

MICHAŁ KWAST, EWA KISS*

OZNACZANIE FORMALDEHYDU W SZAMPONACH, PŁYNACH KĄPIELOWYCH I PŁYNACH DO MYCIA NACZYŃ METODAMI KOLORYMETRYCZNYMI

FORMALDEHYDE DETERMINATION IN SHAMPOOS, BATH PREPARATIONS
AND DISH WASHING LIQUIDES BY COLORIMETRIC METHODS

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie
Kierownik: doc. dr hab. K. Karłowski

Zbadano całkowitą zawartość formaldehydu w 2412 próbkach środków kosmetycznych (szampony, płyny do kąpieli dla dorosłych i dla dzieci) oraz wyrobów chemii gospodarczej (płyny do ręcznego mycia naczyń), krajowych oraz importowanych, pochodzących z rynku. Badania wykonano w latach 1992 i 1993 przy współpracy Wojewódzkich Stacji Sanitarно-Epidemiologicznych.

Badania epidemiologiczne wpływu formaldehydu na organizm człowieka prowadzone są od dawna. Dane z ostatnich lat wskazują, że problem wywoływania uczuleń przez formaldehyd jest ciągle aktualny a nawet staje się coraz bardziej poważny.

W badaniach wykonanych przez Instytut Medycyny Pracy w Łodzi [11] w latach 1977–1991 stwierdzono wśród chorych na zapalenie skóry, wzrost odsetka badanych, uczulonych na formaldehyd. Formalina powodowała uczulenia u 15,7% kobiet z zawodowym uczuleniowym zapaleniem skóry [10]; pod względem częstości przypadków uczuleń „wyprzedzały ją” tylko Ni, Co i Cr. W makroregionie gdańskim stwierdzono w ciągu ostatnich 20 lat ośmiokrotny wzrost uczuleń na formaldehyd [7].

Podobne tendencje (u kobiet) stwierdzili Gollhansen i wsp. [6], badając w ciągu 7 lat 11962 pacjentów klinik dermatologicznych. Duży procent uczuleń na formaldehyd (4,9) stwierdzono także w Szwajcarii pośród 921 chorych z zapaleniem skóry [1].

Występowanie uczuleń na formaldehyd związane jest nie tylko z narażeniem zawodowym. Uważa się [5], że wyroby przemysłowe są źródłem narażenia na formaldehyd – do wyrobów tych zaliczono m.in. środki czyszczące, mydła i szampony.

W pracy niniejszej, która jest kontynuacją badań, wykonanych w latach 1987–1988 [16], oznaczano poziom formaldehydu w pobranych z obrotu handlowego wyrobach kosmetycznych (szampony i płyny kąpielowe dla dorosłych i dla dzieci) oraz w płynach do mycia naczyń. Ogółem zbadano 2412 próbek.

* oraz pracownicy WSSE

MATERIAŁ I METODY

Próbki wyrobów pobrane były przez pracowników następujących Wojewódzkich Stacji Sanitarno-Epidemiologicznych: Biała Podlaska, Białystok, Bielsko Biala, Bydgoszcz, Ciechanów, Częstochowa, Gdańsk, Gorzów, Jelenia Góra, Katowice, Kielce, Koszalin, Kraków, Legnica, Leszno, Lublin, Łomża, Łódź, Olsztyn, Opole, Ostrołęka, Piotrków Trybunalski, Poznań, Przemyśl, Radom, Rzeszów, Sanok, Sieradz, Skierniewice, Słupsk, Suwałki, Szczecin, Tarnobrzeg, Toruń, Warszawa, Wrocław, Zamość, Zielona Góra – z reguły trzy razy w ciągu roku, bezpośrednio z obrotu handlowego.

Całkowitą zawartość formaldehydu oznaczano – w 1992 r. metodą z kwasem chromotropowym [12], a w 1993 r. – metodą kolorymetryczną z acetyloacetone[m] [13, 14], która jest obowiązująca w krajach członkowskich UE. Ze względu na większą specyficzność ma ona przewagę nad poprzednią, co zostało wykazane także w badaniach zawartości formaldehydu w wyrobach kosmetycznych i chemii gospodarczej [18].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli I i Tabeli II.

Tabela I. Zawartość formaldehydu w wyrobach kosmetycznych i chemii gospodarczej (1992 r.)
Formaldehyde content in cosmetic and household cleaning products (1992)

Wyroby	Liczba próbek	Zawartość formaldehydu (mg/kg) w zakresie					
		0–50	51–100	101–200	201–300	301–500	> 500
KRAJOWE							
Szampony	408	383	18	7			
Płyny kąpielowe	163	153	7	2	1		
Szampony dla dzieci	60	55	3	2			
Płyny kąpielowe dla dzieci	10	9	1				
Z IMPORTU							
Szampony	421	205	39	58	69	36	14
Płyny kąpielowe	150	121	7	7	5	9	1
Szampony dla dzieci	16	8	1		2	2	3
Płyny kąpielowe dla dzieci	5	4	1				
RAZEM	1223	938	77	76	77	47	18

W roku 1992 przebadano 1233 próbki wyrobów, w tym 641 krajowych i 592 z importu. W płynach kąpielowych i szamponach krajowych, przeznaczonych dla dorosłych, we wszystkich próbkach z wyjątkiem jednej, zawartość formaldehydu nie przekraczała wartości 200 mg/kg, zaś w takich samych wyrobach dla dzieci tylko 8,5% wykazywało formaldehyd w ilości ponad 50 mg/kg. W wyrobach z importu rozkład stężenia tego środka konserwującego był inny. Wprawdzie największa liczba próbek mieściła się także w zakresie 0–50 mg/kg, ale duże ich ilości stwierdzano także w pozostałych zakresach. 14 próbek szamponów oraz 1 płyn kąpielowy zawierały ponad 500 mg formaldehydu/kg. Duży procent próbek wyrobów kosmetycznych dla dzieci zawierał ponad 50 mg konserwantu/kg.

Tabela II. Zawartość formaldehydu w wyrobach kosmetycznych i chemii gospodarczej (1993 r.)
Formaldehyde content in cosmetic and household cleaning products (1993)

Wyroby	Liczba próbek	Zawartość formaldehydu (mg/kg) w zakresie					
		0-50	51-100	101-200	201-300	301-500	> 500
KRAJOWE							
Szampony	220	216	2	1		1	
Płyny kąpielowe	109	94	11	4			
Płyny do mycia naczyń	228	218	7	3			
Szampony dla dzieci	39	38	1				
Płyny kąpielowe dla dzieci	6	6					
Z IMPORTU							
Szampony	208	105	21	23	23	23	13
Płyny kąpielowe	179	153	3	7	6	7	3
Płyny do mycia naczyń	179	153	14	7		2	3
Szampony dla dzieci	7	6	1				
Płyny kąpielowe dla dzieci	4	1	1	2			
RAZEM	1179	990	61	47	29	33	19

Wyniki otrzymane w 1993 r. są zbliżone. Wyroby krajowe, zarówno dla dorosłych (włączając w to płyny do mycia naczyń) jak i dla dzieci zawierały poniżej 200 (dorośli) i 50 (dzieci) mg formaldehydu/kg – tylko w dwóch próbkach stwierdzono przekroczenie tej wielkości. W wyrobach importowanych, podobnie jak w 1992 r., liczba próbek zawierających formaldehyd w ilości ponad 200 mg/kg (a nawet ponad 500 mg/kg) była znaczna. Zbadano zbyt mało wyrobów dla dzieci (tylko 11 szt.), aby wyciągnąć istotne wnioski.

W porównaniu z badaniami, wykonanymi w latach 1987–1988, stwierdzono spadek liczby krajowych szamponów, płynów kąpielowych i płynów do mycia naczyń, zawierających wysoką zawartość formaldehydu (ponad 200 mg/kg), co jednak może mieć związek ze zmianą zastosowanej metody.

Badania wyrobów kosmetycznych w kierunku zawartości formaldehydu wykonane w Danii [17] wykazały obecność tego związku w ilości 10 mg/kg w 29,5% przebadanych środków kosmetycznych, w tym w 47/161 wyrobach zmywalnych (szampony, płyny kąpielowe). Rozkład stężenia formaldehydu w badanych wyrobach kosmetycznych był odmienny niż otrzymany w niniejszej pracy – ilość próbek zawierających od 10 do 100 mg formaldehydu/kg była taka sama, jak w zakresie od 200 do 300 mg/kg. W naszej pracy zdecydowanie największa liczba próbek (ponad 90%) znajdowała się w zakresie 0–50 mg/kg. We wspomnianej publikacji [17], 3% zbadanych próbek zawierało 500 mg formaldehydu/kg.

Wykrywany w wyrobach kosmetycznych i chemii gospodarczej formaldehyd pochodzi głównie z zastosowanych związków konserwujących – takich jak Quaternium 15, Germall 115, Germall II, DMDM-Hydantoina i Bronopol. Nie wykluczone jest jednak, że szczególnie w wyrobach, w których jego stężenie przekracza 500 mg/kg został on dodany celowo lub pochodzi z konserwowanych nim surowców. Tym niemniej wykazano [9], że nawet przy zastosowaniu formaldehydonorów (np. diazolidynilomocznika),

działanie uczulające związane jest z uwolnionym formaldehydem a w znacznie mniejszym stopniu z cząsteczką konserwanta.

Możliwość występowania uczuleń na środki konserwujące stosowane w wyrobach kosmetycznych stwierdzono w badaniach *Perrenoud i wsp.* [15]. Wśród 2295 chorych na wyprysk kontaktowy, uczulenie na formaldehyd stwierdzono w 5,7%, co było najwyższą wartością. Z pozostałych 12 środków konserwujących, wysoki procent uczuleń stwierdzono także dla chlorku benzalkonium oraz Cathonu CG, niższy (1–1,7%) – dla formaldehydonorów, takich jak Quaternium 15 czy DMDM-Hydantoina.

W pracy *Flyvholm i Menne* [4] wykonanej na 11 chorych z wypryskiem i pozytywnym wynikiem testu płatkowego na formaldehyd, którzy mieli kontakt z wyrobami zawierającymi formaldehyd, stwierdzono 1/3 przypadków poprawy stanu zdrowia po odstawieniu tych wyrobów.

Wprawdzie niektórzy autorzy nie są skłonni uznawać formaldehydu za istotny czynnik wywołujący uczulenia [3], szczególnie w przypadku jego występowania w szamponach do włosów [2], to jednak większość przedstawionych wyżej prac a także powszechność występowania formaldehydu w otoczeniu człowieka (czego potwierdzeniem mogą być wyniki niniejszej pracy) wskazuje na konieczność kontroli jego występowania w przedmiotach użytku, w szczególności w wyrobach kosmetycznych przeznaczonych dla dzieci. Można także przyjąć, że ustalenie górnej granicy dopuszczalnego stężenia formaldehydu na: 50 mg/kg dla dzieci i 500 mg/kg dla dorosłych wydaje się uzasadnione.

WNIOSKI

1. W wyrobach krajowych dla dorosłych zawartość formaldehydu nie przekraczała poziomu 500 mg/kg; w wyrobach dla dzieci w 6% próbek przekraczała 50 mg/kg,

2. W wyrobach z importu 4,3% próbek szamponów, 1,2% płynów do kąpieli i 1,7% płynów do mycia naczyń zawierało ponad 500 mg formaldehydu/kg; ok. 40% próbek wyrobów przeznaczonych dla dzieci zawierało ponad 50 mg formaldehydu/kg,

3. Wskazana jest okresowa kontrola poziomu formaldehydu w wyrobach kosmetycznych z importu, zwłaszcza przeznaczonych dla dzieci.

M. Kwast, E. Kiss

FORMALDEHYDE DETERMINATION IN SHAMPOOS, BATH PREPARATIONS AND DISH WASHING LIQUIDES BY COLORIMETRIC METHODS

Summary

In the years 1992–1993 in cooperation with Province Sanitary-Epidemiological Stations 2415 samples of shampoos and bath preparations for adults and children as well as of dish washing liquides, imported and produced in Poland, were analysed. The colorimetric method either with the chromotropic acid or acetylacetone was used. Among polish preparations, only in 6% samples

of cosmetic products for children the level of formaldehyde exceeded permitted level of 50 mg/kg. In all cosmetic products for adults as well as in all samples of dish washing liquides the content of formaldehyde was below permitted level 500 mg/kg. Among imported products, 40% of samples of cosmetics for children, 3% – for adults and 2% of dish washing liquides revealed formaldehyde level above permitted values. It is advisable to determine periodically formaldehyde content in particular cosmetic products, such as shampoos and bath preparations, mainly used by children.

PIŚMIENICTWO

1. *Bruckner-Tuderman L., Konig A., Schnyder U.W.*: Patch test results of the Dermatology Clinic Zurich in 1989; personal computer-aided statistical evaluation. *Dermatology*, 1992, 184 (1), 29.
- 2. *Bruynzeel D.P., van Ketel W.G., de Haan P.*: Formaldehyde contact sensitivity and the use of shampoos. *Contact Dermatitis*, 1984, 10, 179c.
- 3. *Chang C.C., Gershwin M.E.*: Perspectives on formaldehyde toxicity: separating fact from fantasy. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 1992, 16 (2), 150.
- 4. *Flyvholm M.A., Menne T.*: Allergic contact dermatitis from formaldehyde. A case study focussing on sources of formaldehyde releasers and occurrence of formaldehyde and formaldehyde releasers in registered chemical products. *Am. J. Ind. Med.*, 1993, 24, (5), 533.
- 5. *Gollhausen R., Enders F., Przybilla B., Burg G., Ring J.*: Trends in allergic contact sensitization. *Contact Dermatitis*, 1988, 18, 147.
- 6. *Grubska-Suchanek E., Berbeka-Siedlewicz A., Szarmach H., Placek W.*: Alergia kontaktowa w makroregionie gdańskim. *Przegl. Dermatol.* 1991, 78, 152.
- 7. *Gryllaki-Berger M., Mugny C., Perrenoud D., Pannatier A., Frenk E.*: A comparative study of formaldehyde detection using chromatographic acid, acetyloacetone and HPLC in cosmetics and household cleaning products. *Contact Dermatitis*, 1992, 26 (3), 149.
- 8. *Hectorne K.J., Fransway A.F.*: Diazolidinyl urea: incidence of sensitivity, patterns of cross-reactivity and clinical relevance. *Contact Dermatitis*, 1994, 30 (1), 16.
- 9. *Kieć-Świerczyńska M.*: Przyczyny uczuleniowego, zawodowego zapalenia skóry rozpoznanego w Instytucie Medycyny Pracy w Łodzi w ostatnim pięcioleciu. *Med. Pracy*, 1993, 44 (6), 539.
- 10. *Kieć-Świerczyńska M.*: Alergia kontaktowa spowodowana formaldehydem, na podstawie materiału Instytutu Medycyny Pracy w Łodzi. *Med. Pracy*, 1993, 44 (3), 209.
- 11. *Kiss E., Piekacz H.*: Oznaczanie formaldehydu w szamponach, płynach kąpielowych i niektórych preparatach chemii gospodarczej. *Roczn. PZH*, 1986, 37, 251.
- 12. *Luks E., Kiss E.*: Oznaczanie formaldehydu w przedmiotach użytku metodą kolorymetryczną z acetyloacetone, Cz. I. *Roczn. PZH*, 1992, 43, (3–4), 289.
- 13. *Luks E., Kiss E., Kwast M., Malanowska M.*: Oznaczanie formaldehydu w przedmiotach użytku metodą kolorymetryczną z acetyloacetone, Cz. II. *Roczn. PZH*, 1993, w druku.
- 14. *Perrenoud D., Bircher A., Hunziker T., Suter H., Bruckner-Tuderman L., Stager J., Thurlimann W., Schmid P., Suard A., Hunziker N.*: Frequency of sensitization to 13 common preservatives in Switzerland. *Contact Dermatitis*, 1994, 30, 276.
- 15. *Piekacz H., Kiss E.* oraz pracownicy WSSE: Oznaczanie formaldehydu w niektórych wyrobach chemii gospodarczej oraz badanie jego obecności w szamponach i płynach kąpielowych. *Roczn. PZH*, 1989, 40 (3), 235.
- 16. *Suresh Chandra Rastogi.*: A Survey of formaldehyde in shampoos and skin creams on the Danish market. *Contact Dermatitis*, 1992, 27, 235.

Dn. 1994.12.08

00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24