

<https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-3-2452>
<https://elibrary.ru/KNRXXKQ>

Оригинальная статья
<https://fptt.ru>

Исследование потенциально мешающих веществ при потенциометрическом определении антиоксидантной активности в пищевых системах



А. В. Тарасов^{ID}, Н. В. Заворохина*^{ID}, О. В. Чугунова^{ID}

Уральский государственный экономический университет^{ROR}, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию: 09.02.2023

Принята после рецензирования: 01.03.2023

Принята к публикации: 04.04.2023

*Н. В. Заворохина: ip@usue.ru,

<https://orcid.org/0000-0001-5458-8565>

А. В. Тарасов: <https://orcid.org/0000-0001-7642-6532>

© А. В. Тарасов, Н. В. Заворохина, О. В. Чугунова, 2023



Аннотация.

Для определения общей антиоксидантной активности в пищевой промышленности и нутрициологии используется большое количество методов. Например, потенциометрический метод с применением медиаторной системы гексацианоферратов калия ($K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$). Его преимуществами являются простая процедура анализа, низкая стоимость реактивов и оборудования. Однако интерференционные исследования данного метода до сих пор не были представлены. Цель работы заключалась в изучении реакционной способности 30 потенциально мешающих веществ, которые встречаются в напитках, по отношению к медиаторной системе гексацианоферратов калия в условиях, модулирующих потенциометрическое определение антиоксидантной активности.

Объектами исследования являлись углеводы (глюкоза, фруктоза, сахароза, лактоза и мальтоза), красители (E102, E110, E124, E129, E132 и E133), консерванты (E210, E221, E222, E223, E236 и E260), подсластители (E420, E421, E950, E952 и E954), регуляторы кислотности и антиокислители (E296, E330, E331iii, E334, E337, E338, E363 и E386). Определение потенциала (E) и активности ионов водорода (pH) осуществляли потенциометрическим методом в растворе медиаторной системы в отсутствие и присутствии анализируемых веществ. Цистеин, аскорбиновая и галловая кислоты были проанализированы в качестве контроля.

Глюкоза, сахароза и мальтоза не мешают анализу напитков, тогда как фруктоза и лактоза проявляют незначительную положительную интерференцию с неустановленным механизмом. Яблочная (E296), лимонная (E330), винная (E334) и фосфорная (E338) кислоты продемонстрировали способность увеличивать потенциал медиаторной системы за счет снижения pH. Однако эти интерференционные эффекты наблюдаются только при высоких концентрациях исследованных соединений в электрохимической ячейке и нивелируются в результате шестикратного и более разбавления пробы. Индигокармин (E132), сульфит натрия (E221), гидросульфит натрия (E222) и метабисульфит натрия (E223) окисляются феррицианидом калия и проявляют положительную интерференцию. Полученные результаты позволяют утверждать, что феррицианид калия способен окислять соединения, отличные от природных антиоксидантов.

Промышленное использование индигокармина ограничено из-за его плохой светостойкости, в то время как сульфиты активно применяются в виноделии. Интерференция сульфитов вызывает озабоченность в анализе белых вин; она характерна для других методов определения антиоксидантной активности. Полученные данные могут быть использованы для корректировки результатов потенциометрического определения антиоксидантной активности в соответствии с известной концентрацией мешающего вещества.

Ключевые слова. Пищевые добавки, антиоксидантная активность, антиоксиданты, потенциометрия, интерференция, мешающее вещество, гексацианоферраты калия

Для цитирования: Тарасов А. В., Заворохина Н. В., Чугунова О. В. Исследование потенциально мешающих веществ при потенциометрическом определении антиоксидантной активности в пищевых системах // Техника и технология пищевых производств. 2023. Т. 53. № 3. С. 504–512. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-3-2452>

Potential Interfering Substances and Potentiometric Antioxidant Activity Tests in Food Systems



Aleksey V. Tarasov^{ORCID}, Natalia V. Zavorokhina*^{ORCID},
Olga V. Chugunova^{ORCID}

Ural State University of Economics^{ORCID}, Yekaterinburg, Russia

Received: 09.02.2023
Revised: 01.03.2023
Accepted: 04.04.2023

*Natalia V. Zavorokhina: ip@usue.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-5458-8565>
Aleksey V. Tarasov: <https://orcid.org/0000-0001-7642-6532>

© A.V. Tarasov, N.V. Zavorokhina, O.V. Chugunova, 2023



Abstract.

The food industry knows a lot of methods to determine the total antioxidant activity. The potentiometric method includes the mediator system of potassium hexacyanoferrates ($K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$) and has proved to be quite effective in assessing the antioxidant activity of food products. This method is simple and cheap but its interference issues still remain understudied. This research covered 30 potential interfering substances in beverages and their reactivity toward the mediator system of potassium hexacyanoferrates.

The experiment featured carbohydrates (glucose, fructose, sucrose, lactose, maltose), dyes (E102, E110, E124, E129, E132, E133), preservatives (E210, E221, E222, E223, E236, E260), sweeteners (E420, E421, E950, E952, E954), and acidity regulators (E296, E330, E331iii, E334, E337, E338, E363, E386). The potential and pH were determined by the potentiometric method in a mediator system solution in the absence and presence of the abovementioned substances. Cysteine and ascorbic and gallic acids served as controls.

Glucose, sucrose, and maltose did not interfere with the analysis, while fructose and lactose showed an insignificant positive interference of unspecified mechanism. Malic (E296), citric (E330), tartaric (E334), and phosphoric (E338) acids increased the potential of the mediator system by lowering the pH. However, these interference effects were observed only at high concentrations in an electrochemical cell and were leveled after a sixfold dilution. Indigo carmine (E132), sodium sulfite (E221), sodium hydrosulfite (E222), and sodium metabisulfite (E223) were oxidized by potassium ferricyanide and showed significant positive interference. Potassium ferricyanide was capable of oxidizing compounds other than natural antioxidants.

The industrial use of indigo carmine is limited due to its poor light stability, while sulfites are popular components in winemaking. Sulfite interference is of particular concern in the analysis of white wines and is typical of other antioxidant activity methods. The obtained data can correct the results of the potentiometric antioxidant activity tests if the concentration of the interfering substance is known.

Keywords. Food additives, antioxidant activity, antioxidants, potentiometry, interference, interferant, potassium hexacyanoferrates

For citation: Tarasov AV, Zavorokhina NV, Chugunova OV. Potential Interfering Substances and Potentiometric Antioxidant Activity Tests in Food Systems. Food Processing: Techniques and Technology. 2023;53(3):504–512. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-3-2452>

Введение

Одним из приоритетов развития современного социально ориентированного государства является реализация плана достижения достаточного производства пищевых продуктов и обеспечения широких слоев населения продуктами здорового питания, необходимыми для активного и здорового образа жизни. Согласно Распоряжению Правительства РФ от 31.12.2020 № 3684-р «Об утверждении Программы фундаментальных научных исследований в РФ на долгосрочный период» в перечень приоритетных

направлений фундаментальных и поисковых научных исследований на 2021–2030 гг. внесена «разработка инновационных технологий новых специализированных и функциональных пищевых продуктов, пищевых ингредиентов». Важнейшей задачей пищевой промышленности является не только обеспечение достаточным количеством экологически чистой и качественной сельскохозяйственной продукцией, но и анализ влияния производимого сельскохозяйственного сырья на здоровьесбережение населения и профилактику алиментарных заболеваний.

Современный образ жизни человека, связанный с употреблением переработанных пищевых продуктов, воздействием вредных химических веществ и несбалансированной физической активностью, играет важную роль в развитии окислительного стресса и связанных с ним хронических неинфекционных заболеваний [1, 2]. В качестве одной из мер противодействия окислительному стрессу и профилактики заболеваний была предложена антиоксидантная терапия, в которой ключевую роль занимает естественное и дополненное (обогащенное антиоксидантами) питание [3, 4]. Это создает потребность в точном количественном измерении антиоксидантов в нутрициологии и пищевой промышленности. Подход к определению общего содержания антиоксидантов характеризуется меньшей трудоемкостью и успешно используется в квалитетической характеристике растительных и пищевых образцов, которые представляют собой сложные многокомпонентные матрицы. В настоящее время разработано большое количество методов определения общей антиоксидантной активности, в том числе электрохимических, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки [5–7].

Потенциометрический метод с использованием медиаторной системы гексацианоферратов калия ($K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$) был предложен для определения антиоксидантной активности растворов в 2002 г. К преимуществам этого метода следует отнести простую процедуру анализа, низкую стоимость реактивов и оборудования. Потенциометрический метод определения антиоксидантной активности не требует использования стандарта и построения калибровочного графика, а окрашенные образцы могут быть проанализированы без предварительного многократного разбавления. В результате этого потенциометрический метод получил широкое распространение в анализе связанных с пищей образцов, таких как растительное лекарственно-техническое и плодово-ягодное сырье, напитки и биологически активные добавки [8–19]. Потенциометрический метод использовался в оценке качества функциональных напитков с улучшенными антиоксидантными, герпротекторными и криозащитными свойствами, разработанных на кафедрах технологии питания и пищевой инженерии Уральского государственного экономического университета [20–22]. Валидационные исследования потенциометрического метода определения антиоксидантной активности были сосредоточены на анализе эталонных антиоксидантных соединений, выявлении корреляции с другими аналитическими методами и оценке основных метрологических характеристик, в то время как подробное изучение интерференции не проводилось [8–12, 17, 18].

В предыдущей нашей работе сообщалось, что этиловый спирт вызывает концентрационно-зависимое

изменение потенциала индикаторного электрода в электрохимической ячейке и влияет на определяемую величину антиоксидантной активности [17]. Была предложена методика корректировки результатов оценки антиоксидантной активности алкогольных напитков в соответствии с концентрацией этанола, заявленной производителем. В этой работе мы расширили перечень исследованных потенциально мешающих веществ в напитках, включив в него 5 углеводов и 25 пищевых добавок.

Цель работы заключалась в изучении реакционной способности 30 потенциально мешающих веществ, которые встречаются в напитках, по отношению к медиаторной системе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ в условиях, модулирующих потенциометрическое определение антиоксидантной активности.

Объекты и методы исследования

Химические реактивы. Все химические реактивы использовались без дополнительной очистки, т. е. в том виде, в котором они были получены от поставщика или производителя. При расчете концентрации учитывалось содержание основного вещества в коммерческом продукте. Гексацианоферрат (III) калия х.ч., гексацианоферрат (II) калия 3-водный х.ч., хлорид калия х.ч., хлорид натрия х.ч., гидрофосфат натрия 12-водный х.ч., дигидрофосфат калия х.ч., сульфит натрия ч.д.а., пиросульфит натрия ч., индигокармин ч.д.а., бензойная кислота ч.д.а., лимонная кислота 1-водная х.ч., винная кислота ч.д.а., цитрат натрия трехзамещенный 5,5-водный ч.д.а., тартрат калия-натрия 4-водный ч.д.а. и этилендиамин-N,N,N-тетрауксусной кислоты динатриевая соль х.ч. были получены от АО «Химреактивснаб» (Россия). D-(+)-мальтоза 1-водная, D-(+)-лактоза 1-водная, уксусная кислота ледяная х.ч., муравьиная кислота 85 % ч., ортофосфорная кислота 85 % ч.д.а., гидросульфит натрия тех. и сахарин были приобретены у ООО «АО Реахим» (Россия). D-(+)-глюкоза 1-водная, D-(–)-фруктоза и сахароза были поставлены АО «Вектон» (Россия). Тартразин 85 %, желтый «солнечный закат» FCF 90 %, понсо 4R 75 %, красный очаровательный AC 80 %, бриллиантовый голубой FCF стандарт и L-аскорбиновая кислота 99 % были получены от компании Sigma-Aldrich (США). Подсластители сорбит, маннит и ацесульфам калия были приобретены у ООО «Виннер» (Россия). Янтарная кислота х.ч., цикламат натрия стандарт, галловая кислота 1-водная ASC и L-цистеин гидрохлорид 99 % были поставлены ООО «Компонент-Реактив» (Россия), Foodchem International Corporation (Китай), ICN Biomedicals Inc. (Германия) и Panreac Quimica S.A.U. (Испания) соответственно. Стандарттитры для приготовления эталонных растворов соляной кислоты, серной кислоты и pH 2-го разряда по ГОСТ 8.135-2004 были приобретены у ООО «Уралхиминвест» (Россия).

Оборудование. Два потенциометрических анализатора ТА-Ион (ООО «НПП «Томьаналит», Россия) использовали для одновременного измерения электродного потенциала (E) и водородного показателя (pH) в исследуемых растворах. Высокотемпературный обжиг и электрохимическую поляризацию платинового screen-printed электрода выполняли с помощью муфельной электропечи ПМ-1.0-7 (ООО «Теплоприбор», Россия) и вольтамперометрического анализатора ИВА-5 (ООО НПВП «ИВА», Россия) соответственно. Деионизованную воду получали на обратноосмотической установке Аквалаб УВОИ-МФ-1812 (АО «НПК «Медиана-Фильтр», Россия).

Измерение потенциала. С целью более точного контроля потенциала в условиях потенциометрического определения антиоксидантной активности использовали двухэлектродную электрохимическую ячейку с разделенными пространствами (рис. 1), в которой платиновый screen-printed электрод (ООО НПВП «ИВА», Россия) и хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1 (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь) служили индикаторным электродом и электродом сравнения соответственно. Платиновый screen-printed электрод был предварительно регенерирован высокотемпературным обжигом ($750\text{ }^{\circ}\text{C} \times 1\text{ ч}$), а затем подвергнут электрохимической поляризации в растворе серной кислоты ($0,1\text{ моль/дм}^3$) в интервале потенциалов от $-0,2$ до $+1,5\text{ В}$ при скорости развертки $0,1\text{ В/с}$ до получения воспроизводимой циклической вольтамперограммы [23, 24]. Электрод ЭВЛ-1М3.1 был подготовлен согласно инструкции по эксплуатации с использованием раствора хлорида калия ($3,5\text{ моль/дм}^3$)

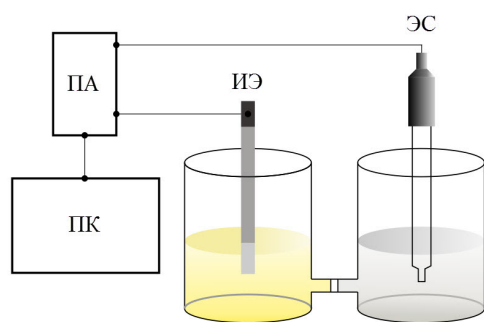


Рисунок 1. Схематическое изображение процедуры измерения потенциала в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами:

ИЭ – индикаторный электрод; ЭС – электрод сравнения; ПА – потенциометрический анализатор; ПК – персональный компьютер

Figure 1. Measuring the potential in an electrochemical cell with separated electrode spaces: ИЭ – indicator electrode; ЭС – reference electrode; ПА – potentiometric analyzer; ПК – personal computer

в качестве внутреннего электролита. Потенциал электрода ЭВЛ-1М3.1 предварительно поверяли относительно контрольного хлорсеребряного электрода 6.0728.040 (Metrohm AG, Швейцария) с аналогичной системой сравнения с допустимым отклонением $\pm 2\text{ мВ}$. Индикаторный платиновый screen-printed электрод контактировал с исследуемыми растворами, тогда как хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1 – с раствором хлорида калия ($3,5\text{ моль/дм}^3$). Исходным раствором служил натрий-фосфатный буфер pH 7,4, содержащий $10^{-2}\text{ моль/дм}^3\text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $10^{-4}\text{ моль/дм}^3\text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выбор такого состава медиаторной системы обусловлен тем, что он используется в анализе проб пищевых продуктов [10–18, 21].

Измерение pH. В измерениях использовали лабораторный комбинированный pH-электрод ЭСК-10603 (ООО «Измерительная техника, Россия), который был подготовлен согласно инструкции по эксплуатации с использованием раствора хлорида калия ($3,0\text{ моль/дм}^3$) в качестве внутреннего электролита. Электрод ЭСК-10603 был предварительно откалиброван относительно буферных растворов с эталонными значениями pH 1,65, 4,01 и 9,18. Линейная калибровочная кривая имела уравнение $E = 430,189 - 57,947 \times \text{pH}$ с коэффициентом аппроксимации $R^2 = 0,9999$.

Результаты и их обсуждение

Анализ антиоксидантов. L-цистеин, L-аскорбиновая и галловая кислоты, которые окисляются феррицианидом калия в стехиометрии 1, 2 и 4 соответственно, были проанализированы для контроля [17]. Полученные зависимости снижения потенциала индикаторного электрода от концентрации эталонных антиоксидантных соединений в электрохимической ячейке ($C_{\text{ЭХЯ}}$) имели линейный вид и описывались уравнениями (рис. 2):

$$\Delta E = -84,578 \times C_{\text{ЭХЯ}} - 30,133 \quad (R^2 = 0,9955)$$

для L-цистеина,

$$\Delta E = -162,33 \times C_{\text{ЭХЯ}} - 45,512 \quad (R^2 = 0,9961)$$

для L-аскорбиновой кислоты,

$$\Delta E = -305 \times C_{\text{ЭХЯ}} - 64,5 \quad (R^2 = 0,9997)$$

для галловой кислоты.

Анализ потенциально мешающих веществ в напитках. На первом этапе работы исследуемые вещества были протестированы на уровне их максимально допустимого содержания в напитках с целью установления наличия интерференционных эффектов. Максимально допустимые уровни веществ в напитках определили исходя из литературных данных. Согласно отчету [25] популярные газированные напитки и соки содержат следующие количества углеводов (г/дм^3): 1,02–87,36 сахарозы, 7,28–72,31 фруктозы, 6,24–63,30 глюкозы, 1,03–2,09 мальтозы, лактоза и

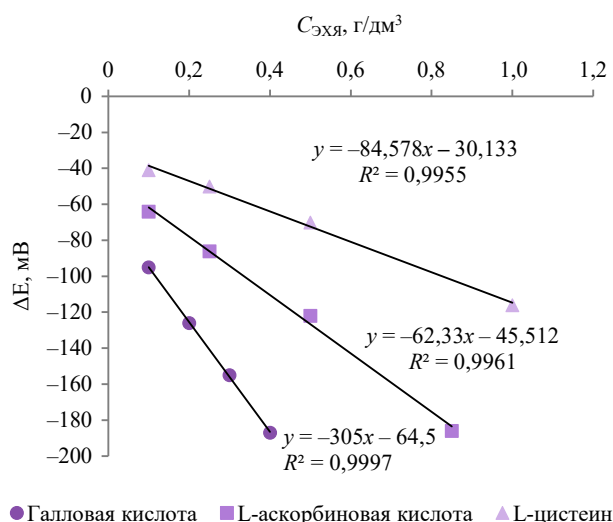


Рисунок 2. Изменение потенциала индикаторного электрода (ΔE) в натрий-фосфатном буфере pH 7,4, содержащем $0,01 \text{ моль/дм}^3 \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $0,0001 \text{ моль/дм}^3 \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в зависимости от концентрации добавленных антиоксидантов ($C_{\text{эхя}}$)

Figure 2. Indicator electrode potential (ΔE) in sodium phosphate buffer pH 7.4 ($0.01 \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and $0.0001 \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) at different concentrations ($C_{\text{эхя}}$) of antioxidants

галактоза отсутствуют. Коровье молоко содержит около 50 г/дм^3 лактозы [26]. Согласно ГОСТ 32715-2014 общее содержание сахаров в десертных и ликерных винах не нормируется, но на практике может колебаться в интервалах $15\text{--}200 \text{ г/дм}^3$. Таким образом, для анализа были выбраны следующие максимально допустимые концентрации углеводов в напитках (г/дм^3): 5 для мальтозы, 50 для лактозы и 100 для глюкозы, фруктозы и сахарозы. Максимально допустимые уровни пищевых добавок в напитках были определены согласно СанПиН 2.3.2 1293-03 и ТР ТС 029/2012.

Медиаторная система $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ стабильная в слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах, а потенциал инертного индикаторного электрода зависит не только от концентрации потенциалопределяющих ионов ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$), но и от pH и ионной силы раствора [23, 27–29]. С целью более корректной интерпретации результатов одновременно с измерением потенциала контролировали изменение pH. В отсутствие анализируемых веществ значение потенциала платинового электрода в натрий-фосфатном буфере pH 7,4, содержащем $10^{-2} \text{ моль/дм}^3 \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $10^{-4} \text{ моль/дм}^3 \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, составило $342 \pm 2 \text{ мВ}$ ($n = 7$). Значения потенциалов и pH, зарегистрированные в присутствии максимально допустимого содержания анализируемых веществ в напитках, указаны в таблице 1.

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) и сульфита натрия (-73 мВ). Механизм интерференции лактозы и фруктозы остается неясным и может быть обусловлен изменением ионной силы раствора и/или структуры двойного электрического слоя в приэлектродном пространстве. При комнатной температуре в водной среде метабисульфиты ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$) гидролизуются с образованием гидросульфитов (HSO_3^-), которые затем гидролизуются до сульфитов (SO_3^{2-}) [30]. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал сульфит-ионов, в зависимости от продуктов реакции, составляет $-0,58\text{--}1,12 \text{ В}$. Поэтому сульфиты легко окисляются феррицианидом калия, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого равен $+0,364 \text{ В}$ [31]. Аналогичные интерференционные эффекты следует ожидать от метабисульфита калия (E224), гидросульфитов калия (E228) и кальция (E227), а также от сульфитов калия (E225) и кальция (E226). Стандартный окислительно-восстановительный потенциал индигокармина равен $-0,125 \text{ В}$, поэтому он окисляется феррицианидом калия в настоящих экспериментальных условиях [32]. Увеличение потенциала индикаторного электрода за счет снижения pH было зарегистрировано в присутствии яблочной ($+11 \text{ мВ}$), лимонной ($+25 \text{ мВ}$), винной ($+27 \text{ мВ}$) и фосфорной ($+32 \text{ мВ}$) кислот.

На втором этапе работы вещества с обнаруженными интерференционными эффектами были протестированы в более низких концентрациях (табл. 2), а полученные результаты были сопоставлены с результатами анализа антиоксидантов (рис. 2). Поскольку интерференционные эффекты лактозы и фруктозы, яблочной, лимонной, винной и фосфорной кислот наблюдаются только при их высоких концентрациях в электрохимической ячейке, то они могут быть нивелированы за счет разбавления анализируемой пробы. Из таблицы 2 следует, что отсутствие мешающего действия фосфорной кислоты обеспечивается в результате двукратного разбавления пробы. Мешающее действие лактозы, лимонной, винной и яблочной кислот устраняется в результате трехкратного разбавления пробы, тогда как для полного преодоления интерференционного эффекта фруктозы требуется пятикратное разбавление. Учитывая возможный синергизм действия кислот в случае их совместного присутствия, рекомендуемое разбавление пробы в электрохимической ячейке составляет не менее шести раз.

Промышленное использование полусинтетического красителя индигокармина ограничено из-за его плохой устойчивости к свету [33]. Поэтому среди проанализированных соединений в анализе

напитков опасение вызывают только сульфиты, которые, например, добавляются в процессе виноделия. В отличие от красных вин белые вина содержат меньшие количества природных антиоксидантов, поэтому интерференция сульфитов в белых винах вызывает озабоченность [17]. Проб-

лема интерференции сульфитов является общей для методов определения антиоксидантной активности. В частности, положительная интерференция сульфитов была зарегистрирована в спектрофотометрических анализах Фолина-Чокальтеу, FRAP и ABTS [34].

Таблица 1. Результаты измерения потенциала (E) и активности ионов водорода (pH) в присутствии максимально допустимого содержания анализируемых веществ в напитках

Table 1. Potential (E) and activity of hydrogen ions (pH) at the maximal permissible content of analytes in beverages

Вещество	$C_{\text{эля}}$, г/дм ³	E, мВ	pH
Углеводы:			
– Глюкоза, D-(+)-	100 ^a	342	7,3
– Фруктоза, D-(-)-	100 ^a	335	7,2
– Сахароза	100 ^a	342	7,3
– Лактоза, D-(+)-	50 ^b	338	7,3
– Мальтоза, D-(+)-	5 ^a	341	7,4
Красители:			
– Тартразин (E102)	0,2 ^c	342	7,5
– Желтый «солнечный закат» FCF (E110)	0,2 ^c	341	7,5
– Понсо 4R (E124)	0,2 ^c	341	7,5
– Красный очаровательный AC (E129)	0,2 ^c	340	7,5
– Индигокармин (E132)	0,2 ^c	277	7,2
– Бриллиантовый голубой FCF (E133)	0,2 ^c	340	7,5
Консерванты:			
– Бензойная кислота (E210)	0,2 ^c	346	7,0
– Сульфит натрия (E221)	0,3 ^c	269	7,2
– Гидросульфит натрия (E222)	0,3 ^c	280	6,9
– Пиросульфит/метабисульфит натрия (E223)	0,3 ^c	280	6,9
– Муравьиная кислота (E236)	0,1 ^c	340	7,0
– Уксусная кислота (E260)	2,0 ^d	342	4,3
Регуляторы кислотности и антиокислители:			
– Яблочная кислота (E296)	3,0 ^c	353	3,2
– Лимонная кислота (E330)	5,0 ^c	367	2,8
– Цитрат натрия трехзамещенный (E331iii)	4,0 ^c	345	7,4
– Винная кислота (E334)	4,0 ^c	369	2,7
– Тартрат калия-натрия (E337)	4,0 ^d	344	7,4
– Фосфорная кислота (E338)	2,0 ^c	374	2,6
– Янтарная кислота (E363)	0,1 ^c	342	7,0
– Этилендиаминтетраацетат динатрий (E386)	0,2 ^c	343	7,2
Сахарозаменители:			
– Сорбит (E420)	0,40 ^d	341	7,4
– Маннит (E421)	0,40 ^d	341	7,4
Подсластители:			
– Ацесульфам калия (E950)	0,35 ^c	342	7,4
– Цикламат натрия (E952)	0,40 ^c	341	7,4
– Сахарин (E954)	0,08 ^c	344	7,2

^a Протестированная концентрация соответствует максимально допустимому содержанию вещества в напитках согласно [25];

^b Протестированная концентрация соответствует максимально допустимому содержанию вещества в напитках согласно [26];

^c Протестированная концентрация соответствует максимально допустимому содержанию вещества в напитках согласно СанПиН 2.3.2 1293-03 и ТР ТС 029/2012;

^d Протестированная концентрация предложена авторами работы, поскольку максимально допустимое содержание вещества в напитках регламентируется согласно технологической документации производителя.

^a The concentration corresponds to the maximal permissible content of the substance in beverages as specified in [25];

^b The concentration corresponds to the maximal permissible content of the substance in beverages as specified in [26];

^c The concentration corresponds to the maximal permissible content of the substance in beverages as specified in Sanitary Standards and Regulations SanPiN 2.3.2 1293-03 and Technical Regulations of Customs Union TR CU 029/2012;

^d The concentration was chosen because in this case the maximal permissible content of the substance in beverages depends on the manufacturer.

Таблица 2. Результаты изучения обнаруженных интерференционных эффектов

Table 2. Interference effects

Вещество	$C_{\text{эля}}$, г/дм ³	Зависимость $\Delta E = f(C_{\text{эля}})$	Интерференция	
			Направленность	Интенсивность
Лактоза, D-(+)-	25–50	$-0,0649 \times C - 1,1612$, $R^2 = 0,9999$	Положительная	Незначительная
Фруктоза, D-(-)-	25–100	$-0,0623 \times C - 1,2$, $R^2 = 0,999$	Положительная	Незначительная
Индигокармин	0,02–0,2	$-242,92 \times C - 19,08$, $R^2 = 0,9593$	Положительная	Значительная
Сульфит натрия	0,03–0,3	$-231,12 \times C - 5,9235$, $R^2 = 0,9808$	Положительная	Значительная
Гидросульфит натрия	0,03–0,3	$-199,25 \times C - 7,3214$, $R^2 = 0,9845$	Положительная	Значительная
Метабисульфит натрия	0,03–0,3	$-193,47 \times C - 5,6316$, $R^2 = 0,985$	Положительная	Значительная
Лимонная кислота	2–5	$7,1034 \times C - 11,241$, $R^2 = 0,9927$	Отрицательная	Умеренная
Винная кислота	1,5–4	$8,4136 \times C - 6,3356$, $R^2 = 0,9983$	Отрицательная	Умеренная
Яблочная кислота	1,5–3	$6,38 \times C - 8,03$, $R^2 = 0,9983$	Отрицательная	Умеренная
Фосфорная кислота	1,5–2	$33,6 \times C - 34,867$, $R^2 = 0,9988$	Отрицательная	Значительная

Выводы

Провели тщательное изучение реакционной способности 30 потенциально мешающих веществ, которые встречаются в напитках, по отношению к медиаторной системе гексациоферратов калия в условиях, модулирующих потенциометрическое определение антиоксидантной активности. Полученные результаты позволяют утверждать, что в напитках феррицианид калия способен окислять соединения, отличные от природных антиоксидантов. Значительная положительная интерференция была зарегистрирована для индигокармина (E132), сульфита натрия (E221), гидросульфита натрия (E222) и метабисульфита натрия (E223). Она будет наблюдаться в случае других сульфитных соединений (E224–E228). Кроме того, в нашей предыдущей работе [17] сообщалось о положительной интерференции этилового спирта. Интерференционные эффекты сульфитов и этилового спирта вызывают озабоченность в анализе белых вин и крепких алкогольных напитков соответственно.

Критерии авторства

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за достоверность информации и уникальность разработок.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

All authors equally participated in the writing of the manuscript and are equally responsible for its accuracy and authenticity

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

References/Список литературы

1. Sharifi-Rad M, Anil Kumar NV, Zucca P, Varoni EM, Dini L, Panzarini E, et al. Lifestyle, oxidative stress, and antioxidants: Back and forth in the pathophysiology of chronic diseases. *Frontiers in Physiology*. 2020;11. <https://doi.org/10.3389/fphys.2020.00694>
2. Seyedsadjadi N, Grant R. The potential benefit of monitoring oxidative stress and inflammation in the prevention of non-communicable diseases (NCDs). *Antioxidants*. 2021;10(1). <https://doi.org/10.3390/antiox10010015>
3. Forman HJ, Zhang H. Targeting oxidative stress in disease: promise and limitations of antioxidant therapy. *Nature Reviews Drug Discovery*. 2021;20:689–709. <https://doi.org/10.1038/s41573-021-00233-1>

4. Al-Gubory KH, Laher I. Nutritional antioxidant therapies: Treatments and perspectives. Cham: Springer; 2017. 553 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-67625-8>
5. Apak R, Özyürek M, Güçlü K, Çapanoğlu E. Antioxidant activity/capacity measurement. 1. Classification, physicochemical principles, mechanisms, and electron transfer (ET)-based assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2016;64(5):997–1027. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b04739>
6. Apak R, Özyürek M, Güçlü K, Çapanoğlu E. Antioxidant activity/capacity measurement. 2. Hydrogen atom transfer (HAT)-based, mixed-mode (electron transfer (ET)/HAT), and lipid peroxidation assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2016;64(5):1028–1045. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b04743>
7. Haque MdA, Morozova K, Ferrentino G, Scampicchio M. Electrochemical methods to evaluate the antioxidant activity and capacity of foods: A review. *Electroanalysis*. 2021;33(6):1419–1435. <https://doi.org/10.1002/elan.202060600>
8. Brainina KhZ, Ivanova AV, Sharafutdinova EN, Lozovskaya EL, Shkarina EI. Potentiometry as a method of antioxidant activity investigation. *Talanta*. 2007;71(1):13–18. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.03.018>
9. Sharafutdinova EN, Inzhevatoва OV, Tobolkina NV, Ivanova AV, Brainina KhZ. Potentiometric determination of the antioxidant activity: Evaluation of the main metrological characteristics. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2008;74(6):9–14. (In Russ.) [Потенциометрический метод определения антиоксидантной активности: оценка основных метрологических характеристик / Е. Н. Шарафутдинова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 6. С. 9–14.] <https://elibrary.ru/JUCWJH>
10. Ivanova AV, Gerasimova EL, Brainina KhZ. Potentiometric study of antioxidant activity: Development and prospects. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2015;45(4):311–322. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.910443>
11. Ivanova AV, Gerasimova EL, Gazizullina ER, Popova KG, Matern AI. Study of the antioxidant activity and total polyphenol concentration of medicinal plants. *Journal of Analytical Chemistry*. 2017;72(4):415–420. <https://doi.org/10.1134/S1061934817040049>
12. Ivanova AV, Gerasimova EL, Gazizullina ER. An integrated approach to the investigation of antioxidant properties by potentiometry. *Analytica Chimica Acta*. 2020;1111:83–91 <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.041>
13. Brainina Kh, Stozhko N, Bukharinova M, Khamzina E, Vidrevich M. Potentiometric method of plant microsuspensions antioxidant activity determination. *Food Chemistry*. 2019;278:653–658. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.098>
14. Tarasov AV, Bukharinova MA, Khamzina EI. Aqueous extracts antioxidant activity determination of some plants from the Ural region. *Food Industry*. 2018;3(2):31–38. (In Russ.). <https://doi.org/10.29141/2500-1922-2018-3-2-5>
15. Chugunova OV, Zavorokhina NV, Vyatkin AV. The research of antioxidant activity and its changes during storage of fruit and berry raw materials of the Sverdlovsk region. *Agrarian Bulletin of the Urals*. 2019;190(11):59–65. (In Russ.). https://doi.org/10.32417/article_5dcd861e8e0053.57240026
16. Chugunova OV, Arisov AV, Tiunov VM, Vyatkin AV. Study of antioxidant indicators of cherry fruit varieties zoned in Sverdlovsk region. *Chemistry of Plant Raw Materials*. 2022;(3):177–185. (In Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcpm.20220310890>
17. Tarasov AV, Chugunova OV, Stozhko NYu. Potentiometric sensor system based on modified thick-film electrodes for determining the antioxidant activity of beverages. *Food Industry*. 2020;5(3):85–96. (In Russ.). <https://doi.org/10.29141/2500-1922-2020-5-3-10>
18. Tarasov A, Bochkova A, Muzyukin I, Chugunova O, Stozhko N. The effect of pre-treatment of Arabica coffee beans with cold atmospheric plasma, microwave radiation, slow and fast freezing on antioxidant activity of aqueous coffee extract. *Applied Sciences*. 2022;12(12). <https://doi.org/10.3390/app12125780>
19. Chugunova OV, Arisov AV, Tiunov VM, Vyatkin AV. Terroir influence on the antioxidant activity of grape wines. *Food Industry*. 2022;7(3):83–94. (In Russ.). <https://doi.org/10.29141/2500-1922-2022-7-3-9>
20. Pastushkova EV, Tikhonov SL, Chugunova OV, Pischikov GB. Tea with herbal additions: Their antioxidant activity and its dependence on high pressure pre-treatment before extraction. *Carpathian Journal of Food Science and Technology*. 2019;11(3):28–38. <https://doi.org/10.34302/crpjfst/2019.11.3.3>
21. Zavorokhina NV, Bogomazova YuI, Tarasov AV. Application of the Harrington's desirability function for modeling the composition of beverage of geroprotective direction. *Food Industry*. 2018;(8):70–74. (In Russ.). [Заворохина Н. В., Богомазова Ю. И., Тарасов А. В. Применение обобщенной функции желательности Харрингтона для моделирования состава напитков геропротекторной направленности // Пищевая промышленность. 2018. № 8. С. 70–74.] <https://elibrary.ru/XVAKBN>
22. Zavorokhina NV, Mysakov DS, Bochkova AG. Development of adaptogenic beverages from Arctic raw materials for the Far North residents. *Food Industry*. 2022;7(3):41–49. <https://doi.org/10.29141/2500-1922-2022-7-3-5>
23. Brainina KhZ, Tarasov AV, Kazakov YaE, Vidrevich MB. Platinum electrode regeneration and quality control method for chronopotentiometric and chronoamperometric determination of antioxidant activity of biological fluids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018;808:14–20. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.065>
24. Zoski CG. *Handbook of electrochemistry*. Elsevier Science; 2007. 935 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9>

25. Walker RW, Dumke KA, Goran MI. Fructose content in popular beverages made with and without high-fructose corn syrup. *Nutrition*. 2014;30(7–8):928–935. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2014.04.003>
26. Katoch GK, Nain N, Kaur S, Rasane P. Lactose intolerance and its dietary management: An update. *Journal of the American Nutrition Association*. 2022;41(4):424–434. <https://doi.org/10.1080/07315724.2021.1891587>
27. Luo J, Sam A, Hu B, DeBruler C, Wie X, Wang W, et al. Unraveling pH dependent cycling stability of ferricyanide/ferrocyanide in redox flow batteries. *Nano Energy*. 2017;42:215–221. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.10.057>
28. Brainina KhZ, Tarasov AV, Khodos MYa. Determination of the oxidant activity of chlorinated water by chronoamperometry. *Journal of Analytical Chemistry*. 2017;72(8):911–916. <https://doi.org/10.1134/S1061934817080056>
29. O'Reilly JE. Oxidation-reduction potential of the ferro-ferricyanide system in buffer solutions. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*. 1973;292(3):509–515. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(73\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0005-2728(73)90001-7)
30. Lidin RA, Molochko VA, Andreeva LL. Chemical properties of inorganic substances. Moscow: Khimiya; 2000. 480 p. (In Russ.). [Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.].
31. Lur'e YuYu. Handbook of analytical chemistry. Moscow: Khimiya; 1989. 448 p. (In Russ.). [Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.].
32. Tyree B, Webster DA. Electron-accepting properties of cytochrome o purified from *Vitreoscilla*. *Journal of Biological Chemistry*. 1978;253(21):7635–7637. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(17\)34417-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(17)34417-4)
33. de Keijzer M, van Bommel MR, Hofmann-de Keijzer R, Knaller R, Oberhumer E. Indigo carmine: Understanding a problematic blue dye. *Studies in Conservation*. 2012;57(Sup1):S87–S95. <https://doi.org/10.1179/2047058412Y.0000000058>
34. Nardini M, Garaguso I. Effect of sulfites on antioxidant activity, total polyphenols, and flavonoid measurements in white wine. *Foods*. 2018;7(3). <https://doi.org/10.3390/foods7030035>