

УДК 615.074;543.426

С. В. Бельтюкова, А. А. Степанова, Е. О. ЛивенцоваОдесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра химии, экспертизы и безопасности пищевых продуктов,
ул. Канатная, 112, Одесса, 65039, Украина;
e-mail: chbpp.onapt@mail.ru

АНТИОКСИДАНТЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Рассмотрено содержание антиоксидантов фенольного типа в различных видах растительного сырья и пищевых продуктах и их влияние на организм человека. Показано, что для определения антиоксидантов находят применение хроматографические, электрохимические и спектроскопические методы. Наиболее широкое применение из хроматографических нашел метод тонкослойной и ВЭЖХ с флуоресцентным, УФ- и масс-спектрометрическими детекторами. Пределы обнаружения составляют 1-10 мкг/мл. Из электрохимических методов нашли применение катодная и импульсная вольтамперометрия, амперометрическое титрование. Эти методы отличаются высокой чувствительностью, простотой и селективностью. Для анализа сложных объектов использован метод капиллярного электрофореза, который в ряде случаев позволяет исключить стадию пробоподготовки, а также проводить определение в более широком диапазоне значений рН, чем в методе ВЭЖХ. В основе спектроскопических методов, в основном, лежат реакции получения хромофоров. Чувствительным методом определения полифенолов является хемилюминесцентный. В последнее время развивается сорбционно-спектроскопический метод. Метод предполагает использование как собственной люминесценции лигандов, так и сенсibilизированную органическим лигандом люминесценцию ионов Tb(III), как, например, при определении ванилина, галловой кислоты, пропилгаллата, кофеина, суммы полифенольных соединений. При выборе методики определения полифенольных соединений необходимо учитывать состав матрицы, селективность, экспрессность, чувствительность выбранной методики, а также доступность аппаратного оформления.

Ключевые слова: антиоксиданты фенольного типа, методы определения.

Антиоксиданты (АО) – вещества различной химической природы, способные тормозить или устранять неферментативное свободнорадикальное окисление органических соединений различными формами кислорода. Биоантиоксиданты – это, как правило, полифункциональные соединения, антиокислительная функция которых выражена в разной степени. Подавляя свободнорадикальное автоокисление, они регулируют степень влияния окисления на большинство метаболических процессов. В результате воздействия АО создаются условия для обеспечения нормального роста клеток и тканей [1]. К биоантиоксидантам относят вещества, которые в модельных свободнорадикальных процессах окисления проявляют свойства ингибиторов реакций и сохраняют эти свойства при введении их в живой организм. Биоантиоксиданты являются необходимыми компонентами всех тканей и клеток живых организмов, где они в нормальных физиологических концентрациях поддерживают на низком стационарном уровне свободнорадикальные автоокислительные процессы.

Антиоксиданты относятся также к важнейшим пищевыми добавками. Биологически активные добавки (БАД) – композиции натуральных или идентичных

натуральным биологически активных веществ, предназначенных для непосредственного приема с пищей или введения в состав пищевых продуктов, с целью обогащения рациона отдельными пищевыми или биологически активными веществами и их комплексами.

Введение АО в сырье и готовую продукцию обеспечивает предупреждение их порчи, снижение потерь, увеличение сроков годности и выпуск высококачественных изделий, сохраняющих в течение достаточно длительного времени характерные особенности, свойственные свежим, полноценным продуктам. Используемые в качестве АО вещества обладают выраженными бактериостатическими, бактерицидными, фунгистатическими и фунгицидными [2,3] свойствами, причем по механизму действия они существенно различаются между собой. В качестве АО применяют только малотоксичные вещества, введение которых в пищевые продукты в строго регламентированных количествах не оказывает на организм человека нежелательное воздействие. Соединения, вводимые в пищу в качестве добавок, не должны содержать посторонних примесей. Неразрешенные вещества или избыточные количества любых АО могут привести к токсичности пищи, аллергическим реакциям, а также к дисбалансу активных химических веществ в организме. Введение избытка добавок ухудшает качество продуктов вследствие изменения pH, консистенции, вкуса, запаха, цвета и других показателей.

АО поступают в организм человека с пищей весьма длительное время, практически в течение всей жизни, поэтому особенно нежелательны негативные воздействия их избыточных количеств. Недостаточные концентрации АО не обеспечивают сохранения высокого качества сырья и продукции. Эти обстоятельства предопределяют необходимость контроля содержания АО в различных видах пищевого сырья, готовых продуктах и напитках. Только при наличии достаточно простых, чувствительных и надежных методов определения этих добавок и четко организованной системы контроля возможно производство высококачественной пищевой продукции [4].

Одним из наиболее распространенных и многочисленных классов природных соединений, проявляющих биологическую и антиоксидантную активность являются полифенолы. Они содержатся в овощах, фруктах, зерне, приправах, а также в вине, зеленом и черном чае, кофе, какао и других продуктах, и обладают противораковым, антибактериальным и противовоспалительным действием, предупреждающим развитие многих заболеваний [5-7]. Содержание отдельных полифенолов в растениях определяет их окраску, аромат цветов, вкус овощей и плодов [8]. Особую ценность представляют биофлавоноиды, обладающие антиканцерогенными, антисклеротическими и антиаллергическими свойствами. По антиоксидантной активности они в десятки раз превосходят витамины С, Е и каротиноиды. Особенно активно природное сочетание биофлавоноидов [9-11]. Основные источники этих антиоксидантов – фрукты, овощи, ягоды, мед, чай, красное вино, растительные масла.

Фенольные соединения представляют собой один из наиболее распространенных и многочисленных классов БАВ, содержащих ароматические кольца с гидроксильной группой, т.е., особенностью этих соединений является наличие свободного или связанного фенольного гидроксила. В растениях фенольные соединения содержатся в свободном состоянии или в виде гликозидов. Их может быть от десятых до 30% и выше (дубильные вещества). По химической структуре все фенольные соединения делят на 3 основные группы: с одним или двумя ароматическими кольцами и полимерные фенольные соединения.

К соединениям с одним ароматическим кольцом относятся: простые фенолы; кислоты; оксикоричные кислоты и их производные; лигнаны; кумарины, хромоны. К фенолокислотам относятся протокатеховая кислота, оксибензойная, галловая, салициловая и др. [12]. Хотя галловая (3,4,5-триоксибензойная) кислота является сильным антиокислителем, практического применения она не нашла, возможно, из-за плохой растворимости в жирах. Широко используются ее сложные эфиры – галлаты. Этилгаллат в концентрации 0,02 – 0,05% является высокоэффективным антиокислителем для жиров и жиросодержащих продуктов. В концентрации 0,001% препарат рекомендуется применять в смеси с лимонной кислотой (0,03%) для длительного (до года) сохранения соленой сельди [13]. Эфиры галловой кислоты широко применяются в качестве антиоксидантов в пищевой и парфюмерной промышленности. Они обладают высокой активностью против бактерий и вирусов. В последнее время установлено противоопухолевое и антилучевое действие пропилгаллата и других эфиров галловой кислоты [14,15]. К этой же группе относятся фенолоспирты и их гликозиды. Они широко распространены в растениях, но считаются сопутствующими веществами, участвующими в лечебном эффекте суммарных препаратов. Содержатся в родиоле розовой и других видах родиолы (золотого корня), которые используются в качестве адаптогенных средств (повышают работоспособность и сопротивляемость организма). К ним относятся также оксикоричные – C_6-C_3 -фенилпропаноиды и хлорогеновые кислоты, которые составляют основную часть природных фенольных кислот во многих фруктах и ягодах. К хлорогеновым кислотам относят моно- и диэфиры коричных и хинной кислот. Самые распространенные хлорогеновые кислоты, образованные кофейной и хинной кислотами, среди них можно выделить три реально встречающихся: 3-кофеилхинная (3-QCA, или неохлорогеновая), 4-кофеилхинная (4-QCA, или криптохлорогеновая) и 5-кофеилхинная (5-QCA), которую чаще всего и называют просто хлорогеновой кислотой [16]. В кристаллическом виде хлорогеновая кислота была впервые выделена из кофейных зерен. Хлорогеновая кислота – 1,3,4,5-тетрагидроксициклогексан карбоновая кислота 3-(3,4-дигидроксициннамат), является стимулятором центральной нервной системы (ЦНС). Экспериментально установлено у хлорогеновой кислоты кофеиноподобное, но более слабое действие, способность усиливать интенсивность белкового обмена в мозговой ткани. Хлорогеновая кислота ингибирует всасывание глюкозы в организме, чем способствует регулированию уровня сахара в крови. Кроме стимуляции деятельности ЦНС хлорогеновая кислота способствует изменению тонуса кровеносных сосудов головного мозга и сердца, является одним из лучших средств уменьшения и предупреждения утомления и головной боли [17]. Богатым источником хлорогеновых кислот являются кофейные бобы и для многих потребителей это главный источник [18] фенольных кислот, а также листья эвкоммии вязолистной. Благодаря их высокой концентрации кофе обладает большей антиоксидантной активностью [19] по сравнению с какао, зеленым, черным и травяным чаями [20], колой, пивом, множеством фруктовых соков. Установлено, что основные вещества, входящие в состав кофе, снижают риск развития сахарного диабета [21]. Вместе с кофеином люди потребляют большое количество, от 0,5 до 1 г/сутки хлорогеновой кислоты [22,23], которая способна подавлять активность фермента печени – глюкозо-6-фосфатазы [24], выполняющей ключевую роль в гомеостатической регуляции концентрации глюкозы в плазме крови [25]. Экспериментально подтвержден кардиопротекторный эффект кофе [26], регулярное потребление кофе уменьшало формирование камней в желч-

ном пузыре [27]. Зерна сырого кофе содержат примерно 7-10% хлорогеновых кислот. В кофе вида Канифора (Робуста) концентрация их больше (9-11%), чем в кофе вида Арабика (5,5-8%). Основную долю хлорогеновых кислот составляют кофеилхинные кислоты (хлорогеновая и нехлорогеновая).

Наиболее восстановленными флавоноидами являются катехины, а наиболее окисленными – флавонолы. Восстановленные соединения (катехины, лейкоантоцианидины) бесцветны, а окисленные окрашены в желто-оранжевые цвета. Флавоноиды встречаются как в свободном состоянии (катехины), так и в виде гликозидов. Большое количество полифенолов содержится в чайном листе и эта группа составляет наиболее ценную часть зеленого чайного листа и представлена в основном катехинами (флавонол – 3 – олами) и их галловыми эфирами (до 20-25% от сухой массы) [28]. Чайный лист содержит 7 катехинов: 4 простых – (\pm) катехин (С) и (-) эпикатехин (ЕС), (\pm) галлокатехин, (-) эпигаллокатехин (ЕГС); 3 сложных галлированных катехина: (-) эпикатехингаллат (ЕСГ), (-) эпигаллокатехингаллат (ЕГСГ) и (+) галлокатехингаллат. Во всех частях чайного побега по количеству преобладают эпикатехингаллат и эпигаллокатехингаллат [29]. Катехины обладают высокой биологической активностью; в организме человека они регулируют проницаемость капилляров и способствуют повышению упругости их стенок, а также увеличивают биодоступность аскорбиновой кислоты [30,31]. Поэтому катехины относят к веществам, обладающим Р-витаминной активностью, и их используют при лечении заболеваний, связанных с нарушениями функций капилляров и при отеках.

К настоящему времени известно уже свыше 5000 флавоноидов. Они широко распространены в растительном мире, при этом отличаются исключительным многообразием типов.

В природе особенно широко распространены флавонолы и флаван-3-олы (катехины). Более 50% растений содержат в листьях и цветках кверцетин, кемферол, меритетин, рутин. Наиболее известными растениями, содержащими флавоноиды, являются: чай, плоды рябины и шиповника (Р-витаминное действие), боярышник (сердечно-сосудистое действие), пустырник (сердечно-сосудистые неврозы и гипертония), спорыш, горец птичий и другие виды горца (кровоостанавливающее и мочегонное действие), солодка (отхаркивающее, противоаллергическое действие) и др.

Методы определения антиоксидантов фенольного типа.

Для определения этого типа антиоксидантов, благодаря наличию в их структуре легко окисляющихся гидроксильных, а также хромофорных групп, применяются спектроскопические, хроматографические, электрохимические и химические методы [32]. Однако, основными методами анализа реальных объектов, содержащих полифенольные соединения, являются хроматографические и химические. Значительно меньшее число работ посвящено определению полифенолов спектроскопическими методами [33].

Хроматографические методы определения.

Тонкослойная и флэш- хроматография были первыми методами разделения и идентификации многих биологически активных соединений растительного происхождения. Эти методы отличаются простотой и дешевизной. Методы высокоэффек-

тивной и двумерной тонкослойной хроматографии [34] можно использовать для анализа сложных природных источников фенолов. Наличие легко окисляющихся гидроксильных групп позволяет определять эти соединения хроматографическими и электрофоретическими (ОФ ВЭЖХ с электрохимическим детектором) методами [35-37]. Присутствие хромофорных групп обеспечивает возможность их детектирования спектрофотометрическими методами после хроматографического разделения, включая гибридные варианты (ВЭЖХ-УФ, КЭ-УФ) [38-40].

Широкое применение нашла обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ-ВЭЖХ) с ультрафиолетовым [8,41,42] или электрохимическим детектированием (ЭД) [43-45]. К достоинствам метода относятся: высокая селективностью сорбентов, чувствительность и селективность диодно-матричного, ультрафиолетового, флуоресцентного, масс-спектрометрического детекторов и мягкие температурные условия анализа, при которых анализируемые вещества не разлагаются. ВЭЖХ на обращенно-фазовых колонках с бинарными системами растворителей и диодно-матричным детектором используют как для рутинных анализов, так и для исследования сложных по составу экстрактов растений.

В последние годы для идентификации фенолов, присутствующих в растительном сырье и продуктах питания, в основном используют метод ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием или сочетание диодно-матричного и масс-спектрометрического детектирования с различными источниками ионизации. Последний метод особенно ценен при изучении ацилированных флавоноидных гликозидов, содержащихся в растениях, овощах, фруктах в малых количествах.

При определении полифенолов методом ВЭЖХ с УФ-детектором важен выбор оптимальной длины волны детектирования. Поэтому при анализе сложных объектов в качестве оптимальной длины волны детектирования катехинов используют 275-280 нм [42,46,47], детектирование при 200 нм часто используют при анализе зеленого чая [48,49].

Поскольку многие фенолы имеют несколько максимумов поглощения, то для их определения часто применяют одновременное сканирование по нескольким длинам волн – диодно-матричное детектирование [50-52]. Метод ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием нашел применение для определения фенолов, содержащихся в пищевых продуктах и напитках. Его основное преимущество — низкие пределы обнаружения.

Метод ВЭЖХ с флуориметрическим и хемилюминесцентным детектированием используют для определения низких концентраций (1-10 нг/мл) полифенолов в растительных объектах [54] и биологических жидкостях человека [53]. Метод ВЭЖХ с электрохимическим детектированием особенно широко применяют для определения следов полифенольных соединений, например, метилированных производных катехинов, содержащихся в чае в очень низкой концентрации (менее 1 % от сухой массы чайного листа). Хроматография с амперометрическим детектированием применяется для оценки антиоксидантной активности продуктов питания, напитков и лекарств [51,56,57]. Кулонометрический детектор использован для качественного и количественного определения фенолов в растительных маслах.

Сравнение чувствительности разных вариантов детектирования при определении флавоноидов в апельсиновом соке методом ВЭЖХ проведено в [55]. Определение фенольных соединений в продуктах питания и напитках часто проводят на модифицированных силикагелях в обращенно-фазовом варианте, поскольку

при этом выше селективность разделения, лучше воспроизводимость результатов, такие колонки имеют более длительный срок службы.

Авторами работы [58] с использованием метода ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием с химической ионизацией при атмосферном давлении качественно и количественно охарактеризованы экстракты около 40 разновидностей фруктов и овощей. Выделены и идентифицированы 7 флавоноидов. Обнаружено, например, что, в исследуемых яблоках содержится до 2 мг кверцетина на 100 г массы образца, а в петрушке — до 185 мг апигенина на 100 г массы образца.

Адсорбционную тонкослойную хроматографию (ТСХ) используют для качественного и количественного определения индивидуальных катехинов [59-62]. Как правило, в качестве неподвижной фазы используют силикагель. Описано [34] разделение пяти основных катехинов и кофеина на силикагелевых пластинах с использованием в качестве подвижной фазы системы хлороформ – этилформиат – н-бутанол – муравьиная кислота. Возможность разделения на силикагеле смеси тринадцати полифенолов, в том числе галловой кислоты, катехина и эпикатехина показана в [63]. К преимуществам метода ТСХ можно отнести доступность оборудования, экспрессность анализа. Методы высокоэффективной и двумерной тонкослойной хроматографии можно использовать для анализа сложных природных источников фенолов [64-66].

При исследовании сложных природных объектов с использованием любого хроматографического метода важной стадией является идентификация разделяемых компонентов. Эту задачу решают путем сравнения времен удерживания, спектральных данных и/или индексов удерживания стандартных (реперных) соединений с аналогичными параметрами исследуемых веществ [67].

Трудности, возникающие при определении фенолов хроматографическими методами, в основном связаны (помимо необходимости предварительной очистки экстрактов перед введением в колонку) с отсутствием необходимых стандартов из-за огромного разнообразия природных форм этих соединений. Поэтому иногда при анализе сложных растительных экстрактов используют, так называемый *fingerprinth*-метод идентификации — «метод отпечатков пальцев» [68,69]. Эти «отпечатки» являются специфическими для каждого вида растений и могут быть использованы при определении источника происхождения растительного сырья. Вторичные метаболиты, в том числе фенольные кислоты и флавоноиды, применяют как химические маркеры в «отпечатках» [70]. По изменениям их состава и количества различают виды растений [71].

Электрохимические методы определения

Все антиоксиданты полифенольного типа принадлежат к высоко электродноактивным веществам, которые могут быть легко окислены из-за присутствия большого числа гидроксильных групп в их молекулах. Благодаря этому свойству они легко окисляются на электродах, в связи с чем электрохимические методы широко применяются для их определения [72].

Предложено определение АО в экстрактах сырья методами катодной [73-75] и импульсной вольтамперометрии [76]. Амперометрический метод, позволяющий определять содержание всех антиоксидантов в пробе, был успешно применен для установления содержания природных АО в пищевых продуктах, БАДах и винах

[77]. Метод обладает высокой селективностью определения. Для анализа не требуется никаких химических реактивов (кроме стандартов), поэтому стоимость измерений очень низкая. Меняя величину приложенного потенциала, можно дифференцировать антиоксиданты по классам.

В последнее время широкое распространение получил метод капиллярного электрофореза с ультрафиолетовым детектированием. Предложено [78] определять полифенолы в растительных объектах методом неводного капиллярного электрофореза, что позволяет разделять соединения, плохо растворимые в водных системах. Показано, что в случае неводного буферного электролита селективность разделения полифенолов значительно улучшается. В качестве буферного электролита чаще всего используют боратный [78-80] с рН 8,0-9,5, так как бораты взаимодействуют с гидроксильными группами флавоноидов и образуют комплексы, облегчая разделение [81].

В качестве модификатора применяют и циклодекстрины. Разделение флавоноидов облепихи проводили в присутствии модификатора — диметил-β-циклодекстрина [82]. Авторы работы [83] методом капиллярного электрофореза разделили антоцианидины в кислой среде. В работе [67] с использованием различных циклодекстринов и их производных проведен анализ лимонного сока и разделена на хиральные изомеры смесь содержащихся в нем четырех флаванон-7-О-гликозидов.

Метод капиллярного электрофореза получает все большее распространение для определения фенолов в соках, чае [79,84], растительных маслах, винах, ягодах. Преимуществами этого метода являются возможность введения образца под давлением в капилляр в разбавленном виде [72], т.е. исключение стадии пробоподготовки, а также проведение экспериментов в более широком диапазоне значений рН, чем в методе высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В настоящее время метод капиллярного электрофореза используют как дополнительный к высокоэффективной жидкостной хроматографии при разделении и определении фенолов [85-87]. Одним из распространенных способов обнаружения фенолов является кулонометрическое детектирование. В таком случае, в отличие от амперометрического определения, исследуемые соединения полностью окисляются [88].

Спектроскопические методы определения

В основе спектроскопических методов лежат реакции получения хромофоров (метод Фолина-Кокто, применение $\text{HCl} - \text{BuOH}$, ванилина и др.). Однако данные методы не дают информации о количестве и структуре индивидуальных соединений. Среди существующих спектрофотометрических методов определения структурно схожих флавонолов на основе реакции окисления-восстановления следует выделить метод Фолина-Дениса [89], основанный на образовании голубых продуктов окисления фенольных соединений вольфрамовой кислотой в щелочной среде. Однако этот метод позволяет определять только сумму флавонолов и при использовании рекомендованных в методике соотношений компонентов реакции часто выпадает осадок, который приводит к получению заниженных результатов. Полифенолы имеют полосы поглощения в УФ- и видимой области, которые используют для определения их общего содержания. Спектрофотометрическая методика [67] качественного анализа растительного сырья предполагает сравнение спектров поглощения водно-спиртовых экстрактов из корневищ сабельника болотного со

спектрами поглощения стандартных образцов соответствующих полифенолов. Количественное содержание флавоноидов в этом случае рассчитывают в пересчете на хлорогеновую кислоту. Суммарное содержание флавоноидов определяют спектрофотометрически по реакции комплексообразования флавоноидов с хлоридом алюминия. Общую антиоксидантную активность экстрактов цитрусовых оценивают по степени ингибирования флавоноидами аскорбат- и фероиндуцированного окисления Твин-80 до малонового альдегида, содержание которого определяют по реакции с тиобарбитуровой кислотой [90-92]. Метод определения полифенолов в чаях основан на ингибировании образования свободных катионрадикалов 2,2'-азино-5-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфо)кислоты), раствор имеет голубовато-зеленый цвет. В результате взаимодействия радикалов с катехинами (или экстрактом зеленого чая), раствор обесцвечивается [63]. Уменьшение интенсивности окраски контролируют спектрофотометрически.

Удобным и простым методом определения танинов является спектрофотометрический метод Фолина-Чокальтеу [92], основанный на окислительно-восстановительной реакции, в ходе которой восстанавливается фосфорномолибденовая кислота. Определению танинов этим способом мешают присутствующие в настое восстанавливающие сахара, аскорбиновая кислота, белки и аминокислоты (цистеин и тирозин).

Сравнительная оценка содержания фенольных соединений в чае проведена методами титриметрии, гравиметрии и спектрофотометрии [93,94]. Из рассмотренных трех альтернативных методик определения содержания фенольных соединений в образцах чая: спектрофотометрической (с помощью реактива Фолина-Чокальтеу), перманганатометрического титрования и методом весового определения по Дейсу наиболее чувствительной и специфичной именно к фенольным компонентам настоя считается спектрофотометрия.

Чувствительным методом определения полифенолов является хемилюминесцентный. Для его реализации также используют способность полифенолов легко окисляться [95,96]. Люминесцентные свойства окси-замещенных флавоноидов изучены в [97]. Благодаря наличию тонкой структуры спектров, фосфоресцентный анализ дает возможность проводить идентификацию оксизамещенных флавоноидов наряду с методами ИК и ЯМР-спектроскопии [98]. Предложена [99] методика определения кверцетина в присутствии аспирина и салициловой кислоты, основанная на регистрации интенсивности люминесценции его комплекса с алюминием. Возбуждение люминесценции осуществляют при $\lambda=445$ нм, регистрируют $I_{\text{люм}}$ при $\lambda_{\text{изл.}}=490$ нм.

Главный недостаток всех спектроскопических методов – невозможность индивидуального определения компонентов в смеси. Они позволяют определять только общее содержание полифенольных соединений в пробе.

В последнее время нашли применение сорбционно-спектроскопические методы определения антиоксидантов. Из них следует отметить метод твердофазной люминесцентной спектроскопии, который предполагает выделение определяемого компонента на твердой фазе сорбента и регистрацию аналитического сигнала (интенсивность люминесценции) непосредственно в фазе сорбента. Такой прием позволяет провести предварительное концентрирование аналита, а также устранить безызлучательные потери энергии возбуждения за счет жесткого закрепления аналита в твердой фазе сорбента. Другим преимуществом этого метода является

возможность проводить определение в тестовом варианте, что значительно упрощает и сокращает время проведения анализа.

Твердофазное определение тех или иных компонентов предполагает использование как собственной люминесценции лигандов, так и сенсibilизированную органическим лигандом люминесценцию ионов европия(III) или тербия(III).

С использованием сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III) предложено [100] определение ванилина – маркера качества коньяков. Ванилин имеет в УФ-области спектра полосы поглощения с максимумами при $\lambda = 205, 231, 280$ и 310 нм с молярными коэффициентами поглощения 94100, 94600, 66000 и 67400. Триплетный уровень лиганда составляет 2140 см^{-1} , благодаря чему возможен внутримолекулярный перенос энергии возбуждения на ион Tb(III) ($E_T = 20500 \text{ см}^{-1}$). Интенсивная люминесценция Tb(III) с максимумом при 545 нм наблюдается в слое сорбента на пластинах для тонкослойной хроматографии. Наблюдаемый эффект использован для определения ванилина в коньяках с пределом обнаружения 0,15 мкг/мл.

Сенсibilизированная люминесценция Tb(III) в тонком слое сорбента (пластинки Sorbfil) применена также для определения галловой кислоты – маркера подлинности виноградных вин [101]. В качестве подвижной фазы использовали систему кислотного характера – этилацетат : уксусную кислоту (95:5). В качестве проявляющего использован раствор хлорида Tb(III) и раствор донорно-активного вещества – триоктилфосфиноксида. Интенсивность люминесценции регистрируют при $\lambda_{\text{изл.}} = 545$ нм. Предел обнаружения галловой кислоты – 0,002 мкг/мл.

Предложена [102] методика определения пропилгаллата, который сенсibilизирует люминесценцию ионов Tb(III). Сорбция комплекса осуществляется на сефадексе G-150 при pH раствора 4-5. Показана возможность определения консерванта пропилгаллата в пищевых и косметических маслах с использованием сорбата комплекса пропилгаллат-Tb(III)- β -циклодекстрин в интервале концентраций (0,08 – 30) мкг/мл с пределом обнаружения 0,02 мкг/мл.

Методика определения кофеина [103] в различных сортах кофе основана на эффекте тушения люминесценции люминесцентного сенсора Tb(III)-1,10-фенантролин- β -циклодекстрин. Выделение кофеина из аналита проводили методом ТСХ на пластинах марки Merck TLC Aluminium Plates, используя в качестве подвижной фазы смеси растворителей бензол : метанол : уксусная кислота (10:5:1). В качестве проявляющего применены растворы хлорида Tb(III), 1,10-фенантролина, β -циклодекстрина. Тушение люминесценции иона Tb(III) наблюдают в свете ртутно-кварцевой лампы при $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм и излучения – 545 нм. Предел обнаружения кофеина составляет 0,02 мкг/мл.

Сенсibilизированную люминесценцию иона Tb(III) предложено использовать и при определении суммы полифенольных соединений [104], проявляющих свойства антиоксидантов, содержащихся в растительном сырье, применяющихся при производстве различных биологически активных добавок и определяющих качество пищевых продуктов. В качестве стандарта предложено использовать галловую кислоту. В качестве люминесцентного сенсора использовано комплексное соединение Tb(III) – галловая кислота в присутствии донорно-активной добавки – триоктилфосфиноксида. Сорбция полифенольных соединений и стандарта осуществляется на сорбенте SephadexG-75. Зависимость $I_{\text{люм}}$ сорбата комплекса от концентрации галловой кислоты меняется в диапазоне 0,045 – 1,7 мкг/мл, предел обнаружения составляет 0,025 мкг/мл.

Собственная люминесценция антиоксидантов в твердой фазе сорбента использована для определения хлорогеновой кислоты (ХК) [105] в зернах кофе и катехинов [106] в чае.

Для усиления собственной люминесценции хлорогеновой кислоты использовано ее комплексообразование с ионами иттрия в присутствии донорно-активной добавки – триоктилфосфиноксида и неионогенного ПАВ –Тритон X-100. $I_{\text{люм}}$ ХК измеряют при $\lambda_{\text{люм}} = 515$ нм при $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм. Сорбцию проводят на фосфате алюминия. Линейная область зависимости $I_{\text{люм}}$ сорбатов комплексов от концентрации ХК наблюдается в диапазоне концентраций 0,001 – 0,07 мкг/мл. Предел обнаружения составляет 0,035 мкг/мл.

Для определения суммы катехинов в чае в качестве люминесцентного сенсора использованы комплексы Sc(III) с катехинами в присутствии лаурилсульфата натрия на сорбенте сефадекс G-75, $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм, $\lambda_{\text{изл.}} = 507$ нм. Предел обнаружения составляет 0,1 мкг/мл.

Собственная люминесценция лигандов, усиленная при комплексообразовании с ионами иттрия (III) или скандия (III) использована также при определении флавоноидов – кверцетина, рутина и морина в растительном сырье [107-109].

Методика определения кверцетина основана на регистрации $I_{\text{люм}}$ сорбатов его комплекса с Y(III) на фосфате алюминия при $\lambda_{\text{возб.}} = 360$ нм, $\lambda_{\text{изл.}} = 540$ нм. $I_{\text{люм}}$ сорбатов пропорциональна содержанию кверцетина (0,005 – 0,015)·10⁻³ моль/л. Предел обнаружения составляет 0,015 мкг/мл.

При определении рутина используют собственную люминесценцию его комплекса с иттрием (III) и бычьим сывороточным альбумином (БСА) на сорбенте Sephadex G-75. В этом случае осуществляется молекулярный перенос энергии. БСА выступает в качестве донора энергии возбуждения, а рутин – в качестве акцептора, в результате чего $I_{\text{люм}}$ возрастает. $I_{\text{люм}}$ сорбатов комплексов пропорциональна в интервале концентраций рутин (0,005 – 0,01)·10⁻³ моль/л, предел обнаружения 0,06 мкг/мл.

Определение морина основано на регистрации $I_{\text{люм}}$ сорбата его комплекса со Sc(III) в присутствии БСА на сорбенте Sephadex G-75 при $\lambda_{\text{изл.}} = 521$ нм. $I_{\text{люм}}$ сорбатов в этом случае пропорциональна содержанию морина в диапазоне концентраций (0,005 – 0,002)·10⁻³ моль/л, предел обнаружения – 0,06 мкг/мл.

На основании обзора литературы можно заключить, что для анализа объектов со сложной матрицей при определении антиоксидантов целесообразно применять хроматографические и электрохимические методы, а также сорбционно-люминесцентные методы, позволяющие проводить выделение определяемого компонента. Методы твердофазной люминесцентной спектроскопии просты и экспрессны, позволяют осуществлять с помощью портативных приборов или визуально контроль качества, безопасности или фальсификации пищевых продуктов.

Список литературы

1. Будников Г.К. Антиоксиданты как объекты биоаналитической химии [Текст] / Г.К. Будников, Г.К. Зиятдинова // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 7. – С. 678 – 691.
2. Shi S.T. Effects of green tea and black tea on 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone bioactivation, DNA methylation, and lung tumorigenesis in A/J mice [Текст] / Shi S.T., Wong Z.Y., Smith T.J. // Cancer Res. – 1994. – Vol. 54. – P. 4641 – 4647.
3. Yang S.C. A receptor for green tea polyphenol EGCG [Текст] / S.C. Yang // Nature. – 1997. – Vol. 389. – P. 134 – 135.

4. Костюковский Я.Л. Методы определения химических консервантов и антиоксидантов в пищевых продуктах [Текст] / Я.Л. Костюковский, Д.Б. Меламед // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 1. – С. 4–44.
5. Yang T.T.C. Inhibitory effect of Chinese green tea on endothelial cell-induced LDL oxidation [Текст] / T.T.C. Yang, M.W.L. Koo // Atherosclerosis. – 2000. – Vol. 148, № 1. – P. 67-73.
6. Yu H. N. Effects of Epi-Gallocatechin Gallate on PC-3 Cells Cytoplasm Membrane in the Presence of Cu⁺ / H. N. Yu, J.-J. Yin, S.-R. Shen // Food Chem. – 2006. – Vol. 95. – P. 108–115.
7. Complex effects of different green tea catechins on human platelets / G. Lill, S. Voit, K. Schror, A.-A. Weber // FEBS Letters. – 2003. – Vol. 546, № 2. – P. 265–270.
8. Validated solid-liquid extraction method for the HPLC determination of polyphenols in apple tissues: comparison with pressurized liquid extraction [Текст] / R.M. Alonso-Salces, A. Barranco, E. Corta, A. Berrueta, B. Gallo // Talanta. – 2005. – Vol. 65. – P. 654–662.
9. Гудковский В. А. Природные антиоксиданты фруктов и овощей – источник здоровья человека [Текст] // Сб. науч. тр. ВНИИСим. И.В. Мичурина. – Мичуринск, 1998. – С. 30–35.
10. Kalt N. The role of oxidative stress and antioxidants in plant and human health: introduction in colloquium [Текст] / N. Kalt, M.M. Kushad // Hort Science. – 2000. – Vol. 35. P. 572–574.
11. Kaur C. Antioxidants in fruits and vegetables – the millennium's health [Текст] / C. Kaur, H.C. Kapoor // Intern. J. of Food Scien. and Techn. – 2001. – Vol. 36, № 7. – P. 703–725.
12. Жунгиету Г.И. Хранение пищевых продуктов и кормов с применением консервантов. [Текст] Справочник. – Кишинев.: Изд-во «Карта Молдовеняскэ», 1982. – 217 с.
13. Борисочкина Л.И. Антиокислители, консерванты, стабилизаторы, красители, вкусовые и ароматические вещества в рыбной промышленности. [Текст] М.: Пищевая промышленность, 1976. – 182 с.
14. Донченко Л.В. Надыкта В.Д. Безопасность пищевого сырья и продуктов питания. [Текст]. – М.: Пищепромиздат, 1999. – 351 с.
15. Яшин Я.И. Анализ пищевых продуктов и напитков методами высокоэффективной жидкостной и ионной хроматографии с электрохимическими детекторами / Я.И. Яшин, А.Я. Яшин // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1237–1243.
16. Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах: материалы всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи, Белгород, 14-17 сентября 2010 г. / Белгос. ун-т [отв. ред. А.И. Везенцева]. Б.: БГУ, 2010. – 175 с.
17. Grace S.C. Seasonal differences in foliar content of chlorogenic acid, a phenylpropanoid oxidant, in Mahonia repens / S.C. Grace, B.A. Logan, W.W. Adams // Plant Cell Environment. – 1998. – Vol. 21. – P. 513–521.
18. Clifford M.N. Review Chlorogenic acids and other cinnamates-nature, occurrence and dietary burden // J. Sci. Food and Agric. – 1999. – Vol. 79. – P. 362–372.
19. Intakes of Antioxidants in Coffee, Wine, and Vegetables Are Correlated with Plasma Carotenoids in Humans / A. Svilaas, A. Sakhi, L. Andersen and other // J. Nutrition. – 2004. – Vol. 134. – P. 562–567.
20. Richelle M. Comparison of the Antioxidant Activity of Commonly Consumed Polyphenolic Beverages (Coffee, Cocoa, and Tea) Prepared per Cup Serving / M. Richelle, I. Tavazzi, E. Offord // J. Agric. Food Chem. – 2001. – Vol. 49. – P. 3438–3442.
21. Масленникова Г.Я. Влияние кофе на риск развития сахарного диабета / Г.Я. Масленникова, Р.Г. Органов // Профилактическая медицина. – 2005. – № 1. – С. 3–6.
22. Clifford M.N. Chlorogenic acid and other cinnamates – nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism // J. Sci. Food Agric. – 2000. – Vol. 80 – P. 1033–1043.
23. Olthof M.R. Chlorogenic acid and caffeic acid are absorbed in human / M.R. Olthof, P.C.H. Hollman, M.B. Katan // J. Nutr. – 2000. – Vol. 131. – P. 66–71.
24. Arion W.J. Chlorogenic acid and hydroxynitrobenzaldehyde: new inhibitors of hepatic glucose-6-phosphatase / W.J. Arion, W.K. Canfield, F.C. Ramos // Arch. Biochem. Biophys. – 1997. – Vol. 339. – P. 315–22.
25. Newgard C.B. Evidence for suppression on hepatic glucose-6-phosphatase with carbohydrate feeding / C.B. Newgard, D.W. Foster, J.D. McGarry // Diabetes. – 1984. – Vol. 33 – P. 192–195.
26. Rice-Evans C. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids / C. Rice-Evans, N.J. Miller, G. Paganga // Free Rad. Biol. Med. – 1996. – Vol. 20. – P. 933–956.
27. Spiegelman D. Coffee intake is associated with lower risk of symptomatic gallstone disease in women / D. Spiegelman, M. F. Leitzmann, M. J. Stampfer // Gastroenterology. – 2002 – Vol. 123, № 6. – P. 1823–1830.
28. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир, 1977. – 240 с.
29. Татарченко И.И., Мохначев И.Г., Касьянов Г.И. Химия субтропических и пищевых продуктов. М.: Академия, 2003. – 256 с.
30. Запрометов М.Н. Биохимия катехинов. М.: Наука, 1964. – 294 с.

31. Middleton E. The Effects of Plant Flavonoids on Mammalian Cells: Implications for Inflammation, Heart Disease, and Cancer / E. Middleton, C. Kandaswami, T.C. Theoharides // *Pharmacological Reviews*. – 2000. – Vol. 52, № 4. – P.673 – 751.
32. Methods for testing antioxidant activity / Antolovich M., Prenzler P.D., Patsalides E., McDonald S., Robards K. // *Analyst*. – 2002. – Vol. 127. – P. 183 – 198.
33. Карцова Л.А. Свойства и физико-химические методы определения полифенольных соединений / Л.А. Карцова, А.В. Алексеева // *Журн. аналит. химии*. – 2008. – Т. 63, № 11. – P. 1126 – 1136.
34. Dalluge J.J. Determination of Tea Catechins/ J.J. Dalluge, B.C. Nelson // *J. Chrom. A*. – 2000. – Vol. 881. – P.411 – 424.
35. Di Matteo V. Methods for the determination of nitrite by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection / V. Di Matteo, E. Esposito // *J. Chromat.* – 1997. – Vol. 789. P. 213 – 219.
36. Corradini C. Determination of carbohydrates in fruit-based beverages by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection / C. Corradini, A. Cristalli, D. Corradini // *Ital. J. Food Sc.* – Vol. 6, № 1. – 1994. – P. 103 – 112.
37. Corradini C. Application of HPAEC-PAD to carbohydrate analysis in food products and fruit juices / C. Corradini, G. Canali, I. Nicoletti // *Sem. in Food Analysis*. – 1997. – Vol. 2. – P. 99 – 111.
38. Heftmann E. Applications of Chromatography and Electrophoresis in food science / E.Heftamann, Z. Deyl // (*J.Chrom. spec. Vol. 624*) Elsevier. – 1992. – 512 p.
39. Matter L. Food and environmental analysis by capillary gas chromatography. – Heidelberg: Huthing, 1997. – 178 p.
40. Shibamoto T. Chromatographic analysis of environmental and food toxicants. – New York: Marcel Dekker, 1998. – 344 p.
41. Бенетис. Р. Количественное определение фенольных соединений в лекарственном сырье тысячелистника обыкновенного методом ВЭЖХ / Р. Бенетис, И. Радущене, В. Якштас и др. // *Химико-фарм. журн.* – 2008. – Т. 42, №3. – С. 53 – 58.
42. Rodríguez-Delgado M. A. Separation of phenolic compounds by high-performance liquid chromatography with absorbance and fluorimetric detection / M. A. Rodríguez-Delgado, S. Malovaná, J. P. Pérez // *J. Chromatogr. A*. – 2001. – Vol. 912, № 2.– P. 249 – 257.
43. Simultaneous determination of twelve tea catechins by highperformance liquid chromatography with electrochemical detection / M. Sano, M.Tabata, M. Suzuki, M. Degawa, T. Miyase, M. MaedaYamamoto // *Analyst*. – 2001. – Vol. 126. – P. 816 – 820.
44. Enhanced separation andelution of catechins in HPLC using mixed-solvents of water, acetonitrile and ethyl acetate as mobile phase / M. Kumamoto, T. Sonda, K. Takedomi, M. Tabata // *Analyt. Sci.* – 2000. – Vol. 16. – P. 139 – 144.
45. Optimization of HPLC-ECD ofcatechins with precision and efficiency based on FUMI theory / A. Kotani, Y. Hayashi, R. Matsuda, F. Kusu. // *Analyt. Sci.* – 2003. – Vol. 19. – P. 865 – 869.
46. Stability of phenolic compounds during extraction with superheated solvents / M. Palma, Z. Pineiro, C.G. Barroso // *J. Chromatogr. A*. – 2001. – Vol. 921. – P. 169 – 174.
47. Weiss D.J. Determination of catechins in matcha green tea by micellarelectrokinetic chromatography / D.J. Weiss, C.R. Anderton // *J. Chromatogr. A*. – 2003. – Vol. 1011. – P. 173 – 180.
48. The use of catechins as biochemical markers in diversity studies of tea (*Camellia sinensis*) / G.N. Magoma, F.N. Wachira, M. Obanda and other // *Genet.Resour.CropEvol.* – 2000. – Vol. 47. – P. 107 – 114.
49. Tokusoglu O. Optimized method for simultaneous determination of catechin, gallic acid, and methylxanthine compounds in chocolate using RP-HPLC / O. Tokusoglu, M.K. Unal // *Eur. Food. Res. Technol.* – 2002. – Vol. 215. – P. 340 –346.
50. WangL. – H.General method for determination flavonoids in medical plants and raw cosmetic using HPLS with a photodiodearraydetector / L. – H.Wang, W. – H Li. // *Химико – фарм. журн.* – 2007. –Т. 41, № 4. – С. 46–51.
51. Алексеева М.А. Определение полифенольных компонентов хмеля с помощью обращенно – фазовой ВЭЖХ / М.А.Алексеева, К.И.Эллер, А.П. Арзамасцев // *Химико – фарм. журн.* – 2004. – Т. 38, № 12. – С. 39–41.
52. Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методами хроматографии / М.В. Кочетова, Е.Н. Семенистая, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76, № 1. – С. 89 –100.
53. Nanoscale analysis of pharmacologically active catechins in body fluids by HPLC using borate complex extraction pretreatment / H. Tsuchiya, M. Sato, H. Kato, H. Kureshiro, N. Takagi // *Talanta*. – Vol. 46. – P. 717–726.

54. Papagiannopoulos, M. Automated sample preparation by pressurized liquid extraction-solid-phase extraction for the liquid chromatographic-mass spectrometric investigation of polyphenols in the brewing process. / M. Papagiannopoulos, B. Zimmermann // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – Vol. 976. – P. 345 – 348.
55. Бурлакова Е.Б. Биоантиоксиданты // *Рос.хим. журн.* — 2007. – Т. LI, № 1. – С. 3 – 12.
56. High-performance liquid chromatographic determination with photodiode array detection of ellagic acid in fresh and processed fruits / Y. Amakura, M. Okada, S. Tsuji, Y. Tonogai // *J. Chromatogr. A.* – 2000. – Vol. 896. – P. 87 – 93.
57. Яшин А.Я. Аналитические возможности жидкостного хроматографа «ЦветЯуза» с электрохимическими детекторами / А.Я. Яшин, Я.И. Яшин // *Рос.хим. журн.* – 2002. – Т. 66, № 4. – С. 109 – 115.
58. Рубенчиков Р.А. Изучение состава фенольных соединений фиалки полевой методом ВЭЖХ / Р.А. Рубенчиков, Н.Ф. Гончаров // *Химико – фарм. журн.* – 2005. – Т. 39, № 3. – С. 31 – 32.
59. Vovk I. Separation of eight selected flavan-3-ols on cellulose thin-layer chromatographic plates / I. Vovk, B. Simonovska, H. Vuorela // *J. Chromatogr.* – 2005. – Vol. 1077. – P. 188 – 194.
60. Analysis of procyanidins in chocolate by reversed-phase high-performance liquid chromatography with electrospray ionisation mass spectrometric and tandem mass spectrometric detection / J. Wollgast, L. Pallaroni, M.E. Agazzi, E. Anklam // *J. Chromatogr. A.* – 2001. – Vol. 926. – P. 211 – 220.
61. Optimization of separation of (+)-catechin and (–)-epicatechin on cellulose TLC plates / I. Vovk, B. Simonovska, P. Vuorela, H. Vuorela // *J. Planar Chromatogr.* – 2002. – Vol. 15. – P. 433 – 436.
62. Rotation planar extraction and rotation planar chromatography of oak (*Quercus robur* L.) bark / I. Vovk, B. Simonovska, S. Andresek, H. Vuorela, // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – Vol. 991. – P. 267 – 274.
63. Sharma O. P. Thin-layer chromatography of gallic acid, methyl gallate, pyrogallol, phloroglucinol, catechol, resorcinol, hydroquinone, catechin, epicatechin, cinnamic acid, p-coumaric acid, ferulic acid and tannic acid / O. P. Sharma, T. K. Bhat, B. Singh // *J. Chromatogr. A.* – 1998. – Vol. 822. – P. 167 – 171.
64. Taxonomic significance of flavonoid variation in temperate species of *Nothofagus* / E. Wollenweber, J.F. Stevens, M. Dorr, A.C. Rozefelds // *Phytochemistry.* – 2003. – Vol. 62. – P. 1125 – 1131.
65. Antioxidant Compounds from Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) / H. M. Watanabe, Y. Ohshita, T. Tsushida // *J. Agric. Food Chem.* – 1997. – Vol. 45. – P. 1039 – 1044.
66. Melo E.A. Characterization of antioxidant compounds in aqueous coriander extract (*Coriander sativum* L.) / E.A. Melo, J.M. Filho, N.B. Guerra // *Lebensm-Wiss. Technol.* – 2005. – Vol. 38. – P. 15 – 19.
67. Изучение фенольного состава подземных органов сабельника болотного / О.Л. Жукова, А.А. Абрамов, Т.Д. Даргаева, А.А. Маркарян // *Вестн. Моск. Ун – та.* – 2006. – Т.47, №5. – С.342 – 345.
68. Исследование фенольных соединений экстракта хмеля с помощью спектрофотометрического метода и ВЭЖХ / Н.Г. Горячева, М.В. Кочетова, Е.Ф. Шаненко, А.А. Ревина, О.Г. Ларионов // *Пиво и жизнь.* – 2003. – Т.37, № 2. – С. 27 – 34.
69. Katalinic V. High-performance liquid chromatographic determination of flavan fingerprints in plant extracts // *J. Chromatogr. A.* – 1997. – Vol. 775. – P. 359 – 367.
70. Drasar P. Recent advances in analysis of Chinese medical plants and traditional medicines / P. Drasar, J. Moravcova // *J. Chromatogr. B.* – 2004. – Vol. 812, № 1-2. – P. 3 – 21.
71. Vieira R.F. Chemical profiling of *Ocimum americanum* using external flavonoids / R.F. Vieira, R.J. Grayer, A.J. Paton // *Phytochemistry.* – 2003. – Vol. 63. – P. 555 – 567.
72. Changes in plasma antioxidant status following consumption of diets high or low in fruit and vegetables or following dietary supplementation with an antioxidant mixture / H. Long, Y. Zhu, L.A. Coury, C.T. Duda, C.B. Kissinger, P.T. Kissinger // *LC/GC Europe.* – 2001. – Vol. 14. – P. 323.
73. Определение антиоксидантной активности экстрактов растительного сырья методом катодной вольтамперометрии / Е.И. Короткова, О.А. Аврамчик, М.С. Юсубов, М.В. Белоусов // *Химико-фарм. журн.* – 2003. – Т. 37, № 9. – С. 55 – 58.
74. Короткова Е.И. Новый способ определения активности антиоксидантов // *Журн. физ. химии.* – 2000. – Т.74, № 9. – С. 1704 – 1706.
75. Study of antioxidant properties by voltammetry / E.I. Korotkova, Y.A. Karbainov, A.V. Shevchuk // *J. Electroanal. Chem.* – 2002. – Vol. 518, № 1. – P. 56 – 60.
76. Антиоксидантные свойства лекарственных растений / В.Ф. Громова, Г.С. Шаповал, И.Е. Миронюк, Н.В. Нестюк // *Химико-фарм. журн.* – 2008. – Т. 42, № 1. – С. 26 – 30.
77. Яшин А.Я. Определение содержания природных антиоксидантов в пищевых продуктах и БАДах / А.Я. Яшин, Н.И. Черноусова // *Пищевая пром.* – 2007. – № 5. – С. 28 – 30.
78. Yanes E. G. Tetraethylammoniumtetrafluoroborate : a novel electrolyte with a unique role in the capillary electrophoretic separation of polyphenols found in grape seed extracts / E. G. Yanes, S. R. Gratz, A. M. Stalcup // *Analyst.* – 2000. – Vol. 125. – P. 1919 – 1923.

79. Horie H. Simultaneous determination of qualitatively important components in green tea infusions using capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* – 1997. – Vol. 758. – P. 332 – 335.
80. Separation of polyphenols in Canary Islands wine by capillary zone electrophoresis without preconcentration / J. Pazourek G. Gonzalez A.L. Revilla J. Havel // *J. Chromatogr. A.* – 2000. – Vol. 874. – P. 111 – 119.
81. Vahner M. Separation of polyphenolic compounds extracted from plant matrices using capillary electrophoresis / M. Vahner, M. Koel // *J. Chromatogr. A.* – 2005. – Vol. 990. – P. 225 – 230.
82. Yue M.E. Fast determination of flavonoids in Hippophaerhamnoides and its medicinal preparation by capillary zone electrophoresis using dimethyl- cyclodextrin as modifier / M.E. Yue, T.F. Jiang, Y.P. Shi // *Talanta.* – 2004. – Vol. 62. – P. 695 – 699.
83. Bicard V. Analysis of natural anthocyanins by capillary zone electrophoresis in acidic media / V. Bicard, A. Fougerousse, R. Brouillard // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* – 1999. – Vol. 22. – P. 541 – 550.
84. Horie H. Application of capillary electrophoresis to tea quality estimation / H. Horie, K. Kohata. // *J. Chromatogr. A.* 1998. – V. 802. – P. 219 – 223.
85. Rodríguez-Delgado M. A. Separation of phenolic compounds by high-performance liquid chromatography with absorbance and fluorimetric detection / M. A. Rodríguez-Delgado, S. Malovanáb, J. P. Péreza // *J. Chromatogr. A.* – 2001. – Vol. 912. – P. 249 – 257.
86. Cheung H. Y. Rapid and simultaneous analysis of some bioactive components in Eucommia ulmoides by capillary electrophoresis / H. Y. Cheung, W. P. Lai, M. S. Cheung and other // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – Vol. 989. – P. 303 – 310.
87. Identification and determination of active components in Angelica dahurica Benth and its medicinal preparation by capillary electrophoresis / W. Ketai, L. Huitao, C. Xingguo, Z. Yunkun, H. Zhide // *Talanta.* – 2001. – Vol. 54. – P. 753 – 761.
88. Зиятдинова Г.К. Определение флавонолов в фармпрепаратах методом вольтамперометрии / Г.К. Зиятдинова, Г.К. Будников // *Химико – фарм. журн.* – 2005. – Т. 39, № 10. – С. 54 – 56.
89. Мечикова Г.Я. Количественное определение суммы фенольных соединений в листьях земляники / Г.Я. Мечикова, Т.А. Степанова, Э.В. Загузова // *Хіміко-фармацевтичн. журн.* – 2007. – Т.41, № 2. – С. 38 – 41.
90. Левицький А. П. Спектрофотометричний аналіз флавоноїдів цитрусових / А. П. Левицький, О. А. Макаренко, І. І. Кришун // *Медична хімія.* – 2009. – Т.11, № 1. – С. 116 – 119.
91. Левицький А.П. Порівняльна характеристика антиоксидантних властивостей екстрактів цитрусових // *Медична хімія.* – 2008. – Т.10, № 3. – С. 42 – 45.
92. ГОСТ 19885-74. Чай. Методы определения содержания танина и кофеина. М.: Издательство стандартов, 1974. – 5 с.
93. Антиоксидантна активність різних частин ехінацеї пурпурної як показник її профілактичної та лікувальної цінності / І.М. Туряниця, М. Бурдова, Л.М. Росток, Й. Гудец, Л.І. Балінт // *Медична хімія.* — 2006. – Т. 8, № 3. – С. 70 – 72.
94. Муромец Г.С. Методы определения фитогормонов и фенолов в семенах. Л.: Наука, 1979. – 78 с.
95. Prediction of total green tea antioxidant capacity from chromatograms by multivariate modeling / A.M. Norderkassel, M. Daszykowski, D.L. Massart, Y.V. Heyden // *J. Chromatogr. A.* – 2005. – Vol. 1096. – P. 177–186.
96. Pineiro Z. Determination of catechins by means of extraction with pressurized liquids / Z. Pineiro, M. Palma, C.G. Barroso // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – Vol. 1026. – P. 19 – 23.
97. Рыбаченко А.И. Флуоресцентні властивості оксі-заміщених флавоноїдів / А.И. Рыбаченко, В.П. Георгиевский // *ДАН УРСР, сер.Б.* – 1975. – № 11. – С. 1009 – 1011.
98. Георгиевский В.П. Фосфоресцентные свойства окси-замещенных флавонолов / В.П. Георгиевский, А.И. Рыбаченко // *Журн. приклад. спектроск.* – 1975. – Т.22, № 4. – С. 763 – 765.
99. Рыбаченко А.И. Флуоресцентный анализ препарата «Кверсалин» / А.И. Рыбаченко, В.П. Гергиевский, О.М. Пикалев // *Фарм. журн.* – 1987 – № 6. – С. 29 – 32.
100. Бельтюкова С.В. Люминесцентное определение маркера качества коньяка – ванилина / С.В. Бельтюкова, О.В. Теслюк, Е.О. Ливенцова // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту.* – 2006. – т. 11., № 4. – С. 35-40.
101. Бельтюкова С.В. Применение метода тонкослойной хроматографии для люминесцентного определения галловой кислоты в винах и зеленом чае / С.В. Бельтюкова, О.В. Теслюк, Е.О. Ливенцова // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту.* – 2003. – т. 8, № 8. – С. 220-225.
102. Бельтюкова С.В. Сорбционно-люминесцентное определение пропилгаллата в пищевых и косметических маслах / С.В. Бельтюкова, А.А. Бычкова // *Тр. Одес. политехн. ун-та.* – 2009. – Вип. 2, №32. – С. 225-229.
103. Теслюк О.И., Бельтюкова С.В., Ливенцова Е.О. Определение кофеина по туше нию сенсibilизированной люминесценции комплексного соединения иона Tb(III). *Вісник ОНУ. Сер. Хімія.* – 2013, Т. 18, вип. 1(45). – С. 57-62.

104. Бельтюкова С.В. Люмінесцентне визначення суми поліфенольних сполук у лікарських рослинах / С.В. Бельтюкова, Г.О. Бичкова // Фармацевтичний журнал. – 2001. – №5. – С. 82-86.
105. Бельтюкова С.В. Люмінесцентне визначення хлорогенової кислоти в зернах кави / С.В. Бельтюкова, А.А. Бичкова // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск. – 2010. – №3. – С. 57-58.
106. Бельтюкова С.В. Определение катехинов методом твердофазной люминесцентной спектроскопии / С.В. Бельтюкова, А.А. Бичкова // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Т. 7, №2. – С. 76-81.
107. Бельтюкова С.В. Сорбционно-люминесцентное определение кверцетина в лекарственных растениях / С.В. Бельтюкова, А.А. Бичкова // Труды Одесского национального политехнического университета. – 2008. – Вып. 2, № 30. – С. 242-246.
108. Бельтюкова С.В. Сорбционно-люминесцентное определение рутина в фармацевтических препаратах / С.В. Бельтюкова, А.А. Бичкова // Науков. Вісн. Ужг. ун-ту. Хімія. – 2008. – Вып. 19-20. – С. 93-98.
109. Бельтюкова С.В. Сорбционно-люминесцентное определение морина в растительном сырье / С.В. Бельтюкова, А.А. Бичкова // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т. 13, вип. 12. – С. 91-97.

Стаття надійшла до редакції 14.09.14

С. В. Бельтюкова, Г. О. Степанова, О. О. Лівенцова

Одеська національна академія харчових технологій,
Кафедра хімії, експертизи та безпеки харчових продуктів
вул. Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна;
e-mail: chbpp.onapt@mail.ru

АНТИОКСИДАНТИ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ І МЕТОДИ ЇХ ВИЗНАЧЕННЯ

Резюме

Розглянуто вміст антиоксидантів фенольного типу в різних видах рослинної сировини і харчових продуктах та їх вплив на організм людини. Показано, що для визначення антиоксидантів знаходять застосування хроматографічні, електрохімічні та спектроскопічні методи. Найбільш широке застосування з хроматографічних знайшов метод тонкошарової та ВЕРХ з флуоресцентним, УФ- і мас-спектрометричними детекторами. Межі виявлення складають 1-10 мкг/мл. З електрохімічних методів знайшли застосування катодна і імпульсна вольтамперометрія, амперометричне титрування. Ці методи відрізняються високою чутливістю, простотою і селективністю. Для аналізу складних об'єктів використаний метод капілярного електрофорезу, який у ряді випадків дозволяє виключити стадію пробопідготовки, а також проводити визначення в більш широкому діапазоні значень рН, ніж у методі ВЕРХ. В основі спектроскопічних методів, в основному, лежать реакції отримання хромофоров. Чутливим методом визначення поліфенолів є хемілюмінесцентний. Останнім часом розвивається сорбційно-спектроскопічний метод. Метод передбачає використання як власної люмінесценції лігандів, так і сенсibilізовану органічним лігандом люмінесценцію іонів Tb (III), як, наприклад, при визначенні ваніліну, галової кислоти, пропілгалату, кофеїну, суми поліфенольних сполук. При виборі методики визначення поліфенольних сполук необхідно враховувати склад матриці, селективність, експресність, чутливість обраної методики, а також доступність апаратурного оформлення.

Ключові слова: антиоксиданти фенольного типу, методи визначення.

S. V. Beltyukova, A. A. Stepanova, E. O. Liventsova
Odessa national academy of food technologies,
Department of Chemistry, Expertise and Safety of Food Products
Kanatnaya st., 112, Odessa, 65039, Ukraine
E-mail: chbpp.onapt@mail.ru

ANTIOXIDANTS IN FOOD PRODUCTS AND METHODS OF THEIR DETERMINATION

Summary

The content of antioxidants of phenolic type in different types of vegetable raw materials and foodstuff and their influence on a human body is considered. It is shown that for determination of antioxidants chromatographic, electrochemical and spectroscopic methods find application. The broadest application among the chromatographic methods finds method of thin-layer chromatography and HPLC with fluorescent, UF- and mass-spectrometric detectors. Detection limit make 1-10 mkg/ml. From electrochemical methods the cathodic and pulse voltamperometry, amperometric titration find application. These methods differ in high sensitivity, simplicity and selectivity. For the analysis of compound objects the method of a capillary electrophoresis is used, which in some cases allows to exclude a sample preparation stage, and also to carry out definition in wider range of pH values, than in the HPLC method. For the analysis of compound objects the method of a capillary electrophoresis is used, which in some cases allows to exclude a sample preparation stage, and also to carry out definition in wider range of pH values, than in the HPLC method. At the heart of spectroscopic methods, reactions of receiving chromophores generally lie. A sensitive method of definition of polyphenols is hemilyuminestsentny. Recently the sorption-spectroscopic method develops. The method assumes use of own luminescence of ligands as well as sensibilized by an organic ligand a luminescence of ions of Tb (III), as, for example, when determining vanillin, gallic acid, a propilgallat, sum of polyphenolic compounds. At a choice of a technique of definition of polyphenolic compounds it is necessary to consider structure of a matrix, selectivity, rapidity, sensitivity of the chosen technique, and also availability of hardware registration.

Keywords: phenolic type antioxidants, method for determination.