

УДК 543.552

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

А.Н. Вторушина, Е.И. Короткова, С.Г. Катаев*

*Томский национальный исследовательский политехнический университет
Российская Федерация, 634050, Томск, пр. Ленина 30
*Томский государственный педагогический университет
Российская Федерация, 634041, Томск, пр. Комсомольский 75
anl@tpu.ru*

Поступила в редакцию 29 мая 2013 г.,
после исправления – 13 сентября 2013 г.

Рассмотрены физико-химические закономерности процесса электровосстановления кислорода (ЭВ O_2) в присутствии индивидуальных антиоксидантов в условиях линейной полубесконечной диффузии, определены константы скорости взаимодействия антиоксидантов с активными формами кислорода и некоторые другие параметры процесса для ряда флавоноидов при оптимальной скорости развертки потенциала. Показана возможность определения некоторых параметров процесса ЭВ O_2 (констант скорости химической и электрохимической реакции, обратимости процесса) в присутствии индивидуальных антиоксидантов с помощью методов компьютерного моделирования, а также возможность идентификации веществ, обладающих антиоксидантными свойствами, по изменению тока ЭВ O_2 в присутствии исследуемых образцов.

Ключевые слова: электровосстановление кислорода, антиоксиданты, вольтамперометрия.

Анна Николаевна Вторушина – к.х.н., доцент каф. экологии и безопасности жизнедеятельности Томского политехнического университета.

Область научных интересов: вольтамперометрический анализ, в частности процесс электровосстановления кислорода.

Публикации: 6 статей в центральной отечественной печати, 4 статьи в зарубежной печати.

Елена Ивановна Короткова – д.х.н., профессор каф. физической и аналитической химии Томского политехнического университета.

Область научных интересов: вольтамперометрический анализ, в частности процесс электровосстановления кислорода.

Публикации: более 30 статей в центральной отечественной и зарубежной печати.

Сергей Григорьевич Катаев – к.ф.-м.н., доцент, доцент каф общей физики Томского государственного педагогического университета.

Область научных интересов: изучение сложных природных систем. Разработка методов и алгоритмов выявления скрытых закономерностей в массивах экспериментальных данных произвольной природы.

Публикации: более 15 статей в центральной отечественной печати.

ВВЕДЕНИЕ

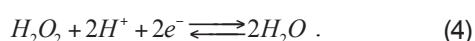
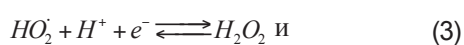
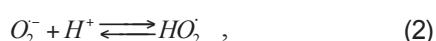
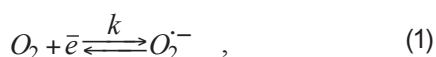
В современном мире неблагоприятные условия окружающей среды провоцируют в клетках неконтролируемый рост числа свободных радикалов и ведут к различным изменениям на клеточном уровне. В организме существует система антиоксидантной защиты, регулирующая процессы образования свободных радикалов. Но под воздействием различных факторов окружающей среды естественная система защиты организма не справляется с возрастающим потоком свободных радикалов. Антиоксиданты (**АО**), подавляя свободнорадикальное

окисление, регулируют степень влияния окисления на большинство метаболических процессов в организме человека [1-4].

Интерес к исследованию соединений, способных предотвращать процессы свободнорадикального окисления в клетках, возник уже много десятков лет назад [5, 6]. Однако в систематизированном виде информация о свойствах АО представлена очень ограниченно. Достаточно скудно представлены сведения об электрохимических свойствах АО растительного происхождения, их влиянии на многостадийные электродные процессы и электровосстановление кислорода в частности.

Окисление кислородом и его активными радикалами является одним из основных окислительных процессов, протекающих в организме. Поэтому представляется достаточно интересным рассмотрение влияния АО на процесс электровосстановления кислорода (**ЭВ** O_2), протекающего по механизму, аналогичному восстановлению кислорода в клетках и тканях организма. При этом на электроде генерируются активные формы кислорода (**АФК**): супероксид анион кислорода $O_2^{\cdot-}$ и гидропероксид HO_2 [7].

В условиях квазиобратимого электродного процесса ЭВ O_2 на поверхности электрода образуются активные кислородные радикалы по схеме:



В зависимости от условий эксперимента лимитирующей стадией процесса является (1) для апротонных сред, объединенная (1) и (2) для протонных сред. И в том, и в другом случае на электроде образуются активные кислородные радикалы, которые в присутствии антиоксидантов склонны к взаимодействию с ними, что проявляется в изменении исходного модельного сигнала в зависимости от скорости последующей химической реакции взаимодействия антиоксидантов с активными кислородными радикалами. Заметим также, что на ртутно-пленочном электроде (**РПЭ**) стадии (1–3) и (4) разделены, следовательно, их рассмотрение возможно по отдельности. В данной работе изучается первая волна ЭВ O_2 согласно схеме (1–3) [8].

Вопрос влияния последующей химической реакции на электродный процесс активно обсуждается в различных литературных источниках. По одним данным, при очень быстрой последующей химической реакции в обратимом электродном процессе возможно небольшое повышение тока электроактивного вещества и сдвиг потенциала в положительную область в результате резкого смещения равновесия вправо в сторону прямого протекания процесса [7]. Из других литературных источников известно, что последующая химическая реакция не оказывает влияние на величину тока деполяризатора, особенно для необратимых электродных процессов [9]. Возможно, что при очень медленной или очень быстрой последующей химической реакции, она может не оказывать существенного влияния на модельный сигнал. На современном этапе развития катодной вольтамперометрии единого мнения о влиянии последующей химической реакции на предельный ток деполяризатора в условиях квазиобратимого электродного процесса нет.

Целью данной работы было рассмотрение закономерностей процесса ЭВ O_2 в условиях линейной полубесконечной диффузии, осложненного наличием последующих химических реакций взаимодействия активных кислородных радикалов с антиоксидантами протекающих со скоростями соизмеримыми со скоростью электрохимической реакции.

Методы и материалы

В работе использовали простой в аппаратурном оформлении, экспрессный и высокочувствительный метод вольтамперометрии (**ВА**). В качестве модельной реакции был выбран процесс электровосстановления кислорода.

Исследования проводили на компьютеризированном вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 производства ООО НПП «Томьяналит» (г. Томск) с трехэлектродной ячейкой. В качестве индикаторного электрода использовался ртутно-пленочный электрод (**РПЭ**), вспомогательным и электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (**ХСЭ**).

Использовался постоянно-токовый режим катодной ВА, скорость развертки потенциала (U) варьировалась в диапазоне от 20 до 80 мВ/с, рабочий диапазон потенциалов от 0 до –1 В. Раствор перемешивали с помощью вибрации электродов.

Регистрировали первую волну катодного восстановления кислорода, растворенного в фоновом электролите, в указанной области потенциалов. Делали добавки приготовленного раствора испытуемого соединения, каждый раз снимая вольтамперограммы первой волны катодного восстановления кислорода.

В работе были использованы реактивы марки «о.с.ч.», флавоноиды (рутин, кверцетин, дигидрокверцетин, катехин) производство фирмы Sigma. Взвешивание навески вещества проводили на лабораторных аналитических весах ВЛ-210 фирмы «Госметр» с погрешностью взвешивания ± 0.0002 г.

Обсуждение результатов

В реакционной схеме (1–4) в случае достаточно сложного электродного процесса, протекающего в несколько стадий, происходит замена стадий (2) и (3) на последующую химическую реакцию, в результате чего реализуется механизм **ЕС** (электродный процесс, осложненный химической реакцией) [9].

Впервые решение граничной задачи для механизма ЕС как для обратимых, так и для необратимых процессов в условиях линейной диффузии в методе вольтамперометрии было рассмотрено Николсоном и Шейном [10]. Они вывели выражение для тока на электрод, рассмотрели вопрос влияния ряда параметров на ток и потенциал в условиях электродного процесса, осложненного наличием последующей химической реакции. В последующих работах [7, 9] были выявлены и обобщены

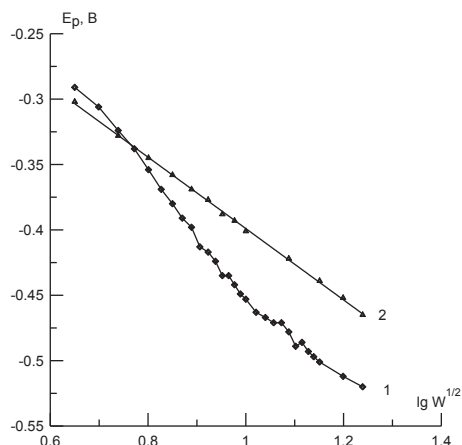


Рис. 1. Зависимость потенциала предельного тока ЭВ O_2 в фосфатном буфере (pH = 6.86) на РПЭ от скорости развертки потенциала: (1) в отсутствие АО в р-ре, (2) в присутствии аскорбиновой кислоты ($C = 10^{-5}$ г/мл)

критерии наличия последующей химической реакции в электродном процессе по механизму ЕС. А именно: увеличение наклона восходящей ветви вольтамперных кривых; линейная зависимость потенциала пика от логарифма $W^{1/2}$ (в случае обратимых и квазиобратимых электродных процессов) и от логарифма $1/W$ (в случае необратимых процессов); сдвиг потенциала в сторону положительных значений. Тогда при уменьшении $W^{1/2}$ (для обратимых процессов) и при увеличении $1/W$ (для необратимых процессов) в 10 раз потенциал пика смещается на величину $2.3RT/2zF$ (около 30 мВ), из которой можно определить количество электронов в присутствии АО.

В данной работе показано, что для процесса ЭВ O_2 в присутствии АО, взаимодействующего с активными кислородными радикалами, данные критерии соблюдаются. Зависимость потенциала предельного тока ЭВ O_2 от скорости развертки потенциала $\lg(W^{1/2})$ носит линейный характер, в то время как для процесса ЭВ O_2 в отсутствие антиоксиданта данная зависимость нелинейна (рис. 1).

Еще одним из доказательств наличия последующей химической реакции является сдвиг потенциала пика вещества в сторону положительных значений. При уменьшении $W^{1/2}$ (для квазиобратимых процессов) в 10 раз, потенциал пика смещается на $2.3RT/2zF$ и составляет 30 мВ (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что при уменьшении скорости развертки потенциала наблюдается сдвиг потенциала катодной волны ЭВ O_2 в присутствии аскорбиновой кислоты в положительную область, а также уменьшение предельного тока ЭВ O_2 . Аналогичные зависимости наблюдались при регистрации вольтамперограмм тока ЭВ O_2 в присутствии различных антиоксидантов (некоторых флавоноидов, кумаринов и других известных антиоксидантов).

Также были рассмотрены зависимости относительного изменения тока ЭВ O_2 от концентрации АО в растворе при различных скоростях развертки потенциала. При малых значениях W (мВ/с) относи-

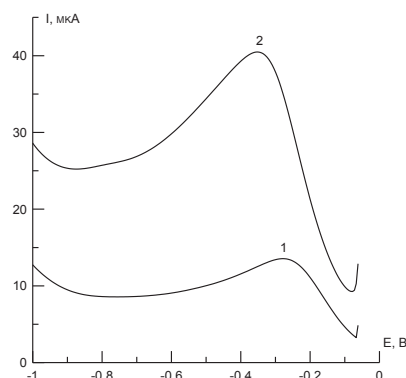


Рис. 2. Вольтамперограмма тока ЭВ O_2 в фосфатном буфере (pH = 6.86) на РПЭ в присутствии аскорбиновой кислоты ($C = 10^{-5}$ г/мл) при: (1) $W = 30$ мВ/с, (2) $W = 300$ мВ/с

тельное изменение тока ЭВ O_2 более существенно, а наклон градуировочной прямой говорит о большей чувствительности методики.

Полученные данные косвенно подтверждают наличие последующей химической реакции взаимодействия антиоксиданта с активными кислородными радикалами в условиях квазиобратимого электродного процесса ЭВ O_2 .

Процесс ЭВ O_2 , осложненный наличием последующей химической реакции взаимодействия с АО в условиях нестационарной диффузии

В связи с неоднозначностью литературных данных о влиянии последующей химической реакции на ток электроактивного вещества в квазиобратимых электродных процессах первоначально рассматривался процесс ЭВ O_2 в присутствии антиоксидантов в условиях стационарной диффузии.

В работе Я.И. Турьяна для описания электродного процесса ЭВ O_2 в присутствии АО была использована теория реакционного слоя [11]. Получено выражение для тока на электрод при определении относительного изменения тока в присутствии АО:

$$\frac{I_k}{I_d} = 1 - \frac{(k'_1 + k'_2 K_2)}{2k'_d K_2 K_3 [H^+]} C_{AO}, \quad (5)$$

где I_k – кинетический ток в присутствии АО в растворе (А), I_d – диффузионный ток в отсутствие антиоксидантов в растворе, k_1 и k_2 – константы скорости последующих химических реакций взаимодействия антиоксиданта с активными кислородными радикалами, k_d – константа диффузионного тока, K_2 и K_3 – константы равновесия стадий (2) и (3) соответственно [12].

Полученное уравнение не дает возможности рассчитать кинетические параметры процесса, но объясняет наличие линейной зависимости изменения тока ЭВ O_2 от концентрации АО в растворе. При этом понижение предельного тока ЭВ O_2 в присутствии АО будет наблюдаться при соотношении

$$(k_1' + k_2' K_2) C_{AO} < 2k_d' K_2 K_3 [H^+]. \quad (6)$$

Если выражения будут равны, изменение сигнала ЭВ O_2 в присутствии АО наблюдаться не будет:

$$I_k = 0: (k_1' + k_2' K_2) C_{AO} = 2k_d' K_2 K_3 [H^+]. \quad (7)$$

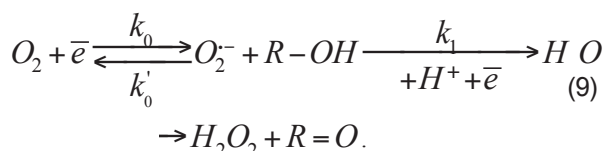
Если

$$(k_1' + k_2' K_2) C_{AO} > 2k_d' K_2 K_3 [H^+], \quad (8)$$

то будет наблюдаться повышение тока ЭВ O_2 в присутствии АО.

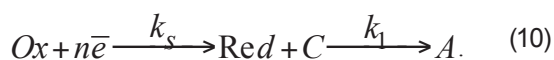
Таким образом, в условиях квазиобратимого электродного процесса ЭВ O_2 при наличии последующей химической реакции взаимодействия АО с активными кислородными радикалами уменьшение предельного тока обусловлено большими константами равновесия стадий (2) и (3) и соизмеримыми константами скоростей последующих химических реакций. Была показана возможность определения эффективности взаимодействия АО с АФК по зависимости изменения тока ЭВ O_2 от концентрации АО в растворе [11, 12].

В работе [11] за основу были взяты условия стационарной диффузии и даны объяснения изменения предельного тока ЭВ O_2 при наличии последующих химических реакций взаимодействия антиоксидантов с АФК на качественном уровне. Однако в условиях вольтамперометрии чаще всего реализуются условия нестационарной диффузии. Поэтому для получения количественных характеристик влияния антиоксидантов на процесс ЭВ O_2 по механизму ЕС была поставлена граничная задача квазиобратимого электродного процесса ЭВ O_2 в присутствии индивидуальных антиоксидантов в условиях линейной полубесконечной диффузии. За основу была взята следующая схема электродного процесса:



При постановке граничной задачи величиной k_0' можно пренебречь, т.к. она достаточно мала по сравнению с константой скорости прямой реакции.

В общем виде данную схему электродного процесса можно представить следующим образом:



При этом принимаем следующие допущения:

- АО реагируют с активными кислородными радикалами на поверхности электрода преимущественно в прямом направлении. Реакция взаимодействия АО с молекулярным кислородом, как на поверхности электрода, так и в глубине раствора не учитывалась;
- концентрация АО была достаточно большой, поэтому ее изменениями в ходе электродного процесса можно пренебречь;

– влияние pH раствора нивелировалось использованием буферной системы в качестве фонового электролита.

В случае вольтамперометрии при линейной полубесконечной диффузии, согласно схеме (10), краевая задача может быть представлена в виде:

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2}, \quad 0 < x < \infty, \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red} \frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2} -$$

$$-k_1 \cdot C_{Red}(x,t), \quad 0 < x < \infty,$$

$$\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A(x,t)}{\partial x^2} + k_1^* \cdot C_{Red}(x,t), \quad (12)$$

$$0 < x < \infty,$$

где $k_1^* = k_1 C_{R-OH}^0$.

Тогда граничные условия будут иметь вид:

$$t=0, x>0, C_{Ox} = C_{Ox}^0, C_{Red1}=0,$$

$$C_A=0; t>0, x \rightarrow \infty, C_{Ox} \rightarrow C_{Ox}^0, C_{Red1} \rightarrow 0,$$

$$t>0, x=0, D_{Ox} \left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = -D_{Red} \left[\frac{\partial C_{Red1}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0}, \quad (14)$$

$$t>0, x=0, D_{Ox} \left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k_c C_{Ox}^s \exp(bt) - k_a C_{Red}^s \exp(bt), \quad (15)$$

где $b = \frac{\alpha n F V}{RT}$, $k_c = k_s \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT}(E_i - E^0)\right]$,

$$k_a = k_s \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E_i - E^0)\right],$$

$D_A \left[\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0$ – условие неактивности формы

A ; C_{Ox}^s, C_{Red}^s – поверхностные концентрации окисленной и восстановленной форм; C_{Red1} – концентрация восстановленной формы вблизи электрода; E_i, E^0 – рабочий диапазон потенциалов; α – коэффициент переноса; n – количество электронов.

Данная краевая задача была решена методом конечных разностей. При этом использовалась неявная разностная схема (5-ти точечный шаблон), метод прогонки с самосогласованием на каждом временном шаге.

В результате решения поставленной граничной задачи получены теоретические вольтамперограммы процесса ЭВ O_2 в присутствии достаточно известного из литературных данных антиоксиданта – аскорбиновой кислоты для разных значений скоростей развертки потенциала: 0.02, 0.08 и 0.29 В/с. Скорости развертки потенциала большие 0.30 В/с

не целесообразно использовать, т.к. ток ЭВ O_2 выходит на предельный уровень, что связано с ограничениями ёмкостной составляющей тока.

Полученные теоретические вольтамперограммы сравнивались с экспериментальными. На рис. 3, 4 и 5 представлены полученные вольтамперограммы при разных скоростях развертки потенциала. Как видно, расхождение между результатами незначительное, особенно в области малых скоростей развертки потенциала, которые являются рабочими для методики определения суммарного содержания АО с использованием в качестве модельной системы процесса ЭВ O_2 [13]. Полученные данные косвенно подтверждают заложенный в основу механизм процесса.

Наличие отклонений математической модели от экспериментальных значений тока ЭВ O_2 в присутствии АО при больших скоростях развертки потенциала можно объяснить большой ёмкостной составляющей тока и ограниченностью диффузионного процесса.

Адекватность полученных моделей оценивали при помощи коэффициента детерминации – D , который оценивается исходя из отношения суммы квадратов отклонений теоретической и экспериментальной кривых к сумме квадратов отклонений теоретической кривой и среднего значения всех точек на экспериментальной кривой. Стремление коэффициента детерминации к 1 подтверждает факт, что полученная методом численного моделирования модель адекватно описывает процесс и заложенный в основу механизм, особенно для малых скоростей развертки потенциала.

На основе полученных результатов были определены некоторые кинетические параметры процесса, представленные в табл. 1. Они указывают, что в данных условиях эксперимента лимитирующей стадией является собственно электрохимическая стадия образования кислородных радикалов на поверхности электрода. Исходные параметры, взятые за основу в расчете, представлены в табл. 2.

Таблица 1

Значения кинетических параметров процесса ЭВ O_2 в присутствии аскорбиновой кислоты ($C = 2.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) по механизму ЕС

W , мВ/с	20	80	290
α	0.5	0.55	0.65
k_s , см/с	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
k_1 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	10^4	10^4	10^4
D	0.964	0.921	0.917

Таблица 2

Исходные параметры для процесса ЭВ O_2 в присутствии аскорбиновой кислоты ($C = 2.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на РПЭ

D_{ox} , см ² /с	D_{red} , см ² /с	C_{ox} , моль/л	C_s , моль/л	S , см ²
$1.48 \cdot 10^{-6}$	$4.56 \cdot 10^{-8}$	$2.56 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	0.275

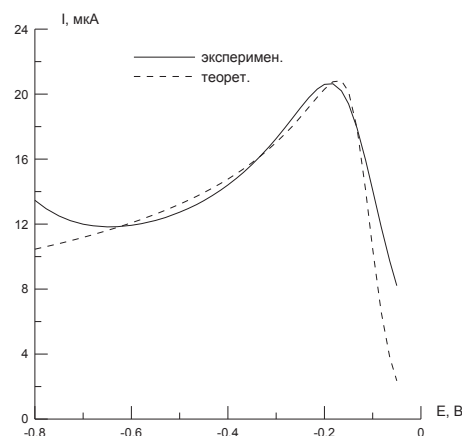


Рис. 3. Экспериментальная и теоретическая вольтамперограммы тока ЭВ O_2 в присутствии аскорбиновой кислоты ($C = 2.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на РПЭ в фосфатном буфере (pH = 6.86), $W = 20$ мВ/с

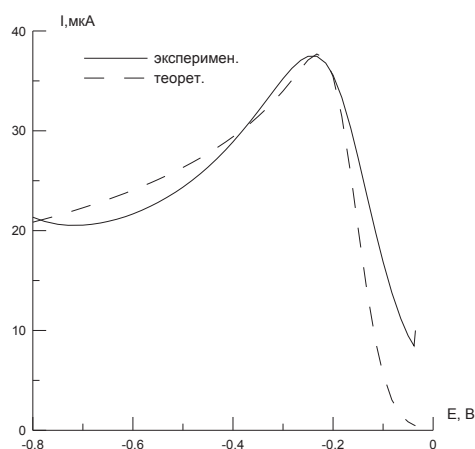


Рис. 4. Экспериментальная и теоретическая вольтамперограммы тока ЭВ O_2 в присутствии аскорбиновой кислоты ($C = 2.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на РПЭ в фосфатном буфере (pH = 6.86), $W = 80$ мВ/с

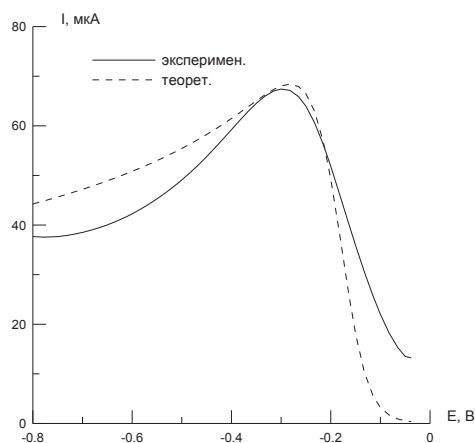


Рис. 5. Экспериментальная и теоретическая вольтамперограммы тока ЭВ O_2 в присутствии аскорбиновой кислоты ($C = 2.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на РПЭ в фосфатном буфере (pH = 6.86), $W = 290$ мВ/с

Полученные значения констант скорости последующей химической реакции хорошо согласуются с литературными данными [14-16]. При больших скоростях развертки потенциала процесс ЭВ O_2 ста-

Таблица 3

Значения кинетических параметров процесса ЭВ O_2 в присутствии флавоноидов по механизму ЕС

Вещество	Катехин	Кверцетин	Рутин
α	0.55	0.55	0.55
k_s , см/с	0.012	0.012	0.012
k_1 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$
D	0.995	0.999	0.999

новится более необратимым (параметр α), поэтому последующая химическая реакция оказывает меньшее влияние на процесс в целом. Это подтверждает отклонение теоретической модели от экспериментальной кривой. Коэффициенты диффузии окисленной формы кислорода взяты из литературных данных и приведены в исходных параметрах [17].

Аналогичным образом были определены константы скорости взаимодействия антиоксидантов с АФК и некоторые другие параметры процесса для ряда флавоноидов при наиболее оптимальной скорости развертки потенциала ($W = 20$ мВ/с). Все зависимости тока ЭВ O_2 в присутствии флавоноидов были рассмотрены при их концентрации $C = 10^{-5}$ г/мл. Полученные данные представлены в табл. 3. Исходные параметры процесса ЭВ O_2 в присутствии флавоноидов аналогичны расчету приведенному для аскорбиновой кислоты.

Полученные значения констант скоростей химической реакции взаимодействия флавоноидов с активными кислородными радикалами хорошо согласуются с литературными данными. В работах [18, 19] для катехина были получены следующие значения констант скоростей его взаимодействия с супероксид анионом кислорода: $k = 4 \cdot 10^4$ М⁻¹·с⁻¹ (хемилюминесцентный метод) или $6.4 \cdot 10^4$ М⁻¹·с⁻¹ (метод импульсного радиолиза).

Заключение

Таким образом, полученные результаты позволили косвенно подтвердить механизм ЕС процесса ЭВ O_2 в условиях нестационарной диффузии, осложненного наличием последующих химических реакций взаимодействия активных кислородных радикалов с антиоксидантами. Численным методом моделирования (метод конечных разностей с использованием неявной разностной схемы (5-ти точечный шаблон), метод прогонки с самосоглашением на каждом временном шаге) рассчитаны некоторые кинетические параметры процесса: константа скорости последующей химической реакции взаимодействия антиоксиданта с активными кислородными радикалами, константа скорости электрохимической реакции и т.д. Показано, что при малых скоростях развертки потенциала (рабочая область аналитического сигнала определения суммарного содержания АО в объектах) математическая модель адекватно описывает процесс, что

позволяет оценивать кинетические параметры процесса, используя численные методы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. М.: Наука, 1972. 252 с.
2. Окислительный стресс. Прооксиданты и антиоксиданты / Е.Б. Меньшикова и [др.]. М.: Фирма «Слово», 2006. 556 с.
3. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. 247 с.
4. Эммануэль Н.М., Ляскова Ю.Н. Торможение процессов окисления жиров. М.: Пищепромиздат, 1961. 359 с.
5. Запрометов М.Н. Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функция в растениях. М.: Наука, 1993. 272 с.
6. Flavonoid constituents of *Chorizanthe diffusa* with potential cancer chemopreventive activity / H.S. Chung et al. // J. Agric. Food Chem. 1999. V. 47. P. 36-41.
7. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. Полярграфия, хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия, метод вращающегося диска: Пер. с польск. М.: Мир, 1974. 552 с.
8. Короткова Е.И. Закономерности процесса электровосстановления кислорода, осложненного адсорбцией ПАОВ, и их использование в аналитической практике. Диссертация ... к-та хим. наук. Томск, 1995. 242 с.
9. Шольц Ф. Электроаналитические методы: теория и практика: Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 326 с.
10. Nicholson R.S., Shain I. Structure, mechanism and regulation of peroxiredoxins // Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 706-712.
11. Turyan Y.I., Gorenbein P., Kohan R. J. Oxidation of ubiquinol by peroxyxynitrite: implications for protection of mitochondria against nitrosative damage // Electroanalytical Chem. 2004. V. 56. P. 183-188.
12. Турьян Я.И. Химические реакции в полярграфии. М.: Химия, 1980. 220 с.
13. Korotkova E.I., Voronova O.A., Dorozhko E.V. Study of antioxidant properties of flavonoids by voltammetry // J. of Solid State Electrochemistry. 2012. V. 16, № 7. P. 2435-2440
14. Аврамчик О.А. Закономерности процесса электровосстановления кислорода в присутствии антиоксидантов и их применение в аналитической практике. Дисс. ... к-та хим. наук. Томск, 2006. 176 с.
15. Гейровский Я., Кута И. Основы полярграфии. М.: Мир, 1965. 559 с.
16. Heyrovsky M., Vavricka S. Heterogeneous electron transfer to molecular oxygen in aqueous solutions // J. of Electroanalytical Chemistry. 1992. V. 332, № 1-2. P. 309-313.
17. Richard G. Compton, Craig E. Banks Understanding voltammetry. Oxford.: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2007. 371 p.
18. Bors W., Michael C. Antioxidant capacity of flavanols and gallate esters: Pulse radiolysis studies // Free Radic. Biol. Med. 1999. V. 27. P. 1413-1426.
19. Bors W., Heller W., Saran M. Flavonoids as antioxidants: determination of radical scavenging efficiencies // Methods Enzymol. 1990. V. 186. P. 343-355.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE ELECTROCHEMICAL OXYGEN REDUCTION REACTION (ORR) INHIBITED BY VARIOUS ANTIOXIDANTS

A.N. Vtorushina, E.I. Korotkova, S.G. Kataev*

Tomsk Polytechnic University
30 Lenina av., Tomsk, 634050, Russian Federation
*Tomsk State Pedagogical University
Komsomolsky Pr. 75, Tomsk, 634050, Russian Federation
anl@tpu.ru

The effect of individual antioxidants on physico-chemical parameters of ORR was studied under conditions of liner semi-infinite diffusion. Rate constants for coupled homogeneous reduction of active oxygen by the range to flavonoids were calculated under the optimal linear sweep rate.

Possibility of determination of the parameters of reduction of active oxygen process (chemical and electrochemical rate constant, reversibility of process) in addition of individual antioxidants was showed by the computer simulation. Identification of substances with antioxidant properties was illustrated by changing of reduction current of active oxygen.

Keywords: oxygen reduction reaction, ORR, antioxidant, flavonoids, rate constant, voltammetry.

REFERENCES

- Vladimirov Ju.A., Archakov A.I. *Perekisnoe okislenie lipidov v biologicheskikh membranah* [The peroxide oxidation of lipids in biological membranes]. Moscow, Nauka Publ., 1972. 252 p. (in Russian)
- E.B. Menshikova, eds. *Okislitelnyj stress. Prooksidanty i antioksidanty* [The Oxidative stress. The Prooxidants and antioxidants]. Moscow, Slovo Publ., 2006. 556 p. (in Russian)
- Roginskij V.A. *Fenolnye antioksidanty. Reakcionnaja sposobnost i jeffektivnost* [The Phenolic antioxidants. The Reactivity and efficiency]. Moscow, Nauka Publ., 1988. 247 p. (in Russian)
- Jemmanujel N.M., Ljaskovskaja Ju.N. *Tormozhenie processov okislenija zhirov* [Inhibition of the processes of oxidation of lipids]. Moscow, Pishhepromizdat, 1961. 359 p. (in Russian)
- Zaprometov M.N. *Fenolnye soedinenija: rasprostranenie, metabolizm i funkcija v rastenijah* [The Phenolic compounds: distribution, metabolism and function of plants]. Moscow, Nauka Publ., 1993. 272 p. (in Russian)
- Chung H.S., Chang L.C., Lee S.K., Shamon L.A., R. B. van Breemen, Mehta R.G., Farnsworth N.R., Pezzuto J.M., Kinghorn A.D. Flavonoid Constituents of *Chorizanthe diffusa* with Potential Cancer Chemopreventive Activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, vol. 47, pp. 36-41.
- Galjus Z. *Teoreticheskie osnovy jelektrohimicheskogo analiza* [Theoretical fundamentals of electrochemical analysis]. Moscow, Mir Publ., 1974. 552 p. (in Russian)
- Korotkova E.I. *Zakonomernosti processa jelektrovostanovlenija kisloroda, oslozhnennogo adsorbciej PAOV, i ih ispolzovanie v analiticheskoj praktike* [The regularities of process oxygen reduction, complicated by adsorption surfactants, and their use in analytical practice. Dr. Chem. sci. Diss.]. Tomsk, 1995. 242 p. (in Russian)
- F. Šol'c, A. Bond, R. Kompton, D. Fidler, U. Retter *Jelektroanaliticheskie metody: teorija i praktika* [Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications]. Moscow, BINOM Publ., 2006. 326 p. (in Russian)
- Nikolson R., Shejn I. Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Analytical Chemistry*, 1964, vol. 36, pp. 706-712.
- Turyan Y.I. Gorenbejn P., Koen R. Theory of the oxygen voltammetric electroreduction process in the presence of an antioxidant for estimation of antioxidant activity. *J. Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 571, pp. 183-188.
- Turyan Y.I. *Himicheskie reakcii v poljarografii* [Chemical reactions in the polarographic]. Moscow, Chemistry, 1980. 220 p. (in Russian)
- Korotkova E.I., Voronova O.A., Dorozhko E.V. Study of antioxidant properties of flavonoids by voltammetry. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, vol. 16, no. 7, pp. 2435-2440.
- Avramchik O.A. *Zakonomernosti processa jelektrovostanovlenija kisloroda v prisutstvii antioksidantov i ih primenenie v analiticheskoj praktike*. Diss. Kand.chim.nauk [The regularities of process oxygen reduction in the presence of antioxidants and their application in analytical practice. Dr. Chem. sci. Diss.]. Tomsk, 2006. 176 p. (in Russian)
- Hejrovskij Ja., Kuta I. *Osnovy poljarografii* [The basics of polarographic]. Moscow, Mir Publ., 1965. 559 p. (in Russian)
- Heyrovsky M., Vavricka S. Heterogeneous electron transfer to molecular oxygen in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, vol. 332, no. 1-2, pp. 309-313.
- Richard G. Compton, Craig E. Banks *Understanding voltammetry*. Oxford.: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2007. 371 p.
- Bors V., Michael C. Antioxidant capacity of flavanols and gallate esters: pulse radiolysis studies. *Free Radic. Biol. Med.* 1999, vol. 27, pp. 1413-1426.
- Bors V., Heller V., Saran M. Flavonoids as antioxidants: Determination of radical-scavenging efficiencies. *Methods Enzymol.*, 1990, vol. 186, pp. 343-355.