

Исследование показателей, характеризующих состояние белкового компонента плазматических мембран клеток крови, позволило установить некоторые различия в состоянии белков плазмалеммы тромбоцитов по отношению к аналогичным показателям для лимфоцитов и эритроцитов периферической крови в контроле (таблица).

Таблица – Влияние общей криотерапии на показатели эффективности тушения пиреном триптофановой флуоресценции плазматических мембран клеток периферической крови

Тип клеток	Степень тушения белковой флуоресценции до воздействия курса общей криотерапии, %	Степень тушения белковой флуоресценции после воздействия курса общей криотерапии, %
Лимфоциты	38,59 ± 4,28)	25,37 ± 3,54*
Эритроциты	53,44 ± 5,30	44,33 ± 6,8
Тромбоциты	28,09 ± 3,80	15,32 ± 2,45*

* - результаты статистически значимы при $p \leq 0,05$

Как видно из результатов, приведенных в таблице, эффективность тушения белковой триптофановой флуоресценции пиреном в плазматических мембранах тромбоцитов до воздействия криопроцедур в 2-2,5 раза ниже, чем аналогичный показатель для лимфоцитов и эритроцитов. Установленный факт подтверждает данные о различиях в структурном состоянии плазматических мембран клеток в зависимости от выполняемых ими функций [2].

Далее было исследовано воздействие общей криотерапии на состояние белкового компонента плазматических мембран различных клеток крови. Как видно из результатов, представленные в таблице в ходе исследования было установлено, что после воздействия степень тушения триптофановой флуоресценции пиреном снижается в лимфоцитах и тромбоцитах приблизительно на 35 и 50%, соответственно, по отношению к этим показателям в контрольной группе.

Можно предположить, этот эффект обусловлен изменением белок-липидных взаимодействий в плазматических мембранах указанных клеток. Необходимо отметить, что ранее при исследовании микровязкости липидного компонента плазматических мембран лимфоцитов периферической крови было отмечено достоверное снижение после криотерапии этого показателя в области аннулярных липидов более чем в 2,5 раза по сравнению с его исходной величиной.

Таким образом, можно утверждать, что криотерапевтическое воздействие вызывает в организме процесс автокоррекции, при котором выявляются и элиминируются отклонения от физиологической нормы. Применение криотерапии в различных областях показало, что эта методика оказывает на организм не специфическое стимулирующее действие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов, А.Ю. Лечение холодом. Криомедицина./ А. Ю. Баранов, В. Н. Кидалов– Санкт-Петербург. – 2002. – С. 291.
2. Геннис, Р. Биомембраны. Молекулярная структура и функции биологических мембран / Р. Геннис. – М.: Мир, 1997 – 624с.
3. Лимфоциты: Методы: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Клауса. – М.: Мир, 1990. – 400 с.
4. Самаль, А.Б. Агрегация тромбоцитов: методы изучения и механизмы / А.Б. Самаль, С.Н. Черенкевич, Н.Ф. Хмара– Мн: Вышэйшая школа, 1990. – 104 с.
5. Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании биологических мембран. М.: Наука, 1980. – 270 с.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АГИДОЛА-40, АЦЕТОФЕНОНА, ВУЛКАЦИТА, СУЛЬФЕНАМИДА Ц В ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ ИЗ ТОВАРОВ ПОТРЕБЛЕНИЯ MEASUREMENT METHOD OF AGIDOL-40, ACETOPHENONE, VULCACIT, SULPHENAMIDE C MASS CONCENTRATIONS IN WATER EXTRACTS FROM CONSUMER GOODS

А. А. Кузовкова, М. С. Турко, Т. П. Крымская
A. Kuzovkova, M. Turko, T. Krymskaya

Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»,
г. Минск, Республика Беларусь
zav_lsi@rspch.by
Republican unitary enterprise “Scientific practical centre of hygiene”
Minsk, Republic of Belarus

Определение агидола-40, ацетофенона, вулкацита-П-экстра Н и сульфенамида Ц в водных вытяжках из товаров потребления проводят с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием при 240 нм и метода абсолютной калибровки. Предварительно вещества двукратно экстрагируют из 50 см³ водной вытяжки дихлорметаном по 30 см³, полученный экстракт концентрируют под вакуумом, сухой остаток растворяют в ацетонитриле (1 см³). В качестве стационарной фазы используется колонка Nucleodur C18 Pyramid (Macherey-Nagel) (250 мм × 3,0 мм, зернение 5,0 мкм; температура термостата 25 °С). Смесь воды с ацетонитрилом и 2-пропанолом в соотношении 4:74:22 (по объему) используется как подвижная фаза. Предел количественного определения массовой концентрации вулкацита в водной вытяжке из товаров потребления составляет 0,31 мг/дм³, сульфенамида Ц – 0,08 мг/дм³, агидола-40 – 0,13 мг/дм³, ацетофенона – 0,02 мг/дм³.

The determination of agidol-40, acetophenone, vulcacit, sulphenamide C in water extracts from consumer goods is carried out by high-performance liquid chromatography with detection at 240 nm and the method of absolute calibration. Previously, the substances are extracted twice from 50 cm³ of an aqueous extract with dichloromethane, 30 cm³ each, the resulting extract is concentrated under vacuum, the dry residue is dissolved in acetonitrile (1 cm³). A Nucleodur C18 Pyramid (Macherey-Nagel) column (250 mm × 3,0 mm, grain size 5,0 μm; thermostat temperature 25 °C) is used as a stationary phase. A mixture of water with acetonitrile and 2-propanol in a ratio of 4:74:22 (v : v) is used as a mobile phase. The limit of quantitative detection of vulcacit in water extracts from consumer goods is 0,31 mg/dm³, sulphenamide C – 0,08 mg/dm³, agidol-40 – 0,13 mg/dm³, acetophenone – 0,02 mg/dm³.

Ключевые слова: массовая концентрация, высокоэффективная жидкостная хроматография, УФ-детектирование.

Keywords: mass concentration, high-performance liquid chromatography, UV detection.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2022-1-262-266>

При производстве полимерных материалов (пластиков, резин, смол и т. д.), из которых сегодня делают многие товары потребления, применяют различные добавки. Некоторые из них являются процессинговыми, другие изменяют свойства полимеров, третьи являются стабилизаторами и защищают полимеры от деструкции (антиоксиданты). Эти добавки не связываются прочно с полимерами и могут мигрировать из них в окружающую среду. Уровни миграции агидола-40 (первичного антиоксиданта), ацетофенона (растворителя для пластмасс и смол, катализатора полимеризации олефинов), вулкацита-П-экстра Н (далее – вулкацита) и сульфенамида Ц (ускорители вулканизации резиновых смесей) из товаров потребления в модельные среды регламентируются рядом Технических регламентов Таможенного союза, в частности, ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков» (далее – ТР ТС 007/2011), ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек» (далее – ТР ТС 008/2011). В соответствии с ТР ТС 007/2011 и ТР ТС 008/2011 значения минимально допустимых количеств миграции (далее – ДКМ) в водные вытяжки вышеперечисленных веществ из товаров, изготовленных из полимерных материалов и предназначенных для детей и подростков составляют: ДКМ вулкацита – 1,0 мг/дм³, ДКМ сульфенамида Ц – 0,4 мг/дм³, ДКМ агидола-40 – 1,0 мг/дм³, ДКМ ацетофенона – 0,1 мг/дм³.

В настоящее время в Республике Беларусь определение концентраций ацетофенона, сульфенамида Ц и вулкацита в водных вытяжках из товаров потребления проводят по [1] с использованием метода тонкослойной хроматографии. Данный метод требует дорогих расходных материалов (пластины для тонкослойной хроматографии), характеризуется длительным временем проведения анализа, при этом не отличается высокой чувствительностью и специфичностью. Для определения уровней миграции агидола-40 в водные вытяжки из товаров потребления в Республике Беларусь методики не существует.

Целью наших исследований явилась разработка методики определения массовых концентраций агидола-40, ацетофенона, вулкацита и сульфенамида Ц на основе высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием в ультрафиолетовом свете.

По системе Международного союза теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) агидол-40 имеет название 4-[[3,5-би[(3,5-дитертбутил-4-гидроксифенил)-метил]-2,4,6-триметилфенил] метил]-2,6-дитертбутилфенол. Молекулярная формула агидола-40: C₅₄H₇₈O₃. Молекулярный вес составляет 775,215 г/моль. Структурная формула вещества представлена на рисунке 1 [2].

Вещество находится в твердом состоянии и представляет собой сухой порошок или крупнокристаллические гранулы, имеет температуру плавления 244,0 °С [2]. Агидол-40 слабо растворим в воде (1,2 мг/дм³), но хорошо растворим в органических растворителях (log P (октанол-вода) = 17,17) [2].

По системе IUPAC ацетофенон имеет название 1-фенилэтанон. Молекулярная формула ацетофенона: C₈H₈O. Молекулярный вес составляет 120,15 г/моль. Структурная формула вещества представлена на рисунке 2 [3].

Ацетофенон представляет собой бесцветную жидкость со сладким апельсиновым или жасминоподобным запахом и горьким вкусом. Образует ламинарные кристаллы при низкой температуре. Слабо растворим в воде (6,130 мг/дм³ при 25 °С). Хорошо растворим в этаноле, хлороформе, эфире, жирных маслах, глицерине, ацетоне, бензоле, концентрированной серной кислоте (log P (октанол-вода) = 1,58). Ацетофенон несколько плотнее воды (1,03 г/см³). Его пары тяжелее воздуха (относительная плотность паров (воздух = 1) равна 4,1; относительная плотность паровоздушной смеси при 20 °С (воздух = 1) равна 1,028). Температура кипения ацетофенона – 202 °С, температура плавления по разным данным – 19,4 °С или 20 °С, температура возгорания – по разным данным 76 °С, 77 °С, 82 °С [3].

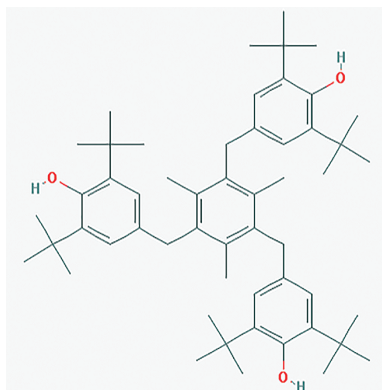


Рисунок 1 – Структурная формула агидола-40 по [2]

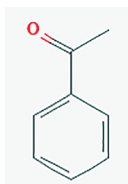


Рисунок 2 – Структурная формула ацетофенона по [3]

По системе IUPAC сульфенамид Ц имеет название *N*-(1,3-бензотиазол-2-илсульфанил)-циклогексанами́н. Молекулярная формула сульфенамида Ц: $C_{13}H_{16}N_2S_2$. Молекулярный вес составляет 264,4 г/моль. Структурная формула вещества представлена на рисунке 3 [4].

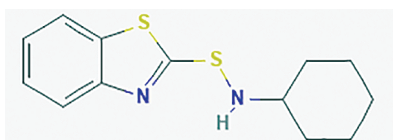


Рисунок 3 – Структурная формула сульфенамида Ц по [4]

Вещество находится в твердом состоянии и представляет собой сухой порошок кремового цвета или крупнокристаллические гранулы, имеет температуру плавления 98,0 °С. Сульфенамид Ц не растворим в воде, но растворим в органических растворителях, например, бензоле.

По системе IUPAC вулкацит-П-экстра Н имеет следующее название: цинк-*N*-этил-*N*-фенилкарбамодитиоат. Молекулярная формула вулкацит-П-экстра Н: $C_{18}H_{20}N_2S_4Zn$. Молекулярный вес составляет 458 г/моль. Структурная формула вещества представлена на рисунке 4 [5].

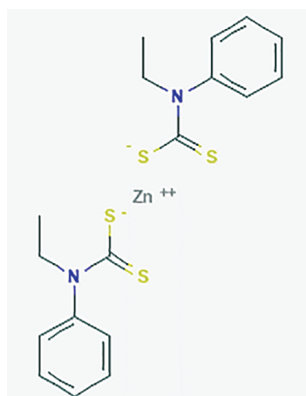


Рисунок 4 – Структурная формула вулкацита-П-экстра Н по [5]

Вещество находится в твердом состоянии и представляет собой белый порошок без запаха. Вулкацит-П-экстра Н слабо растворим в воде и спирте, но растворим в бензоле, хлороформе. Температура плавления составляет 205°С – 208 °С [5].

Нами был разработан способ совместного определения массовых концентраций вулкацита, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 (Irganox 1330) в водных вытяжках из товаров потребления). Способ основан на двукратной экстракции исследуемых веществ из 50 см³ водной вытяжки дихлорметаном по 30 см³ на ротационном встряхивателе, концентрировании полученного экстракта под вакуумом, растворении сухого остатка в ацетонитриле

(1 см³) и определении массовых концентраций веществ с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии с детекцией в УФ-свете и метода абсолютной градуировки.

Установлены следующие условия хроматографирования для совместного определения вулкацита, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 в водных вытяжках из товаров потребления: использование колонки Nucleodur C18 Pyramid производства Macherey-Nagel (размеры 250 мм × 3,0 мм, зернение 5,0 мкм) в качестве стационарной фазы; применение смеси воды с ацетонитрилом и 2-пропанолом в соотношении 4:74:22 (по объему) в качестве подвижной фазы; режим элюирования – изократический, скорость потока подвижной фазы – 0,4 см³/мин, температура термостата колонки – 25 °С, объем ввода пробы в колонку – 5 мм³, общая длина волны детекции – 240 нм, ширина щели – 4 нм, время анализа – 15 мин, время выхода вулкацита – (4,0±0,3) мин, сульфенамида Ц – (4,5±0,3) мин, ацетофенона – (3,2±0,3) мин, агидола-40 – (13,8±0,3) мин. На рисунке 5 представлена хроматограмма разделения смеси стандартных веществ агидола-40 (Irganox 1330), ацетофенона, сульфенамида Ц, вулкацита по разработанному способу.

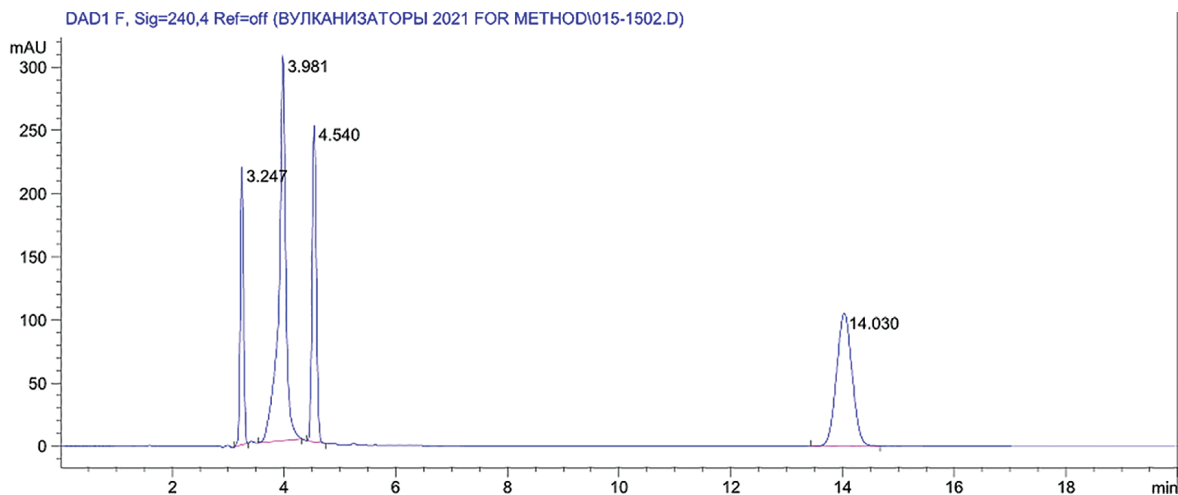


Рисунок 5 – Хроматограмма разделения смеси стандартных веществ агидола-40 в концентрации 100,0 мкг/см³ (время выхода – 14,030 мин), ацетофенона в концентрации 10,0 мкг/см³ (время выхода – 3,247 мин), сульфенамида Ц в концентрации 40,0 мкг/см³ (время выхода – 4,540 мин), вулкацита в концентрации 100,0 мкг/см³ (время выхода – 3,981 мин)

Предел количественного определения массовой концентрации вулкацита в водной вытяжке из товаров потребления составляет 0,31 мг/дм³, сульфенамида Ц – 0,08 мг/дм³, агидола-40 – 0,13 мг/дм³, ацетофенона – 0,02 мг/дм³.

На основе вышеуказанного способа разработана методика измерений АМИ.МН 0020-2021 «Массовые концентрации вулкацита, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 в водных вытяжках из товаров потребления. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии». Методика устанавливает алгоритм выполнения измерений массовых концентраций исследуемых веществ в водных вытяжках из товаров потребления для ацетофенона в диапазоне массовых концентраций от 0,05 до 0,20 мг/дм³ с пределом повторяемости 4 %, пределом промежуточной прецизионности 33 %, средней степенью извлечения 83,2 %, относительной расширенной неопределенностью 21 %; для сульфенамида Ц в диапазоне массовых концентраций от 0,2 до 0,8 мг/дм³ с пределом повторяемости 3 %, пределом промежуточной прецизионности 31 %, средней степенью извлечения 96,3 %, относительной расширенной неопределенностью 10 %; для вулкацита в диапазоне массовых концентраций от 0,5 до 2,0 мг/дм³ с пределом повторяемости 3 %, пределом промежуточной прецизионности 13 %, средней степенью извлечения 98,2 %, относительной расширенной неопределенностью 11 %; для агидола-40 в диапазоне массовых концентраций от 0,5 до 2,0 мг/дм³ с пределом повторяемости 6 %, пределом промежуточной прецизионности 34 %, средней степенью извлечения 86,1 %, относительной расширенной неопределенностью 15 %. Методика утверждена директором Государственного предприятия «НППЦ» 22.11.2021, имеет свидетельство № об аттестации методики (метода) измерений №020/2021 от 06 декабря 2021 г.

Таким образом, нами разработанная новая методика измерений уровней миграции вулкацита, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 из товаров потребления, предназначенных для детей и подростков, включая игрушки, что позволит повысить качество и эффективность контроля за безопасностью товаров потребления при проведении государственного санитарного надзора.

Методика измерений АМИ.МН 0020-2021 разработана в рамках задания 02.02. «Разработать методику выполнения измерений концентраций вулкацита, сульфенамида Ц, ацетофенона, агидола-40 в водных вытяжках из товаров потребления и провести скрининговые исследования уровней миграции современных антиоксидантов, ускорителей вулканизации, растворителей из товаров для новорожденных в модельные среды и пищевые продукты» подпрограммы «Безопасность среды обитания человека» ГНТП «Научно-техническое обеспечение качества и доступности медицинских услуг» (2019–2021 годы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Метод тонкослойной хроматографии для определения уровня миграции индивидуальных химических соединений. Методические указания по санитарно-гигиенической оценке резиновых и латексных изделий медицинского назначения. – Введ. 25.12.1986. – М., 1988. – С. 22–53.
2. Antioxidant 40 [Electronic resource] : PubChem. NIH. National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information. NCBI Resources. – Mode of access: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Antioxidant_40. – Date of access: 30.05.2020.
3. Acetophenone [Electronic resource] : PubChem. NIH. National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information. NCBI Resources. – Mode of access: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7410>. – Date of access: 30.05.2020.
4. N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide [Electronic resource] : PubChem. NIH. National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information. NCBI Resources. – Mode of access: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide>. – Date of access: 30.05.2020.
5. Zinc N-ethyl-N-phenylcarbamodithioate [Electronic resource] : PubChem. NIH. National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information. NCBI Resources. – Mode of access: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6093375>. – Date of access: 30.05.2020.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЭФИРОВ ПАРА-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ (ПАРАБЕНОВ) В КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ, ПОСТУПАЮЩЕЙ НА РЫНОК РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ RESULTS OF STUDYING OF THE ETHER OF PARA-HYDROXYBENZOIC ACID (PARABENS) CONTENT IN COSMETIC PRODUCTS FROM THE MARKETS OF THE REPUBLIC OF BELARUS

Е. И. Полянских, Л. Л. Бельшева, Е. М. Андриевская, С. Ю. Петрова
A. Palianskikh, L. Belyshava, E. Andrievskaia, S. Petrova

*Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»
г. Минск, Республика Беларусь*

*Republican Unitary Enterprise «Scientific and Practical Center for Hygiene»,
Minsk, Republic of Belarus*

Проведены исследования различных видов парфюмерно-косметической продукции на содержание эфиров пара-гидроксибензойной кислоты (парабенов). Исследования проводились методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием диодно-матричного детектирования согласно разработанной и аттестованной методике выполнения измерений. Показано, что в качестве консервирующего агента преимущественно используется метилпарабен, доля которого составляет 57,14 %, на долю этилпарабена и пропилпарабена приходится по 20,33 %. Парабены обнаружены в косметической продукции, предназначенной как для взрослого населения, так и в косметической продукции, предназначенной для детского населения.

Various types of perfumery and cosmetic products have been studied for the content of para-hydroxybenzoic acid esters (parabens). The studies were carried out by high-performance liquid chromatography (HPLC) using diode-array detection according to the developed and validated measurement technique. It is shown that methylparaben is mainly used as a preservative agent, the share of which is 57.14%, the share of ethylparaben and propylparaben is 20.33% each. Parabens have been found in cosmetic products intended for both adults and children.

Ключевые слова: консерванты, парабены, определение, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), косметическая продукция.

Keywords: preservatives, parabens, determination, high performance liquid chromatography (HPLC), cosmetic products.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2022-1-266-269>

Парабены являются сложными эфирами пара-гидроксибензойной кислоты (п-ГБА), обладают свойствами антимикробных консервантов и широко используются в пищевых, фармацевтических и косметических продуктах. Обычно применяются в сочетании с другими консервантами [1].