

Обзорная статья

УДК 543.635

DOI: 10.15372/KhUR2025625

EDN: VKOYCI

## Новые тенденции в групповом анализе гидрохимических объектов и пищевых продуктов (обзор)

В. И. ВЕРШИНИН *Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, Омск, Россия**E-mail: vyvershinin@yandex.ru* 

### Аннотация

В исследованиях среды обитания человека однотипные органические соединения часто определяют суммарно (групповой анализ). В данной работе представлен обзор публикаций 2015–2023 гг., относящихся к групповому анализу гидрохимических объектов и пищевых продуктов. В обоих случаях традиционным и самым распространенным способом группового анализа является расчет интегральных показателей, хотя этот способ метрологически некорректен. Соответствующие методики включают измерение обобщенного сигнала, построение одномерной градуировки и приблизительную оценку суммарного содержания ( $c_{\Sigma}$ ) аналитов в пересчете на некоторое стандартное вещество. Новыми инструментами группового анализа гидрохимических объектов стали обращенные многомерные градуировки, а инструментами определения антиоксидантов в пищевых продуктах – интервальные оценки  $c_{\Sigma}$ . Новые варианты группового анализа дают более правильные результаты, но они еще недостаточно изучены и редко используются на практике. Применению многомерных градуировок мешает трудоемкость построения обучающей выборки, а применению интервальных оценок – внутригрупповая селективность сигналов, ведущая к излишней ширине интервалов. Обсуждаются тенденции развития группового анализа и перспективные направления исследований.

**Ключевые слова:** природные и сточные воды, пищевые продукты, групповой анализ, антиоксиданты, интегральные показатели, многомерные градуировки, интервальные оценки

**Для цитирования:** Вершинин В. И. Новые тенденции в групповом анализе гидрохимических объектов и пищевых продуктов (обзор) // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 1. С. 11–23. DOI: 10.15372/KhUR2025625. EDN: VKOYCI.

Review

## New tendencies in the group analysis of hydrochemical objects and foodstuffs (review)

V. I. VERSHININ *Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russia**E-mail: vyvershinin@yandex.ru* 

### Abstract

In the studies of the human habitat, similar organic substances are commonly determined summarily (group analysis). In the present work, a review of publications related to the years 2015–2023, dealing with the group analysis of hydrochemical objects and foodstuffs is presented. In both cases, a traditional and most widespread

method of group analysis is the total index calculation, in spite of the metrological incorrectness of this method. The corresponding assays include measuring of generalized signals, construction of univariate calibration and rough estimation of the total content ( $c_{\Sigma}$ ) of the analytes, calculated for a certain standard substance. The new group analysis instruments for hydrochemical objects are the inverted multivariate calibrations, and for antioxidant determination in foodstuffs – the interval estimates of  $c_{\Sigma}$ . These new group analysis variants lead to more correct results, however, they have not been studied in sufficient detail and are rarely used in actual practice. The application of multivariate calibrations is hindered by the labour-intensive construction of training sets, while the use of interval estimates is hindered by the intergroup signal selectivity, leading to excessively wide intervals. The trends in the development of group analysis and promising directions of future investigations are discussed.

**Keywords:** natural and waste waters, foodstuffs, group analysis, antioxidants, total indices, multivariate calibrations, interval estimates

## ВВЕДЕНИЕ

Изучая техногенное загрязнение природных вод, определяют множество веществ-индикаторов глобальных изменений окружающей среды. Важнейшими экологическими индикаторами являются биологически активные органические соединения. Их содержание в водах разного типа систематически определяют лаборатории природоохранного профиля [1]. Ту же задачу решают, контролируя состав пищевых продуктов, нефтепродуктов и биологических объектов. Все эти объекты анализа содержат смеси однотипных органических соединений. Хромато-масс-спектрометрия позволяет определять их по отдельности, но зачастую в этом нет необходимости, достаточно определять суммарные содержания одной или нескольких групп однотипных соединений. Это ускоряет и удешевляет анализ, а также позволяет проводить скрининг, т. е. выявлять пробы, требующие более детального изучения [2]. Групповой анализ (ГА) – определение суммарного содержания ( $c_{\Sigma}$ ) однотипных соединений искомой группы, входящих в состав исследуемого объекта. Групповой анализ является важным, самостоятельным, но недостаточно изученным видом химического анализа [3]. В рамках ГА основное внимание в конце XX в. уделялось природным и сточным водам [4], а в начале XXI в. – пищевым продуктам, в частности определению суммарного содержания антиоксидантов [5]. Особый интерес вызывают новые варианты ГА, не требующие представления  $c_{\Sigma}$  в единицах концентрации стандартного вещества ( $X_{\text{ст}}$ ), так как эта операция метрологически некорректна [6]. Новыми инструментами ГА стали обращенные многомерные градуировки (МГ) [7, 8] и интервальные оценки (ИО) суммарных содержаний [9, 10].

В настоящий обзор включены публикации химико-аналитического характера, посвящен-

ные групповому анализу вышеуказанных объектов, в основном работы 2015–2023 гг. Более ранние публикации и работы по ГА других объектов (биообъекты, нефтепродукты и т. п.) представлены в обзорах [3, 6, 11–13]. При составлении данного обзора преимущественно использовались оригинальные работы российских авторов, так как в иностранных обзорах по гидрохимическому анализу и по анализу пищевых продуктов они почти не представлены и недостаточно известны специалистам. Не учитывались публикации, в которых приведены лишь результаты анализа каких-либо объектов по известным методикам без модификации, обсуждения или сопоставления этих методик. Не учитывались и работы по раздельному определению однотипных соединений, если авторы не пытались оценить их суммарное содержание. Отличить такие публикации от работ по ГА иногда трудно, поскольку в обоих случаях авторы применяют недостаточно информативные названия, например, “спектрометрическое определение фенолов в сточных водах”.

## КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГРУППОВОМ АНАЛИЗЕ

Далеко не все однотипные аналиты определяют совместно. Так, содержания ферментов, витаминов или диоксинов находят только порознь. Принципы отбора совместно определяемых аналитов и правила формирования групп изложены в [3, 14]. Исторически сложились группы совместно определяемых органических соединений, т. е. соединений, имеющих сходную структуру молекул и/или близкие свойства (табл. 1) [3].

Существуют и группы однотипных неорганических аналитов. Примерами могут быть инертные газы или редкоземельные элементы. Но компоненты этих групп довольно редко опреде-

ТАБЛИЦА 1

Традиционные группы совместно определяемых органических соединений [14]

Объект анализа	Группа соединений
Природные и сточные воды	Органические вещества в целом, УВ, отдельные группы УВ (арены, олефины и др.), фенолы, амины, ПАВ, отдельные группы ПАВ, гуминовые кислоты и др.
Пищевые продукты	Белки, жиры, углеводы, антиоксиданты, отдельные группы антиоксидантов, экстрактивные вещества и др.
Нефть и нефтепродукты	Алканы (парафины), циклоалканы (нафтены), арены, полиарены, олефины, смолы, асфальтены, серосодержащие соединения, кислоты, фракции по температурам кипения (бензин, керосин) и др.
Биообъекты	Белки, альбумины, глобулины, редуцирующие сахара, липиды и другие триглицериды, холестерин (суммарно), билирубин (суммарно) и др.

ляют суммарно, и соответствующие методики ГА далее не рассматриваются.

Как правило, в ходе ГА однотипные органические соединения не разделяют, а их индивидуальное содержание ( $c_i$ ) не рассчитывают. Вместо этого измеряют обобщенный сигнал ( $A_{\Sigma}$ ) компонентов искомой группы, присутствующих в пробе, а результат ГА ( $c^*$ ) находят по заранее построенной одномерной градуировке, выражая его в единицах содержания какого-либо стандартного вещества ( $X_{ст}$ ). Для измерения обобщенных сигналов чаще всего применяют спектрометрию в УФ-, ИК- или видимой (ВИД) области спектра.

Выраженный в пересчете на  $X_{ст}$  результат ГА называют интегральным показателем группового состава (ИП, total index). При правильном выборе стандарта  $c^* \approx c_{\Sigma}$ . В лабораториях природоохранного и медико-биологического профиля систематически определяют более сотни ИП, примерами могут быть фенольный индекс сточных вод или общий белок биологических жидкостей. По оценкам специалистов, на рубеже XX–XXI вв. методики измерения ИП составляли около 20 % всех методик химического анализа [6]. Такие методики достаточно чувствительны и дают хорошо воспроизводимые результаты, но условие  $c^* \approx c_{\Sigma}$  нередко не выполняется. Систематические погрешности этого варианта ГА составляют десятки, а то и сотни процентов [15, 16]. Так, фенольный индекс может быть в несколько раз ниже или выше, чем действительное содержание фенолов в той же пробе, найденное по референтной методике путем измерения и суммирования всех  $c_i$  [17]. Высокая неопределенность результатов ГА не афишируется, хотя она может приводить к ошибочным научным выводам, неверным диагнозам или опасным техническим решениям. Исследования, направленные на повышение точности известных

методик ГА или на разработку новых, более точных методик, – весьма актуальны [18]. Тем не менее, такими исследованиями занимаются лишь немногие аналитики. При этом большинство из них изучает только “свои” объекты и “свою” группу аналитов, не пытаясь выявить закономерности, общие для разных объектов и разных групп. Обобщающих работ по групповому анализу в целом очень мало, особенно по его метрологическим и методологическим аспектам.

#### ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Публикации, относящиеся к ГА гидрохимических объектов, представлены в табл. 2. Изучение приведенных публикаций позволяет сделать ряд обобщений.

1. Основная часть новых исследований, как и в 1990-е годы, нацелена на определение суммарных содержаний углеводов (УВ) или фенолов. Многолетнее продолжение этих исследований доказывает, что общепринятые методики измерения углеводородного и фенольного индексов не отвечают установленным требованиям. Аналитики резко критикуют эти методики, настаивая на их замене более точными [12, 15, 24, 26]. Некоторые авторы предлагают вообще отказаться от определения соответствующих ИП и контролировать техногенное загрязнение водоемов по содержанию индивидуальных соединений-маркеров [17, 39]. Однако новые российские нормативные документы продолжают воспроизводить прежние стандартные методики определения суммарных содержаний УВ или фенолов. Примером может быть руководящий документ РД 52.24.488-2022 [36].

2. Развиваются и новые направления ГА. В частности, появились довольно точные методики оценки суммарного содержания моноциклических аренов в водах [21, 25, 32, 33, 37].

ТАБЛИЦА 2

Основные публикации по групповому анализу гидрохимических объектов

Объект анализа	Группа анализов	Метод измерения обобщенных сигналов	Способ расчета	Предмет изучения	Год	Ссылка
МС	УВ	Многоволновая ИК-спектрометрия	ИП, МГ	Связь числа АДВ и точности анализа	2015	[19]
МС, СВ	УВ	Многоволновая ИК-спектрометрия	МГ	Построение МГ при неполном извлечении УВ	2016	[20]
МС, ТР	Арены	Многоволновая УФ-спектрометрия	Прямые МГ	Влияние фенолов на определение аренов	2016	[21]
МС	Нитрофенолы	Одноволновая УФ-спектрометрия	ИП	Выбор Хст, полнота сорбции нитрофенолов	2016	[22]
МС, СВ	УВ	Многоволновая ИК-спектрометрия	МГ	Построение МГ по экстрактам из имитатов	2017	[23]*
ПВ, ДО	УВ	Гравиметрия, спектрометрия, ГЖХ и др.	ИП	Обзор по методам определения УВ в водах	2017	[24]
МС, ПВ	Арены	Экстракция + ГЖХ	ИП	Точность определения суммы аренов	2018	[25]*
МС	Фенолы	УФ-спектрометрия	ИП	Определение фенолов в виде азокрасителей	2018	[26]
СВ, ПВ	УВ, фенолы	ИК- и ВИД-спектрометрия	ИП	Проверка правильности методик ГА	2018	[17]
ПВ, ДО	УВ	ИК- и УФ-спектрометрия	ИП	Различия схем ГА разных объектов	2018	[27]
ПВ	Фенолы	Хромато-масс-спектрометрия	ИП	Групповой состав СВ при нефтепереработке	2018	[28]
ПВ	С1-УВ	Ионная хроматография	Без расчета ИП	Особо чувствительные методики ГА	2019	[29]
ПВ, СВ	АПРАВ	Цифровая цветометрия	ИП	Метрологические характеристики методики	2020	[30]
ПВ	УВ	Экстракция + флуориметрия	ИП	Оптимизация пробоподготовки	2021	[31]
СВ	Арены	Экстракция + ГЖХ	ИП	Градуировки по экстрактам из имитатов	2021	[32]
МС, СВ	Арены	Многоволновая УФ-спектрометрия	ИП, МГ	Связь числа АДВ и точности анализа	2021	[33]
МС	Арены	Многоволновая УФ-спектрометрия	Прямые МГ	Точность анализа, ограничения метода	2021	[34]
ПВ, СВ	УВ	УФ- и ИК-спектрометрия, флуориметрия	ИП	Общие требования к методикам ГА	2022	[35]**
ПВ, СВ	Фенолы	ВИД-спектрометрия	ИП	Модификация прежней методики	2022	[36]**
МС	Арены	УФ-спектрометрия	ИП, МГ	Влияние внутригрупповой селективности	2023	[37]
МС	Фенолы	УФ-спектрометрия	ИП, МГ	Влияние качественного состава пробы	2023	[38]

*Примечания.* 1. ТР – технологические растворы; ПВ – природные воды; СВ – сточные воды; ДО – донные отложения; МС – модельные смеси, имитирующие состав каких-либо реальных объектов; С1-УВ – хлорпроизводные углеводов; АПРАВ – анионные поверхностно-активные вещества; остальные обозн. см. в тексте. 2. Ссылки на патенты помечены знаком \*, ссылки на нормативные документы – знаком \*\*.

Предложены способы суммарного определения нитрофенолов [22], тетрациклинов, хлорорганических соединений и других групп. Меньше стало публикаций по определению поверхностно-активных веществ (ПАВ) в целом или отдельных групп ПАВ [30]. Почти нет новых публикаций по определению показателей химического потребления кислорода и биохимического потребления кислорода. Это можно объяснить

ростом популярности альтернативных методик, в которых используются автоматизированные анализаторы органического углерода, хотя такие методики также не идеальны [40].

3. Самые селективные методы анализа (масс-спектрометрия и т. п.) в гидрохимическом групповом анализе не применяют. Главным методом измерения обобщенных сигналов остается спектрометрия (одно- и многоволновая). Продолжается

ТАБЛИЦА 3

Результаты и погрешности группового анализа имитатов сточных вод с помощью интегральных показателей (ИП) и обращенных многомерных градуировок (МГ)

Группа	Метод	Введено, $c_{\Sigma}$ , мг/л	Найдено, $c^*$ , мг/л		Погрешность, $\delta c$ , %		Ссылка
			ИП	МГ	ИП	МГ	
Углеводороды	ИК-спектрометрия	40.2	62.4	41	55	3.4	[20]
		56.0	58.2	57	4.0	1.2	
		73.3	45.7	71	-38	-3.6	
Арены	УФ-спектрометрия	0.50	0.15	0.42	-70	-16	[33]
		2.70	1.30	2.54	-52	-6	
		11.2	5.3	11.0	-53	-2	
Фенолы	УФ-спектрометрия	15.3	18.8	15.8	22.9	3.1	[38]
		24.9	19.4	25.6	-22.1	2.9	
		55.8	61.9	54.7	10.9	-2.0	

разработка флуориметрических и хроматографических методик. Появились первые цветометрические методики ГА, основанные на применении смартфонов [30]. Много работ по экстракционному и сорбционному групповому концентрированию однотипных микропримесей [31, 32].

4. Авторы новых методик преимущественно используют традиционный вариант ГА – расчет ИП. Такие методики включают измерение обобщенных сигналов, построение одномерной градуировки и оценку  $c_{\Sigma}$  в пересчете на  $X_{ст}$ . Погрешности этих методик довольно велики. Так, при оценке суммарного содержания УВ методом одноволновой ИК-спектрометрии они могут превышать 80 % [17, 19]. К сожалению, проверить правильность методик ГА трудно из-за отсутствия стандартных образцов группового состава. Не хватает и надежных референтных методик.

5. Новым инструментом ГА в гидрохимических исследованиях стали обращенные МГ, получаемые с помощью хемометрических алгоритмов PLS (Projection on Latent Structures, проекция на латентные структуры) и OLS (Ordinary Least Squares, обычный метод наименьших квадратов) [7, 8]. Обращенные МГ ранее применяли в анализе нефтепродуктов и пищевых продуктов [3, 9], либо для определения отдельных токсикантов [41]. В последние годы такие МГ используют и для определения суммы углеводородов [19, 23] или суммы аренов [33, 37] в сточных водах, а также для определения фенолов [38]. Популярность МГ растет за счет снижения интереса к традиционным ИП.

Сопоставительный анализ многокомпонентных водных растворов известного состава, моделирующих состав природных или сточных вод (так называемых имитатов) показывает, что

применение МГ дает намного более правильные оценки  $c_{\Sigma}$  чем расчет ИП (табл. 3). Этот вывод справедлив, независимо от природы аналитов и способа измерения их сигналов.

При построении МГ по спектрометрическим данным точность группового анализа тем выше, чем больше объем обучающей выборки и число используемых аналитических длин волн (число АДВ). С помощью МГ можно находить суммарные содержания аналитов даже в тех случаях, когда компоненты группы сильно различаются по характеристикам светопоглощения [37], а также при неаддитивном светопоглощении [8, 38]. Для формирования обучающей выборки необходимо знать, какие именно компоненты искомой группы будут доминировать в пробах. Появление в пробе аналитов, не учтенных при формировании обучающей выборки, может привести к неправильной оценке  $c_{\Sigma}$  [38]. С учетом этого формирование обучающих выборок и построение обращенных МГ требуют больших затрат труда и времени, а также специальной подготовки аналитиков.

Суммарные содержания однотипных аналитов в водах иногда находят и с помощью прямых многомерных градуировок вида  $A_{\Sigma} = \sum c_i k_{ij}$  [34]. Для этого заранее измеряют коэффициенты поглощения аналитов при разных АДВ ( $k_{ij}$ ), рассчитывают все  $c_i$ , применяя метод множественной линейной регрессии (МЛР) и суммируют найденные значения  $c_i$ . Этот вариант ГА, родственному методу Фирордта, пригоден для объектов, содержащих до десятка известных аналитов, причем матричные эффекты должны отсутствовать [21], а сигналы должны быть аддитивны. Другой новый инструмент ГА – интервальные оценки – в анализе вод еще не применяли, хотя это возможно [9].

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ АНТИОКСИДАНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Определение суммарных содержаний белков, жиров и углеводов в пищевых продуктах не вызывает особых трудностей, в отличие от определения суммы антиоксидантов (АО). Стоит напомнить, что АО – это соединения различной структуры, замедляющие или предотвращающие в условиях *in vivo* опасные процессы с участием активных форм кислорода, в частности свободных радикалов и пероксидов. Многие пищевые продукты, например красные вина, одновременно содержат в качестве микропримесей десятки индивидуальных АО. Их классификации учитывают растворимость (липофильные и гидрофильные АО), структуру молекул (антоцианы, тиолы, токоферолы и др.) и химизм взаимодействия АО с активными формами кислорода. Возможен перенос атома водорода (hydrogen atom transfer, HAT-АО) или перенос электрона (electron transfer, ET-АО) [42, 43]. В конце XX в. большинство специалистов признало, что антиоксиданты, содержащиеся в продуктах питания, способствуют предотвращению ряда опасных заболеваний и замедляют старение организма. Важно знать, какие именно индивидуальные АО находятся в каждом исследуемом продукте, поскольку активность разных АО сильно различается; каковы их содержания, меняется ли содержание АО при хранении продуктов и приготовлении пищи. Однако все эти задачи очень далеки от решения; по экономическим и организационным соображениям индивидуальные антиоксиданты в пищевых продуктах определяют очень редко. Более реальной, но также слишком трудной задачей является определение суммарного содержания всех АО или отдельных групп АО. На практике величину  $c_{\Sigma}$  лишь приблизительно оценивают, измеряя обобщенную антиоксидантную активность (АОА) исследуемого продукта в некоторой групповой реакции [44–49]. Ту же характеристику называют антиоксидантной емкостью (total antioxidant capacity, TAC). Показатели АОА выражают в единицах концентрации  $X_{\text{ст}}$ . Стандартом обычно служит один из индивидуальных антиоксидантов (аскорбиновая кислота, галловая кислота, тролокс, кверцетин). Очевидно, показатели АОА – такие же интегральные показатели группового состава пищевых продуктов, как фенольный индекс в анализе природных и сточных вод.

Наиболее значимые публикации, посвященные оценке суммарного содержания АО в пищевых продуктах, представлены в табл. 4. Отбор публикаций вели с учетом критериев, перечисленных в разделе “Введение”. Не учтены работы, посвященные выяснению индивидуального состава природных смесей АО, механизму действия АО, а также другие публикации, не связанные с методическими аспектами группового анализа.

Изучение выбранных публикаций позволяет сделать следующие выводы:

1. Число ежегодно публикуемых статей по ГА пищевых продуктов довольно велико, но оно меньше, чем в начале 2000-х годов. Тот же вывод можно получить, распределяя по годам публикации из более полных обзоров.

2. Среди новых публикаций по определению АО много обзоров и статей общего характера (по гидрохимическим объектам их почти нет). По охвату публикаций и качеству обобщения материала следует выделить обзоры по разным аспектам определения АО, сделанные Г. К. Будниковым и его соавторами [48, 57, 69], А. Я. Яшиным [44, 64], Р. Арак [5] и F. Shahidi [49].

3. Новые нормативные документы по групповому анализу пищевых продуктов (ГОСТы или международные стандарты) не обнаружены. Число новых изобретений невелико, но следует обратить внимание на патенты [65] и [71].

Большинство исследований касается измерения или сравнения разных показателей АОА. Чаще всего это следующие показатели: FRAP (ferric reducing antioxidant power, железовосстанавливающая способность), F-C (total phenol assay by using the Folin–Ciocalteu reagent, общее содержание фенолов по Фолину–Чокальтеу), а также ORAC (oxygen radical absorbance capacity assay), DPPH (DPPH radical scavenging capacity assay) и CUPRAC (total antioxidant potential assay using Cu(II) as an oxidant). Полные англоязычные названия этих показателей даны по [45]. Полные русскоязычные названия трех последних показателей в литературе не используются. В качестве показателей АОА по-прежнему широко применяют и различные электрохимические характеристики [44]. Появились новые показатели, в частности, предложен флуориметрический способ оценки АОА [62], основанный на замедлении антиоксидантами реакции между пероксидными радикалами и кроцином. Новый ИП выражают в пересчете на тролокс. Запатентован тест-метод оценки суммарного содержания АО в биологических объек-

ТАБЛИЦА 4

Основные публикации 2015–2023 гг. по способам оценки суммарного содержания антиоксидантов в пищевых продуктах

Объект анализа	Группа анализов	Показатель АОА	Метод измерения сигналов	Способ расчета	Предмет изучения	Год	Ссылка
Пищевые продукты	Фенолы	TEAC, FRAP и др.	Флуориметрия, ВИД-, УФ-спектрометрия, ЭХ	ИП	Обзор способов раздельного и группового определения фенольных АО (380 ссылок)	2015	[48]
Пищевые продукты	АО в целом и ряд групп АО	TEAC, FRAP, ORAC и др.	ВИД-спектрометрия, ЭХ, флуориметрия	ИП	Обзор работ по измерению показателей АОА с учетом состава объектов и химизма реакций	2015	[49]
Чай	Полифенолы	FRAP, F-C и др.	ВЭЖХ, ВИД-спектрометрия	ИП	Сравнение состава кофе и разных ИП; связь состава и качества растворимого кофе	2015	[50]
МС	Полифенолы	FRAP	ВИД-спектрометрия	ИП	Влияние комплексантов на результат анализа и устранение этого влияния	2016	[51]
Вина, чай	Фенолы	FRAP	ВИД-спектрометрия	ИО	Возможность расчета ИО по значениям ИП	2016	[9]
Кофе	Фенолы	FRAP	ВИД-спектрометрия	ИП	Оптимизация способа измерения АОА кофе с учетом индивидуального состава смесей АО	2016	[52]
Вина	Фенолы	FRAP, ABTS, DPPH	ВИД-спектрометрия	ИП	Связь АОА и фенольных профилей; изменения состава и показателей АОА при получении вина	2016	[53]
Соки	АО в целом	DPPH	УФ-спектрометрия, ЭПР-спектроскопия	ИП	Сопоставление двух способов оценки одного ИП	2016	[54]
Вина	Антоцианы	Новый ИП	ВИД-спектрометрия	ИП	Разработка методик оценки суммы антоцианов	2017	[55]
Чай	АО в целом	Новый ИП, F-C и др.	Хроноамперометрия	ИП	Разработка нового способа оценки АОА, результаты коррелируют с известными показателями АОА	2017	[56]
Специи	АО в целом	ABTS, DPPH, FRAP и др.	Флуориметрия, ВИД-, УФ-спектрометрия	ИП	Обзор работ по групповому и раздельному определению АО в специях (200 ссылок)	2018	[57]
Разные продукты	АО в целом, группы АО	TEAC, FRAP, CUPRAC и др.	ВИД-спектрометрия, ЭХ, флуориметрия	ИП, МГ	Способы и результаты оценки суммарного содержания АО в пищевых продуктах и биообъектах (сборник)	2018	[5]
МС	АО в целом	CUPRAC	ВИД-спектрометрия	ИП	Оптический сенсор для экспрессной оценки суммы АО	2018	[58]
Чай	Полифенолы	FRAP	ВИД-спектрометрия	ИП, ИО	Метрологические характеристики методик	2019	[59]
Кофе	АО в целом	FRAP, F-C, DPPH	ВИД-спектрометрия	ИП, МГ	Возможность распознавания образцов кофе с помощью разных ИП и разных способов расчета	2019	[60]
МС, чай	Полифенолы	F-C, FRAP	ВИД-спектрометрия	ИП	Метрологические характеристики разных методик измерения ИП	2019	[61]
Вина	АО в целом	Новый ИП	УФ-спектрометрия	ИП	Связь суммарного содержания АО и скорости взаимодействия пероксид-радикалов с кроцином	2019	[62]
Растения	ЕТ-АО	Новый ИП	Потенциометрия	Уравнение Нернста	Метрологические характеристики методики	2020	[63]
Пищевые продукты	АО в целом	Разные ИП	Амперометрия	ИП	Обзор по способам контроля содержания АО в пищевых продуктах и результатам их анализа	2021	[64]

ТАБЛИЦА 4 (Окончание)

Объект анализа	Группа анализов	Показатель АОА	Метод измерения сигналов	Способ расчета	Предмет изучения	Год	Ссылка
Соки	АО в целом	Новый ИП	ВИД-спектрометрия, колориметрия	Без расчета ИП	Связь каталитической активности наночастиц Pd и суммарного содержания АО	2021	[65]*
Пищевые продукты	АО в целом	DPPH	Цветометрия	ИП	Тест-определение показателя DPPH с помощью смартфона	2021	[66]
Продукты из гречихи	Фенолы	F-C и др.	ВИД-спектрометрия, ВЭЖХ	ИП	Связь показателей АОА с содержаниями фенольных АО и соотношениями разных АО	2022	[67]
Пищевые продукты	АО в целом	Разные ИП	ВИД-, УФ-спектрометрия, ЭХ, флуориметрия	ИП	Обзор методов оценки АОА и результатов ГА пищевых продуктов (225 ссылок)	2022	[68]
Разные объекты	Фенолы	Разные ИП	Амперометрия и др.	ИП	Обзор методов оценки показателей АОА с помощью разных сенсоров ( 87 ссылок)	2023	[69]
Соки	Фенолы	CUPRAC	ВИД-спектрометрия	ИО	Проверка применимости ИО при определении АО с, иммобилизованными реагентами	2023	[70]
МС, вина, соки, чай	Фенолы	F-C, FRAP	ВИД-спектрометрия	ИО, ИП	Сравнение интервальных и точечных оценок при определении АО; оптимизация методик	2024	[10]

*Примечания.* 1. TEAC (Trolox equivalent antioxidant capacity) и ABTS – однотипные показатели АОА, основанные на измерении светопоглощения стабильного радикала ABTS (2,2'-азино-бис(3-этилбензтиазолино-6-сульфоновая кислота)) [45]; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; ЭХ – электрохимические методы анализа; остальные обозн. см. в тексте. 2. Ссылки на патенты помечены знаком \*.

тах и пищевых продуктах [65], в этом методе используется пероксидное окисление некоторого субстрата, катализируемое наночастицами палладия. Скорость процесса зависит от суммарного содержания АО. Еще одним новым методом оценки АОА является экспрессный цветометрический способ [66]. Однако правильность оценки суммарного содержания АО с помощью предложенных показателей авторы перечисленных работ не проверяли. Тот же недостаток характерен и для многих других исследований в области ГА пищевых продуктов.

Единство измерений при определении суммарного содержания антиоксидантов не достигнуто. Дело не только в одновременном использовании нескольких разных показателей АОА. Плохо, что один и тот же показатель измеряют, используя разные стандарты, различные единицы измерения и разные (в основном неаттестованные) методики выполнения измерений. Естественно, что значения одного и того же показателя, полученные для одной и той же пробы по разным методикам, не совпадают [44, 59]. Стандартные методики выполнения измерений созданы и аттестованы далеко не для всех ИП и не для всех пищевых продуктов. Не дожидаясь появления таких методик, стандартных образцов группового состава и официальных нор-

мативов, регламентирующих суммарное содержание АО в пищевых продуктах, специалисты по пищевой химии уже формируют обширные базы данных по антиоксидантным свойствам пищевых продуктов [68]. Так, авторы [46] измерили по методике FRAP значения АОА трех тысяч пищевых продуктов! С другой стороны, некоторые специалисты считают, что показатели АОА вообще не должны рассматриваться в качестве характеристик биологической ценности и качества пищевых продуктов, так как процессы, используемые для измерения АОА в лабораторных условиях, не сходны с процессами, протекающими в организме [47]. Большинство же специалистов считает интегральные показатели АОА удобным инструментом изучения состава и свойств пищевых продуктов, растительных материалов и биологических объектов, хотя и нуждающимся в дополнительных исследованиях.

Разработаны и применены в анализе пищевых продуктов новые методики измерения некоторых показателей АОА [55, 56, 70]. Многие известные методики оптимизированы. Так, переход к расчету результатов ГА по способу добавок устранил ингибирующее влияние комплексантов на результаты анализа пищевых продуктов по методу FRAP [51]. В [72] предложена

замена реактива Фолина–Чокальтеу на 18-моллибдофосфат. Такая замена почти не меняет величину соответствующего ИП, но методика становится более экспрессной, а обобщенный сигнал АО – более устойчивым. Следует отметить, что многие исследователи считают методу Фолина–Чокальтеу в ее классическом варианте [73] референтной, а результат ее применения – не одним из показателей АОА, а действительным значением суммарного содержания фенольных АО. Однако это не так. Здесь, как и при измерении других показателей АОА, результат выражают в единицах содержания стандартного вещества (обычно это галловая кислота). Более того, показатель F-C – далеко не лучший показатель АОА. В реакцию с сильными окислителями, входящими в состав реагента Фолина–Чокальтеу, вступают не только фенольные АО, но и многие другие соединения, входящие в состав пищевых продуктов, в частности некоторые углеводы [74]. Кроме того, коэффициенты чувствительности при определении разных АО по методу Фолина–Чокальтеу различаются сильнее, чем при использовании других групповых реагентов [61], что снижает точность результатов анализа.

Авторы некоторых новых публикаций изначально стремились к метрологически корректному представлению результатов ГА и не пересчитывали обобщенные сигналы на содержание стандартного вещества. Примером могут быть работы по потенциометрической оценке суммарного содержания АО (в моль-экв/л) с применением медиатора гексацианоферрата [44, 63, 69]. Этот экспрессный способ анализа пищевых продуктов и других объектов был предложен еще в 2004 г. Х. З. Брайниной и ее соавторами [75]. Развивая данное направление, авторы [63] установили метрологические характеристики новой методики определения АО в материалах растительного происхождения. Целью работы было определение антиоксидантной емкости. Но пересчет обобщенного сигнала на какое-либо стандартное соединение не проводился, а величину  $c_{\Sigma}$  рассчитывали на основании уравнения Нернста с учетом введения добавок. Относительные погрешности новой методики при определении индивидуальных АО не превышали 10 отн. %. К сожалению, в работе [63] не приведены результаты группового анализа модельных смесей известного состава.

Оценить суммарное содержание АО без пересчета сигнала на содержание стандартного ве-

щества  $X_{\text{ст}}$  можно и другим способом – с помощью обращенных МГ [76], однако соответствующих публикаций в последние годы не было.

Еще одним метрологически корректным способом определения суммарных содержаний АО в пищевых продуктах являются интервальные оценки  $c_{\Sigma}$  [9]. Их применение описано в работах [9, 10, 59, 70]. Для интервальной оценки  $c_{\Sigma}$  необходимо:

1) найти минимальный ( $K_1$ ) и максимальный ( $K_m$ ) коэффициенты чувствительности при определении компонентов искомой группы по выбранной методике, независимо от присутствия тех или иных компонентов в исследуемой пробе;

2) измерить  $A_{\Sigma}$  – обобщенный сигнал компонентов искомой группы, присутствующих в данной пробе;

3) рассчитать границы интервала возможных значений  $c_{\Sigma}$  по формуле:

$$A_{\Sigma}/K_m \leq c_{\Sigma} \leq A_{\Sigma}/K_1 \quad (1)$$

Рассчитать границы искомого интервала можно и по значению ИП, но в этом случае используют более сложные формулы [9]. Оба способа расчета основаны на предположении, что основной источник неопределенности результатов ГА – это внутригрупповая селективность сигналов, т. е. разная чувствительность определения компонентов искомой группы. Данное предположение было ранее подтверждено разными авторами в ходе соответствующих экспериментов.

Условиями применимости формулы (1) являются: выполнение закона Бугера–Ламберта–Бера, ненулевые значения  $K_i$  для всех компонентов искомой группы, аддитивность сигналов, статистическая незначимость матричных эффектов и случайных погрешностей, а также некоторые другие условия [13]. Найденные интервалы возможных значений  $c_{\Sigma}$  можно выражать и по-другому – с указанием середины и полуширины этого интервала. Этот способ представления результатов ГА в форме, аналогичной традиционной записи доверительных интервалов, применен в работе [10]. Проверка показала, что действительная величина  $c_{\Sigma}$  всегда входит в границы интервала, рассчитанные по формуле (1). При вычислении границ интервала по значениям ИП его границы не зависят от выбора стандарта, которым пользовались при измерении ИП [70]. Еще важнее то, что интервальные оценки  $c_{\Sigma}$  почти не зависят от того, какие именно компоненты искомой группы присутствуют в исследуемой группе, важно их суммарное содержание, а также методика из-

ТАБЛИЦА 5

Результаты анализа ряда пищевых продуктов по модифицированной методике FRAP в виде интегральных показателей (ИП, в пересчете на аскорбиновую кислоту) и в виде интервальных оценок (ИО) [10]

Анализируемый продукт	Оценки суммарного содержания АО, мкмоль-экв/л	
	ИП (с*)	ИО (с <sub>Σ</sub> )
Вино красное сухое, тип 1	22±1	23±4
Вино красное сухое, тип 2	9.4±0.6	9.6±1.7
Вино красное сухое, тип 3	5.6±0.2	5.8±1.1
Настой чая черного (листового), тип 1	3.9±0.3	3.8±0.9
Настой чая черного (листового), тип 2	3.1±0.4	3.2±0.6
Настой низкосортного черного чая, тип 3	0.83±0.29	0.85±0.15

мерения обобщенного сигнала. В табл. 5 сопоставлены интервальные оценки и интегральные показатели, полученные в работе [10] для одних и тех же пищевых продуктов при одинаковой методике измерения  $A_{\Sigma}$ . Так как значения ИП (см. табл. 5) представлены в пересчете на правильно выбранный стандарт (аскорбиновая кислота), результаты измерения ИП и ИО оказались довольно близкими. Правильность этих результатов была подтверждена с применением стандартных добавок. Использование других  $X_{ст}$  привело к ошибочным значениям ИП, но не влияло на интервальные оценки суммарного содержания АО. Очевидно, при определении АО в пищевых продуктах интервальные оценки могут стать хорошей альтернативой расчету интегральных показателей.

В новых публикациях по групповому анализу отмечаются не только несомненные достоинства, но и ограничения и даже недостатки интервальных оценок. Основной недостаток – слишком большая ширина интервалов, рассчитываемых с учетом внутригрупповой селективности сигналов. Эти интервалы обычно в несколько раз шире, чем доверительные интервалы, рассчитанные по Стьюденту с учетом прецизионности измерения ИП. Эта закономерность проявляется и в представленных данных (см. табл. 5). Дело в том, что доверительные интервалы рассчитывают без учета систематических погрешностей, а основной вклад в общую погрешность группового анализа вносят именно систематические погрешности [3].

Излишняя ширина интервалов мешает сравнивать с их помощью разные объекты (напри-

мер, разные вина или разные сорта чая) по суммарному содержанию антиоксидантов, поскольку расширение интервалов возможных значений  $c_{\Sigma}$  повышает вероятность их полного или частичного наложения. В работе [10] математически доказано, что относительная ширина этих интервалов тем выше, чем выше параметр  $T = K_m/K_1$ , характеризующий внутригрупповую селективность сигналов. Очевидно, интервальные оценки суммарных содержаний станут удобным и популярным инструментом группового анализа тогда, когда удастся нивелировать коэффициенты чувствительности при определении однотипных аналитов, и параметр  $T$  будет близок к единице. В настоящее время типичные методики ГА характеризуются значениями  $T$  порядка 2–5 единиц [12, 26, 59, 61, 70]. Способы нивелирования коэффициентов чувствительности и результаты соответствующих исследований обсуждаются в монографии [13].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение представленных в обзоре публикаций позволяет выявить и кратко охарактеризовать современные тенденции в развитии группового анализа:

1. Российские специалисты успешно ведут исследования в области ГА (Екатеринбург, Казань, Краснодар, Омск, Ростов, Томск, Уфа). Интересные работы систематически публикуют аналитики из США, Турции и Китая. Число ежегодно публикуемых статей по групповому анализу природных и сточных вод остается приблизительно постоянным. Общее число таких публикаций меньше, чем число работ, связанных с определением суммарного содержания антиоксидантов в пищевых продуктах. Однако публикации по определению АО в последние годы появляются реже, чем в начале 2000-х годов. Тот же вывод можно сделать на основе более полных обзоров, распределяя включенные в них публикации по годам. Вероятно, “антиоксидантный бум” заканчивается, но исследования в области определения антиоксидантов сохраняют свою актуальность и, несомненно, будут продолжаться.

2. Независимо от природы исследуемых объектов и определяемых соединений, основным способом группового анализа остается измерение интегральных показателей, выраженных в пересчете на некоторое стандартное вещество. Продолжаются исследования, направленные на

оптимизацию известных методик их измерения или на создание новых показателей АОА. Поскольку значение любого ИП зависит не только от общего содержания формирующих его соединений, но и от того, какие именно компоненты искомой группы и в каком соотношении присутствуют в данной пробе, значения ИП могут сильно отличаться от действительных значений измеряемой величины. Неопределенность ИП не мешает сопоставлять с их помощью суммарные содержания аналитов в однотипных объектах, например в разных образцах черного чая. Набор индивидуальных АО в этих образцах приблизительно постоянен. Однако сопоставлять по значениям ИП разнотипные объекты (например, чай и кофе) опасно, так как эти продукты содержат разные наборы АО. Та же причина мешает сопоставлять найденные в лаборатории значения ИП с нормативными значениями  $c_{\Sigma}$ . Таким образом, экспрессные, прецизионные и привычные для аналитиков методики оценки  $c_{\Sigma}$  в виде ИП не позволяют надежно контролировать суммарное содержание однотипных аналитов. Нужны альтернативные способы группового анализа, не требующие метрологически некорректного выражения результата анализа в единицах концентрации стандартного вещества ( $X_{\text{ст}}$ ).

3. Соответствующие способы и инструменты ГА уже появились. При определении суммарных содержаний однотипных веществ в водах новым инструментом стали обращенные многомерные градуировки, а при определении суммы АО в пищевых продуктах – интервальные оценки. Использование этих инструментов освобождает аналитиков от подбора оптимальных стандартных веществ, существенно повышает точность ГА и позволяет обоснованно сопоставлять разные объекты по групповому составу, не учитывая различия в индивидуальном составе этих объектов.

4. Несмотря на перспективность новых вариантов ГА, они еще недостаточно изучены и почти не применяются в массовом анализе. До начала их широкого применения требуется решить ряд научных и организационных проблем. В частности, и применению МГ, и применению ИО мешает недостаточная изученность индивидуального состава групп, неаддитивность и особенно внутригрупповая селективность сигналов. Для решения этих проблем требуются дополнительные исследования. В них должны участвовать не только аналитики, но и представители смежных специальностей (экологи, метрологи, органики и др.), а также организации, заинтересован-

ные в получении надежных результатов анализа соответствующих объектов. Повышение точности ГА природных и техногенных объектов безусловно будет способствовать повышению безопасности промышленного производства и успешному мониторингу изменений в окружающей среде, а это весьма важно для устойчивого развития нашей цивилизации.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Environmental Monitoring / G. B. Wiersma (Ed.). Boca Raton: CRC Press, 2004. 792 p.
2. Золотов Ю. А. Определение интегральных показателей как задача аналитической химии // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 7. С. 677.
3. Вершинин В. И. Методологические аспекты группового анализа органических веществ // Журн. аналит. химии. 2023. Т. 78, № 2. С. 129–143.
4. Другов Ю. С., Родин А. А. Экологическая аналитическая химия: учеб. пособие. СПб.: Анатолия, 2002. 464 с.
5. Measurement of Antioxidant Activity and Capacity: Recent Trends and Applications / R. Apak, E. Capanoglu, F. Shahidi (Eds.). Oxford: Wiley Sons, 2018. 352 p.
6. Baena J. R., Valcárcel M. Total indices in analytical sciences // TrAC, Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22, No. 9. P. 641–646.
7. Brereton R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry // Analyst. 2000. Vol. 125, No. 11. P. 2125–2154.
8. Власова И. В., Вершинин В. И. Спектрометрическое определение суммарного содержания однотипных аналитов с помощью обращенных многомерных градуировок // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77, № 11. С. 1032–1039.
9. Вершинин В. И., Исаченко Н. А., Бриленок Н. С. Методология анализа неразделенных смесей. Интервальные оценки суммарного содержания однотипных аналитов // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71, № 4. С. 369–376.
10. Вершинин В. И. Интервальные оценки суммарного содержания антиоксидантов при разных способах проведения анализа // Аналитика и контроль. 2024. Т. 28, № 1. С. 16–26.
11. Вершинин В. И. Новые подходы к спектрофотометрическому анализу неразделенных смесей органических веществ // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21, № 1. С. 9–22.
12. Vershinin V. I. Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes // Talanta. 2015. Vol. 131. P. 292–300.
13. Вершинин В. И. Определение суммарного содержания однотипных органических веществ (теория интегральных показателей). Омск: ОмГУ им. Ф. М. Достоевского, 2016. 287 с.
14. Вершинин В. И. Формирование групп и выбор стандартных веществ при определении суммарных содержаний однотипных соединений в виде интегральных показателей // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 9. С. 816–826.
15. Кленкин А. А., Павленко Л. Ф., Темердашев З. А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 2. С. 31–35.
16. Хатмуллина Р. М., Сафарова В. И., Магасумова А. Т., Китаева И. М., Кудашева Ф. Х., Черных Е. М. Определение ряда фенолов в поверхностных и сточных водах методом ВЭЖХ с электрохимическим детектированием // Башкирский хим. журн. 2008. Т. 15, № 3. С. 48–52.

17. Хатмуллина Р. М., Сафарова В. И., Латыпова В. З. Достоверность оценки загрязненности вод нефтяными углеводородами и фенолами с помощью некоторых интегральных показателей // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 7. С. 545–551.
18. Золотов Ю. А. Новая парадигма аналитического контроля // Экология и пром-сть России. 2006. № 3. С. 38–40.
19. Усова С. В., Федорова М. А., Петров С. В., Вершинин В. И. Многоволновая ИК-спектрометрия как способ оценки суммарного содержания углеводородов // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 1. С. 69–76.
20. Verashinin V. I., Petrov S. V. The estimation of total petroleum hydrocarbons in waste waters by multiwave by IR spectrometry with multivariate calibrations // Talanta. 2016. Vol. 148. P. 163–169.
21. Бурюкина П. А., Власова И. В., Миргалеева Р. Р. Оценка суммарного содержания аренов в технических водах методом спектрофотометрии в сочетании с алгоритмом множественной линейной регрессии // Вестн. Омского ун-та. 2016. № 3 (81). С. 54–58.
22. Niazi A., Yazdanipour A. Spectrophotometric simultaneous determination of nitrophenol isomers by orthogonal signal correction and partial least squares // J. Hazard. Mater. 2007. Vol. 146, No. 1–2. P. 421–427.
23. Пат. RU 2611413 C1, 2017.
24. Adeniji A. O., Okoh O. O., Okoh A. I. Analytical methods for the determination of the distribution of total petroleum hydrocarbons in the water and sediment of aquatic systems: a review // J. Chem. 2017. Vol. 2017. Art. 5178937.
25. Пат. RU 2669405 C2, 2018.
26. Бриленок Н. С., Бахарева М. В., Вершинин В. И. УФ-спектрометрическое определение суммы фенолов с применением диазотированной сульфаниловой кислоты // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 6. С. 446–454.
27. Темердашев З. А., Павленко Л. Ф., Корпакова И. Г., Ермакова Я. С. Аналитические аспекты определения суммарного содержания и дифференциации антропогенных и биогенных углеводородов в водных экосистемах // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 12. С. 887–896.
28. Гаджиева С. Р., Кадырова Э. М. Определение фенола и его производных, содержащихся в сточных водах после процесса каталитического крекинга // Adv. Biol. Earth Sci. 2018. Vol. 3, No. 3. P. 248–256.
29. Ревельский И. А., Чиварзин М. Е., Ревельский А. И., Буряк А. К. Новые подходы к аналитическому контролю, основанные на определении суммарного содержания галоген- и серосодержащих органических соединений на уровне следов // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74, № 2. С. 129–135.
30. Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С. Микроэкстракционно-цветометрическое определения анионных ПАВ в природных и сточных водах // Завод лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86, № 12. С. 5–14.
31. Ye H., Tian L., Shi Y., Yu H., Cai Y., Xi Y., Tang Y., Zhang Z., Huang D. Determination of the total petroleum hydrocarbons in aquatic products by fluorescence spectrophotometry // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2020. Vol. 474. Art. 052029.
32. Вершинин В. И., Усова С. В. Экстракционно-хроматографическое определение суммарного содержания моноциклических аренов C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub> в сточных водах // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76, № 3. С. 244–252.
33. Антонова Т. В., Вершинин В. И., Власова И. В. УФ-спектрометрическое определение суммарного содержания аренов в сточных водах // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76, № 7. С. 603–611.
34. Власова И. В., Вершинин В. И. Спектрометрическое определение суммарного содержания однитипных аналитов с помощью традиционных многомерных градуировок // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77, № 1. С. 20–27.
35. ГОСТ Р 70283-2022. Охрана окружающей среды. Поверхностные и подземные воды. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах. М.: Российский ин-т стандартизации, 2023. 7 с.
36. РД 52.24.488-2022. Суммарная массовая концентрация летучих фенолов в водах: методика измерений экстракционно-фотометрическим методом с 4-аминоантипирином после отгонки с водяным паром. Доступ из электрон. фонда правовых и нормативно-техн. док. "КОДЕКС". URL: <https://docs.cntd.ru/document/728191905> (дата обращения: 05.02.2024).
37. Вершинин В. И., Абрамова А. Е. Определение суммы однитипных веществ с помощью интегральных показателей или многомерных градуировок при высокой внутрigrупповой селективности сигналов // Завод лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88, № 10. С. 5–12.
38. Вершинин В. И., Баженова Л. С. Применение обработанных многомерных градуировок для определения суммарного содержания фенолов // Завод лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89, № 9. С. 5–12.
39. Тропынина Л. В., Карташова А. В., Жилина И. В., Романов П. В. Достоверность и информативность показателя "фенольный индекс" // Методы оценки соответствия. 2012. № 12. С. 27–30.
40. Некрасова Л. П. Актуальные вопросы определения общего органического углерода в воде // Гигиена и санитария. 2022. Т. 101, № 5. С. 556–561.
41. Mas S., de Juan A., Tauler R., Olivieri A. C., Escandar G. M. Application of chemometric methods to environmental analysis of organic pollutants: a review // Talanta. 2010. Vol. 80, No. 3. P. 1052–1067.
42. Handbook of Antioxidant Methodology: Approaches to Activity Determination / P. D. Prenzler, D. Ryan, K. Robards (Eds.). Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2021. 536 p.
43. Phenolic Compounds in Foods and Their Effects on Health / M.-T. Huang, C.-T. Ho, C. Y. Lee (Eds.). Vol. 2. Antioxidants and Cancer Prevention. Washington: American Chemical Society, 1992. 402 p.
44. Яшин Я. И., Рыжнев В. Ю., Яшин А. Я., Черноусова Н. И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и влияние их на здоровье и старение человека. М.: ТрансЛит, 2009. 194 с.
45. Karadag A., Ozcelik B., Saner S. Review of methods to determine antioxidant capacities // Food Anal. Methods. 2009. Vol. 2, No. 1. P. 41–60.
46. Carlsen M. H., Halvorsen B. L., Holte K., Bøhn S. K., Dragland S., Sampson L., Willey C., Senoo H., Umezono Y., Sanaida C., Barikmo I., Berhe N., Willett W. C., Phillips K. M., Jacobs D. R., Blomhoff R. The total antioxidant content of more than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used worldwide // Nutr. J. 2010. Vol. 9. Art. 3.
47. Pompella A., Sies H., Wacker R., Brouns F., Grune T., Biesalski H. K., Frank J. The use of total antioxidant capacity as surrogate marker for food quality and its effect on health is to be discouraged // Nutrition. 2014. Vol. 30, No. 7–8. P. 791–793.
48. Зиятдинова Г. К., Будников Г. К. Природные фенольные антиоксиданты в биоаналитической химии: состояние проблемы и перспективы развития // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 2. С. 194–224.
49. Shahidi F., Zhong Y. Measurement of antioxidant activity // J. Funct. Foods. 2015. Vol. 18, Part B. P. 757–781.
50. Мареева Д. О., Цюпка Т. Г., Милевская В. В., Темердашев А. З. Определение галловой кислоты, катехина, эпикатехина и кофеина в экстрактах черного чая // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 4. С. 323–330.

51. Бриленок Н. С., Вершинин В. И., Бахарева М. В. Оценка антиоксидантной активности полифенолов по методу FRAP в присутствии комплексантов // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, № 3. С. 209–217.
52. Цюпко Т. Г., Тищенко Е. А., Воронова О. Б. Спектрофотометрическая оценка железозостванавливающей способности растворимого кофе // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, № 4. С. 320–329.
53. Lingua M. S., Fabani M. P., Wunderlin D. A., Baroni M. V. From grape to wine: changes in phenolic composition and its influence on antioxidant activity // Food Chem. 2016. Vol. 208. P. 228–238.
54. Bartoszek M., Polak J. A comparison of antioxidative capacities of fruit juices, drinks and nectars, as determined by EPR and UV-vis spectroscopies // Spectrochim. Acta, Part A. 2016. Vol. 153. P. 546–549.
55. Кононенко Е. И., Цюпко Т. Г., Воронова О. Б. Особенности определения дигидроксиллированных антоцианов в винах // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84, № 2. С. 5–10.
56. Зиятдинова Г. К., Козлова Е. В., Будников Г. К. Хроноамперометрическая оценка антиоксидантной емкости чая на поликверцетин-модифицированном электроде // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 4. С. 327–334.
57. Зиятдинова Г. К., Будников Г. К. Антиоксиданты специй как объекты аналитической химии // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 10. С. 739–762.
58. Bener M., Şen F. B., Kaşgöz A., Apak R. Carrageenan-based colorimetric sensor for total antioxidant capacity measurement // Sens. Actuators, B. 2018. Vol. 283. P. 439–447.
59. Цюпко Т. Г., Бриленок Н. С., Гуцаева К. С., Вершинин В. И. Определение суммарного содержания фенольных антиоксидантов в чае с применением разных вариантов метода FRAP // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23, № 1. С. 143–151.
60. Monteiro P. I., Santos J. S., Rodionova O. Ye., Pomerantsev A., Chaves E. S., Rosso N. D., Granato D. Chemometric authentication of Brazilian coffees based on chemical profiling // J. Food Sci. 2019. Vol. 84, No. 11. P. 3099–3108.
61. Вершинин В. И., Белова Е. В. Определение суммарного содержания фенольных антиоксидантов в модельных смесях по методу Фолина-Чокальтеу и по методу FRAP // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23, № 3. С. 314–322.
62. Tubaro F., Pizzuto R., Raimo G., Paventi G. A novel fluorimetric method to evaluate red wine antioxidant activity // Period. Polytech., Chem. Engineering. 2019. Vol. 63, No. 1. P. 57–64.
63. Иванова А. В., Герасимова Е. Л., Газизуллина Е. Р., Тимина Д. С., Герасимова Н. Л., Собина А. В., Шалыгина Ж. В., Крашенина М. П. Определение антиоксидантной емкости объектов фармации потенциометрическим методом. Показатели точности измерений // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75, № 3. С. 259–265.
64. Яшин А. Я. Методология определения антиоксидантной активности пищевых продуктов и биологических жидкостей // Аналитика. 2021. Т. 11, № 5. С. 370–384.
65. Patent EP 3765844 B1, 2021.
66. Apichai S., Thajee K., Pattananandecha T., Saenjum C., Grudpan K. A simple minimized system based on moving drops for antioxidant analysis using a smartphone // Molecules. 2021. Vol. 26, No. 19. Art. 5744.
67. Алексенко С. С., Казимирова К. О., Штыков С. Н. Сравнительная оценка содержания фенольных соединений и антиоксидантной активности различных образцов гречи // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77, № 8. С. 704–713.
68. Sadowska-Bartosz I., Bartosz G. Evaluation of the antioxidant capacity of food products: methods, applications and limitations // Processes. 2022. Vol. 10, No. 10. Art. 2031.
69. Зиятдинова Г. К., Жупанова А. С., Будников Г. К. Электрохимические сенсоры для одновременного определения фенольных антиоксидантов // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77, № 2. С. 129–149.
70. Дамзина А. А., Гавриленко Н. А., Саранчина Н. В., Гавриленко М. А. Применение интервальных оценок суммарного содержания антиоксидантов для анализа соковой продукции методом CUPRAC с использованием системы Cu(II) – NC – ПММ // Аналитика и контроль. 2023. Т. 27, № 2. С. 90–100.
71. Пат. RU 2567727 C2, 2015.
72. Денисенко Т. А., Вишник А. Б., Цыганок Л. П. Спектрофотометрическое определение суммы фенольных соединений в растительных объектах с использованием хлорида алюминия, 18-молибдодифосфата и реактива Фолина-Чокальтеу // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 4. С. 373–380.
73. Singleton V. L., Orthofer R., Lamuela-Raventós R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent // Methods Enzymol. 1999. Vol. 299. P. 152–178.
74. Everette J. D., Bryant Q. M., Green A. M., Abbey Y. A., Wangila G. W., Walker R. B. Thorough study of reactivity of various compound classes towards the Folin-Ciocalteu reagent // J. Agric Food Chem. 2010. Vol. 58, No. 14. P. 8139–8144.
75. Брайнаина Х. З., Иванова А. В., Шарафутдинова Е. Н. Оценка антиоксидантной активности пищевых продуктов методом потенциометрии // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2004. № 4. С. 73–75.
76. Власова И. В., Цюпко Т. Г., Шелпакова А. С. Определение суммарного содержания антиоксидантов полифенольного типа по УФ-спектру поглощения смеси // Methods Objects Chem. Anal. 2012. Т. 7, № 1. С. 19–25.

Поступила в редакцию 06.02.2024

Одобрена после рецензирования 26.03.2024

Принята к публикации 20.05.2024