

ПАРАБЕНИ: ВЛАСТИВОСТІ, ВИКОРИСТАННЯ, МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ

О.О. Лівенцова, кандидат хімічних наук, доцент, E-mail: liventsova_helen@mail.ru
Кафедра харчової хімії, Одеська національна академія харчових технологій
вул. Канатна, 112, м. Одеса, Україна, 65039

Анотація. В огляді представлено коротку інформацію про сучасний стан досліджень в області застосування, властивостей і методів визначення парабенів. У складі харчових продуктів, парфумерно-косметичних засобів і фармацевтичних препаратів широко застосовуються парабени (метил- (E-218), пропіл- (E-216), етил- (E-214), бутіл- і бензилпарагідроксibenзоат) як консервуючі та антимікробні речовини. Ефективність парабенів в якості консервантів обумовлена їхніми антисептичними і фунгіцидними властивостями. За консервуючою дією ці ефіри значно переважають парагідроксibenзоїну кислоту та її солі. На відміну від бензойної та сорбінової кислот, парабени зберігають свою активність не тільки в кислих, але й у нейтральних середовищах. Для контролю вмісту парабенів в споживчих товарах використовуються методи високоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) зі спектрофотометричним чи флуориметричним детектуванням, газорідинну хроматографію, газову хромато-мас-спектрометрію, електрокінетичну капілярну хроматографію, мікроемulsійну електрокінетичну хроматографію, мицелярну рідинну хроматографію, капілярний електрофорез в комбінації з мас-спектрометрією, а також спектрофотометричний метод і потенціометричне кислотно-основне титрування.

Найбільш ефективними при визначенні парабенів є методи газової і високоєфективної рідинної хроматографії. А також метод капілярного електрофорезу. Проте поширене застосування цих методів ускладнене через необхідність застосування високоякісного обладнання.

Ключові слова: парабени, консерванти, методи визначення, високоєфективна рідинна хроматографія.

ПАРАБЕНЫ: СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ, МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

О.О. Ливенцова, кандидат химических наук, доцент, E-mail: liventsova_helen@mail.ru
Кафедра пищевой химии, Одесская национальная академия пищевых технологий
ул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина, 65039

Аннотация. В обзоре представлена краткая информация о современном состоянии исследований в области применения, свойств и методов определения парабенов. В составе пищевых продуктов, парфюмерно-косметических средств и фармацевтических препаратов широко применяются парабены (метил- (E-218), пропил- (E-216), этил- (E-214), бутил- и бензилпара-гидроксibenзоат) в качестве консервирующих и антимикробных веществ. Эффективность парабенов в качестве консервантов обусловлена их бактерицидными и фунгицидными свойствами. По консервирующему действию эти эфиры значительно превосходят свободную пара-гидроксibenзоїну кислоту и её соли. В отличие от бензойной и сорбинової кислот, парабены сохраняют свою активность не только в кислых, но и в нейтральных средах. Для контроля содержания парабенов в потребительских товарах используются методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) со спектрофотометрическим или флуориметрическим детектированием, газожидкостную хроматографию, газовую хромато-мас-спектрометрию, электрокинетическую капиллярную хроматографию, микроэмульсионную электрокинетическую хроматографию, мицелярную жидкостную хроматографию, капиллярный электрофорез в комбинации с мас-спектрометрией, а также спектрофотометрический метод и потенциометрическое кислотно-основное титрование.

Наиболее эффективными при определении парабенов являются методы газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии. А также метод капиллярного электрофореза. Однако широкое распространение этих методов затруднено в связи с необходимостью привлечения дорогостоящего оборудования.

Ключевые слова: парабены, консерванты, методы определения, высокоэффективная жидкостная хроматография.

Copyright © 2015 by author and the journal "Food Science and Technology".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>



DOI:

Введення. Постановка проблеми

Современное производство продуктов питания, парфюмерно-косметических средств и фармацевтических препаратов основано на широком применении консервантов и антимикробных веществ. В качестве консервантов часто применяются сложные эфиры пара-гидроксibenзоїной кислоты (п-ГБК) – парабены [1,2]. Наиболее распространенные парабены (рис. 1) – метилпарабен (E 218), пропилпарабен (E 216), этилпарабен (E 214), бутилпарабен:



Рис. 1. Наиболее распространенные парабены

Реже встречаются изобутил-, изопропил-, бензил-, гептилпарабены (E 209). Все коммерчески используемые парабены производятся синтетически.

Парабены эффективно тормозят рост микробов, особенно стафилококков, а также действуют на дрожжевые грибы. Эффективность парабенов в качестве консервантов объясняется их бактерицидными и фунгицидными свойствами. Они нарушают проницаемость цитоплазматической мембраны клетки микроорганизма или гриба, в результате изменяется транспортная функция мембраны, необходимые для жизнедеятельности вещества (глюкоза и пролин) не попадают внутрь клетки, а вредные продукты обмена не выводятся, что и приводит к гибели микроорганизма.

Парабены добавляют в масло, хлеб, пирожные, торты, майонезы, кетчупы, соусы, рыбные консервы и другие продукты питания. В пищевых продуктах содержание парабенов колеблется от 0,04 до 0,1%. Их концентрация рассчитывается на килограмм массы тела так, чтобы содержание парабенов было менее 10 мг на 1 кг из расчета норм потребления пищи. Широко применяют парабены при производстве косметических средств, таких как – шампуни, кондиционеры, гели, увлажнители, смазки, зубные пасты, спреи, дезодоранты, мыло, кремы, тоники, лосьоны и декоративная косметика. Как правило, парабены применяют в продукции с высоким содержанием водной фазы, так как они препятствуют расслоению парфюмерно-косметических средств. Согласно нормативам Европейского союза, максимальное содержание парабенов в косметических средствах не должно превышать 0,4% в пересчете на свободную кислоту, если присутствует один парабен, или 0,8%, если присутствует больше одного парабена [2]. Для продления срока годности многих медицинских препаратов, которые выпускаются в виде крема, мази, гелей, вагинальных и ректальных суппозиторий, жидких лекарств, инъекций, в перевязочных материалах и желатиновых капсулах также применяют парабены [1].

По консервирующему действию эти эфиры значительно превосходят свободную п-ГБК и её соли. В отличие от бензойной и сорбинової кислот, парабены сохраняют свою активность не только в кислых, но и в нейтральных средах [3].

Парабены не обладают специфическим запахом, цветом и вкусом не изменяют органолептических характеристик продукции, они относительно нетоксичны, не мутагенны. Попадая в желудочно-кишечный тракт человека в результате потребления продуктов питания, парабены достаточно быстро всасываются и выводятся, не накапливаясь в организме. Попадая на кожу, парабены беспрепятственно проходят сквозь барьер эпидермиса, однако, при частом применении, они способны накапливаться в дермальном слое, где медленно начинают распадаться и выводиться наружу.

Обладая удовлетворительными токсикологическими показателями в рекомендованных дозах, парабены при повышенных содержаниях, по мнению ряда авторов, могут накапливаться в организме и оказывать экстрогенподобное действие [2]. Парабены могут вступать в реакцию с белками, лецитином, эфирами целлюлозы, ионами железа и др., а также активно адсорбируются полиэтиленом упаковки, что надо учитывать при выборе последней. Парабены способны значительно усилить влияние солнца на кожу человека, что приводит к ускоренному старению кожи. Известно также, что парабены способны вызвать аллергические реакции, поэтому в таких косметических средствах, как мази и кремы, которые используют для лечения дерматологических заболеваний, парабены либо отсутствуют вообще, либо содержатся в таких количествах, которые не несут вреда здоровью [1].

Литературный обзор

Цель данного обзора – представить краткую информацию о современном состоянии исследований в области применения, свойств и методов определения парабенов в пищевых продуктах, парфюмерно-косметических средствах и фармацевтических препаратах.

Для контроля содержания парабенов в потребительских товарах используют методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) со спектрофотометрическим [6-8] или флуориметрическим детектированием [9], газожидкостную хроматографию, газовую хромато-мас-спектрометрию, капиллярную [10] и микроэмульсионную [11,12], электрокинетическую хроматографию, мицелярную жидкостную хроматографию [6,13], капиллярный электрофорез в комбинации с мас-спектрометрией [14], а также спектрофотометрический метод и потенциометрическое кислотно-основное титрование [15]. Метод ВЭЖХ рекомендован как основной для определения парабенов в косметических средствах. При использовании ВЭЖХ для анализа кремов прямой ввод пробы невозможен, поскольку кремообразующая основа забивает колонку и сокращает время ее жизни. Для устранения этих помех предложены разные варианты экстракции парабенов из косметических средств – жидкостной, твердофазной и сверхкритической флюидной [16].

Использование дисперсионной жидкостной микроэкстракции для дальнейшего газохроматографического определения парабенов предложено в [17]. Оптимизированы условия хроматографического определения и проведения дисперсионной микроэкстракции метил-, этил-, пропил- парабенов. Изучено влияние природы экстракционных (хлороформа, метилхлорида, тетрагидрометана) и дисперсионных растворителей (метанола, ацетона, ацетонитрила). Показано, что наиболее полно парабены экстрагируются смесью ацетон-хлороформ. Оптимальный объем ди-

сперсионного и экстракционного растворителя составляет 500 мкл и 50 мкл для $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ и CHCl_3 соответственно. Исследовано влияние высаливателя – NaCl и pH раствора на эффективность извлечения парабуенов. Установлено, что парабуены лучше всего экстрагируются из 10 %-ного водного раствора NaCl в диапазоне pH 4–6. Линейный диапазон определяемых концентраций составляет 0,2–10,0 мг/л. Коэффициенты концентрирования достигают величины 27–35, степень извлечения – 42–75 %. Предлагаемым методом проанализированы образцы фармацевтических препаратов, косметических средств и сточных вод.

Для предварительного скрининга проб при анализе косметических препаратов на содержание консервантов и для полуколичественного определения парабуенов может использоваться простой и достаточно быстрый метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) [18]. При этом разделение проводят на сорбентах различной природы – на силикагеле, оксиде алюминия, полиамиде, целлюлозе, а также на смесях сорбентов – силикагеля с полиамидом или кизельгуром, целлюлозы с полиамидом и др. Часто в неподвижную фазу вводят флуоресцентный индикатор, обладающий интенсивной люминесценцией в УФ-области с максимумом при $\lambda = 254$ нм. В качестве элюирующей системы используют смеси растворителей. Парабуены обнаруживают на пластинках по образованию темных пятен на ярко флуоресцирующем фоне сорбента с индикатором УФ_{254} или при получении окрашенных соединений, например путем опрыскивания пластинки растворами различных реагентов, например, антипирина или цианоферрата калия [18].

Разделение парабуенов на пластинках с силикагелем предложено [18] проводить с подвижной фазой пентан : ледяная уксусная кислота. Во избежание помех необходимо строго соблюдать методику подготовки пластинок для ТСХ и использовать безводную ледяную уксусную кислоту. Другой вариант подвижной фазы – петролейный эфир : четыреххлористый углерод : хлороформ : муравьиная кислота : ледяная уксусная кислота в соотношении объемов 50:40:20:8:2 использован для разделения 8 консервантов, включая пара-гидроксибензойную кислоту, метил-, этил- и пропилапарабуен [18]. Для разделения производных пара-гидроксибензойной кислоты и её производных (метил-, пропил-, этил-парабуенов) для подтверждения их подлинности методом ТСХ на пластинках "DC-Fertigplatten sil G–25 UV–254" "Macnerey-Nagel+Co" применяют подвижную фазу спирт метиловый : вода (35:65) [18]. При этом отмечено, что на хроматограмме вещества располагаются в последовательности в соответствии с их молекулярной массой: от большего значения к меньшему. Разделение производных п-ГБК на указанных хроматографических пластинках существенно зависит от количества воды в ПФ и не зависит от кислотности системы растворителей. Увеличение количества воды в

подвижной фазы с 65 % до 75 % приводит к увеличению степени адсорбции веществ. В этом случае бутил- и бензилпарабуен, имеющие наибольшую молекулярную массу и расположенные в нижней части последовательности разделения производных п-ГБК, не делаются. Снижение количества воды до 60 % и, соответственно, увеличение содержания метилового спирта с 35 % до 40 % в составе подвижной фазы, наоборот, приводит к увеличению подвижности производных п-ГБК, но этил- и метилпарабуены, расположенные почти в верхней части последовательности разделения производных п-ГБК, не делаются. Установлено, что чувствительность обнаружения исследуемых соединений одинакова и составляет 0,1 мкг.

В [13] хроматографирование метил-, пропил-, этил-пара-гидроксибензоата проводят на хроматографической пластинке с октадецилсиликагелем в подвижной фазе, состоящей из кислоты уксусной ледяной, воды и спирта метилового в соотношении 1:30:70. Обнаружение зон адсорбции исследуемых веществ на хроматографической пластинке проводят в УФ свете при $\lambda = 254$ нм.

Недостатком известных подвижных фаз для хроматографирования является токсичность органических растворителей, входящих в их состав. Экологически безопасную альтернативу смесям органических растворителей составляют подвижные фазы на основе мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), применяемые в мицеллярной тонкослойной хроматографии. Мицеллярные растворы ПАВ не летучи, не имеют запаха, нетоксичны, не воспламеняемы, имеют низкую стоимость и биоразлагаемость.

Преимущество мицеллярных элюентов обнаружено при анализе объектов со сложной матрицей (биологических жидкостей, косметических препаратов) методом мицеллярной жидкостной хроматографии, реализуемой как вариант ВЭЖХ. Мешающие компоненты матрицы, малорастворимые в воде и маскирующие определяемые компоненты, солибилизуются под действием ПАВ, и проба, растворенная в мицеллярном элюенте, может непосредственно вводиться в хроматографическую систему. Это позволяет существенно сократить и упростить пробоподготовку, исключив применение органических растворителей – экстрагентов [13]. Метод мицеллярной тонкослойной хроматографии использован [13] для контроля содержания п-ГБК и метил-, этил-, пропил-, бутил-парабуенов в косметических средствах. В качестве элюентов исследованы растворы анионного (додецилсульфат натрия (ДДС)) и катионного (цетилапиридиний хлорид (ЦПХ)) и неионного (Твин-80), ПАВ при концентрациях выше и ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Условия разделения дополнительно варьировали, изменяя кислотность элюента и вводя добавки пропанола, бутанола или пропанола в качестве модификаторов растворов ПАВ.

Установлено, что элюенты на основе анионного ДДС непригодны для разделения парабуенов, так как в присутствии ДДС п-ГБК и парабуены не удерживаются стационарной фазой силикагеля, перемещаясь вместе с фронтом элюента. При элюировании растворами катионного ПАВ, как мицеллярным, так и домицеллярным, наблюдалась меньшая подвижность парабуенов, удобная для ТСХ. Однако хроматографические зоны были большими по размеру и при хроматографировании смесей перекрывались. Размер пятна увеличивался с увеличением гидрофобности в ряду от метилпарабуена до бутилпарабуена [13]. Показано, что разделение парабуенов на нормально-фазовых пластинках при элюировании растворами ЦПХ обусловлено адсорбцией ЦПХ на силикагеле в процессе элюирования, что приводит к гидрофобизации стационарной фазы. При этом хроматографические зоны парабуенов расположены в порядке, характерном для обращенно-фазовой хроматографии. В случае элюирования растворами ДДС гидрофобизация стационарной фазы не возникает, поскольку анионные мономеры практически не адсорбируются на полярном силикагеле. Удовлетворительное разделение обеспечивали мицеллярные растворы Твин-80, оптимальная концентрация которого составляла $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Наилучшие характеристики хроматографирования наблюдаются при введении в растворы Твин-80 3%-ного пропанола, 1%-ного бутанола или 0,3%-ного пентанола. Показано, что по времени анализа, правильности формы пятна, различия R_f соседних пятен лучшим элюентом является мицеллярный раствор Твин-80, модифицированный пентанолом. Использование водных растворов ПАВ позволяет обойтись без длительной подготовки, обязательной при использовании элюентов на основе органических растворителей – предварительного насыщения хроматографической камеры парами элюента, что существенно сокращает общее время анализа. Кроме того, использование модифицированных растворов ПАВ в качестве элюентов значительно уменьшает стоимость анализа по сравнению с использованием органических растворителей.

Разработана методика идентификации и полуколичественного определения парабуенов в косметических кремах для рук [13]. На этапе пробоподготовки образец крема растворяют в мицеллярном растворе $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л цетилапиридиний хлорида с добавкой муравьиной кислоты. В качестве твердой фазы используют пластинки Sorbfil UV-254, мицеллярная элюирующая система – раствор Твин-80 с молярной концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и пентанол с объемной долей 0,3 %. Минимальное содержание парабуенов в креме, которое можно обнаружить по предлагаемой методике, соответствует массовой доле 0,01 % (в пересчете на п-гидроксибензойную кислоту). Применение мицеллярного элюента позволило в 5 раз сократить время разделения по сравнению с использованием элюентов на основе органических растворителей.

В последнее время возрос интерес к автоматизированному определению парабуенов методом капиллярного электрофореза. К основным преимуществам метода следует отнести высокую эффективность разделения в капилляре, связанную с плоским профилем электроосмотического потока, а также малый расход реактивов. При электрофоретическом определении парабуенов используют как капиллярный зонный электрофорез [14,19–21], так и мицеллярную электрокинетическую хроматографию [14,22–25]. Так, в [20], электрофоретическое разделение парабуенов проводили при использовании системы капиллярного электрофореза с переменной полярностью, УФ-детектором и пневматическим вводом пробы. Использовали не модифицированный кварцевый капилляр с внешней полиамидной пленкой, рабочее напряжение изменяли в диапазоне от 10 до 25 кВ, использовали прямое спектрофотометрическое детектирование при $\lambda = 214$ нм. Для выбора оптимальных условий разделения парабуенов варьировали pH, время ввода пробы в капилляр, величину рабочего напряжения. Для проведения разделения выбран боратный буфер, в среде которого изучено влияние pH на время миграции парабуенов. Показано, что в интервале pH 8–9 времена миграции изученных соединений изменяются незначительно, а при pH > 9,5 – возрастают. В интервале pH 8–9 не удается разделить бутил- и изопропилпарабуен, которые выходят одним пиком, тогда как при pH 9,18±0,05 все парабуены удовлетворительно разделяются. При этом значении pH разрешение бутил- и изобутилпарабуенов составляло 1,96. В выбранных оптимальных условиях (боратный буферный раствор, pH 9,18±0,05, напряжение 25 кВ, ввод пробы 30 мбар/15 с) проведено разделение семикомпонентной смеси. Продолжительность анализа черырехкомпонентной смеси, включающей метил-, пропил-, изопропил- и бутилпарабуены не превышает 8 мин, а семикомпонентной смеси, содержащей наряду с парабуенами такие консерванты, как бензойную, салициловую и пара-гидроксибензойную кислоты – 10 мин. В исследуемых образцах лосьонов обнаружен метилпарабуен, его содержание составляет 0,55 мкг/мл и 9,8 мкг/мл.

В связи с тем, что применение комбинаций парабуенов с бензойной кислотой и/или сорбиновой кислотой подавляет бактериальную флору, рост плесени и различных грибов [3], разработан ряд хроматографических методик с использованием ТСХ, ВЭЖХ или ГЖХ для анализа смесей, содержащих смеси этих консервантов [26]. Большинство хроматографических методов достаточно чувствительны для определения этой группы консервантов, как добавляемых в пищевые продукты и напитки в процессе производства, так и попадающих в пищу непреднамеренно.

Благодаря наличию в молекулах парабуенов фенольной группы они образуют окрашенные соединения с различными веществами [3], однако эти реакции неспецифичны. Эфиры пара-гидроксибензойной кислоты довольно интенсивно поглощают в УФ-

области с $\lambda_{\text{max}}=254$ нм. Описан ряд цветных реакций на эти соединения. С гидроксипарабеном и хлоридом железа (III) они образуют окрашенные соли гидроксипарабеновых кислот, а с 4-аминофеназоном и гексацаноферратом калия – соединения, интенсивно поглощающее при 490–495 нм [3].

В зарубежном фармакопейном анализе для определения парабуенов применяют потенциометрическое титрование избытка щелочи, используемой для гидролиза метил-пара-гидроксибензойной кислоты до пара-гидроксибензойной кислоты [15], либо способность пара-гидроксибензойной кислоты, которая образуется в результате щелочного гидролиза метил-парагидроксибензойной кислоты, бромироваться. Избыток брома определяется йодометрическим титрованием [15]. Однако, последняя методика характеризуется систематической ошибкой за счет адсорбции йода, используемого в качестве титранта, с образующимися после бромирования конгломератами [15].

Выводы

Анализ литературных данных показывает, что при определении парабуенов наиболее эффективными являются методы газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии. А также метод капиллярного электрофореза. Однако широкое распространение этих методов затруднено из-за дорогостоящего аппаратного оформления. Для полуколичественного определения парабуенов используется простой и достаточно быстрый метод тонкослойной хроматографии, однако имеющий недостаток – токсичность органических растворителей, входящих в состав подвижных фаз. Альтернативу органическим растворителям составляют подвижные фазы на основе мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ, применяемые в мицеллярной тонкослойной хроматографии. Эти элюенты не только нетоксичны, но и позволяют значительно сократить время разделения по сравнению с использованием элюентов на основе органических растворителей. Методы спектрофотометрии и потенциометрии мало эффективны из за низкой чувствительности и селективности определения и в настоящее время мало применимы.

Список литературы:

- Polat, S. Preservatives in cosmetics. Regulatory aspects and analytical methods / S. Polat, F. Gosetti, M.C. Gennaro // *Anal. of Cosmetic products*. – Copyright: Elsevier. – 2007. – P. 211–241. doi:10.1016/B978-044452260-3/50034-6
- Беликов, О.Е. Консерванты в косметике и средствах гигиены / О.Е. Беликов, Е.В. Пучкова – М.: Школа косметических химиков. – 2003. – 250 с.
- Костюковский, Я.Л. Методы определения химических консервантов и антиоксидантов в пищевых продуктах / Я.Л. Костюковский, Д.Б. Меламед // *Журн. аналит. хим.* – 1989. – Т. 44. – С. 5–44.
- Belgaied, J.E. Determination of cisapride, its oxidation product, propyl and butyl parabens in pharmaceutical dosage form by reversed-phase liquid chromatography / J.E. Belgaied, H. Trabelsi // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2003. – Vol. 33(5) – P. 991–998
- Satinsky, D. Reversed-phase porous silica rods, an alternative approach to high-p performance liquid chromatographic separation using the sequential injection chromatography technique / D. Satinsky, J. Huclova, P. Solich, R. Karlíček // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – Vol. 1015 (1–2). – P. 239–244.
- Noguera-Orti, J.F. Determination of Parabens in Cosmetics without Previous Extraction by Micellar Liquid Chromatography / J.F. Noguera-Orti, R.M. Villanueva-Camanas, G. Romis-Ramos // *J. Chromatogr. Sci.* – 1999. – Vol. 37(3) – P. 83–87.
- Milojevic, Z. High-performance liquid chromatographic method for the assay of dexamethasone and xylometazoline in nasal drops containing methyl p-hydroxybenzoate / Z. Milojevic, D. Aghaba, S. Eric and etc. // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – Vol. 949(1–2) – P. 79–82.
- Giovannandrea, R. Di. Determination of ethyl-p-hydroxybenzoate in sow pancreatic juice by reversed-phase high-performance liquid chromatography / R. Di. Giovannandrea, Diana L., Friori M. and etc. // *J. Chromatogr. B.* – 2001. – Vol. 751(1) – P. 365–369.
- Zgorzka, G. Application of conventional UV, photodiode array (PDA) and fluorescence (FL) detection to analysis of phenolic acids in plant material and pharmaceutical preparations / G. Zgorzka, S. Kawka // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2001. – Vol. 24. – P. 1065–1072.
- Soni, M.G. Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature / M.G. Soni, S.L. Taylor, N.A. Greenberg, G.A. Burdock // *Food Chem. Toxicol.* – 2002. – Vol. 40 (10). – P. 1335–1373.
- Borremans, M. Validation of HPLC analysis of 2-phenoxyethanol, 1-phenoxypropan-2-ol, methyl, ethyl, propyl, butyl and benzyl 4-hydroxybenzoate (parabens) in cosmetic products, with emphasis on decision limit and detection capability / M. Borremans, P. Roos, J. V. Loco, L. Goeyens // *Chromatographia*. – Vol. 59 (1) – 2004. – P. 47–53.
- Huang, H.Y. Comparing micellar electrokinetic chromatography and microemulsion electrokinetic chromatography for the analysis of preservatives in pharmaceutical and cosmetic products / H.Y. Huang, Y.C. Lai, C.W. Chiu, J.M. Yeh // *J. of Chromatogr. A.* – 2003. – Vol. 993 (1–2). – P. 153–164.
- Логинава, Л.П. Контроль содержания п-гидроксибензойной кислоты и парабуенов в косметических средствах методом мицеллярной тонкослойной хроматографии / Л.П. Логинава, Д.В. Евдокименко, А.Ю. Куликов, А.Н. Лавренченко // *Вісник Харків. нац. ун-ту.* – 2006. – № 731, вип. 14(37). – С. 127–134.
- Prevot, A.B. Determination of micelle/water partition coefficients of cosmetic preservatives - optimisation of the capillary electrophoretic method / A.B. Prevot, E. Pramauro, M. Gallarate, M.E. and etc. // *Anal. Chim. Acta.* – 2000. – Vol. 412(1–2). – P. 141–148.
- Сумцов, М.А. О выборе методики количественного определения метилпарагидроксибензоата с использованием процедуры валидации / М.А. Сумцов, М.А. Титова, Н.П. Садчикова // *Вестник ВГУ. Сер. Химия.* – 2005. – № 1. – С. 236–239.
- Marengo, E. Optimization by experimental design and artificial neural networks of the ion-interaction reversed-phase liquid chromatographic separation of twenty cosmetic preservative / E. Marengo, V. Gianotti, S. Angioi, M.C. Gennaro // *J. of Chromatogr. A.* – 2004. – Vol. 1029 (1–2). – P. 57–65.
- Малицька, Ю.Ю. Капілярна та дисперсійна мікроекстракція парабуенів / Ю.Ю. Малицька, В.М. Левчик, М.Ф. Зуй, В.М. Зайцев // *Методи та об'єкти хим. анализа.* – 2014. – Т.9, № 3. – P. 109–117.

- Титова, А.В. Разделение производных парагидроксибензойной кислоты методом тонкослойной хроматографии / А.В. Титова, М.А. Сумцов, Н.П. Садчикова // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация.* – 2005. – № 1. – С. 240–243.
- Usal, U.D. Determination of parabens in pharmaceutical and cosmetic products by capillary electrophoresis / U.D. Usal, T. Guray // *J. of Analyt. Chem.* – 2008. – Vol. 63, №10. – P. 982–986.
- Куракина, В.С. Определение парабуенов в косметической продукции методом капиллярного зонного электрофореза / В.С. Куракина, О.М. Медведева, С.Г. Дмитренко, О.А. Шпигун // *Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия.* – 2004. – Т. 45, № 2. – С. 124–130.
- Wang, S.P. Determination of parabens in cosmetic products by supercritical fluid extraction and capillary zone electrophoresis / S.P. Wang, C.L. Chang // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – Vol. 377 (1). – P. 85–93.
- Mahuzier, P.E. Selective and quantitative analysis of 4-hydroxybenzoate preservatives by microemulsion electrokinetic chromatography / P.E. Mahuzier, K.D. Altria, B.J. Clark // *J. of Chromatography A.* – 2001. – Vol. 924 (1–2). – P. 465–470.
- Driouch, R. Separation and determination of haloperidol, parabens and some of their degradation products by micellar electrokinetic chromatography / R. Driouch, T. Takayanagi, M. Oshima, S. Motomizu // *J. of Chromatography A.* – 2000. – Vol. 903 (1–2). – P. 271–278.
- Huang, H.Y. Comparing micellar electrokinetic chromatography and microemulsion electrokinetic chromatography for the analysis of preservatives in pharmaceutical and cosmetic products / H.Y. Huang, Y.C. Lai, Ch.W. Chiu, J.M. Yeh // *J. of Chromatography A.* – 2003. – Vol. 993 (1–2). – P. 153–164.
- Baalbaki, B. Validation of a micellar electrokinetic capillary chromatography method for the determination of imidurea, methyl and propylparabens in a pharmaceutical ointment / B. Baalbaki, M.D. Blanchin, H. Fabre // *Anal. Chim. Acta.* – 2002. – Vol. 463 (1). – P. 15–20.
- Saad, B. and etc. Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high-performance liquid chromatography // *J. of Chromatography A.* – 2005. – Vol. 1073 (1–2). – P. 393–397.

PARABENS: PROPERTIES, APPLICATION, METHODS FOR DETERMINATION

O. Liventsova, Candidate of Chemical Sciences, associate professor, E-mail: liventsova_helen@mail.ru
Food Chemistry Department, Odessa National Academy of Food Technologies
Kanatna, 112 Str., Odessa City, Ukraine, 65039

Summary. Modern food industry, cosmetic, and pharmaceutical manufacturing are based on extensive use of preservatives and antimicrobial substances. Methyl- (E-218), propyl- (E-216), ethyl- (E-214), butyl- and benzyl-parahydroxybenzoate, having trade name parabens are used as preservatives. Paraben efficiency as preservatives is conditioned by their antibacterial and fungicidal properties. Based on the preservative effect these ethers considerably surpass free para-hydroxybenzoic acid and its salts. Unlike benzoic and sorbic acids parabens preserve their activity not only in acid, but also in neutral mediums. To control paraben content in consumer products the following methods are used: high-performance liquid chromatography (HPLC) with spectrophotometric or fluorimetric determination, gas-liquid chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, electrokinetic capillary chromatography, microemulsion electrokinetic chromatography, micellar liquid chromatography, capillary electrophoresis combined with mass spectrometry, and also spectrophotometric method and potentiometric acid-base titration.

Literature data analysis shows that most effective methods for paraben determination are gas and high-performance liquid chromatography as well as capillary electrophoresis method. However, the wide spread acceptance of these methods is complicated by expensive equipment.

Keywords: parabens, preservatives, determination methods, high performance liquid chromatography.

References:

- Polat S, Gosetti F, Gennaro MC. Preservatives in cosmetics. Regulatory aspects and analytical methods. *Anal. of Cosmetic products*. Copyright: Elsevier. 2007; 211-241. doi:10.1016/B978-044452260-3/50034-6
- Belikov OE, Puchkova EV. Konservanty v kosmetike i sredstvakh gigeniye. M.: Shkola kosmeticheskikh himikov; 2003; 250.
- Kostyukovskiy YaL, Melamed DB. Metody opredeleniya himicheskikh konservantov i antioksidantov v pischevyykh produktah. Zhurn. analit. him. 1989; 44: 5-44.
- Belgaied JE, Trabelsi H. Determination of cisapride, its oxidation product, propyl and butyl parabens in pharmaceutical dosage form by reversed-phase liquid chromatography. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2003; 33(5): 991-998.
- Satinsky D, Huclova J, Solich P, Karlíček R. Reversed-phase porous silica rods, an alternative approach to high-p erformance liquid chromatographic separation using the sequential injection chromatography technique. *J. Chromatogr. A.* 2003; 1015 (1–2): 239-244.
- Noguera-Orti JF, Villanueva-Camanas RM, Romis-Ramos G. Determination of Parabens in Cosmetics without Previous Extraction by Micellar Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* 1999; 37(3): 83-87.
- Milojevic Z, Aghaba D, Eric S, et al. High-performance liquid chromatographic method for the assay of dexamethasone and xylometazoline in nasal drops containing methyl p-hydroxybenzoate. *J. Chromatogr. A.* 2002; 949 (1-2): 79-82.
- Giovannandrea RDi, Diana L, Friori M and etc. Determination of ethyl-p-hydroxybenzoate in sow pancreatic juice by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. B.* 2001; 751(1): 365-369.
- Zgorzka G, Kawka S. Application of conventional UV, photodiode array (PDA) and fluorescence (FL) detection to analysis of phenolic acids in plant material and pharmaceutical preparations. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2001; 24: 1065-1072.
- Soni MG, Taylor SL, Greenberg NA, Burdock GA. Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature. *Food Chem. Toxicol.* 2002; 40 (10): 1335-1373.
- Borremans M, Roos P, Loco JV, Goeyens L. Validation of HPLC analysis of 2-phenoxyethanol, 1-phenoxypropan-2-ol, methyl, ethyl, propyl, butyl and benzyl 4-hydroxybenzoate (parabens) in cosmetic products, with emphasis on decision limit and detection capability. *Chromatographia*. 2004; 59 (1): 47-53.

12. Huang HY, Lai YC, Chiu CW, Yeh JM. Comparing micellar electrokinetic chromatography and microemulsion electrokinetic chromatography for the analysis of preservatives in pharmaceutical and cosmetic products. *J. of Chromatogr. A.* 2003; 993 (1-2): 153-164.
13. Loginova LP, Evdokimenko DV, Kulikov AY, Lavrenchenko AN. Kontrol soderzhaniya n-gidroksibenzoynoy kisloty i parabenov v kosmeticheskikh sredstvakh metodom mitsellyarnoy tonkosloynoy hromatografii. *Visnik Harkiv. nats. un-tu.* 2006. 731(14): 127-134.
14. Prevot AB, Pramauro E, Gallarate M and etc. Determination of micelle/water partition coefficients of cosmetic preservatives - optimisation of the capillary electrophoretic method. *Anal. Chim. Acta.* 2000; 412(1-2): 141-148.
15. Sumtsov MA, Titova AV, Sadchikova NP. O vyibore metodiki kolichestvennogo opredeleniya metilparagidroksibenzoata s ispolzovaniem protsedury validatsii. *Vestnik VGU. Ser. Himiya.* 2005; 1: 236 - 239.
16. Marengo E, Gianotti V, Angioi S, Gennaro MC. Optimization by experimental design and artificial neural networks of the ion-interaction reversed-phase liquid chromatographic separation of twenty cosmetic preservative. *J. of Chromatogr. A.* 2004; 1029 (1-2): 57-65.
17. Malits'ka YuYu, Levchik VM, Zuy MF, Zaytsev VM. Kapilyarna ta dispersiyna mikroekstraktsiya parabeniv. *Metody i ob'ekty him. analiza.* 2014; 9(3): 109-117.
18. Titova AV, Sumtsov MA, Sadchikova NP. Razdelenie proizvodnykh paragidroksibenzoynoy kisloty metodom tonkosloynoy hromatografii. *Vestnik VGU. Seriya: Himiya, Biologiya, Farmatsiya.* 2005; 1: 240-243.
19. Usal UD, Guray T. Determination of parabens in pharmaceutical and cosmetic products by capillary electrophoresis. *J. of Analyt. Chem.* 2008; 63 (10): 982-986.
20. Kurakina VS, Medvedeva OM, Dmitrenko SG, Shpigun OA. Opredelenie parabenov v kosmeticheskoy produktsii metodom kapilyarnogo zonnogo elektrofozeza. *Vestn. Mosk. un-ta. Ser.2. Himiya.* 2004; 45 (2): 124-130.
21. Wang SP, Chang CL. Determination of parabens in cosmetic products by supercritical fluid extraction and capillary zone electrophoresis. *Anal. Chim. Acta.* 1998; 377 (1): 85-93.
22. Mahuzier PE, Altria KD, Clark BJ. Selective and quantitative analysis of 4-hydroxybenzoate preservatives by microemulsion electrokinetic chromatography. *J. of Chromatography A.* 2001; 924 (1-2): 465-470.
23. Driouch R., Takavanagi T, Oshima M, Motomizu S. Separation and determination of haloperidol, parabens and some of their degradation products by micellar electrokinetic chromatography. *J. of Chromatography A.* 2000; 903 (1-2): 271-278.
24. Huang HY, Lai YC, Chiu ChW, Yeh JM. Comparing micellar electrokinetic chromatography and microemulsion electrokinetic chromatography for the analysis of preservatives in pharmaceutical and cosmetic products. *J. of Chromatography A.* 2003; 993 (1-2): 153-164.
25. Baabaki B, Blanchin MD, Fabre H. Validation of a micellar electrokinetic capillary chromatography method for the determination of imidurea, methyl and propylparabens in a pharmaceutical ointment. *Anal. Chim. Acta.* 2002; 463 (1): 15-20.
26. Saad B, Bari M F, Saleh MI. Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high-performance liquid chromatography. *J. of Chromatography A.* 2005; 1073 (1-2): 393-397.

Отримано в редакцію 15.07. 2015
Прийнято до друку 04.11.2015

УДК 664.71-11:664.641.12.016.8

ХЛІБОПЕКАРСЬКІ ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ПОТОКІВ МУКИ ПРІ СОРТОВОМУ ПОМЕЛІ ПШЕНИЦІ

Д.О. Жигунов, доктор технічних наук, доцент, завідувачий кафедрою технології переробки зерна
E-mail: tpz_onapi@mail.ru
Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна 112, м. Одеса, Україна, 65039

Анотація. У статті наведено результати дослідження хлібопекарських показників якості різних потоків муки: вмісту білка, кількості та якості клейковини, показника седиментації. Показано особливості їхнього формування в залежності від системи та етапу технологічного процесу сортового помелу. Встановлено, що при переробці зерна на шліфувальних та розмелювальних системах першої якості міститься на 2 – 3 % менше білка, на 2 – 4 % більше клейковини міцнішою на 15 – 20 од індексу деформації клейковини (ІДК), у порівнянні з зерном слабкої пшениці. Потоки муки з III та IV драчних систем внаслідок високого вмісту білка та клейковини мають потенційно високі хлібопекарські властивості, які можуть бути реалізовані при переробці зерна середньої та сильної пшениці. Вперше показано можливість застосування методів седиментації «SDS30» і «SDS30к» для оцінки хлібопекарських властивостей потоків борошна.

Ключові слова: мука, сортовий помел, хлібопекарські властивості, білок, клейковина, седиментація.

ХЛЕБОПЕКАРНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ПОТОКОВ МУКИ ПРИ СОРТОВОМ ПОМОЛЕ ПШЕНИЦЫ

Д.А. Жигунов, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии переработки зерна
E-mail: tpz_onapi@mail.ru
Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина, 65039

Аннотация. В статье представлены результаты исследований показателей качества различных потоков муки: содержания белка, количества и качества клейковины, показателя седиментации. Показаны особенности их формирования в зависимости от системы и этапа технологического процесса сортового помола. Установлено, что при переработке зерна на шлифовальных и размольных системах первого качества содержится на 2 – 3 % меньше белка, на 2 – 4 % больше клейковины более крепкой на 15 – 20 ед индекса деформации клейковины (ИДК), по сравнению с зерном слабой пшеницы. Потоки муки с III и IV дражных систем вследствие высокого содержания белка и клейковины имеют потенциально высокие хлебопекарные свойства, которые могут быть реализованы при переработке зерна средней и сильной пшеницы. Впервые показана возможность применения методов седиментации «SDS30» и «SDS30к» для оценки хлебопекарных свойств потоков муки.

Ключевые слова: мука, сортовой помол, хлебопекарные свойства, белок, клейковина, седиментация.

Copyright © 2015 by author and the journal "Food Science and Technology".
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>



DOI:

Введение

В рационе питания населения в современных условиях основная роль принадлежит продуктам, производимым из зерна: хлебу, хлебобулочным, макаронным и кондитерским изделиям, мюслим, зерновым завтракам, различным композиционным продуктам на основе зерновых культур. Одной из основных задач отечественной мукомольно-крупяной промышленности является насыщение рынка зернопродуктов новыми высококачественными и безопасными продуктами, что требует улучшения качества и расширения ассортимента готовой продукции.

Мукомольная отрасль относится к социально значимым отраслям агропромышленного комплекса, от ее состояния зависит работоспособность и здоровье населения. Современная технология сортовых помолов представляет собой сложную иерархическую структуру, состоящую из различных этапов по подго-

товке зерна, его размолу и формированию готовой продукции.

Пшеничная мука является основным рецептурным компонентом хлебобулочных макаронных, мучных кондитерских и кулинарных изделий и значительно влияет на их качество. В последнее время возникла необходимость использования при производстве различных видов хлебобулочных, кондитерских и кулинарных изделий пшеничной муки с конкретными показателями, которые позволяют получать готовые изделия хорошего качества.

Анализ технологии переработки зерна в муку позволяет сформулировать три направления осуществления поставленной задачи. Первое направление – агротехнологическое, путём селекции и культивирования сортов пшеницы с требуемыми свойствами; второе – технологическое, с помощью регулирования качества зерна формированием помольных партий, проведения специальных помолов, направленным формированием готовой продукции из отдельных