

АНТИОКСИДАНТЫ КАК КРИТЕРИЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

А.В. Апрелев, Е.В. Давыдова, В.А. Смирнов

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.

aprelev@vniiftri.ru

davydova@vniiftri.ru

В статье обсуждаются роль антиоксидантов в обеспечении безопасности пищевых продуктов, методы по определению антиоксидантов и их активности.

Подчеркивается, что рабочие средства измерений антиоксидантной активности являются неотъемлемой частью инфраструктуры измерительных технологий в биологии, медицине, производстве пищевых продуктов.

Приводятся основные понятия, термины и определения в изучении антиоксидантных свойств веществ и биоматериалов.

Обсуждается вопрос о необходимости нормирования показателя антиоксидантной активности, о влиянии антиоксидантных веществ на здоровье человека.

Отдельный раздел статьи посвящён критериям безопасности пищевых продуктов.

Приводится список антиоксидантов, разрешённых в РФ.

The article discusses the role of antioxidants in ensuring food safety, methods for determining antioxidants and their activity.

It is emphasized that the working means of measuring antioxidant activity are an integral part of the infrastructure of measurement technologies in biology, medicine, and food production.

The basic concepts, terms and definitions in the study of the antioxidant properties of substances and biomaterials are given.

The question of the need for rationing an indicator of antioxidant activity, the effect of antioxidant substances on human health is discussed.

A separate section of the article is devoted to the criteria for food safety.

A list of antioxidants permitted in the Russian Federation.

Ключевые слова: антиоксиданты, антиоксидантная активность, антиоксидантные свойства веществ и материалов, безопасность пищевых продуктов.

Key words: antioxidants, antioxidant activity, antioxidant properties of substances and materials, food safety.

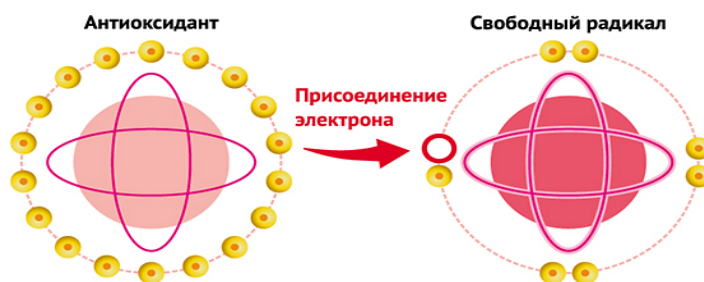
Антиоксиданты как вещества, предотвращающие зарождение и развитие свободно-радикальных процессов окисления в объектах органического и неорганического происхождения, нашли широкое применение в пищевой, косметической, фармацевтической промышленности, биологии и медицине в последнее время. Лавинообразный рост подобной продукции на рынке предъявляет всё более серьёзные требования к сертификации товара.

В настоящее время в нормативных документах не существует единого показателя антиоксидантной активности подобных препаратов. Для проверки их качества используют длительные, трудоёмкие, не всегда сопоставимые исследования, опирающиеся иногда на неаттестованные методики.

В последнее время в литературе предлагается большое число методов по определению антиоксидантов и их активности. Однако эти данные имеют разрозненный характер, используются разные модельные системы, полученные результаты имеют разные размерности, что не позволяет сопоставить их друг с другом. Недостаточно изученным остаётся вопрос эффективной концентрации антиоксидантов и критериев количественной оценки содержания антиоксидантов в продукции с точки зрения безопасности этой продукции для человека.

Рабочие СИ антиоксидантной активности (СИ АОА) — неотъемлемая часть инфраструктуры измерительных технологий в биологии, медицине, производстве пищевых продуктов, обеспечивающая её функционирование, безопасность и совместимость.

Измерения АОА являются одной из двух основных характеристик живых систем, характеризующих состояние организма, популяции и всей окружающей среды в целом. Точно также соотношение свободных радикалов и антиоксидантов является основной характеристикой пищевых продуктов.



Основные понятия, термины и определения

- **Антиоксидантное соединение (антиоксидант)** — индивидуальное химическое соединение, способное взаимодействовать со свободными радикалами, тем самым замедлять накопление продуктов окисления. Антиоксиданты играют важную роль в регуляции протекания свободно-радикальных превращений в организме, существенно влияя на его состояние, поэтому антиоксиданты и исследование антиокислительных свойств соединений в последнее время получили широкое распространение. Наиболее перспективными источниками антиоксидантов считаются растительные объекты.
- **Антиоксидантная ёмкость** — количество радикалов, с которыми вещество антиоксидант может вступить во взаимодействие, независимо от количества радикалов, вступающих во взаимодействие с каждой молекулой антиоксиданта в отдельности.

- **Антиоксидантная активность (АОА)** — способность вещества взаимодействовать со свободными радикалами, характеризующаяся значением константы скорости соответствующей реакции.
- **Источник свободных радикалов** — вещество, при разложении которого или при взаимодействии которого с другими веществами образуются свободные радикалы.
- Все стабильные молекулы на каждом электронном энергетическом уровне имеют по два электрона с противоположно направленными спинами.
- **Свободный радикал** — частица, имеющая неспаренный электрон на внешней атомной орбитали. В результате этого свободные радикалы имеют характерные свойства: очень высокая реакционная способность, парамагнетизм (за счёт магнитного момента, обусловленного некомпенсированным спином неспаренного электрона) и способностью к цепным реакциям. Различают несколько типов свободных радикалов: группы атомов, связанных химическими связями, обладающие одним (**моно-радикал**) или двумя (**би-радикал**) неспаренными электронами.

На сегодняшний день изучение антиоксидантных свойств природных веществ и биоматериалов, а также создание объективного надёжного и воспроизводимого метода АОА пищевых продуктов, напитков, растительного сырья, фитопрепаратов на его основе, биологически активных добавок является одной из актуальных проблем. В настоящее время в ведущих странах широко дискутируется вопрос о нормировании показателя АОА при сертификации и использовании его в качестве объективного критерия как положительного влияния антиоксидантных веществ на здоровье человека, так и показателя качества и безопасности поступающих на рынок продуктов питания и напитков.

Качество продукта лимитируется содержанием свободных жирных кислот, наличие которых свидетельствует об использовании недоброкачественного исходного сырья, поскольку их накопление происходит при превышении концентрации гидроперекисей. Для предотвращения окислительной порчи используют антиоксиданты, которые делятся на две группы — природные и синтетические АО.

- К **природным** антиокислителям относят токоферолы (витамин Е), аскорбиновую кислоту (витамин С), флавоны (кверцетин), эфиры галловой кислоты, гваяковую кислоту и т.д.
- **Синтетические** — бутилоксианизол (БОА), бутилокситолуол (БОТ) — «ионол», додецилгаллет (ДГ), сантохин (этоксихин), дилудин, дибуг, фенозан-кислота и др. Допустимый уровень синтетических АО в пищевых продуктах не превышает 0,02 %, в кормовых их концентрация может быть увеличена в 5–10 раз.

Вызывает определённые опасения использование БОТ, так как установлены его токсические и канцерогенные свойства. За рубежом активно применяют в больших количествах другие АО как синтетического, так и природного происхождения. Антиокислители используются для предупреждения окисления жиров и других компонентов пищевых продуктов. Антиокислители увеличивают срок хранения пищевых продуктов и защищают их от вызванной окислением порчи, такой как прогоркание жиров или изменение цвета.

Запрещённые антиокислители: E317, E318, E323, E345, E349, E366, E367, E368, E375, E383, E391.

Вместе с тем в России нет производства антиокислителей.

Максимально допустимые уровни антиокислителей записаны в документе ТР ТС 029/2012 «Требования к безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств».

Таблица

3.4.4.	Бутилоксианизол (E320, БОА, ВНА), Бутилокситолуол (E321, «Июнол», БОТ, ВНТ), Трет-бутилгидрохинон (E319, ТБГХ, ТВНҚ), Галловой кислоты эфиры (галлаты): пропилгаллат (E310) октилгаллат (E311) додецилгаллат (E312) – по отдельности или в комбинации <1>	Жиры животные топлёные и масла растительные для использования в производстве пищевых продуктов с применением высокой температуры. Жиры и масла (кроме оливкового, полученного прессованием) для жаренья (фритюрные, кулинарные и кондитерские жиры). Лярд, жир говяжий, бараний, птичий, рыбный	БОА — 200 мг/кг, БОТ — 100 мг/кг, ТБГХ — 200 мг/кг, Галлаты — 200 мг/кг (на жир продукта) Огромная величина допустимой концентрации на 1 кг продукта!
--------	---	---	--

Установлено, что антиоксидантная активность соединений зависит от природы продукта, целого ряда других факторов, поэтому необходимы научные исследования для обоснования использования АО или их комплексов в отношении конкретных продуктов питания. Антиоксидантную способность учёные США определяют в рассчитанной ими единице, которую назвали **ORAC** (от англ. *Oxygen Radical Absorbance Capacity* — дословно «объём

поглощения кислородных радикалов»), в русской традиции называемой *показателем способности антиоксидантов поглощать свободные радикалы* (Национальный институт старения, США, 1992 г.). Позже ORAC был усовершенствован. Единицей измерения ORAC является микромоль Тролокса на единицу массы ($\mu\text{TE}/100 \text{ г}$).

На данный момент в США проводится усовершенствование метода определения показателя ORAC с применением ЭПР спектроскопии

Критерии безопасности пищевых продуктов

Безопасность пищевой продукции — состояние пищевой продукции, свидетельствующее об отсутствии недопустимого риска, связанного с вредным воздействием на человека и будущие поколения. Требования по безопасности ТР ТС 021/2011:

УТВЕРЖДЁН Решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 г. № 880 ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА ТР ТС 021/2011 О безопасности пищевой продукции Вступил в силу с 01 июля 2013 г.

- микробиологические;
- гигиенические требования к безопасности пищевых продуктов;
- допустимые уровни радионуклидов цезия-137 и стронция-90;
- паразитологические показатели безопасности рыбы, ракообразных, моллюсков, земноводных, пресмыкающихся и продуктов их переработки;
- перечень растений и продуктов их переработки, объектов животного происхождения, микроорганизмов, грибов и биологически активных веществ, запрещённых для использования в составе

биологически активных добавок к пище.

Определение остаточных количеств пестицидов, за исключением пестицидов, указанных в приложениях 2, 4 к техническому регламенту, проводится на основании информации об их применении, предоставляемой изготовителем (поставщиком) зерна при выпуске его в обращение на единой таможенной территории Таможенного союза. Остатки пестицидов в воде и пище являются серьёзными контаминантами, оказывающими сильное отрицательное влияние на здоровье человека.

УТВЕРЖДЁН Решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 г. № 874 ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА ТР ТС 015/2011 О безопасности зерна (с изменениями от 16 мая 2016 г.)

- Наличие пестицидов в пищевых продуктах и воде. Подкомитет «Химия и биология» ВРМ проводит ключевые сличения по определению пестицидов в воде и продуктах питания.
- CCQM-K 36-2016 Determination of electrolytic conductivity in aqueous solutions (2016–2017).
- CCQM-K 39-2016 Chlorinated pesticides in solutions (2016–2017).
- CCQM-K 39 Mass fraction of pesticides in tea.

Чужеродные вещества, поступающие в человеческий организм с пищевыми продуктами и имеющие высокую токсичность, называют **ксенобиотиками** или **загрязнителями**.

При оценке безопасности пищевой продукции базисными регламентами являются предельно допустимая концентрация (ПДК), допустимое суточное потребление (ДСП) и допустимая суточная доза (ДСД).

ДСД ксенобиотиков — это максимальная доза (мг на 1 кг массы человека), ежедневное пероральное поступление которой на протяжении всей жизни безвредно, то есть не оказывает неблагоприятного влияния на жизнедеятельность, здоровье настоящего и будущих поколений. Умножая ДСД на массу человека, определяют ДСП в мг/сут. в составе пищевого рациона.

По содержанию тяжёлых металлов (ТМ) пищевую продукцию классифицируют на «чистую» (содержание ТМ < ПДК), условно годную (ТМ > ПДК), и непригодную (ТМ > 2ПДК). Условно годная пищевая продукция в ряде случаев может быть разрешена для реализации. Главными критериями потребления такой продукции является ПДК недельной дозировки тяжёлых металлов, поступающей с пищевым рационом в организм человека. Эти ПДК регламентируют ФАО/ВОЗ.

Для детского и функционального питания условно годная продукция к реализации не допускается.

Критерии опасности пестицидов — это устойчивость в окружающей среде, стойкость к химико-физическим факторам при технологической обработке сырья.

Критерии токсичности пестицидов — это величины токсических и смертельных доз при поступлении в организм человека.

В пищевых продуктах контролируются гигиенические нормативы **содержания радионуклидов**. Радиационная безопасность пищевых продуктов по цезию-137 и стронцию-90 определяется их допустимыми уровнями удельной активности радионуклидов, установленными СанПиН 2.3.2.1078-01. Для определения соответствия пищевых продуктов критериям радиационной безопасности используется показатель соответствия — В, который рассчитывается по результатам измерений удельной активности в пробе:

$$B = (A/H) {}^{90}\text{Sr} + {}^{137}\text{Cz},$$

где A — измеренное значение удельной активности в пищевом продукте по ^{90}Sr и ^{137}Cs (Бк/кг); H — допустимый уровень удельной активности для ^{90}Sr и ^{137}Cs в том же продукте (Бк/кг).

Радиационная безопасность пищевых продуктов, загрязнённых другими радионуклидами, определяется ТР.

Кодекс «Алиментариус»

Вопросами рассмотрения и утверждения уровня пищевых добавок для конкретных продуктов питания занимается специальная Комиссия ФАО/ВОЗ по разработке стандартов на продовольственные товары — Комиссия «Кодекс алиментариус» (*Codex Alimentarius*). Согласно системе «Кодекс алиментариус», классификация пищевых добавок производится по их назначению и выглядит следующим образом:

- E100-E182 — красители;
- E200 и далее — консерванты;
- E300 и далее — **антиокислители (антиоксиданты)**;
- E400 и далее — стабилизаторы консистенции;
- E500 и далее — эмульгаторы;
- E600 и далее — усилители вкуса и аромата;
- E700-E800 — запасные индексы для другой возможной информации;
- E900 и далее — антифламинги, противопенные вещества;
- E1000 и далее — глазирующие агенты, подсластители, добавки, препятствующие слеживанию сахара, соли, добавки для обработки муки, крахмала и т.д.

Список антиокислителей, разрешённых в РФ:

- E300 — Аскорбиновая кислота (L-Ascorbic acid) антиокислитель;
- E301 — Аскорбат натрия (Sodium ascorbate) антиокислитель;
- E302 — Аскорбат кальция (Calcium ascorbate) антиокислитель;
- E303 — Аскорбат калия (Potassium ascorbate) антиокислитель;
- E304 — Аскорбилпальмитат (Ascorbyl palmitate) антиокислитель;
- E305 — Аскорбилстеарат (Ascorbyl stearate) антиокислитель;
- E306 — Токоферолы, концентрат смеси (mixed Tocopherols concentrate) антиокислитель;
- E307 — альфа-Токоферол (alpha-Tocopherol) антиокислитель;
- E308 — гамма-Токоферол синтетический (synthetic gamma-Tocopherol) антиокислитель и т.д.

Полный список содержит 57 позиций. Вместе с тем в России нет производства антиокислителей.

Стратегия повышения качества пищевой продукции в Российской Федерации до 2030 года

(Распоряжение Правительства Российской Федерации от 29 июня 2016 г. № 1364-р, г. Москва.)

Цель: Обеспечение полноценного питания, профилактика заболеваний, увеличение продолжительности и повышения качества жизни населения, стимулирование развития производства и обращение на рынке пищевой продукции надлежащего качества. Стратегия является основой для формирования национальной системы управления качеством пищевой продукции.

Приоритетные задачи:

1. Расширение перечня показателей безопасности пищевой продукции за счёт новых потенциально опасных контаминантов химической и биологической природы, создающих риск для жизни и здоровья человека.
2. Совершенствование и развитие методологической базы для оценки соответствия показателей качества пищевой продукции.
3. Совершенствование государственного регулирования в области качества пищевой продукции, в том числе в части обеспечения государственного контроля (надзора).
4. Создание единой информационной системы прослеживаемости пищевой продукции.
5. Совершенствование и развитие нормативной базы в сфере качества пищевой продукции.

В соответствии с положениями стратегии повышения качества пищевой продукции в РФ до 2030 года в качестве показателя безопасности пищевой продукции актуальным является определение суммарного содержания антиоксидантов в биологических объектах, то есть оценка их общей АОА.

До настоящего времени отсутствует строгая стандартная единица интегрального показателя общей АОА различных объектов. В зависимости от применяемого метода встречаются различные способы выражения общей АОА, вследствие чего возникают трудности при сопоставлении полученных результатов. Интегральная АОА выражается либо в пересчёте на индивидуальное соединение (кверцетин, аскорбиновую кислоту и др.), либо в абсолютных концентрациях и характеризуется числом кинетических цепей окисления, которые могут оборваться единицей объёма тестируемого объекта. В этом случае количество антиоксидантов пищевых продуктов можно выразить количеством вещества-стандарта (например, мкг дигидрокверцетинана 1 г продукта), производящего эквивалентный антиоксидантный эффект. Актуально создание шкалы суммарного содержания антиоксиданта в биологических объектах.

Почему этим занимается ФГУП «ВНИИФТРИ»? В институте разработан и функционирует Государственный первичный эталон массовой (молярной)

концентрации неорганических компонентов и свободных радикалов в жидких и твёрдых средах, выполняя важнейшую функцию по метрологическому обеспечению данной области измерений. Это подтверждается и ГОСТом Р.8.735.0-2011, где записано: ГПЭ единиц массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов и **свободных радикалов в жидких и твёрдых средах**, включая расплавы, на основе гравиметрического и спектральных методов [Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ФГУП «ВНИИФТРИ»)].

Литература

1. ТР ТС 021/2011 Технический регламент Таможенного союза. О безопасности пищевой продукции.
2. ТР ТС 015/2011 Технический регламент Таможенного союза. О безопасности зерна (с изменениями от 16 мая 2016 года).
3. ТР ТС 029/2012 Требования к безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств.
4. Чупахина Г.Н., Масленников П.Н., Скрыпник П.Н. Природные антиоксиданты. Экологический аспект: монография. Калининград: Издательство Балтийского федерального университета им. И. Канта, 2011.
5. Ципко Т.Г. Аналитические решения при определении некоторых показателей безопасности и качества пищевых продуктов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Краснодар: Кубанский государственный университет, 2012.
6. Aline Augusti Boligon Technical Evaluation of Antioxidant Activity // Medical chemistry. 2014. P. 517–522.