

선 스틱 자외선 차단제품 중의 자외선흡수제 분석 및 안정성평가

이명희¹, 이영근²

¹대전보건대학교 화장품과학과 교수, ²대전보건대학교 화장품과학과 교수

Analysis of UV Absorbers in Sun Stick Sunscreen Products and Stability Evaluation of the Sun Stick Products

Myoung Hee Lee¹ and Young Keun Lee²

¹Professor, Department of Cosmetic Science, Daejeon Health Institute of Technology

²Professor, Department of Cosmetic Science, Daejeon Health Institute of Technology

¹Corresponding author: leemh@hit.ac.kr

Received October 26, 2020; Accepted December 14, 2020

ABSTRACT

자외선으로부터 피부를 보호하는 데 중요한 자외선차단 제품 중 최근에는 선 스틱 제형의 소비량이 증가하고 있다. 개발한 선 스틱의 안정성을 평가하기 위해 보관 온도 조건을 다르게 하고 일광 조건에서 4주 보관 후에 선 스틱의 절단 강도와 자외선 흡수제의 함량을 분석하였다. 자외선 흡수제로는 Ethylhexylmethoxy cinnamate (Parsol MCX), Butyl methoxy dibenzoylmethane (Parsol 1789), Diethylaminohydroxybenzoylhexyl benzoate (Uvinul A Plus), Ethylhexyl Salicylate (Escalol 587), Octocrylene (Uvinul N539T)을 사용했다. 이들 자외선흡수제 5종을 가스크로마토그래피법(GC)을 이용하여 동시에 정량분석법을 확립 하였다. GC 분석법을 이용하여 자외선흡수제의 안정성 평가 결과 제품에서 자외선흡수제의 회수율이 적정범위 90~110% 이었다. 절단 강도 측정 결과, 온도변화에 따른 절단강도 변화는 거의 없고 일광 조건하에 절단강도 변화가 크게 나타났으므로 직사광선을 피해서 제품을 보관해야 할 것이다.

Among the sunscreen products that are important for protecting the skin from Ultraviolet (UV) rays, consumption of sun stick formulation has increased recently. To evaluate the stability of the developed sun stick, the cutting strength of the sun stick and the content of the ultraviolet absorber were analyzed four weeks after storage, with different storage temperature and solar conditions. Ethylhexylmethoxy cinnamate (Parsol MCX), Butylmethoxy dibenzoylmethane (Parsol 1789), Diethylaminohydroxybenzoylhexyl benzoate (Uvinul A Plus), Ethylhexyl Salicylate (Escalol 587), Octocrylene (Uvinul N539T) were used as ultraviolet absorber. The five ingredients of UV absorbers were simultaneously quantitatively analyzed using gas chromatography (GC). As a result of the stability evaluation of the sun absorbent using the GC analysis method, the recovery rate of the sun absorbent in the product was 90 to 110%. As a result of measuring the cutting strength, there is little change in cutting strength due to temperature change, and the change in cutting strength is large under sunlight, so the product should be stored away from direct sunlight.

Keywords: Sunscreen products, Sun stick, UV absorber, GC, Cutting strength, Stability



1. 서론

최근 급격한 고령화 사회에 접어든 한국의 소비자들의 니즈를 반영하여 노화방지와 건강한 피부를 유지할 수 있는 기능성화장품이 개발되고 판매되어 왔으며, 국내 화장품시장에 중요한 부분을 차지하고 있다. 기능성 화장품 중에서도 가장 많이 개발되고 판매되어 온 것은 자외선 차단 제품이라고 할 수 있다¹⁾. 자외선차단 제품들은 다양한 기술을 접목하여 개발, 생산한 크림, 로션, 쿠션, 스프레이, 스틱 등 그 종류가 매우 다양하다. 최근에는 단순한 자외선 차단 기능 뿐 아니라 피부 타입이나 라이프 스타일을 고려해 필요에 맞춰 쓸 수 있는 자외선 차단제품의 소비가 급증하고 있다. 자외선 차단제품이 일상에서 남녀노소의 필수품으로 자리 잡은 가운데 선 스틱 제품이 뜨거운 성장세를 보여 왔다. 투명한 제형의 선 스틱은 휴대가 간편하고 수시로 덧바르기도 좋은 장점이 있는 제품이다.

화장품은 평생을 사용하는 제품이기 때문에 안전성 확보를 위해 국내에서는 화장품법 제 10조 화장품의 기재사항에서는 해당 화장품 제조에 사용된 모든 성분을 기재 표시해야 한다고 규정하고 있으며, 식품의약품안전처에서는 자외선 차단제에 대해 사용해도 기준을 설정하고 관리하고 있다. 국외에서도 자외선 차단제는 인체에 대한 안전성을 고려하여 각 나라별로 성분 및 사용할 수 있는 배합한도 기준을 설정하여 관리하고 있다²⁾. 특히 국내 기능성 자외선 차단 화장품에서 적절한 품질유지 및 배합한도 관리를 위해서 자외선 차단성분에 대한 물리화학적 안정성과 유효농도를 검증하기 위해서는 다양한 분석기술에 대한 연구가 필요하다. 그래서 자외선 차단제 분석에 관한 연구는 HPLC (High Performance Liquid Chromatography), GC (Gas Chromatography) 등을 이용한 분석방법에 대한 연구가 진행되어 왔다³⁻⁸⁾. 자외선 차단제품은 자외선차단 효과를 극대화하기 위하여 자외선 차단 성분 2종 이상을 사용하고 있으며 개발한 선 스틱 또한 5종의 자외선 흡수제를 처방하여 제조하였다. 이러한 자외선 차단 기능성 화장품에 사용되는 주성분의 함량은 제품의 사용기간 내에 초기 함량의 90.0 % 이상 유지되어야 한다^{3,9)}. 기능성 화장품 중에서도 가장 많이 개발되고 판매되어 온 제품은 자외선 차단 제품이라고 할 수 있다¹⁰⁾. 자외선 차단 성분의 함량이 정해진 함량범위를 벗어나지 않도록 해야 한다. 그러므로 자외선 흡수제의 함량을 일정농도 범위내로 유지하기 위한 물리화학적 특성과 그에 적합한 제형개발 및 분석법의 개발을 위한 연구가 진행되고 있다^{3,11-16)}.

본 연구에서는 가스크로마토그래피(GC-FID)법을 이용하여 자외선 흡수제로 Ethylhexylmethoxy cinnamate (Parsol MCX), Butylmethoxy dibenzoylmethane (Parsol 1789), Diethylaminohydroxybenzoyl hexyl benzoate (Uvinul A Plus), Ethylhexyl Salicylate (Escalol 587), Octocrylene (Uvinul N539T) 5종의 동시분석법을 확립하여 개발한 선 스틱 제품의 안정성 평가를 위한 분석법으로 이용하고, 경도를 측정하여 선 스틱 제품의 안정성 평가를 하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험

2.1.1 시약

본 연구에서는 자외선 흡수제 표준품으로써 Ethylhexylmethoxy cinnamate, Butylmethoxy dibenzoylmethane, Diethylaminohydroxybenzoylhexyl benzoate, Ethylhexyl Salicylate, Octocrylene 5종은 Sigma-Aldrich (USA) 제품을 사용하였다. 내부표준물질로 Benzyl benzoate (Sigma-Aldrich (USA))를 사용하였고 자외선 흡수제의 용매로 methanol (Merck, Germany)을 사용하였다. 시료를 녹이기 위해서 methanol을 사용하였고 여과는 0.45 μm (Milipore, Bedford, USA) syringe filter를 사용하였다.

사용한 자외선 흡수제의 배합한도 및 화학적 구조와 배합한도는 Fig. 1에 나타내었다. 선 스틱의 자외선 흡수제는 표준품과 동일한 원료를 사용하였고 NPDC외의 유연제 4종, 겔화제 2종, 방부제 1종 등을 사용하여 제조하였으며 각 원료별 함량은 Table 1에 나타내었다. 선 스틱의 제조과정은 NPDC 외의 유연제 4종을 Agi Mixer 500RPM으로 5분간 100°C로 가온교반을 한 후 겔

화제 2종을 투입하고 같은 RPM을 5분간 130°C로 가온교반을 하였다. 자외선 흡수제 5종과 방부제 그리고 향료를 투입하고 동일한 온도와 RPM으로 완전히 용해가 될 때까지 가온 교반한 후 용기 또는 금형에 충전 하여 선 스틱을 제조하였다. 절단 강도 측정용 선 스틱은 가로 길이 4.40 cm, 세로길이 1.20 cm, 지름 1.20 cm의 립스틱 금형용기를 이용해 제조한다.

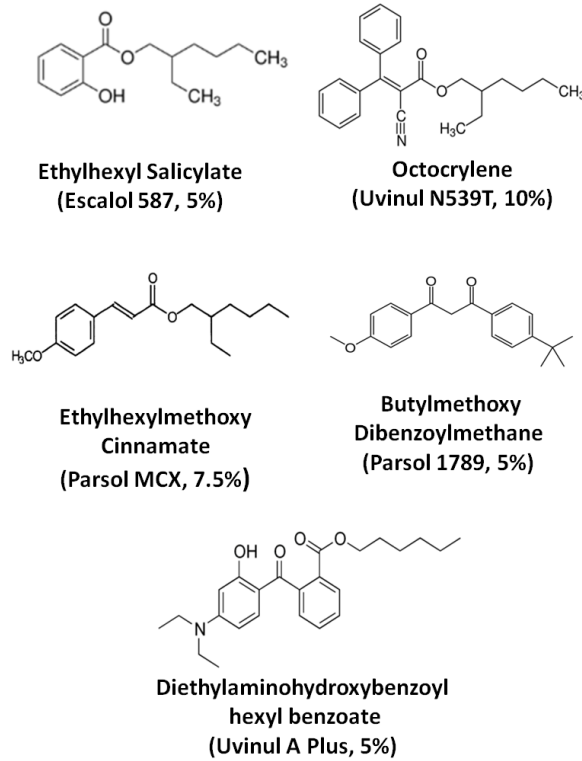


Fig. 1. Chemical structure and the mixing Limit of ultraviolet absorbers

Table 1. Prescription of sun stick

INCI Name	Ingredient (%)
Neopentyl Glycol Dicaprate (D)	8.00
Cosmol 43V	9.00
CEH(to100)	39.65
Vitamin E/Acetate	0.50
Caprylic/Capric Triglyceride	10.00
Gelling Agent GP-1	3.30
Gelling Agent EB-21	3.30
Parsol MCX	7.00
Parsol 1789	2.00
Uvinul A plus	4.00
Escalol 587	5.00
Uvinul N539T	8.00
Perfume	0.20
Propyl Paraben	0.05

2.1.2 절단강도 측정기기 및 조건

선스틱의 절단 강도 측정 실험을 위해 사용한 경도계는 Rheo Tech co.,ltd사의 FUDHO Rheo Meter를 사용하였다. 시료는 4°C, 25°C, 40°C, 자연광(daylight) 및 사이클컨디션(40°C → 4°C → 25°C) 에서 4주 동안 보관하면서 매주 레오미터 (Rheometer)를 이용하여 시료를 절단할 때의 눈금을 0~2000사이에서 읽어 기록한다. 실험 조건은 각 온도 조건에 따른 선스틱을 25°C 에서 1시간 동안 보관한 후 측정하였다. 절단 강도 기록 시 속도설정은 3 cm/min 으로 하여 스틱의 2/3에서 멈춘 후 측정하였다. 실험은 3회 반복 실험을 하였다.

2.1.3 GC 기기 및 분석조건

본 연구에 사용한 가스크로마토그래피는 선스틱 중의 자외선흡수제의 분석을 위한 GC는 Agilent Technologies의 7890A를 사용하였다.

Table 2. GC condition for analysis of five sunscreen agents

GC-FID condition	
Column	HP-1 (30m(L)×0.32μm(ID)×0.25μm(film thickness))
Inject Temp	280°C
Detector Temp	300°C
Oven Temp	180°C (4min) → 40°C/min → 300°C (8min)
Split ratio	20 : 1
Inject volumn	2 uL

2.1.4 표준용액과 시료용액제조

GC 분석에 사용한 자외선의 표준용액제조는 구입한 표준품을 10mg/mL 농도가 되도록 메탄올에 녹여 제조하고 단계적으로 희석한 액을 표준용액으로 하였다. 내부표준물질은 Benzyl benzoate를 10mg/mL 농도로 제조하여 최종농도가 표준용액과 시료에 동일한 0.02 % 가 되도록 첨가해 용액을 제조한다. 시료 1.0g을 정밀하게 달아 메탄올을 넣어 초음파 진탕하여 검체를 충분히 분산시킨 다음 내부표준용액 2 mL를 넣고 메탄올을 넣어 정확하게 100 mL로 한다. 이 용액을 0.45 μm 필터로 여과하여 검액으로 하였다.

Table 3. Standard solution concentration of the sunscreen agents

Standard solution	Parsol MCX (%)	Parsol 1789 (%)	Uvinul N539T (%)	Escalol 587 (%)	Uvinul A Plus (%)	Benzyl Benzoate (%)
1	0.03	0.005	0.01	0.03	0.03	0.02
2	0.05	0.01	0.03	0.05	0.05	0.02
3	0.07	0.03	0.05	0.07	0.07	0.02
4	0.09	0.05	0.07	0.09	0.09	0.02
5	0.11	0.07	0.09	0.11	0.11	0.02

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 자외선 흡수제 표준물질 5종의 검량선 작성

정량분석을 위한 자외선흡수제 5종의 표준용액을 Table 3에서와 같은 농도범위로 희석하여 제조하였다. 표준용액과 시료용액을 2 μL 를 취하여 GC로 분석하고, 농도와 표준물질과 내부표준물질의 피크 면적비로 검량선을 작성하였다 (Fig. 3). 검량선의 상관계수(r^2)값이 모두 0.999 이상을 나타냄에 따라 직선성이 우수하고, 검출한계는 Butylmethoxy dibenzoylmethane 은 60 $\mu\text{g/mL}$, Ethylhexylmethoxy cinnamate, Diethylaminohydroxybenzoyl hexyl benzoate, Ethylhexyl Salicylate, Octocrylene 는 10 $\mu\text{g/mL}$ 로 분석방법이 적합함을 알 수 있었다.

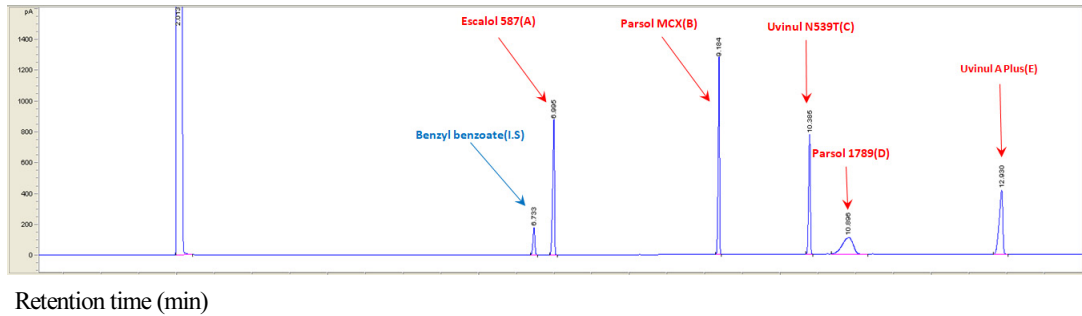


Fig. 2. GC chromatogram of a mixture of the sunscreen agents and internal standard

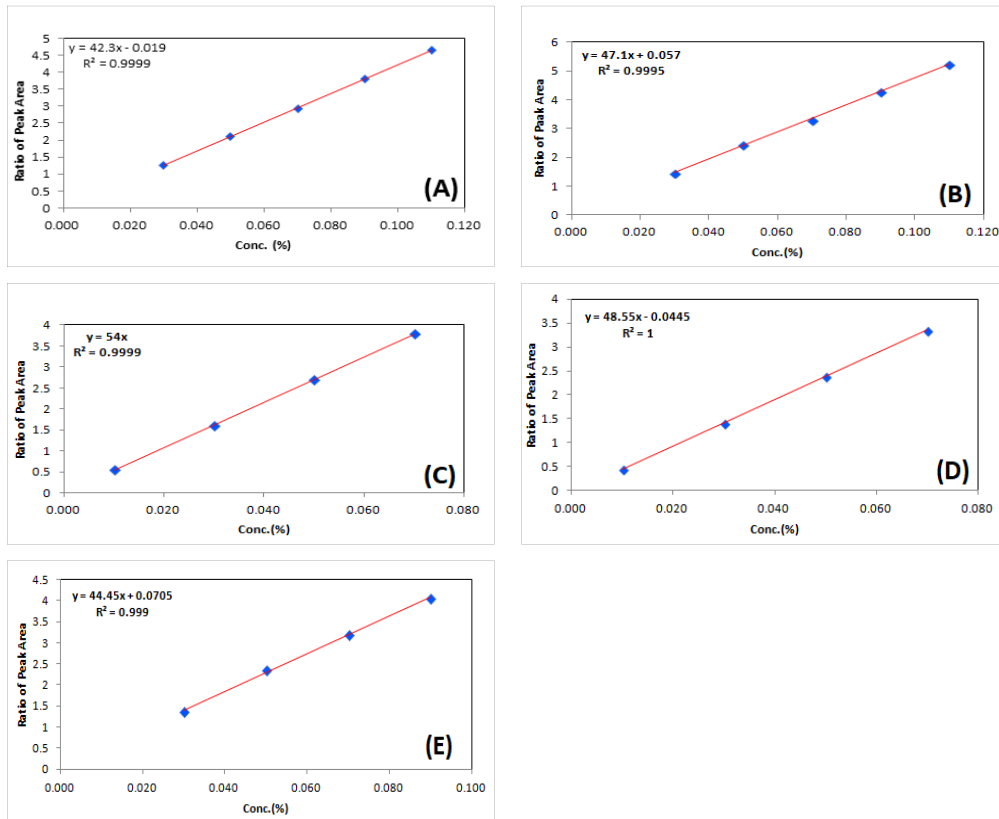


Fig. 3. Linearity plots of Ethylhexyl Salicylate (A), Ethylhexylmethoxy cinnamate (B), Octocrylene (C), Butylmethoxy dibenzoylmethane (D), Diethylaminohydroxybenzoyl hexyl benzoate (E)

2.2.2 자외선 흡수제 표준물질 5종의 GC분석

선 스틱 중에 함유된 자외선 흡수제를 정량분석하기 위해 표준물질로 자외선흡수제 5종과 내부표준물질인 benzyl benzoate 용액을 Table 2에 GC 분석조건으로 분석하여 얻은 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다.

크로마토그램 Fig. 2에서 보는 바와 같이 표준물질들은 본 실험에서 사용한 HP-1 (30m(L) × 0.32μm(ID) × 0.25μm(film thickness)) 컬럼의 온도프로그램 조건(Table 2)으로 15분 이내에 완전히 분리되어 나온 것을 확인할 수 있다. 용리 순서는 Benzylbenzoate, Ethylhexyl Salicylate, Ethylhexylmethoxy cinnamate, Octocrylene, Butyl methoxy dibenzoylmethane, Diethylaminohydroxybenzoyl hexyl benzoate의 순으로 용리되었다. 이 결과는 Table 2에 제시한 GC 분석 조건으로 높은 감도와 선택성이 좋아 유도체화나 특별한 전처리 없이 자외선 흡수제 5종을 동시에 15분 이내로 분석할 수 있었다.

2.2.3 선스틱 제품 중의 자외선 흡수제 분석

자외선흡수제 5종을 처방하여 개발한 선스틱 제품은 4°C, 25°C, 40°C, 자연광(daylight) 및 사이클컨디션(40°C → 4°C → 25°C) 에서 4주 동안 보관한 후 측정된 선스틱 제품 중의 자외선 흡수제의 정량을 위해 측정된 크로마토그램과 각 성분의 회수율을 확인할 수 있었다. 선스틱 제품의 안정성 평가를 위해 4°C에서 4주 동안 보관한 후 GC로 분석한 크로마토그램을 Fig. 4에 나타내었고 Table 4에 5종 자외선 흡수제의 회수율을 확인하여 나타냈다.

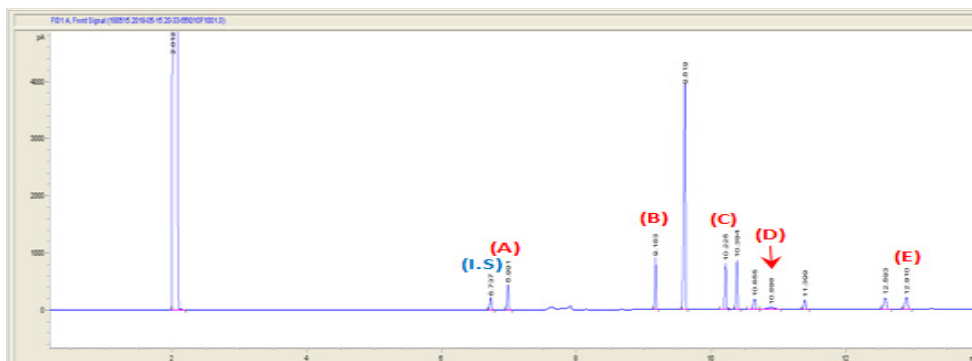


Fig. 4. GC chromatogram of the sun stick stored at 4°C for 4weeks

Table 4. Recovery rate of UV absorber in sun sticks stored at 4°C for 4 weeks

	UV absorber	회수율 (%)	RSD* (%)
A	Ethylhexyl Salicylate	91.4	2.48
B	Ethylhexylmethoxy cinnamate	97.6	6.89
C	Octocrylene	96.3	5.66
D	Butlmethoxy dibenzoylmethane	100.0	5.00
E	Diethylaminohydroxybenzoyl benzoate	96.7	5.97

선스틱 제품의 안정성 평가를 위해 25°C, 40°C, 자연광, 그리고 사이클컨디션(40°C → 4°C → 25°C) 에서 4주 동안 보관한 후 GC로 분석한 크로마토그램을 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었고 Table 5, Table 6, Table 7과 Table 8에 5종 자외선 흡수제의 회수율을 확인하여 나타냈다. 개발한 선 스틱 제품 중의 자외선 흡수제 5종의 회수율은 품질관리를 위한 적정범위인 90~110% 범위에 포함되어 있음을 확인할 수 있었다.

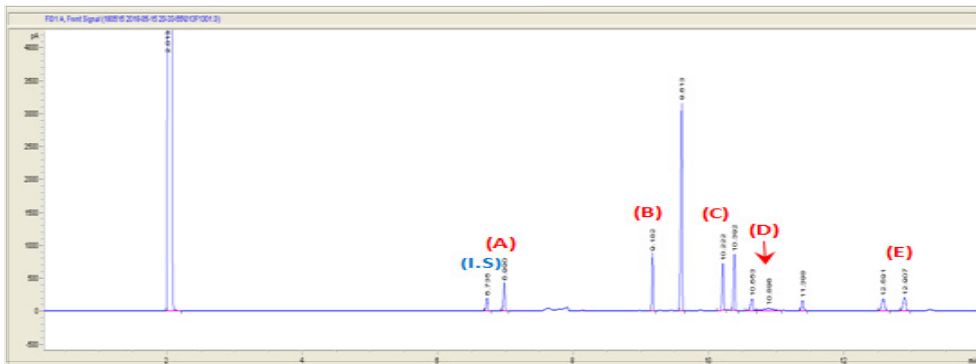


Fig. 5. GC chromatogram of the sun stick stored at 25°C for 4weeks

Table 5. Recovery rate of UV absorber in sun sticks stored at 25°C for 4 weeks

	UV absorber	회수율(%)	RSD (%)
A	Ethylhexyl Salicylate	90.2	2.48
B	Ethylhexylmethoxy cinnamate	95.7	6.95
C	Octocrylene	97.1	5.06
D	Butlmethoxy dibenzoylmethane	98.3	7.12
E	Diethylaminohydroxybenzoyl benzoate	98.3	5.79

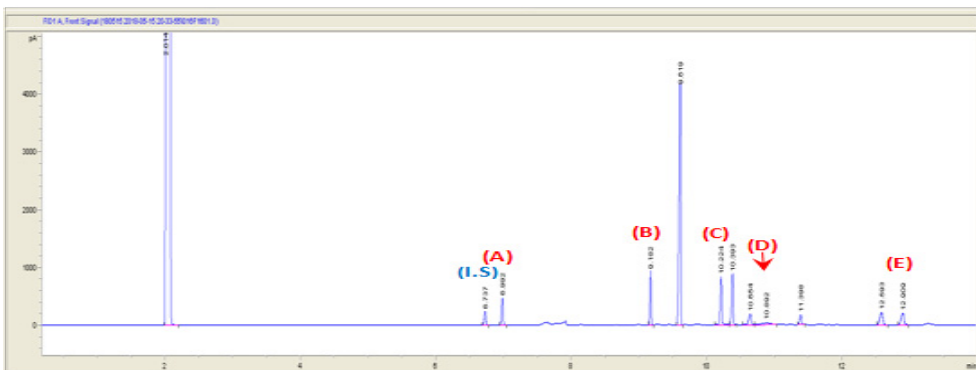


Fig. 6. GC chromatogram of the sun stick stored at 40°C for 4weeks

Table 6. Recovery rate of UV absorber in sun sticks stored at 40°C for 4 weeks

	UV absorber	회수율 (%)	RSD (%)
A	Ethylhexyl Salicylate	91.4	2.48
B	Ethylhexylmethoxy cinnamate	93.3	7.70
C	Octocrylene	93.3	8.71
D	Butlmethoxy dibenzoylmethane	98.3	7.77
E	Diethylaminohydroxybenzoyl benzoate	94.2	5.97

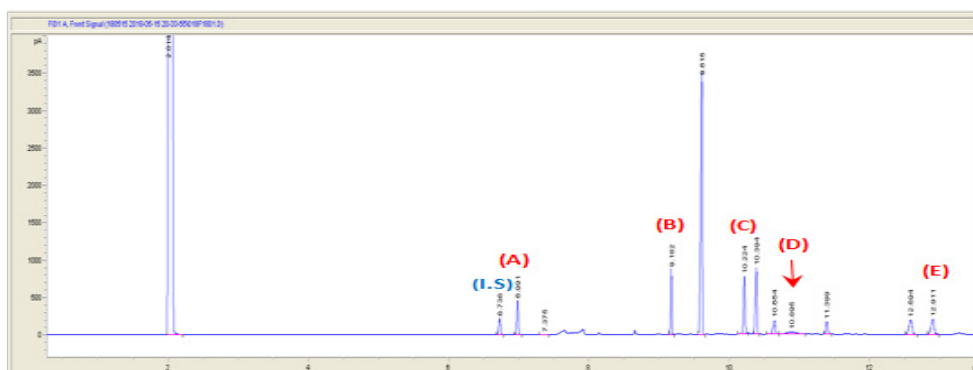


Fig. 7. GC chromatogram of the sun stick stored at daylight for 4 weeks

Table 7. Recovery rate of UV absorber in sun sticks stored at daylight for 4 weeks

	UV absorber	회수율 (%)	RSD (%)
A	Ethylhexyl Salicylate	91.7	2.93
B	Ethylhexylmethoxy cinnamate	91.9	5.88
C	Octocrylene	97.1	7.87
D	Butlmethoxy dibenzoylmethane	96.7	5.92
E	Diethylaminohydroxybenzoyl benzoate	98.3	7.77

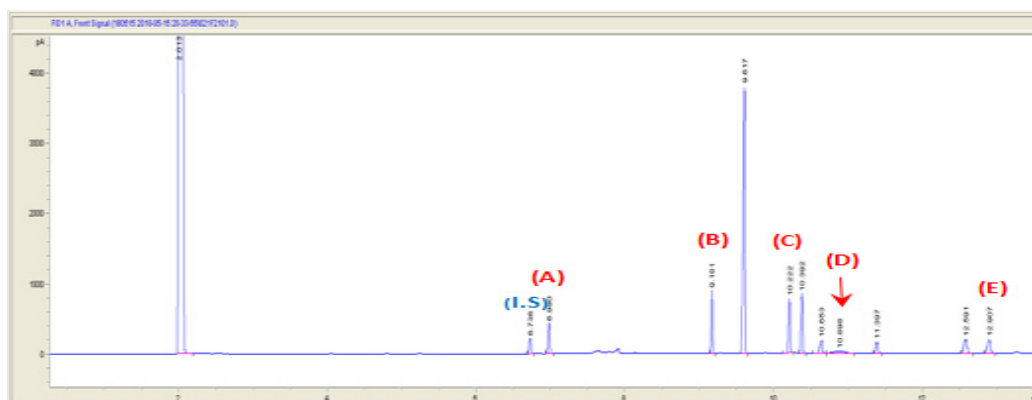


Fig. 8. GC chromatogram of the sun stick stored at cycle condtion (40°C→4°C→25°C) for 4 weeks

Table 8. Recovery rate of UV absorber in sun sticks stored at cycle condtion (40°C→4°C→25°C) for 4 weeks

	UV absorber	회수율 (%)	RSD (%)
A	Ethylhexyl Salicylate	91.4	2.48
B	Ethylhexylmethoxy cinnamate	95.0	0.87
C	Octocrylene	95.0	0.76
D	Butlmethoxy dibenzoylmethane	100.0	0.00
E	Diethylaminohydroxybenzoyl benzoate	96.3	1.50

2.2.4 선 스틱 제품의 절단강도에 대한 안정성평가

절단 강도의 변화는 개발한 선 스틱 제품을 4°C, 25°C, 40°C, 자연광(daylight) 및 사이클컨디션(40°C → 4°C → 25°C) 에서 4 주 동안 보관하면서 매주 3회씩 측정하였다. 주차별로 측정한 절단 강도의 측정결과는 Table 9와 같이 확인할 수 있었다. 자연광에 노출된 선스틱 제품을 제외하고는 Table 9에서 보는 바와 같이 온도 변화에 따른 절단 강도의 변화가 크지 않고 안정성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 선 스틱 보관은 빛이 차단된 상태에 보관하는 것이 선 스틱 차단제품의 절단 강도에 대한 안정성을 유지할 수 있음을 알 수 있었다.

Table 9. The cutting strength of sun stick products measured weekly for four weeks at 4°C,25°C,40°C, Daylight, and Cycle Condition (40°C→4°C→25°C)

Week	4°C	25°C	40°C	daylight	cycle*
0	127	121	122	123	119
1	122	127	124	137	128
2	122	126	126	145	125
3	128	128	130	139	126
4	128	125	130	151	125
Average	125	125	126	139	124
RSD(%)	2.50	2.16	2.83	7.55	2.70

*Cycle condition : 40°C → 4°C → 25°C

3. 결론

개발한 선 스틱 제품 중의 자외선 흡수제 5종 Ethylhexylmethoxy cinnamate (Parsol MCX), Butyl methoxy dibenzoyl methane (Parsol 1789), Diethylaminohydroxy benzoyl hexyl benzoate (Uvinul A Plus), Ethylhexyl Salicylate (Escalol 587), Octocrylene (Uvinul N539T)을 15 분 이내로 신속하고 정확하게 동시 분석할 수 있는 GC 분석법을 확립하였다.

본 연구에서는 시료를 메탄올에 직접 용해한 후 GC를 이용하여 5종의 혼합 자외선 흡수제를 동시에 분석하는 새로운 분석 방법이 분석결과 Ethylhexylmethoxy cinnamate (Parsol MCX), Diethylaminohydroxybenzoylhexyl benzoate (Uvinul A Plus), Ethylhexyl Salicylate (Escalol 587)의 정량범위 300~1100 ug/mL에서 직선성 ($r^2=0.999$)을 나타내었고 Butylmethoxy dibenzoylmethane (Parsol 1789)와 Octocrylene (Uvinul N539T)은 100~700 ug/mL에서 직선성 ($r^2=0.999$)을 나타내었다. 검출한계는 Butylmethoxy dibenzoylmethane 은 60 $\mu\text{g/mL}$, Ethylhexylmethoxy cinnamate, Diethylaminohydroxybenzoylhexyl benzoate, Ethylhexyl Salicylate, Octocrylene 는 10 $\mu\text{g/mL}$ 이었다. 여러 가지 복잡한 화장품 원료를 포함하고 있는 선 스틱 제품 제제로부터 자외선 흡수제 등을 정량하기 위한 기존의 방법^[3, 11-16] 보다 간편하고 분석시간을 단축할 수 있는 좋은 방법이 될 수 있음을 확인하였다. 본 연구에서 확립한 GC분석 방법은 선제품의 품질관리 및 자외선 흡수제의 모니터링에 효과적으로 사용할 수 있을 것이다.

개발한 선 스틱제품의 다양한 온도 조건하에서 처방한 자외선 흡수제 5종이 모두 90 - 110% 범위에서 회수되는 결과로부터 온도에 대한 안정성이 유지되는 제형임을 확인할 수 있었다.

다양한 온도 조건에서 4주 동안 보관하면서 일주일 가격으로 선 스틱의 절단 강도를 측정한 결과 자연광에 노출된 경우를 제외한 모든 조건에서 절단 강도 변화가 거의 없는 것을 확인하였다. 그 결과는 온도변화에도 안정한 제형이며 제품보관은 자연광이 차단된 상태로 보관하여야 함을 확인할 수 있었다.

References

1. J. H. Park, J. P. Kim, J. A. Kim, K. W. Seo, E. S. Kim and J. M. Seo “Survey of Preservatives and UV Filter Ingredients of Distributed Sunblock Products in Korea”, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, Vol. 43, No. 4, pp. 381-390, 2017.
2. Food and Drug Administration and Health and Human Services. “Sunscreen drug products for over the counter human use: final monograph. Final rule,” *Fed Regist.*, 64, 27666, 1999.
3. Y. H. Lee, and J. C. Yang, “Simultaneous determination of sunscreen agents in cosmetics by HPLC”, *J. of Korean oil chemists’ Soc.*, 29(4), 577, 2012.
4. T. Felix, “Simultaneous Determination of Water-soluble and Oil-soluble UV- filters by High-performance Liquid Chromatography.”, *Analytica Chimica Acta*, 371, 1998.
5. G. Potard, “Quantitative HPLC Analysis of Sunscreens and Caffeine During in Vitro Percutaneous Penetration Studies.” *International Journal of Pharmaceutics*, 189, 1999.
6. C. G. Smyrniotakis, “Development and Validation of a Non-aqueous Reversed-phase High-performance Liquid Chromatographic Method for the Determination of Four Chemical UV Filters in Suncare Formulations.” *Journal of Chromatography A*, 1031, 2004.
7. A. Nieto, “Determination of Personal Care Products in Sewage Sludge by Pressurized Liquid Extraction and Ultra High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry.” *Journal of Chromatography A*, 1216, 2009.
8. A. Salvador, “Sunscreen Analysis: A Critical Survey on UV Filters Determination.” *Analytica Chimica Acta*, 537, 2005.
9. Korea Food & Drug Administration, “Rule on Evaluate of Functionality Cosmetics” Notification No. 2012-59unit, 2012.
10. J. H. Park, J. P. Kim, J. A. Kim, K. W. Seo, E. S. Kim, and J. M. Seo, “Survey of preservatives and UV filter ingredients of distributed sunblock products in Korea.” *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, Vol. 43, No. 4, 381-390, 2017.
11. Yousef Agha N, Haidar S, Al-Khayat M.A, “Development and Validation of RP-HPLC Method for Analysis of Four UV Filters in Sunscreen Products.” *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, 23(2), No. 43, 254-258, 2013.
12. Wharton M, Geary M, O’Connor N, Murphy B, A rapid High Performance Liquid Chromatographic (HPLC) method for the simultaneous determination of seven UV filters found in sunscreen and cosmetics, *Int J Cosmet Sci.*, 33(2), 164-70, 2011.
13. Yao X, Zheng X, Qin X, Qi Q, Determination of sunscreen agents in cosmetic products by reversed-phase high performance liquid chromatography, *Se Pu.*, 16(3), 223-225, 1998.
14. Nyeberg M, Pissavini M, Lemasson Y, Doucet O, “Validation of HPLC method for the simultaneous and quantitative determination of 12 UV-filters in cosmetics.”, *Int J Cosmet. Sci.*, 32(1), 47-53, 2010.
15. Simeoni S, Tursilli R, Bianchi A, Scalia S, “Assay of common sunscreen agents in suncare products by high-performance liquid chromatography on a cyanopropyl-bonded silica column.”, *J Pharm Biomed Anal*, 38(2), 250-255, 2005.
16. Kedor-Hackmann ER, De Lourdes Pérez González ML, Singh AK, Santoro MI, “Validation of a HPLC method for simultaneous determination of five sunscreens in lotion preparation.”, *Int J Cosmet Sci.*, 28(3), 219-224, 2006.