводит к увеличению концентрации восстановленной формы последнего. Наблюдаемое изменение тока пропорционально концентрации антиоксидантов
Кондуктометрическое титрование	На рабочий электрод подается постоянный ток (гальваностатический режим), а два одинаковых индикаторных электрода поляризуются с постоянной разницей приложенного потенциала. В результате на рабочем электроде происходит электрохимическая генерация титранта (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ , [Fe(CN) ₆] ³⁻), который постепенно окисляет антиоксиданты. Появление в растворе избытка титранта свидетельствует о наступлении конечной точки титрования и определяется с помощью биамперметрической индикации
Потенциометрия	Антиоксиданты реагируют с окисленной формой медиатора ([Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ , I ₂ /I ⁻), что сопровождается увеличением концентрации восстановленной формы последнего. Это приводит к изменению потенциала индикаторного электрода, логарифмически связанного с концентрацией антиоксидантов

Особый интерес к электрохимическим методам обусловлен электроактивностью большинства антиоксидантов и связан с большими успехами, достигнутыми в миниатюризации приборов.

Аналитический обзор литературы показал, что при большом количестве методов имеются существенные недостатки, а именно: 1) длительная пробоподготовка и сложная методика измерений, требующие высокой квалификации персонала; 2) неприменимость к пищевым системам различной текстуры (жидкой, полутвердой и твердой); 3) невозможность адаптации некоторых методов для экспресс-анализа и разработки портативного измерительного устройства; 4) труднодоступность реактивов; 5) невысокая точность и отсутствие корреляции с другими методами определения АОА. Поэтому в соответствии с задачами диссертационной работы потребовалась разработка унифицированной методики определения АОА, исключая данные недостатки, и ее применение в анализе различных пищевых продуктов, включая ФСН.

2 Организация эксперимента, объекты и методы исследования

2.1 Постановка эксперимента и схема исследований

Экспериментальные исследования в рамках диссертационной работы были выполнены на базе научно-исследовательских лабораторий кафедры технологии питания и научно-инновационного центра сенсорных технологий ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет» в период с 2018 по 2023 г. Диссертационное исследование, общая схема которого представлена на рисунке 6, было выполнено в 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 на основании данных потенциометрических измерений.

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 сывороточные напитки с заданной АОА, проведена их товароведная оценка и определены регламентируемые показатели качества.

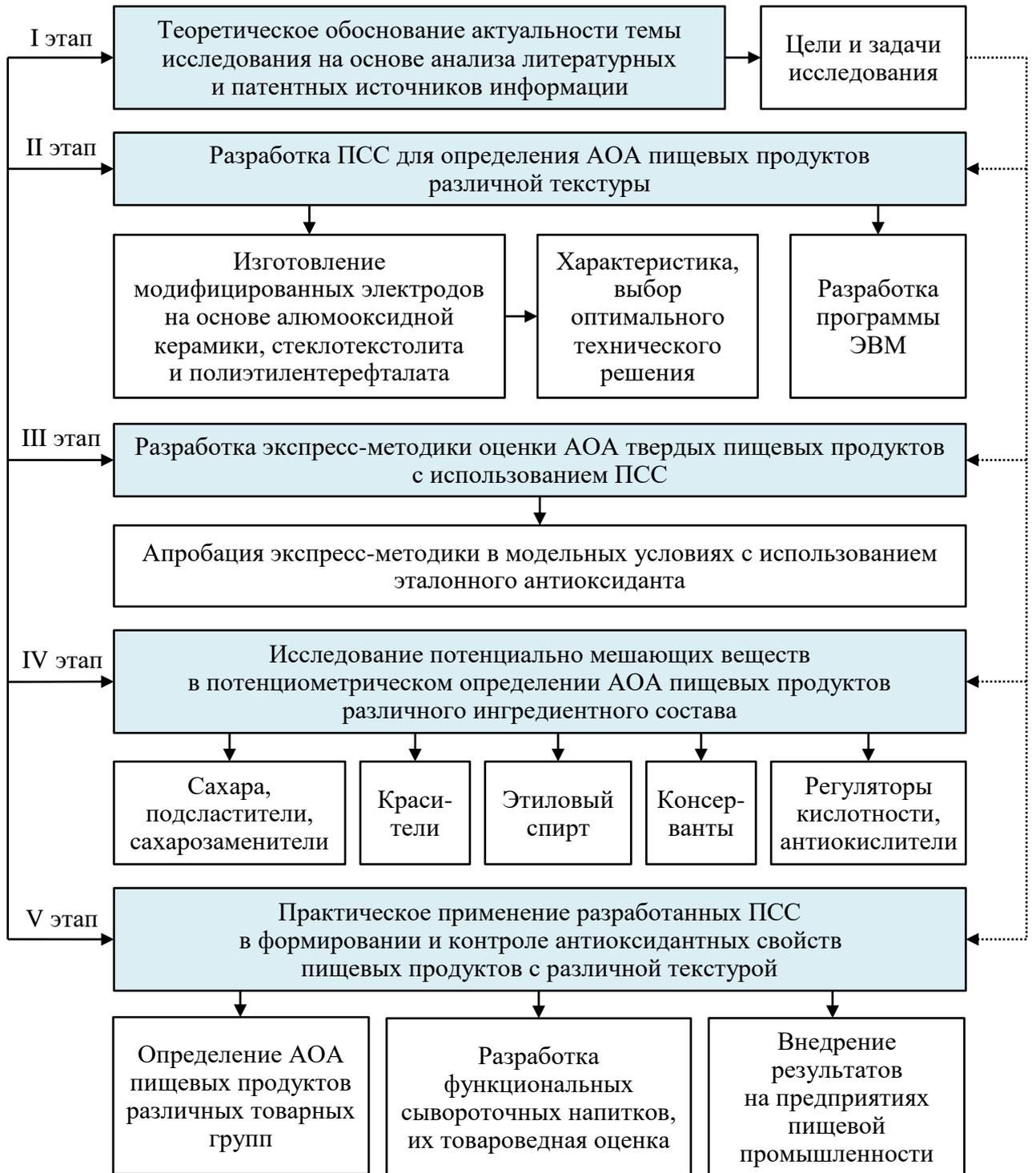


Рисунок 6 – Общая схема диссертационного исследования

2.2 Объекты и материалы исследований

На различных этапах работы в качестве объектов исследований использовались образцы пищевых продуктов, приобретенные в розничной торговой сети города Екатеринбурга.

Безалкогольные напитки: соки яблочные «Добрый», Rich (АО «Мултон», Россия) и J7 (ООО «ПепсиКо Холдингс», Россия); соки гранатовые Yan (ЗАО «Сис Натурал», Армения), NAR (ООО «НАР», Россия), KRAL (ООО «Крал-консерв», Россия) и Varinoff (ООО «Производственный Холдинг «Меркурий», Россия); напитки сильногазированные со вкусом апельсина Mirinda Orange (ООО «ПепсиКо Холдингс», Россия) и Fanta Orange (ООО «Кока-Кола ЭйчБиСи Евразия», Россия); нектар апельсиновый с мякотью «Добрый» (АО «Мултон», Россия); крупнолистовой зеленый чай Greenfield Flying Dragon и крупнолистовой черный чай Greenfield Golden Seylon (ООО «Орими», Россия); зерновой кофе арабика средней и темной степени обжарки (ООО «Кантент», Россия).

Алкогoльные напитки: вино защищенного географического наименования «Кубань. Таманский полуостров» сухое белое «Алиготе – Рислинг» (ОАО «АПФ «Фанагория», Россия); вино с защищенным географическим наименованием «Кубань. Таманский полуостров» сухое розовое «Роза Тамани. Шато Тамань» 2018 (ООО «Кубань-вино», Россия); вино защищенного географического наименования «Кубань. Таманский полуостров» сухое красное «Каберне – Саперави» (ОАО «АПФ «Фанагория», Россия); коньяк 5-летний «Старый Кенигсберг» (ООО «Винноконьячный завод «Альянс-1892», Россия).

Кондитерские изделия, характеристика которых представлена в таблице 11.

Пакетированные фруктовые соки, сильногазированные напитки, вино и коньяк были проанализированы без пробоподготовки. Вскрытие упаковок осуществляли непосредственно перед началом анализа. Пробоподготовка остальных пищевых образцов указана в таблице 12.

Таблица 11 – Характеристика исследованных кондитерских изделий

Наименование	Изготовитель	Ингредиенты с антиоксидантными свойствами
Конфеты покрытые глянцева- телем с жележным корпусом СМУЗИ «Eco-botanica» черни- ка – банан	ОАО «Рот Фронт»	Пюре черничное, пюре бана- новое, краситель антоциан, витаминный премикс
Конфеты покрытые глянцева- телем с жележным корпусом СМУЗИ «Eco-botanica» ананас – манго	ОАО «Рот Фронт»	Пюре яблочное, концентриро- ванный ананасовый сок, кра- ситель куркумин, порошок манго, витаминный премикс
Пастилки «Вишня и смороди- на»	АО «КФ «Пермская»	Концентрированный яблоч- ный сок, пюре яблочное кон- центрированное, пюре вишне- вое концентрированное, кон- центрированный сок черной смородины, волокна пищевые цитрусовые
Конфеты глазированные «Чернослив КРЕМЛИНА шо- коладный с грецким орехом»	ООО «КФ «Кремлина»	Слива сушеная (чернослив), пюре сливовое, ядро грецкого ореха
Конфеты глазированные «Ку- рага КРЕМЛИНА шоколадная с грецким орехом»	ООО «КФ «Кремлина»	Абрикос сушеный (курага), пюре абрикосовое, ядро грец- кого ореха

Таблица 12 – Пробоподготовка пищевых образцов для определения АОА

Категория	Анализируемые образцы	Пробоподготовка
Напитки	Соки яблочные свеже- выжатые	Удаление кожуры при помощи керамического ножа; из- мельчение на терке из нержавеющей стали с размером от- верстий 3 мм; отжим полученной массы с помощью инерт- ной (фторопластовой) пленки; использование жидкой фракции для анализа
	Соки апельсиновый и гранатовый свеже- выжатые	Надрез плода при помощи керамического ножа и последу- ющий прямой холодный отжим ручным способом
	Чай крупнолистовой	Экстрагирование в течение 5 мин при соотношении 2 г крупнолистового чая на 100 мл горячей ((97 ± 3) °С) воды; охлаждение на водяной бане; процеживание через сито
	Кофе зерновой	Перемалывание; экстрагирование в течение 5 мин при со- отношении 2 г молотого кофе на 100 мл горячей ((97 ± 3) °С) воды; охлаждение на водяной бане; фильтро- вание через обеззоленный фильтр

Продолжение таблицы 12

Категория	Анализируемые образцы	Пробоподготовка
Фрукты и овощи	Суспензии	Удаление кожуры при помощи керамического ножа; измельчение на терке из нержавеющей стали с размером отверстий 3 мм; отжим полученной массы с помощью инертной (фторопластовой) пленки; взвешивание твердой фракции для анализа
	Срезы	Удаление кожуры и выполнение среза толщиной (3 ± 1) мм с помощью керамического ножа
Кондитерские изделия	Настои	Отделение корпуса изделия от глазури или глянцевателя с помощью керамического ножа; экстрагирование в течение 5 мин при соотношении 2 г корпуса изделия на 100 мл горячей $((97 \pm 3) ^\circ\text{C})$ воды; охлаждение на водяной бане; процеживание через многослойную марлю (при наличии осадка)
	Срезы	Отделение корпуса изделия от глазури или глянцевателя и последующее выполнение среза корпуса изделия толщиной (3 ± 1) мм с помощью керамического ножа

Функциональные сывороточные напитки двух видов служили объектами исследования. Сывороточные напитки с заданной АОА были разработаны в рамках настоящего диссертационного исследования впервые. Исследования в отношении сывороточных напитков геронтологической направленности проводились совместно Ю. И. Богомазовой [4], в настоящей работе уделено особое внимание применению ПСС при определении АОА данных напитков в процессе хранения. В моделировании сывороточных напитков использовали сыворотку творожную, полученную в производственных условиях кафедры технологии питания УрГЭУ, с содержанием сухих растворимых веществ 7,1 % и плотностью 1 022 кг/м³; воду питьевую по ГОСТ Р 51232-98, а также описанные ниже ингредиенты. В рецептуре сывороточных напитков с заданной АОА использовали куркуму по ГОСТ ISO 5562-2017, смородину черную свежую по ГОСТ 6829-2015 или сок черной смородины по ГОСТ 32102-2013, клюкву свежую по ГОСТ 33309-2015 или сок клюквенный по ГОСТ 32102-2013, сахар по ГОСТ 33222-2015 или сукралозу (Spigulinafood, Россия), а также сухие растительные водорастворимые экстракты тысячелистника, крапивы двудомной, плодов шиповника, душицы, подорожника и мать-и-мачехи (ООО «КИТ», Россия). В рецептуре сывороточных напитков ге-

ронтологической направленности использовали экстракт зеленого чая сухой (ООО «КИТ», Россия), экстракт куркумы длинной (ООО «СОЛГАР Витамин», Россия), премикс витаминный 730/4 (ЗАО «Валетек Продимпэкс», Россия), концентрированные соки (морковный, облепиховый, клюквенный) по ГОСТ 32102-2013, ароматизатор пищевой натуральный «Морошка» (Döhler GmbH, Германия), кислоту янтарную по ГОСТ 6341, сахар по ГОСТ 33222-2015 или подсластитель аспартам (ООО «НоваПродукт АГ», Россия).

Химические реактивы. Гексацианоферрат (III) калия, гексацианоферрат (II) калия 3-водный, хлорид калия, хлорид натрия, гидрофосфат натрия 12-водный, дигидрофосфат калия, лимонная кислота 1-водная, этилендиамин-N,N,N,N-тетрауксусной кислоты динатриевая соль, цитрат натрия трехзамещенный 5,5-водный, сульфит натрия, индигокармин, бензойная кислота, винная кислота, тартрат калия-натрия 4-водный и метабисульфит натрия были поставлены АО «Химреактивснаб» (Россия). Нитрат калия, оксид алюминия, гидросульфит натрия, уксусная кислота ледяная, муравьиная кислота 85 %, ортофосфорная кислота 85 %, D-(+)-мальтоза 1-водная, D-(+)-лактоза 1-водная и сахарин были получены от ООО «АО Реахим» (Россия). D-(+)-глюкоза 1-водная, D-(-)-фруктоза и сахароза были приобретены у АО «Вектон» (Россия). L-аскорбиновая кислота BioXtra ≥ 99 %, тартразин 85 %, желтый «солнечный закат» FCF 90 %, понсо 4R 75 %, красный очаровательный AC 80 %, синий блестящий FCF и раствор «Nafion 117» были закуплены у Sigma-Aldrich (США). Сорбит, маннит и ацесульфам калия были поставлены ООО «Виннер» (Россия). Этанол 95 %, галловая кислота 1-водная ASC и цикламат натрия были получены соответственно от ООО «Константа-Фарм М» (Россия), ICN Biomedicals (Германия) и Foodchem International Corporation (Китай).

Материалы. Алюмооксидную (96 % Al_2O_3) керамику марки К-96 толщиной 0,5 мм (ОАО «Южноуральский завод радиокерамики», Россия), стеклотекстолит марки СТЭФ-У толщиной 0,35 мм (АО «Электроизолит», Россия) и полимерную пленку на основе полиэтилентерефталата толщиной 0,5 мм (Fellowes Inc., США) использовали в качестве подложек при изготовлении электродов ПСС. Углерод-

ные чернила Ceres (Guangzhou Print Area Co., Ltd., Китай), серебряную пасту марки ПП-17С (ООО «НПП Дельта-Пасты», Россия) и серебряную краску Mechanic DJ912 (Shenzhen Welsolo Electronic Technology Co., Ltd., Китай) использовали в качестве проводниковых материалов. Многослойные углеродные нанотрубки и клей Cementit Universal были поставлены соответственно ООО «МСТ-Нано» (Россия) и Merz+Benteli AG (Швейцария). Микропористый пленочный материал марки МФАС-ОС-2 с общей пористостью 80–85 % и размером пор 0,45 мкм (ЗАО НТЦ «Владипор», Россия) использовали в качестве мембраны-носителя раствора с медиаторной системой $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$.

2.3 Методы исследований

Органолептический анализ проводили в лабораториях ООО Центр «Дегустатор» и кафедры технологии питания ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет», которые соответствовали требованиям ГОСТ ISO 8589-2014 [24] и ГОСТ Р 53701-2021 [26]. Оценку сывороточных напитков выполняли с помощью дескрипторно-профильного и балльного методов органолептического анализа с открытой формой дегустации, руководствуясь ГОСТ 33957-2016 [16] и ГОСТ Р ИСО 22935-2-2011 [32]. Сенсорная панель состояла из семи человек, четыре из которых были аттестованными экспертами-дегустаторами, а остальные – отобранные дегустаторы. Все дегустаторы прошли тестирование сенсорных возможностей в соответствии с ГОСТ ISO 11037-2013 [19], ГОСТ ISO 3972-2014 [21] и ГОСТ ISO 5496-2014 [23]. Формирование сенсорных профилей выполняли в соответствии с ГОСТ ISO 13299-2015 [20] и методикой построения вкусоароматических профилей [41]. Интерпретация понятий соответствовала ГОСТ ISO 5492-2014 [22].

Физико-химические показатели определяли стандартными методами: массовую долю белка – методом Кьельдаля по ГОСТ 23327-98 [14]; массовую долю жира – бутирометрическим методом по ГОСТ 5867-90 [18]; плотность, массовую долю сухих веществ и титруемую кислотность – соответственно ареометрическим, рефрактометрическим и титриметрическим методами по ГОСТ 33957-2016 [16]. Содержание витамина С измеряли титриметрическим методом по ГОСТ 24556-89 [15]. Содержание куркумина в фармакопейном экстракте куркумы определяли спектрофотометрическим методом по ГОСТ 34146-2017 [17].

Микробиологические показатели определяли в аккредитованной лаборатории ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии Свердловской области».

Потенциометрический метод использовали в характеристике электродов ПСС, контроле pH и определении АОА. В основе потенциометрического определения АОА лежит химическая реакция (5) между окисленной формой медиаторной системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ и антиоксидантами анализируемого образца:



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.

АОА жидких образцов (в моль-экв/дм³) рассчитывали по формуле (6) [45; 125; 145]:

$$AOA = \frac{C_{Ox} - \alpha \cdot C_{Red}}{1 + \alpha} \cdot q; \quad \alpha = \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \cdot 10^{\frac{\Delta E \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T}}, \quad (6)$$

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; $F = 96\,485,332$ Кл/моль – постоянная Фарадея.

ная Фарадея; $R = 8,314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; q – разбавление пробы в электрохимической ячейке, безразмерная величина.

АОА суспензии (в моль-экв/г) рассчитывали на один грамм анализируемого образца в соответствии с формулой (7) [95]:

$$AOA = \frac{C_{Ox} - \alpha \cdot C_{Red}}{1 + \alpha} \cdot \frac{V}{m}, \quad (7)$$

где V – объем суспензии, dm^3 ; m – масса образца для получения суспензии с растворением медиаторной системы, г.

Разработана программа ЭВМ (приложение А), которая обеспечивает выполнение автоматизированного расчета АОА пищевых систем с учетом концентрации медиаторной системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, изменения потенциала индикаторного электрода, температуры и разбавления пробы.

Пищевые продукты были проанализированы с использованием фосфатного или фосфатно-солевого буфера с рН 7,4, содержащего медиаторную систему определенного состава. Концентрации компонентов медиаторной системы, использованные в анализе пищевых образцов, указаны в таблице 13.

Таблица 13 – Состав медиаторной системы для определения АОА

Категория	Анализируемые образцы	Состав медиаторной системы, моль/дм ³	
		$K_3[Fe(CN)_6]$	$K_4[Fe(CN)_6]$
Напитки	Все	0,01	0,0001
Фрукты и овощи	Суспензии	0,01	0,0001
	Срезы	0,1	0,001
Кондитерские изделия	Настои	0,01	0,0001
	Срезы	0,001	0,00005

Метод добавления стандарта (аналитическую процедуру «введено – найдено») применяли для оценки точности измерений и валидации полученных резуль-

татов. В качестве эталонного антиоксиданта была выбрана L-аскорбиновая кислота (витамин С), поскольку это вещество содержится во многих пищевых продуктах в виде естественного метаболита или пищевой добавки [147; 235] и является важным компонентом рациона человека, организм которого не способен синтезировать это соединение [173; 214]. Коэффициент извлечения аскорбиновой кислоты R_{AK} рассчитывали согласно рекомендациям ИЮПАК [100].

Метод циклической вольтамперометрии использовали для характеристики обратимости электрохимических процессов и электропроводимости электродов.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) с ускоряющим напряжением 20 кВ применяли в характеристике морфологии поверхности электродов.

Функцию желательности Харрингтона [2] использовали в качестве инструмента принятия решения в условиях многокритериальной оптимизации. Оцениваемые экспериментальные параметры конвертировали в шкалу желательности с использованием односторонних ограничений $y \geq y_{\min}$ или $y \leq y_{\max}$ согласно преобразованиям (8) и (9):

$$d_i = \exp[-\exp(-y'_i)]; \quad (8)$$

$$y'_i = k_0 + k_1 \cdot y_i, \quad (9)$$

Коэффициенты масштабирования k_0 and k_1 в уравнении (9) были найдены с учетом следующих допущений: ограничению параметра присваивали значение желательности 0,8 («хорошо»), а наихудшему значению параметра, полученному в эксперименте, присваивали значение желательности 0,2 («плохо»). Затем желательности откликов d_i объединяли в общую (комбинированную) оценку желательности D с использованием среднего геометрического (10):

$$D = \left[\prod_{i=1}^z d_i \right]^{1/z}. \quad (10)$$

Значения общей желательности лежат в интервале от 0 до 1 и увеличиваются по мере того, как комбинация свойств становится более благоприятной. Это дает возможность соотнести значение общей желательности со следующими интервальными диапазонами: «очень плохо» (от 0 до 0,2), «плохо» (от 0,2 до 0,37), «удовлетворительно» (от 0,37 до 0,63), «хорошо» (от 0,63 до 0,8) и «очень хорошо» (от 0,8 до 1). Общая желательность обладает также тем свойством, что если одна из желательностей отклика равна нулю (значение одной из переменных неприемлемо), то и значение общей желательности будет равно нулю.

2.4 Статистическая обработка результатов

Измерения проводили в 3–4-кратной повторности. Статистический анализ и графическая интерпретация полученных результатов были выполнены в Microsoft Excel 2010 с принятым уровнем значимости $\alpha = 0,05$. Полученные данные представлены в виде $(\bar{X} \pm \Delta X)$, где \bar{X} – среднее арифметическое значение, ΔX – значение стандартного отклонения. Прецизионность результатов измерений оценивали в условиях повторяемости (внутрилабораторные испытания в течение дня) и характеризовали с помощью относительного стандартного отклонения S_r . Сравнение повторяемости и значимости различий средних результатов измерений проводили с помощью критериев Фишера (F -тест) и Стьюдента (t -тест) соответственно. Корреляционный анализ выполняли на основании расчета коэффициента корреляции Пирсона r , а для качественной характеристики силы связи использовали шкалу Чеддока.

3 Новые технические решения для потенциометрического определения антиоксидантной активности пищевых систем различной текстуры

3.1 Разработка потенциометрических сенсорных систем

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 с использованием медиаторной системы гексацианоферратов калия ($K_3[Fe(CN_6)]/K_4[Fe(CN_6)]$), который был предложен для определения АОА растворов в 2002 г. [62]. К преимуществам потенциометрии следует отнести простую процедуру анализа и низкую стоимость оборудования. Этот метод не требует использования стандарта и построения калибровочного графика, при этом окрашенные образцы могут быть проанализированы без предварительного многократного разбавления. Вследствие этого потенциометрический метод определения АОА получил широкое распространение в анализе связанных с пищей образцов, таких как

растительное лекарственно-техническое сырье [45; 78; 95; 97; 146], плодово-ягодное сырье [75; 76], биологически активные добавки к пище [78] и напитки [74; 78; 97; 146; 193; 237], в том числе функциональные [193; 237]. В анализе пищевых объектов этот метод продемонстрировал корреляцию с анализами DPPH [78; 97], ABTS [97], Фолина – Чокальтеу [45; 78; 146] и хемилюминесценцией [78; 97; 146]. Однако используемые в анализе коммерческие электроды имеют высокую стоимость и требуют обслуживания. В частности, коммерческий хлорсеребряный электрод сравнения требует заполнения раствором внутреннего электролита и поверки потенциала. Коммерческий платиновый индикаторный электрод нуждается в очистке поверхности от следов предыдущих анализов и оксидных окислов [96; 226]. Таким образом, разработка не требующих обслуживания одноразовых электродов, предназначенных для потенциометрического определения АОА, направлена на сокращение разрыва между лабораторным и внелабораторным анализом.

В изготовлении новых электродов использовали технологию трафаретной печати, которая благодаря низкой стоимости, масштабируемости, скорости и простоте исполнения является высококонкурентным способом производства печатной электроники [220]. В настоящей работе под потенциометрической сенсорной системой (ПСС) подразумевается электродная пара, состоящая из модифицированного печатного электрода сравнения и модифицированного печатного индикаторного электрода.

3.1.1 Разработка электрода сравнения

Технология изготовления серебряных печатных электродов включала следующие этапы: 1) последовательное очищение подложки ацетоном, этанолом и деионизованной водой; 2) нанесение серебряной пасты на очищенную и высушенную подложку способом трафаретной печати; 3) сушку в печи; 4) покрытие средней части электрода изолятором. В качестве неэлектропроводящей подложки

использовали алюмооксидную керамику (АК), стеклотекстолит (СТ) или полиэтилентерефталат (ПЭТ). Таким образом были получены серебряные печатные электроды на основе алюмооксидной керамики (Ag/АК), стеклотекстолита (Ag/СТ) и полиэтилентерефталата (Ag/ПЭТ).

Раствор для потенциометрического определения АОА содержит хлорид-, ферроцианид-, феррицианид- и фосфат-анионы, которые образуют с металлическим серебром труднорастворимые соединения хлорида серебра, ферроцианида серебра, феррицианида серебра и фосфата серебра соответственно. При контакте серебряного электрода с этим раствором возможно образование смешанного осадка Ag_nX , где $X = Cl^-, [Fe(CN)_6]^{4-}, [Fe(CN)_6]^{3-}$ и PO_4^{3-} (таблица 14). Поскольку в потенциометрическом определении АОА пищевых продуктов используется преимущественно раствор, содержащий 0,01 моль/дм³ $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0,0001 моль/дм³ $K_4[Fe(CN)_6]$ [45; 75; 76; 95; 145; 146], именно эта концентрация медиаторной системы использована для расчетов в таблице 14.

Таблица 14 – Концентрация анионов в растворе для потенциометрического определения АОА, образуемые труднорастворимые соединения серебра и равновесная концентрация ионов серебра

Анион	Концентрация аниона в растворе*, моль/дм ³	Труднорастворимое соединение серебра	Произведение растворимости труднорастворимого соединения серебра** [52; 65]	Равновесная концентрация ионов серебра, моль/дм ³
Cl^-	От 0,14 до 1 ^a	$AgCl$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	От $1,8 \cdot 10^{-10}$ до $1,3 \cdot 10^{-9}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,0001	$Ag_4[Fe(CN)_6]$	От $8,5 \cdot 10^{-45}$ до $1,5 \cdot 10^{-41}$	От $9,6 \cdot 10^{-11}$ до $6,2 \cdot 10^{-10}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	0,01	$Ag_3[Fe(CN)_6]$	От $9,8 \cdot 10^{-26}$ до $1 \cdot 10^{-22}$	От $2,1 \cdot 10^{-8}$ до $2,1 \cdot 10^{-7}$
PO_4^{3-}	От 0,012 до 0,067 ^b	Ag_3PO_4	От $1,5 \cdot 10^{-21}$ до $1,3 \cdot 10^{-20}$	От $2,8 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$
<p>Примечания * При диссоциации соли 100 %. ** При 20–25 °С. ^a Концентрация хлорид-анионов рассчитана для фосфатно-солевого буфера pH 7,4 и хлорида калия с концентрацией 1 моль/дм³. ^b Концентрация фосфат-анионов рассчитана для фосфатного буфера pH 7,4 и фосфатно-солевого буфера pH 7,4.</p>				

Разработка нового электрода сравнения проводилась с использованием серебряного печатного электрода на основе алюмооксидной керамики (Ag/АК). Условия модифицирования Ag/АК представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Условия модифицирования Ag/АК

Номер образца	Режим*	Потенциал, В	Время модифицирования, с	Перемешивание, об/мин	Состав раствора*	Тип формируемого электрода	Источник
1; 2; 3; 4; 5	РЦ	Не применимо	600; 1 800; 3 600; 5 400; 7 200	0	Фосфатный буфер рН 7,4, содержащий 10 мМ $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,1 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$ и 1 М КСl	$Ag_nX/Ag/АК$, $X = Cl^-$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и PO_4^{3-}	Эта работа
6; 7; 8; 9; 10	РЦ	Не применимо	600; 1 800; 3 600; 5 400; 7 200	300			
11; 12; 13; 14	ПСП	0,100	15; 30; 60; 120	300			
15; 16; 17; 18	ПСП	0,150	15; 30; 60; 120	300			
19; 20; 21; 22	ПСП	0,200	15; 30; 60; 120	300			
23; 24; 25; 26	ПСП	0,250	15; 30; 60; 120	300			
27; 28; 29; 30	ПСП	0,300	15; 30; 60; 120	300			
31; 32; 33; 34	ПСП	0,325	15; 30; 60; 120	300			
35; 36; 37; 38	ПСП	0,350	15; 30; 60; 120	300			
39; 40; 41; 42	ПСП	0,400	15; 30; 60; 120	300			
43	ПДП	0,050–0,150	120	300			
44	ПДП	0,150–0,200	120	300			
45	ПДП	0,200–0,350	120	300			
46	РЦ	Не применимо	50	300	0,05 М $FeCl_3$	$AgCl/Ag/АК$	[156; 198]
47	ПСП	0,500	120	300	0,1 М КСl		[116; 161; 182]
48	ПСП	0,145	120	300	0,1 М НСl		[98]
49	ПСП	0,325	120	300	1 М КСl		Эта работа
<p>Примечания – * Обозначения режимов: РЦ – разомкнутая цепь; ПСП – потенциостатическая поляризация; ПДП – потенциодинамическая поляризация. ** М – моль/дм³.</p>							

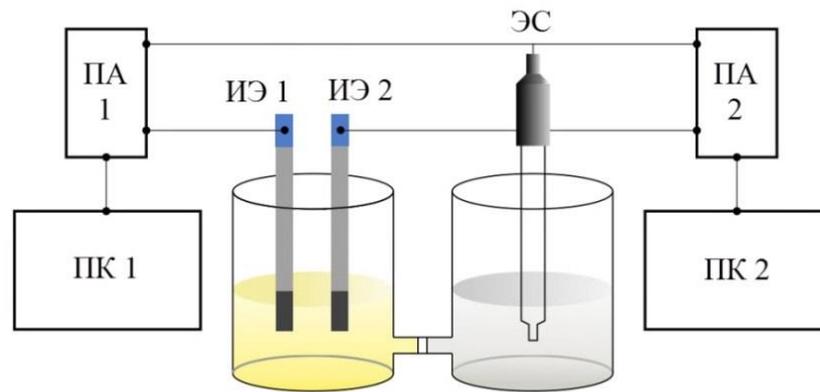
Образцы Ag/АК № 1–45 были модифицированы смешанным осадком с использованием раствора, предназначенного для потенциометрического определения АОА. Образцы Ag/АК № 46–48 были модифицированы осадком хлорида серебра с использованием хлоридсодержащих растворов согласно литературным методикам [98; 116; 156; 161; 182; 198]. Контрольный образец Ag/АК № 49 был модифицирован осадком хлорида серебра в растворе хлорида калия с применением оптимальных условий. Полученные хлорсеребряные электроды использовались в сравнительных целях.

Стабильность серебряного печатного электрода, модифицированного в различных условиях (см. таблицу 15), оценивали потенциометрическим методом с использованием раствора для потенциометрического определения АОА.

Следующие экспериментальные параметры, характеризующие стабильность модифицированного Ag/АК в условиях потенциометрического определения АОА, были определены в условиях повторяемости ($n = 4$):

- τ – время стабилизации (установления) потенциала, с;
- E_1 – значение стабильного (установившегося) потенциала, мВ;
- $\Delta E/\Delta t$ – дрейф стабильного потенциала, мВ/ч;
- E_2 – значение потенциала при добавлении $K_4[Fe(CN)_6]$ (конечная концентрация $K_4[Fe(CN)_6]$ в электрохимической ячейке равна 9,1 ммоль/дм³, что модулирует верхнее значение определяемого содержания антиоксидантов в образце), мВ;
- E_3 – значение потенциала при возвращении электрода в исходный раствор, мВ.

В измерениях использовали электрохимическую ячейку с разделенными электродными пространствами, позволяющую регистрировать потенциометрические отклики двух модифицированных электродов относительно одного электрода сравнения (рисунок 7).



Примечание – ИЭ 1 и ИЭ 2 – два Ag/АК, модифицированных в одинаковых условиях; ЭС – коммерческий электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ.1; ПА 1 и ПА 2 – два потенциометрических анализатора «Та-Ион»; ПК 1 и ПК 2 – два персональных компьютера.

Рисунок 7 – Электрохимическая ячейка с разделенными электродными пространствами

На рисунке 8 показаны зависимости времени стабилизации потенциала от продолжительности модифицирования для образцов Ag/АК № 1–42.

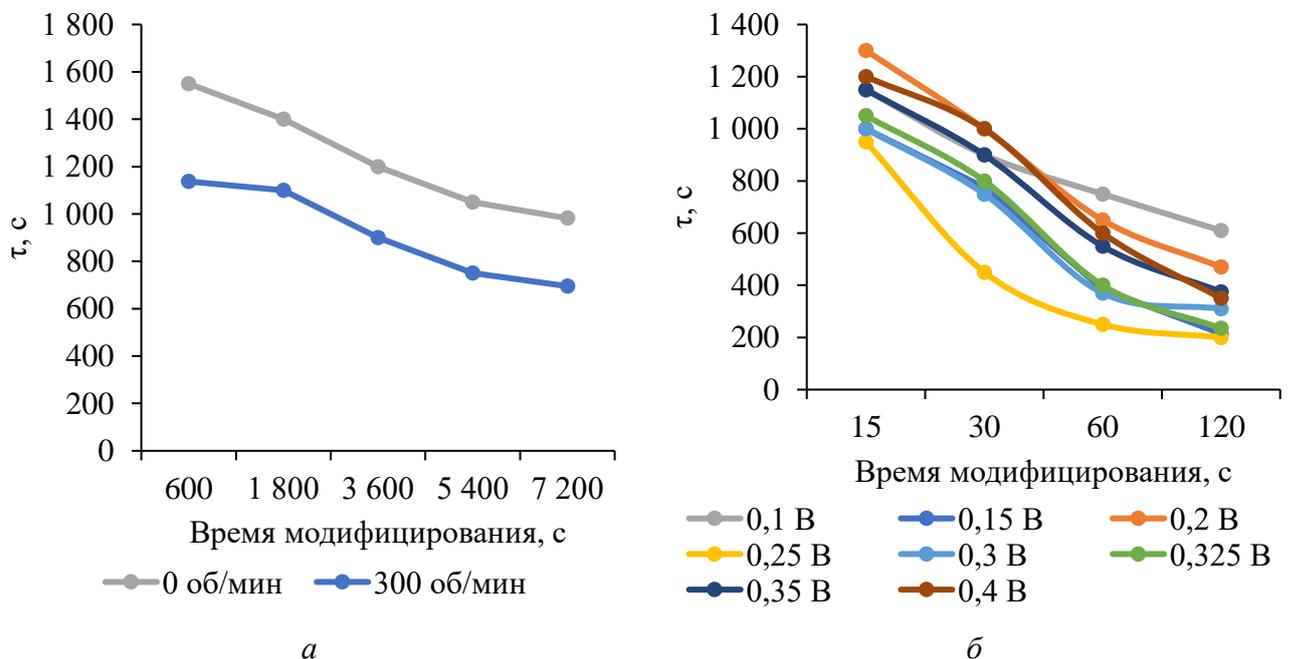


Рисунок 8 – Зависимости времени стабилизации потенциала от продолжительности модифицирования для образцов Ag/АК № 1–42, модифицированных в условиях разомкнутой цепи (а) и потенциостатической поляризации (б) (показаны средние значения для $n = 4$)

Как следует из рисунка 8, время стабилизации потенциала электродов уменьшается при перемешивании раствора, а также с увеличением продолжительности модифицирования. Образцы Ag/АК, модифицированные в разомкнутой цепи в течение 600; 1 800; 3 600 и 5 400 с и в условиях потенциостатической поляризации в течение 15; 30 и 60 с, были исключены из дальнейшего рассмотрения по причине длительного времени стабилизации потенциала.

Оптимальные условия модифицирования Ag/АК, отвечающие его наилучшей стабильности, были выбраны на основании расчета функции желательности Харрингтона [2]. В расчетах использовали экспериментальные значения параметров τ и $\Delta E/\Delta t$, а значения параметров E_1 , E_2 и E_3 пересчитывали в абсолютные значения отклонений Δ_1 (11) и Δ_2 (12):

$$\Delta_1 = |E_1 - E_2|; \quad (11)$$

$$\Delta_2 = |E_1 - E_3|. \quad (12)$$

Полученные результаты представлены в таблице 16. Частные функции желательности d_1 , d_2 , d_3 и d_4 были определены с использованием односторонних ограничений $\tau \geq 100$ с; $\Delta E/\Delta t \geq 1$ мВ; $\Delta_1 \geq 1$ мВ и $\Delta_2 \geq 1$ мВ соответственно. Такие строгие ограничения параметров были выбраны исходя из предположения, что к стабильности потенциала электрода сравнения предъявляются повышенные требования [133]. Частные функции желательности (13)–(16) использовали для расчета желательностей потенциометрических откликов, которые затем пересчитывали в общую желательность с использованием среднего геометрического.

$$d_1 = \exp[-\exp(0,002 \cdot \tau - 1,716)]; \quad (13)$$

$$d_2 = \exp[-\exp(0,334 \cdot \Delta E/\Delta t - 1,844)]; \quad (14)$$

$$d_3 = \exp[-\exp(0,197 \cdot \Delta_1 - 1,707)]; \quad (15)$$

$$d_4 = \exp[-\exp(0,164 \cdot \Delta_2 - 1,674)]. \quad (16)$$

Таблица 16 – Параметры, характеризующие стабильность модифицированного Ag/АК в условиях потенциометрического определения АОО ($n = 4$)

Номер образца	τ , с	$\Delta E/\Delta t$, мВ/с	E_1 , мВ	E_2 , мВ	E_3 , мВ	Δ_1 , мВ	Δ_2 , мВ
10	695 ± 413	2,0 ± 0,6	66 ± 1	63 ± 1	61 ± 2	3	5
14	610 ± 350	1,8 ± 0,8	61 ± 2	57 ± 3	57 ± 2	4	4
18	215 ± 81	1,3 ± 1,0	38 ± 1	39 ± 4	43 ± 5	1	5
22	470 ± 156	1,4 ± 0,4	40 ± 2	37 ± 1	41 ± 3	3	1
26	200 ± 120	0,9 ± 0,2	47 ± 4	51 ± 2	46 ± 3	4	1
30	310 ± 155	0,5 ± 0,3	38 ± 1	36 ± 1	40 ± 1	2	2
34	235 ± 74	0,4 ± 0,2	45 ± 1	45 ± 1	44 ± 1	0	1
38	375 ± 176	0,6 ± 0,4	54 ± 0	57 ± 1	54 ± 0	3	0
42	350 ± 90	2,1 ± 1,2	58 ± 8	58 ± 3	55 ± 5	0	3
43	750 ± 353	3,1 ± 2,6	61 ± 3	57 ± 1	56 ± 1	4	5
44	350 ± 152	1,6 ± 0,9	54 ± 7	56 ± 6	55 ± 4	2	1
45	400 ± 184	1,6 ± 0,3	49 ± 2	50 ± 3	42 ± 1	1	7
46	1 055 ± 41	3,3 ± 0,2	64 ± 2	64 ± 2	60 ± 2	0	4
47	958 ± 59	6,9 ± 0,8	70 ± 1	59 ± 3	57 ± 1	11	13
48	1 050 ± 71	5,2 ± 2,8	68 ± 3	60 ± 1	65 ± 1	8	3
49	1 033 ± 58	3,0 ± 0,1	41 ± 1	44 ± 2	45 ± 1	3	4

Полученные результаты представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Частные (d_1, d_2, d_3, d_4) и общие (D) желательности потенциометрических откликов модифицированных образцов Ag/АК

Номер образца	d_1	d_2	d_3	d_4	D	Оценка [2]
10	0,461	0,735	0,721	0,653	0,632	Хорошо
14	0,524	0,749	0,671	0,697	0,654	Хорошо
18	0,754	0,783	0,802	0,653	0,746	Хорошо
22	0,617	0,777	0,721	0,802	0,726	Хорошо
26	0,761	0,808	0,671	0,802	0,758	Хорошо
30	0,708	0,829	0,764	0,771	0,767	Хорошо
34	0,745	0,835	0,834	0,802	0,803	Очень хорошо
38	0,674	0,824	0,721	0,829	0,759	Хорошо

Продолжение таблицы 17

Номер образца	d_1	d_2	d_3	d_4	D	Оценка [2]
42	0,687	0,727	0,834	0,736	0,744	Хорошо
43	0,420	0,641	0,671	0,653	0,586	Удовлетворительно
44	0,687	0,763	0,764	0,802	0,753	Хорошо
45	0,659	0,763	0,802	0,553	0,687	Хорошо
46	0,192	0,621	0,834	0,697	0,513	Удовлетворительно
47	0,261	0,205	0,205	0,205	0,218	Плохо
48	0,196	0,407	0,416	0,736	0,395	Удовлетворительно
49	0,207	0,650	0,721	0,697	0,510	Удовлетворительно

Образцы Ag/АК № 46–49, модифицированные хлоридом серебра, показали низкие значения общей желательности, что свидетельствует о нестабильности хлорсеребряных электродов в условиях потенциометрического определения АОА. Образцы Ag/АК, модифицированные смешанным осадком, продемонстрировали значения общей желательности в широком диапазоне. Максимальное значение общей желательности $D = 0,803$ было получено для образца Ag/АК № 34, модифицированного при постоянном приложенном потенциале 0,325 В в течение 120 с, что свидетельствует о наилучшей стабильности данного электрода в условиях потенциометрического определения АОА. Далее этот электрод, полученный в оптимальных условиях и обладающий наилучшей стабильностью, обозначали О/Ag/АК.

На рисунке 9 показаны СЭМ-изображения немодифицированного и модифицированного в оптимальных условиях Ag/АК.

Поверхность Ag/АК представляет собой конгломерат полидисперсных кристаллов размерами 2–10 мкм (рисунок 9а). Поверхности AgCl/Ag/АК и О/Ag/АК (рисунки 9б и 9в соответственно) представлены полидисперсными крупными (0,4–1,8 мкм) кристаллами. Мелкокристаллические осадки образуются на поверхности Ag/АК при его модифицировании в фосфатном буфере рН 7,4, содержащем 5 ммоль/дм³ K₃[Fe(CN)₆] (рисунок 9г), 5 ммоль/дм³ K₄[Fe(CN)₆] (рисунок 9д) и 5 ммоль/дм³ K₃[Fe(CN)₆] + 5 ммоль/дм³ K₄[Fe(CN)₆] (рисунок 9е).

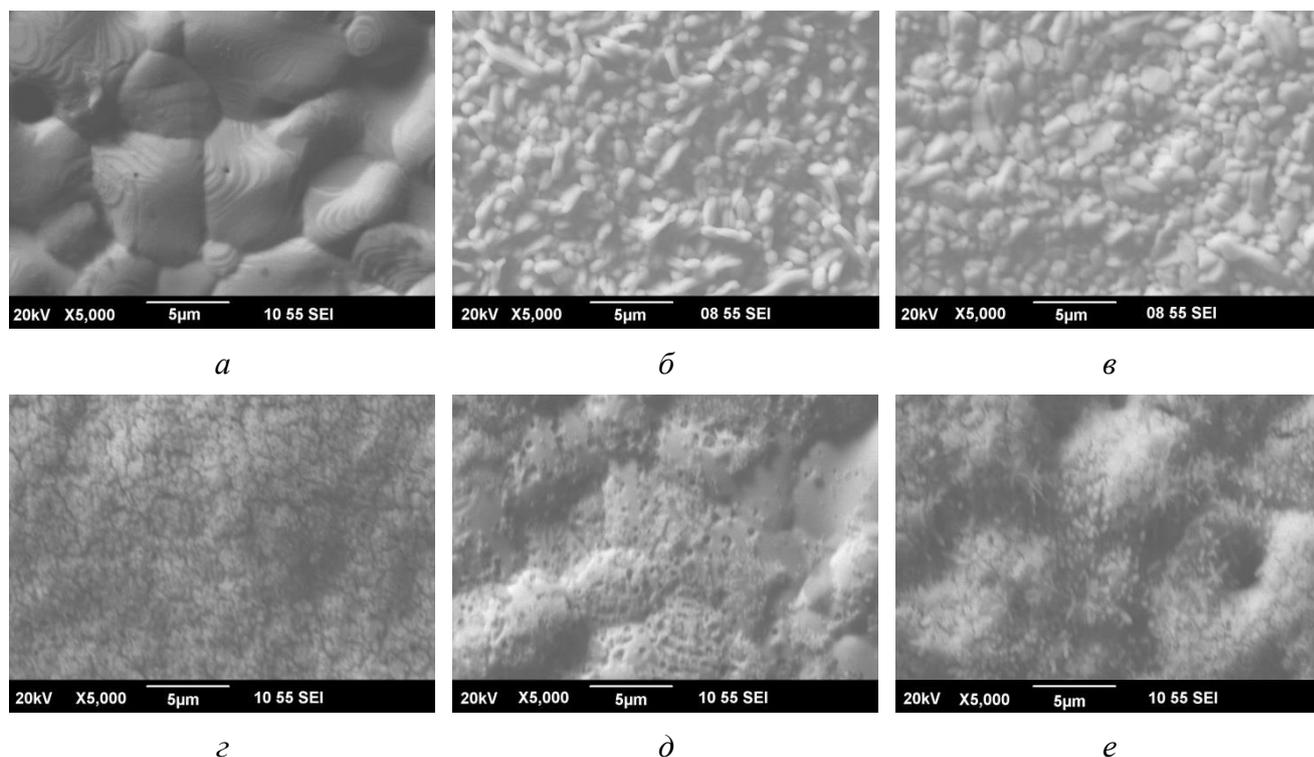


Рисунок 9 – СЭМ-изображения немодифицированного (*a*) и модифицированного в оптимальных условиях (*б–e*) Ag/АК

По-видимому, мелкокристаллический осадок, состоящий преимущественно из $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, заполняет поры между крупными кристаллами AgCl , что приводит к повышению стабильности электрода со смешанным осадком (O/Ag/АК) по сравнению с хлорсеребряным электродом (AgCl/Ag/АК).

Серебряные печатные электроды на основе стеклотекстолита (Ag/СТ) и полиэтилентерефталата (Ag/ПЭТ) были также модифицированы смешанным осадком в оптимальных условиях. Полученные электроды обозначали соответственно O/Ag/СТ и O/Ag/ПЭТ. Долговременная стабильность разработанного электрода сравнения была изучена на примере O/Ag/СТ.

В работах [161; 182] сообщалось, что наружное покрытие из термически отвержденной перфторированной мембраны «Нафийон» приводит к увеличению долговременной потенциальной стабильности твердотельных электродов сравнения. Модифицирование O/Ag/СТ было выполнено следующим способом: электроды погружали в раствор нафийона (Н) с концентрацией 1,25 %; 2,5 % и 5 %, а затем сформированное полимерное покрытие отверждали в печи при 100 °С в течение часа [161]. Полученные модифицированные электроды обозначали Н/О/Ag/СТ.

Полимерные покрытия из 2,5 % и 5 % нафiona приводили к увеличению времени стабилизации потенциала электродов. Поэтому в дальнейших исследованиях использовали электроды, модифицированные 1,25 % раствором нафiona. Как следует из рисунка 10, наружное покрытие из термически отвержденного нафiona (1,25 %) приводит к улучшению долговременной потенциальной стабильности модифицированного электрода (Н/О/Аg/СТ) по сравнению с немодифицированным электродом (О/Аg/СТ).

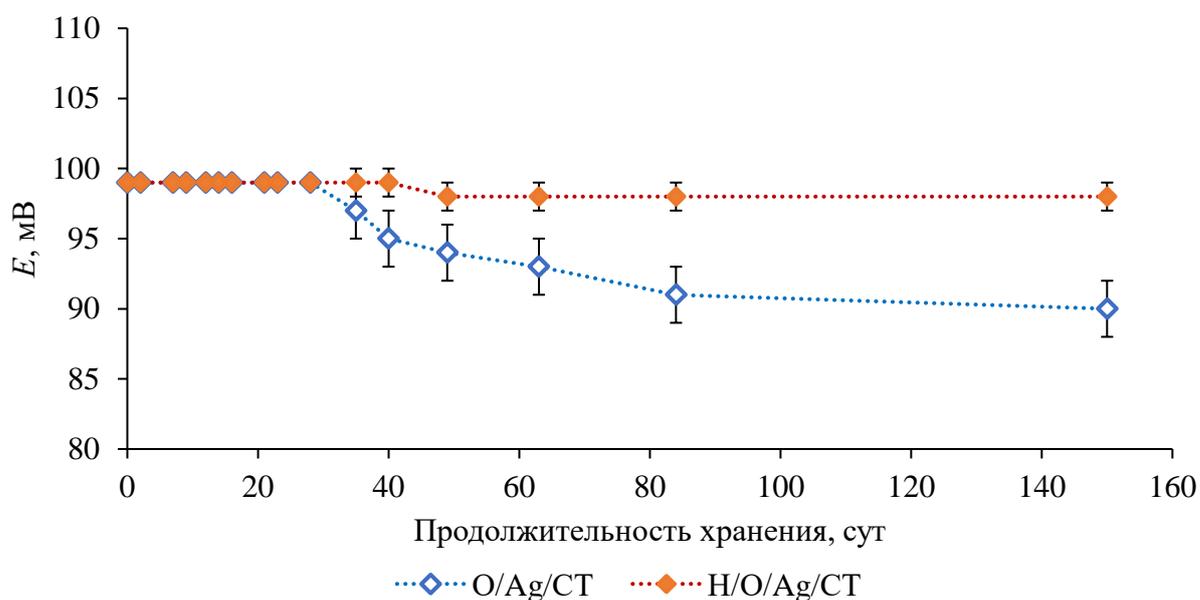


Рисунок 10 – Потенциалы электродов О/Аg/СТ и Н/О/Аg/СТ в фосфатно-солевом буфере рН 7,4, содержащем 0,01 моль/дм³ К₃[Fe(CN)₆] и 0,0001 моль/дм³ К₄[Fe(CN)₆], в зависимости от продолжительности хранения ($n = 3$)

3.1.2 Изготовление индикаторных электродов

Технология изготовления углеродных печатных электродов включала следующие этапы: 1) последовательное очищение подложки ацетоном, этанолом и деионизованной водой; 2) нанесение углеродной пасты на очищенную и высушенную подложку способом трафаретной печати; 3) сушку в печи; 4) покрытие

средней части электрода изолятором. В качестве неэлектропроводящей подложки использовали стеклотекстолит (СТ) или полиэтилентерефталат (ПЭТ). Таким образом были получены углеродные печатные электроды на основе стеклотекстолита (С/СТ) и полиэтилентерефталата (С/ПЭТ).

Различные наноматериалы, в том числе наночастицы золота (AuНЧ) [203] и многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) [119; 176], успешно используются в (био)сенсорах для улучшения их оптических, электрических, электронных, механических, каталитических и аналитических характеристик. Коллоидные AuНЧ со средним диаметром 13 нм были получены по методике [166] и нанесены на рабочую поверхность С/СТ капельным способом в количестве 10 мкл. Полученный модифицированный электрод обозначали AuНЧ/С/СТ. Углеродные чернила были смешаны с МУНТ в количестве 0,5 %; 1 % и 2 % по массе, нанесены на ПЭТ-подложку способом трафаретной печати и высушены в печи. Полученные модифицированные электроды обозначали МУНТ/С/ПЭТ. Преимущество поверхностного модифицирования заключается в простоте его исполнения. Однако в этом случае AuНЧ удерживаются на поверхности электрода за счет физической адсорбции, при которой межмолекулярные взаимодействия носят нековалентный характер и могут быть разрушены в условиях эксплуатации или хранения. Объемное модифицирование более трудоемко в исполнении, но в то же время характеризуется надежным включением МУНТ в матрицу электрода [9]. Сравнительная характеристика немодифицированных и модифицированных наноматериалами углеродных печатных электродов была выполнена методом циклической вольтамперометрии. Циклические вольтамперограммы электродов, зарегистрированные при 0,05 В/с в фосфатно-солевом буфере рН 7,4, содержащем 1 ммоль/дм³ K₃[Fe(CN)₆], показаны на рисунке 11.

Применение наноматериалов привело к улучшению электропроводящих свойств электродов, что на циклических вольтамперограммах характеризуется увеличением интенсивности токов [80; 110]. Поскольку электрод, изготовленный с 2 % мас. МУНТ, продемонстрировал снижение пластичности, в дальнейших исследованиях использовали электрод, модифицированный 1 % мас. МУНТ.

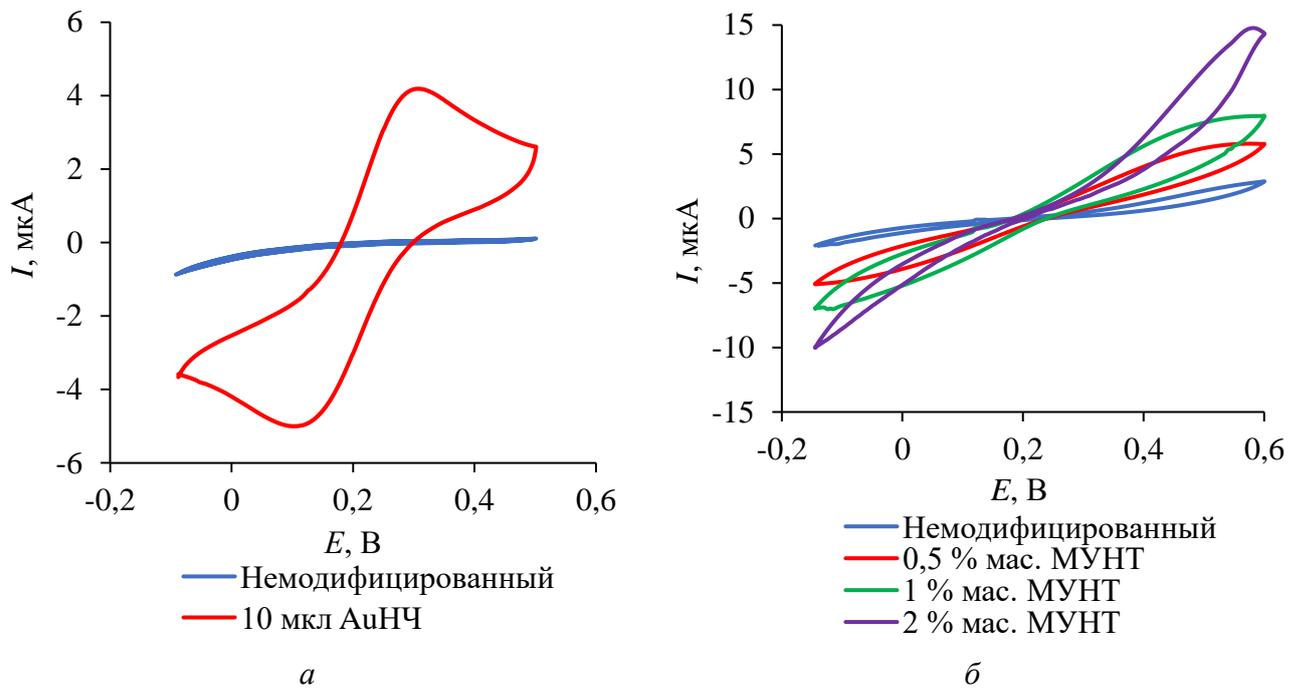


Рисунок 11 – Циклические вольтамперограммы немодифицированных и модифицированных наноматериалами углеродных печатных электродов на основе стеклотекстолита (а) и полиэтилентерефталата (б)

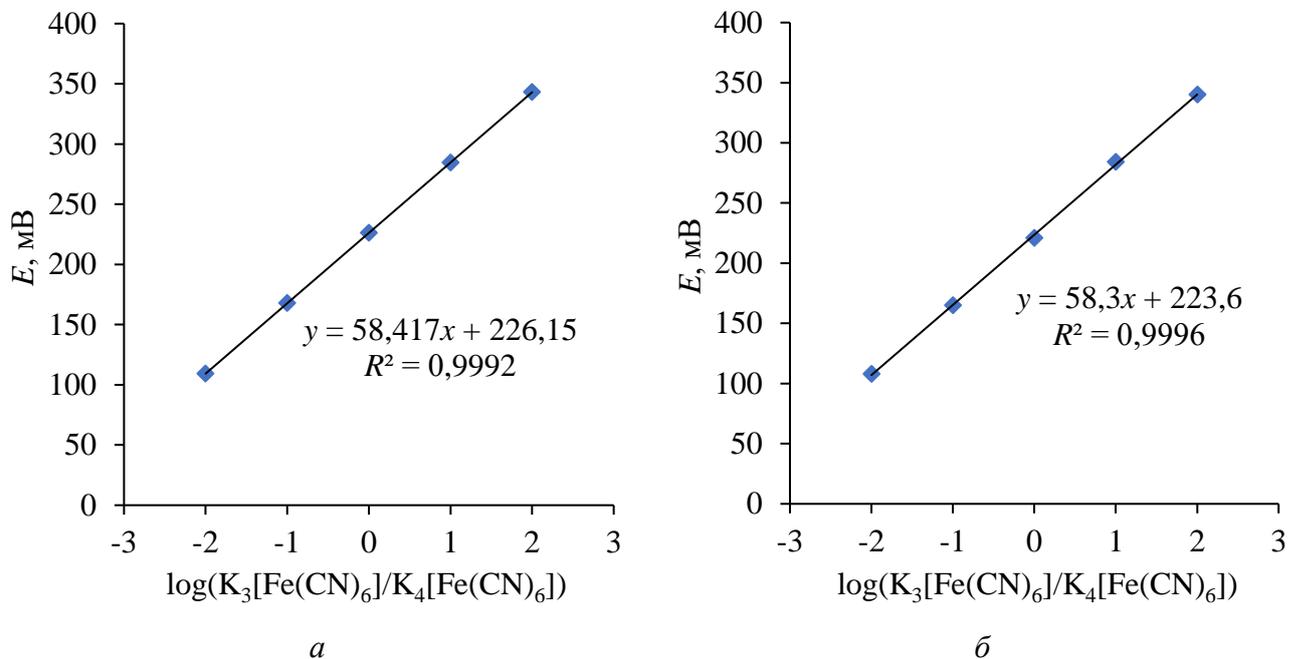


Рисунок 12 – Зависимости потенциалов углеродных печатных электродов, модифицированных 10 мкл AuНЧ (а) и 1 % мас. МУНТ (б) в фосфатно-солевом буфере рН 7,4, содержащем различное соотношение $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$

Зависимости потенциалов электродов AuНЧ/С/СТ и МУНТ/С/ПЭТ от концентрации $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ в растворе показаны на рисунке 12. Угловые коэффициенты полученных линейных зависимостей близки к теоретическому значению предлогарифмического коэффициента RT/nF в уравнении Нернста для одноэлектронного процесса, равного 59,16 мВ при 25 °С [66].

3.1.3 Характеристика потенциометрических сенсорных систем

Фотографии электродов сравнения и индикаторных электродов, которые использовались в составе ПСС, показаны на рисунках 13 и 14 соответственно. Помимо разработанных индикаторных электродов, в составе ПСС использовался также коммерческий платиновый печатный электрод на основе алюмооксидной керамики (Pt/АК).

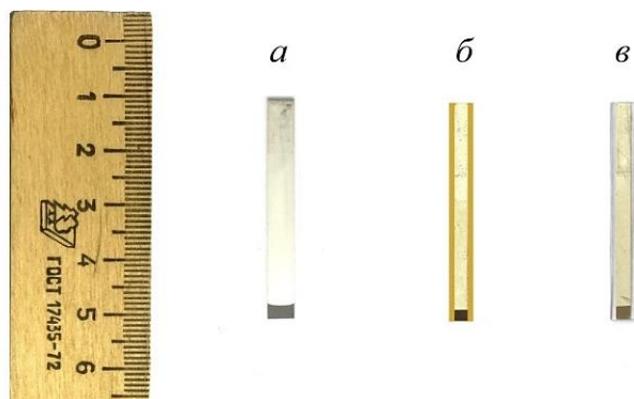


Рисунок 13 – Фотографии образцов электродов сравнения:
a – O/Ag/АК (40×5×0,5 мм); *б* – O/Ag/СТ (40×3×0,35 мм);
в – O/Ag/ПЭТ (40×3×0,5 мм)

Печатные электроды сравнения (рисунок 13) и печатные индикаторные электроды (рисунок 14) были объединены по типу подложки в ПСС на основе алюмооксидной керамики, стеклотекстолита и полиэтилентерефталата.

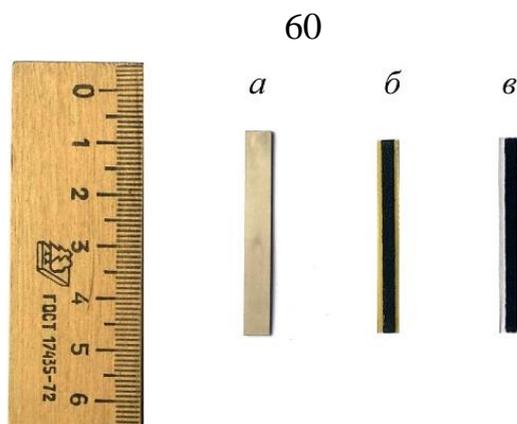


Рисунок 14 – Фотографии образцов индикаторных электродов:
a – Pt/АК (40×5×0,5 мм); *б* – AuНЧ/С/СТ (40×3×0,35 мм);
в – МУНТ/С/ПЭТ (40×3×0,5 мм)

Полученные ПСС обозначали «АК», «СТ» и «ПЭТ» соответственно. Все ПСС являются унифицированными, могут служить для определения и контроля АОА пищевых систем с жидкой, полутвердой и твердой текстурой. Разработанные ПСС были применены в рамках настоящего диссертационного исследования (таблица 18), а также апробированы в производственных условиях ООО «Кит Плюс» (приложение Б).

Таблица 18 – ПСС и их применение в оценке АОА пищевых продуктов

Обозначение	Индикаторный электрод	Электрод сравнения	Применение
«АК»	Pt/АК	O/Ag/АК	Напитки (п. 4.1, п. 4.5), в том числе функциональные (п. 4.5); срезы фруктов и овощей (п. 4.3)
«СТ»	AuНЧ/С/СТ	O/Ag/СТ	Напитки (п. 4.1)
«ПЭТ»	МУНТ/С/ПЭТ	O/Ag/ПЭТ	Напитки (п. 4.1); срезы кондитерских изделий (п. 4.4)

Предложенные ПСС были сопоставлены методом экспертной оценки с использованием пятибалльной шкалы, в которой наилучшее качество соотносилось с пятью баллами («отлично»), а наихудшее качество соответствовало одному баллу («неприемлемо»). Сравнение ПСС проводили по таким параметрам, как себестоимость, возможность одноразового использования, стабильность в перемешиваемом растворе, робастность и точность результатов анализа напитков (табли-

ца 19). Наилучшую точность в анализе напитков продемонстрировала ПСС «АК» ($S_r \leq 2,5 \%$), но ее недостатком может служить относительно высокая стоимость комплектующих материалов. ПСС «СТ» в анализе напитков показала удовлетворительную точность ($S_r \leq 5,7 \%$), что может быть обусловлено нестабильностью наночастиц золота в перемешиваемом растворе. Оптимальным набором свойств обладает ПСС «ПЭТ», которая вследствие низкой стоимости может использоваться в качестве одноразовой, при этом она характеризуется достаточной точностью ($S_r \leq 4,3 \%$) и хорошей стабильностью. В комплектации с потенциометрическим анализатором портативного или карманного типа разработанные ПСС могут использоваться во внелабораторном (*on-site*) анализе.

Таблица 19 – Сравнительная характеристика ПСС и коммерческих электродов

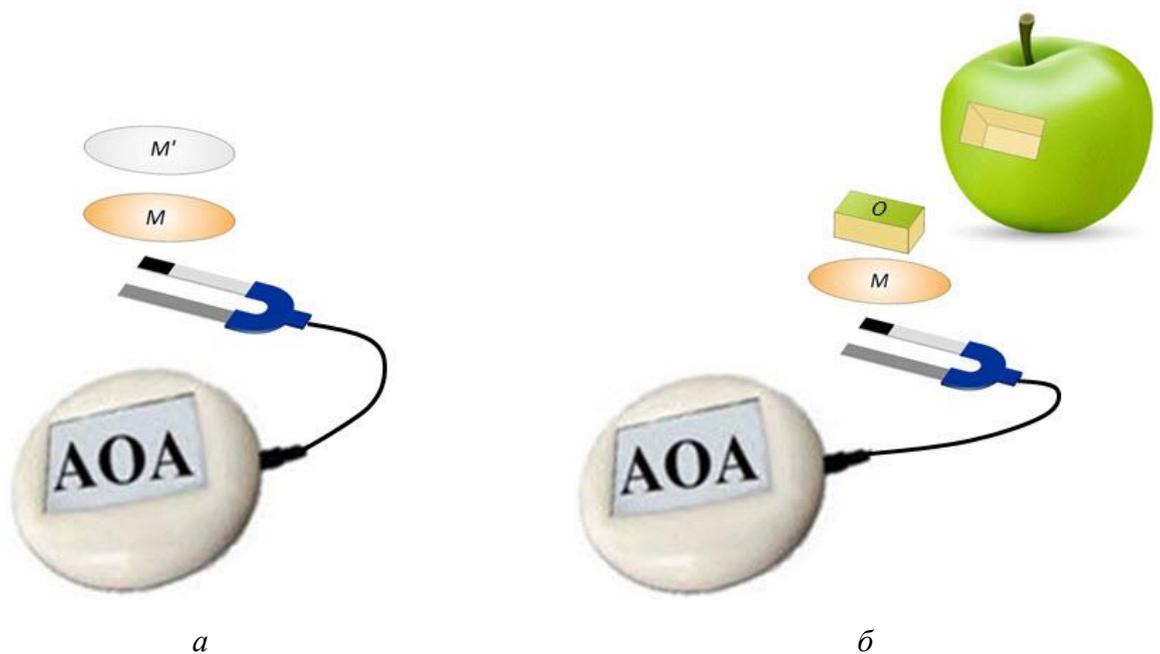
Оцениваемый параметр	Оценка ПСС, балл			
	«АК»	«СТ»	«ПЭТ»	Коммерч.
Себестоимость	2,5	5,0	5,0	1,0
Одноразовое использование	2,5	5,0	5,0	1,0
Стабильность в перемешиваемом растворе	5,0	2,5	5,0	5,0
Робастность	5,0	2,5	5,0	5,0
Точность результатов анализа напитков	5,0	3,0	4,0	5,0
Общая оценка	20,0	18,0	24,0	17,0

3.2 Разработка экспресс-методики для оценки антиоксидантной активности пищевых продуктов с твердой текстурой

Согласно ГОСТ ISO 5492-2014 текстура – это «все механические, геометрические, поверхностные и телесные свойства продукта, воспринимаемые с помощью кинестетических и телесных рецепторов, а также (если уместно) зрительных и слуховых рецепторов с первого откусывания до конечного проглатывания» [22], тогда как понятие «консистенция» является лишь одним из механических свойств

текстуры. Товароведная классификация продовольственных товаров не учитывает текстуру продуктов. Возможность анализировать пищевые образцы с твердой текстурой была достигнута в результате применения разработанного электрода сравнения. Планарная твердотельная конструкция разработанного электрода сравнения позволила эксплуатировать его не только в вертикальном положении при анализе жидких проб, но и в горизонтальном положении при анализе твердофазных объектов.

Принцип предложенного способа оценки АОА пищевых продуктов с твердой текстурой с использованием ПСС проиллюстрирован на рисунке 15.

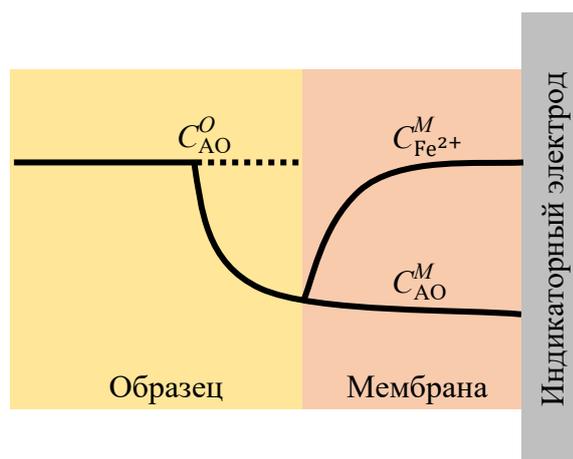


Примечание – M – мембрана, содержащая медиаторную систему $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$; M' – мембрана, содержащая эталонный антиоксидант; O – срез пищевого образца.

Рисунок 15 – Применение ПСС в модельных условиях (а) и в анализе среза пищевого образца (б)

Электроды сенсорной системы, расположенные горизонтально, контактируют с мембраной M , содержащей медиаторную систему $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$. Мембрана M контактирует с мембраной M' , содержащей эталонный антиоксидант, либо со срезом пищевого образца O . Эталонный антиоксидант из мембраны M' или антиоксиданты из среза анализируемого образца O диффундируют в мембра-

ну M , где взаимодействуют с окисленной формой медиаторной системы по реакции (4). В результате соотношение окисленной и восстановленной форм медиаторной системы в мембране M изменяется, а продукты реакции (5) диффундируют к поверхности индикаторного электрода. Это приводит к понижению потенциала индикаторного электрода, которое регистрируется в течение 10 минут и служит аналитическим сигналом (рисунок 16).



Примечание – C_{AO}^O – концентрация антиоксидантов в образце; C_{AO}^M – концентрация антиоксидантов в мембране; $C_{Fe^{2+}}^M$ – концентрация $K_4[Fe(CN)_6]$ в мембране.

Рисунок 16 – Схема доставки ферроцианида калия к поверхности индикаторного электрода

В таблице 20 показаны результаты определения аскорбиновой кислоты с использованием ПСС «АК» в модельных условиях (рисунок 15а). Величины относительного стандартного отклонения и коэффициента извлечения находятся в интервалах 0,6–8,3 % и 96–102 % соответственно, что свидетельствует о точности полученных результатов. Полученные результаты указывают также на полноценную диффузию водного раствора аскорбиновой кислоты в процессе измерений. С целью обеспечения условий диффузии антиоксидантов может использоваться местное давление. Рекомендуемое значение приложенного внешнего давления составляет 4,67–5,33 кПа (35–40 мм рт. ст.).

Таблица 20 – Результаты определения аскорбиновой кислоты, полученные с использованием ПСС «АК» в модельных условиях ($n = 3$)

Введено, ммоль-экв/дм ³	Найдено, ммоль-экв/дм ³	S_r , %	R_{AK} , %
0,05	0,048 ± 0,004	8,3	96 ± 8
0,5	0,49 ± 0,01	2,0	98 ± 2
5	4,79 ± 0,03	0,6	96 ± 1
50	51,2 ± 1,2	2,3	102 ± 2

При анализе срезов пищевых продуктов значения АОА могут быть пересчитаны на один грамм образца по формуле (17) с учетом следующих допущений: 1) коэффициенты диффузии антиоксидантов в образце и ферроцианида калия в мембране близки и 2) плотности анализируемого образца и пропитанной мембраны стремятся к единице. Таким образом,

$$\text{АОА (моль-экв/г)} = \frac{\text{АОА (моль-экв/дм}^3) \cdot 10^{-3}}{\rho}, \quad (17)$$

где АОА (моль-экв/дм³) – значение АОА образца, найденное в соответствии с формулой (6) при $q = 1$; ρ – плотность образца, принимаемая за 1 г/см³.

Сравнительная характеристика традиционной и предложенной методик потенциометрического определения АОА показана в таблице 21. Данные о трудоемкости спектрофотометрического метода определения АОА также указаны в таблице 21 в сравнительных целях. Предложенная экспресс-методика оценки АОА твердых пищевых продуктов с использованием ПСС характеризуется значительным снижением трудоемкости в результате оптимизации пробоподготовки. Исключение жидкостной экстракции на стадии пробоподготовки позволило снизить долю ручного труда, сократить эксплуатационные издержки и уменьшить время преаналитического этапа анализа. В комплектации с потенциометрическим анализатором портативного или карманного типа разработанные ПСС могут использоваться во внелабораторном анализе.

Таблица 21 – 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	+	+	+
Примечание – * Спектрофотометрические анализы DPPH, ABTS, DMPD, FRAP, CUPRAC, CERAC, CHROMAC, Фолина – Чокальтеу и др.			

3.3 Исследование потенциально мешающих веществ в условиях потенциометрического определения антиоксидантной активности

В методах определения АОА используются неспецифические окислители радикальной и нерадикальной природы, которые могут окислять соединения, отличные от природных антиоксидантов. Окисляемые сопутствующие вещества называются мешающими веществами, тогда как само явление было названо «интерференцией» [89; 118]. Предыдущие валидационные исследования потенциометрического метода определения АОА были сосредоточены на анализе эталонных антиоксидантных соединений [45; 125; 145], выявлении корреляции с другими аналитическими методами [45; 78; 97; 146] и оценке основных метрологиче-

ских характеристик [78], в то время как изучение влияния мешающих веществ не проводилось.

Измерение потенциала осуществляли в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами с использованием фосфатно-солевого буфера pH 7,4, содержащего 0,01 моль/дм³ K₃[Fe(CN)₆] и 0,0001 моль/дм³ K₄[Fe(CN)₆]. В отсутствии исследуемых веществ значение потенциала индикаторного электрода составило (342 ± 2) мВ.

В качестве контроля были проанализированы L-цистеин, L-аскорбиновая кислота и галловая кислота, которые окисляются феррицианидом калия в стехиометрии 1; 2 и 4 соответственно (таблица 22).

Таблица 22 – Стехиометрические коэффициенты антиоксидантов в реакции с K₃[Fe(CN)₆]

Антиоксидант	Кулонометрия [43; 44]	Потенциометрия	
		[45; 145]	Эта работа
L-цистеин	Нет данных	1	1,07 ± 0,03
L-аскорбиновая кислота	2	2	1,93 ± 0,04
Галловая кислота	4	3–5	4,31 ± 0,11

Полученные зависимости снижения потенциала индикаторного электрода от концентрации антиоксидантов в электрохимической ячейке имели линейный вид и описывались уравнениями $\Delta E = -84,578C - 30,133$ ($R^2 = 0,9955$), $\Delta E = -162,33C - 45,512$ ($R^2 = 0,9961$) и $\Delta E = -305C - 64,5$ ($R^2 = 0,9997$) для L-цистеина, L-аскорбиновой кислоты и галловой кислоты соответственно (рисунок 17).

В качестве потенциально мешающих веществ были проанализированы 30 пищевых добавок и этиловый спирт (этанол). Известно, что медиаторная система K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] стабильна в слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах [6; 164], а потенциал инертного индикаторного электрода зависит не только от концентрации потенциал-определяющих ионов ([Fe(CN)₆]^{3-/4-}), но также от pH [184] и ионной силы [96] раствора.

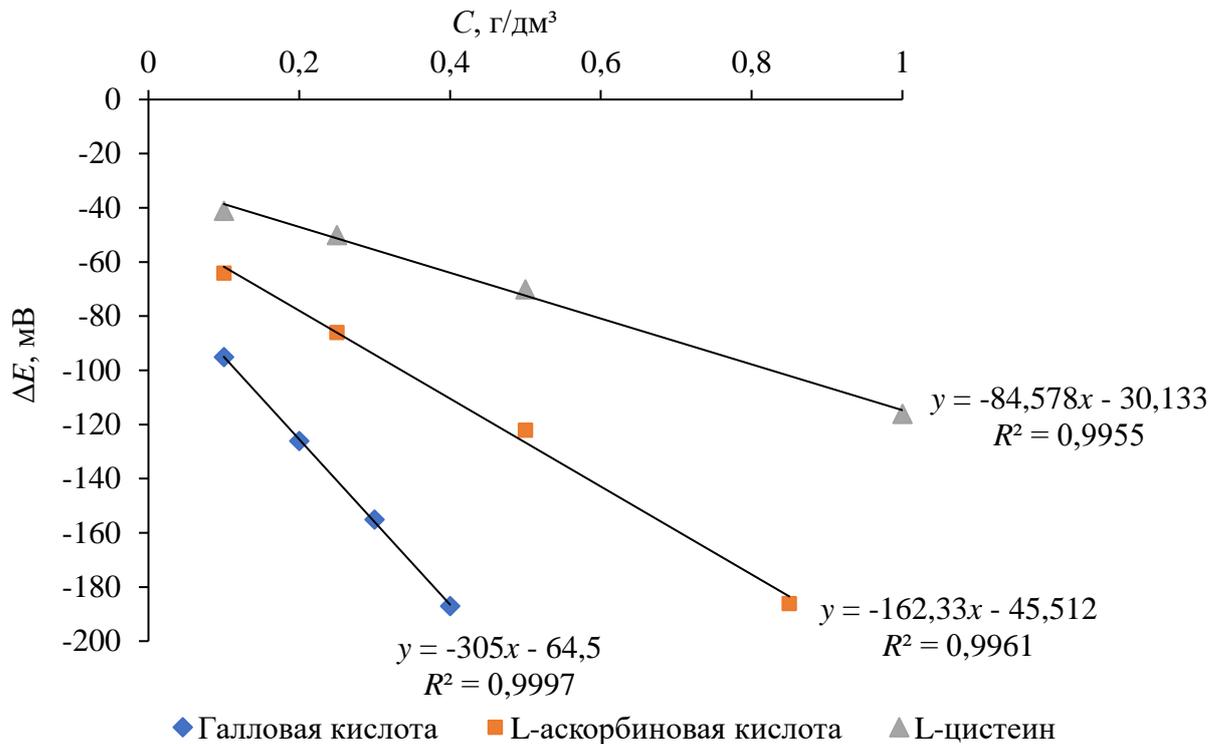


Рисунок 17 – Изменение потенциала индикаторного электрода в зависимости от концентрации антиоксидантов в электрохимической ячейке

С целью более корректной интерпретации результатов одновременно с измерением потенциала контролировали изменение pH. На первом этапе выбранные для анализа вещества были протестированы на уровне их максимально допустимого содержания в напитках с целью установления наличия интерференционных эффектов. Максимально допустимые уровни веществ в напитках были определены согласно литературным данным. Популярны газированные напитки и соки содержат следующие количества углеводов, г/дм³: 1,02–87,36 сахарозы, 7,28–72,31 фруктозы, 6,24–63,3 глюкозы, 1,03–2,09 мальтозы, лактоза и галактоза отсутствуют [232]. Коровье молоко содержит около 50 г/дм³ лактозы [153]. Таким образом, для анализа были выбраны следующие максимально допустимые концентрации углеводов: 5 г/дм³ для мальтозы, 50 г/дм³ для лактозы, 100 г/дм³ для глюкозы, фруктозы и сахарозы. Максимально допустимые уровни пищевых добавок в напитках были определены согласно СанПиН 2.3.2.1293-03 [12] и ТР ТС 029/2012 [68]. Протестированные концентрации уксусной кислоты, сорбита, маннита и тартрата калия-натрия были предложены автором работы,

поскольку максимально допустимое содержание этих соединений в напитках регламентируется согласно нормативно-технологической документации производителей. Этиловый спирт был протестирован в концентрации 316 г/дм³, что эквивалентно 33,3 % мас. или 40 % об. [11]. Полученные результаты приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Значения потенциалов и pH, зарегистрированные при добавлении исследуемых веществ в фосфатно-солевой буфер pH 7,4, содержащий 0,01 моль/дм³ K₃[Fe(CN)₆] и 0,0001 моль/дм³ K₄[Fe(CN)₆]

Вещество	C, г/дм ³	E, мВ	pH
Углеводы			
Глюкоза, D-(+)-	100	342	7,3
Фруктоза, D-(-)-	100	335	7,2
Сахароза	100	342	7,3
Лактоза, D-(+)-	50	338	7,3
Мальтоза, D-(+)-	5	341	7,4
Красители			
Тартразин (E102)	0,2	342	7,5
Желтый «солнечный закат» FCF (E110)	0,2	341	7,5
Понсо 4R (E124)	0,2	341	7,5
Красный очаровательный AC (E129)	0,2	340	7,5
Индигокармин (E132)	0,2	277	7,2
Бриллиантовый голубой FCF (E133)	0,2	340	7,5
Консерванты			
Бензойная кислота (E210)	0,2	346	7,0
Сульфит натрия (E221)	0,3	269	7,2
Гидросульфит натрия (E222)	0,3	280	6,9
Метабисульфит натрия (E223)	0,3	280	6,9
Муравьиная кислота (E236)	0,1	340	7,0
Уксусная кислота (E260)	2,0	342	4,3
Регуляторы кислотности и антиокислители			
Яблочная кислота (E296)	3,0	353	3,2
Лимонная кислота (E330)	5,0	367	2,8
Цитрат натрия трехзамещенный (E331iii)	4,0	345	7,4
Винная кислота (E334)	4,0	369	2,7
Фосфорная кислота (E338)	2,0	374	2,6
Янтарная кислота (E363)	0,1	342	7,0
Этилендиаминтетраацетат динатрий (E386)	0,2	343	7,2

Продолжение таблицы 23

Вещество	C , г/дм ³	E , мВ	pH
Подсластители			
Сорбит (E420)	0,40	341	7,4
Маннит (E421)	0,40	341	7,4
Ацесульфам калия (E950)	0,35	342	7,4
Цикламат натрия (E952)	0,40	341	7,4
Сахарин (E954)	0,08	344	7,2
Прочие			
Тартрат калия-натрия (E337)	4,0	344	7,4
Этиловый спирт	316	261	8,0

Увеличение потенциала индикаторного электрода в результате значительного снижения pH было зарегистрировано в присутствии яблочной (+11 мВ), лимонной (+25 мВ), винной (+27 мВ) и фосфорной (+32 мВ) кислот. Уменьшение потенциала индикаторного электрода без значительного изменения pH было зарегистрировано в присутствии лактозы (-4 мВ), фруктозы (-7 мВ), метабисульфита натрия (-62 мВ), гидросульфита натрия (-62 мВ), индигокармина (-65 мВ), сульфита натрия (-73 мВ) и этанола (-81 мВ). На втором этапе вещества с обнаруженными интерференционными эффектами были протестированы в более низких концентрациях (таблица 24), а полученные результаты были сопоставлены с результатами анализа антиоксидантов (рисунок 17).

Таблица 24 – 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	

Продолжение таблицы 24

Вещество	C , г/дм ³	Линейная зависимость $\Delta E = f(C)$	R^2	Интерференция
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	

Механизм интерференции кислот обусловлен их способностью понижать рН. Механизм интерференции фруктозы, лактозы и этилового спирта остается неясным и, возможно, может быть обусловлен изменением ионной силы раствора и (или) структуры двойного электрического слоя в приэлектродном пространстве. Механизм интерференции сульфитов и индигокармина обусловлен окислением этих соединений феррицианидом калия. В водной среде при комнатной температуре метабисульфиты ($S_2O_5^{2-}$) гидролизуются с образованием гидросульфитов (HSO_3^-), которые затем уже гидролизуются до сульфитов (SO_3^{2-}) [51]. В зависимости от продуктов реакции стандартный окислительно-восстановительный потенциал сульфит-ионов равен от $-1,12$ до $-0,58$ В, поэтому они легко окисляются феррицианидом калия, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого равен $0,364$ В [52; 65]. Очевидно, что аналогичные интерференционные эффекты следует ожидать в случае других сульфитных соединений (E224–E228). Стандартный окислительно-восстановительный потенциал индигокармина равен $-0,125$ В [229], поэтому он также окисляется феррицианидом калия.

В настоящее время промышленное использование индигокармина ограничено вследствие его плохой светостойкости [154], поэтому вероятность интерференции этого полусинтетического красителя сведена к минимуму. Интерференционные эффекты лактозы, фруктозы, яблочной, лимонной, винной и фосфорной кислот наблюдаются только при их высоких концентрациях, поэтому они могут быть нивелированы за счет разбавления анализируемой пробы. Из таблицы 24 следует, что отсутствие мешающего действия фосфорной кислоты обеспечивается в результате двукратного разбавления пробы. Мешающее действие лактозы, ли-

монной, винной и яблочной кислот устраняется в результате трехкратного разбавления пробы, тогда как для полного преодоления интерференционного эффекта фруктозы требуется уже пятикратное разбавление. Учитывая возможный синергизм действия кислот в случае их совместного присутствия, рекомендуемое разбавление пробы в электрохимической ячейке составляет не менее шести раз. Таким образом, среди проанализированных мешающих веществ интерес представляют только сульфиты и этиловый спирт. Сульфиты широко используются в процессе виноделия, при этом белые вина содержат меньшие количества фенольных антиоксидантов по сравнению с красными [189; 204]. Интерференция сульфитов является общей для методов определения АОА. В частности, интерференция сульфитов была зарегистрирована в спектрофотометрических анализах Фолина – Чокальтеу, FRAP и ABTS [118; 178].

4 Практическое применение потенциометрических сенсорных систем в определении и контроле антиоксидантной активности пищевых систем различной текстуры

В соответствии с поставленными задачами ПСС апробировали в определении АОА пищевых продуктов различной текстуры, приобретенных в розничной торговой сети, а также в определении и контроле АОА функциональных сывороточных напитков, разработанных в рамках настоящего диссертационного исследования.

4.1 Определение антиоксидантной активности безалкогольных и алкогольных напитков

Применимость разработанных ПСС в определении АОА пищевых систем с жидкой текстурой была продемонстрирована на примере напитков. Результаты, полученные с использованием ПСС, были сопоставлены с результатами, полученными с использованием коммерческих электродов (таблицы 25–27). Рассчитанные значения критериев Фишера и Стьюдента ниже теоретических значений, что свидетельствует об одинаковой воспроизводимости и статистически незначимых различиях между полученными результатами. Из таблиц 25–27 также следует, что величина АОА напитка зависит от таких факторов, как тип сырья и производственный процесс. Свежевыжатые соки продемонстрировали наибольшие значения АОА по сравнению с образцами из розничной торговой сети. АОА напитка Fanta превышает АОА напитка Mirinda по причине наличия в составе аскорбиновой кислоты.

Таблица 25 – Результаты потенциометрического определения АОА напитков с использованием ПСС «АК» и коммерческих электродов ($n = 4$)

Образец	АОА, ммоль-экв/л, при использовании		F^*	t^{**}
	сенсорной системы	коммерческих электродов		
Сок яблочный «Добрый»	$2,05 \pm 0,07$	$1,95 \pm 0,03$	4,00	2,08
Сок яблочный Rich	$3,20 \pm 0,06$	$3,12 \pm 0,04$	1,78	1,96
Сок яблочный J7	$3,56 \pm 0,06$	$3,48 \pm 0,03$	4,00	2,19
Сок яблочный свежавыжатый (Гренни Смит)	$5,30 \pm 0,14$	$5,02 \pm 0,17$	1,44	2,19
Сок яблочный свежавыжатый (Фуджи)	$6,22 \pm 0,18$	$6,07 \pm 0,09$	3,70	1,30
<p>Примечания</p> <p>* Критерий Фишера: $F_{\text{теор}} = 9,28$ для $f_1 = n_1 - 1 = 3$; $f_2 = n_2 - 1 = 3$ и $a = 0,05$.</p> <p>** Критерий Стьюдента: $t_{\text{теор}} = 2,45$ для $f = n_1 + n_2 - 2 = 6$ и $a = 0,05$.</p>				

Вина по величине АОА располагаются в порядке убывания красные > розовые > белые, что связано с меньшим количеством полифенольных антиоксидантов в белых сортах винограда по сравнению с красными [189; 204]. Среди товарных гранатовых соков наибольшее значение АОА показал гранатовый сок Yan, полученный прямым холодным отжимом. Гранатовый сок NAR, изготовленный из концентрированного сока и сока прямого отжима, занял промежуточное место по величине АОА. Наименьшие значения АОА показали гранатовые соки KRAL и Varinoff, полученные восстановлением концентрированного сока. Неферментированный зеленый чай и полностью ферментированный черный чай получают из листьев камелии китайской (*Camellia sinensis*). В процессе ферментации фенолоксидазы катализируют окисление фенольных соединений кислородом воздуха, что приводит к снижению АОА ферментированных сортов чая по сравнению с неферментированными [137]. Процесс обжарки кофейных зерен сопряжен с выделением летучих веществ [115] и протеканием реакций Майяра, пиролиза и карамелизации [174]. В совокупности эти процессы обуславливают снижение АОА кофе с увеличением температуры и времени обжарки.

Таблица 26 – Результаты потенциометрического определения АОА напитков с использованием ПСС «СТ» и коммерческих электродов ($n = 3$)

Образец	АОА, ммоль-экв/л, при использовании		F^*	t^{**}
	сенсорной системы	коммерческих электродов		
Напиток Mirinda со вкусом апельсина	$0,27 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,01$	1,71	0,92
Напиток Fanta со вкусом апельсина	$1,90 \pm 0,10$	$1,77 \pm 0,05$	4,69	1,99
Нектар апельсиновый «Добрый»	$2,10 \pm 0,20$	$2,20 \pm 0,20$	1,15	0,23
Сок апельсиновый свежесжатый	$4,90 \pm 0,30$	$4,90 \pm 0,10$	4,69	0,34
Вино «Алиготе – Рислинг» сухое белое	$2,96 \pm 0,08$	$3,0 \pm 0,03$	8,32	0,46
Вино «Шато Тамань» сухое розовое	$3,31 \pm 0,10$	$3,22 \pm 0,07$	1,77	1,02
Вино «Каберне – Саперави» сухое красное	$19,25 \pm 1,10$	$19,59 \pm 0,90$	1,48	0,37
Коньяк «Старый Кенигсберг»	$3,58 \pm 0,20$	$3,40 \pm 0,10$	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>				

Таблица 27 – Результаты потенциометрического определения АОА напитков с использованием ПСС «ПЭТ» и коммерческих электродов ($n = 3$)

Образец	АОА, ммоль-экв/л, при использовании		F^*	t^{**}
	сенсорной системы	коммерческих электродов		
Сок гранатовый Varinoff	$7,30 \pm 0,40$	$7,05 \pm 0,19$	4,14	0,68
Сок гранатовый KRAL	$7,59 \pm 0,40$	$7,50 \pm 0,28$	2,07	0,24
Сок гранатовый NAR	$17,67 \pm 0,74$	$17,33 \pm 0,47$	2,54	0,65
Сок гранатовый Yan	$21,10 \pm 0,91$	$20,86 \pm 0,49$	3,49	0,42
Сок гранатовый свежесжатый	$22,72 \pm 0,95$	$22,55 \pm 0,60$	2,51	0,28
Чай черный Greenfield	$25,25 \pm 0,83$	$25,52 \pm 0,57$	2,13	0,48
Чай зеленый Greenfield	$43,25 \pm 1,11$	$43,36 \pm 0,67$	2,73	0,17
Кофе арабика темной обжарки	$8,02 \pm 0,38$	$8,15 \pm 0,20$	3,61	0,37
Кофе арабика средней обжарки	$9,12 \pm 0,42$	$9,05 \pm 0,20$	4,24	0,17
<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>				

4.2 Корректировка результатов определения антиоксидантной активности алкогольных напитков за вычетом вклада этанола

Как указывалось ранее (п. 3.3), этиловый спирт вызывает концентрационно-зависимое снижение потенциала индикаторного электрода и вносит положительный вклад в измеряемую величину АОА алкогольного напитка. Вклад этилового спирта может быть оценен по результатам анализа этанола и алкогольных напитков в одинаковых условиях. Используя калибровочную зависимость изменения потенциала индикаторного электрода от концентрации этилового спирта в электрохимической ячейке, величину АОА алкогольного напитка можно корректировать в соответствии с концентрацией этанола, заявленной производителем. На рисунке 18 показано изменение потенциала индикаторного электрода в фосфатно-солевом буфере pH 7,4, содержащем 0,01 моль/дм³ K₃[Fe(CN)₆] и 0,0001 моль/дм³ K₄[Fe(CN)₆], в зависимости от концентрации добавленного этанола.

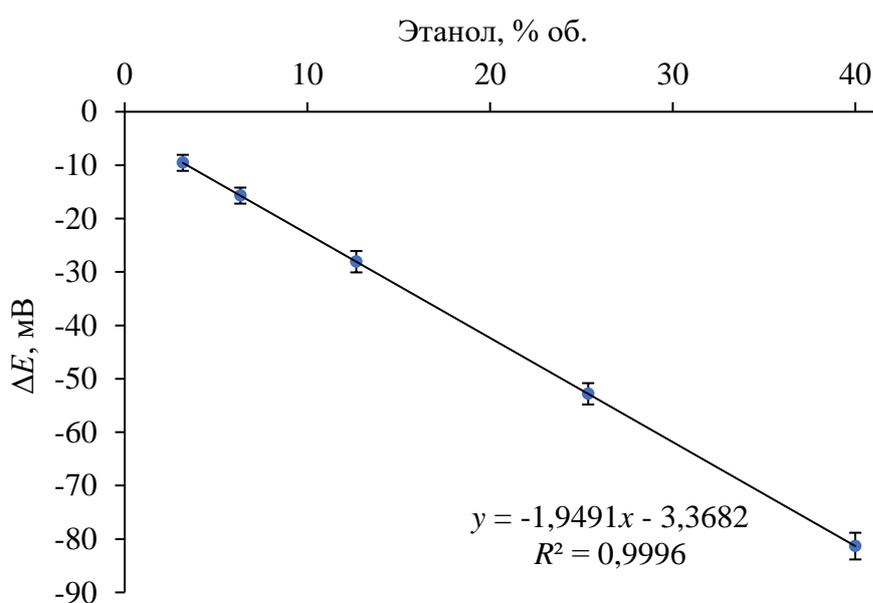


Рисунок 18 – Изменение потенциала индикаторного электрода в зависимости от концентрации этилового спирта в электрохимической ячейке ($n = 3$)

Корректировка результатов потенциометрического определения АОА алкогольных напитков, проанализированных ранее, показана в таблице 28.

Таблица 28 – 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» су- хое розовое	11,5	-40,0	-2,9	3,22	2,80	13,0
Вино «Каберне – Сапера- ви» сухое красное	13,0	-86,5	-3,2	19,59	17,67	9,8
Коньяк «Старый Кенигс- берг»	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 рисунком 17 и девятикратным разбавлением пробы ($q = 9$).</p>						

Для этого суммарное изменение потенциала, полученное при анализе пробы алкогольного напитка, следует уменьшить на величину, соответствующую концентрации этилового спирта в исследуемом образце. В случае анализа белого, розового и красного вина относительная погрешность результатов измерений составила 17 %; 15 % и 11 % соответственно, тогда как в случае коньяка значение относительной погрешности достигло уже 57 %. Очевидно, что для крепких алкогольных напитков вклад этилового спирта существенен. Во избежание неправильной интерпретации результатов анализа величины АОА крепких алкогольных напитков рекомендуется пересматривать с использованием описанного подхода. Предложенный методический подход к корректировке результатов потенциометрического определения АОА алкогольных напитков за вычетом вклада этанола направлен на повышение качества проводимого анализа.

4.3 Определение антиоксидантной активности плодоовощной продукции

Применимость ПСС «АК» в определении АОА пищевых продуктов с твердой текстурой была продемонстрирована на примере анализа срезов фруктов и овощей. Валидацию результатов выполняли двумя способами: путем определения коэффициента извлечения антиоксиданта, добавленного непосредственно на срез тестируемого образца, и посредством сопоставления результатов анализа срезов с результатами анализа суспензий. Содержание основных антиоксидантов в выбранных для анализа фруктах и овощах было проанализировано с использованием общедоступных электронных баз данных Национального института продуктов питания Датского технического университета [122] и Министерства сельского хозяйства США [120]. Эти данные резюмированы в таблице 29, из которой видно, что, за исключением моркови, аскорбиновая кислота (витамин С) является преобладающим антиоксидантом в выбранных для анализа фруктах и овощах.

Таблица 29 – Содержание неферментативных антиоксидантов в свежих фруктах и овощах

Образец	Содержание неферментативных антиоксидантов, мг/100 г					
	L-аскорбиновая кислота (витамин С)		α-токоферол (витамин Е)		β-каротин (провитамин А)	
	[122]	[120]	[122]	[120]	[122]	[120]
Морковь	5,0	5,9	0,550	0,660	9,790	8,280
Слива	3,1	9,5	0,390	0,260	0,180	0,190
Тыква	5,0	9,0	0,100	1,060	0,040	3,100
Яблоко	7,7	4,0	0,250	0,050	0,025	0,017
Огурец	9,1	2,8	0,047	0,030	0,062	0,045
Дыня	24,8	36,7	0,140	0,050	0,020	2,020
Груша	5,3	4,3	0,580	0,120	0,065	0,014
Персик	4,9	6,6	0,760	0,730	0,019	0,162
Помидор	15,0	13,7	1,100	0,540	0,992	0,449
Свекла	8,0	4,9	0,080	0,040	0,007	0,020
Чеснок	8,2	31,2	0,010	0,080	0,000	0,005

В таблице 30 показаны результаты потенциометрического определения АОА срезов фруктов и овощей с добавками аскорбиновой кислоты. Введение добавки аскорбиновой кислоты в виде водного раствора непосредственно на срез анализируемого образца приводило к увеличению диффузии антиоксидантов из образца в мембрану с медиаторной системой. Необходимая поправка на воду учитывалась в расчетах коэффициента извлечения аскорбиновой кислоты R_{AK} . Величины относительного стандартного отклонения и коэффициента извлечения находятся в диапазонах 0,3–8,4 % и 92–106 %, соответственно, что свидетельствует о воспроизводимости и точности полученных результатов, а также об отсутствии влияния матричных эффектов.

Таблица 30 – Результаты определения АОА срезов фруктов и овощей с добавками аскорбиновой кислоты (АК), полученные с использованием ПСС «АК» ($n = 3$)

Образец	АОА среза		Введено АК, ммоль-экв/дм ³	АОА среза с добавкой АК*		R_{AK} , %
	ммоль-экв/дм ³	S_r , %		ммоль-экв/дм ³	S_r , %	
Морковь	1,12 ± 0,08	7,1	1,0	2,15 ± 0,13	4,5	102 ± 2
Слива	2,10 ± 0,02	0,9	1,5	3,64 ± 0,35	8,0	104 ± 9
Тыква	2,89 ± 0,01	0,3	1,5	4,42 ± 0,18	3,7	102 ± 7
Яблоко	3,49 ± 0,13	3,7	2,0	5,44 ± 0,10	1,6	98 ± 1
Огурец	3,80 ± 0,05	1,3	2,0	5,76 ± 0,15	2,4	98 ± 8
Дыня	7,12 ± 0,60	8,4	4,0	10,75 ± 0,31	2,6	92 ± 1
Груша	7,27 ± 0,35	4,8	3,0	10,25 ± 0,01	0,1	100 ± 9
Персик	8,56 ± 0,38	4,4	5,0	13,78 ± 0,57	3,9	103 ± 6
Помидор	9,96 ± 0,30	3,0	6,0	15,47 ± 0,22	1,2	92 ± 1
Свекла	12,83 ± 0,98	7,6	9,0	21,29 ± 0,63	2,3	95 ± 4
Чеснок	21,08 ± 0,48	2,3	10,0	31,70 ± 0,28	0,8	106 ± 2

Примечание – * С учетом поправки на воду.

Значения АОА, полученные при анализе срезов фруктов и овощей (таблица 30), пересчитывали на 1 г образца с использованием формулы (17). Параллельно с анализом срезов были проанализированы суспензии, полученные из тех же образцов фруктов и овощей. АОА суспензий рассчитывали на один грамм анали-

зируемых образцов в соответствии с формулой (7). На рисунке 19 показана взаимосвязь результатов анализа срезов и суспензий образцов фруктов и овощей. Коэффициент корреляции Пирсона равен 0,74 ($p < 0,01$), что указывает на наличие высокой положительной корреляции между полученными результатами.

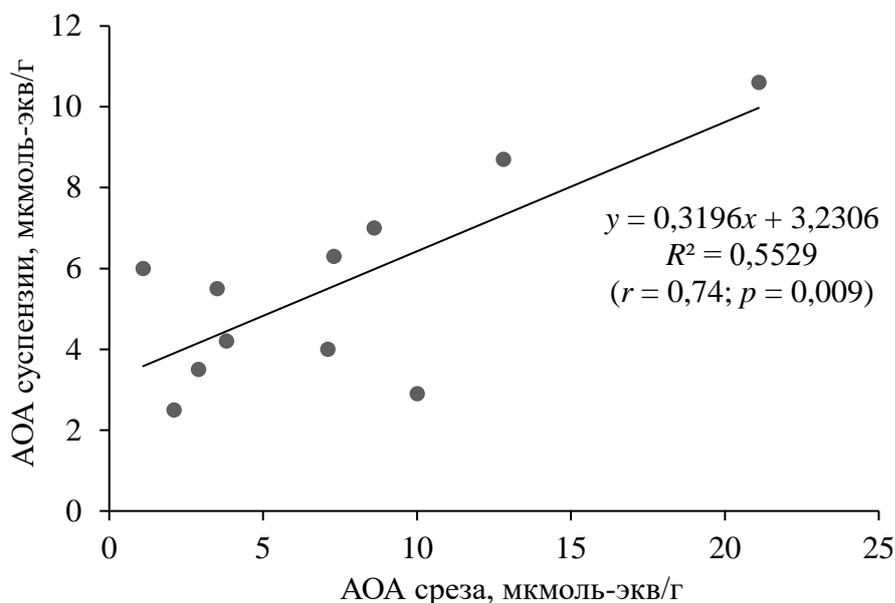


Рисунок 19 – Взаимосвязь результатов анализа срезов и суспензий образцов фруктов и овощей

Следует отметить, что предложенная экспресс-методика оценки АОА с использованием ПСС не подходит для анализа цитрусовых. Плоды цитрусовых имеют особую ячеистую структуру, которая интенсивно повреждается ножом при осуществлении среза. Вследствие активной диффузии сока происходит разбавление медиаторной системы в мембране, что влечет за собой получение необъективных результатов. В рамках настоящего диссертационного исследования была разработана методика оценки АОА плодово-овощной продукции с использованием одноразовой ПСС (приложение В).

4.4 Определение антиоксидантной активности кондитерских изделий

Применимость ПСС «ПЭТ» в определении АОА пищевых продуктов с твердой текстурой была продемонстрирована на примере анализа срезов корпусов кондитерских изделий, предварительно очищенных от глазури или глянцевателя. Характеристика исследованных кондитерских изделий была представлена в таблице 11 (п. 2.2).

Срезы кондитерских изделий анализировали в отсутствии и присутствии нагрузки. В последнем случае стальной груз массой 0,5 кг и диаметром основания 36 мм устанавливали поверх сенсорной системы с анализируемым образцом для создания местного давления 4,82 кПа. Результаты анализа срезов кондитерских изделий, полученные в отсутствии приложенного внешнего давления, характеризовались небольшими значениями АОА и имели неудовлетворительную воспроизводимость. Эти расхождения результатов объясняются, по-видимому, наличием в составе кондитерских изделий влагоудерживающих агентов, которые препятствуют диффузии антиоксидантов в процессе измерений. Результаты определения АОА срезов кондитерских изделий, полученные в условиях приложенного местного давления 4,82 кПа, представлены в таблице 31.

Таблица 31 – Результаты определения АОА срезов и настоев кондитерских изделий, полученные с использованием ПСС «ПЭТ» и коммерческих электродов соответственно ($n = 3$)

Образец	АОА среза		АОА настоя	
	мкмоль-экв/г	S_r , %	ммоль-экв/дм ³	S_r , %
Конфеты «Eco-botanica» ананас – манго	0,136 ± 0,015	11,0	0,211 ± 0,007	3,3
Конфеты «Eco-botanica» черника – банан	0,181 ± 0,016	8,8	0,245 ± 0,007	2,9
Пастилки «Вишня и смородина»	0,214 ± 0,026	12,1	0,998 ± 0,023	2,3
Конфеты «Кремлина» с черносливом	0,615 ± 0,051	8,3	1,415 ± 0,033	2,3
Конфеты «Кремлина» с курагой	0,869 ± 0,063	7,2	1,641 ± 0,037	2,2

В сравнительных целях с использованием традиционной методики были проанализированы настои, полученные из тех же образцов кондитерских изделий. На рисунке 20 показана взаимосвязь результатов анализа срезов и настоев образцов кондитерских изделий. Коэффициент корреляции Пирсона равен 0,90 ($p < 0,05$), что указывает на наличие высокой положительной корреляции между полученными результатами.

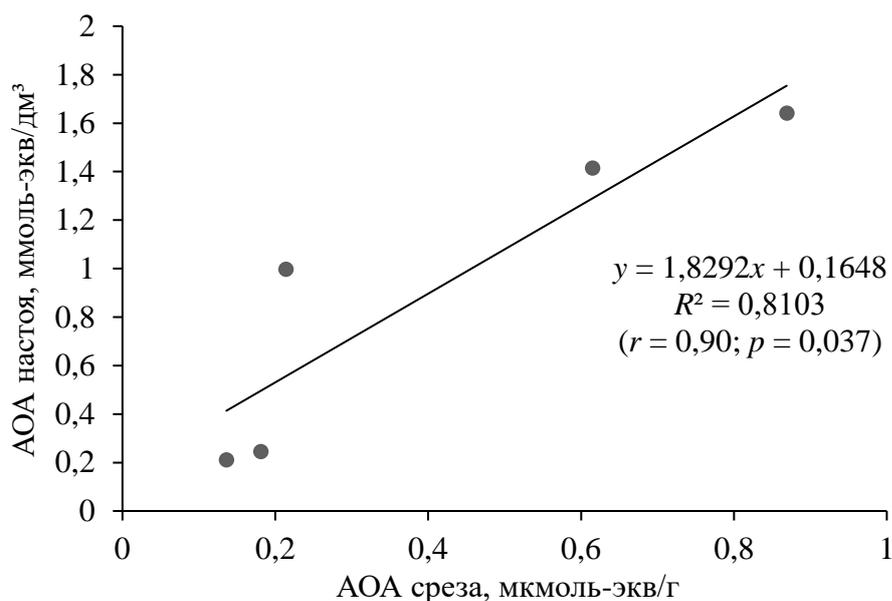


Рисунок 20 – Взаимосвязь результатов анализа срезов и настоев образцов кондитерских изделий

Следует отметить, что предложенная экспресс-методика оценки АОА с использованием ПСС не подходит для анализа пастильных и обогащенных железом кондитерских изделий. Пастильные кондитерские изделия имеют пористую пенообразную структуру, которая препятствует надежному контакту среза с мембраной. Соли железа способны взаимодействовать с компонентами медиаторной системы с образованием берлинской лазури [51], что может приводить к получению необъективных результатов.

4.5 Моделирование состава и контроль антиоксидантной активности функциональных сывороточных напитков

ПСС были апробированы при моделировании ФСН с заданной АОА и ФСН геронтологической направленности с усиленным флейвором.

4.5.1 Моделирование функциональных сывороточных напитков с заданной антиоксидантной активностью

Цель данного этапа исследований заключалась в разработке ФСН и применении ПСС «АК» при моделировании заданной АОА и контроле качества, в том числе определении регламентируемых показателей разработанных напитков. При моделировании напитков основными критериями выступали АОА, органолептическая оценка и стоимость. Эти критерии конвертировали в пятибалльную шкалу согласно таблице 32, в которой наилучшее качество соотносилось с пятью баллами («отлично»), а наихудшее качество соответствовало одному баллу («неприемлемо»).

Таблица 32 – Бальная 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 , рублей, не более	80	81–90	91–100	Более 100	

Значения АОА сывороточных напитков задавали исходя из средних значений АОА свежевыжатых соков. Стоимость сывороточных напитков задавали

в соответствии с результатами онлайн-анкетирования в Google Forms. В онлайн-анкетировании приняли участие 287 человек из Екатеринбурга в возрасте 18–45 лет, из которых 54 % женщин и 46 % мужчин. В моделировании сывороточных напитков использовали поле предпочтений с коэффициентом применимости не менее 4,5 (таблица 33).

Таблица 33 – Поле предпочтений

Критерий	Поле предпочтений, балл				
	5	4	3	2	1
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 [42] сухие экстракты лекарственно-технического сырья, свежесжатые ягодные соки и экстракт куркумы. Водные растворы сухих экстрактов зеленого чая, тысячелистника, душицы обыкновенной, крапивы двудомной, подорожника, мать-и-мачехи и плодов шиповника майского были приготовлены с использованием гидромодуля 1:20 и дистиллированной воды при температуре (25 ± 2) °С в соответствии с рекомендациями производителя (ООО «Кит плюс», г. Бийск). Ингредиенты с антиоксидантными свойствами были сопоставлены по таким параметрам, как АОА, функциональная направленность, индифферентность вкуса, органолептическая сопоставимость, стабильность и доступность. Параметры сравнения были оценены экспертным путем по пятибалльной шкале с расчетом среднего арифметического. Индифферентность вкуса оценивали по остаточному послевкусию в полости рта, при этом считали послевкусие индифферентным при его длительности не более 5 секунд. Результаты оценки используемого антиоксидантного сырья представлены в таблице 34. По результатам экспертной оценки экстракты тысячелистника, душицы и подорожника исключили из последующего моделирования.

Таблица 34 – Оценка используемого антиоксидантного сырья, балл

Наименование	АОА	Функциональная направленность	Индифферентность вкуса	Органолептическая сопоставимость	Стабильность	Доступность	Средний балл
Ягодное сырье (концентрированные соки)							
Смородина черная свежая (<i>Ribes nigrum</i>)	5	4	2	4	4	5	4,0
Клюква свежая (<i>Vaccinium oxycoccos</i>)	5	4	4	4	4	5	4,3
Лекарственно-техническое сырье (сухие растворимые экстракты)							
Экстракт зеленого чая (<i>Camellia sinensis</i>)	5	4	3	4	4	4	4,0
Экстракт тысячелистника (<i>Achillea millefolium</i>)	4	3	2	3	4	4	3,3
Экстракт душицы обыкновенной (<i>Origanum vulgare</i>)	4	3	4	4	4	4	3,8
Экстракт крапивы двудомной (<i>Urtica dioica</i>)	4	3	5	5	4	5	4,3
Экстракт подорожника (<i>Plantago major</i>)	3	3	5	4	4	4	3,8
Экстракт куркумы (<i>Curcuma</i>)	5	4	3	4	5	5	4,3
Экстракт мать-и-мачехи (<i>Tussilago</i>)	4	3	5	4	4	4	4,0
Экстракт плодов шиповника майского (<i>Rosa majalis</i>)	4	4	5	5	4	4	4,3

В таблице 35 приведен состав модельных образцов ФСН. В качестве основы использовали молочную творожную сыворотку, содержание которой варьировали в интервале 45–60 %. Содержание соков черной смородины (4,3–6,5 %) и клюквы (1–4 %) варьировали, ориентируясь на органолептические показатели. Эти ягодные соки имеют высокую кислотность, при этом черносмородиновый сок оказывает также вяжущий эффект. Незначительное количество вносимого фармакопейного экстракта куркумы (0,01 %) обусловлено его острым вкусом и способностью вызывать тригеминальные ощущения в полости рта. В качестве формирующих флейвор ингредиентов использовали сахарный песок, сукралозу и ароматизатор «Малина». Последний объединяет ягодные модальности, а также содержит лактоны, хорошо сочетающиеся с кисломолочной модальностью сывороточных напитков. Использование сукралозы в качестве подсластителя обусловлено ее безопасностью, сладостью и приближенным к сахару вкусом. Коэффициент сладости сукралозы равен 600 [13].

Таблица 35 – Состав модельных образцов сывороточных напитков 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	1,0	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).					

Физико-химические и органолептические показатели модельных образцов ФСН представлены в таблицах 36 и 37 соответственно.

Таблица 36 – Физико-химические показатели модельных образцов ФСН ($n = 4$)

Номер образца	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 37 – Органолептические показатели модельных образцов ФСН

Номер образца	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

Определение АОА выполняли с использованием ПСС «АК». Значения АОА рассчитывали на основании потенциометрических измерений с использованием программы ЭВМ (приложение А). Программа ЭВМ, разработанная с использованием Microsoft Visual Basic и Microsoft Excel, предназначена для автоматизированного расчета АОА с учетом используемой концентрации медиаторной системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, изменения электродного потенциала, температуры и разбавления пробы. В оценке органолептических показателей использовали описательную дегустационную пятибалльную шкалу (приложение Г). В разработанной шкале представлены описательные, балльные и качественные (от «отлично» до «неудовлетворительно неприемлемо») характеристики органолептических показателей. Данная шкала позволяет повысить согласованность работы дегустационной комиссии, способствует повышению объективности дегустационного анализа и внедрена в ООО Центр «Дегустатор» (приложение Д).

На основе анализа полученных результатов был выбран вариант напитка № 3, который обладает максимальной АОА и оптимальным органолептическим профилем. Данный напиток имеет гармоничный флейвор и сахарокислотный индекс 3,8. 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 рублей соответственно. Коэффициент применимости равен 4,83 балла (таблица 38), что соответствует заданным критериям по органолептическим показателям, АОА и стоимости.

Таблица 38 – Поле предпочтений для образца ФСН № 3

Критерий	Поле предпочтений, балл				
	5	4	3	2	1
Органолептическая оценка	5	4	3	2	1
АОА	5	4	3	2	1
Стоимость	5	4	3	2	1
Коэффициент применимости	4,83				

С использованием дескрипторно-профильного метода дегустационного анализа была сформирована панель дескрипторов (таблица 39) и построен сенсорный

профиль (рисунок 21) разработанного ФСН, которые могут использоваться в целях его идентификации.

Таблица 39 – Панель дескрипторов ФСН

Дескриптор	Интенсивность, балл	Дескриптор	Интенсивность, балл
Красный цвет	5,0	Аромат комплекса трав	1,3
Коричневый цвет	1,2	Гармоничность аромата	4,7
Прозрачность	1,1	Сладкий вкус	3,0
Плотность	1,2	Кислый вкус	3,2
Интенсивность аромата	3,4	Терпкий вкус	1,0
Аромат черной смородины	4,0	Длительность послевкусия	3,1
Аромат малины	4,2	Гармоничность вкуса	4,7

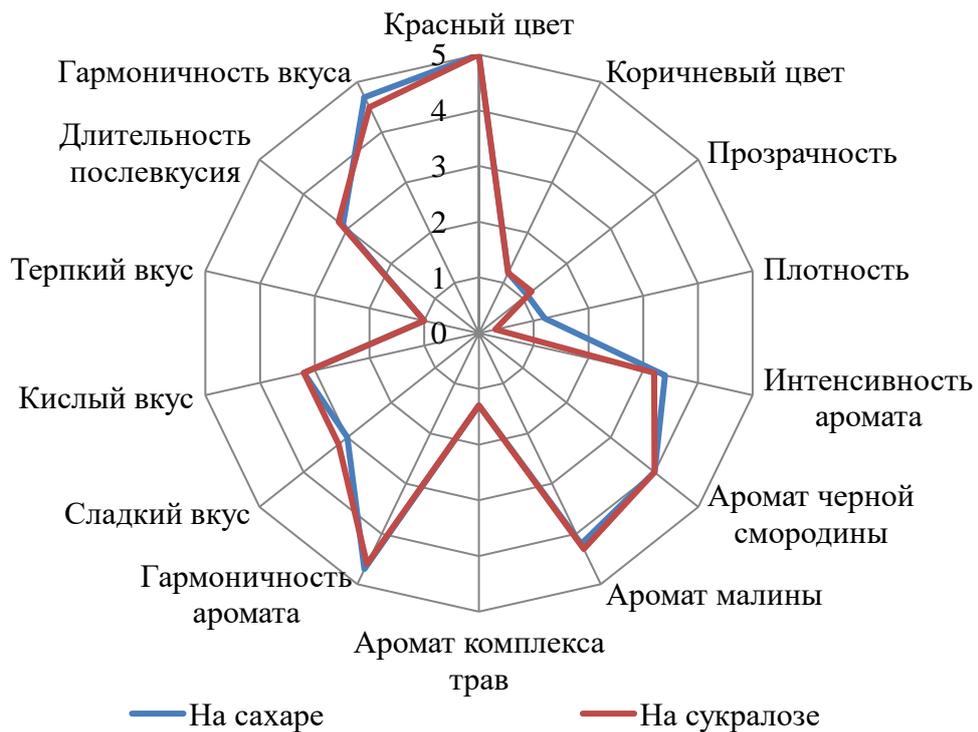


Рисунок 21 – Вкусоароматический профиль ФСН

Содержание витамина С в ФСН, разработанном как на сахаре, так и на сукралозе, составило 33,2 мг/100 см³, сумма флавоноидов (в пересчете на рутин) – 5,13 %. Данный напиток содержит 0,5 г белка, представленного как незаменимы-

ми аминокислотами (29,7 %, в том числе валин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, треонин и фенилаланин), так и заменимыми аминокислотами (71,3 %).

С целью установления срока годности и регламентируемых показателей качества сыровоточный напиток, приготовленный как на сахаре, так и на сукралозе, расфасовывали в ПЭТ-бутылки вместимостью 250 см³ и хранили в течение 36 сут при температуре (4 ± 2) °С и общей влажности воздуха не более 75 %.

Продолжительность испытаний соответствовала необходимому сроку годности 30 сут с дополнительным запасом 15 %. Динамика изменения АОА в процессе хранения ФСН, приготовленного как на сахаре, так и на сукралозе, представлена на рисунке 22. Определение АОА выполняли с использованием ПСС «АК».

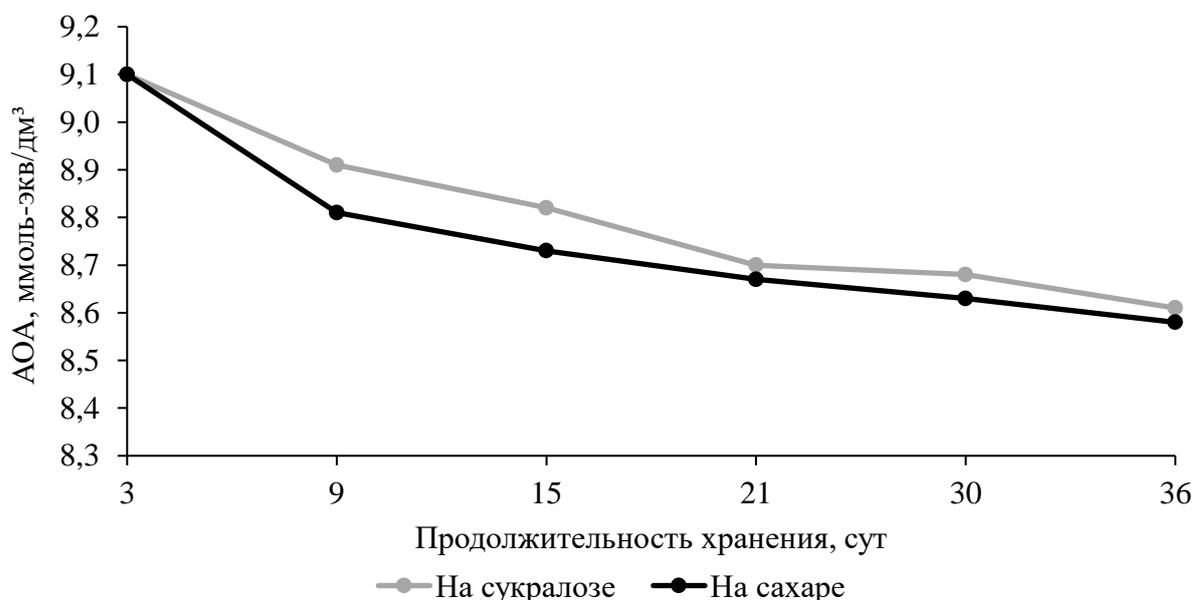


Рисунок 22 – Динамика изменения АОА в процессе хранения ФСН

По истечении 36 сут хранения микробиологические показатели сыровоточного напитка, приготовленного как на сахаре, так и на сукралозе, не превышали нормативных значений и соответствовали требованиям ТР ТС 033/2013 [57]. На основе результатов исследований в соответствии ТР ТС 033/2013 были установлены режим и срок хранения ФСН. 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 суток.

АОА разработанного сывороточного напитка составила 85,1 % от АОА 90 мг аскорбиновой кислоты ($(9,98 \pm 0,3)$ ммоль-экв/дм³). Содержание аскорбиновой кислоты по окончании срока хранения составило 25,5 % от РСНП согласно МР 2.3.1.0253-21 [56], что позволяет отнести разработанный напиток к функциональным.

Регламентируемые органолептические и физико-химические показатели разработанного ФСН приведены в таблице 40.

Таблица 40 – 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 – на сукралозе	$9,8 \pm 0,2$ $1,3 \pm 0,2$
Титруемая кислотность, см ³ 1 М NaOH / 100 см ³	$3,2 \pm 0,3$
Массовая доля аскорбиновой кислоты, мг/100 см ³	Не менее 20,0
АОА, ммоль-экв/дм ³	Не менее 8,5
Микробиологические показатели	Соответствуют требованиям ТР ТС 033/2013 (приложение 8, п. 1.3)

Технология производства разработанных сывороточных напитков предусматривает следующие этапы: разбавление и пастеризация молочной творожной сыворотки, кондиционирование воды, приготовление сахарного и пастеризованного купажного сиропов, розлив, укупорку, маркировку и охлаждение.

Разбавление и пастеризация молочной творожной сыворотки. Молочную творожную сыворотку принимают в соответствии с требованиями ГОСТ 33957-2016 [16]. Затем сыворотку разбавляют подготовленной водой в соотношении 1:1,

пастеризуют при 74–78 °С в течение 15–20 с и мгновенно охлаждают до 20–25 °С в условиях автоматического контроля температуры.

Кондиционирование воды проводят в четыре этапа. Умягчение водопроводной воды выполняют на ионообменных фильтрах с щелочностью не более 1 мг-экв/дм³ и жесткостью не более 0,05 мг-экв/дм³. Затем умягченную воду дезодорируют на угольном фильтре. Умягченную и дезодорированную воду последовательно пропускают через песочный и полипропиленовый фильтры с целью механической очистки. На заключительном этапе воду обеззараживают с помощью установки с ультрафиолетовой лампой.

Приготовление сахарного сиропа (для напитка на сахаре). Сахар-песок и подготовленную горячую (85–90 °С) воду загружают в сироповарочный котел и перемешивают до полного растворения. Полученный сахарный сироп фильтруют, пастеризуют при 85 °С и охлаждают.

Подготовка ингредиентов. Сухие растительные экстракты и экстракт куркумы растворяют в соответствии с рецептурой и фильтруют.

Приготовление купажа. Предварительно подготовленные молочную творожную сыворотку, пастеризованный сахарный сироп, стерильные концентрированные соки, растворы растительных экстрактов и экстракт куркумы загружают в купажный бак, перемешивают в течение 20 мин и затем подают на розлив. В случае приготовления напитка на сукралозе последнюю взвешивают на весах с точностью ± 2 г, растворяют в подготовленной воде при соотношении 1:5, фильтруют и добавляют непосредственно в купажный бак до перемешивания ингредиентов. В полученном купажном сиропе контролируют содержание сухих растворимых веществ, титруемую кислотность и АОА в соответствии требованиями нормативно-технической документации.

Розлив, укупорка, маркировка и охлаждение. Приготовленный купажный сироп разливают в полимерную тару с применением технологии дозации жидкого азота, укупоривают полиэтиленовыми крышками, маркируют и хранят в холодильной камере при температуре (4 ± 2) °С и относительной влажности воздуха

(70 ± 2) % в течение 30 сут. В качестве тары используют пластиковые бутылки вместимостью 250 см³ с этикеткой из термоусадочной пленки.

Разработанная технология производства сывороточного напитка является щадящей, так как все ингредиенты, содержащие БАВ, добавляются уже после пастеризации и не подвергаются термообработке. Розлив с жидким азотом обеспечивает инертзацию и сохранение жесткости упаковки.

На ФСН с заданной АОА разработан пакет нормативно-технической документации:

– технические условия ТУ 10.51.55-001-02069214-23 на напитки сывороточные «Vita Антиоксидант» (приложение Е);

– технологическая инструкция ТИ 10.51.55-001-02069214-23 по производству напитков сывороточных «Vita Антиоксидант» (приложение Ж);

Рецептуры напитков «Vita Антиоксидант», изготавливаемые с использованием сахара или сукралозы, апробированы в ООО Центр «Дегустатор» (приложение Д). Выпуск пробной партии ФСН осуществлен на базе ООО ПКФ «Экологический ресурс» (приложение Л).

Таким образом, применение комплексного подхода с использованием ингредиентов с высокой АОА, коэффициента применимости, дескрипторно-профильного метода дегустационного анализа и ПСС «АК» позволило разработать ФСН, АОА которого сопоставима с АОА свежесжатых соков. На примере ПСС «АК» показана возможность применения ПСС в моделировании функциональных пищевых продуктов с заданной АОА.

4.5.2 Моделирование функциональных сывороточных напитков геронтологической направленности

Целью данного этапа исследований было применение ПСС «АК» при моделировании состава сывороточных напитков усиленного флейвора геронтологической направленности и контроля АОА в процессе их хранения. Функциональные сывороточные напитки геронтологической направленности были разработаны совместно с Ю. И. Богомазовой [4]. Квалиметрическая оценка напитков была выполнена на основании расчета функции желательности Харрингтона [2].

При разработке рецептуры сывороточных напитков геронтологической направленности был проведен анализ пищевых ингредиентов с учетом их органолептической сопоставимости, функциональной направленности, растворимости и экономической эффективности. В состав сывороточных напитков были включены следующие основные ингредиенты: сыворотка молочная, облепиховый, морковный и клюквенный соки, экстракты зеленого чая и куркумы длинной, витаминный премикс 730/4. Подобранный состав напитков и используемый дрожжевой экстракт позволили усилить флейвор сывороточных напитков в 1,4 раза, что потребовалось в связи со снижением сенсорной чувствительности у лиц пожилого возраста [4]. Характеристика основных компонентов для приготовления сывороточных напитков представлена в таблице 41.

В качестве основы использовали молочную творожную сыворотку. Растительные экстракты куркумы длинной (*Curcuma longa*) и зеленого чая (*Camellia sinensis*) служили источниками куркумина [242] и эпигаллокатехин-3-галлата [180; 216], обладающих герозащитными свойствами. Содержание куркумина в фармакопейном экстракте куркумы определяли стандартным спектрофотометрическим методом [17].

Таблица 41 – Характеристика основных ингредиентов для приготовления ФСН геронтологической направленности

Ингредиент	Основной состав на 100 г	Фармакологические свойства
Сыворотка молочная	Белки – 0,76–0,8 г; жиры – 0,09–0,4 г; углеводы – 5,1 г; кальций – 47–103 мг; ЭЦ* – 24–27 ккал [120; 122]	Пребиотические, противовоспалительные, антимикробные, противораковые, иммуномодулирующие, кардио- и гастропротекторные [129]
Сок облепиховый	Белки – 0,7 г; жиры – 5,0 г; углеводы – 9,9 г; ПВ** – 6 г; ЭЦ – 75 ккал [122]	Антиоксидантные, противовоспалительные, иммуномодулирующие, антиатерогенные, противораковые, кардиопротекторные, противоязвенные [225]
Сок морковный	Белки – 0,9–0,95 г; жиры – 0,1–0,15 г; углеводы – 9,28–9,3 г; ПВ – 0,8 г; ЭЦ – 40–41 ккал [120; 122]	Антиоксидантные, антикатарактные, иммуномодулирующие, противораковые, кардиопротекторные. Содержит α - и β -каротины, которые являются прекурсорами противоксерофтальмического витамина А [215]
Сок клюквенный	Белки – 0 г; жиры – 0,34 г; углеводы – 7,26 г; ЭЦ – 32 ккал [120]	Антиоксидантные, противовоспалительные, антибактериальные, противовирусные, противогрибковые и противораковые [155]
Экстракт зеленого чая сухой	Белки – 15–20 %; дубильные вещества в пересчете на танин – 25 %; эпигаллокатехин-3-галлат – (8 295 \pm 3) мг [4]	Антиоксидантные, противораковые, антидиабетические, антибактериальные, противовирусные, иммуномодулирующие, нейро- и геропротекторные [180; 216; 240]
Экстракт куркумы	Куркумин – 1,8 %	Антиоксидантные, противовоспалительные, антиатерогенные, противораковые, антибактериальные, противовирусные, иммуномодулирующие, кардио-, нейро- и геропротекторные [123; 242]
Премикс витаминный 730/4	Витамины, мкг: С – 3060; РР – 660; D ₃ – 367; B ₅ – 249; E – 246; A – 166; B ₆ – 60; B ₂ – 57; B ₁ – 56,7; B ₉ – 20; H – 0,73; B ₁₂ – 0,12 [4]	Поливитаминовые
Примечание. – * ЭЦ – энергетическая ценность. ** ПВ – пищевые волокна		

С использованием указанных в таблице 41 ингредиентов были изготовлены модельные образцы сывороточных напитков: образец 1 (контрольный, без растительных экстрактов), образец 2 (с растительными экстрактами и содержанием куркумина 25 % от РСНП) и образец 3 (с растительными экстрактами и содержанием куркумина 50 % от РСНП).

В качестве критериев оптимизации состава напитков были выбраны следующие параметры: АОА (ммоль-экв/дм³), содержание витамина С (мг/100 см³ напитка) и кислотность (см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/дм³ на 100 см³ напитка). Частные функции желательности d_1 , d_2 и d_3 были определены с односторонними ограничениями $y_1 \leq 1,83$ ммоль-экв/дм³; $y_2 \leq 40,3$ мг/100 см³ и $y_3 \leq 0,6$ см³ 1 М NaOH/100 см³ соответственно. Полученные уравнения частных функций желательности имели следующий вид:

$$d_1 = \exp[-\exp(0,67 - 1,19 \cdot y_1)]; \quad (18)$$

$$d_2 = \exp[-\exp(13,19 - 0,36 \cdot y_2)]; \quad (19)$$

$$d_3 = \exp[-\exp(10,31 - 19,7 \cdot y_3)]. \quad (20)$$

Общую функцию желательности Харрингтона рассчитывали как среднее геометрическое желательностей отдельных параметров оптимизации. Полученные результаты представлены в таблице 42.

Таблица 42 – Значения экспериментальных параметров, частных и общих желательностей для модельных образцов ФСН

Номер образца	АОА, ммоль-экв/дм ³		Содержание витамина С, мг/100 г		Кислотность, см ³ 1 М NaOH / 100 см ³		<i>D</i>	Оценка [2]
	y_1	d_1	y_2	d_2	y_3	d_3		
1	0,18 ± 0,02	0,206	34,9 ± 1,1	0,154	0,5 ± 0,1	0,205	0,187	Очень плохо
2	1,32 ± 0,02	0,666	40,3 ± 0,9	0,765	0,5 ± 0,1	0,205	0,471	Удовлетворительно
3	1,83 ± 0,03	0,801	40,2 ± 0,9	0,758	0,6 ± 0,1	0,802	0,787	Хорошо

Напиток, приготовленный без добавления растительных экстрактов (образец 1), характеризуется наиболее плохим набором частных параметров оптимизации и наименьшим значением общей желательности. Образцы 2 и 3 дают прирост АОА в 7,3 и 10,2 раза соответственно по сравнению с контрольным образцом. Наибольшее значение общей желательности $D = 0,787$ было получено для образ-

ца 3 с долей куркумина 50 % от РСНП. Следовательно, образец 3 был выбран в качестве наиболее предпочтительного варианта для создания оптимальной рецептуры нового вида функционального безалкогольного напитка с выраженными геропротекторными свойствами.

Два варианта рецептуры ФСН геронтологической направленности представлены в таблице 43. Вариант напитка, приготовленный с использованием подсластителя аспартама, подходит для питания лиц, страдающих сахарным диабетом. В качестве формирующих флейвор напитка ингредиентов использовали дрожжевой экстракт и натуральный ароматизатор, соответствующий наименованию. Способность дрожжевого экстракта усиливать вкус напитка обусловлена содержанием в его составе глутаминовой кислоты [4].

Таблица 43 – Состав ФСН геронтологической направленности на 1000 дм³

Наименование сырья	Облепиха – морковь	Яблоко – чага – бадан
Сахар, кг	50,0	–
Аспартам, кг	–	0,27
Кислота янтарная, кг	0,1	0,1
Сыворотка молочная, дм ³	500	500
Экстракт зеленого чая сухой, кг	0,3	0,3
Экстракт куркумы жидкий, дм ³	0,25	0,25
Сок облепиховый, дм ³	100,0	–
Сок морковный, дм ³	100,0	–
Сок клюквенный, дм ³	20,0	20,0
Премикс витаминный, кг	0,25	0,25
Сухой экстракт бадана, кг	–	2,0
Сухой экстракт чаги, кг	–	5,0
Экстракт дрожжевой, кг	0,03	0,03
Ароматизатор, дм ³	-	0,3
Вода, дм ³	До 1000	До 1000

С целью установления срока годности и регламентируемых показателей качества сывороточные напитки расфасовывали в ПЭТ-бутылки вместимостью

250 см³ и хранили в течение 36 сут при температуре (4 ± 2) °С и общей влажности воздуха не более 75 %. Продолжительность испытаний соответствовала необходимому сроку годности 30 сут с дополнительным запасом 15 %. Динамика изменения содержания аскорбиновой кислоты и АОА в процессе хранения сывороточных напитков показана на рисунках 23 и 24 соответственно.

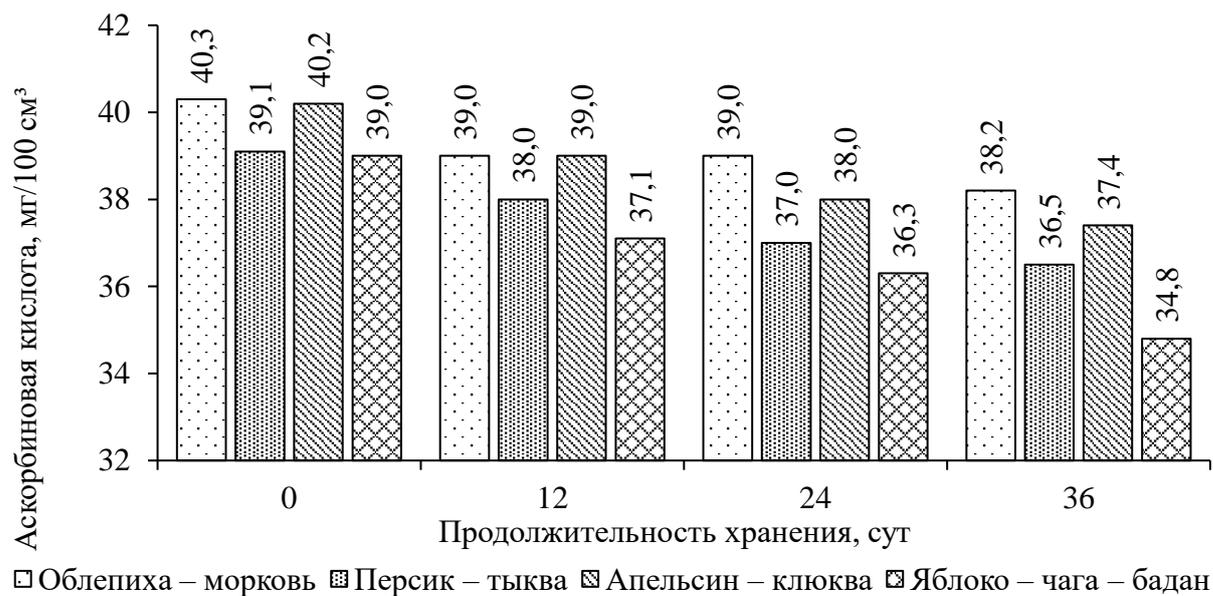


Рисунок 23 – Динамика изменения содержания аскорбиновой кислоты в процессе хранения ФСН геронтологической направленности

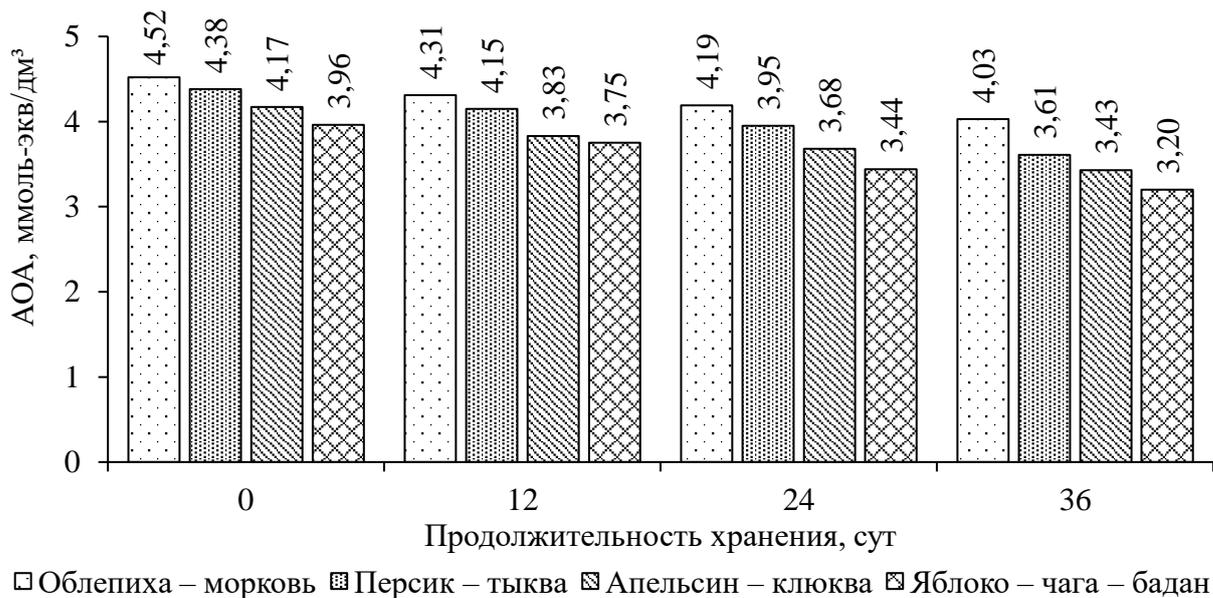


Рисунок 24 – Динамика изменения АОА в процессе хранения ФСН геронтологической направленности

АОА определяли с использованием ПСС «АК». По истечении 36 сут содержание аскорбиновой кислоты и АОА снизились на 5,2–10,8 % и 10,8–19,2 % соответственно, что свидетельствует о сохранении функциональной направленности сывороточных напитков. На основании выполненных исследований были предложены регламентируемые органолептические и физико-химические показатели сывороточных напитков геронтологической направленности (таблица 44).

Таблица 44 – Регламентируемые показатели качества ФСН геронтологической направленности

Показатель	Значение для напитка			
	Облепиха – морковь	Персик – тыква	Апельсин – клюква	Яблоко – чага – бадан
Внешний вид	Замутненный напиток, цвет ярко-оранжевый, однородный по всей массе			Замутненный напиток, цвет желтый, однородный по всей массе; допускается осадок, исчезающий после встряхивания
Аромат	Интенсивный с нотами облепихи, моркови и молочной сыворотки, гармоничный без посторонних тонов	Интенсивный с нотами персика, тыквы и молочной сыворотки, гармоничный без посторонних тонов	Интенсивный с нотами апельсина, клюквы и молочной сыворотки, гармоничный без посторонних тонов	Интенсивный с нотами яблока, растительных экстрактов и молочной сыворотки, гармоничный, без посторонних тонов
Вкус и послевкусие	Вкус насыщенный, сладко-кислый, гармоничный, с долгим приятным послевкусием кисломолочного характера и вносимых ингредиентов			
Массовая доля сухих растворимых веществ, %	4,8 ± 0,2	6,2 ± 0,2	6,4 ± 0,2	6,4 ± 0,2
Титруемая кислотность, см ³ 1 М NaOH/100 см ³	2,2 ± 0,3	2,30 ± 0,3	2,3 ± 0,3	2,3 ± 0,3
Массовая доля аскорбиновой кислоты, мг/100 см ³	Не менее 35,0			
АОА, ммоль-экв/дм ³	Не менее 4,0			
Микробиологические показатели	Соответствуют ТР ТС 033/2013 (приложение 8, п. 1.3)			

На ФСН геронтологической направленности разработан пакет нормативно-технической документации:

– технические условия ТУ 10.51.55-001-02069214-22 на напитки сывороточные «Vita Plus» (приложение И);

– технологическая инструкция ТИ 10.51.55-001-02069214-22 по производству напитков сывороточных «Vita Plus» (приложение К).

Таким образом, на примере ПСС «АК» и ФСН была показана возможность применения ПСС в разработке функциональных продуктов питания. Вследствие одноразового использования разработанные ПСС не требуют подготовки к выполнению измерений и, таким образом, могут быть использованы персоналом любой квалификации. Пищевые продукты с твердой текстурой могут быть проанализированы с применением ПСС без пробоподготовки (экстракции), что значительно снижает трудоемкость анализа. В перспективе разработанные ПСС могут быть интегрированы в портативный потенциометрический анализатор с целью внедрения на предприятиях пищевой промышленности.

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 анализа 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 щадящая 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 сокращений и условных обозначений

АК	– алюмооксидная керамика
АОА	– антиоксидантная активность
БАВ	– биологически активные вещества
ИКС	– инфракрасная спектроскопия
ИКФС	– инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье
ИЮПАК	– Международный союз теоретической и прикладной химии
мм рт. ст.	– миллиметр ртутного столба
МУНТ	– многослойные углеродные нанотрубки
Па	– паскаль
ПСС	– потенциометрическая сенсорная система
ПСС «АК»	– потенциометрическая сенсорная система на основе алюмооксидной керамики
ПСС «ПЭТ»	– потенциометрическая сенсорная система на основе полиэтилентерефталата
ПСС «СТ»	– потенциометрическая сенсорная система на основе стеклотекстолита
ПЭТ	– полиэтилентерефталат
РСНП	– рекомендуемая суточная норма потребления
СТ	– стеклотекстолит
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
ФСН	– функциональный сывороточный напиток
<i>a</i>	– теоретический уровень значимости
AuНЧ	– наночастицы золота
<i>C</i>	– концентрация
<i>D</i>	– обобщенная функция желательности Харрингтона
<i>d_i</i>	– частная функция желательности Харрингтона

E	– потенциал
F	– критерий Фишера
f	– число степеней свободы
n	– количество повторных измерений
p	– экспериментальный уровень значимости
pH	– водородный показатель
q	– разбавление пробы
r	– коэффициент линейной корреляции Пирсона
R^2	– коэффициент линейной аппроксимации
R_{AK}	– коэффициент извлечения аскорбиновой кислоты
S_r	– относительное стандартное отклонение
t	– критерий Стьюдента
ΔE	– изменение потенциала
$\Delta E/\Delta t$	– дрейф потенциала
τ	– время стабилизации потенциала

Список литературы

1. Абдусаламова, Б. Ф. Влияние средств гигиены полости рта, содержащих Мексидол, на состояние тканей пародонта / Б. Ф. Абдусаламова, Н. К. Праздникова, Л. И. Лаптева // Dental forum. – 2012. – № 4. – С. 61–63.

2. Ахназарова, С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 1985. – 327 с.

3. Бейсенбаев, А. Ю. Разработать технологию приготовления сыворотки функционального назначения / А. Ю. Бейсенбаев, А. У. Шингисов, Г. Д. Шамбулова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 7-1. – С. 11–18.

4. Богомазова, Ю. И. Формирование потребительских свойств сывороточных напитков геронтологической направленности : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.15 / Богомазова Юлия Ивановна. – Екатеринбург, 2019. – 167 с.

5. Бондакова, М. В. Получение и использование экстракта красящих веществ винограда в косметических продуктах / М. В. Бондакова, С. Н. Бутова, С. Ю. Солдатова // Вестник Нижневартковского государственного университета. – 2015. – № 1. – С. 56–62.

6. Брайнина, Х. З. Определение оксидантной активности хлорированной воды методом хроноамперометрии / Х. З. Брайнина, А. В. Тарасов, М. Я. Ходос. – DOI 10.7868/S0044450217080084 // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72, № 8. – С. 765–770.

7. Брыкалов, А. В. Исследование антиоксидантной активности напитков на основе молочной сыворотки / А. В. Брыкалов, Н. Ю. Пилипенко // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2012. – № 84. – С. 15–22.

8. Брюхачев, Е. Н. Разработка технологии производства функционального напитка на основе молочной сыворотки / Е. Н. Брюхачев, А. В. Заушинцена,

Н. В. Фотина, А. В. Скоморохов. – DOI 10.36718/1819-4036-2020-8-144-152 // Вестник КрасГАУ. – 2020. – № 8 (161). – С. 144–152.

9. Будников, Г. К. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине / Г. К. Будников, Г. А. Евтюгин, В. Н. Майстренко. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 416 с.

10. Бычкова, В. А. Использование микрофлоры мёда в производстве функционального сывороточного напитка с лечебными травами / В. А. Бычкова, О. С. Уткина // Вестник Ижевской государственной сельскохозяйственной академии. – 2018. – № 3 (56). – С. 20–30.

11. Вопросы спиртометрии в фармацевтической технологии / сост. Ю. В. Шикова, В. А. Лиходед, А. В. Браженко [и др.]. – Уфа : БГМУ Минздрава России, 2014. – 73 с.

12. Гигиенические требования по применению пищевых добавок : санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.3.2.1293–03. – Москва : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 416 с.

13. Гилина, А. А. Получение и применение микрокапсул сукралозы в молочной промышленности / А. А. Гилина, Н. В. Заворохина, А. В. Арисов. – DOI 10.31515/1019-8946-2022-10-58-60 // Молочная промышленность. – 2022. – № 10. – С. 58–60.

14. ГОСТ 23327–98. Молоко и молочные продукты. Метод измерения массовой доли общего азота по Кьельдалю и определение массовой доли белка : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.2000. – Москва : Стандартинформ, 2009. – 11 с.

15. ГОСТ 24556–89. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения витамина С : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.1990. – Москва : Издательство стандартов, 2003. – 11 с.

16. ГОСТ 33957–2016. Сыворожка молочная и напитки на ее основе. Правила приемки, отбор проб и методы контроля : межгосударственный стандарт : дата введения 01.09.2017. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 19 с.

17. ГОСТ 34146–2017. Добавки пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли основного красящего вещества пищевого красителя куркумин E100 : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.2019. – Москва : Стандартиформ, 2018. – 11 с.

18. ГОСТ 5867–90. Молоко и молочные продукты. Методы определения жира : межгосударственный стандарт : дата введения 01.07.1991. – Москва : Стандартиформ, 2009. – 13 с.

19. ГОСТ ISO 11037–2013. Органолептический анализ. Руководство по оценке цвета пищевых продуктов : межгосударственный стандарт : дата введения 01.07.2015. – Москва : Стандартиформ, 2014. – 20 с.

20. ГОСТ ISO 13299–2015. Органолептический анализ. Методология. Общее руководство по составлению органолептического профиля : межгосударственный стандарт : дата введения 01.07.2017. – Москва : Стандартиформ, 2016. – 28 с.

21. ГОСТ ISO 3972–2014. Органолептический анализ. Методология. Метод исследования вкусовой чувствительности : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.2016. – Москва : Стандартиформ, 2015. – 11 с.

22. ГОСТ ISO 5492–2014. Органолептический анализ. Словарь : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.2016. – Москва : Стандартиформ, 2015. – 54 с.

23. ГОСТ ISO 5496–2014. Органолептический анализ. Методология. Обучение испытателей обнаружению и распознаванию запахов : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.2016. – Москва : Стандартиформ, 2015. – 20 с.

24. ГОСТ ISO 8589–2014. Органолептический анализ. Общее руководство по проектированию лабораторных помещений : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.2016. – Москва : Стандартиформ, 2015. – 19 с.

25. ГОСТ Р 52349–2005. Продукты пищевые. Продукты пищевые функциональные. Термины и определения : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 31.05.2005. – Москва : Стандартиформ, 2008. – 17 с.

26. ГОСТ Р 53701–2021. Руководство по применению ГОСТ ISO/IEC 17025 в лабораториях, применяющих органолептический анализ : национальный стан-

дарт Российской Федерации : дата введения 02.03.2021. – Москва : Стандартинформ, 2021. – 16 с.

27. ГОСТ Р 54059–2010. Продукты пищевые функциональные. Ингредиенты пищевые функциональные. Классификация и общие требования : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 30.11.2010. – Москва : Стандартинформ, 2011. – 11 с.

28. ГОСТ Р 55488–2013. Прополис. Метод определения полифенолов : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 28.06.2013. – Москва : Стандартинформ, 2014. – 9 с.

29. ГОСТ Р 55517–2013. Добавки пищевые. Антиокислители пищевых продуктов. Термины и определения : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 28.08.2013. – Москва : Стандартинформ, 2018. – 11 с.

30. ГОСТ Р 56543–2015. Напитки функциональные. Общие технические условия : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 10.08.2015. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 11 с.

31. ГОСТ Р ИСО 14502-1–2010. Чай. Метод определения общего содержания полифенолов : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 30.11.2010. – Москва : Стандартинформ, 2012. – 15 с.

32. ГОСТ Р ИСО 22935-2–2011. Молоко и молочные продукты. Органолептический анализ. Часть 2. Рекомендуемые методы органолептической оценки : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 06.07.2011. – Москва : Стандартинформ, 2012. – 20 с.

33. Гудков, С. В. Биоантиоксиданты (часть 1) / С. В. Гудков, В. И. Брусков, А. В. Куликов [и др.] // Альманах клинической медицины. – 2014. – № 31. – С. 61–65.

34. Гудков, С. В. Биоантиоксиданты (часть 2) / С. В. Гудков, В. И. Брусков, А. В. Куликов [и др.] // Альманах клинической медицины. – 2014. – № 31. – С. 65–69.

35. Гузев, К. С. Исследование некоторых фармакокинетических показателей лекарственного средства Радевит® актив / К. С. Гузев, С. А. Жучков, В. Г. Никитин

// Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. – 2010. – № 22-2 (93). – С. 23–28.

36. Гуляева, О. А. Разработка функционального напитка на сывороточной основе с добавлением клюквы и брусники для детского питания / О. А. Гуляева. – DOI 10.21323/2618-9771-2021-4-3S-57-60 // Пищевые системы. – 2021. – Т. 4, № 3S. – С. 57–60.

37. Гусева, М. Р. Клиническое обоснование эффективности применения антиоксидантного отечественного препарата «Гистохром» / М. Р. Гусева, М. Б. Беспанева // Вестник офтальмологии. – 2010. – Т. 126, № 3. – С. 37–40.

38. Данильчук, Т. Н. Напитки на основе молочной сыворотки и сублиматов проростков растений / Т. Н. Данильчук, Ю. Г. Ефремова, И. В. Корыстина. – DOI 10.36107/srfr.2020.305 // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2020. – № 3. – С. 69–81.

39. Евдокимова, О. В. Методика проектирования рецептур инновационных продуктов с использованием обобщённой функции желательности Харрингтона / О. В. Евдокимова, В. В. Марков, О. Л. Курнакова // Ползуновский вестник. – 2015. – № 2. – С. 74–78.

40. Еделев, Д. А. Сывороточный напиток для спортивного питания / Д. А. Еделев, А. Ф. Доронин, О. Е. Бакуменко // Пищевая промышленность. – 2011. – № 3. – С. 46–48.

41. Заворохина, Н. В. Разработка и применение методологии моделирования безалкогольных напитков с учетом сенсорных предпочтений потребителей : дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.15 / Заворохина Наталия Валерьевна. – Кемерово, 2014. – 352 с.

42. Заворохина, Н. В. Современные подходы к моделированию рецептур и технологии национальных русских напитков / Н. В. Заворохина, М. П. Соловьева // Индустрия питания. – 2017. – № 2 (3). – С. 25–37.

43. Зиятдинова, Г. К. Гальваностатическая кулонометрия в анализе природных полифенолов и ее применение в фармации / Г. К. Зиятдинова, А. М. Низамов

ва, Г. К. Будников // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, № 11. – С. 1202–1206.

44. Зиятдинова, Г. К. Реакции антиоксидантов коньяка с электрогенерированными окислителями / Г. К. Зиятдинова, И. Р. Салихова, Г. К. Будников // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. – 2013. – Т. 155, № 1. – С. 78–86.

45. Иванова, А. В. Исследование антиоксидантной активности и суммарного содержания полифенолов лекарственного растительного сырья / А. В. Иванова, Е. Л. Герасимова, Е. Р. Газизуллина [и др.]. – DOI 10.7868/S0044450217040053 // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72, № 4. – С. 363–368.

46. Иванова, А. В. Потенциометрия в исследовании антиоксидантных и антирадикальных свойств веществ : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.02 / Иванова Алла Владимировна. – Екатеринбург, 2019. – 350 с.

47. Колотий, Т. Б. Напитки на основе молочной сыворотки с использованием сиропов из фруктов дикорастущих растений / Т. Б. Колотий, З. С. Коваленко. – DOI 10.47370/2072-0920-2021-17-2-33-39 // Новые технологии. – 2021. – Т. 17, № 2. – С. 33–39.

48. Корнякова, В. В. Использование биологически активных добавок с антиоксидантными свойствами при физическом утомлении и для повышения работоспособности в спорте / В. В. Корнякова, В. А. Бадтиева, М. Ю. Баландин. – DOI 10.24411/0042-8833-2020-10032 // Вопросы питания. – 2020. – Т. 89, № 3. – С. 86–96.

49. Красникова, Л. В. Биотехнология функциональных напитков на основе молочной сыворотки и пивного суслу / Л. В. Красникова, А. М. Мехтиев, В. Н. Бочков // Вестник Международной академии холода. – 2009. – № 3. – С. 44–46.

50. Куташов, В. А. Исследование эффективности и безопасности применения Мексидола и Мексидола Форте 250 у больных с хронической ишемией мозга / В. А. Куташов, О. В. Ульянова. – DOI 10.17116/jnevro201911912289 // Журнал неврологии и психиатрии им. С. С. Корсакова. – 2019. – Т. 119, № 12-2. – С. 89–92.

51. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – 3-е изд., испр. – Москва : Химия, 2000. – 480 с. – ISBN 5-7245-1163-0.

52. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – 6-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1989. – 448 с. – ISBN 5-7245-0000-0.

53. Мазо, В. К. Обогащенные и функциональные пищевые продукты: сходство и различия / В. К. Мазо, В. М. Коденцова, О. А. Вржесинская, И. С. Зилова // Вопросы питания. – 2012. – Т. 81, № 1. – С. 63–68.

54. Макарова, Н. В. Исследование химического состава и антиоксидантных свойств функциональных пищевых продуктов из торговой сети / Н. В. Макарова, Д. Ф. Валиулина, А. С. Данчева // Вестник Камчатского государственного технического университета. – 2018. – № 44. – С. 38–49.

55. Нагорная, Н. В. Оксидативный стресс: Влияние на организм человека, методы оценки / Н. В. Нагорная, Н. А. Четверик // Здоровье ребенка. – 2010. – № 2 (23). – С. 140–145.

56. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации : методические рекомендации МР 2.3.1.0253–21. – Москва : Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2021. – 72 с.

57. О безопасности молока и молочной продукции : технический регламент Таможенного союза ТР ТС 033/2013 : принят решением Совета Евразийской экономической комиссии от 9 октября 2013 г. № 67.

58. Окислительный стресс: патологические состояния и заболевания / Е. Б. Меньшикова, Н. К. Зенков, В. З. Ланкин [и др.] – Новосибирск : АРТА, 2008. – 284 с. – ISBN 5-902700-15-9.

59. Организация эффективной переработки сыворотки // Переработка молока. – 2011. – № 8 (142). – С. 16–17.

60. Паладий, И. В. Молочная сыворотка: обзор работ. Часть 1. Классификация, состав, свойства, производные, применение / И. В. Паладий, Е. Г. Врабие,

К. Г. Спринчан, М. К. Болога. – DOI 10.5281/zenodo.4456698 // Электронная обработка материалов. – 2021. – Т. 57, № 1. – С. 52–69.

61. Паладий, И. В. Молочная сыворотка: обзор работ. Часть 2. Процессы и методы обработки / И. В. Паладий, Е. Г. Врабие, К. Г. Спринчан, М. К. Болога. – DOI 10.52577/eom.2021.57.3.83 // Электронная обработка материалов. – 2021. – Т. 57, № 3. – С. 83–101.

62. Патент № 2235998 Российская Федерация, МПК G01N 27/60, G01N 27/416. Способ определения оксидантной/антиоксидантной активности растворов : № 2002130523/28 : заявл. 14.11.2002 : опубл. 10.09.2004 / Х. З. Брайнина, А. В. Иванова.

63. Программа фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021–2030 гг.) : утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 31 декабря 2020 г. № 3684-р.

64. Рекомендуемые уровни потребления пищевых и биологически активных веществ : методические рекомендации МР 2.3.1.1915–04. – Москва : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 48 с.

65. Справочник химика : в 7 т. / гл. ред. Б. П. Никольский. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1965. – Т. 3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. – 1008 с.

66. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов / под ред. О. М. Петрухина ; пер. с англ. Н. В. Колычевой, А. Р. Тимербаева. – Москва : Мир, 1986. – 231 с.

67. Стратегия действий в интересах граждан старшего поколения в Российской Федерации до 2025 г. : утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 5 февраля 2016 г. № 164-р.

68. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств : технический регламент Таможенного союза ТР ТС 029/2012 : принят решением Совета Евразийской экономической комиссии от 20 июля 2012 г. № 58.

69. Трегубова, И. А. Антиоксиданты: современное состояние и перспективы / И. А. Трегубова, В. А. Косолапов, А. А. Спасов // Успехи физиологических наук. – 2012. – Т. 43, № 1. – С. 75–94.

70. Храмцов, А. Г. Безотходная технология в молочной промышленности / А. Г. Храмцов, П. Г. Нестеренко ; под ред. А. Г. Храмцова. – Москва : Агропромиздат, 1989. – 279 с. – ISBN 5-10-000211-5.

71. Храмцов, А. Г. Напитки нового поколения из молочной сыворотки / А. Г. Храмцов, М. А. Жилина, П. Г. Нестеренко [и др.] // Молочная промышленность. – 2006. – № 6. – С. 87.

72. Черевач, Е. И. Разработка технологии функциональных напитков на молочной сыворотке с растительными экстрактами / Е. И. Черевач, Л. А. Теньковская // Техника и технология пищевых производств. – 2015. – № 4 (39). – С. 99–105.

73. Численность населения Российской Федерации / Федеральная служба государственной статистики. – URL: <https://rosstat.gov.ru/folder/13877> (дата обращения: 20.06.2023).

74. Чугунова, О. В. Влияние терруара на антиоксидантную активность виноградных вин / О. В. Чугунова, А. В. Арисов, В. М. Тиунов, А. В. Вяткин. – DOI 10.29141/2500-1922-2022-7-3-9 // Индустрия питания. – 2022. – Т. 7, № 3. – С. 83–94.

75. Чугунова, О. В. Исследование антиоксидантной активности и ее изменения при хранении плодово-ягодного сырья Свердловской области / О. В. Чугунова, Н. В. Заворохина, А. В. Вяткин. – DOI 10.32417/article_5dcd861e8e0053.57240026 // Аграрный вестник Урала. – 2019. – № 11 (190). – С. 59–65.

76. Чугунова, О. В. Исследование антиоксидантных показателей плодов вишни сортов, районированных в Свердловской области / О. В. Чугунова, А. В. Арисов, В. М. Тиунов, А. В. Вяткин. – DOI 10.14258/jcprm.20220310890 // Химия растительного сырья. – 2022. – № 3. – С. 177–185.

77. Шавыркина, Н. А. Характеристика ферментированных напитков на основе молочной сыворотки и фруктового сока / Н. А. Шавыркина, М. В. Обрезкова, М. Н. Школьникова // Вестник КрасГАУ. – 2018. – № 2 (137). – С. 112–117.

78. Шарафутдинова, Е. Н. Потенциометрический метод определения антиоксидантной активности: оценка основных метрологических характеристик / Е. Н. Шарафутдинова, О. В. Инжеватова, Н. В. Тоболкина [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74, № 6. – С. 9–14.

79. Школьникова, М. Н. Напиток из творожной сыворотки с соком черной смородины / М. Н. Школьникова, В. А. Лазарев, Т. А. Шестакова // Молочная промышленность. – 2021. – № 8. – С. 54–55.

80. Электроаналитические методы: теория и практика / ред. Ф. Шольц ; пер. с англ. под ред. В. Н. Майстренко. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 326 с. – ISBN 978-5-94774-257-2.

81. Ageing and health / World Health Organization. – URL: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ageing-and-health> (дата обращения: 20.06.2023).

82. Apak, R. Antioxidant activity/capacity measurement. 1. Classification, physicochemical principles, mechanisms, and electron transfer (ET)-based assays / R. Apak, M. Özyürek, K. Güçlü, E. Çapanoğlu. – DOI 10.1021/acs.jafc.5b04739 // Journal of agricultural and food chemistry. – 2016. – Vol. 64, iss. 5. – P. 997–1027.

83. Apak, R. Antioxidant activity/capacity measurement. 2. Hydrogen atom transfer (HAT)-based, mixed-mode (electron transfer (ET)/HAT), and lipid peroxidation assays / R. Apak, M. Özyürek, K. Güçlü, E. Çapanoğlu. – DOI 10.1021/acs.jafc.5b04743 // Journal of agricultural and food chemistry. – 2016. – Vol. 64, iss. 5. – P. 1028–1045.

84. Apak, R. Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity (IUPAC Technical Report) / R. Apak, S. Gorinstein, V. Böhm [et al.]. – DOI 10.1351/PAC-REP-12-07-15 // Pure and applied chemistry. – 2013. – Vol. 85, iss. 5. – P. 957–998.

85. Araújo, C. S. Effect of solvent, method, time and temperature of extraction on the recovery of phenolic compounds and antioxidants from spent coffee grounds / C. S. Araújo, W. C. Vimercati, L. L. Macedo, C. J. Pimenta. – DOI 10.1515/ijfe-2021-0292 // International journal of food engineering. – 2022. – Vol. 18, iss. 4. – P. 325–336.

86. Aseervatham, G. S. B. Environmental factors and unhealthy lifestyle influence oxidative stress in humans – an overview / G. S. B. Aseervatham, T. Sivasudha, R. Jeyadevi, D. Arul Ananth. – DOI 10.1007/s11356-013-1748-0 // Environmental science and pollution research. – 2013. – Vol. 20, iss. 7. – P. 4356–4369.

87. Balaban, R. S. Mitochondria, oxidants, and aging / R. S. Balaban, S. Nemoto, T. Finkel. – DOI 10.1016/j.cell.2005.02.001 // Cell. – 2005. – Vol. 120, iss. 4. – P. 483–495.

88. Bartosz, G. Non-enzymatic antioxidant capacity assays: limitations of use in biomedicine / G. Bartosz. – DOI 10.3109/10715761003758114 // Free radical research. – 2010. – Vol. 44, iss. 7. – P. 711–720.

89. Bastola, K. P. Evaluation of standards and interfering compounds in the determination of phenolics by Folin–Ciocalteu assay method for effective bioprocessing of biomass / K. P. Bastola, Y. N. Guragain, V. Bhadriraju, P. V. Vadlani. – DOI 10.4236/ajac.2017.86032 // American journal of analytical chemistry. – 2017. – Vol. 8, iss. 6. – P. 416–431.

90. Bastos, E. L. Evaluation of antiradical capacity by H₂O₂–hemin-induced luminol chemiluminescence / E. L. Bastos, P. Romoff, C. R. Eckert, W. J. Baader. – DOI 10.1021/jf0345189 // Journal of agricultural and food chemistry. – 2003. – Vol. 51, iss. 25. – P. 7481–7488.

91. Berker, K. I. Modified Folin–Ciocalteu antioxidant capacity assay for measuring lipophilic antioxidants / K. I. Berker, F. A. Ozdemir Olgun, D. Ozyurt [et al.]. – DOI 10.1021/jf400249k // Journal of agricultural and food chemistry. – 2013. – Vol. 61, iss. 20. – P. 4783–4791.

92. Bhullar, K. S. Lifespan and healthspan extension by resveratrol / K. S. Bhullar, B. P. Hubbard. – DOI 10.1016/j.bbadis.2015.01.012 // Biochimica et biophysica acta (BBA) – Molecular basis of disease. – 2015. – Vol. 1852, iss. 6. – P. 1209–1218.

93. BQC Redox Technologies. – URL: <https://bioquochem.com/> (дата обращения: 20.06.2023).

94. Brainina, Kh. Antioxidants: terminology, methods, and future considerations / Kh. Brainina, N. Stozhko, M. Vidrevich. – DOI 10.3390/antiox8080297 // Antioxidants. – 2019. – Vol. 8, iss. 8. – Art. 297.

95. Brainina, Kh. Potentiometric method of plant microsuspensions antioxidant activity determination / Kh. Brainina, N. Stozhko, M. Bukharinova [et al.]. – DOI 10.1016/j.foodchem.2018.11.098 // Food chemistry. – 2019. – Vol. 278. – P. 653–658.

96. Brainina, Kh. Z. Platinum electrode regeneration and quality control method for chronopotentiometric and chronoamperometric determination of antioxidant activity of biological fluids / Kh. Z. Brainina, A. V. Tarasov, Ya. E. Kazakov, M. B. Vidrevich. – DOI 10.1016/j.jelechem.2017.11.065 // Journal of electroanalytical chemistry. – 2018. – Vol. 808. – P. 14–20.

97. Brainina, Kh. Z. Potentiometry as a method of antioxidant activity investigation / Kh. Z. Brainina, A. V. Ivanova, E. N. Sharafutdinova [et al.]. – DOI 10.1016/j.talanta.2006.03.018 // Talanta. – 2007. – Vol. 71, iss. 1. – P. 13–18.

98. Brewer, P. J. An improved approach for fabricating Ag/AgCl reference electrodes / P. J. Brewer, R. J. Leese, R. J. C. Brown. – DOI 10.1016/j.electacta.2012.03.164 // Electrochimica acta. – 2012. – Vol. 71. – P. 252–257.

99. Buettner, G. R. The pecking order of free radicals and antioxidants: lipid peroxidation, α -tocopherol, and ascorbate / G. R. Buettner. – DOI 10.1006/abbi.1993.1074 // Archives of biochemistry and biophysics. – 1993. – Vol. 300, iss. 2. – P. 535–543.

100. Burns, D. T. Use of the term ‘recovery’ and ‘apparent recovery’ in analytical procedures (IUPAC Recommendations 2002) / D. T. Burns, K. Danzer, A. Townshend. – DOI 10.1351/pac200274112201 // Pure and applied chemistry. – 2002. – Vol. 74, iss. 11. – P. 2201–2205.

101. Cao, G. Oxygen-radical absorbance capacity assay for antioxidants / G. Cao, H. M. Alessio, R. G. Cutler. – DOI 10.1016/0891-5849(93)90027-R // Free radical biology and medicine. – 1993. – Vol. 14, iss. 3. – P. 303–311.

102. Carlsen, M. H. The total antioxidant content of more than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used worldwide / M. H. Carlsen, B. L. Halvorsen,

K. Holte [et al.]. – DOI 10.1186/1475-2891-9-3 // Nutrition journal. – 2010. – Vol. 9. – Art. 3.

103. Carotenoids : handbook / ed. by G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander. – Basel : Birkhäuser Verlag, 2004. – 647 p. – ISBN 978-3-7643-6180-8.

104. Casagrande, M. Influence of time, temperature and solvent on the extraction of bioactive compounds of *Baccharis dracunculifolia*: *in vitro* antioxidant activity, antimicrobial potential, and phenolic compound quantification / M. Casagrande, J. Zanela, A. W. Júnior [et al.]. – DOI 10.1016/j.indcrop.2018.08.088 // Industrial crops and products. – 2018. – Vol. 125. – P. 207–219.

105. Catelani, T. A. A non-invasive real-time methodology for the quantification of antioxidant properties in coffee during the roasting process based on near-infrared spectroscopy / T. A. Catelani, R. N. M. J. Páscoa, J. R. Santos [et al.]. – DOI 10.1007/s11947-016-1843-6 // Food and bioprocess technology. – 2017. – Vol. 10. – P. 630–638.

106. Çekiç, S. D. Modified cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC) assay for measuring the antioxidant capacities of thiol-containing proteins in admixture with polyphenols / S. D. Çekiç, K. S. Başkan, E. Tütem, R. Apak. – DOI 10.1016/j.talanta.2009.03.061 // Talanta. – 2009. – Vol. 79, iss. 2. – P. 344–351.

107. Cerretani, L. Rapid FTIR determination of water, phenolics and antioxidant activity of olive oil / L. Cerretani, A. Giuliani, R. M. Maggio [et al.]. – DOI 10.1002/ejlt.201000356 // European journal of lipid science and technology. – 2010. – Vol. 112, iss. 10. – P. 1150–1157.

108. Che Sulaiman, I. S. Effects of temperature, time, and solvent ratio on the extraction of phenolic compounds and the anti-radical activity of *Clinacanthus nutans* Lindau leaves by response surface methodology / I. S. Che Sulaiman, M. Basri, H. R. Fard Masoumi [et al.]. – DOI 10.1186/s13065-017-0285-1 // Chemistry central journal. – 2017. – Vol. 11. – Art. 54.

109. Chen, Q. Comparisons of different regressions tools in measurement of antioxidant activity in green tea using near infrared spectroscopy / Q. Chen, Z. Guo,

J. Zhao, Q. Ouyang. – DOI 10.1016/j.jpba.2011.10.020 // Journal of pharmaceutical and biomedical analysis. – 2012. – Vol. 60. – P. 92–97.

110. Chiolerio, A. Electrical properties of CNT-based polymeric matrix nanocomposites / A. Chiolerio, M. Castellino, P. Jagdale [et al.]. – DOI 10.5772/18900 // Carbon nanotubes: polymer nanocomposites / ed. by S. Yellampalli. – London : IntechOpen, 2011. – P. 215–230.

111. Cianciosi, D. The reciprocal interaction between polyphenols and other dietary compounds: impact on bioavailability, antioxidant capacity and other physico-chemical and nutritional parameters / D. Cianciosi, T. Y. Forbes-Hernández, L. Regolo [et al.]. – DOI 10.1016/j.foodchem.2021.131904 // Food chemistry. – 2022. – Vol. 375. – Art. 131904.

112. De Lima Cherubim, D. J. Polyphenols as natural antioxidants in cosmetics applications / D. J. De Lima Cherubim, C. V. Buzanello-Martins, L. Oliveira De Fariña, R. A. Da Silva de Lucca. – DOI 10.1111/jocd.13093 // Journal of cosmetic dermatology. – 2020. – Vol. 19, iss. 1. – P. 33–37.

113. Di Meo, S. Role of ROS and RNS sources in physiological and pathological conditions / S. Di Meo, T. T. Reed, P. Venditti, V. M. Victor. – DOI 10.1155/2016/1245049 // Oxidative medicine and cellular longevity. – 2016. – Vol. 2016. – Art. 1245049.

114. Duan, X. Rapid discrimination of geographical origin and evaluation of antioxidant activity of *Salvia miltiorrhiza* var. *alba* by Fourier transform near infrared spectroscopy / X. Duan, D. Zhang, L. Nie, H. Zang. – DOI 10.1016/j.saa.2013.12.003 // Spectrochimica acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy – 2014. – Vol. 122. – P. 751–757.

115. Dutra, E. R. A preliminary study on the feasibility of using the composition of coffee roasting exhaust gas for the determination of the degree of roast / E. R. Dutra, L. S. Oliveira, A. S. Franca [et al.]. – DOI 10.1016/S0260-8774(00)00116-3 // Journal of food engineering. – 2001. – Vol. 47, iss. 3. – P. 241–246.

116. Dybko, A. Miniaturized back-side contact transducer for potentiometric sensors / A. Dybko, J. Zachara, J. Golimowski, W. Wróblewski. – DOI 10.1016/S0003-2670(03)00397-0 // *Analytica chimica acta*. – 2003. – Vol. 485, iss. 1. – P. 103–109.

117. Esquivel, P. Functional properties of coffee and coffee by-products / P. Esquivel, V. M. Jiménez. – DOI 10.1016/j.foodres.2011.05.028 // *Food research international*. – 2012. – Vol. 46, iss. 2. – P. 488–495.

118. Everette, J. D. Thorough study of reactivity of various compound classes toward the Folin–Ciocalteu reagent / J. D. Everette, Q. M. Bryant, A. M. Green [et al.]. – DOI 10.1021/jf1005935 // *Journal of agricultural and food chemistry*. – 2010. – Vol. 58, iss. 14. – P. 8139–8144.

119. Ferrier, D. C. Carbon nanotube (CNT)-based biosensors / D. C. Ferrier, K. C. Honeychurch. – DOI 10.3390/bios11120486 // *Biosensors*. – 2021. – Vol. 11, iss. 12. – Art. 486.

120. FoodData Central / U.S. Department of Agriculture. – URL: <https://fdc.nal.usda.gov/> (дата обращения: 18.03.2023).

121. Forman, H. J. Targeting oxidative stress in disease: promise and limitations of antioxidant therapy / H. J. Forman, H. Zhang. – DOI 10.1038/s41573-021-00233-1 // *Nature reviews drug discovery*. – 2021. – Vol. 20. – P. 689–709.

122. Frida / National Food Institute, Technical University of Denmark. – URL: <https://frida.fooddata.dk/> (дата обращения: 18.03.2023).

123. Fuloria, S. A comprehensive review on the therapeutic potential of *Curcuma longa* Linn. in relation to its major active constituent curcumin / S. Fuloria, J. Mehta, A. Chandel [et al.]. – DOI 10.3389/fphar.2022.820806 // *Frontiers in pharmacology*. – 2022. – Vol. 13. – Art. 820806.

124. Gain, C. The role of oxidative stress in the pathogenesis of infections with coronaviruses / C. Gain, S. Song, T. Angtuaco [et al.]. – DOI 10.3389/fmicb.2022.1111930 // *Frontiers in microbiology*. – 2023. – Vol. 13. – Art. 1111930.

125. Gerasimova, E. Antioxidant and antiradical properties of some examples of flavonoids and coumarins – potentiometric studies / E. Gerasimova, E. Gazizullina,

E. Radosteva, A. Ivanova. – DOI 10.3390/chemosensors9050112 // Chemosensors. – 2021. – Vol. 9, iss. 5. – Art. 112.

126. Geroprotectors: curated database of geroprotectors : сайт. – URL: <http://geroprotectors.org/> (дата обращения: 13.06.2023).

127. Golovinskaia, O. Review of functional and pharmacological activities of berries / O. Golovinskaia, C.-K. Wang. – DOI 10.3390/molecules26133904 // Molecules. – 2021. – Vol. 26, iss. 13. – Art. 3904.

128. Gulcin, İ. Metal ions, metal chelators and metal chelating assay as antioxidant method / İ. Gulcin, S. H. Alwasel. – DOI 10.3390/pr10010132 // Processes. – 2022. – Vol. 10, iss. 1. – Art. 132.

129. Gupta, C. Therapeutic potential of milk whey / C. Gupta, D. Prakash. – DOI 10.3390/beverages3030031 // Beverages. – 2017. – Vol. 3, iss. 3. – Art. 31.

130. Haida, Z. A comprehensive review on the determination of enzymatic assay and nonenzymatic antioxidant activities / Z. Haida, M. Hakimian. – DOI 10.1002/fsn3.1012 // Food science and nutrition. – 2019. – Vol. 7, iss. 5. – P. 1555–1563.

131. Halliwell, B. Free radicals in biology and medicine / B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge. – 5th ed. – Oxford : Oxford University Press, 2015. – 944 p. – ISBN 978-0-19-871747-8.

132. Hallmann, E. The effect of organic and conventional farm management on the allergenic potency and bioactive compounds status of apricots (*Prunus armeniaca* L.) / E. Hallmann, E. Rozpara, M. Słowianek, J. Leszczyńska. – DOI 10.1016/j.foodchem.2018.12.018 // Food chemistry. – 2019. – Vol. 279. – P. 171–178.

133. Handbook of reference electrodes / ed. by G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz. – Berlin ; Heidelberg : Springer, 2013. – 344 p. – ISBN 978-3-642-36187-6.

134. Haque, M. A. Electrochemical methods to evaluate the antioxidant activity and capacity of foods: a review / M. A. Haque, K. Morozova, G. Ferrentino, M. Scampicchio. – DOI 10.1002/elan.202060600 // Electroanalysis. – 2021. – Vol. 33, iss. 6. – P. 1419–1435.

135. Harman, D. Aging: a theory based on free radical and radiation chemistry / D. Harman. – DOI 10.1093/geronj/11.3.298 // Journal of gerontology. – 1956. – Vol. 11, iss. 3. – P. 298–300.

136. Harman, D. The biologic clock: the mitochondria? / D. Harman. – DOI 10.1111/j.1532-5415.1972.tb00787.x // Journal of the American geriatrics society. – 1972. – Vol. 20, iss. 4. – P. 145–147.

137. Hayat, K. Tea and its consumption: benefits and risks / K. Hayat, H. Iqbal, U. Malik [et al.]. – DOI 10.1080/10408398.2012.678949 // Critical reviews in food science and nutrition. – 2015. – Vol. 55, iss. 7. – P. 939–954.

138. He, L. Antioxidants maintain cellular redox homeostasis by elimination of reactive oxygen species / L. He, T. He, S. Farrar [et al.]. – DOI 10.1159/000485089 // Cellular physiology and biochemistry. – 2017. – Vol. 44, iss. 2. – P. 532–553.

139. Hoyos-Arbeláez, J. Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: a review / J. Hoyos-Arbeláez, M. Vázquez, J. Contreras-Calderón. – DOI 10.1016/j.foodchem.2016.11.017 // Food chemistry. – 2017. – Vol. 221. – P. 1371–1381.

140. Huang, D. Development and validation of Oxygen radical absorbance capacity assay for lipophilic antioxidants using randomly methylated β -cyclodextrin as the solubility enhancer / D. Huang, B. Ou, M. Hampsch-Woodill [et al.]. – DOI 10.1021/jf0113732 // Journal of agricultural and food chemistry. – 2002. – Vol. 50, iss. 7. – P. 1815–1821.

141. Hybertson, B. M. Oxidative stress in health and disease: The therapeutic potential of Nrf2 activation / B. M. Hybertson, B. Gao, S. K. Bose, J. M. McCord. – DOI 10.1016/j.mam.2011.10.006 // Molecular aspects of medicine. – 2011. – Vol. 32, iss. 4–6. – P. 234–246.

142. ISO 14502-1:2005. Determination of substances characteristic of green and black tea. Part 1: Content of total polyphenols in tea. Colorimetric method using Folin–Ciocalteu reagent. – Geneva : ISO, 2005. – 10 p.

143. Ivanov, A. V. Oxidative stress in infection and consequent disease / A. V. Ivanov, B. Bartosch, M. G. Isaguliants. – DOI 10.1155/2017/3496043 // Oxidative medicine and cellular longevity. – 2017. – Vol. 2017. – Art. 3496043.

144. Ivanova, A. Study of antioxidant properties of agents from the perspective of their action mechanisms / A. Ivanova, E. Gerasimova, E. Gazizullina. – DOI 10.3390/molecules25184251 // Molecules. – 2020. – Vol. 25, iss. 18. – Art. 4251.

145. Ivanova, A. V. An integrated approach to the investigation of antioxidant properties by potentiometry / A. V. Ivanova, E. L. Gerasimova, E. R. Gazizullina. – DOI 10.1016/j.aca.2020.03.041 // Analytica chimica acta. – 2020. – Vol. 1111. – P. 83–91.

146. Ivanova, A. V. Potentiometric study of antioxidant activity: development and prospects / A. V. Ivanova, E. L. Gerasimova, Kh. Z. Brainina. – DOI 10.1080/10408347.2014.910443 // Critical reviews in analytical chemistry. – 2015. – Vol. 45, iss. 4. – P. 311–322.

147. Jain, H. The medicinal value and the numerous sources of vitamin C – a review / H. Jain. – DOI 10.15406/jnhfe.2015.02.00061 // Journal of nutritional health and food engineering. – 2015. – Vol. 2, iss. 4. – P. 124–134.

148. Jelen, P. Whey cheeses and beverages / P. Jelen. – DOI 10.1007/978-94-011-2894-0_5 // Whey and lactose processing / ed. by J. G. Zadow. – Dordrecht : Springer, 1992. – P. 157–193.

149. Jelen, P. Whey-based functional beverages / P. Jelen. – DOI 10.1533/9781845695569.2.259 // Functional and speciality beverage technology. – Cambridge : Woodhead Publishing, 2009. – P. 259–280.

150. Jomová, K. A switch between antioxidant and prooxidant properties of the phenolic compounds myricetin, morin, 3',4'-dihydroxyflavone, taxifolin and 4-hydroxycoumarin in the presence of copper (II) ions: a spectroscopic, absorption titration and DNA damage study / K. Jomová, L. Hudecova, P. Lauro [et al.]. – DOI 10.3390/molecules24234335 // Molecules. – 2019. – Vol. 24, iss. 23. – Art. 4335.

151. Joshi, J. Whey based beverages: a review / J. Joshi, P. Gururani, S. Vishnoi, A. Srivastava // Octa journal of biosciences. – 2020. – Vol. 8, iss. 1. – P. 30–37.

152. Karadag, A. Review of methods to determine antioxidant capacities / A. Karadag, B. Ozcelik, S. Saner. – DOI 10.1007/s12161-008-9067-7 // Food analytical methods. – 2009. – Vol. 2. – P. 41–60.

153. Katoch, G. K. Lactose intolerance and its dietary management: an update / G. K. Katoch, N. Nain, S. Kaur, P. Rasane. – DOI 10.1080/07315724.2021.1891587 // Journal of the American nutrition association. – 2022. – Vol. 41, iss. 4. – P. 424–434.

154. Keijzer, M. de. Indigo carmine: understanding a problematic blue dye / M. de Keijzer, M. R. van Bommel, R. Hofmann-de Keijzer [et al.]. – DOI 10.1179/2047058412Y.0000000058 // Studies in conservation. – 2012. – Vol. 57, iss. Supl. – P. S87–S95.

155. Khali, R. R. Various promising biological effects of cranberry extract: a review / R. R. Khali, E. T. Mohammed, Y. F. Mustafa. – DOI 10.3371/CSRP.KRET.113021 // Clinical schizophrenia and related psychoses. – 2021. – Vol. 15. – Art. S6.

156. Kim, T. Y. A solid-state thin-film Ag/AgCl reference electrode coated with graphene oxide and its use in a pH sensor / T. Y. Kim, S. A. Hong, S. Yang. – DOI 10.3390/s150306469 // Sensors. – 2015. – Vol. 15, iss. 3. – P. 6469–6482.

157. Kozakiewicz, M. Changes in the blood antioxidant defense of advanced age people / M. Kozakiewicz, M. Kornatowski, O. Krzywińska, K. Kędziora-Kornatowska. – DOI 10.2147/CIA.S201250 // Clinical interventions in aging. – 2019. – Vol. 14. – P. 763–771.

158. Król, K. The content of polyphenols in coffee beans as roasting, origin and storage effect / K. Król, M. Gantner, A. Tatarak, E. Hallmann. – DOI 10.1007/s00217-019-03388-9 // European food research and technology. – 2020. – Vol. 246. – P. 33–39.

159. Kumar, S. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview / S. Kumar, A. K. Pandey. – DOI 10.1155/2013/162750 // The scientific world journal. – 2013. – Vol. 2013. – Art. 162750.

160. Kupina, S. Determination of total phenolic content using the Folin–C assay: single-laboratory validation, first action 2017.13 / S. Kupina, C. Fields, M. C. Roman, S. L. Brunelle. – DOI 10.5740/jaoacint.18-0031 // Journal of AOAC International. – 2018. – Vol. 101, iss. 5. – P. 1466–1472.

161. Kwon, N.-H. An all-solid-state reference electrode based on the layer-by-layer polymer coating / N.-H. Kwon, K.-S. Lee, M.-S. Won, Y.-B. Shim. – DOI 10.1039/B706905G // *Analyst*. – 2007. – Vol. 132, iss. 9. – P. 906–912.

162. Lissi, E. Luminol luminescence induced by 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane) thermolysis / E. Lissi, C. Pascual, M. D. Del Castillo. – DOI 10.3109/10715769209079523 // *Free radical research communications*. – 1992. – Vol. 17, iss. 5. – P. 299–311.

163. Lourenço, S. C. Antioxidants of natural plant origins: from sources to food industry applications / S. C. Lourenço, M. Moldão-Martins, V. D. Alves. – DOI 10.3390/molecules24224132 // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, iss. 22. – Art. 4132.

164. Luo, J. Unraveling pH dependent cycling stability of ferricyanide/ferrocyanide in redox flow batteries / J. Luo, A. Sam, B. Hu [et al.]. – DOI 10.1016/j.nanoen.2017.10.057 // *Nano Energy*. – 2017. – Vol. 42. – P. 215–221.

165. Luypaert, J. Feasibility study for the use of near infrared spectroscopy in the qualitative and quantitative analysis of green tea, *Camellia sinensis* (L.) / J. Luypaert, M. H. Zhang, D. L. Massart. – DOI 10.1016/S0003-2670(02)01509-X // *Analytica chimica acta*. – 2003. – Vol. 478, iss. 2. – P. 303–312.

166. McFarland, A. D. Color my nanoworld / A. D. McFarland, C. L. Haynes, C. A. Mirkin [et al.]. – DOI 10.1021/ed081p544A // *Journal of chemical education*. – 2004. – Vol. 81, iss. 4. – P. 544A.

167. Mehmood, A. M. M. T. Whey protein-based functional energy drinks formulation and characterization / A. M. M. T. Mehmood, A. B. Iyer, S. Arif [et al.]. – DOI 10.1016/B978-0-12-815851-7.00005-X // *Sports and energy drinks, vol. 10: The science of beverages*. – Cambridge : Woodhead Publishing, 2019. – P. 161–181.

168. Miller, N. J. Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls / N. J. Miller, J. Sampson, L. P. Candeias [et al.]. – DOI 10.1016/0014-5793(96)00323-7 // *FEBS Letters*. – 1996. – Vol. 384, iss. 3. – P. 240–242.

169. Miquel, J. Mitochondrial role in cell aging / J. Miquel, A. C. Economos, J. Fleming, J. E. Johnson. – DOI 10.1016/0531-5565(80)90010-8 // *Experimental gerontology*. – 1980. – Vol. 15, iss. 6. – P. 575–591.

170. Mokrani, A. Effect of solvent, time and temperature on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity of peach (*Prunus persica* L.) fruit / A. Mokrani, K. Madani. – DOI 10.1016/j.seppur.2016.01.043 // Separation and purification technology. – 2016. – Vol. 162. – P. 68–76.

171. Moldogazieva, N. T. ROS and RNS signalling: adaptive redox switches through oxidative/nitrosative protein modifications / N. T. Moldogazieva, I. M. Mokhsoev, N. B. Feldman, S. V. Lutsenko. – DOI 10.1080/10715762.2018.1457217 // Free radical research. – 2018. – Vol. 52, iss. 5. – P. 507–543.

172. Moncada, G. W. Multivariate calibration by near infrared spectroscopy for the determination of the vitamin E and the antioxidant properties of quinoa / G. W. Moncada, M. I. González Martín, O. Escuredo [et al.]. – DOI 10.1016/j.talanta.2013.04.079 // Talanta. – 2013. – Vol. 116. – P. 65–70.

173. Moussa, Z. Nonenzymatic exogenous and endogenous antioxidants / Z. Moussa, Z. M. A. Judeh, S. A. Ahmed. – DOI 10.5772/intechopen.87778 // Free radical medicine and biology / ed. by K. Das [et al.]. – London : IntechOpen, 2020. – P. 1–22.

174. Munyendo, L. M. Coffee phytochemicals and post-harvest handling – a complex and delicate balance / L. M. Munyendo, D. M. Njoroge, E. E. Owaga, B. Mugendi. – DOI 10.1016/j.jfca.2021.103995 // Journal of food composition and analysis. – 2021. – Vol. 102. – Art. 103995.

175. MyBioSource. – URL: <https://www.mybiosource.com/> (дата обращения: 20.06.2023).

176. Nag, A. Multi-walled carbon nanotubes-based sensors for strain sensing applications / A. Nag, M. E. Alahi, S. C. Mukhopadhyay, Z. Liu. – DOI 10.3390/s21041261 // Sensors. – 2021. – Vol. 21, iss. 4. – Art. 1261.

177. Nakanishi, I. Solubilisation of a 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical in water by β -cyclodextrin to evaluate the radical-scavenging activity of antioxidants in aqueous media / I. Nakanishi, K. Ohkubo, K. Imai [et al.]. – DOI 10.1039/C5CC02236C // Chemical communication. – 2015. – Vol. 51, iss. 39. – P. 8311–8314.

178. Nardini, M. Effect of sulfites on antioxidant activity, total polyphenols, and flavonoid measurements in white wine / M. Nardini, I. Garaguso. – DOI 10.3390/foods7030035 // *Foods*. – 2018. – Vol. 7, iss. 3. – Art. 35.

179. Neha, K. Medicinal prospects of antioxidants: a review / K. Neha, M. R. Haider, A. Pathak, M. S. Yar. – DOI 10.1016/j.ejmech.2019.06.010 // *European journal of medicinal chemistry*. – 2019. – Vol. 178. – P. 687–704.

180. Niu, Y. The phytochemical, EGCG, extends lifespan by reducing liver and kidney function damage and improving age-associated inflammation and oxidative stress in healthy rats / Y. Niu, L. Na, R. Feng [et al.]. – DOI 10.1111/accel.12133 // *Ageing cell*. – 2013. – Vol. 12, iss. 6. – P. 1041–1049.

181. Noipa, T. New approach for evaluation of the antioxidant capacity based on scavenging DPPH free radical in micelle systems / T. Noipa, S. Srijaranai, T. Tuntulani, W. Ngeontae. – DOI 10.1016/j.foodres.2011.01.034 // *Food research international*. – 2011. – Vol. 44, iss. 3. – P. 798–806.

182. Nolan, M. A. Fabrication and characterization of a solid state reference electrode for electroanalysis of natural waters with ultramicroelectrodes / M. A. Nolan, S. H. Tan, S. P. Kounaves. – DOI 10.1021/ac961020f // *Analytical chemistry*. – 1997. – Vol. 69, iss. 6. – P. 1244–1247.

183. Nutritional antioxidant therapies: treatments and perspectives / ed. by K. H. Al-Gubory, I. Laher. – Cham : Springer, 2017. – 553 p. – ISBN 978-3-319-67623-4.

184. O'Reilly, J. E. Oxidation-reduction potential of the ferro-ferricyanide system in buffer solutions / J. E. O'Reilly. – DOI 10.1016/0005-2728(73)90001-7 // *Biochimica et biophysica acta (BBA) – Bioenergetics*. – 1973. – Vol. 292, iss. 3. – P. 509–515.

185. Ogura, S. Oxidative stress and organ damages / S. Ogura, T. Shimosawa. – DOI 10.1007/s11906-014-0452-x // *Current hypertension reports*. – 2014. – Vol. 16. – Art. 452.

186. Olszowy-Tomczyk, M. Synergistic, antagonistic and additive antioxidant effects in the binary mixtures / M. Olszowy-Tomczyk. – DOI 10.1007/s11101-019-09658-4 // *Phytochemistry reviews*. – 2020. – Vol. 19. – P. 63–103.

187. Ou, B. Novel fluorometric assay for hydroxyl radical prevention capacity using fluorescein as the probe / B. Ou, M. Hampsch-Woodill, J. Flanagan [et al.]. – DOI 10.1021/jf011480w // *Journal of agricultural and food chemistry*. – 2002. – Vol. 50, iss. 10. – P. 2772–2777.

188. Özyürek, M. Simultaneous total antioxidant capacity assay of lipophilic and hydrophilic antioxidants in the same acetone–water solution containing 2% methyl- β -cyclodextrin using the cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC) method / M. Özyürek, B. Bektaşoğlu, K. Güçlü [et al.]. – DOI 10.1016/j.aca.2008.09.057 // *Analytica chimica acta*. – 2008. – Vol. 630, iss. 1. – P. 28–39.

189. Paixão, N. Relationship between antioxidant capacity and total phenolic content of red, rosé and white wines / N. Paixão, R. Perestrelo, J. C. Marques, J. S. Câmara. – DOI 10.1016/j.foodchem.2007.04.017 // *Food chemistry*. – 2007. – Vol. 105, iss. 1. – P. 204–214.

190. Pallauf, K. A literature review of flavonoids and lifespan in model organisms / K. Pallauf, N. Duckstein, G. Rimbach. – DOI 10.1017/S0029665116000720 // *Proceedings of the Nutrition society*. – 2017. – Vol. 76, iss. 2. – P. 145–162.

191. Pallauf, K. Vitamin C and lifespan in model organisms / K. Pallauf, J. K. Bendall, C. Scheiermann [et al.]. – DOI 10.1016/j.fct.2013.04.046 // *Food and chemical toxicology*. – 2013. – Vol. 58. – P. 255–263.

192. Páscoa, R. N. M. J. FT-NIR spectroscopy as a tool for valorization of spent coffee grounds: application to assessment of antioxidant properties / R. N. M. J. Páscoa, L. M. Magalhães, J. A. Lopes. – DOI 10.1016/j.foodres.2013.01.035 // *Food research international*. – 2013. – Vol. 51, iss. 2. – P. 579–586.

193. Pastushkova, E. V. Tea with herbal additions: their antioxidant activity and its dependence on high pressure pre-treatment before extraction / E. V. Pastushkova, S. L. Tikhonov, O. V. Chugunova, G. B. Pischikov. – DOI 10.34302/crpjfst/2019.11.3.3 // *Carpathian journal of food science and technology*. – 2019. – Vol. 11, iss. 3. – P. 28–38.

194. Perron, N. R. A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding / N. R. Perron, J. L. Brumaghim. – DOI 10.1007/s12013-009-9043-x // Cell biochemistry and biophysics. – 2009. – Vol. 53. – P. 75–100.

195. Pisoschi, A. M. Antioxidant capacity determination in plants and plant-derived products: a review / A. M. Pisoschi, A. Pop, C. Cimpeanu, G. Predoi. – DOI 10.1155/2016/9130976 // Oxidative medicine and cellular longevity. – 2016. – Vol. 2016. – Art. 9130976.

196. Pisoschi, A. M. Electrochemical methods for total antioxidant capacity and its main contributors determination: a review / A. M. Pisoschi, C. Cimpeanu, G. Predoi. – DOI 10.1515/chem-2015-0099 // Open chemistry. – 2015. – Vol. 13. – P. 824–856.

197. Pissard, A. Non-destructive measurement of vitamin C, total polyphenol and sugar content in apples using near-infrared spectroscopy / A. Pissard, J. A. Fernández Pierna, V. Baeten [et al.]. – DOI 10.1002/jsfa.5779 // Journal of the science of food and agriculture – 2013. – Vol. 93, iss. 2. – P. 238–244.

198. Polk, B. J. Ag/AgCl microelectrodes with improved stability for microfluidics / B. J. Polk, A. Stelzenmuller, G. Mijares [et al.]. – DOI 10.1016/j.snb.2005.03.121 // Sensors and actuators B: chemical. – 2006. – Vol. 114, iss. 1. – P. 239–247.

199. Popov, I. Antioxidative homeostasis: characterization by means of chemiluminescent technique / I. Popov, G. Lewin. – DOI 10.1016/S0076-6879(99)00149-4 // Methods in enzymology, vol. 300: Oxidants and antioxidants (part B). – London : Academic press, 1999. – P. 437–456.

200. Prior, R. L. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements / R. L. Prior, X. Wu, K. Schaich. – DOI 10.1021/jf0502698 // Journal of agricultural and food chemistry. – 2005. – Vol. 53, iss. 10. – P. 4290–4302.

201. Pulido, R. Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay / R. Pulido, L. Bravo, F. Saura-Calixto. – DOI 10.1021/jf9913458 // Journal of agricultural and food chemistry. – 2000. – Vol. 48, iss. 8. – P. 3396–3402.

202. Sadowska-Bartosz, I. Effect of antioxidants supplementation on aging and longevity / I. Sadowska-Bartosz, G. Bartosz. – DOI 10.1155/2014/404680 // BioMed research international. – 2014. – Vol. 2014. – Art. 404680.

203. Saha, K. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing / K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim [et al.]. – DOI 10.1021/cr2001178 // Chemical reviews. – 2012. – Vol. 112, iss. 5. – P. 2739–2779.

204. Sánchez-Moreno, C. Free radical scavenging capacity of selected red, rosé and white wines / C. Sánchez-Moreno, J. A. Larrauri, F. Saura-Calixto. – DOI 10.1002/(SICI)1097-0010(19990715)79:10<1301:AID-JSFA367>3.0.CO;2-Y // Journal of the science of food and agriculture. – 1999. – Vol. 79, iss. 10. – P. 1301–1304.

205. Santos-Sánchez, N. F. Antioxidant compounds and their antioxidant mechanism / N. F. Santos-Sánchez, R. Salas-Coronado, C. Villanueva-Cañongo, B. Hernández-Carlos. – DOI 10.5772/intechopen.85270 // Antioxidants / ed. by E. Shalaby. – London : IntechOpen, 2019. – P. 1–28.

206. Satchanska, G. Antibacterial activity of plant polyphenols / G. Satchanska. – DOI 10.5772/intechopen.101664 // Secondary metabolites: trends and reviews / ed. by R. Vijayakumar, S. S. S. Raja. – London : IntechOpen, 2022. – P. 1–14.

207. Schmutzler, M. Automatic sample rotation for simultaneous determination of geographical origin and quality characteristics of apples based on near infrared spectroscopy (NIRS) / M. Schmutzler, C. W. Huck. – DOI 10.1016/j.vibspec.2014.02.010 // Vibrational spectroscopy. – 2014. – Vol. 72. – P. 97–104.

208. Schmutzler, M. Simultaneous detection of total antioxidant capacity and total soluble solids content by Fourier transform near-infrared (FT-NIR) spectroscopy: a quick and sensitive method for on-site analyses of apples / M. Schmutzler, C. W. Huck. – DOI 10.1016/j.foodcont.2016.01.026 // Food control. – 2016. – Vol. 66. – P. 27–37.

209. Schönbichler, S. A. Comparison of NIR and ATR-IR spectroscopy for the determination of the antioxidant capacity of *Primulae flos cum calycibus* / S. A. Schönbichler, G. F. J. Falser, S. Hussain [et al.]. – DOI 10.1039/C4AY00669K // Analytical methods. – 2014. – Vol. 6, iss. 16. – P. 6343–6351.

210. Schwarz, K. B. Oxidative stress during viral infection: a review / K. B. Schwarz. – DOI 10.1016/0891-5849(96)00131-1 // Free radical biology and medicine. – 1996. – Vol. 21, iss. 5. – P. 641–649.

211. Selvamuthukumar, M. Recent advances in extraction of antioxidants from plant by-products processing industries / M. Selvamuthukumar, J. Shi. – DOI 10.1093/fqsafe/fyx004 // Food quality and safety. – 2017. – Vol. 1, iss. 1. – P. 61–81.

212. Serafini, M. Functional foods for health: The interrelated antioxidant and anti-inflammatory role of fruits, vegetables, herbs, spices and cocoa in humans / M. Serafini, I. Peluso. – DOI 10.2174/1381612823666161123094235 // Current pharmaceutical design. – 2016. – Vol. 22, iss. 44. – P. 6701–6715.

213. Seyedsadjadi, N. The potential benefit of monitoring oxidative stress and inflammation in the prevention of non-communicable diseases (NCDs) / N. Seyedsadjadi, R. Grant. – DOI 10.3390/antiox10010015 // Antioxidants. – 2021. – Vol. 10, iss. 1. – Art. 15.

214. Sharifi-Rad, M. Lifestyle, oxidative stress, and antioxidants: back and forth in the pathophysiology of chronic diseases / M. Sharifi-Rad, N. V. Anil Kumar, P. Zucca [et al.]. – DOI 10.3389/fphys.2020.00694 // Frontiers in physiology. – 2020. – Vol. 11. – Art. 694.

215. Sharma, K. D. Chemical composition, functional properties and processing of carrot – a review / K. D. Sharma, S. Karki, N. S. Thakur, S. Attri. – DOI 10.1007/s13197-011-0310-7 // Journal of food science and technology. – 2012. – Vol. 49. – P. 22–32.

216. Sharma, R. Long-term consumption of green tea EGCG enhances murine health span by mitigating multiple aspects of cellular senescence in mitotic and post-mitotic tissues, gut dysbiosis, and immunosenescence / R. Sharma, R. Kumar, A. Sharma [et al.]. – DOI 10.1016/j.jnutbio.2022.109068 // Journal of nutritional biochemistry. – 2022. – Vol. 107. – Art. 109068.

217. Sherma, J. Review of the determination of the antioxidant activity of foods, food ingredients, and dietary supplements by thin layer chromatography-direct bioautography, spectrometry, and the dot-blot procedure / J. Sherma. – DOI 10.5740/

jaoacint.18-0116 // Journal of AOAC International. – 2018. – Vol. 101, iss. 5. – P. 1285–1294.

218. Sies, H. On the history of oxidative stress: concept and some aspects of current development / H. Sies. – DOI 10.1016/j.cotox.2018.01.002 // Current opinion in toxicology. – 2018. – Vol. 7. – P. 122–126.

219. Sies, H. Oxidative stress / H. Sies. – London : Academic Press, 1985. – 507 p. – ISBN 978-0-12-642760-8.

220. Singh, S. Review—an overview on recent progress in screen-printed electro-analytical (bio)sensors / S. Singh, J. Wang, S. Cinti. – DOI 10.1149/2754-2726/ac70e2 // ECS Sensors Plus. – 2022. – Vol. 1, iss. 2. – Art. 023401.

221. Smirnov, N. Ascorbic acid metabolism and functions: a comparison of plants and mammals / N. Smirnov. – DOI 10.1016/j.freeradbiomed.2018.03.033 // Free radical biology and medicine. – 2018. – Vol. 122. – P. 116–129.

222. Sochor, J. Electrochemistry as a tool for studying antioxidant properties / J. Sochor, J. Dobes, O. Krystofova [et al.] // International journal of electrochemical science. – 2013. – Vol. 8, iss. 6. – P. 8464–8489.

223. Stahl, W. Bioactivity and protective effects of natural carotenoids / W. Stahl, H. Sies. – DOI 10.1016/j.bbadis.2004.12.006 // Biochimica et biophysica acta (BBA) – Molecular basis of disease. – 2005. – Vol. 1740, iss. 2. – P. 101–107.

224. Stark, A. H. Olive oil as a functional food: epidemiology and nutritional approaches / A. H. Stark, Z. Madar. – DOI 10.1301/002966402320243250 // Nutritional reviews. – 2002. – Vol. 60, iss. 6. – P. 170–176.

225. Suryakumar, G. Medicinal and therapeutic potential of Sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) / G. Suryakumar, A. Gupta. – DOI 10.1016/j.jep.2011.09.024 // Journal of ethnopharmacology. – 2011. – Vol. 138, no. 2. – P. 268–278.

226. Swain, G. M. Solid electrode materials: pretreatment and activation / G. M. Swain. – DOI 10.1016/B978-044451958-0.50006-9 // Handbook of electrochemistry / ed. by C. Zoski. – Amsterdam : Elsevier Science, 2007. – P. 111–153.

227. Tirzitis, G. Determination of antiradical and antioxidant activity: basic principles and new insights / G. Tirzitis, G. Bartosz. – DOI 10.18388/abp.2010_2386 // *Acta biochimica polonica*. – 2010. – Vol. 57, iss. 2. – P. 139–142.

228. Tungmunnithum, D. Flavonoids and other phenolic compounds from medicinal plants for pharmaceutical and medical aspects: an overview / D. Tungmunnithum, A. Thongboonyou, A. Pholboon, A. Yangsabai. – DOI 10.3390/medicines5030093 // *Medicines*. – 2018. – Vol. 5, iss. 3. – Art. 93.

229. Tyree, B. Electron-accepting properties of cytochrome *c* purified from *Vitreoscilla* / B. Tyree, D. A. Webster. – DOI 10.1016/S0021-9258(17)34417-4 // *Journal of biological chemistry*. – 1978. – Vol. 253, iss. 21. – P. 7635–7637.

230. Versari, A. Prediction of total antioxidant capacity of red wine by Fourier transform infrared spectroscopy / A. Versari, G. P. Parpinello, F. Scazzina, D. Del Rio. – DOI 10.1016/j.foodcont.2009.11.001 // *Food control*. – 2010. – Vol. 21, iss. 5. – P. 786–789.

231. Ververidis, F. Biotechnology of flavonoids and other phenylpropanoid-derived natural products. Part I: Chemical diversity, impacts on plant biology and human health / F. Ververidis, E. Trantas, C. Douglas [et al.]. – DOI 10.1002/biot.200700084 // *Biotechnology journal*. – 2007. – Vol. 2, iss. 10. – P. 1214–1234.

232. Walker, R. W. Fructose content in popular beverages made with and without high-fructose corn syrup / R. W. Walker, K. A. Dumke, M. I. Goran. – DOI 10.1016/j.nut.2014.04.003 // *Nutrition*. – 2014. – Vol. 30, iss. 7-8. – P. 928–935.

233. Whitehead, T. P. Enhanced chemiluminescent assay for antioxidant capacity in biological fluids / T. P. Whitehead, G. H. G. Thorpe, S. R. J. Maxwell. – DOI 10.1016/0003-2670(92)85052-8 // *Analytica chimica acta*. – 1992. – Vol. 266, iss. 2. – P. 265–277.

234. Winston, G. W. A rapid gas chromatographic assay for determining oxyradical scavenging capacity of antioxidants and biological fluids / G. W. Winston, F. Regoli, A. J. Dugas [et al.]. – DOI 10.1016/s0891-5849(97)00277-3 // *Free radical biology and medicine*. – 1998. – Vol. 24, iss. 3. – P. 480–493.

235. Yin, X. Chemical stability of ascorbic acid integrated into commercial products: a review on bioactivity and delivery technology / X. Yin, K. Chen, H. Cheng [et al.]. – DOI 10.3390/antiox11010153 // *Antioxidants*. – 2022. – Vol. 11, iss. 1. – Art. 153.

236. Yuneva, M. O. Effect of carnosine on age-induced changes in senescence-accelerated mice / M. O. Yuneva, E. R. Bulygina, S. C. Gallant [et al.]. – DOI 10.1089/rej.1.1999.2.337 // *Journal of anti-aging medicine*. – 1999. – Vol. 2, iss. 4. – P. 337–342.

237. Zavorokhina, N. V. Development of adaptogenic beverages from arctic raw materials for the Far North residents / N. V. Zavorokhina, D. S. Mysakov, A. G. Bochkova. – DOI 10.29141/2500-1922-2022-7-3-5 // *Индустрия питания*|*Food Industry*. – 2022. – Vol. 7, iss. 3. – P. 41–49.

238. ZenBio. – URL: <https://www.zen-bio.com/> (дата обращения: 20.06.2023).

239. Zhang, C. Nondestructive prediction of total phenolics, flavonoid contents, and antioxidant capacity of rice grain using near-infrared spectroscopy / C. Zhang, Y. Shen, J. Chen [et al.]. – DOI 10.1021/jf801830z // *Journal of agricultural and food chemistry*. – 2008. – Vol. 56, iss. 18. – P. 8268–8272.

240. Zhao, T. Green tea (*Camellia sinensis*): a review of its phytochemistry, pharmacology, and toxicology / T. Zhao, C. Li, S. Wang, X. Song. – DOI 10.3390/molecules27123909 // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27, no. 12. – Art. 3909.

241. Zhou, D.-D. Effects and mechanisms of resveratrol on aging and age-related diseases / D.-D. Zhou, M. Luo, S.-Y. Huang [et al.]. – DOI 10.1155/2021/9932218 // *Oxidative medicine and cellular longevity*. – 2021. – Vol. 2021. – Art. 9932218.

242. Zia, A. The role of curcumin in aging and senescence: molecular mechanisms / A. Zia, T. Farkhondeh, A. M. Pourbagher-Shahri, S. Samarghandian. – DOI 10.1016/j.biopha.2020.111119 // *Biomedicine and pharmacotherapy*. – 2021. – Vol. 134. – Art. 111119.

Приложение А
(обязательное)

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ
№ 2023662007

**«Автоматизированная программа для
потенциметрического определения антиоксидантной
активности пищевых систем»**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Уральский государственный экономический
университет» (УрГЭУ) (RU)*

Авторы: *Тарасов Алексей Валерьевич (RU), Заворохина
Наталья Валерьевна (RU)*

Заявка № **2023661290**
Дата поступления **31 мая 2023 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **05 июня 2023 г.**



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности
 Ю. С. Zubov

Приложение Б
(обязательное)

Акт о внедрении результатов диссертационного исследования
на предприятии ООО «Кит плюс»

	<p>Общество с ограниченной ответственностью «КИТ ПЛЮС»</p> <hr/> <p><small>Адрес юридический: 630047, обл. Новосибирская, г. о. город Новосибирск, ул. Светлановская, здание 50/2, офис 26 Обособленное подразделение «Бийское» ООО «Кит плюс»: 659300, Алтайский край, г. Бийск, ул. Валерияна Куйбышева, д.125/1 ОГРН 1165476078965; ИНН/КПП 5402016673/540201001</small></p>
«__» _____ 2023 г.	г. Бийск
<p>Акт о внедрении результатов диссертационного исследования Тарасова Алексея Валерьевича</p>	
<p>Комиссия в составе: председателя Ковтун Е. А., заведующего производством, члены: заведующего лабораторией Федосеевой А.В., технолога цеха Астаповой М.Ю. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Тарасова Алексея Валерьевича, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 4.3.3. Пищевые системы, а именно – разработанный им экспресс-метод определения антиоксидантной активности с использованием потенциметрической сенсорной системы апробирован при производстве и контроле качества растительных экстрактов ООО «Кит-Плюс».</p> <p>Члены комиссии отмечают, что данный метод существенно снижает трудозатраты на подготовку образцов к исследованиям, дает необходимую точность и не требует какой-либо пробоподготовки.</p> <p>Использование методики экспресс-оценки антиоксидантной активности с использованием потенциметрической сенсорной системы является целесообразным, не требует дополнительных навыков персонала и может быть использован на предприятии пищевой промышленности.</p>	
<p>Председатель Ковтун Е.А. _____</p> <p>Члены комиссии:</p> <p>Федосеева А.В. _____</p> <p>Астапова М.Ю. _____</p>	

**Приложение В
(обязательное)**

**Методика оценки антиоксидантной активности плодово-овощной продукции
с использованием одноразовой потенциометрической сенсорной системы**



Приложение Г
(обязательное)

Описательная пятибалльная дегустационная шкала органолептической оценки сывороточных напитков

Показатель	Описательная характеристика				
	Отлично (5 баллов)	Хорошо (4 балла)	Удовлетворительно (3 балла)	Неудовлетворительно (2 балла)	Неудовлетворительно неприемлемо (1 балл)
Внешний вид	Непрозрачная жидкость без осадка и включений, цвет соответствует используемому сырью	Непрозрачная жидкость, имеется незначительный осадок, исчезающий после взбалтывания; цвет соответствует используемому сырью	Непрозрачная жидкость, имеется незначительный осадок; цвет соответствует используемому сырью	С опалесценцией и (или) прозрачная жидкость с осадком, без включений; цвет соответствует используемому сырью или имеет незначительное отклонение от цвета используемого сырья	С опалесценцией и (или) прозрачная жидкость с осадком, включениями; цвет не соответствует используемому сырью и (или) имеет отклонение от цвета используемого сырья; вызывает отвращение
Запах/аромат	Средней интенсивности, с выраженными ягодно-травными и кисломолочными нотами, гармоничный	Средней интенсивности, с ягодно-травными и кисломолочными нотами	Слабовыраженный или излишне интенсивный, с ягодно-травными и кисломолочными нотами, слегка разлажен	Не идентифицируется как сывороточный и (или) отсутствуют травяные, ягодные, кисломолочные ноты, разлажен	Неприятный, не идентифицируется как сывороточный и (или) отсутствуют травяные, ягодные, кисломолочные ноты; вызывает отвращение
Вкус и послевкусие	Насыщенный, сладко-кислый, с долгим приятным послевкусием ягод, трав и кисломолочной нотой, гармоничный. Допускается чуть вяжущий вкус и легкая горчинка	Сладко-кислый, с послевкусием ягод, трав и кисломолочной нотой, гармоничный. Допускается чуть вяжущий вкус и легкая горчинка	Излишне насыщенный или пустоватый, сладко-кислый, с послевкусием ягод, трав и кисломолочной нотой, слегка разлажен. Допускается чуть вяжущий вкус и легкая горчинка	Излишне насыщенный или пустой, сладко-кислый с посторонним послевкусием, сильно разлажен и (или) в послевкусии не идентифицируются травяные, ягодные, кисломолочные ноты	Неприятный, разлаженный вкус заставляет отказаться от употребления и вызывает отвращение

Приложение Д
(обязательное)

Акт о внедрении результатов диссертационного исследования
на предприятии ООО Центр «Дегустатор»



ООО Центр «Дегустатор»
620027, г. Екатеринбург, ул. Короленко, д. 14, оф. 57, тел/факс
(343)319-46-73, e-mail degustator@olympus.ru
ИНН 6673134496 / КПП 667801001 ОГРН1056604932780

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

**диссертационных исследований, выполненных
Тарасовым Алексеем Валерьевичем**
на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
4.3.3. «Пищевые системы»

Настоящим подтверждаем, что материалы диссертационной работы Тарасова А.В. на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 4.3.3. «Пищевые системы» внедрены в ООО «Центр» Дегустатор в части:

- использования описательной дегустационной 5-балльной шкалы на напитки сывороточные;
- использования вкусо-ароматических профилей и панелей дескрипторов на разработанные напитки сывороточные;
- использования разработанной методики оценки антиоксидантной активности в напитках геронтологической направленности с усиленным флейвором.

Исполнительный директор, к.х.н.



Андреева И.А.

17.04.2025

Приложение Е
(обязательное)

Технические условия на напитки сывороточные «Vita Антиоксидант»

ТУ 10.51.55-001-02069214-23



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский государственный экономический университет»
(УрГЭУ)

ОКС 67.100.99 Группа Н 71


УТВЕРЖДАЮ:
Доктор ФГБОУ ВО УрГЭУ
Я.П.Силин
_____ 2023г

Напитки сывороточные «Vita Антиоксидант»
(введены впервые)

Технические условия
ТУ 10.51.55-001-02069214-23

Дата введения в действие _____

РАЗРАБОТАНО:
Кафедра технологии питания УрГЭУ
Заворохина Н.В.
Тарасов А.В.

Екатеринбург
2023

Приложение Ж
(обязательное)

Технологическая инструкция по производству напитков сывороточных
«Vita Антиоксидант» ТИ 10.51.55-001-02069214-23



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский государственный экономический университет»
(УрГЭУ)

ОКС 67.100.99 Группа Н 71


УТВЕРЖДАЮ:
Ректор ФГБОУ ВО УрГЭУ
Я.П.Силин
Я.П.Силин 2023г

Технологическая инструкция по производству напитков
сывороточных «Vita Антиоксидант»
(введены впервые)

ТИ 10.51.55-001-02069214-23

Дата введения в действие _____

РАЗРАБОТАНО:

Кафедра технологии питания УрГЭУ
Заворохина Заворохина Н.В.
Тарасов Тарасов А.В.

Екатеринбург
2023

Приложение И
(обязательное)

Технические условия на напитки сывороточные «Vita Plus» ТУ 10.51.55-001-02069214-22



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский государственный экономический университет»
(УрГЭУ)

ОКС 67.100.99 Группа Н 71


УТВЕРЖДАЮ:
Ректор ФГБОУ ВО УрГЭУ
Я.П.Силин
_____ 2022г

Напитки сывороточные «Vita Plus»
(введены впервые)

Технические условия
ТУ 10.51.55-001-02069214-22

Дата введения в действие _____

РАЗРАБОТАНО:
Кафедра технологии питания УрГЭУ
Заворохина Н.В.
Тарасов А.В.

Екатеринбург
2022

Приложение К
(обязательное)

Технологическая инструкция по производству напитков сывороточных
«Vita Plus» ТИ 10.51.55-001-02069214-22



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский государственный экономический университет»
(УрГЭУ)

ОКС 67.100.99

Группа Н 71



УТВЕРЖДАЮ:
Ректор ФГБОУ ВО УрГЭУ
Я.П.Силин
_____ 2022 г

Технологическая инструкция по производству напитков
сывороточных «Vita Plus»
(введены впервые)

ТИ 10.51.55-001-02069214-22

Дата введения в действие _____

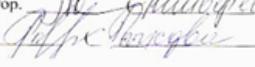
РАЗРАБОТАНО:

Кафедра технологии питания УрГЭУ
_____ Заворохина Н.В.
_____ Тарасов А.В.

Екатеринбург
2022

Приложение Л
(обязательное)

Акт о внедрении результатов диссертационного исследования
на предприятии ООО ПКФ «Экологический ресурс»

	<p align="center">Общество с Ограниченной Ответственностью ПКФ «Экологический ресурс»</p> <p align="center"><small>Россия, 624614, Свердловская обл., Суходолоцкий район, с. Рудинское, пер. Школьный, 7.</small></p> <p align="right"><small>Телефон/факс: 343731-96-3-98 E-mail: rastochnik@mail.ru</small></p>	
АКТ		
<p>Производственных испытаний и внедрения в промышленное производство рецептур и технологий производства сывороточных напитков в ассортименте, разработанных Тарасовым Алексеем Валерьевичем при работе над диссертационным исследованием</p>		
<p>Мы, нижеподписавшиеся сотрудники ООО ПКФ «Экологический ресурс» технический директор, главный технолог составили настоящий акт, подтверждающий, что результаты диссертационной работы Тарасова А.В. внедрены на заводе безалкогольных напитков ООО ПКФ «Экологический ресурс» в следующем виде:</p>		
<p>Проведены производственные испытания по розливу сывороточных напитков «Vita Plus» (ТУ 10.51.55-001-02069214-22) и «Vita Антиоксидант» (ТУ 10.51.55-001-02069214-23) включающие стадии кондиционирования воды, пастеризации сахарного сиропа, шпательной подготовки сырья (концентрированных соков и сухих растительных экстрактов), купажирование, розлив, укупорку;</p> <p>2. Установлено, что промышленное производство по предложенным рецептурам возможно, напитки получили высокую дегустационную оценку.</p>		
<p>технический директор. Ф.И.О. _____</p> <p>главный технолог Ф.И.О. _____</p>	 	
<p>УТВЕРЖДАЮ: Директор ООО ПКФ «Экологический ресурс»</p>		
		

Приложение М
(обязательное)

**Справка о внедрении результатов диссертационного исследования
на кафедре технологии питания ФГБОУ ВО «Уральский государственный
экономический университет»**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский государственный экономический университет»
(УрГЭУ)
Лицензия на образовательную деятельность от 15.03.2016 пер. № Л035-00115-66/00120783
Свидетельство о государственной аккредитации от 15.05.2018 № А 007-00115-66/00735808
8 Марта/Народной Воли, ул., д. 62/45, г. Екатеринбург, 620144
e-mail: usue@usue.ru; http:// www.usue.ru

СПРАВКА

31.11.2023

№ 1/211

г. Екатеринбург

О внедрении результатов диссертационного исследования Тарасова А.В. на тему «Разработка пищевых систем с доказанной антиоксидантной активностью на основе унифицированного метода контроля» в учебный процесс ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет»

Настоящая справка дана Тарасову Алексею Валерьевичу в том, что основные научно-методические положения, содержащиеся в диссертационном исследовании «Разработка пищевых систем с доказанной антиоксидантной активностью на основе унифицированного метода контроля», представленном на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 4.3.3 «Пищевые системы», нашли применение в учебном процессе ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет» при подготовке бакалавров в рамках образовательной программы 19.03.04 «Технология продукции и организация общественного питания», по дисциплинам «Контроль качества продукции общественного питания» и «Технология и организация специальных видов питания».

Проректор по учебно-методической
работе и качеству образования

Д.А. Карх