DOI: 10.33273/2663-9726-2025-62-1-66-81
УДК: 678.012+614.37

А. Зульфігаров[1], О. Зульфігаров[2], Н. Курділь[3], Т. Костюченко[3], Т. Щуцька[3]
[1]Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», кафедра загальної та неорганічної хімії, м. Київ, Україна
[2]ТОВ «НВК «Екофарм», науково-дослідна лабораторія, м. Київ, Україна
[3]Державне підприємство «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров`я України», м. Київ, Україна

АРОМАТИЧНІ ДІАМІНИ: ВИДІЛЕННЯ, ВИЗНАЧЕННЯ В МІГРАЦІЙНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ, БІОМАТЕРІАЛАХ, ТЕКСТИЛЬНИХ ВИРОБАХ ТА КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБАХ

Резюме. *Виходячи з сучасних міжнародних вимог екологічної та харчової безпеки, питання визначення залишкового вмісту ароматичних діамінів у харчових продуктах, косметиці та інших полімерних і біоматеріалах є надзвичайно актуальним.*
Мета. *Огляд сучасних підходів до виділення та визначення первинних ароматичних діамінів у міграційних розчинах, як потенційного джерела забруднення споживчих товарів.*
Матеріали та методи. *Узагальнені публікації, присвячені виділенню і визначенню ароматичних діамінів в міграційних розчинах полімерних матеріалів, біоматеріалах та косметичних засобах. Розроблено методику визначення масової концентрації ароматичних діамінів у міграційних розчинах методом ВЕРХ (Waters, США) у обернено-фазовій версії з фотометричним детектуванням. Дослідження проведені на рідинному хроматографі Waters 600 з діодно-матричним фотометричним детектором Waters 996 (колонка Waters Nova Pak C18, 3,5 мкм (150х2,1 мм). Ідентифікацію ароматичних діамінів проводили за часом їх перебування (хв.) у колонці.*
Результати. *Отримали динаміку рівнів ароматичних діамінів в пакувальній плівці для майонезу відразу після її виготовлення та протягом 14 діб: на 3 добу зареєстрована максимальна кількість амінів, які мігрують у модельне середовище; через 14 діб ароматичних діамінів не виявлено (<2,0 мкг/л).*
Висновок. *Аналіз літературних джерел та результати власних досліджень підтверджують актуальність аналітичних досліджень ароматичних діамінів як високотоксичних сполук, що потребує удосконалення існуючих методів контролю пакувального матеріалу на вміст ароматичних діамінів та продуктів деструкції азобарвників.*
Ключові слова: полімерні матеріали, ароматичні діаміни.

A. Zulfigarov[1], O. Zulfigarov[2], N. Kurdil[3], T. Kostiuchenko[3], T. Schutska[3]

[1]National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Chair of General and Inorganic Chemistry, Kyiv, Ukraine
[2] "NVK "Ekofarm" LLC, scientific research laboratory, Kyiv, Ukraine
[3] "L.I. Medved's Research Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety, Ministry of Health, Ukraine (State Enterprise)", Kyiv, Ukraine

AROMATIC DIAMINES: ISOLATION, DETERMINATION IN MIGRATION SOLUTIONS OF POLYMERIC MATERIALS, BIOMATERIALS, TEXTILE PRODUCTS AND COSMETICS

Abstracts*. Based on modern international environmental and food safety requirements, the issue of determining the residual content of aromatic diamines in food products, cosmetics and other polymer and biomaterials is extremely relevant.*
Aim. *Review of modern approaches to isolation and determination of primary aromatic diamines in migration solutions as a potential source of contamination of consumer goods.*
Materials and Methods. *Generalized publications devoted to the isolation and determination of aromatic diamines in migration solutions of polymeric materials, biomaterials and cosmetics. A technique for determining the mass concentration of aromatic diamines in migration solutions by the HPLC method (Waters, USA) in the reversed-phase version with photometric detection*

has been developed. The research was carried out on a Waters 600 liquid chromatography with a Waters 996 diode-matrix photometric detector (Waters Nova Pak C18 column, 3.5 μm (150x2.1 mm). Identification of aromatic diamines was carried out by their residence time (min.) in the column.

Results. *We obtained the dynamics of the levels of aromatic diamines in the packaging film for packing mayonnaise immediately after its production and during 14 days: on the 3rd day, the maximum number of amines migrating into the model environment was registered; no aromatic diamines were detected after 14 days (<2.0 μg/l).*

Conclusion. *The analysis of literary sources and the results of our own research confirm the relevance of analytical studies of aromatic diamines as highly toxic compounds, which requires the improvement of existing methods of control of packaging material for the content of aromatic diamines and degradation products of azo dyes.*

Keywords: *polymeric materials, aromatic diamines.*

Вступ. Полімерні матеріали для пакування харчової продукції (чіпсів, печива, сухариків, соусів, майонезу, цукру та ін.) виробляють шляхом ламінування плівок за допомогою поліуретанових клеїв нового покоління, виготовлених на основі ізоціанатів. Безумовно, поширення та впровадження ламінованої плівкової упаковки для харчової продукції найбільш перспективний напрямок для максимальної безпеки продуктів, а також дотримання оптимальної ціни та мінімального негативного впливу на довкілля та здоров'я людини.

Слід зазначити, що в Україні нерідко, як не прикро, для ламінації плівок використовують дешеві клеї технічного призначення, що можуть бути вкрай небезпечними, в разі використання для виготовлення упаковки харчової продукції. Плівка може стати джерелом забруднення продукції токсичними речовинами внаслідок міграції з клею ароматичних діамінів – продуктів гідролізу ізоціанатів. Отже, грунтуючись на вимогах екологічної та харчової безпеки, визначення залишкового вмісту ароматичних діамінів у харчових продуктах, косметичних засобах та інших полімерних і біоматеріалах вкрай актуальне.

Федеральний інститут оцінки ризиків (Німеччина) 28 серпня 2014 р. надав короткий огляд ситуації, визначив два основні джерела первинних ароматичних амінів: пігменти та компоненти упаковки на основі поліуретану та пігменти друкарської фарби (Висновок №021/2014). Водночас слід зазначити, що сучасні технології дозволяють мінімізувати негативний вплив первинних ароматичних амінів. Так, відомий виробник поліуретанових клеїв німецька фірма Henkel, виробляла двокомпонентні поліуретанові клеї торгової марки Liofol. Вони виготовляються на основі розчинників та без них, характеризуються короткостроковим терміном полімеризації та низьким вмістом ізоціанатів (<1 %).

Питання контролю первинних ароматичних амінів широко обговорювалася протягом кількох десятиліть, але залишилося ще багато невирішеного. Це стосується визначення гранично допустимих рівнів первинних ароматичних амінів у продукції та вибір методик визначення масової концентрації ароматичних діамінів у модельних середовищах.

Мета. Огляд сучасних підходів до виділення і визначення первинних ароматичних діамінів в міграційних розчинах, як потенційного джерела забруднення харчової продукції, косметичних засобів, полімерних матеріалів і біоматеріалів.

Introduction. Recently, polymer materials intended for the packaging of food products popular among the population (chips, cookies, crackers, sauces, mayonnaise, sugar, etc.) are produced by laminating films with the help of polyurethane glues of the new generation, made on the basis of isocyanates. Undoubtedly, the distribution and widespread implementation of laminated film packaging for food products is the most promising direction for compliance with maximum product safety at the optimal price and minimal negative impact on the environment and human health.

However, it should be noted that cheap adhesives of technical purpose are often used in Ukraine for laminating films, which can be extremely dangerous if they are used for the manufacture of food packaging. Such packaging can be a source of contamination of products with toxic substances due to the migration of aromatic diamines from the glue – products of the hydrolysis of isocyanates. Therefore, based on the requirements of environmental and food safety, the question of determining the residual content of aromatic diamines in food products, cosmetics and other polymer and biomaterials is extremely relevant.

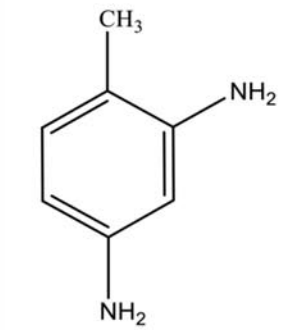
The Federal Institute for Risk Assessment (Germany) provided a brief overview of the situation on August 28, 2014 and identified two main sources of primary aromatic amines: polyurethane-based packaging pigments and components and printing ink pigments (Conclusion No. 021/2014). At the same time, it should be noted that modern technologies allow minimizing the negative impact of primary aromatic amines, for example, the German company Henkel is a well-known manufacturer of polyurethane adhesives, and its two-component polyurethane adhesives of the "Liofol" brand, made on the basis of solvents and without them, are characterized by a short polymerization time and a low content isocyanates (<1 %).

The control of primary aromatic amines has been widely discussed for several decades, but there are still many unsolved questions in this field. In particular, determining the maximum permissible levels of primary aromatic amines in products and the choice of methods for determining the mass concentration of aromatic diamines in model environments remain topical topics.

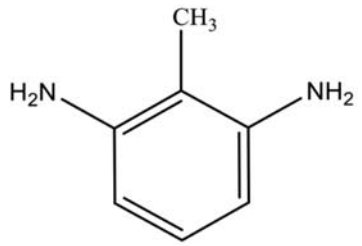
Aim. Review of modern approaches to the isolation and determination of primary aromatic diamines in migration solutions, as a potential source of contamination of food products, cosmetics, polymeric materials, and biomaterials.

Матеріали та методи. Здійснено аналіз джерел наукової інформації, присвячених питанням контролю ароматичних діамінів, що входять до складу ламінованої плівкової упаковки для харчової продукції:

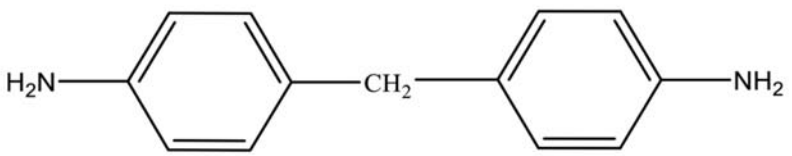
Materials and methods. An analysis of the sources of scientific information devoted to the control of aromatic diamines included in the laminated film packaging for food products was carried out:



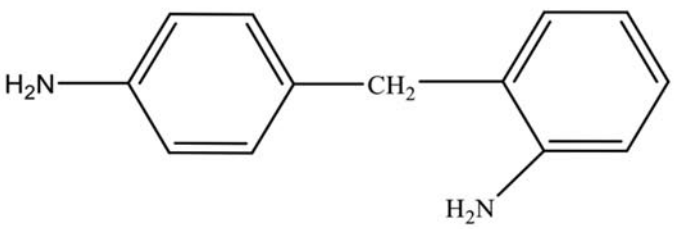
2,4-діамінотолуол (2,4 ТДА)/
2,4-diaminotoluene



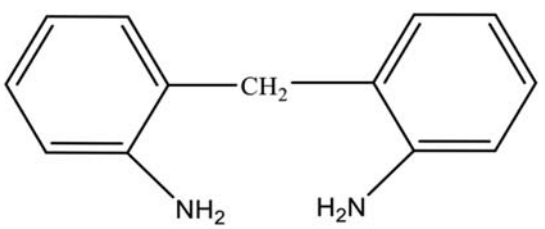
2,6-діамінотолуол (2,6 ТДА)/
2,6-diaminotoluene



4,4-діаміндифенілметан (4,4 МДА)/
4,4-diamidinediphenylmethane



2,4-діаміндифенілметан (2,4 МДА) /
2,4-diamidinediphenylmethane



2,2-діаміндифенілметан (2,2 МДА) /
2,4-diamidinediphenylmethane

У ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України» (м. Київ, Україна) проведено адаптування методики визначення ароматичних діамінів у міграційних розчинах з полімерних матеріалі, яку розроблено співробітниками фірми Henkel (Німечина) [1].

Сутність методу полягає в концентруванні діамінів методом твердофазної екстракції на патроні фірми "Varian" Bond Elut PRS (катіонообмінний сорбент) (USA), з подальшим елююванням буферною сумішшю розчинників, що складається з 70 % 0,1М водного розчину цитрату натрію та 30 % розчину метилового спирту.

Хроматографування концентрату здійснено на рідинному хроматографі Waters 600 діодоматричним детектором (PDA) Waters 996, колонка Nova Pak C_{18}, 3,5 мм (150*2,1мм) Waters (USA). Ідентифікацію ароматичних діамінів проводили за часом утримання (хв) їх у колонці, згідно з стандартним розчинам, сумарна відносна похибка 10 + d, % (P=0,95; n=2) у діапазоні вмісту ароматичних диамінів від 2 до 200 мкг/дм^3 становить: 2,4-ТДА – 1,4; 2,6-ТДА – 1,0; 4,4'-МДА – 3,1; 2,4'-МДА – 3,3; 2,2' – МДА – 3,6.

Вищезазначена методика визначення масової концентрації ароматичних діамінів стала основою досліджень ряду багатошарових плівок вітчизняного виробництва, які використовуються для пакування майонезу, чіпсів, сухариків. Такі плівки виготовляються ламінуванням різних полімерних матеріалів із використанням двокомпонентних поліуретанових клеїв виробництва німецьких фірм Henkel і Rohm and Haas. Необхідно зазначити, що методи визначення ароматичних діамінів у міграційних розчинах – це інтелектуальна власність фірм-виробників клеїв.

Співробітники фірми "Henkel" (Дюсельдорф, Німеччина) розробили фотометричний метод визначення суми ароматичних діамінів у міграційних розчинах (у перерахунку на анілін) [2]. Суть методу полягає в попередньому діазотуванні ароматичних амінів у міграційному розчині (3 % оцтова кислота) згідно з реакцією:

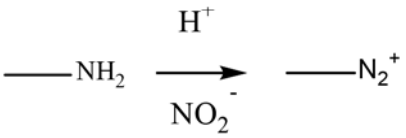
In SE " L.I. Medved's Research center of preventive toxicology, food and chemical safety of the Ministry of Health of Ukraine" (Kyiv, Ukraine) adapted the method for the determination of aromatic diamines in migration solutions from polymer materials, which was developed by the employees of Henkel (Germany) [1].

The essence of the method consists in the concentration of diamines by the method of solid-phase extraction on the cartridge of the company "Varian" Bond Elut PRS (cation exchange sorbent) (USA), followed by elution with a buffer mixture of solvents consisting of 70% of a 0.1M aqueous solution of sodium citrate and 30% of a solution of methyl alcohol

The concentrate was chromatographed on a Waters 600 liquid chromatograph with a Waters 996 diode matrix detector (PDA), Nova Pak C_{18} column, 3.5 mm (150*2.1 mm), Waters (USA). Aromatic diamines were identified by their retention time (min) in the column, according to standard solutions, which with a total relative error of 10 + d, % (P=0.95; n=2) in the range of aromatic diamine content from 2 to 200 μg/ dm^3 is: 2,4-TDA – 1,4; 2,6-TDA – 1.0; 4,4'-MDA – 3.1; 2,4'-MDA – 3,3; 2.2' – MDA – 3.6.

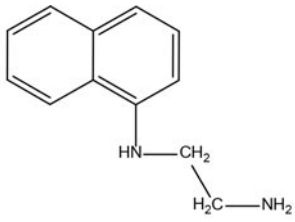
The above-mentioned method of determining the mass concentration of aromatic diamines formed the basis of research on a number of multilayer films of domestic production, which are used for packaging mayonnaise, chips, crackers. Such films are made by lamination of various polymer materials using two-component polyurethane adhesives produced by the German companies Henkel and Rohm and Haas. It should be noted that the methods for determining aromatic diamines in migration solutions are the intellectual property of adhesive manufacturers.

Employees of the Henkel Company (Dusseldorf, Germany) developed a photometric method for determining the amount of aromatic diamines in migration solutions (in terms of aniline [2]. The essence of the method is the preliminary diazotization of aromatic amines in the migration solution (3% acetic acid) according to the reaction:



З подальшим азосполученням діазотованих ароматичних амінів з N-(1-Нафтил)-етилендіаміном:

With subsequent azo coupling of diazotized aromatic amines with N-(1-Naphthyl)-ethylenediamine:



У результаті реакції утворюється азобарвник з максимумом поглинання при 550 нм [2]. Необхідно зазначити, що метод має особливості:

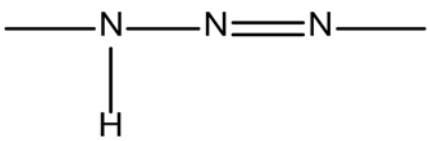
— діазотування слідових кількостей ароматичних діамінів не є кількісним, оскільки діазоскладові (аналізуючі аміни) є сполуками з високоосновними властивостями, які діазотують дуже повільно; азосполучення такими діазореагентами є тривалим та не кількісним [3];

— діазотований діамін може взаємодіяти як по первинному азоту азоскладової (-NH2), з утворенням відповідних тріазинів – дуже мобільних сполук:

As a result of the reaction, an azo dye with an absorption maximum at 550 nm is formed [2]. It should be noted that the method has features:

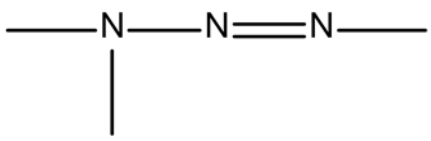
— firstly, diazotization of trace amounts of aromatic diamines is not quantitative, since diazo components (analyzing amines) are compounds with highly basic properties that diazotize very slowly; azo coupling by such diazo reagents is long-term and non-quantitative [3];

— secondly, the dinitrogenated diamine can interact both with the primary nitrogen of the azo component (-NH2), with the formation of the corresponding triazines – very mobile compounds:



— діазотований ароматичний діамін може взаємодіяти також по вторинному азоту азоскладовою з утворенням тріазину іншої структури:

— a dinitrogenated aromatic diamine can also interact on the secondary nitrogen with an azo component to form a triazene of a different structure:



Всі ці процеси значно ускладнюють відтворюваність методики.

Результати. З метою визначення рівнів міграції ароматичних діамінів у харчові продукти використовували модельні середовища, що їх імітують. Зразки плівок відбирали з різних ділянок багатошарового рулонного пакувального матеріалу. З них виготовляли пакети у вигляді конвертів (14 х 14 см), в яких розміщували 100 мл 3 % водного розчину оцтової кислоти (що імітує такі продукти, як: йогурти, кисле молоко, вершки, сметану, безкірковий сир, натуральне м'ясо, паштетне пюре, овочі, джеми, повидло, варення, безалкогольні напої, вина, пиво, наливки та ін.).

Отримані таким чином витяжки концентрували та аналізували на вміст ароматичних діамінів з використанням методу ВЕРХ. Вміст ароматичних діамінів у модельному розчині визначали у плівках відразу після їх виготовлення, а також через 14 діб. Кінетика міграції ароматичних діамінів у модельне середовище представлена на рис.

Діаграма демонструє, що на 3 добу спостерігається максимальна кількість амінів, які мігрують у модельне середовище, а через 14 діб їхня кількість вже не виявляється (див. табл.).

Дослідження, показали, що рівень вмісту ароматичних діамінів у плівках відразу після їх виготовлення перевищує ДКМ у 5-10 разів і більше. Проте, вже через 14 днів після виготовлення плівок з використанням двокомпонентного поліуретанового

Всі ці процеси значно ускладнюють відтворюваність методики.

Results. In order to determine the levels of migration of aromatic diamines into food products, model environments imitating them were used. Film samples were taken from different sections of the multi-layer roll packaging material. From these samples, bags were made in the form of envelopes (14x14 cm), in which 100 ml of a 3 % aqueous solution of acetic acid was placed (which imitates such products as: yogurts, sour milk, cream, sour cream, rindless cheese, natural meat, pate puree, vegetables, jams, jam, jam, soft drinks, wine, beer, liqueurs, etc.).

Extracts obtained in this way were concentrated and analyzed for the content of aromatic diamines using the HPLC method. The content of aromatic diamines in the model solution was determined in the films immediately after their production, and also after 14 days. The kinetics of migration of aromatic diamines into the model environment is presented in the figure.

It can be seen from the diagram that on the 3rd day, the maximum level of amines migrating into the model medium is observed, and after 14 days, amines were not detected (see table).

Conducted studies have shown that the level of aromatic diamines content in films immediately after their production exceeds DCM by 5-10 times or more. However, already 14 days after the production of films using a two-component polyurethane glue, there is no migration of the glue components through the layer of

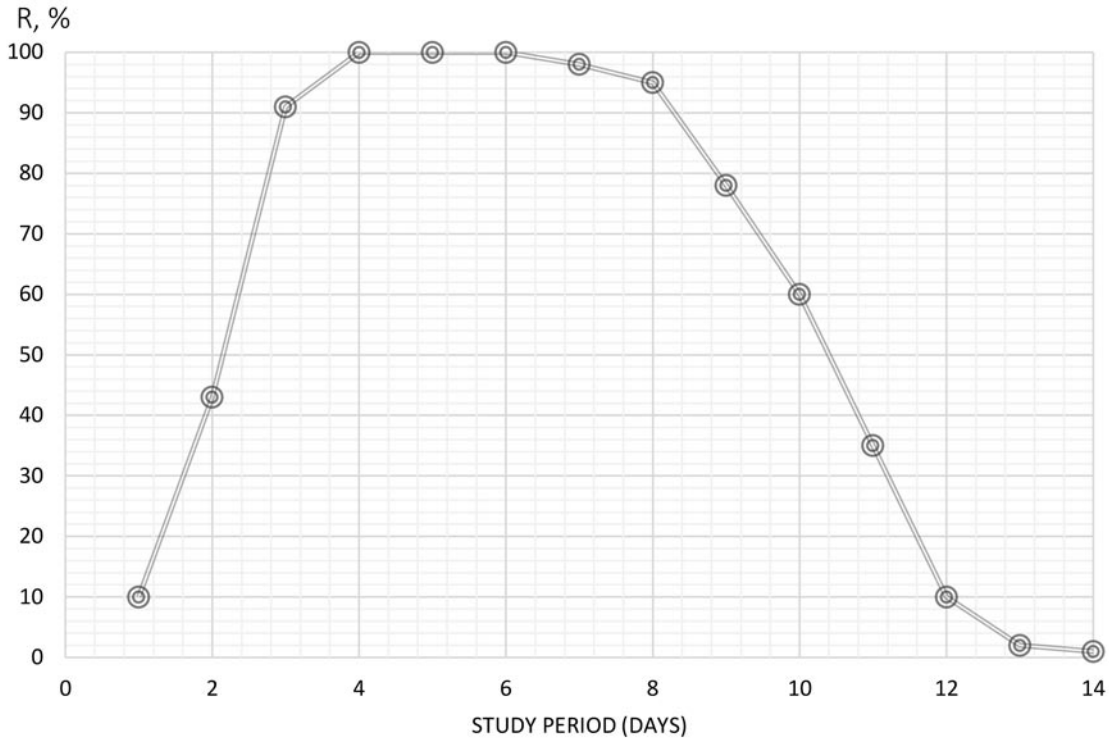


Рис. Кінетика міграції ароматичних діамінів у модельне середовище протягом 14-ти діб досліджень.

Fig. Kinetics of migration of aromatic diamines into the model environment during 14 days of research.

Таблиця / Table

Терміни міграції ароматичних діамінів із багатошарових полімерних матеріалів в модельне середовище / Terms of migration of aromatic diamines from multilayer polymer materials into a model medium

Пакувальний матеріал / Packaging material		Вміст ароматичних діамінів, мкг/л / Content of aromatic diamines, µg/l		ДКМ*, мкг/л / DCM*, µg/l
		Відразу після виготовлення плівки / Right after the film is produced	Через 14 діб після виготовлення плівки /14 days after film production	
Плівка ТМ SOLAN / Packaging material TM SOLAN film	Зразок № 1 / Sample №1	19,5	<2,0	2,0
	Зразок № 2 / Sample № 2	20,5	<2,0	2,0
	Зразок № 3 / Sample № 3	21,1	<2,0	2,0
Плівка для пакування майонезу «Родина» / Packaging film for mayonnaise "Rodina"		8,4	<2,0	2,0

* ДКМ, мкг/л – допустимі кількості міграції / * DCM, µg/l – permissible amounts of migration.

клею, міграція компонентів клею крізь шар упаковки у розчин, що імітує харчовий продукт, відсутня в усіх зразках (<2,0 мкг/л) (табл.).

Обговорення. Основними джерелами ароматичних амінів є ізоціанати (–N=C=O). Всі ізоціанати – високотоксичні речовини, що мають подразливу та сенсибілізуючу дію, викликаючи різні захворювання

the packaging solution imitating the food product (<2.0 µg/l) (Table).

Discussion. The main sources of aromatic amines are isocyanates (–N=C=O). All isocyanates are highly toxic substances that have an irritating and sensitizing effect, cause various respiratory diseases and are

дихання та мають широкий спектр канцерогенних властивостей.

Ароматичні діізоціанати 2,4-толуілендіізоціанат (2,4-ТДІ), 2,6-толуілендіізоціанат (2,6-ТДІ) і 4,4-дифенілметандіізоціанат (4,4'-МДІ) присутні в повітрі підприємств з виробництва та використання поліуретанів [4].

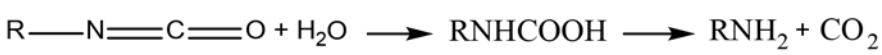
Для визначення ізоціанатів використовують методи концентрування. Лише в кількох роботах [5, 6] описані методи, які проводились без їхньої хімічної модифікації. В усіх інших випадках для поглинання використовують одну з трьох реакцій:

characterized by a wide range of carcinogenic properties.

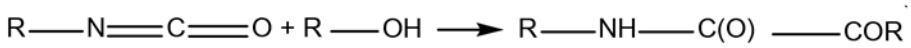
Aromatic diisocyanates 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI), 2,6-toluene diisocyanate (2,6-TDI) and 4,4-diphenylmethane diisocyanate (4,4'-MDI) are present in the air of enterprises for the production and use of polyurethanes [4].

Concentration methods are used to determine isocyanates, but only in a few works [5, 6] isocyanates were concentrated without their chemical modification. In all other cases, one of three reactions are used for absorption:

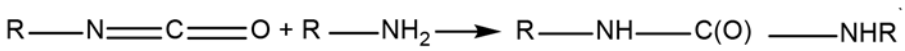
I. Гідроліз / Hydrolysis



II. Реакція зі спиртами / Reaction with alcohols



III. Реакція з амінами / Reaction with amines



Однією з перших була методика визначення толуілендіізоціанату (ТДІ) [7]. Суміш ізоціанатів 2,4-ТДІ та 2,6-ТДІ з повітря поглинали у водному розчині соляної та оцтової кислот, де ізоціанати гідролізуються до амінів, а кислота служить каталізатором гідролізу.

Нейтральне середовище не використовують через можливу вторинну реакцію між аміном, що утворився, і негідролізованим ізоціанатом і низькою стабільністю вільних амінів, порівняно з солями амінів.

Відбір із поглинанням у кислому розчині використовується і в сучасніших методиках з хроматографічним закінченням аналізу. Гідроліз у поєднанні з другим ступенем трансформації – реакцією аміну, що утворюється, з фторангідридами карбонових кислот – робить можливим високочутливий газохроматографічний аналіз із застосуванням електронозахоплюючого детектора (ЕЗД) або термоіонного азот-селективного детектора (ТНД) [8].

Пряме визначення амінів, що утворюються при гідролізі, здійснюється у варіанті газової хроматографії (ГХ) з ТНД [9], а також у варіанті ВЕРХ зі спектрофотометричним детектуванням [10].

Як було зазначено вище, попередниками ароматичних амінів (діамінів) можуть бути лише ізоціанати, продукти антропогенного походження. Необхідно наголосити, що гігієнічні параметри для діамінів дуже низькі – 2 мкг/кг. Всі вони 4,4'-діамінодифенілметан (4,4'-МДА), 2,2'-діамінодифенілметан (2,2'-МДА), 2,4'-діамінодифенілметан (2,4'-МДА), 2,6-діамінотолуолол (2,6-ТДА) та 2,4-діамінотолуол (2,4-ТДА) характеризуються широким спектром канцерогенних властивостей.

One of the first was the method of determining toluene diisocyanate (TDI) [7]. A mixture of 2,4-TDI and 2,6-TDI isocyanates was absorbed from the air in an aqueous solution of hydrochloric and acetic acids, where the isocyanates are hydrolyzed to amines, and the acid serves as a hydrolysis catalyst.

A neutral medium is not used because of the possible secondary reaction between the amine formed and the unhydrolyzed isocyanate and the low stability of free amines compared to amine salts.

Selection with absorption in an acidic solution is also used in more modern methods with a chromatographic end of the analysis. Hydrolysis in combination with the second stage of transformation - the reaction of the resulting amine with flour anhydrides of carboxylic acids - makes highly sensitive gas chromatographic analysis possible using an electron capture detector (ECD) or a thermoionic nitrogen-selective detector (TND) [8].

Direct determination of amines formed during hydrolysis is carried out in the variant of gas chromatography (GC) with TND [9], as well as in the variant of HPLC with spectrophotometric detection [10].

As mentioned above, precursors of aromatic amines (diamines) can only be isocyanates, products of anthropogenic origin. It should be emphasized that the hygienic parameters for diamines are very low – 2 µg/kg. All of them are 4,4'-diaminodiphenylmethane (4,4'-MDA), 2,2'-diaminodiphenylmethane (2,2'-MDA), 2,4'-diaminodiphenylmethane (2,4'-MDA), 2,6-diaminotoluene (2,6-TDA) and 2,4-diaminotoluene (2,4-TDA) are characterized by a wide range of carcinogenic properties.

Так званий "Датський харчовий скандал", який стався в 2001 році та порушив питання щодо ароматичних діамінів з поліуретанових клеїв для ламінування плівкових матеріалів. Досліджуючі харчові продукти, упаковані у ламінований флексо-пакувальний матеріал, було виявлено: ароматичні аміни, що входять до складу ламінованих клеїв, за певних умов здатні проникати через внутрішню моноплівку та мігрувати в харчові продукти, реагуючи з їхніми компонентами.

Будучи сильними канцерогенами, найбільшу небезпеку ароматичні аміни представляють як реагенти з жирами, що входять до складу харчових продуктів, утворюючи в кінцевому результаті токсичні ціанідні сполуки. В багатьох країнах світу (країни ЄС, США, Японія, Канада) визначені вимоги, яким повинні відповідати всі матеріали для харчової упаковки, зокрема: при використанні упаковки компоненти, що шкодять людському здоров'ю не повинні проникати в їжу.

Наприклад, у Регламенті (ЄС) № 1935/2004, у пункті 3 зазначено: «…будь-які матеріали та вироби, призначені для прямого та непрямого контакту з харчовими продуктами повинні бути достатньо інертними, щоб не допустити перенесення речовин на харчові продукти в кількості, що становить небезпеку для здоров'я людини…» [11].

У Регламенті (ЄС) № 10/2011, у додатку II.2 зазначено, що «пластмасові матеріали та вироби не повинні виділяти первинні ароматичні аміни в харчові продукти або імітатори харчових продуктів у кількості, що може бути виявлена, за винятком пластмасових матеріалів та виробів, зазначених у таблиці 1 додатку I; межа виявлення становить 0,01 мг речовини на кілограм харчового продукту чи імітатора харчових товарів; межа виявлення відноситься до сумарної кількості виділених первинних ароматичних амінів» [12].

У швейцарській постанові „Verordnung des EDI über Bedarfsgegenstände“ (SR 817.023.21), у додатку 1 зазначено: «первинні ароматичні аміни не повинні передаватися у виявлених кількостях; межа виявлення: 0,01 мг/кг харчового продукту чи імітатора, включаючи аналітичну похибку» [13].

У регламенті країн Латинської Америки MERCOSUR/GMC/RES № 40/15: Технічні правила для матеріалів, покриттів та обладнання для целюлозних призначень для початкового контакту (MERCOSUR/GMC/RES № 40/15: Reglamento Técnico sobre materiales, envases y equipamientos celulósicos destinados a estar en contacto con alimentos) вказано: «барвники / фарбувальні речовини не повинні виділяти первинні ароматичні аміни; встановлена межа виявлення становить 0,1 мг/кг паперу» [14].

Європейська Директива 2002/72/ЄС та поправка до Директиви 2004/19/ЄС визначили обмеження міграції для всіх компонентів з низькою молекулярною масою, у тому числі аліфатичні та ароматичні аміни (діаміни).

The so-called "Danish food scandal", which occurred in 2001 and raised the issue of aromatic diamines from polyurethane adhesives for laminating film materials. When researching food products packed in laminated flex packaging material, it was found that aromatic amines, which are part of laminated adhesives, under certain conditions are able to penetrate through the inner membrane of the packaging materialand migrate into food products, reacting with their components.

Being strong carcinogens, aromatic amines pose the greatest danger as reagents with fats included in food products, ultimately forming toxic cyanide compounds. In many countries of the world (EU countries, USA, Japan, Canada) there are defined requirements to which all materials for food packaging must meet, namely: when using packaging, components harmful to human health must not penetrate into food.

For example, in Regulation (EC) No. 1935/2004, point 3 states: "...any materials and products intended for direct or indirect contact with food products must be sufficiently inert to prevent the transfer of substances to food products in quantities, which poses a danger to human health..." [11].

In Regulation (EU) No. 10/2011, Annex II.2 states that "plastic materials and articles shall not release primary aromatic amines into foodstuffs or food simulants in detectable amounts, with the exception of plastic materials and articles, specified in Table 1 of Appendix I; the limit of detection is 0.01 mg of the substance per kilogram of food product or imitation food product; the limit of detection refers to the total amount of isolated primary aromatic amines" [12].

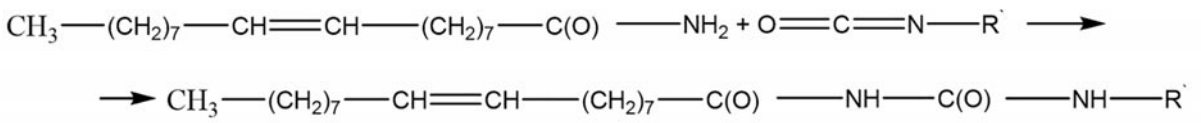
In the Swiss regulation "EDI regulation on consumer goods" ("Verordnung des EDI über Bedarfs-gegenstände") (SR 817.023.21), Annex 1 states: "primary aromatic amines shall not be transmitted in detectable quantities; detection limit: 0.01 mg/kg of food product or imitator, including analytical error" [13].

In the Latin American regulation "Technical regulations for materials, coatings and equipment for cellulosic purposes for initial contact (MERCOSUR/GMC/RES No. 40/15: Reglamento Técnico sobre materiales, envases y equipamientos celulósicos destinamentosa estar en contacto con alimentos)" it is indicated: "dyes must not emit primary aromatic amines; the established limit of detection is 0.1 mg/kg of paper" [14].

European Directive 2002/72/EC and amendment to Directive 2004/19/EC set migration limits for all low molecular weight components, including aliphatic and aromatic amines (diamines).

В останні роки німецька фірма "Henkel" розробила метод ламінування з додаванням спеціальних ковзних добавок, які знижують кількість вільних мономерних ізоціанатів. Такими добавками є аміди (олеамід та ерукоамід):

In recent years, the German company "Henkel" has developed a lamination method with the addition of special sliding additives that reduce the amount of free monomeric isocyanates. Such additives are amides (oleamide and erukamide):



заміщена сечовина

Міграція ковзаючих добавок до поверхні полегшує дифузію до поверхні ламінату мономерів ізоціанату. Наступні реакції з водою призводять до утворення полісечовин. Утворені таким чином полісечовини, маючи високу температуру плавлення (>250^{0}C), перешкоджають ефекту "зварювання" при формуванні упаковки.

Шанси появи ефекту "антизварювання" при використанні клею 3-го покоління практично дорівнює нулю у зв'язку з низьким вмістом ізоціанатів та двостадійністю реакції затвердіння.

Клеї 2-го покоління містять меншу кількість вільних мономерів ізоціанатів та мають одностадійний механізм застигання, що створює ризик міграції мономерів. Неоднозначність цих процесів визначає необхідність проведення контролю за вмістом вільних ароматичних амінів (діамінів).

Сполуки з вільними первинними аміногрупами характеризуються підвищеними основними властивостями, що ускладнює використання прямих методів визначення. У цьому випадку поширення набули методи попереднього (доколонкового) ацилювання.

Так, використовуючи пентафторпіоновий ангідрид авторами [15] розроблений рідинно-хроматографічний метод визначення 4,4'-МДА в сечі, після попереднього гідролізу для руйнування кон'югатів в інтервалі 12-122 мкг/л.

З метою економії нафтодизеля, останнім часом широко використовується біодизель. Поскільки біодизель характеризується низькою окислювальною стабільністю, до нього дабавляють органічні сполуки – антиоксиданти. Одним з найбільших ефективних класів сполук, що підвищують окислювальну стабільність біодизелів є ароматичні діаміни. На прикладі N,N'-ди-втор-бутил-п-фенілендіаміну / N,N'-di-tert-butyl-p-phenylenediamine (комерційна назва Santoflex 44PD) бразильськими дослідниками був розроблений метод інфрачервоноскопічного визначення в біодизельному паливі [16] діамінового антиоксиданту по поглинанню при 814 см-1 за чутливості 21,6 мкг/л.

Історично при виготовленні тканин для одягу використовувалися матеріали-фарбники для одержання кольорової продукції. На перших етапах розвитку застосовувалися лише натуральні матеріали (рослини, кора, молюски тощо), але зі збільшенням попиту, джерела природних фарбників швидко вис-

substituted urea

The migration of sliding additives to the surface facilitates the diffusion of isocyanate monomers to the surface of the laminate. The following reactions with water lead to the formation of polyureas. The polyureas formed in this way, having a high melting point (>250^{0}C), interfere with the "welding" effect when forming the package.

The chances of an "anti-welding" effect when using 3rd generation glue is practically zero due to the low content of isocyanates and the two-stage hardening reaction.

The 2nd generation adhesives contain a smaller amount of free isocyanate monomers and have a one-step curing mechanism, which creates a risk of monomer migration. The ambiguity of these processes determines the need to control the content of free aromatic amines (diamines).

Compounds with free primary amino groups are characterized by increased basic properties, which complicates the use of direct methods of determination. In this case, methods of preliminary (pre-column) acylation have become widespread.

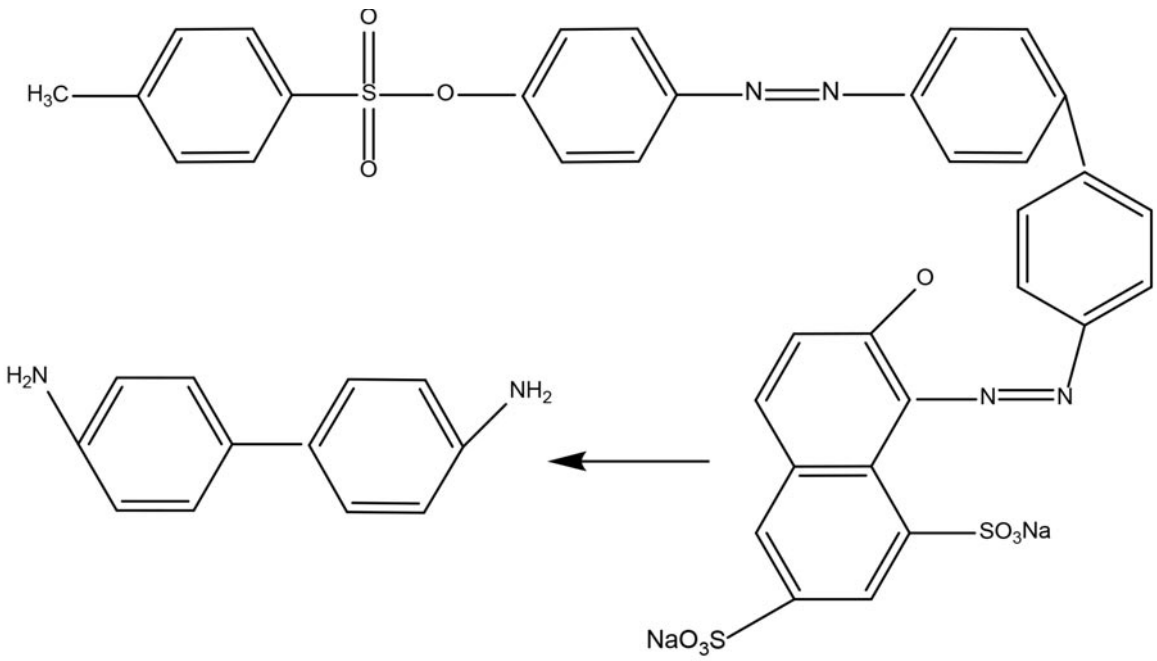
Thus, using pentafluoro ionic anhydride, the authors [15] developed a liquid chromatographic method for determining 4,4'-MDK in urine, after preliminary hydrolysis for the destruction of conjugates in the range of 12-122 μg/l.

In order to save oil diesel, biodiesel has recently been widely used. Since biodiesel is characterized by low oxidative stability, organic compounds - antioxidants are added to it. One of the most effective classes of compounds that increase the oxidative stability of biodiesels are aromatic diamines. Using the example of N,N'-di-tert-butyl-p-phenylenediamine / N,N'-di-tert-butyl-p-phenylenediamine (commercial name Santoflex 44PD), Brazilian researchers developed a method of infrared detection in biodiesel fuel [16] of diamine antioxidant by absorption at 814 cm-1 with a sensitivity of 21.6 μg/l.

Historically, in the manufacture of fabrics for clothing, mankind used materials dyes to obtain colored products. At the first stages of development, only natural materials (plants, bark, molluscs, etc.) were used, but with the increase in demand, the sources of natural dyes were quickly depleted and mankind came to cre-

нажувалися і довелося створювати синтетичні сполуки [17]. Важливе місце в цьому ряду синтетичних сполук посідають азобарвники. Значення азоредукції в мутагенезі та канцерогенезі азобарвників добре відоме [18]. У печінці азосполуки метаболізують цитозольними та мікросомальними ферментами, а саме відновлювальним розщепленням до відповідних амінів. Кишкова мікрофлора в цих процесах відіграє значну роль. Так, наприклад, кислий червоний 85 є джерелом канцерогенного бензидину, реакцію утворення якого наведено нижче:

ate synthetic compounds [17]. An important place in this series of synthetic compounds is occupied by azo dyes. The importance of azo reduction in the mutagenesis and carcinogenesis of azo dyes is well known [18]. In the liver, azo compounds are metabolized by cytosolic and microsomal enzymes, namely by reductive cleavage to the corresponding amines. Intestinal microflora plays an even more important role in these processes. So, for example, acid red 85 is a source of carcinogenic benzidine, the principle reaction of its formation is given below:



Використанню азобарвників у текстильній індустрії була присвячена спеціальна Європейська директива [17]. Тому контроль за вмістом вихідних азоскладових синтезу азобарвників та продуктів деструкції в текстильних виробах є актуальною темою аналітичної хімії. Авторами [19] розроблений спектрофотометричний та ВЕЖХ метод визначення продуктів відновлення азобарвників. Для дослідження було взято сім комерційно доступних азобарвників. Відновлення проводили розчином лугу. Два азобарвника аналізували на вміст бензидину (Acid Red 85 та Direct Blue 6), а решту – на вміст пара-фенілендіаміну та аніліну (Poncean SS, Disperse Yellow 70 та Судан II) та лише парафенілендіаміну (Mordant Orange I та Disperse Orange 3).

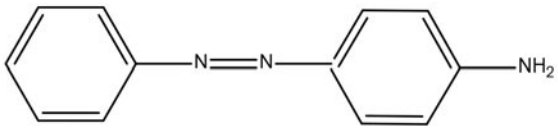
До вище перерахованих джерел канцерогенних азотовмісних сполук (амінів), з якими контактують люди, відносяться продукти косметичної промисловості. Останнім часом, крім фарб для забарвлення волосся, широко використовуються продукти синтетичної органічної хімії у фарбах для татуювання. Європейська організація з безпеки видала спеціальну директиву [20], в якій вказує потенціальні ризики використання продуктів синтетичної хімії в

A special European directive was devoted to the use of azo dyes in the textile industry [17]. Therefore, control over the content of the initial azo components of the synthesis of azo dyes and destruction products in textile products is a topical topic of analytical chemistry. The authors [19] developed a spectrophotometric and HPLC method for determining the products of reduction of azo dyes. Seven commercially available azo dyes were taken for the study. Recovery was carried out with an alkali solution. Two azo dyes were analyzed for benzidine (Acid Red 85 and Direct Blue 6), and the rest for para-phenylenediamine and aniline (Poncean SS, Disperse Yellow 70 and Sudan II) and only para-phenylenediamine (Mordant Orange I and Disperse Orange 3).

All of the above-mentioned sources of carcinogenic nitrogen-containing compounds (amines) with which people have contact include the products of the cosmetic industry. Recently, in addition to dyes for hair coloring, synthetic organic chemical products are widely used in tattoo dyes. The European safety organization has issued a special directive [20], which indicates the potential risks of using synthetic chemical products in cosmetology and provides structures from which it is

косметології. У ній наведено структури, які попереджають щодо продуктів деструкції при використанні того чи іншого барвника. Так, при використанні 4-а міноазобензену:

possible to know in advance what destruction products can be expected when using a particular dye. For example, when using 4-aminoazobenzene:

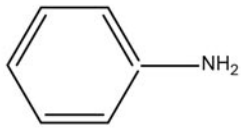


можна одержати пара-фенілендіамін:

para-phenylenediamine can be obtained:

та анілін:

and aniline:



Текстильні вироби з тканин, які пофарбовані азобарвниками, за впливу температури, води та світла зазнають деструкції з утворенням азотовмісних сполук – амінів. Це визначається методами ВЕРХ/HPLC з попереднім виділенням твердофазною екстракцією [21-23].

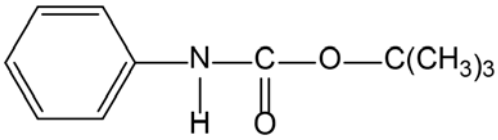
Швейцарські дослідники методом ВЕРХ/HPLC у поєднанні з тандемною мас-спектрометрією з електроспрей-іонізацією (High-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry) розробили метод визначення 58 ароматичних амінів у зразках текстилю; метод дозволяє визначати від 1 до 10 мг/кг аміну [24].

Використовуючи метод іон-парної екстракції з ді-2-етилгексил-фосфатом, турецькі дослідники розробили метод виділення з хни і фарб для волосся моно- і діаміноз'єднань. Далі після проведення дериватизації амінів за допомогою ізобутилхлороформату визначили аміни методом ГХ з мас-спектрометричним детектуванням [25].

In the production of textile products, fabrics are dyed with azo dyes, which, due to the influence of temperature, water and light, undergo destruction with the formation of nitrogen-containing compounds - amines, which are determined by HPLC methods with preliminary separation by solid-phase extraction [21-23].

Swiss researchers developed a method for determining 58 aromatic amines in textile samples using the HPLC method in combination with electrospray ionization tandem mass spectrometry; the method allows determination of 1 to 10 mg/kg of amine [24].

Using the method of ion-pair extraction with di-2-ethylhexyl phosphate, Turkish researchers have developed a method for extracting mono- and diamino compounds from henna and hair dyes. Further, after derivatization of amines using isobutyl chloroformate determined amines by GC method with mass spectrometric detection [25].



Використовуючи метод ВЕРХ/HPLC з амперометричним детектуванням, японські дослідники розробили метод визначення пара-фенілендіаміну (para-phenylenediamine, PPD) в барвниках для волосся; метод дає змогу визначати PPD менше 1 нг [26].

Для одержання чорного кольору в суміші для татуювання (крім хни) додають PPD. Науковці Tshwane University of Technology (Технологічного університету Тшване, Преторія, Гаутенг, Південна Африка) розробили метод високоефективної рідин-

Using the HPLC method with amperometric detection, Japanese researchers developed a method for determining para-phenylenediamine (PPD) in hair dyes; the method makes it possible to determine PPD less than 1 ng [26].

To obtain a black color, PPD is added to the mixture for tattooing (except for henna). Scientists of the Tshwane University of Technology (Pretoria, Gauteng, South Africa) have developed a method of HPLC with electrospray ionization and tandem mass spectrometry

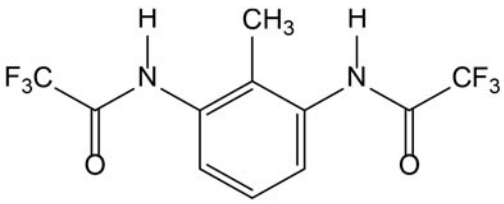
ної хроматографії з електроспрей-іонізацією та мас-спектрометричним детектуванням (High-performance liquid chromatography with electrospray ionization and tandem mass spectrometry) для визначення PPD з чутливістю 0,025 % [27].

Співробітники хімічної лабораторії Асьюту (Єгипет) і Університету Преторії (Південна Африка) розробили метод визначення у зразках крові пара-фенілендіаміну (PPD) та його метаболітів (N-ацетил-пара-фенілендіамін (MAPPD) і N,N-діацетил-пара-фенілендіамін (DAPPD) методом MS/MS (рідинної хроматографії з високоефективною рідинною хроматографією з тандемною мас-спектрометрією / High-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry) з переносом іонних мас m/z 109◊92; m/z 151◊92; m/z 193◊92 відповідно для PPD, MAPPD, DAPPD та m/z 136◊77 для зовнішнього стандарту ацетаніліду [28].

Співробітники факультету хімії, Східно-Китайського педагогічного університету (Шанхай, КНР) (Department of Chemistry, East China Normal University (Shanghai, P. R. China)), використовуючи метод капілярного електрофорезу в поєднанні з амперометричним детектуванням, розробили високочутливий метод визначення ізомерів фенілендіаміну (орто- мета- та пара-ізомерів) в барвниках для волосся. Метод характеризується високою селективністю та чутливістю (до 10^{-7} моль/л) [29].

Раніше, у 2005 році, італійські дослідники, використовуючи бензоальдегід, як дериватизуючий реагент, визначили в зразках барвників для волосся пара-фенілендіамін (PPDA) методом газової хроматографії з мас-селективним детектуванням у вигляді відповідного деривату з чутливістю 0,1 мг/мл [30].

Норвезькі дослідники визначили 2,6- та 2,4-ТДА, а також 4,4'-МДА у міграційних розчинах (3 % оцтова кислота) з харчових упаковок [31]. Метод полягає у виділенні діамінів з водної витяжки (3 % оцтової кислоти) твердофазною екстракцією (Oasic HLB Cartridge; Waters USA) з попереднім підлужуванням розчину до pH=10; в якості зовнішнього стандарту використовували 3-хлор-4-фтор-анілін. Далі проводили ацилювання амінів за допомогою трифтороцтового ангідриду та аналізували (мкг/л) деривати методом газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ/МС) (Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS):



При цьому деривати 2,4- і 2,6-діамінотолуолів визначали по іону вилученого з хроматограми загального іонного струму (The total-ion current (TIC) Reconstructed ion chromatogram (RIC)) (m/z 314), а

for the determination of PPD with a sensitivity of 0.025% [27].

Researchers of the Chemical Laboratory of Asyut (Egypt) and the University of Pretoria (South Africa) developed a method for determining PPD and its metabolites (N-acetyl-para-phenylenediamine (MAPPD) and N,N-diacetyl-para-phenylenediamine (DAPPD) by the MS/MS method (HPLC with tandem mass spectrometry) with ion mass transfer m/z 109◊92; m/z 151◊92; m/z 193◊92, respectively, for PPD, MAPPD, DAPPD and m/z 136◊77 for the external standard of acetanilide [28].

Researchers of the Department of Chemistry, East China Normal University (Shanghai, P. R. China), using the method of capillary electrophoresis in combination with amperometric detection, developed a highly sensitive method for determining isomers of phenylenediamine (ortho-, meta- and para-isomers) in hair dyes. The method is characterized by high selectivity and sensitivity (up to 10^{-7} mol/l) [29].

Earlier, in 2005, Italian researchers, using benzaldehyde as a derivatizing reagent, determined para-phenylenediamine (PPDA) in hair dye samples by gas chromatography with mass-selective detection as the appropriate derivative with a sensitivity of 0.1 mg/ml [30].

Norwegian researchers determined 2,6- and 2,4-TDA, as well as 4,4'-MDA in migration solutions (3% acetic acid) from food packages [31].

The method consists in isolating diamines from an aqueous extract (3% acetic acid) by solid-phase extraction (Oasis HLB Cartridge; Waters USA) with preliminary alkalinization of the solution to pH=10; 3-chloro-4-fluoroaniline was used as an external standard. Next, acylation of amines was carried out using trifluoroacetic anhydride and derivatives were analyzed (μg/l) by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS):

At the same time, 2,4- and 2,6-diaminotoluene derivatives were determined by the ion extracted from the total ion current chromatogram – The total-ion current (TIC) (Reconstructed ion chromatogram, RIC) (m/z 314), and 4,4`- MDA RIC (m/z 390) with sensitivities of 0.2 μg/L and 1.3 μg/L and percent pooled standard deviation (RSD = sr×100 %) of 20% and 25%, respectively.

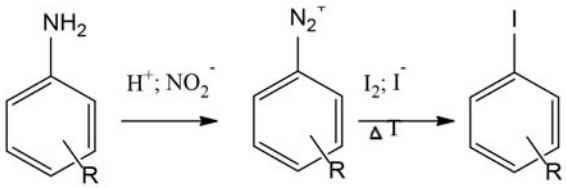
4,4`-МДА RIC (m/z 390) з чутливістю 0,2 мкг/л і 1,3 мкг/л і сумарним стандартним відхиленням у відсотках (RSD = sr × 100 %) 20 % та 25 % відповідно. Використовуючи метод рідинної хроматографії з електроспрей-іонізацією та тандемною мас-спектрометрією (Liquid chromatography–electrospray ionization-tandem mass spectrometry), датські вчені розробили метод виділення (3 % оцтова кислота) діамінів (2,4-, 2,6-ТДА; 4,4'-МДА та ін.) з поліуретанових виробів та матеріалів, покритих озобарвниками, та визначення їх методом рідинної хроматографії з електроспрей-іонізацією та тандемною мас-спектрометрією з чутливістю 0,27 мкг/л (з RSD в інтервалі 3,9-19 %) [32].

Німецькі дослідники з кафедри хімії Філіппс-Університету Марбурга (Department of Chemistry, Philipps-University Marburg, Germany) розробили метод твердо-фазної мікроекстракції виділення моно- та діароматичних амінів з водних розчинів. Далі автори діазотували аміни, які потім йодували і аналізували методом ГХ/МС йод-похідні за відповідними сим-іонами з чутливістю 2-13 нг/л [33].

Using the liquid chromatography–electrospray ionization-tandem mass spectrometry method(LC–ESI–MS/MS), Danish scientists developed a method for isolating (3% acetic acid) diamines (2,4-, 2,6-TDA; 4,4'-MDA, etc.) from polyurethane products and materials coated with dyes and their determination by liquid chromatography with electrospray ionization and tandem mass spectrometry with a sensitivity of 0.27 μg/l (with RSD in the range of 3.9-19 %) [32].

German researchers from the Department of Chemistry, Philipps-University (Marburg, Germany), developed a solid-phase microextraction method for the isolation of mono- and di-aromatic amines from aqueous solutions. Next, the authors diazotized amines, which were then iodinated and analyzed by GC/MS for iodine derivatives according to the corresponding sim ions with a sensitivity of 2-13 ng/l [33].

The disadvantage of the method is the multistage nature and the possibility of side reactions of the iodination of the aromatic fragment, as well as associated compounds.



Недоліком методу є багатостадійність та можливість проходження побічних реакцій йодування ароматичного фрагмента, а також супутніх сполук.

Висновки. Аналіз літературних джерел та результати власних досліджень підтверджують актуальність аналітичних досліджень ароматичних діамінів як високотоксичних сполук.

Розробка методів вилучення діамінів з харчових продуктів, а також визначення їх у ламінатах як джерела потрапляння до харчових продуктів є актуальною проблемою сучасної харчової хімії. Водночас широке використання азобарвників у текстильній промисловості та сучасній косметології потребує контролю вмісту ароматичних діамінів (амінів) у вихідних речовинах, а також вмісту діамінів (амінів) в організмі людини за продуктами деградації вихідних азобарвників.

На жаль, нині в Україні відсутні чіткі нормативні вимоги для дослідження ароматичних діамінів (амінів), що несе ризики для здоров'я людини та довкілля.

Виходячи з вищевикладеного, ми вважаємо, що розробка методів вивчення, ідентифікації та визначення ароматичних діамінів (амінів) в об'єктах, з якими контактує людина, а також суб'єктах (людина), є актуальною проблемою аналітичної хімії XXI століття.

Конфлікт інтересів. Автори зазначають про відсутність конфлікту інтересів.

Conclusions

The analysis of literary sources and the results of own research confirm the relevance of analytical studies of aromatic diamines as highly toxic compounds.

The development of methods for the extraction of diamines from food products, as well as their determination in laminates as a source of getting into food products is an urgent problem of modern food chemistry. At the same time, the wide use of azo dyes in the textile industry and modern cosmetology requires control of the content of aromatic diamines (amines) in the starting substances, as well as the content of diamines (amines) in the human body by degradation products of the original azo dyes.

Unfortunately, there are currently no clear regulatory requirements for the study of aromatic diamines (amines) in Ukraine, which carries risks for human health and the environment.

Based on the above, we believe that the development of methods for the detection, identification and determination of aromatic diamines (amines) in objects with which a person is in contact, as well as subjects (a person), is an urgent problem of analytical chemistry of the 21st century.

Conflict of Interest. The author note that there is no conflict of interest.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ / REFERENCES

1. МВВ № 081/12-0415-07 Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації заліза атомно-абсорбційним методом (полуменева атомізація). Електронний ресурс. Режим доступу: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=76520. [MVV No. 081/12-0415-07 Return, surface, underground waters. The technique of measuring the mass concentration of iron by the atomic absorption method (beam atomization). Electronic resource. URL: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=76520].
2. Henkel. What you need to know about primary aromatic amines (PAA). URL: https://www.henkel.com/press-and-media/press-releases-and-kits/2016-03-31-what-you-need-to-know-about-primary-aromatic-amines-658868.
3. Фотометрический анализ: Методы определения органических соединений. ИМ. Коренман; под ред. АК. Бабко. Москва: Химия. 1970; 343. [IM. Korenman, AK. Babko. Photometric analysis: methods of determining organic compounds. Moscow: Chemistry, 1970. 343 p.].
4. Гігієнічні регламенти допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони: наказ Міністерства охорони здоров'я України від 14.07.2020 р. №1596 (зареєстровано в Міністерстві юстиції України 03.08.2020р. за №741/35024). Електронний ресурс. Режим доступу: https://ips.ligazakon.net/document/RE35025. [Hygienic regulations on the permissible content of chemical and biological substances in the air of the working area: order of the Ministry of Health of Ukraine dated 14.07.2020 No. 1596 (registered in the Ministry of Justice of Ukraine on 03.08.2020 under No. 741/35024). Electronic resource. URL: https://ips.ligazakon.net/document/RE35025].
5. Gili P, Mederos A. On the Toxicity of the Aromatic Diamines and their Tetramethylcarboxylic Acid Derivatives. Revista de la Sociedad Química de México, V. 44, N.2 (2000) 104-107. Electronic resource. URL: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.scielo.org.mx/pdf/rsqm/v44n2/v44n2a8.pdf.
6. Schmidtke F, Seifert B. Fresenius A highly sensitive high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of isocyanates in air. Fresenius J. Anal. Chem. 336;1990:647-654.
7. Key-Schwartz RJ, Tucker SP. An Approach to Area Sampling and Analysis for Total Isocyanates in Workplace Air. Am Ind. Hyg. Assoc. J. 60(2);1999:200-205.
8. Skarping G, Smith BE, Dalene M. Trace analysis of amines and isocyanates using glass capillary gas chromatography and selective detection V. Direct determination of isocyanates using nitrogen-selective and electron-capture detection. J. Chromatogr. 1985:331(2):331-332.
9. Hegedus O, Smotlakova Z, Hegedusova A, et al. Determination of Isocyanates in Workplace Atmosphere by HPLC. Revista de Chimie. 2018:69(2):533-538. DOI: 10.37358/RC.18.2.6142.
10. Esposito GG, Dolzine TW. Determination of airborne 1,6-hexamethylene diisocyanate by gas chromatography. Anal Chem. 1982:54(9):1572-158. DOI: 10.1021/ac00246a026.
11. Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. Electronic resource. Access mode: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32004R1935.
12. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food Text with EEA relevance. Electronic resource. Access mode: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=celex%3A32011R0010.
13. 817.023.21 – Verordnung des EDI über Bedarfsgegenstände. Electronic resource. URL: https://www.lexfind.ch/fe/de/tol/25405/versions/143007/de.
14. Resolución N 40/15 – Reglamento Técnico MERCOSUR sobre materiales, envases y equipamientos celulósicos destinados a estar en contacto con alimentos. Electronic resource. URL: https://www.informea.org/en/legislation/resoluci%C3%B3n-n%C2%BA-4015-%E2%80%93-reglamento-t%C3%A9cnico-mercosur-sobre-materiales-envases-y.
15. Tiljander A, Skarping G. Determination of 4,4'-methylenedianiline in hydrolysed human urine using liquid chromatography with UV detection and peak identification by absorbance ratio. J. Chromatogr. 1990;511(1):185-194. DOI: 10.1016/s0021-9673(01)93284-4.
16. Batista NL, Silva FV, Fonseca GM, et al. Easy to use spectrophotometric method for determination of aromatic diamines in biodiesel samples. Microchemical Journal. 2013;106:17-22. DOI: 10.1016/j.microc.2012.03.023.
17. Гордон П, Грегори П. Органическая химия красителей. М. Мир. 1987:344. [P. Gordon, P. Gregori. Organicheskaya khimiya krasiteley. M. Mir. 1987:344].
18. Chung KT. The significant of azo-reduction in the mutagenesis and carcinogenesis of azodyes Mutat. Res. 1983;114:269-281.
19. Pielesz A, Baranowska I, Rybak A, Wlochowicz A. Detection and determination of aromatic amines as of reductive splitting from selected azodyes. Eco-toxicology and Environmental Safety. 2002; 53:42-47.
20. The safety review of the use of certain azo-dyes in

cosmetic products adopted by the SCCNFP during the 19h plenary meeting of 27 February 2002 (SCC-NFP/0495/01 final - European Commission). Electronic resource. URL: https://ec.europa.eu › documents › out155_en.
21. Rawat D, Mishra V, Sharma RS. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. Chemosphere. 2016;155:591-605. DOI:10.1016/j.chemosphere.2016.04.068.
22. Oh SW, Kang MN, Cho CW et al. Detection of carcinogenic amines from dyestuffs or dyestuffs or dyed substrates. Dyes Pigm. 1992;33:119-135.
23. Wu Y-Ch, Huang Sh-D. Solid-Phase Microextraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography for the Determination of Aromatic Amines. Anal. Chem. 1999;71:310-318.
24. Kämpfer P, Crettaz S, Nussbaumer S, et al. Quantitative determination of 58 aromatic amines and positional isomers in textiles by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 2019;1592:71-81. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.01.039.
25. Akyüz M, Ata S. Determination of aromatic amines in hair dye and gas chromatography-mass spectrometry. J Pharm Biomed Anal. 2008;47:68-80. DOI: 10.1016/j.jpba.2007.12.011.
26. Narita M, Murakami K, Kauffmann J-M. Determination of dye precursors in hair coloring products by liquid chromatography with electrochemical detection. Analitica Chimica Acta. 2007;588: 316-320. DOI: 10.1016/j.aca.2007.02.023.
27. Chen W, Nkosi Th-AN, Combrinck S et al. Rapid analysis of the skin irritant p-phenylenediamine (PPD) in henna products using atmospheric solids analysis probe mass spectrometry. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2016;128:119-125. DOI: 10.1016/j.jpba.2016.05.020.
28. Mohamed KM, Cromarty D, Steenkamp V. Development and validation of an LC-MS/MS method for determination of p-phenylenediamine and its metabolites in blood samples. Journal of Chromatography. B. 2015;997:1-6. DOI: 10.1016/j.jchromb.2015.05.030.
29. Dong S, Chi L, Yang Z et al., Simultaneous determination of dihydroxybenzene and phenylenediamine positional isomers using capillary zone electrophoresis coupled with amperometric detection. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2008;391:653-659. DOI:10.1002/jssc.200900120.
30. Di Gioia ML, Leggio A, Le Pera A et al. Determination by gas chromatography/mass spectrometry of p-phenylenediamine in hair dyes after conversion to an imine derivative. Journal of Chromatography A. 2005;1066:143-148. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.01.039.
31. Brede C, Skjevrak I, Herikstad H. Determination of primary aromatic amines in water food simulant using solid-phase analytical derivatization followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry. Journal of Chromatogr A. 2003;983:35-42. DOI: 10.1016/s0021-9673(02)01652-7.
32. Mortensen SK, Trier XT, Foverskov A. et al. Specific determination of 20 primary aromatic amines in aqueous food simulants by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 2005;1091:40-50. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.07.026.
33. Zimmermann T, Ensinger WJ, Schmidt TC. In situ derivatization/solid-phase microextraction: determination of polar aromatic amines. J. Anal. Chem. 2004;76:1028-1038. DOI: 10.1021/ac035098p.

Відомості про авторів

Артур Зульфігаров [A,B,C,D,E,F,G] – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Адреса: Україна, 03056, Київ, пр. Перемоги, 37. Тел.: +38044204 9494. ORCID: 0000-0003-2840-0607.

Олег Зульфігаров [B,C,D,E] – кандидат хімічних наук, завідувач науково-дослідної лабораторії ТОВ «НВК «Екофарм». Адреса: Україна, Київ, 03045, вул. Набережно-Корчуватська, 136 Б. Тел.: +380663831370. ORCID: 0000-0001-5765-3705.

Наталія Курділь [F,G] – кандидат медичних наук, заступник директора ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України». Адреса: Україна, 03127, Київ, вул. Героїв оборони, 6. Тел.: +380442584773.E-mail: kurdil_nv@ukr.net. ORCID: 0000-0001-7726-503X.

Тетяна Костюченко [C,D,E] – науковий співробітник ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України». Адреса: Україна, 03127, Київ, вул. Героїв оборони, 6. Тел.: +380442584773.E-mail: ktp.medved@gmail.com. ORCID: 0000-0002-6630-183X.

Тетяна Щуцька [C,D,E] – науковий співробітник ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України». Адреса: Україна,

03127, Київ, вул. Героїв оборони, 6. Тел.: +380442584773. E-mail: rina51524@gmail.com. ORCID: 0000-0003-3608-7112.

A – концепція роботи і дизайн; B – проведення досліджень; C – аналіз, попередня підготовка; D – програмне забезпечення, статистичний аналіз; E – написання статті; F – редагування; G – фінальне схвалення статті.

Стаття надійшла до редакції 01.04.2025 р.

Information about the authors

Artur Zulfigarov A,B,C,D,E,F,G – candidate of chemical sciences, senior lecturer of the department of general and inorganic chemistry of the National Technical University of Ukraine "Ihor Sikorskyi Kyiv Polytechnic Institute". Address: Ukraine, 03056, Kyiv, Peremohy Ave., 37. Tel.: +38044204 9494. ORCID: 0000-0003-2840-0607.
Oleg Zulfigarov B,C,D,E – candidate of chemical sciences, head of the scientific research laboratory of "NVK "Ekofarm" LLC. Address: Ukraine, Kyiv, 03045, Naberezhno-Korchuvatska Str., 136 B. 37. Tel.:+380663831370. ORCID: 0000-0001-5765-3705.

Nataliia Kurdil F,G – Candidate of Medical Sciences, Deputy Director of the L.I. Medved's Research Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety, Ministry of Health, Ukraine (State Enterprise).
Address: Ukraine, 03127, Kyiv, str. Heroyiv oborony, 6. Phone: +380442584773. E-mail: kurdil_nv@ukr.net. ORCID: 0000-0001-7726-503X.

Tetyana Kostyuchenko C,D,E – researcher, L.I. Medved's Research Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety, Ministry of Health, Ukraine (State Enterprise). Address: Ukraine, 03127, Kyiv, str. Heroyiv oborony, 6. Phone: +380442584773. E-mail: ktp.medved@gmail.com. ORCID: 0000-0002-6630-183X.

Tetyana Shchutska C,D,E – researcher, L.I. Medved's Research Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety, Ministry of Health, Ukraine (State Enterprise). Address: Ukraine, 03127, Kyiv, str. Heroyiv oborony, 6. Phone: +380442584773. E-mail: rina51524@gmail.com. ORCID: 0000-0003-3608-7112.

A – work concept and design; B – investigation; C – analysis, rough preparation; D – software, statistical analysis; E – writing article; F – editing; G – final approval of the article

Received April,1, 2025