

## 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](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].

В косметической продукции парабены входят в составы шампуней, лосьонов, дезодорантов, скрабов и средств для макияжа глаз, при этом не обладают специфическим запахом, цветом и вкусом, не изменяют органолептических характеристик продукции. Попадая на кожу, парабены беспрепятственно проходят сквозь эпидермис, при частом применении способны накапливаться в дермальном слое, где медленно начинают распадаться и выводиться из организма. [2]. Вместе с тем данные исследований показывают, что парабены могут оказывать цитотоксический и канцерогенный эффект на ткани организма человека [3,4]. Из-за риска возможного неблагоприятного воздействия парабенов на организм человека их содержанием в потребительских товарах, в том числе косметической продукции строго регулируется во всем мире.

В настоящее время в странах Европы, в США и Японии а также на территории Евразийского экономического союза в соответствии с требованиями технического регламента Таможенного союза «О безопасности парфюмерно-косметической продукции» (ТР ТС 009/2011) [5] пара-гидроксibenзойная кислота и ее сложные эфиры (метилпарабен, этилпарабен, пропилпарабен, бутилпарабен) и их натриевые и калиевые соли разрешены к применению в составе парфюмерно-косметической продукции и считаются безопасными при их содержании до 0,8 % в суммарной концентрации, до 0,4 % в индивидуальной концентрации (в пересчете на пара-гидроксibenзойную кислоту).

Вместе с тем отсутствие метрологически аттестованной методики определения консервантов (эфиров парагидроксibenзойной кислоты) для применения аккредитованными лабораториями Республики Беларусь, не позволяет контролировать их содержание в косметической продукции, поступающей на рынок республики.

Исходя из вышеизложенного, целью исследования явилась разработка методики определения пара-гидроксibenзойной кислоты и ее сложных эфиров (метилпарабена, этилпарабена, пропилпарабена, бутилпарабена, бензилпарабена), включая изомерные формы данных соединений (изопропилпарабена и изобутилпарабена) в косметической продукции методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), метрологическая аттестация методики, а также проведение скрининговых исследований парфюмерно-косметической продукции как отечественного, так и зарубежного производства на содержание указанных консервантов.

В результате проведенных исследований разработаны условия инструментального анализа, обеспечивающие оптимальное разделение пара-гидроксibenзойной кислоты и ее эфиров на хроматографической колонке, отделение их от интерферирующих пиков других часто используемых консервантов имеющих схожую структуру (сорбиновой, бензойной, салициловой кислот). Также разработаны условия подготовки пробы, которые позволили достичь максимального извлечения аналитов из косметической продукции. Для извлечения указанных консервантов необходимо использовать метанол, а в случае анализа косметической продукции с более сложной матрицей (крема, сливки для снятия макияжа, и др.) для очистки экстракта следует использовать реактивы Карреза с последующим центрифугированием пробы.

На рисунке 1 представлена типичная хроматограмма стандартного раствора смеси исследуемых консервантов (пара-гидроксibenзойной кислоты и ее сложных эфиров, а также сорбиновой, бензойной и салициловой кислот), полученная в разработанных условиях.

Метрологические параметры разработанной методики рассчитаны исходя из экспериментальных исследований проб косметической продукции (гель для душа, крем для рук, крем-краска для волос, зубная паста) с известным содержанием аналитов. Стандартная расширенная неопределенность для всех аналитов не превысила 30 %. Методика прошла метрологическую аттестацию и утверждена в установленном порядке. МВИ. МН 6324-2020 «Массовая концентрация консервантов в косметической продукции. Методика выполнения измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии».

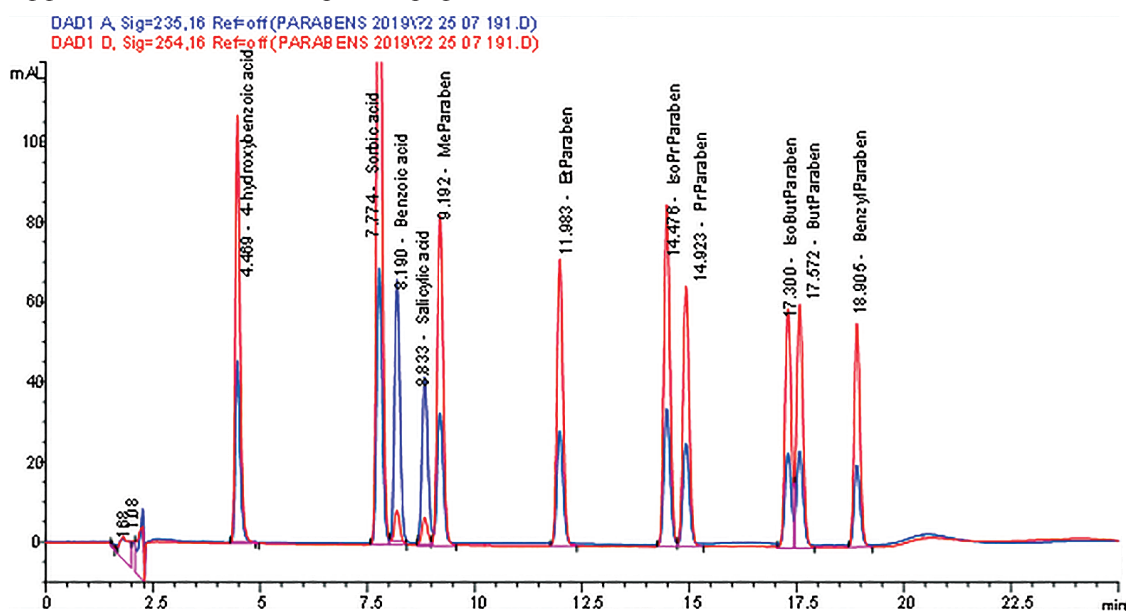


Рисунок 1 – Хроматограмма стандартного раствора смеси исследуемых консервантов с массовой концентрацией каждого 5,0 мкг/см<sup>3</sup>

В соответствии с разработанной методикой были проведены исследования 200 наименований косметической продукции отечественного и зарубежного производства по определению содержания парабенов (метилпарабена, этилпарабена, пропилпарабена, бутилпарабена, изобутилпарабена, изопропилпарабена, бензилпарабена, гептилпарабена). Исследования проведены в различных видах косметической продукции: изделиях косметических гигиенических моющих (гелях моющих для тела, мыле жидком и др.), шампунях, очищающих средства для лица, в т. ч. для демакияжа, средствах для ухода за кожей лица (кремах, гелях, тонерах, сыворотке и др.), средствах для ухода за кожей тела, рук и ног (кремах, гелях, масле, сыворотке и др.), Средства для ухода за кожей головы и волос (спрей, масло, лосьон и др.), средствах для окрашивания волос (красках, оттеночных бальзамах), средствах гигиены полости рта (зубных пастах, ополаскивателях), изделиях декоративной косметики (тональный кремах, туше, блеске для губ, помаде и др.), изделия косметических для маникюра и педикюра, косметических салфетках, детской косметике.

В результате проведенных исследований 200 образцов косметической продукции парабены были обнаружены в 62 образцах. В 61 образце количество парабенов было ниже максимально допустимого уровня, установленного техническим регламентом Евразийского экономического союза [3], в 1 образце моделирующей сыворотки для контуров тела содержание парабенов превысило нормативный уровень, в 1 образце детского очищающего молочка с ромашкой и календулой были обнаружены парабены в количестве, не превышающем требования технического регламента [5] однако, их присутствие не было заявлено на этикетке. Установлено, что для изготовления парфюмерно-косметической продукции используются парабены, которые отличаются свойствами и размером молекулы: короткоцепочечные (метил- и этилпарабены) и длинноцепочечные (пропил- и бутилпарабены) и их разветвленные аналоги (изопропил- и изобутилпарабены), при этом по частоте применения на первое место выходит метилпарабен, доля которого составляет 57,14 %, на долю этилпарабена и пропилпарабена приходится по 20,33 %, по 1 % приходится на изобутилпарабен и изопропилпарабен. Бензилпарабен в составе косметических средств выявлен не был.

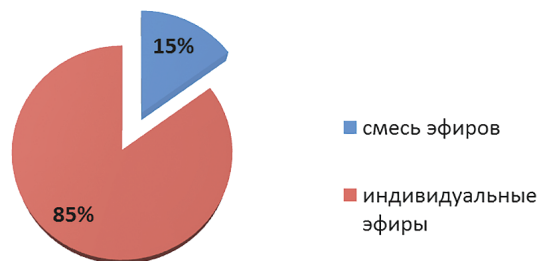
Следует отметить, что согласно полученным данным в косметическую продукцию вносятся преимущественно индивидуальные эфиры парагидроксibenзойной кислоты, смеси эфиров в составе косметических средств менее распространены. Данные представлены на рисунке 2.

Максимальная концентрация метилпарабена обнаружена в средствах для ухода за кожей тела, рук и ног (0,19 %), средства для ухода за кожей головы и волос содержат до 0,12 %, средства для ухода за кожей лица и изделия декоративной косметики – до 0,1 %, косметические салфетки и косметическая продукция для детей – 0,04–0,06 % и незначительное количество метипарабенов обнаружено в средствах гигиены полости рта, шампунях и изделиях косметических гигиенических моющих.

Максимальное содержание этилпарабена определено в изделиях декоративной косметики – до 0,08 %, в средствах для ухода за кожей лица содержание этилпарабена составило в среднем 0,05 %, в средствах для ухода за кожей тела, рук и ног, а также в средствах для ухода за кожей головы и волос – до 0,02 %, в косметических салфетках и косметической продукции для детей до 0,01 %, незначительное количество определялось в очищающих средствах для лица, в том числе в средствах для демакияжа.

В составе косметической продукции с длительным сроком годности парабены встречаются чаще, чем в продукции с коротким, при этом чаще в косметической продукции с жидкой, кремовой и гелевой текстурой. В состав рецептур изделий декоративной косметики на эмульсионной основе парабены входят на 20 % чаще, чем в порошкообразные и компактные изделия. Максимальная концентрация метилпарабена обнаружена в средствах для ухода за кожей тела, рук и ног (0,19 %), максимальное содержание этилпарабена и пропилпарабена обнаружено в изделиях декоративной косметики. Также следует отметить, что парабены обнаружены в косметической продукции, предназначенной как для взрослого населения, так и в косметической продукции, предназначенной для детей.

**Соотношение применения парабенов в косметической продукции**



*Рисунок 2 – Соотношение применения парабенов в косметической продукции*

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана методика определения пара-гидроксibenзойной кислоты и ее сложных эфиров (парабенов) в косметической продукции, проведена ее метрологическая аттестация. Разработанная МВИ может быть внедрена в деятельность аккредитованных лабораторий, осуществляющих контроль косметической продукции по показателям безопасности, что будет способствовать предотвращению поступления небезопасной продукции на рынок страны. В соответствии с разработанной МВИ проведены скрининговые исследования 200 образцов косметической продукции. Установлено, что концентрации,

как индивидуальных эфиров, так и смесей эфиров пара-гидроксibenзойной кислоты в косметической продукции преимущественно не превышают допустимых пределов, предусмотренных техническим регламентом Таможенного союза «О безопасности парфюмерно-косметической продукции».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Oestrogenic activity of parabens in MCF7 human breast cancer cells / J. Byford [et al.]. – J. Steroid Biochem. Molec. Biol. – 2002. – 80 (1). P. 49–60.
2. *Rietschel, R.L.* Dermatitis to preservatives and other additives in cosmetics and medications / R.L. Rietschel, L.F. Fowler. – Jr. editors Fisher's contact dermatitis, Williams & Wilkins: Philadelphia. 1995. – 266 p.3. Sony, M. G. Safety assessment of esters of 4-hydroxybenzoic acid (parabens) Food and Chem / M.G. Sony, I.G. Carabin, G.A. Burdock. – Toxicol, 2005. – vol.43. – 985-1015 p.
3. *Andersen, F. A.* Final amended report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isopropylparaben, butylparaben, isobutylparaben, and benzylparaben as used in cosmetic products / F.A. Andersen. – International Journal of Toxicology. – 2008. – 27 (Suppl. 4). – 1-82 p.
4. SCCP/0874/05, Opinion of the Scientific Committee on Consumer Products on Parabens, underarm cosmetics and breast cancer, adopted by written procedure on 28 January 2005.
5. ТР ТС 009/2011 О безопасности парфюмерно-косметической продукции [Электронный ресурс] : технический регламент Таможенного союза : утв. Решением Комиссии Таможенного союза 23 сентября 2011 года N 799 : в ред. 10 апреля 2018 года. // Консультант плюс.Беларусь / ООО «Юрспектр», Нац. центр правовой информ. Респ. Беларусь. – Минск, 2020.

### АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФИРОВ ПАРА-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ (ПАРАБЕНОВ) В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

### TOPICAL QUESTIONS OF DETERMINATION OF ETHERS OF PARAHYDROXYBENZOIC ACID (PARABENS) IN FOOD

**Е. И. Полянских, Е. В. Андриевская, Т. А. Федорова, С. Ю. Петрова**  
**A. Palianskikh, E. Andrievskaya, T. Fiodarava, S. Petrova**

*Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»  
г. Минск, Республика Беларусь*  
*Republican unitary enterprise «Scientific and practical centre of hygiene»,  
Minsk, Republic of Belarus*

Парабены могут оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье человека, и их использование в качестве пищевых добавок строго регулируется во всем мире. Разработана и валидирована методика одновременного определения 11 консервантов (включая пара-гидроксibenзойную кислоту и 7 ее сложных эфиров (парабенов)) в пищевой продукции методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Методика отличается простой пробоподготовкой, низкими пределами количественного определения (10 мг/кг) для каждого консерванта и может быть использована аккредитованными лабораториями Республики Беларусь для контроля безопасности пищевой продукции.

Parabens can have adverse effects on human health, and their use as food additives is strictly regulated worldwide. A method for the simultaneous determination of 11 preservatives (including para-hydroxybenzoic acid and 7 of its esters (parabens)) has been developed and validated in food products by high-performance liquid chromatography (HPLC). The method is characterized by simple sample preparation technique, low limits of quantitative determination (10 mg/kg) for each preservative and can be used by accredited laboratories of the Republic of Belarus to control the safety of food products.

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

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

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2022-1-269-272>

В современном производстве продуктов питания, парфюмерно-косметических средств широко применяются консерванты и антимикробные вещества. В качестве консервантов часто используются сорбиновая, бензойная и салициловая кислоты, а также пара-гидроксibenзойная кислота (п-ГБК) и ее сложные эфиры – парабены [1-3]. Основным преимуществом парабенов в сравнении с иными консервирующими агентами, такими как