

УДК 543.426:[664.3+665.584.26

С.В. Бельтюкова, д-р хим. наук, проф.,  
 А.А. Бычкова, магистр,  
 Одес. нац. акад. пищевых технологий

## СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОПИЛГАЛЛАТА В ПИЩЕВЫХ И КОСМЕТИЧЕСКИХ МАСЛАХ

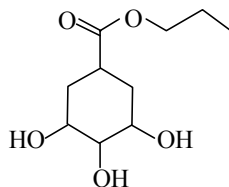
*С.В. Бельтюкова, Г.О. Бычкова.* Сорбційно-люмінесцентне визначення пропілгаллату в харчових і косметичних оліях. Розроблено методику визначення пропілгаллату в харчових і косметичних оліях, яка заснована на використанні власної люмінесценції іонів тербію (III), посиленої в результаті комплексоутворення з пропілгаллатом на твердій фазі. Межа виявлення пропілгаллату на Sephadex G-150 становить 0,02 мкг/мл.

*С.В. Бельтюкова, А.А. Бычкова.* Сорбционно-люминесцентное определение пропилгаллата в пищевых и косметических маслах. Разработана методика определения пропилгаллата в пищевых и косметических маслах, которая основана на использовании собственной люминесценции ионов тербия (III), усиленной в результате комплексообразования с пропилгаллатом на твердой фазе. Предел обнаружения пропилгаллата на Sephadex G-150 составляет 0,02 мкг/мл.

*S.V. Beltyukova, A.A. Bychkova.* Sorption-luminescent determination of propylgallate in edible and cosmetics oils. A method for determination of propylgallate in edible and cosmetic oils is developed. The method is based on using the intrinsic luminescence of Terbium (III) ions enhanced by the complex formation of propylgallate on the solid phase. The limit of detecting at propylgallate Sephadex G-150 is 0,02 µg/ml.

Консерванты находят широкое применение в производстве пищевых продуктов, защищая их от неприятного запаха и вкуса, [плесневения](#), образования [токсिन](#)ов микробного происхождения, обеспечивая гибель или торможение развития в продукте вредных [микроорганизмов](#). В качестве консервантов применяют сорбиновую, бензойную и дегидрацетовую кислоты, а также эфиры галловой кислоты [1].

Пропилгаллат — (3, 4, 5-триоксибензойная кислота) пропиловый эфир галловой кислоты



Эфиры галловой кислоты (пропил-, октил-, додецил-) являются активными антиоксидантами и применяются для предохранения от окисления жиров и жиросодержащих продуктов, блокируя цепную реакцию автоокисления ряда веществ [2].

Среди существующих аналитических методов определения структурно родственных гидроксibenзойных фенолокислот находят применение методы высокоэффективной жидкостной и ионной хроматографии [3], которые позволяют на основе базы данных по индексам удерживания и спектральным соотношениям при разных длинах волн проводить анализ коньячных изделий на содержание сложных смесей фенольных и полифенольных соединений в условиях градиентного режима элюирования. Спектрофотометрические методы известны [4]. Предложено кинетическое определение пропилгаллата с использованием сенсibilизированной люминесценции тербия (III) [5]. Методика определения основана на регистрации интенсивности люминесценции в результате кинетической реакции, протекающей между пропилгаллатом и ионами тербия (III). Однако эта методика требует применения проточно-инжекционного режима смешивания реакционной смеси и обработки результатов с

помощью компьютера по специальной программе линейной регрессии. Все это значительно усложняет выполнение анализа.

Практически все известные методы отличаются сложной пробоподготовкой, длительны во времени, дорогостоящи и не всегда имеют низкие пределы обнаружения.

Поэтому возникла необходимость в разработке простой, надежной и чувствительной методики определения пропилгаллата с использованием сенсibilизированной люминесценции ионов тербия (III) в фазе сорбента.

**Аппаратура и материалы.** Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрометра СДЛ-1, люминесценцию возбуждали светом ртутно-кварцевой лампы ДРШ-250 со светофильтром УФС-2, выделяющим излучение с  $\lambda_{\text{макс}}=365$  нм. Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра UV-VIS Specord M40, pH растворов измеряли с помощью иономера универсального ЭВ-74.

Раствор пропилгаллата ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л) готовили по точной навеске препарата в дистиллированной воде. Раствор хлорида тербия (III) ( $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л) готовили растворением соответствующего оксида в концентрированной соляной кислоте в присутствии оксида водорода. Раствор выпаривали до влажных солей и разбавляли дистиллированной водой. Использовали ацетатный буферный раствор с pH=4,5. Стандартный раствор  $\beta$ -циклодекстрина ( $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л) готовили растворением точной навески препарата в дистиллированной воде.

**Экспериментальная часть.** Ионы тербия (III) при облучении Уф-светом ртутной лампы с

$\lambda_{\text{макс}}=365$  нм проявляют люминесцентные свойства ( $\lambda_{\text{изл}}=545$  нм). Но интенсивность люминесценции невелика, так как молярные коэффициенты полос поглощения водных растворов ионов тербия (III) очень малы. При комплексообразовании с пропилгаллатом интенсивность люминесценции  $J_{\text{люм}}$  ионов тербия (III) возрастает за счет внутримолекулярной передачи энергии возбуждения от органической части молекулы на ион тербия (III). Спектр поглощения водного раствора пропилгаллата характеризуется полосой в УФ-области спектра с  $\lambda_{\text{макс}}=270$  нм с молярным коэффициентом поглощения  $\epsilon=8 \cdot 10^5$  л/см<sup>2</sup>·моль, что свидетельствует об

интенсивном поглощении этим лигандом УФ-излучения. При комплексообразовании с ионами Tb (III) полоса поглощения пропилгаллата сдвигается ( $\lambda_{\text{макс}}=320$  нм). Сдвиг максимума составляет 50 нм (рис. 1). Батохромное смещение максимума спектра поглощения пропилгаллата может служить подтверждением комплексообразования с Tb (III).

Интенсивность люминесценции комплекса значительно усиливается на сорбентах. Экспериментально были выбраны сорбенты, на которых интенсивность люминесценции пропилгаллата наибольшая. Исследована интенсивность люминесценции комплекса на разных сорбентах (табл. 1): на силикагелях 100/160, 100/400, фосфате алюминия и на Sephadex G-50, G-75, G-150, а также на пенополиуретане, цеолитах (CaA, NaA). На цеолитах (CaA, NaA) свечение комплекса отсутствует. Как видно, максимальная интенсивность люминесценции комплекса наблюдается на Sephadex G-75, Sephadex G-150, иммобилизованных ионами тербия (III). Для дальнейшего анализа был выбран сорбент Sephadex G-150.

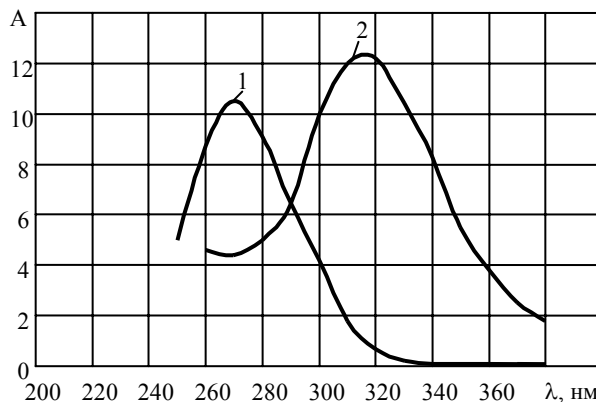


Рис. 1. Спектры поглощения пропилгаллата (1) и комплекса пропилгаллата с тербием (III) (2)

Таблица 1

Интенсивность люминесценции комплекса на различных сорбентах, модифицированных ионами тербия (III)

Сорбент	Фосфат	Силикагель	Силикагель	Sephadex	Sephadex	Sephadex

	алюминия	100/160	100/400	G-50	G-75	G-150
$J_{\text{люм}}$ , отн. ед.	11	3	4	20	55	100

Иммобилизацию проводили путем обработки соответствующей навески сорбента водным раствором хлорида тербия (III) ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) до гелеобразного состояния. Время сорбции пропилгаллата составляет 10...15 мин.

Спектр люминесценции комплекса на сорбенте Sephadex G-150 имеет тот же максимум люминесценции, что и ион тербия (III) ( $\lambda_{\text{изл}}=545\text{нм}$ ).

Интенсивность люминесценции комплекса на сорбенте зависит от pH раствора, из которого проводится сорбция (рис. 2). Наибольшая  $J_{\text{люм}}$  наблюдается при pH=4,5, для создания которого использовали ацетатный буферный раствор.

Изучение зависимости интенсивности люминесценции пропилгаллата от количества тербия (III) на Sephadex G-150 показало, что интенсивность люминесценции возрастает с увеличением концентрации тербия (III). Так, при увеличении концентрации тербия (III) до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л интенсивность люминесценции усиливается в 4 раза (рис. 3). Интенсивность люминесценции сорбата зависит от температуры (рис. 4, а) и времени высушивания сорбента (рис. 4, б). Как видно, максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при высушивании сорбата при 100 °С в течение 90 мин.

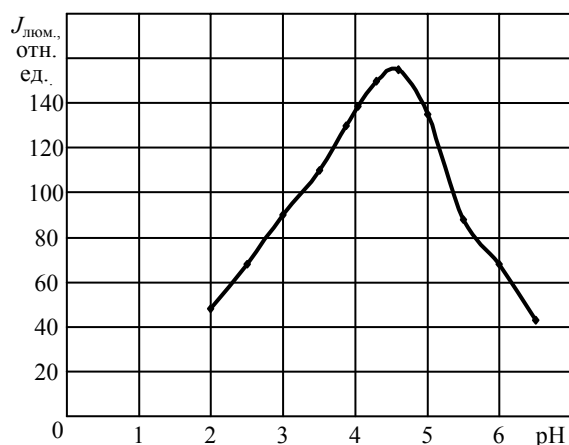


Рис. 2. Зависимость  $J_{\text{люм}}$  сорбата комплекса от pH раствора

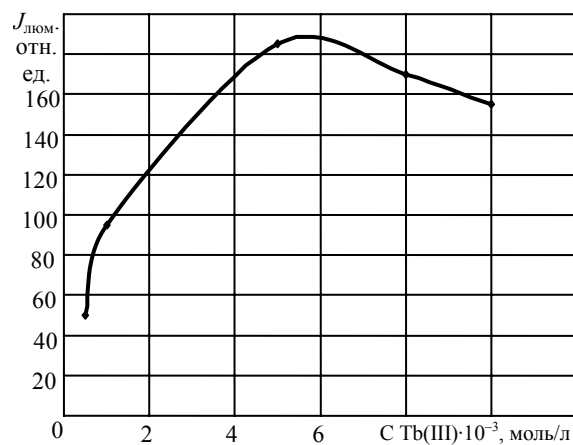


Рис. 3. Зависимость  $J_{\text{люм}}$  сорбата от концентрации тербия (III)

Линейная область зависимости интенсивности люминесценции комплекса от концентрации пропилгаллата наблюдается в диапазоне концентраций пропилгаллата 0,08...3,0 мкг/мл.

Известно, что внутримолекулярный перенос энергии с триплетного уровня молекулы лиганда на излучательные уровни иона лантанида становится более эффективным в присутствии второго лиганда [6]. Роль его заключается в замещении молекул воды в первой координационной сфере иона лантанида, что исключает тушение люминесценции осциллирующими связями ОН-групп молекул воды. В качестве такого лиганда использован  $\beta$ -циклодекстрин, в присутствии которого  $J_{\text{люм}}$  комплекса возрастает в два раза (рис. 5).

**Методика определения.** Предварительно в масла вводят определенные количества стандартного раствора пропилгаллата (5 и 25 мкг/мл). Навеску 2г масла растворяют в 25 мл гексана, пропилгаллат экстрагируют 10 мл 1%-го ацетата аммония.

Навеску 80мг Sephadex G-150 помещают в пробирку, обрабатывают 1мл водного раствора хлорида тербия (III) ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л), перемешивают на протяжении 5 мин до гелеобразного состояния. Потом добавляют 0,5мл амонийно-ацетатного экстракта масла и 0,3мл раствора  $\beta$ -

циклодекстрина ( $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л), 0,2 мл ацетатного буферного раствора с  $\text{pH}=4,5$  и перемешивают на протяжении 15 мин. Осадок отфильтровывают и высушивают в течение 90 мин при  $100^\circ\text{C}$ .

Полученный осадок растирают в ступке до порошкообразного состояния и регистрируют интенсивность люминесценции сорбата комплекса при  $\lambda_{\text{изл}}=545$  нм. При тест-определении интенсивность люминесценции сорбатов сравнивают с интенсивностью люминесценции стандартных образцов, которые содержат разные количества пропилгаллата 1...30 мкг/мл и подготовленных описанным способом. На основании сравнительной оценки делают вывод о содержании пропилгаллата в образце.

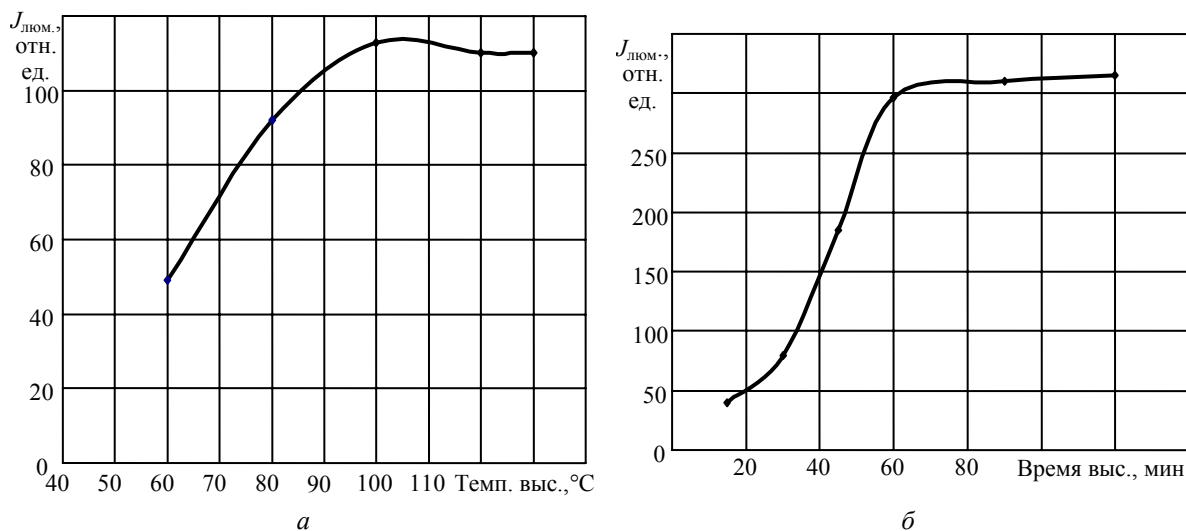


Рис. 4. Интенсивность люминесценции сорбата при различной температуре (а) и длительности высушивания (б)

Методом ограниченного логарифмирования установлено соотношение компонентов в комплексе Тб-пропилгаллат- $\beta$ -циклодекстрин, которое составляет 1:1:1. Можно предположить, что также, как и в случае комплексов ланатанидов с фенантролином [7] и метациклином [8], молекула пропилгаллата находится в полости  $\beta$ -циклодекстрина, которая является гидрофобной и молекулы воды в нее не входят [8]. Вытеснение молекул воды из внутренней сферы комплекса способствует уменьшению безызлучательных потерь энергии возбуждения и соответственно увеличению интенсивности люминесценции.

На основании полученных результатов разработана методика твердофазного люминесцентного определения пропилгаллата в пищевых, косметических маслах. Проведено определение пропилгаллата на модельных системах. Для этого в анализируемые масла вводили определенные количества пропилгаллата.

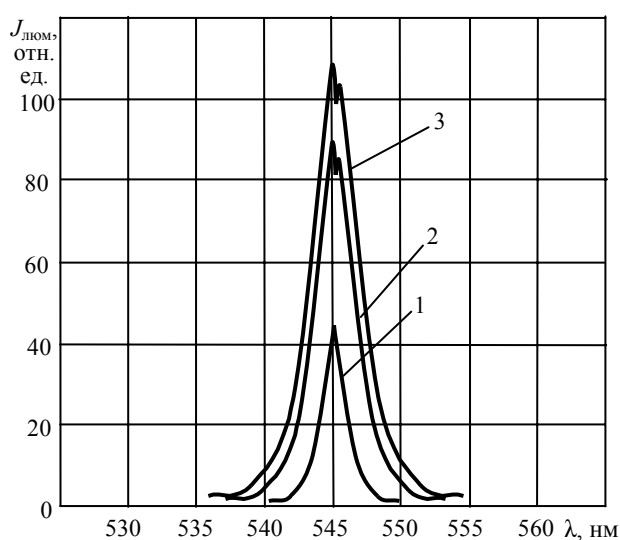


Рис. 5. Спектры люминесценции: 1 — комплекса пропилгаллата с тербием (III); 2 — комплекса с  $\beta$ -циклодекстрином ( $0,5 \cdot 10^{-3}$ ); 3 — с  $\beta$ -циклодекстрином ( $1 \cdot 10^{-3}$ )

Количественную оценку содержания пропилгаллата в маслах можно провести методом добавок либо методом градуировочного графика. Результаты определения пропилгаллата проверены методом “введено-найденно” и показана правильность разработанной методики (табл. 2).

Таблица 2

*Результаты определения пропилгаллата в образцах масла методом “введено-найденно”*

Образец масла	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	Sr, %
Какао	5	4,8±0,05	0,041
	25	24,7±0,02	0,039
Ланолиновое	5	4,9±0,03	0,051
	25	25,6±0,01	0,048
Пальмовое	5	5,3±0,01	0,039
	25	26,9±0,02	0,048
Пальмоядерное	5	4,9±0,04	0,058
	25	25,9±0,05	0,032
Оливковое	5	4,7±0,05	0,047
	25	24,8±0,03	0,030
Из косточек винограда	5	5,2±0,02	0,055
	25	24,3±0,06	0,048

Разработанная методика может быть использована для экспрессного тест-контроля пищевых и косметических масел на содержание консерванта – пропилгаллата.

### Литература

1. Донченко, Л.В. Безопасность пищевого сырья и продуктов питания / Л.В. Донченко. — М.: Пищепромиздат, 1999. — 351 с.
2. Жунгиету, Г.И. Хранение пищевых продуктов и кормов с применением консервантов / Г.И. Жунгиету. — Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1982. — 218 с.
3. Бельтюкова, С.В. Применение метода тонкослойной хроматографии для люминесцентного определения галловой кислоты в винах и зеленом чае / С.В. Бельтюкова, О.И. Теслюк, Е.О. Ливенцова // Вест. ОНУ. — Одесса, — 2003. — Т. 8, вып.8. — С. 220 — 225.
4. Будников, Г.К. Антиоксиданты как объекты биоаналитической химии / Г.К. Будников, Г.К. Зиятдинова // Журн. аналит. химии. — 2005. — Т. 60, № 7. — С. 678 — 691.
5. Panadero, S. Kinetic determination of Propyl Gallate in edible and cosmetic oils with sensitized Terbium (III) luminescence detection / S. Panadero, A. Gomez-Hens, D. Perez-Bendito // Analyst J. — 1995. — Vol. 120. — P. 125 — 128.
6. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов / Н.С. Полуэтов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова. — К.: Наук. думка, 1989. — 254 с.
7. Chongqiu, J. Fluorescence study of the interaction between a modified  $\beta$ -cyclodextrin and metacycline –  $\text{Eu}^{3+}$  and its analytical application / J. Chongqiu, Faju Hon // Pharmaceutical analysis. — 2004. — Vol. 37, — № 9. — P. 1885 — 1895.
8. Хоменко, В.С. Исследование аддуктообразования иона лютеция с  $\beta$ -циклодекстрином, диаза-18-краун-6 и 1,10-фенантролином в растворе / В.С. Хоменко // Координацион. химия. — 1992. — Т. 18, вып. 2. — С. 218 — 220.

Рецензент д-р хим. наук, проф. Физ.-хим. ин-та им. А.В. Богатського НАН Украины Ефрюшина Н.П.

Поступила в редакцию 16 сентября 2009 г.