

УДК 574.814.5

## **Электрохимические и люминесцентные свойства растворов флавоноидов и взаимодействие с металлами**

*Д-р хим. наук Макашев Ю.А., Кондратьева Н.Е., Тарковская М.В.  
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО  
Институт холода и биотехнологий  
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9*

*Д-р хим. наук Кондратьев В.В.  
Санкт-Петербургский государственный университет  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9.  
[jm5496414@gmail.com](mailto:jm5496414@gmail.com)*

*Флавоноиды (полиоксифенолы) интересны своими лечебными и антиоксидантными свойствами, широко распространены в растительных и некоторых животных продуктах и могут служить аналитическими «маячками» при оценке состояния биообъектов[1, 2]. Сведения о физико-химических и аналитических свойствах флавоноидов необходимы для идентификации и сертификации продуктов питания. Настоящее исследование позволило установить стандартные методики анализа и увеличить чувствительность определения флавоноидов в пищевых продуктах.  
**Ключевые слова:** флавоноиды, электрохимия и люминесценция, анализ, пищевые продукты.*

---

## **Electrochemical and luminescent properties of the solutions of flavonoids and interaction with the metals**

*D. Sc. Makashev Ju.A., Kondrat'eva N.E., Tarkovskaja M.V.*

*Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics.  
Institute of Refrigeration and Biotechnology  
191002, St. Petersburg, Lomonosov str., 9*

*D. Sc. Kondratyev V.V.  
St. Petersburg state university*

199034, St. Petersburg, University Emb., 7-9.

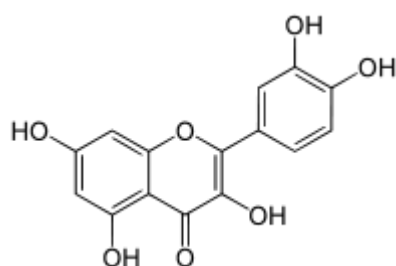
[jm5496414@gmail.com](mailto:jm5496414@gmail.com)

*Flavonoids (polyoxyphenols) are interesting by its therapeutic and antioxidant properties, are widespread in plant and some animal products and can serve as analytical “beacons” during the estimation of the state of biological objects. The results of this work and information about the electrochemical, luminescent and analytical properties of flavonoids is necessary for identification and certification of food products. The present investigation will make it possible to establish the standard procedures of analysis and to increase the sensitivity of the determination of native and contaminant substances*

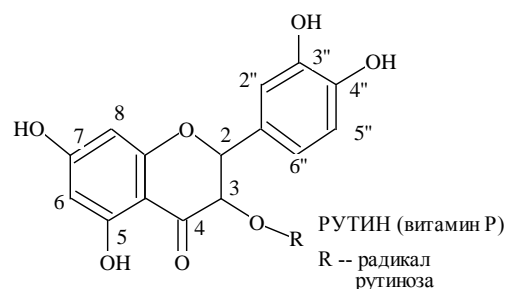
**The keywords:** flavonoids, electrochemistry and luminescence, analysis, foodstuffs.

В настоящей работе получены электрохимические, люминесцентные и структурные характеристики флавоноидов близкого строения: кверцетина, морина и рутина (витамин Р). [2,3], а также катехола. Катехол (о-дигидроксифенол) как целая группа В входит в состав кверцетина и рутина (рис.1).

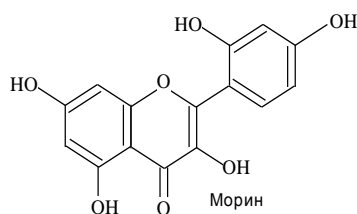
Кверцетин R = H (1), рутин R = рутиноза (2)



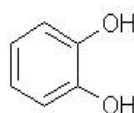
Кверцетин (1)



A C B



Морин (3)



Катехол (4)

*Ruc1.* Химические формы кверцетина (1), рутина (2), морина (3) и катехола (4),

Исследуемые флавоноиды имеют одинаковую скелетную структуру, содержат 3 бензольных кольца А,С,В, но отличаются заместителями.

В электрохимическом исследовании с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) использованы химически модифицированные стеклоуглеродные электроды и определены возможности их применения для измерений электрохимических свойств и идентификации флавоноидов в пищевой среде.

Для измерений потенциалов окислительно-восстановительных реакций с участием флавоноидов и для идентификации биоактивных компонентов в пищевой среде были разработаны простые стеклоуглеродные электроды (СУ), стеклоуглеродные электроды с покрытием синтезированной пленкой поли-3,4-этилен-диокситиофен (СУ-PEDOT), а также электроды с покрытием СУ-PEDOT с осажденными наночастицами золота (СУ-PEDOT-Au). Проведены измерения свойств объектов методами циклической вольтамперометрии (ЦВА, спектрофотометрии (СФ 16) и люминесценции (СФ 16 с люминесцентной ультрафиолетовой приставкой).

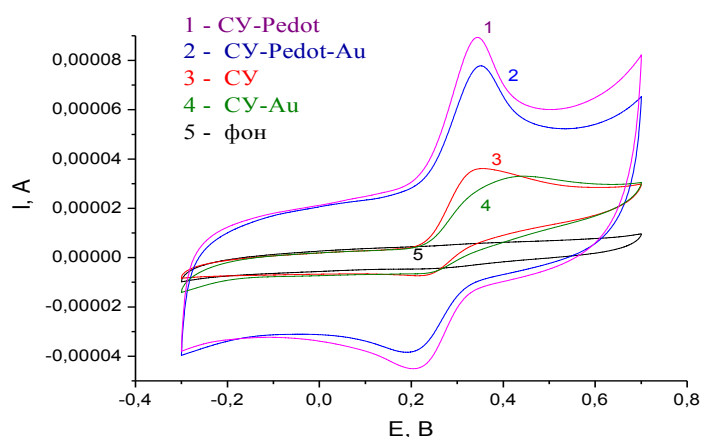


Рис.2. Выбор оптимального электрода для исследований.

Выбор оптимального электрода для последующего применения был основан на сравнении ЦВА катехола и рутина, полученных на разных электродах. Из данных, которые представлены на рис.2 и 3. можно видеть (рис.2), что наиболее ярко выраженный пик, больший по токам, наблюдается с использованием электрода СУ – PEDOT.

Сравнение ЦВА рутина на СУ(2)и СУ-Аи(1) электродах

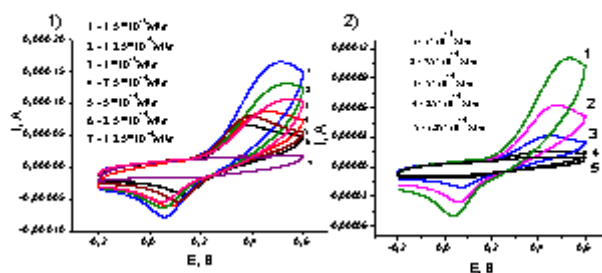


Рис.3. Поиск оптимального электрода по активному покрытию

Сравнение электрохимической активности электродов 1 2– СУ без Au и СУ с осажденными наночастицами золота показывает, что особенного влияния на вид ЦВА осаждение наночастиц золота не даёт. Этот результат показывает, что электродная реакция окисления проходит непосредственно на поверхности стеклоуглерода.

Также наиболее прямую зависимость потенциала от концентрации показывает СУ(1) – электрод. (Рис.4)

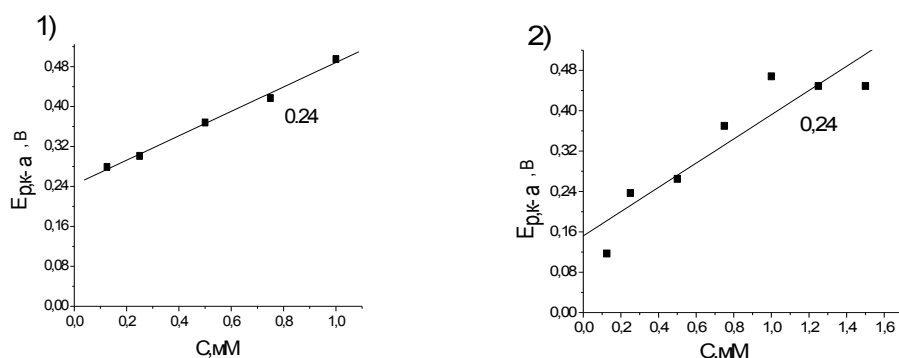


Рис.4. Зависимость потенциала окисления – 1 и восстановления – 2 от концентрации реагента.

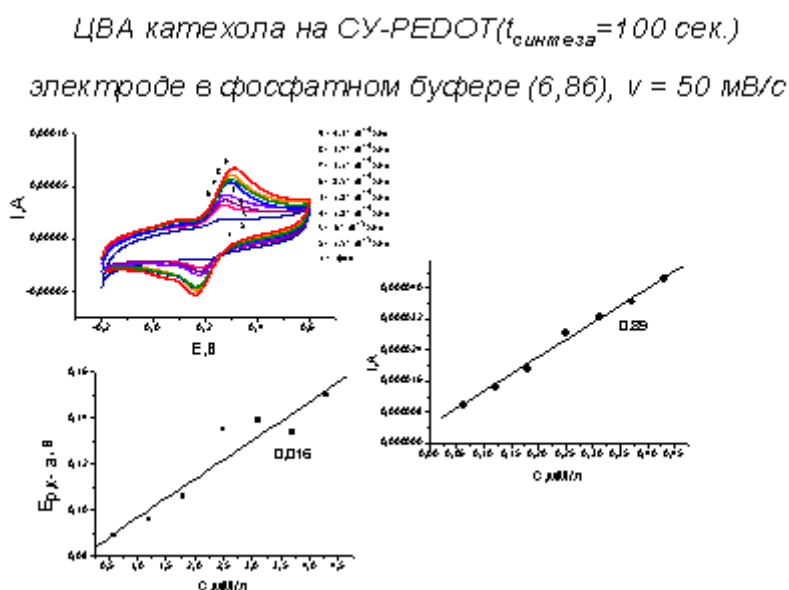


Рис.5. Экспериментальные кривые ЦВА катехола и концентрационные зависимости тока анодного пика и потенциала пика.

Результаты измерений ЦВА для остальных объектов помещены в таблицу.

Таблица. Основные параметры ЦВА для флавоноидов.

В таблице суммированы результаты измерений для всех исследованных флавоноидов и некоторые литературные данные. Приведены средние величины, диапазон pH 4,0-6,8, Концентрации  $(0,5 - 5,0) \cdot 10^{-4} \text{ М}$ , растворитель 40% по этанолу.

Рис.5 демонстрирует измерения ЦВА и обработку. Представлены ЦВА катехола на *SU-PEDOT* (время синтеза 100 с) в фосфатном буфере, с увеличением концентрации добавок растет анодный пик окисления катехола, наблюдаемый при 0,30 В, катодный ток наблюдается при 0,17 В. Были получены зависимости тока ( $I$ ) от  $C$  (линейна в выбранном диапазоне концентраций) и разность потенциалов от  $C$ , которая позволяет судить об обратимости электродных процессов. Подобные измерения проведены для всех образцов.

Помимо измерений ЦВА мы применили также метод люминесценции и испытали его на пищевой среде. Люминесценция в данном применении обладает меньшей

избирательностью, но достаточно высокой чувствительностью и простотой. Этот метод хорошо зарекомендовал себя при экспресс-контроле качества пищевых продуктов: картофеля, мяса, рыбы и др. в процессе их хранения при различных температурных режимах.

В данной работе: определены спектральные свойства и люминесценция экстрактов растительных продуктов (морковь, томаты, огурцы, луковая шелуха, березовый сок, брусника, свекла) и исследована возможность активации люминесценции пищевых веществ с помощью солей металлов.

Способность к люминесценции проявляют многие органические соединения (в особенности фенольные): бензол, нафталин и их производные; биологически активные вещества (витамины, антибиотики, гормоны, пигменты). Также люминесценцией обладают морин, кверцетин и рутин, люминесцирующие элементы которых входят в состав многих растительных продуктов. На примере кверцетина и морины мы убедились, что алюминий (Ш) вызывает усиление люминесценции из-за образования с ним комплексного соединения.

Представляет большой интерес исследование люминесценции соков различных ягод и плодов, возможность активации металлами-комплексообразователями для практического использования в анализе пищевых продуктов.

На рис.6 приведено измерение люминесценции экстрактов луковой шелухи. Из графика видно, что пики люминесценции находятся в диапазоне волн 450-550 нм, аналогично люминесценции флаванолов с алюминием). Излучение вызвано значительным содержанием рутина в луковой шелухе, вещества, родственного кверцетину и морину.



Рис. 6. Люминесценция экстрактов луковой шелухи разной концентрации.

- 1 —◆— Чистый экстракт луковой шелухи (кварц. кювета)  
 2 \_•\_ Экстракт пук. шелухи (разб. 1:10 40% этиловым спиртом)  
 3 \*\_\*\_ Экстракт лук. шелухи (разб. 1:100 40% этиловым спиртом)

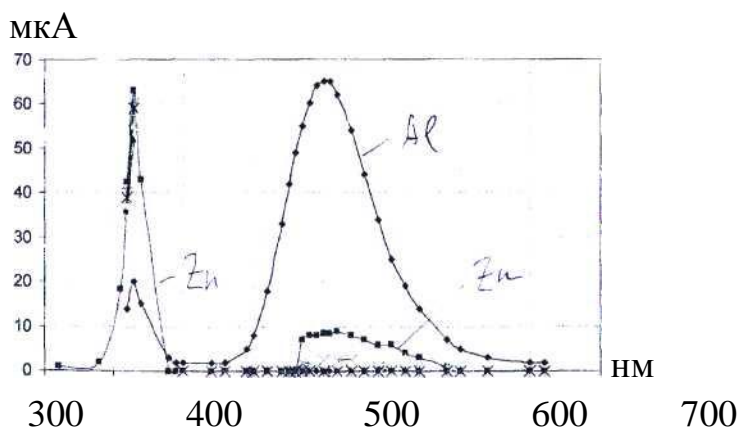


Рис.7. Люминесценция растворов морина, в присутствии ионов металлов Al(III), Zn(II), Cd(II), Cr(III), Mn(II), Cu(II), Fe(III).

На графике рис.7 показана люминесценция морина в присутствии солей тяжелых металлов при избытке солей в 2,5 раза). Наблюдается несколько пиков: самый большой при 380 и слабые при 500 нм находятся в области излучения флавонолов (кверцетин, морин, рутин), из чего мы можем сделать предположение о природе компонентов в исследуемых веществах.

Люминесценция кверцетина и морина в смеси с солями тяжелых металлов показала, что более тяжелые металлы, чем алюминий уменьшают интенсивность излучения по ряду:  $Zn > Cd > Cr > Mn > Cu > Fe >> Al$  Важно отметить, что наиболее активные комплексообразователи — переходные металлы — полностью уничтожают флюоресценцию. Al, наоборот, увеличивает интенсивность излучения. В связи с таким эффектом становится понятным обнаруженное методом ЦВА очень слабое влияние Al на окислительный потенциал флавоноидов. Разница в потенциалах окисления составляет всего 0,1 В.

Al, вероятно, стабилизирует электронную систему, но облегчает при этом  $\pi - \pi^*$  — электронные переходы, ответственные за люминесцентное излучение [5]. Если так, то химическая связь алюминий — флаванол принципиально отличается от таковой для переходных металлов хелатного типа и имеет признаки ионной связи [5-7].

Качественное определение люминесценции экстрактов растительных

продуктов показало, что люминесценция большинства изученных экстрактов (морковь, томаты, огурцы, брусника, свекла, укроп, клюква) очень мала. Содержание в них флаванолов было известно только для брусники и клюквы. Однако, исключением является экстракт луковой шелухи и берёзовый сок, которые люминесцируют гораздо сильнее, чем остальные экстракты. Это обусловлено наличием в них веществ, родственных морину. Черная и красная смородина дают довольно интенсивное свечение, но в более коротковолновой (синей) области спектра, близкой к ультрафиолету. Предполагаем в дальнейшем более детальное изучение природных компонентов пищевых продуктов.

В работе принимали участие студенты факультета технологии пищевых продуктов Сизова Е.В., Чернушкина К.А. и Плотникова А.С.

### Выводы.

1. Разработаны методики приготовления электродов для проведения анализа и электрохимического исследования методом циклической вольтамперометрии биоактивных веществ. Электроды испытаны в анализе флавоноидов. Лучшим определён электрод СУс плёночным покрытием – СУ-PEDOT.

2. Проведены электрохимические измерения и определён порядок антиоксидантных свойств для флавоноидов и катехола, составляющего кольцо В.

3. Были получены данные о  $E_{p,a}$ ,  $E_{p,k}$ , зависимости от концентрации, открывающие возможность аналитического применения. По величине  $E_{p,a}$  получен ряд:  $rut > qct > cth > mor << qct + Al$ .

4. Интенсивность люминесценции растворов угнетается солями переходных металлов, но сильно увеличивается в растворах солей алюминия(III). В целях активации люминесценции при анализе продуктов приемлем только алюминий (III).

5. Измерения люминесценции экстрактов фруктов, а также луковой шелухи и берёзового сока показывают возможность определения флавоноидов в пищевой среде и состояния продуктов.



## Список литературы:

1. Червяковский Е.М., Курченко В.П., Костюк В.А. Роль флавоноидов в биологических реакциях с переносом электронов. // Тр. БГУ. – 2009. – Т.4, ч.4. – С.9-26.
2. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Изд-во МИР. – 1977.—239 с.
3. Kondratjev V. V., Tarkovskaya M.A., Kondratjeva N.E., Makashev Y.A. Electrochemical behavior of flavonoid at PEDOT/GC electrodes / 14th International Conference on Electrochemistry. Slovenia, – 2011– С.200.
4. Janei P. Solid state electrochemical oxidation mechanisms of morin in aqueous media // Electroanalyses. – 2005. – Vol. 17? N.9/ – P. 733-738. (Цит. по ссылке [1]).
5. С. Паркер. Фотолюминесценция растворов. М.: Изд-во МИР – 1973 – 510 с.
6. Сизова Е.В., Чернушкина К.А. Люминисцентный анализ растительных продуктов. // Сборник трудов молодых учёных. Ч.П.: – СПб.: (СПбГУНиПТ. – 2010 – С.94-100.
7. Плотникова А.С. Влияние ионов Fe(III), Zn(II), Al(III) на люминесценцию морина. // Сборник трудов молодых учёных. Ч.Ш: .: – СПб.: (СПбГУНиПТ. – 2011 – С.14-20