Determination of some Xenoestrogens in Different Types of Personal Care Products using Reverse Phase Liquid Chromatography (RP-HPLC)

Dr. Juhaina Dib*

Ammar Mohammad Mansour**

(Received 20 / 2 / 2023. Accepted 25 / 5 /2023)

□ ABSTRACT □

This study aims to determine the concentration of some xenoestrogens (methylparaben and propylparaben) in some personal care products on the local market (natural creams, skin care creams, burns sweating creams and baby creams).

The RP-HPLC technique was used on (C18) column, (DAD) detector at 254 nm wavelength and mobile phase:Acetonitrile/Methanol/Deionizer water(65/5/30%V/V/V). The extraction process was carried out using Dichloromethane solvent and ultrasonic device. The measurements were made after determining the ideal conditions for the chromatographic analysis process. The separation of the two compounds (MP and PP) of the samples was achieving with good selectivity (α = 2.05) and recovery ranged between (88 - 96)%.

The study was done on 18 personal care products of local and imported products. The analysis results indicate the presence of both methyl paraben and propyl paraben in the most of that products, in natural skin care cream, with concentrations of (0.081 - 0.85)% , and in base cream samples with concentrations of (0.22 - 0.83)%. As well as in the baby cream samples with different concentrations range of (0.18 - 0.68)%.

Keywords: Xenoestrogens- Personal care products - HPLC - Methyl paraben – Propyl paraben.

Copyright **:**Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* **Associate Professor, Chemistry Department - Faculty of Science -Tishreen University- Lattakia - Syria.** juhaina.deeb@tishreen.edu.sy

** **Master Student, Chemistry Department - Faculty of Science -Tishreen University- Lattakia - Syria.** ammar.mohammad.mansor@tishreen.edu.sy

تحديد بعض مركبات الزينواستروجينات في أنواع مختلفة من منتجات العناية الشخصية باستخدام الكروماتوغرافيا السائلة ذات الأداء العالي بالطور العكوس (RP-HPLC)

د. جهينة ديب*

عمار محمد منصور**

(تاريخ الإيداع 20 / 2 / 2023. قُبِل للنشر في 25 / 5 /2023)

ملخّص

تهدف هذه الدراسة إلى تحديد تركيز بعض مركبات الزينواستروجينات (ميثيل بارابين وبروبيل بارابين) في بعض منتجات العناية الشخصية الموجودة في السوق المحلية (كريمات طبيعية وكريمات العناية بالبشرة والحروق والتعرق وكريمات الأطفال).

استخدمت تقانة RP-HPLC على عمود فصل (C18) وكاشف (DAD) عند طول موجة 254 نانومتر مع طور متحرك: Acetonitrile/Methanol /Deionizer water (65/5/30 % V/V/V). أنجزت عملية الاستخلاص باستخدام المذيب Dichloromethane وجهاز الأمواج فوق الصوتية. أجريت القياسات بعد ان تم تحديد الشروط المثالية لعملية التحليل الكروماتوغرافي وتحقق الفصل للمركبين(Methyl Paraben)و(Propyl Paraben) في العينات بانتقائية جيدة(α =2.05) واسترجاعية تراوحت بين%(96- 88).

تمت الدراسة على 18 منتج من منتجات العناية الشخصية الوطنية والمستوردة وأظهرت نتائج التحليل وجود كل من ميثيل بارابين وبروبيل بارابين في معظم تلك المنتجات، في الكريمات الطبيعية تراوحت التراكيز بين %(0.081 - 0.85)، وفي كريمات الأساس بتراكيز تراوحت بين %(0.83 - 0.22)، وكذلك في كريمات الأطفال بتراكيز بين %(0.18 - 0.68).

الكلمات المفتاحية: الزينواستروجينات – منتجات العناية الشخصية – HPLC – ميثيل بارابين – بروبيل بارابين.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين– سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY–NC–SA 04

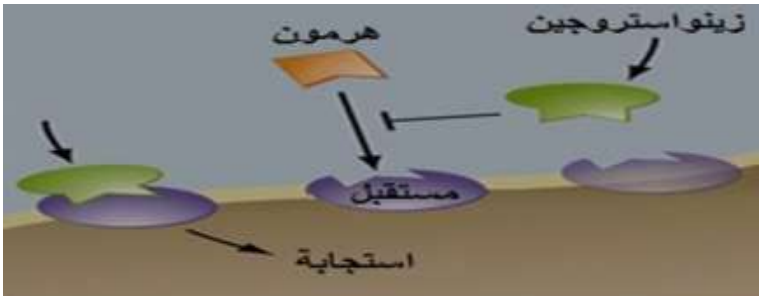
* أستاذ مساعد–قسم الكيمياء–كلية العلوم –جامعة تشرين–اللاذقية –سورية.juhaina.deeb@tishreen.edu.sy

** طالب ماجستير– قسم الكيمياء–كلية العلوم–جامعة تشرين–اللاذقية–سورية. ammar.mohammad.mansor@tishreen.edu.sy

مقدمة:

منذ اربعينات القرن الماضي والمنتجات الكيميائية الصناعية في تدفق مستمر الى الأسواق ولم تترك حقل الا واحتلت مركزاً متقدماً فيه بعدد أنواعها واستخداماتها ومن ضمنها منتجات العناية الشخصية. تستحوذ منتجات العناية الشخصية اهتمام كبير من قبل شرائح واسعة من المستهلكين نتيجة الحاجة الى استخدامها في المجالين الصحي والتجميلي وتتوفر في الأسواق في شكلين، منتجات مصنعة ومنتجات طبيعية وبالطبع من حق الفرد أن يعرف مدى صحة ودقة ما تحتويه تلك المنتجات لأنها أصبحت أحد المتطلبات الضرورية في الحياة المعاصرة حيث لا يمكن لأي فرد إلا وأن يستخدم أنواع متعددة منها رغم الوعي الكامل بأنها مكونة من مواد كيميائية مختلفة قد لا تكون جميعها آمنة خاصة مع الاستخدام المديد ومنها على وجه الخصوص مركبات الزينواستروجينات.

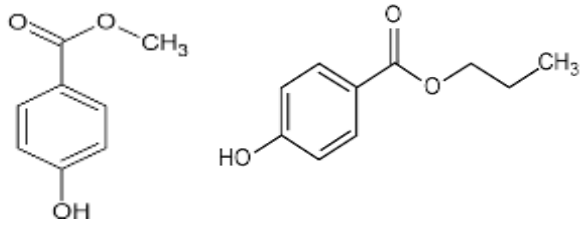
تعرف الزينواستروجينات بأنها مجموعة متنوعة من المواد الكيميائية الصناعية التي تدخل في صناعة المواد الغذائية والصيدلانية ومنتجات العناية الشخصية كمواد مثبتة أو حافظة لكن المثير للشك حالياً أنها تقوم بأنشطة بيولوجية في الجسم على أنها هرمونات وتحاكي بذلك في اثرها ما تقوم به الهرمونات الطبيعية التي تنتجها الغدد الصماء في الجسم وتتسبب بالتالي باضطراب في وظائفها، لذلك تدعى بالمركبات المعطلة للغدد الصماء (Endocrine disrupting chemicals) [1]، بالإضافة إلى ذلك تعمل عند دخولها الى الجسم على تغيير مستويات الهرمونات الطبيعية في الدم من خلال التأثير على انتاجها وفعاليتها بالارتباط بالمستقبلات الهرمونية وتعطيل دورها [2] والشكل(1) يوضح هذا.



الشكل(1)

من الزينواستروجينات التي تستخدم في صناعة منتجات العناية الشخصية مركبات متعددة من عائلة الباربينات التي تتمتع بثبات وفعالية عالية في منع نمو الفطريات والميكروبات والعفن والخمائر الضارة وتحمي بذلك كل من المنتجات والمستهلك [3].

الباربينات هي استرات صناعية من باراهيدروكسي حمض البينزوئيك ومن أهمها : ميثيل- ، ايثيل- ، بروبيل- ، وبوتيل بارابين، يعد مركب ميثيل بارابين وبروبيل بارابين الأكثر استخداماً في منتجات العناية الشخصية ويمكن أن يتواجدان معاً لرفع الفعالية المضادة للأنشطة الحيوية للميكروبات في المنتج وإطالة العمر الافتراضي له [5,4].



Methyl paraben (MP) Propyl paraben(PP)

يتم التعرض للباربينات بالدرجة الأولى عبر الجلد نتيجة الاستخدام شبه اليومي لمنتجات العناية الشخصية وهذا ما يؤدي مع الوقت الى تراكمها في الجسم والتسبب بأضرار صحية متنوعة من تعطيل للهرمونات الطبيعية الى السرطانات، لهذا ستركز هذه الدراسة على تحديد الميثيل بارابين(Methyl paraben (MP والبروبيل بارابين Propyl paraben(PP) في بعض أنواع منتجات العناية الشخصية من الكريمات الطبيعية والكريمات المصنعة الوطنية منها والمستوردة المتواجدة في السوق المحلية باستخدام تقانة RP-HPLC للتأكد من محتواها من هذه المركبات ومقارنتها مع الحدود المسموح بها واستقراء مدى ضبط الجودة في صناعتها والسلامة في استخدامها [6].

أهمية البحث وأهدافه:

لهذا البحث أهمية خاصة في حقل مراقبة جودة وسلامة استخدام منتجات العناية الشخصية لما للبعض من مكوناتها من تأثير كبير على الصحة والبيئة معاً، ويهدف البحث إلى توفير طريقة تحليلية سهلة سريعة بشروط مثالية تمكن من تحديد محتوى تلك المنتجات من كل من ميثيل بارابين وبروبيل بارابين والتحقق من مدى توافق تراكيزها مع الحدود الآمنة، كما توفر نتائج البحث معلومات كافية تسمح بتمييز الأفضل والأضمن للصحة بين تلك المنتجات وكذلك التحقق من مدى صحة خلو منتجات العناية الشخصية الطبيعية من البارابينات.

طرائق البحث ومواده:

1. المواد الكيميائية المستخدمة:

1. ميثيل باربين من شركة Caelo الألمانية
2. بروبيل بارابين من شركة Caelo الألمانية
3. اسيتونتريل (خاص لـ HPLC) من شركة ,Scharlab الاسبانية.
4. ميثانول (خاص لـ HPLC) من شركة Scharlab الاسبانية.
5. ديكلوروميثان من شركة Scharlab الاسبانية.
6. ميزان الكتروني حساس بدقة 0.0001 mg من شركة شيمادذو اليابانية SHIMADZU.
7. دوارق حجمية وبياشر زجاجية.
8. Disposal µm 0.45 من شركة Membrance Solutions.
9. ماء منزوع الشوارد.

2. الأجهزة المستخدمة:

- جهاز الأمواج فوق الصوتية Ultrasonic bath استطاعة 40 KHZ من شركة ELMA الألمانية.
- جهاز كروماتوغرافيا سائلة High Performance Liquid Chromatography (HPLC) من شركة شيمادذو اليابانية SHIMADZU موديل10AV وكاشف Diode array Detector (DAD)
- عمود كروماتوغرافي من نوع (Teknokroma NUCLEOSIL 100, C18).

1. الجزء العملي:

1.1. تحضير العينات :

جمعت العينات من السوق المحلية بتواريخ إنتاج مختلفة تراوحت بين عام (2020 حتى 2022) وتوزعت كمايلي:

1- كريمات طبيعية متنوعة عدد/6/ جميعها منتجات وطنية توزعت حسب الجدول(1).

الجدول(1) كريمات طبيعية متنوعة

A1	A2	A3	A4	A5	A6
كريم طبيعي للتعرق	كريم طبيعي للتعرق	كريم طبيعي للحروق	كريم طبيعي للحروق	كريم العناية بالبشرة	كريم العناية بالبشرة

2- كريمات اساس للوجه عدد/6/ جميعها منتجات مستوردة توزعت حسب الجدول(2).

الجدول(2) كريمات اساس للوجه

B1	B2	B3	B4	B5	B6
كريم أساس صيني	كريم أساس ايرلندي	كريم أساس فرنسي	كريم أساس الماني	كريم أساس فرنسي	كريم أساس ماليزي

3- كريمات أطفال عدد/6/ جميعها منتجات وطنية توزعت حسب الجدول(3).

الجدول(3) كريمات أطفال

C1	C2	C3	C4	C5	C6
كريم أطفال للحفاض	كريم أطفال للطفح والترطيب	كريم أطفال للطفح الجلدي	كريم أطفال للطفح الجلدي	كريم أطفال للطفح والترطيب	كريم أطفال للطفح والحروق

أجريت عمليات الاستخلاص حسب [7] مع بعض التعديلات وفق الخطوات التالية:

- أخذت عينة بوزن 0.1 غ في بيشر زجاجي (50 مل).
- أضيف لها 10مل من المذيب ديكلوروميثان.
- وضع البيشر على حمام مائي للأمواج فوق الصوتية لمدة 15 دقيقة.
- تم اخذ 1 مل من المستخلص الأولي ووضع في أنبوب اختبار زجاجي سعة 10 مل وبخرت على تيار خفيف من غاز الازوت حتى الجفاف.
- حلت العينة بإضافة 1 مل من الميثانول إلى أنبوب الاختبار ووضع الانبوب لمدة نصف دقيقة في حمام الأمواج فوق الصوتية للمساعدة في انحلال الراسب.
- وضع الأنبوب في الثلاجة لمدة 15 دقيقة للمساعدة في ترسيب الشوائب والمواد المرافقة.
- فلترة العينة باستخدام Disposal (0.45µm) وحفظت في الثلاجة عند درجة الحرارة (-18 °C) .

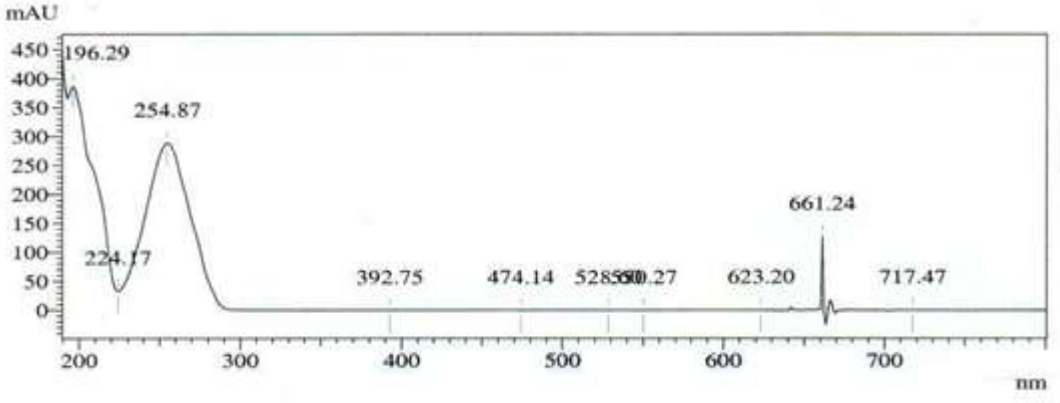
2.1. تحضير المحاليل العيارية:

تم تحضير محلول قياسي أم(Stock standard solution) لمركب ميثيل بارابين Methyl paraben ولمركب بروبيل بارابين Propyl paraben وذلك بوزن 100مغ من المركب في دورق عياري حجم 100مل ثم أكمل الحجم بالميثانول. وضع الدورق لمدة 1دقيقة في حمام الأمواج فوق الصوتية ثم أخذ 5 مل من المحلول العياري الأم ونقل إلى دورق عياري سعته 25 مل وأكُمل الحجم بالميثانول لينتج لدينا محلول تركيزه 200 ppm لكل مركب، بعدها تم

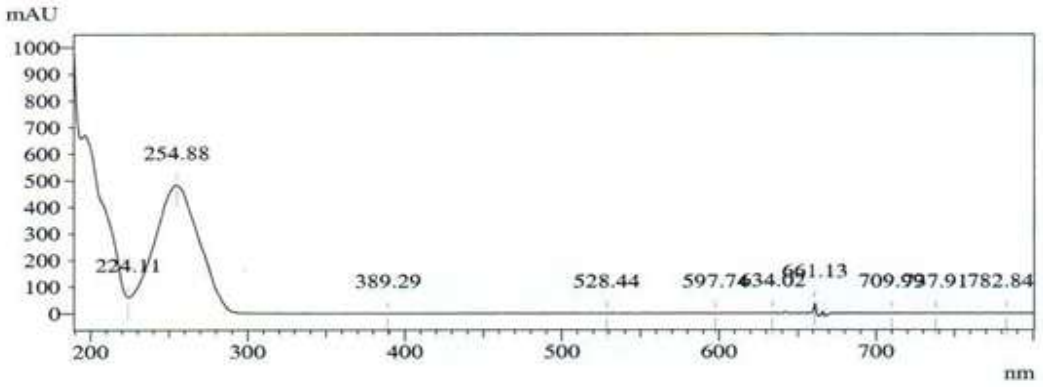
تحضير سلسلة المحاليل العيارية بتراكيز مختلفة ppm(10, 25, 50, 100) باستخدام الميثانول، وحفظت المحاليل في المجمدة حتى إجراء التحليل.

3.1. اختبار كفاءة طريقة التحليل:

في البداية ولتحديد طول موجة القياس تم سحب طيف UV لكل مركب من المركبات المستهدفة بالدراسة وتبين أن الامتصاص الأعظمي للمركبين هو عند الطول الموجي 245 nm والشكل (2) و(3)يظهر طيف UV للمركبين.



الشكل(2) طيف UV للمركب ميثيل بارابين



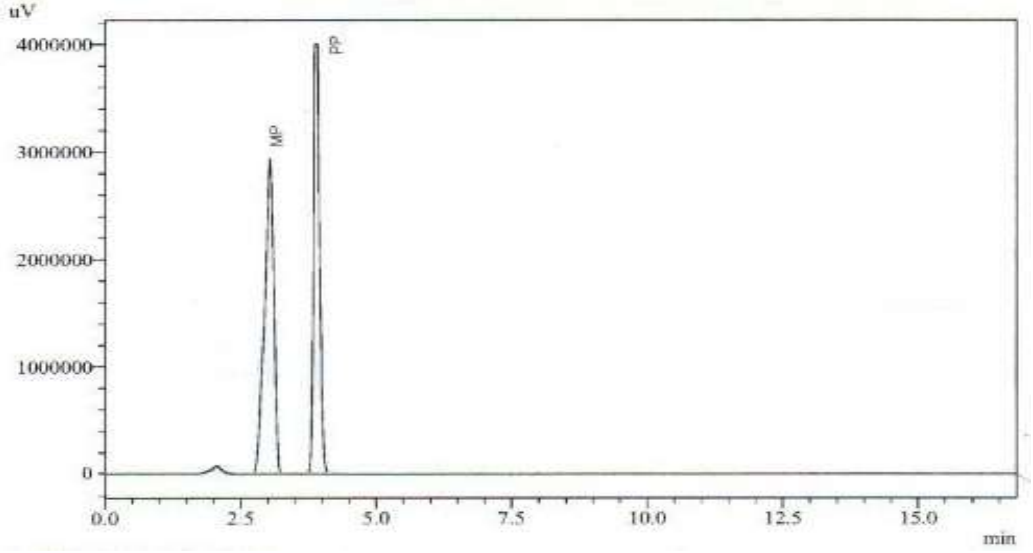
الشكل(3) طيف UV للمركب بروبيل بارابين

ثم ومن خلال إجراء اختبارات تجريبية متعددة تم التوصل إلى الشروط الكروماتوغرافية المثلى التي اعتمدت لتحليل العينات المدروسة والموضحة بالجدول(4)، كما يظهر الشكل(4) كروماتوغرام الفصل للمركبينMP و PP.

الجدول(4) الشروط الكروماتوغرافية المثلى لتحديد كل من (ميثيل بارابين وبروبيل بارابين)

العمود المستخدم	Teknokroma NUCLEOSIL 100, C18 (15cm x 0.46cm, 5µm)
الكاشف المستخدم	كاشف DAD
طول موجة القياس	254nm
المذيب المستخدم في الحقن	الميثانول
الطور المتحرك	(Acetonitrile/Methanol /Deionizer water) (65/5/30 % V/V/V)
الحجم المحقون	20µl

درجة حرارة العمود	35°C
معدل تدفق الطور المتحرك	1ml/min



الشكل (4) كروماتوغرام مزيج محلول عياري للمركبين ميثيل بارابين وبروبيل بارابين

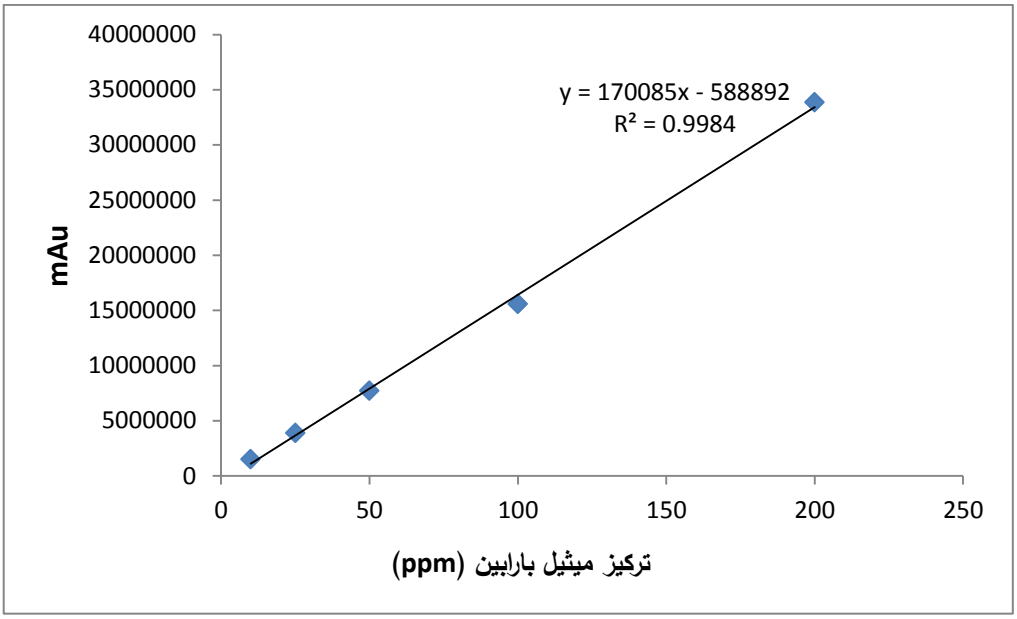
وقد تحققت عملية الفصل بزمن فصل t_R min(3.98 و3.02) لكل منMP وPP على التوالي وبانتقائية (Selectivity) جيدة (α =2.05) .

لتحديد الاسترجاعية تم تحضير ثلاثة محاليل بإضافة ml(1 ,0.5 ,0.2) من مزيج المحلول العياري للمركبين ذي التركيز 5 ppm إلى ثلاث عينات كريم ppm(50 ,20 ,10) وبوزن 0.1 غ لكل عينة(3 مكررات لكل إضافة) وحسب معدل الاسترجاعية (Recovery) للمركبين ميثيل، بروبيل بارابين لعينات الكريم الطبيعي وقد تراوحت نسب الاسترجاع للمركبين بين %(96 - 88) .

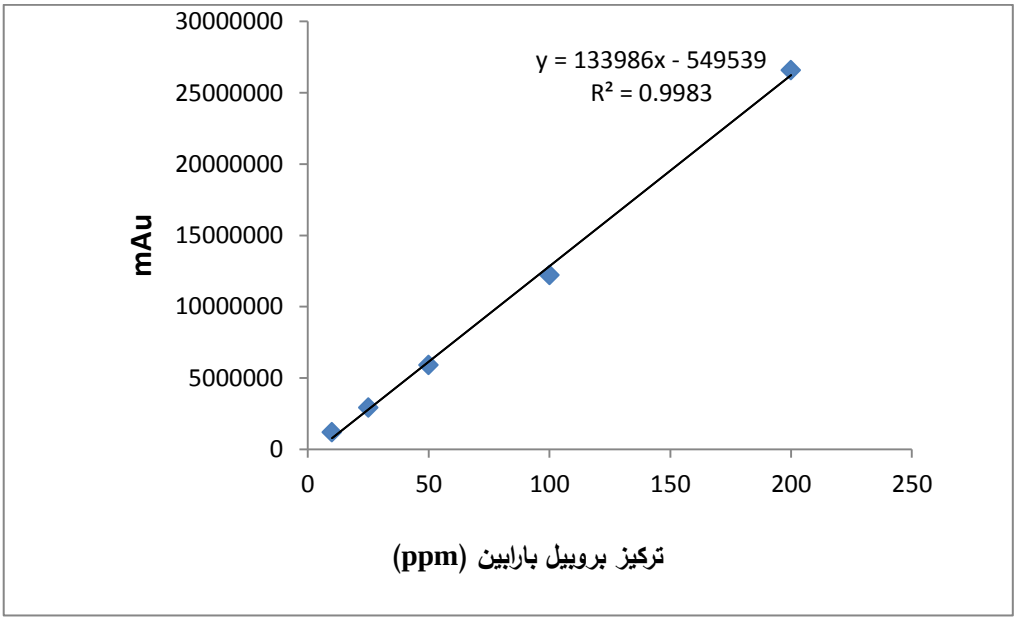
الجدول(5) الاسترجاعية% لمركب ميثيل بارابين ومركب بروبيل بارابين

C (ppm)	ميثيل بارابين (n:3)		بروبيل بارابين (n:3)	
	Rec%	SD	Rec%	SD
10	88	4	86	5
25	90	3	92	3
50	96	5	94	4
C- التركيز، Rec%- الاسترجاعية، SD- الانحراف المعياري.				

تم رسم منحنيات المعايرة كما الشكل (5 و6) للمركبين MP وPP بتابعية متوسط مساحة القمة الموافقة لكل تركيز من التراكيز ppm(200 ,100 ,50 ,25 ,10) والموضحة في الجدولين (6 و7).



الشكل(5) منحنى المعايرة لمركب ميثيل بارابين عند طول الموجة 254 nm



الشكل(6) منحنى المعايرة لمركب بروبيل بارابين عند طول الموجة 254 nm

يبين الجدول (6) أن متوسط الاسترجاعية % لمركب (MP) في المحاليل العيارية بلغ (99.96%) بانحراف معياري نسبي وسطي (1.42%).

الجدول(6) المعطيات التحليلية للمحاليل العيارية لمركب ميثيل بارابين والحسابات الاحصائية لها (n=3)

C (ppm)	A (mAu)	Cexp (ppm)	Ćexp (ppm)	SD	RSD%	ŔSD%	Rec%	Ŕec%
10	1512684	9.6	9.98	0.37	3.7	1.42%	99.8%	99.96%
	1628609	10.34						
	1584927	10						
25	3873385	24.75	25	0.23	0.92		100%	
	3968609	25.36						
	3892465	24.88						
50	7717009	49.81	50	0.32	0.64		100%	
	7804690	50.38						
	7717009	49.81						
100	15587941	99.99	99.99	0.35	0.35		99.99%	
	15643906	100.35						
	15535622	99.65						
200	34897340	202.76	199.99	3	1.5		99.99%	
	33847173	196.65						
	34523584	200.58						

C- التركيز النظري، A- مساحة القمة، Cexp-(experimental)- التركيز المقاس (التجريبي)، Ćexp- متوسط التركيز المقاس، SD- الانحراف المعياري، RSD%- الانحراف المعياري النسبي، ŔSD%- متوسط الانحراف المعياري النسبي المئوي، Rec%- الاسترجاعية، Ŕec%- متوسط الاسترجاعية.

كما يظهر الجدول (7) أن متوسط الاسترجاعية % لمركب (PP) في المحاليل العيارية وصل إلى (99.95%) بانحراف معياري نسبي وسطي (1.33%).

جدول (7) المعطيات التحليلية للمحاليل العيارية لمركب بروبيل بارابين والحسابات الاحصائية لها(n=3)

C (ppm)	A (mAu)	Cexp (ppm)	Ćexp (ppm)	SD	RSD%	ŔSD%	Rec%	Ŕec%
10	1193457	9.83	9.98	0.15	1.5		99.83%	
	1217787	10						
	1229465	10.13						
25	2922672	24.93	24.99	0.52	2		99.96%	
	2995657	25.55						

	2873265	24.51				1.33%		99.95%
50	5912496	49.87	49.99	0.22	0.44		99.98%	
	5958450	50.25						
	5912496	49.87						
100	12224450	100.84	99.99	1.15	1.15		99.99%	
	11965245	98.70						
	12176238	100.44						
200	31410903	197.67	199.99	3.14	1.57		99.99%	
	31583729	198.75						
	32348557	203.57						

بلغ حد الكشف الكمي (LOQ) في الشروط التحليلية المعتمدة ppm (0.0085) و(0.0096) لكل من ميثيل بارابين وبروبيل بارابين على التوالي، أما حد الكشف (LOD) فبلغ ppm (0.0028) و(0.0032) لكل من ميثيل بارابين وبروبيل بارابين على التوالي أيضاً.

النتائج والمناقشة:

1- عينات الكريم الطبيعي:

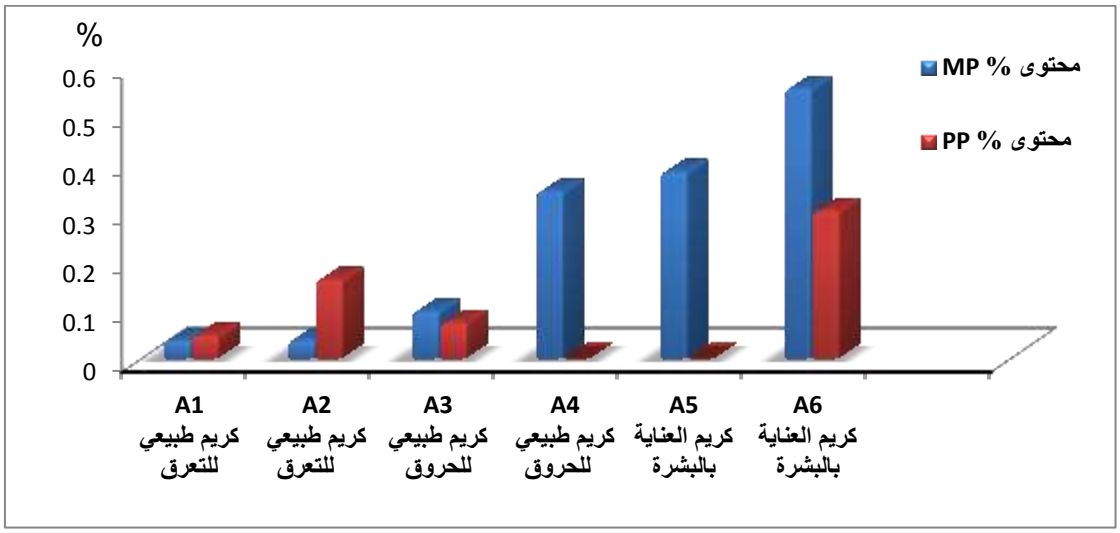
أجريت العمليات التحليلية لكل عينة من الكريمات الستة المعدة للدراسة (A1- A6) بثلاث مكررات والجدول(8) يظهر نتائج العمليات التحليلية والحسابات الإحصائية لمركب الميثيل بارابين(MP) والبروبيل بارابين(PP) في عينات الكريم الطبيعية.

الجدول(8) تركيز ميثيل بارابين وبروبيل بارابين مقدراً بـ (ppm) في عينات الكريم الطبيعية (A1- A6)

نوع المستحضر	ميثيل بارابين(n:3)				بروبيل بارابين (n:3)				المجموع الكلي للمركبين %
	C (ppm)	%	RSD%	CL	C (ppm)	%	RSD%	CL	
A1	347	0.035	5.475	347±47.202	458	0.046	2.40	458±27.327	0.081
A2	360	0.036	5.833	360±52.171	1600	0.16	1.312	1600±52.171	0.196
A3	950	0.095	1.157	950±27.327	724	0.072	2.762	724±49.686	0.167
A4	3443	0.34	0.609	3443±52.171	<DL	-	-	-	0.34
A5	3840	0.38	0.83	3840±79.498	<DL	-	-	-	0.38
A6	5532	0.55	0.542	5532±74.53	3044	0.30	1.116	3044±84.467	0.85
C- التركيز، RSD%- الانحراف المعياري النسبي المئوي، CL- حد الثقة، DL- حد الكشف.									

من الجدول(8) تبين النتائج أن جميع عينات الكريم الطبيعي هي عينات مضللة لاحتوائها على ميثيل بارابين في حين لم تشير ملصقاتها على احتوائها على أي تركيز منه أو حتى على وجوده فيها وتراوحت تراكيزه فيها بين %(0.55-0.035)، أما بروبيل بارابين فظهر في أربع عينات من أصل ست عينات وتراوحت تراكيزه فيها بين DL> و0.3%، كما أظهرت النتائج أن أحد هذه المنتجات الطبيعية الخاصة بالعناية بالبشرة تحتوي على تركيز من ميثيل بارابين وصل الى(0.55%) وهي بذلك تتجاوز الحدود المسموح بها حسب المواصفات القياسية الأوروبية وهي (0.4%) [6]، بينما تراكيز بروبيل بارابين كانت أقل من الحدود المسموح بها(0.4%).

يظهر من الجدول(8) أيضاً أن عينة كريم العناية بالبشرة(A6)تخالف الحدود المسموحة وهي(0.8%) عند استخدام أكثر من مركب بارابيني في المنتج نفسه [6] وقد وصلت إلى(0.85%) وبذلك يكون عدد العينات المخالفة من حيث النسبة المسموحة واحد من أصل ستة عينات أي ما نسبته (16.6%) من العينات المدروسة، وبما أن التعرض الرئيسي للبارابينات الموجودة في منتجات العناية الشخصية يتم عن طريق الجلد ويمتص بنسبة (24.5%) فإن تعرض الإنسان لأقل تركيز أي(0.4%) يعادل امتصاص الجلد (0.043 ppm) من البارابين يومياً ما يشكل خطراً كبيراً على الصحة لا يمكن تجاهله [8,6]، الشكل(8) يظهر محتوى كل من MP وPP في عينات الكريم الطبيعي(A6 – A1).



الشكل(8) محتوى MP و PP في عينات الكريم الطبيعي(A6 – A1)

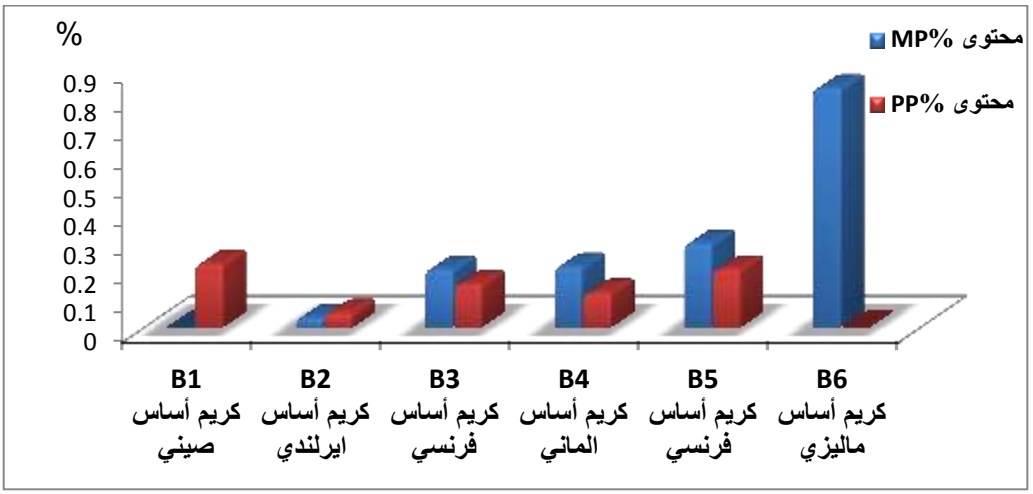
2- عينات كريم أساس الوجه:

تم تحليل ستة عينات متنوعة من كريم الأساس للوجه (B6 – B1) بثلاث مكررات لكل عينة، ويبين الجدول(9) تركيز كل من ميثيل بارابين وبروبيل بارابين مقدراً بـ (ppm) فيها.

الجدول(9) تركيز ميثيل بارابين وبروبيل بارابين مقدراً بـ (ppm) في عينات كريم أساس الوجه(B1 – B6)

نوع المستحضر	ميثيل بارابين(n:3)				بروبيل بارابين (n:3)				المجموع الكلي للمركبين %
	C (ppm)	%	RSD%	CL	C (ppm)	%	RSD%	CL	
B1	<DL	-	-	-	2167	0.22	1.661	2167±89.436	0.22
B2	323	0.032	8.978	323±72.045	491	0.05	7.128	491±86.951	0.37
B3	1957	0.20	1.02	1957±49.686	1524	0.15	3.215	1524±121.732	0.35
B4	2137	0.21	0.982	2137±52.171	1238	0.12	4.442	1238±136.638	0.33
B5	2900	0.29	1.31	2900±94.404	1974	0.20	1.62	1974±79.498	0.49
B6	8293	0.83	0.819	8293±168.935	<DL	-	-	-	0.83

تبين نتائج التحليل المذكورة في الجدول(9) أن الميثيل بارابين والبروبيل بارابين يتواجدان في العينات B5, B3, B2, B4) ماعدا اثنتين هما(B1 وB6) وتراوحت تراكيز الميثيل بارابين بين DL> إلى 0.83%، وتراكيز بروبيل بارابين بين DL> إلى 0.22%، كما تبين وجود عينة مخالفة هي كريم الأساس الماليزي(B6) حيث بلغ تركيز ميثيل بارابين (0.83%) متجاوزاً بذلك الحدود القصوى المسموح بها وهي(0.4%). ويظهر في الشكل(9) محتوى كل من MP وPP في عينات كريم أساس الوجه المدروسة (B6 – B1).



الشكل(9) محتوى كل من MP وPP في عينات كريم أساس الوجه (B6 – B1)

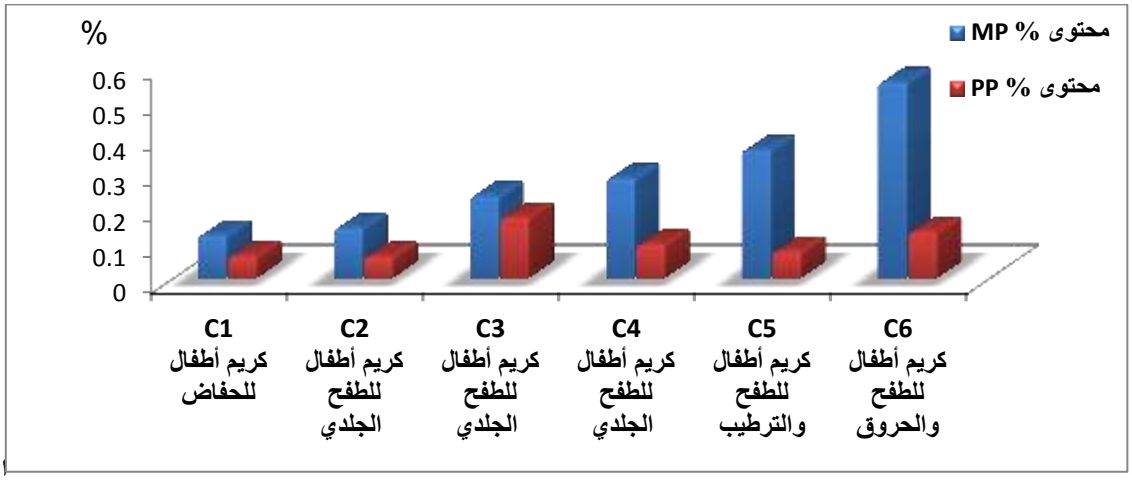
3- عينات كريم الأطفال:

تم تحليل ستة عينات من كريم الأطفال (C6 – C1) بثلاث مكررات لكل عينة، ويظهر الجدول(10) تركيز كل من ميثيل بارابين وبروبيل بارابين مقدراً بـ (ppm) فيها.

الجدول(10) تركيز ميثيل بارابين وبروبيل بارابين مقدراً بـ (ppm) في عينات كريم الأطفال (C1 – C6)

نوع المستحضر	ميثيل بارابين(n:3)				بروبيل بارابين (n:3)				المجموع الكلي للمركبين %
	C (ppm)	%	RSD%	CL	C (ppm)	%	RSD%	CL	
C1	1192	0.12	2.097	1192±62.108	616	0.062	2.922	616±44.718	0.18
C2	1466	0.14	2.592	1466±94.404	589	0.06	3.735	589±54.655	0.20
C3	2371	0.23	2.024	2371±119.248	1671	0.17	2.51	1671±104.342	0.40
C4	2819	0.28	1.59	2819±111.795	938	0.094	2.98	938±69.561	0.37
C5	3627	0.36	1.736	3627±156.513	753	0.075	4.78	753±89.436	0.44
C6	5536	0.55	0.668	5536±91.92	1303	0.13	2.455	1303±79.498	0.68

تظهر نتائج التحليل من الجدول (10) وجود الميثيل بارابين والبروبيل بارابين في كل عينات كريمات الأطفال المدروسة، وتراوحت تراكيز الميثيل بارابين بين %(0.55–0.12) وتراكيز بروبيل بارابين بين %(0.17–0.06) ، كما ظهر وجود عينة مخالفة هي كريم الأطفال للطفح والحروق (C6) حيث بلغ تركيز ميثيل بارابين فيها(0.55%) متجاوزاً بذلك الحدود القصوى المسموح بها وهي (0.4%)، ويظهر الشكل(10) محتوى كل من MP وPP في عينات كريم الأطفال (C1 – C6).



لشكل(10) محتوى كل من MP وPP في عينات كريم الأطفال (C1 – C6)

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

1- تميّزت الطريقة التحليلية المعتمدة بالسرعة والكفاءة العالية وتحقق الفصل بانتقائية كافية (α=2.05) وزمن فصل قصير (3.02min) للمركب MP و(3.98min) للمركب PP.

2- توفر هذه الطريقة من الناحية العملية الكشف عن المنتجات المضللة خاصة التي تصنف تحت اسم منتجات طبيعية والتي تحمل ملصقات كتب عليها (Natural%).

3- تجاوزت تراكيز الميثيل بارابين والبروبيل بارابين الحدود المسموح بها وهي (0.4%) في ثلاث عينات من أصل ثمان عشرة عينة أي بنسبة مخالفة بلغت (16.6%).

4- بينت النتائج تعرض الاطفال لتراكيز عالية من البارابينات حيث بلغ تركيز الميثيل بارابين في أحد العينات الخاصة بالأطفال(كريم الطفح والحروقC6) 0.55% .

5- وجود تراكيز مختلفة من المركبين MP وPP في هذه المنتجات يدل على عدم الالتزام بالمواصفات القياسية العالمية من قبل المُنتجين.

التوصيات:

1. مراقبة وضبط اضافات البارابينات في مستحضرات التجميل ومنتجات العناية الشخصية الموجودة في الأسواق المحلية وفي المستحضرات المستوردة.
2. وضع معايير محلية للحدود القصوى المسموح بها للمواد الحافظة في مستحضرات التجميل ومنتجات العناية الشخصية والتأكد من العمل وفقها.
3. مراقبة المنتجات الخاصة بالأطفال لتجنب تأثيراتها التراكمية على الصحة كون هذه المنتجات حاجة دائمة.
4. تجنب المنتجات الحاوية على مركبات البارابين ما أمكن ذلك بل وجعلها من المنتجات المستبعدة من قائمة الاستخدام اليومي لكافة الأعمار.

References:

[1] - Preindl K, Braun D, Aichinger G, Sieri S, Fang M, Marko D et al. A Generic Liquid Chromatography−Tandem Mass Spectrometry Exposome Method for the Determination of Xenoestrogens in Biological Matrices. Analytical Chemistry. 2019 Aug;91:11334-11342.

[2] - Renz L. Study of xenoestrogens in the greater pittsburgh area [Doctorate of Public Health]. University of Pittsburgh; 2011.

[3] - Kamble R, Singh S, Singh S. Simultaneous Determination of Preservatives (Methyl Paraben and Propyl Paraben) in Sucralfate Suspension Using High Performance Liquid Chromatography. E-Journal of Chemistry. 2011;8(1):340-346.

[4] - Zgoła-Grzes´kowiak A, Werner J, Jeszka-Skowron M, Czarczy´nska-Gos´lin´ska B. Determination of parabens in cosmetic products using high performance liquid chromatography with fluorescence detection . Analytical Methods. 2016;8(19):3903-3909.

[5] - Ha´jkova´ R, Solich P, Dvorˇa´k J, Sˇ ı´cha J. Simultaneous determination of methylparaben, propylparaben, hydrocortisone acetate and its degradation products in a topical cream by RP-HPLC. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2003;32:921-927.

[6]- REGULATIONS COMMISSION REGULATION (EU) No 1129/2011 of 11 November 2011 amending Annex II to Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council by establishing a Union list of food additives. Official Journal of the European Union. 2011;1-295.

[7]- Xu F, Zhao D, Liu Z. Parabens analysis in cosmetics by ultrasonic extraction coupled with HPLC detection. 6th International Conference on Mechatronics, Materials, Biotechnology and Environment. 2016;255-258.

[8]- Alan Andersen F. Final Amended Report on the Safety Assessment of Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Isopropylparaben, Butylparaben, Isobutylparaben, and Benzylparaben as used in Cosmetic Products. International Journal of Toxicology. 2008;27(4):1-82.