

BOGUMIŁA URBANEK-KARŁOWSKA, EWA LUKS, MAŁGORZATA JĘDRA, EWA KISS,
MAŁGORZATA MALANOWSKA

PREPARATY DO BARWIENIA WŁOSÓW

HAIR COLORANTS

Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku PZH
00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24
Kierownik: doc. dr hab. K. Karłowski

Omówiono właściwości, sposób i czas działania preparatów do barwienia włosów a także wchodzące w ich skład związki chemiczne i preparaty pochodzenia roślinnego. Szczegółowo omówiono reakcje chemiczne prowadzące do powstania barwnego polimeru, zachodzące podczas farbowania włosów. Podano zakres badań, na podstawie których dokonywana jest ocena toksykologiczna surowców wchodzących w skład preparatów barwiących oraz listę barwników do włosów dopuszczonych do stosowania w Polsce.

Do końca XIX wieku do farbowania włosów wykorzystywano wyłącznie barwniki naturalne. Najczęściej były to soki, wyciągi lub pasty otrzymane z roślin a także związki metali ciężkich: ołowiu, bizmutu, srebra, niklu lub miedzi. Niektóre z nich są stosowane do dzisiejszego dnia jak np. henna czy octan ołowiu. Powstanie pierwszych preparatów do barwienia włosów zawierających barwniki syntetyczne, umożliwił dopiero gwałtowny rozwój farbiarstwa pod koniec ubiegłego wieku. Doświadczenie zdobywane w farbowaniu tkanin wykorzystano przy opracowywaniu receptur farb do włosów. Na początku były to preparaty oparte głównie na barwnikach oksydacyjnych, stosowane w celu ukrycia siwizny. Farbowanie włosów, które zaczęło być „modne” na początku lat dwudziestych, po II Wojnie Światowej stało się zwyczajem. Obecnie preparaty do barwienia włosów są równie powszechnie stosowane jak kremy czy kosmetyki do makijażu.

Preparaty do barwienia włosów można podzielić na trzy grupy, uwzględniając ich czas działania:

- preparaty krótko działające (temporary coloring),
- preparaty półtrwałe lub barwiące w sposób bezpośredni (semipermanent or direct coloring),
- farby czyli preparaty trwale barwiące (permanent coloring).

Preparaty pierwszej grupy stosuje się w celu uzyskania szybkiej, nieznacznej zmiany naturalnego odcienia włosów. Kolor usuwany jest łatwo przez wyszczotkowanie lub umycie włosów. W ich skład mogą wchodzić barwniki o stosunkowo dużych cząsteczkach, nie przenikające do kory włosa lub o cząsteczkach mniejszych, ale

o bardzo małym powinowactwie chemicznym do keratyny i w związku z tym dające się łatwo usunąć. Należą one do różnych grup chemicznych:

- „azo” pochodnych, pochodnych trójfenylometanu, ksantyny, azyny, antrachinonu, indoaniliny, indoaminy, indofenolu;
- nitro-związki i pochodne antrachinonowe, należące do grupy barwników bezpośrednich, dodawane w niewielkich ilościach aby uniknąć przedłużonego działania i zbyt intensywnego koloru;
- barwne organiczne związki kompleksowe metali.

Na bazie tych barwników produkowane są różne postacie handlowe preparatów. Mogą to być kapsułki lub saszetki z proszkiem przeznaczonym do rozcieńczenia w wodnych lub wodnoalkoholowych roztworach kwasów organicznych, koncentraty wodnych roztworów, szampony zawierające barwnik związany z anionowym, kationowym lub niejonowym związkiem powierzchniowoczynnym, emulsje kondycjonujące a także lakiery i pianki.

Najlepsze pod względem użytkowym i w związku z tym najczęściej stosowane z tej grupy są pianki – przeznaczone jednocześnie do układania włosów. Barwniki „złapane” w szkielet przezroczystych polimerów pokrywają równomiernie włos na całej powierzchni. Bez znaczenia dla uzyskiwanych efektów kolorystycznych są ewentualne uszkodzenia struktury włosa po wykonaniu np. trwałej ondulacji czy rozjaśnianiu. Zastosowanie niezhuszcających się kopolimerów zapobiega brudzeniu ubrań i pościeli oraz odbarwianiu fragmentów włosów.

Do grupy preparatów półtrwałych (semipermanet coloring products) zalicza się wszystkie produkty, które dają efekt zmiany koloru włosów zanikający dopiero po kilkakrotnym ich umyciu. Do ich produkcji najczęściej wykorzystuje się barwniki, pochodne nitrobenzenu takie jak: aminy, aminofenole i nitrofenole. Posiadają one duże powinowactwo do keratyny włosów. Ze względu na stosunkowo małe rozmiary cząsteczek przenikają łatwo przez osłonkę włosa, dając intensywne, jednolite zabarwienie nawet w przypadku większej ilości włosów siwych (do 30%). Nie tworzą wiązań jonowych z keratyną i nie powiększają cząsteczki przez kondensację czy na skutek reakcji chemicznych zachodzących wewnątrz włosa tak jak ma to miejsce w przypadku barwników oksydacyjnych. Są więc stopniowo wypłukiwane. Najczęściej stosowane pochodne nitrobenzenu: – 1,4-diamino-, 1,2-diamino- i aminofenolowe, dostarczają olbrzymią ilość barwników o kolorach od żółtego do niebieskiego z odcieniami różowymi, fioletowymi, zielonymi i brązowymi.

Jeżeli cząsteczki barwników są większe niż w przypadku pochodnych antrachinonu, naftalenu i barwników azowych, również często stosowanych w tej grupie preparatów (większość barwników dyspersyjnych, kwasowych i kompleksów metali) stosuje się substancje pomocnicze ułatwiające penetrację w głąb włosa i zwiększające ich sustantywność [1]. Takie zwiększenie powinowactwa uzyskuje się przez użycie specjalnie dobranych rozpuszczalników (np. dla barwników dyspersyjnych i kompleksów metali), tworzenie kompleksów anion-kation (kwaśny barwnik z grupą SO_3H lub COOH i kationowy związek powierzchniowoczynny) czy wprowadzenie w strukturę cząsteczki grupy SO_3H i utworzenie kompleksu anion-kation. Kompleksy anionowo-kationowe umożliwiają wykorzystanie kwaśnych barwników o małej sustantywności do

sporządzania homogenicznych siwych płukanek do włosów odbarwionych. Jest to o tyle istotne, że włosy takie wykazują znaczną selektywność w stosunku do różnych barwników i barwią się nierówno. Kompleksy te posiadają jednocześnie, dzięki obecności kationowych związków powierzchniowoczynnych właściwości kondycjonujące.

Interesująca jest także inna grupa barwników wykorzystywanych do sporządzania półtrwałych preparatów koloryzujących. Są to związki, głównie pochodne polifenoli i aminofenoli, które ulegają utlenieniu pod wpływem tlenu z atmosfery. Tworzą one barwne polimery podobnie jak barwniki oksydacyjne, dają w mieszkankach bardziej naturalne odcienie i posiadają większą zdolność kryjącą niż barwniki nitrowe, dyspersyjne czy azowe kompleksy metali. Należy jednak zaznaczyć, że praktycznie mogą być wykorzystane tylko te pochodne, których utlenianie przebiega bardzo szybko i dają stabilne kolory. Często stosowane są również tzw. „Arianor Dyes” barwniki zasadowe o zróżnicowanych kolorach, pozwalające uzyskać homogeniczne mieszanki o dużej gamie odcieni. Ze względu na kationowy charakter cząsteczek wykazują one dobre powinowactwo do keratyny.

W gupie półtrwałych, bezpośrednich preparatów koloryzujących mieszczą się również barwniki i preparaty pochodzenia roślinnego [6] takie jak:

- henna – otrzymywana ze sproszkowanych liści *Lawsonia alba*, *Lawsonia inermis* i *Lawsonia spinosa*. Zawierają one barwnik lawson: 2-hydrokso- 1,4-naftochinon. Henna jest uznanym i bezpiecznym preparatem do barwienia i pielęgnacji włosów. Rzadko obecnie stosowana ze względu na kłopotliwy sposób aplikacji i trudny do przewidzenia efekt koloryzujący;
- rumianek – stosowany do rozjaśniania włosów w postaci ekstraktów lub naparów z kwiatów *Anthemis nobilis* i *Matricaria chamomilla*. Zawierają one żółty barwnik apigen: 4', 5, 7 – trihydroksyflawon;
- indygo – proszek otrzymywany z indygowca, dający kolor niebiesko-zielony. Używany jest często w połączeniu z henną i innymi składnikami roślinnymi w celu uzyskania gamy odcieni od orzechowego do czarnego.

Barwiące ekstrakty roślinne mogą wchodzić w skład płukanek, kremów czy szamponów koloryzujących obok barwników syntetycznych.

Najczęściej używaną grupą preparatów barwiących są farby [7]. Powszechność ich stosowania wynika z bardzo dobrych właściwości użytkowych:

- dają trwały kolor,
- jednocześnie farbują i rozjaśniają, co umożliwia równomierne barwienie w przypadku dużej ilości włosów siwych oraz zmianę koloru o kilka tonów przy jednokrotnej aplikacji,
- barwią włosy siwe na dowolny odcień.

Podstawę mieszanki barwnikowej preparatu zawsze stanowią barwniki oksydacyjne. Przeważająca większość z nich to pochodne: aromatycznych diamin, aminofenoli i aminonaftoli, fenoli i naftoli. Te związki, najczęściej bezbarwne, są składnikami wyjściowymi do uzyskania właściwego pigmentu, który powstaje w wyniku szeregu reakcji utleniania, sprzęgania i kondensacji. Proces rozwijania koloru przebiega wewnątrz włosa w środowisku alkalicznym (pH 9–10) i wymaga obecności związku utleniającego.

Ze względu na rolę, jaką poszczególne barwniki spełniają w procesie powstawania koloru dzieli się je na dwie grupy: tzw. bazy oksydacyjne – pochodne aromatycznych diamin, aminofenoli i diaminofenoli, w których elektronodonorowe grupy aminowe i hydroksylowe znajdują się w pozycji orto- i para- względem siebie, umożliwiając łatwe utlenianie oraz modyfikatory (sprzęgające), należące do pochodnych m-diamin, m-aminofenoli i polifenoli.

Prześledzenie kolejnych reakcji prowadzących do powstania barwnego polimeru jest stosunkowo łatwe w najprostszych układach jedno- i dwuskładnikowych. Pierwszym etapem jest zawsze utlenienie związku bazowego np. p-fenylendiaminy do chinonodiaminy – związku bardzo aktywnego i łatwo wchodzącego w reakcję z modyfikatorem. Może on reagować także, chociaż o wiele słabiej ze swoim prekursorem (tak jest w układzie jednoskładnikowym) lub innym para-związkiem. W układzie dwuskładnikowym: p-fenylendiamina i m-fenylendiamina najbardziej prawdopodobny jest następujący łańcuch reakcji:

- utlenienie p-fenylendiaminy do chinonodiaminy
- reakcja sprzęgania chinonodiaminy z m-fenylendiaminą, dająca leukoindaminę
- utlenianie leukoindaminy do niebieskiej aminoindaminy
- kondensacja aminoindaminy z p-fenylendiaminą w trójpierścieniowy fioletowo-niebieski barwnik, który może ponownie reagować z aminoindaminą lub podlegać dalszym reakcjom utleniania i kondensacji, w wyniku których tworzy się wielopierścieniowy barwny związek.

Podobny przebieg mają reakcje, gdy modyfikatorem jest rezorcinol (produktem pośrednim jest wówczas indofenol) czy m-aminofenol (w wyniku reakcji z chinonodiaminą powstaje indoanilina) [6].

W układach wieloskładnikowych przebieg reakcji jest o wiele bardziej skomplikowany. Może mieć miejsce niezależne utlenianie kilku związków wyjściowych, które następnie mogą reagować z różnymi modyfikatorami lub nieutlenionymi związkami wyjściowymi. Mogą również reagować produkty dalszych etapów utleniania i kondensacji między sobą lub z różnymi związkami wyjściowymi. Należy ponadto uwzględnić wpływ pH, stężenie utleniacza oraz rodzaj medium (żel, szampon, woda, krem), a dokładniej rozpuszczalność w nim wszystkich prekursorów pigmentu. Ostateczny rezultat barwienia zależy bowiem od współczynnika podziału poszczególnych komponentów między medium a włosem [6].

Oprócz barwników oksydacyjnych w preparatach trwale koloryzujących stosowane są również barwniki bezpośrednie („direct dyes”), najczęściej z grupy związków pochodnych nitrobenzenu. Są one niezbędne dla uzyskania gamy odcieni rudych, mahoniowych i purpurowo-fioletowych. Nie wchodzą one w reakcje utleniania i nie reagują z barwnikami oksydacyjnymi.

Utleniaczem może być nadtlenek wodoru, rzadziej nadtlenek mocznika lub melaniny czy nadboran sodu. Jako związek alkalizujący stosowany jest zwykle amoniak, chociaż coraz rzadziej, ze względu na właściwości drażniące i nieprzyjemny zapach, producenci zastępują go aminokwasami, alkanoloaminami, morfolinowymi pochodnymi aminokwasów lub węglanem amonu.

W skład mieszanki barwników musi ponadto wchodzić przeciwutleniacz, spowalniający przebieg reakcji po połączeniu utleniacza z barwnikami a jednocześnie zabezpieczający przed utlenianiem barwników w czasie konfekcjonowania i przechowywania. W większości receptur jest to siarczyn lub kwas tioglikolowy, chociaż coraz częściej spotyka się kwas askorbinowy i fenylometylopirazolon.

Często używanym dodatkowym składnikiem są związki promieniochronne, redukujące efekt „płowienia” koloru pod wpływem światła słonecznego.

Postacie handlowe farb mogą być różne [6]:

- wodne i wodno-alkoholowe roztwory barwników, obecnie prawie nie spotykane na rynku, głównie ze względu na trudną aplikację;
- kremy, których podstawową zaletą jest konsystencja, ułatwiająca farbowanie ograniczonych partii włosów (np. odrostów), poza tym możliwość wprowadzenia do medium szeregu składników pielęgnacyjnych i kondycjonujących;
- żele, posiadające wymienione zalety kremów, a przez swą przezroczystość umożliwiające śledzenie rozwijania się koloru;
- szampony, będące formą farby przystosowaną do łatwej aplikacji w warunkach domowych, posiadające słabsze właściwości rozjaśniające i barwiące w porównaniu z typowymi farbami, praktycznie umożliwiające farbowanie odrostów;
- proszki, wymagające rozcieńczenia wodą. Składnikiem utleniającym jest nadboran sodu (stabilny w tej postaci). Nie posiadają one właściwości rozjaśniających i w związku z tym mogą być stosowane tylko przy farbowaniu na kolor ciemniejszy niż wyjściowy. Znajdują zastosowanie głównie jako preparaty do użytku domowego w krajach, gdzie naturalnym kolorem włosów całej populacji jest kolor czarny lub ciemno brązowy (np. Japonia, Chiny, kraje afrykańskie).

Do preparatów trwale koloryzujących zalicza się również sole niektórych metali: ołowiu, srebra, miedzi, niklu, bizmutu. Z tej grupy związków praktyczne zastosowanie znajdują obecnie tylko nieliczne np. octan ołowiu (w Polsce nie dozwolony) i nierozpuszczalne organiczne sole bizmutu używane jako odsiwiacze oraz sole srebra. Proces powstawania koloru jest powolny i wymaga codziennej aplikacji. Najprawdopodobniej ze względu na progresywny charakter barwienia zachodzą jednocześnie dwie reakcje: tworzenie siarczków z udziałem siarki keratyny włosa oraz tlenków metali pod wpływem tlenu z powietrza. Natychmiastowy efekt można uzyskać przez łączenie amoniakalnych roztworów soli metali ze związkiem redukcyjnym. Preparaty te posiadają zasadnicze wady: wiele z nich jest szkodliwych dla zdrowia, nadają włosom przytłumiony, metaliczny odcień, kolor powstaje powoli i efekt barwienia jest zauważalny dopiero po kilku-kilkunastu dniach przy codziennej aplikacji. Poza tym włosy farbowane tymi preparatami nie mogą być poddawane żadnym zabiegom wymagającym użycia nadtlenu wodoru. Metale działają bowiem jako katalizatory, przyspieszając rozkład nadtlenu wodoru a aktywny tlen w podwyższonej temperaturze uszkadza strukturę włosa.

Preparaty do barwienia włosów są szczególną grupą środków kosmetycznych. Ich produkcja, wprowadzenie do obrotu i stosowanie podlegają licznym zabezpieczeniom i wymaganiam. Barwniki akceptowane jako składniki farb do włosów muszą być

bezpieczne dla użytkownika. Posiadają one ocenę toksykologiczną obejmującą: toksyczność ostrą, toksyczność krótkoterminową 28 – 90 dni, badania działania mutagennego (testy *in vitro* i *in vivo*), a także w uzasadnionych przypadkach działania teratogennego, rakotwórczego i wpływu na płodność i rozrodczość.

Dla pełnej oceny niezbędne są również badania dermatologiczne: działania drażniącego i uczulającego. Często wykonuje się także badania przenikania przez skórę. Zakres wymaganych badań przyjęty w kraju jest zbliżony z wymaganiami Naukowego Komitetu ds. Kosmetologii Unii Europejskiej [2, 3], przyjętymi dla środków kosmetycznych mających krótkotrwały kontakt ze skórą i wymagających spłukiwania. Komisja ta nie opublikowała dotychczas pozytywnej listy barwników do włosów.

Tabela 1. Barwniki do włosów dopuszczone do stosowania przez PZH
Hair colorants permitted for use by National Institute of Hygiene

Lp.	Nazwa wg. INCI	C.I.
1	m-Phenylenediamine	76025
2	p-Phenylenediamine	76060
3	Toluene-2,5-Diamine	76042
4	2-Chloro-p-Phenylenediamine	76065
5	Resorcinol	76505
6	4-Chlororesorcinol	76510
7	o-Aminophenol	76520
8	m-Aminophenol	76545
9	p-Aminophenol	76550
10	1-Naphthol	76605
11	1,5-Naphthalenediol	76625
12	2,7-Naphthalenediol	76645
13	2,4-Diaminophenol	–
14	Hydroquinone	–
15	p-Methylaminophenol	–
16	Hydroxyphenyl Glycinamide	–
17	Hydroxybenzomorpholine	–
18	4-Amino-2-Hydroxytoluene	–
19	3,4-Diaminobenzoic Acid	–
20	2-Methyl-5-Hydroxyethylaminophenol	–
21	2,4-Diaminophenoxyethanol	–
22	* 1-Hydroxy-3-amino-2,4-dichlorobenzene	–
23	Phenyl Methyl Pyrazolone	–
24	2-Methylresorcinol	–
25	* 2,4,5,6-Tetraminopyrimidine	–
26	4-Amino-m-Cresol	–
27	6-Amino-m-Cresol	–

Tabela c.d.

28	* 1,3 bis/2,4-diaminophenoxy/propane	-
29	Hydroxyethyl-p-Phenylenediamine	-
30	2-Amino-4-Hydroxyethylaminoanisoole	-
31	Hydroxyethyl-3,4-Methylenedioxyaniline	-
32	HC Blue 7	-
33	Acid Orange 3	10385
34	Acid Black 52	15711
35	Basic Brown 17	12251
36	Disperse Violet 4	61105
37	4-Nitro-o-Phenylenediamine	76020
38	2-Nitro-p-Phenylenediamine	76070
39	Picramic Acid	76540
40	HC Red 13	-
41	N,N'-Bis (2-Hydroxyethyl)-2-Nitro-p-Phenylenediamine	-
42	HC Blue 2	-
43	HC Yellow 4	-
44	HC Yellow 2	-
45	HC Orange 1	-
46	HC Red 1	-
47	* 1-amino-2-nitro-4/beta-hydroxyethyl/-amino-5-chloro-benzene	-
48	HC Red 3	-
49	2-Amino-3-Nitrophenol	-
50	HC Violet 1	-
51	4-Nitrophenyl Aminoethylurea	-
52	HC Red 10, HC Red 11	-
53	2-Hydroxyethyl Picramic Acid	-
54	HC Blue 12	-
55	HC Yellow 6	-
56	Hydroxyethyl-2-Nitro-p-Toluidine	-
57	2-Amino-6-Chloro-4-Nitrophenol	-
58	4-Hydroxypropylamino-3-Nitrophenol	-
59	Basic Red 76	12245
60	Basic Brown 16	12250
61	Basic Yellow 57	12719
62	Acid Orange 7 (DC Orange 4, 15510)	15510
63	Basic Violet 14 (42510)	42510
64	Basic Vluue 7	42595
65	Basic Blue 99	56059

Tabela c.d.

66	Disperse Violet 1	61100
67	Disperse Blue 3	61505
68	HC Yellow 7	-
69	Hydroxyathraquinoneaminopropyl Methyl Morpholinum Methosulfate	-
70	Disperse Black 9	C 106
71	N,N'-Bis(Hydroxyethyl)-p-Phenylenediamine Sulfate	-
72	Resorcinol Acetate	-
73	6-Hydroxyindole	B 69
74	* 1-Methoxy-3-(2-aminoethylamino)-4-nitrobenzene	B 54
75	* 1-Hydroxy-3-nitro-4-(beta-hydroxyethyl)-aminobenzene	C 118
76	* 1-Aminopropylamino-4-methylamino-antraquinone	A 128
77	* 1-Amino-2-nitro-4-(beta-hydroxyethyl)-aminobenzene	B 36
78	2,6-Dimethoxy-3,5-pyridinediamine HCl	A 101
79	4-Amino-3-nitrophenol	B 51
80	HC Violet 2	B 98
81	HC Yellow 10	B 81
82	* 1-Methoxyamino-2-nitro-5-(2,3-dihydroxypropyl)oxy-benzene	B 60
83	HC Orange 2	B 67
84	2-Amino-3-hydroxypyridine	A 132
85	* 4-Amino-2-nitrodiphenylamine-2-carboxylic acid	B 87
86	* 2,3-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridine	A 99
87	* 3-Amino-2-chloro-6-methylphenol	A 94
88	* 1,3-Bis(NC4-amino-phenyl)N(2-hydroxyethyl)aminol-propan-2- -oltetrahydrochloride	A 121
89	* 3-(2,6-diaminopyridyl-3-azo)pyridine	A 148
90	* 1,2,3,4-tetrahydroxy-6-nitroquinoxaline	B 104
91	1-Methyl-2,6-bis-(2-hydroxyethylamino)-benzene	A 138

* brak nazwy wg. INCI

W Polsce preparaty trwale barwiące włosy wymagają rejestracji w Ministerstwie Zdrowia i Opieki Społecznej [4]. Podstawą wydania rejestru jest opinia Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Państwowego Zakładu Higieny. Na podstawie otrzymanych wyników badań toksykologicznych i dermatologicznych, na przestrzeni wielu lat, została opracowana w PZH „pozytywna” lista barwników stosowanych w preparatach do barwienia włosów. W chwili obecnej obejmuje ona 91 pozycji [tabela I] i w miarę napływu wyników badań jest systematycznie uzupełniana. W tabeli podano nazwy barwników wg International Nomenclature Cosmetic Ingredient (INCI) oraz ich numery zgodne z Colour Index (CI). Wykaz ten ma charakter obligatoryjny

co oznacza, że w preparatach do barwienia włosów mogą być stosowane wyłącznie wymienione w nim barwniki.

B. Urbanek-Karłowska, E. Luks, M. Jędra, E. Kiss, M. Malanowska

HAIR COLORANTS

Summary

The properties, mode of action and its duration of the preparations used for hair dyeing are described, together with their chemical components, and also preparations of herbal origin. The chemical reactions are described in detail which lead to the development of a color polymer occurring during hair dyeing. The studies are presented which are used for toxicological assessment of the raw materials which are the components of the colorants, and the list is included of hair colorants permitted for use in Poland.

PIŚMIENNICTWO

1. *Godwin G.*: Harry's. Cosmetology, Leonard Hill Books, 1982, 521. – 2. *Loprieno N.*: Guidelines for safety evaluation of cosmetics ingredients in the EC countries. *Fd. Chem. Toxic.* 1992, 30, 809. – 3. Reports of the Scientific Committee on Cosmetology (Third Series). Environment and quality of life. Brussels, Luxembourg, 1982. – 4. Rozporządzenie Ministra Opieki Społecznej z dnia 18.01.1939 r. o dozorcze nad wyrobem i obiegem środków kosmetycznych. *Dz.U.R.P.* nr 13, poz. 72, 1939 r. – 5. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Hair Preparat. VCH Verlagsgesellschaft, 1987, 12, 583. – 6. *Zviak Ch.*: Hair coloring. Nonoxidation coloring. *The Science of Hair Care.* 1986, 235. – 7. *Zviak Ch.*: Oxidation coloring. *The Science of Hair Care.* 1986, 263.

Otrzymano: 1997.03.26