

BARBARA ŚMIETANKA, KAZIMIERZ KARŁOWSKI

## ZWIĄZKI UTLENIAJĄCE W ŚRODKACH KOSMETYCZNYCH DO WŁOSÓW ORAZ METODA ICH IDENTYFIKACJI I OZNACZANIA

### OXIDAZING AGENTS IN HAIR COSMETIC PRODUCTS AND METHODS OF THEIR IDENTIFICATION AND DETERMINATION

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

*W pracy opisano zastosowanie związków utleniających w środkach kosmetycznych do włosów. Podano podstawy prawne uzasadniające konieczność oznaczania ich w wyrobach znajdujących się na rynku oraz opisano metodę identyfikacji i oznaczania związków utleniających i nadtlenu wodoru, przydatną dla potrzeb nadzoru sanitarnego.*

Związkami utleniającymi stosowanymi w środkach kosmetycznych są: nadsiarczan amonu, nadtlenek wodoru, bromian potasu, chloran potasu, nadsiarczan potasu, bromian sodu, jodan sodu, nadboran sodu, dwutlenek strontu, nadtlenek mocznika oraz nadtlenek cynku [2]. Wchodzą one w skład preparatów do rozjaśniania włosów, farb utleniających, utrwalczy do trwałej ondulacji i wyrobów do pielęgnacji jamy ustnej.

Rozjaśnianie, czyli odbarwienie włosów, ewentualnie barwienie ciemnych włosów na kolor blond to proces, w którym następuje rozkład melaniny na skutek działania związków utleniających. Rozkład melaniny może być całkowity lub częściowy. Stopień rozjaśniania zależy od rodzaju i stężenia związku utleniającego, temperatury oraz czasu trwania zabiegu. W trakcie zabiegu rozjaśniania włosów następuje również pewne uszkodzenie keratyny, toteż przed rozjaśnianiem należy ocenić jakość włosów [11].

Badania wykazały, że w kwaśnym środowisku melanina zawarta we włosach jest stosunkowo oporna na rozkład wskutek utlenienia. Z tego powodu zabiegi rozjaśniania przeprowadza się w środowisku zasadowym, gdzie proces ten jest bardziej aktywny.

W czasie utleniania polimerowa struktura melaniny zostaje zniszczona. Jednocześnie tworzą się grupy karboksylowe i tak powstałe związki rozpuszczają się łatwo w środowisku zasadowym. Jeżeli odbarwienie jest całkowite, ziarna melaniny zostają zupełnie zniszczone [11].

W preparatach do rozjaśniania włosów są stosowane najczęściej: nadsiarczany, bromian oraz nadtlenek wodoru. W czasie rozjaśniania występuje zjawisko uboczne – szkodliwe działanie na keratynę. Głównym punktem ataku jest dwusiarczkowy most cystyny rozszczepiany wskutek utlenienia. Produktem rozkładu cystyny jest kwas cysteinowy podatny na rozpuszczanie w środowisku alkalicznym, w którym odbywa się od-

barwienie włosów [5, 7]. Ponadto na skutek hydrolizy zostają uszkodzone wiązania jonowe i wodorowe keratyny. Punktami ataku oksydacyjnego są hydroksylowa i aminowa część łańcucha aminokwasów keratyny [4, 11].

Preparaty do rozjaśniania włosów składają się ze związku utleniającego i odpowiedniej bazy. Najbardziej skuteczne rozjaśnianie włosów uzyskuje się stosując rozjaśniacz w proszku. Proszek ten należy zmieszać przed użyciem z 6% lub 12% roztworem nadtlenu wodoru. W skład proszku wchodzi głównie nadsiarczany (sodu, potasu, amonu), czynnik alkalizujący (np. węglan sodu), zagęszczacz i inne substancje.

Składnikiem czynnym jest nadsiarczan amonu, który połączony z czynnikiem alkalizującym tworzy amoniak. Baza ta łatwo penetruje we włosy i powoduje ich odbarwienie [11].

Rozjaśniacze w formie płynów i szamponów mają zbyt kwaśny odczyn i w związku z tym dają słaby efekt rozjaśniający.

Proces rozjaśniania powoduje niszczenie włosów i w czasie zabiegu konieczne jest użycie środka kondycjonującego.

Kondycjoner powinien mieć kwaśny odczyn, aby zneutralizować towarzyszące rozjaśnianiu środowisko alkaliczne, które ma niekorzystny wpływ na włosy.

Nadtlenek wodoru używany jest także w preparatach trwale barwiących włosy.

Skuteczne właściwości użytkowe farb są związane z budową chemiczną barwników oksydacyjnych [1,6].

Większość barwników to pochodne aromatycznych dwuamin, aminofenoli i amino-naftoli, fenoli i naftoli. Barwniki, które mają dać zamierzony kolor są wytwarzane we włosach z bezbarwnych prekursorów wskutek reakcji utleniania przez nadtlenu wodoru. Proces tworzenia się koloru przebiega wewnątrz włosa przy pH 9–10 [4, 11].

W układzie dwóch barwników: p-fenylendiaminy i m-fenylendiaminy powstawanie barwnego polimeru składa się z kilku etapów:

- 1) utlenienia związku bazowego np. p-fenylendwuaminy do chinonodwuaminy;
- 2) reakcji sprzęgania chinonodwuaminy z m-fenylendwuaminą – powstaje leukoindamina;
- 3) utlenienia leukoindaminy do niebieskiej amidoindaminy;
- 4) kondensacji amidoindaminy z p-fenylendwuaminą w trójpierścieniowy fioletowoniebieski barwnik, który może ponownie reagować z amidoindaminą lub podlegać dalszym reakcjom utleniania i kondensacji. Tworzy się wtedy wielopierścieniowy barwny pigment [4].

Związkiem utleniającym może być nadtlenu wodoru, rzadziej nadtlenu mocznika lub melaniny oraz nadboran sodowy. Jako związek alkalizujący stosowany jest amoniak, który coraz częściej zastępowany jest aminokwasami, alkanoloaminami lub węglanem amonowym.

W skład farby, oprócz mieszaniny barwników musi wchodzić przeciwutleniacz, spowalniający przebieg reakcji utleniania. Zabezpiecza on także barwniki przed utlenieniem w czasie konfekcjonowania i przechowywania. Najczęściej stosowanymi przeciwutleniaczami są: siarczyny, kwas tioglikolowy oraz kwas askorbinowy [11].

Trwała ondulacja jest zabiegiem fryzjerskim pomocnym w układaniu włosów. Jej mechanizm polega na zmianie struktury chemicznej włosów. Podczas zabiegu zarówno wewnątrzcząsteczkowe jak i zewnątrzcząsteczkowe wiązania zostają zerwane i ulegają

zmianie. Proces ten niszczy wiązania wodorowe, połączenia soli, wiązania dwusiarczko-  
we i hydrofobowe, a także wiązania *Van der Waalsa* między poszczególnymi amino-  
kwasami, wchodzącymi w skład włosa [11].

Podstawową reakcją, jaka zachodzi w tym procesie jest redukcja cystyny. 25% wiązań  
cystyny zostaje zredukowana do cysteiny.

Aby włosy nie powróciły do normalnego kształtu stosuje się związek utleniający.

Preparaty do trwałej ondulacji powodują zmiany fizycznych i chemicznych właści-  
wości włosów.

Jako neutralizatory (utrwalacze) są stosowane związki utleniające: nadtlenek wodoru  
w stężeniu 0,5–3% o pH 2–4,5, bromiany sodowe i potasowe – stężenie handlowego  
roztworu wynosi 6–12%, a pH 6–8,5, nadboran sodowy, melamina (trójimid kwasu  
cyjanurowego w formie utlenionej) [11].

Najczęściej jako utrwalacz (neutralizator) jest używany nadtlenek wodoru. Zapewnia  
on fizjologiczne bezpieczeństwo (rozkłada się przy pomocy katalazy), jest stosunkowo  
bezpieczny dla środowiska i łatwo dostępny.

Zanieczyszczenie solami metali (Fe, Cu, Mn) katalizuje rozkład nadtlenu wodoru.  
Nawet gdy jony są nieobecne lub skompleksowane, roztwór nadtlenu wodoru musi  
być stabilizowany. Jako stabilizatory stosowane są: nieorganiczne fosforany, fenacetyna,  
4-acetyloaminofenol i alfa bisabolol (składnik olejku rumiankowego) [8].

Neutralizatory bazujące na bromianach są stosowane głównie w Azji, ponieważ  
w nieznanym stopniu rozjaśniają ciemne włosy. Mają także zaletę, że są stosunkowo  
niewrażliwe na zanieczyszczenia solami metali.

Mogą być również stosowane w postaci popularnych ostatnio pianek aerozolowych,  
które występują na rynku w metalowych opakowaniach. Nadtlenek wodoru uległby  
w tych warunkach rozkładowi.

Do neutralizatorów dodaje się barwników i substancji zapachowych w celu zwiększe-  
nia atrakcyjności wyrobu przy aplikacji.

Na podstawie Rozporządzenia Ministra Opieki Społecznej z dnia 18 stycznia 1939 r.  
nadtlenek wodoru znajduje się na liście związków dopuszczonych w Polsce do stoso-  
wania w środkach kosmetycznych z ograniczeniami. Aktualne ograniczenia tego zwią-  
zku są zgodne z dyrektywą Unii Europejskiej z dnia 31 sierpnia 1993 r. nr 76/768/EEC  
Aneks III p. 4 [10].

Nadtlenek wodoru i inne związki uwalniające nadtlenek wodoru można stosować  
w ilości: do 12% w środkach do włosów, do 4% w środkach do skóry, do 2% w środ-  
kach do utwardzania paznokci, do 0,1% w środkach do higieny jamy ustnej.

Na opakowaniach jednostkowych wyrobów zawierających nadtlenek wodoru powin-  
ny być umieszczone następujące ostrzeżenia: „zawiera nadtlenek wodoru”, „chronić  
oczy”, „w przypadku dostania się preparatu do oczu natychmiast przepłukać je wodą”.

Gdy nadtlenek wodoru używany jest w środkach do włosów, w sposobie użycia na  
etykiecie wyrobu powinno dodatkowo figurować ostrzeżenie: „stosować rękawice  
ochronne” [9].

Ograniczenia nadtlenu wodoru spowodowały konieczność kontroli jego zawartości  
w środkach kosmetycznych. Do tego celu zaadoptowano metodę obowiązującą w kra-  
jach Unii Europejskiej zgodnie z Dyrektywą 82/434/EEC [10].

## MATERIAŁY I METODYKA

Przy pomocy opisanej niżej metody, związki utleniające i wolny nadtlenek wodoru można zidentyfikować i oznaczać ilościowo w próbkach środków kosmetycznych takich jak: rozjaśniacze do włosów, utleniające do farb do włosów, preparaty do trwałej ondulacji, pasty do zębów lub inne.

## Szkło i materiały pomocnicze

1) Bibuła chromatograficzna (Whatman paper nr 3 i nr 4 lub ich odpowiedniki), 2) mikro-pipety: 1  $\mu$ l, 5  $\mu$ l, 3) kolby miarowe 100 ml, 4) Sączki karbowane, 5) Komory chromatograficzne, 6) Parownica kwarcowa, 7) Zlewki poj. 100 ml, 8) Biureta poj. 50 ml, 9) Kolby miarowe poj. 250 ml, 10) Cylindry miarowe poj. 25 ml, 100 ml 11) Pipety poj. 10 ml, 12.) Kolby stożkowe poj. 250 ml.

## Odczynniki i roztwory

Wszystkie o czystości analitycznej – 0,5% wodne roztwory: nadsiarczanu sodu, nadsiarczanu potasu, nadsiarczanu amonu, bromianu potasu, bromianu sodu, nadtlenu wodoru; 80% etanol – roztwór rozwijający A; benzen-metanol-3-metylo butanol-1-woda (34:38:18:10) – roztwór rozwijający B; 10% wodny roztwór jodku potasowego – roztwór wywołujący A; 1% wodny roztwór skrobi; 10% kwas solny – roztwór wywołujący C; 4N kwas solny; 6N kwas solny, 4N kwas siarkowy; chlorek baru; bezwodny węgiel sodowy; metanol – 36% kwas solny-woda (80:10:10) – roztwór rozwijający II; 0,1% wodny roztwór soli sodowej kwasu rodizonowego – czynnik wywołujący II (przygotować przed użyciem); 2N kwas siarkowy; 0,1N tiosiarczan sodu; 10% roztwór jodku potasowego (przygotować bezpośrednio przed użyciem); 20% roztwór molibdenianu amonu.

Do badań użyć odważkę próbki badanej zmieszanej z wodą lub zakwaszać 4N kwasem solnym i uzupełniać wodą do 100 ml.

Nakładać po 1  $\mu$ l sporządzonych roztworów (wraz z roztworami wzorcowymi) na bibułę chromatograficzną (bibuła chromatograficzna *Whatman* nr 3, nr 4 lub odpowiedniki) i rozwijać chromatogram, stosując równolegle dwa roztwory rozwijające: 80% etanol oraz benzen-metanol-3-metylo butanol-1-woda.

Chromatogramy wywoływać spryskując je 10% roztworem jodku potasu, a następnie 1% roztworem skrobi – powstają szaroniebieskie plamy, świadczące o obecności siarczanów i nadtlenu wodoru. Bromiany należy zidentyfikować spryskując chromatogram 10% kwasem solnym. W przypadku ich obecności pojawiają się czerwone plamy. Zawarte w próbkach badanych związki utleniające można zidentyfikować porównując wartości  $R_f$  roztworów badanych z wartością  $R_f$  roztworów wzorcowych.

Nadtlenek baru należy zidentyfikować metodą chromatografii bibułowej lub/i przez wytrącanie białego osadu siarczanu baru.

- I. Wyrób, który nie zawiera nadsiarczanów – rozmieszać 2 g wyrobu z 50 ml wody i doprowadzić do pH 1 przy pomocy 6N kwasu solnego. Przenieść badaną próbkę do 100 ml kolby miarowej, dopełnić wodą i ponownie wymieszać. Uzyskany roztwór należy użyć do identyfikacji baru przez wytrącanie osadu siarczanu baru oraz do chromatografii bibułowej.
- II. Wyrób, który zawiera siarczany – rozmieszać 2 g próbki badanej ze 100 ml wody i przesączyć. Do osadu dodawać 10-krotną ilość węgla sodowego, zmieszać i prażyć w parownicy kwarcowej. Schłodzić do temperatury pokojowej, rozpuścić w 50 ml wody i przesączyć. Rozpuścić osad w 6N kwasie solnym i uzupełnić wodą do 100 ml. Roztwór należy użyć do identyfikacji baru przez wytrącanie osadu siarczanu baru oraz do chromatografii bibułowej.

Nanieść na bibułę chromatograficzną po 5  $\mu$ l roztworów badanych i wzorcowych. Jako roztwór rozwijający stosować metanol i stężony kwas solny. Wywołać chromatogram, spryskując go

0,1% wodnym roztworem soli sodowej kwasu rodizonowego. W przypadku obecności baru, na chromatogramie pojawiają się czerwone plamy o wartości Rf około 0,10.

Oznaczenie zawartości nadtlenu wodoru metodą jodometryczną

10 g próbkę badanego wyrobu rozpuścić w wodzie i dopełnić wodą do 250 ml. Następnie odmierzyć 10 ml roztworu i dodawać stopniowo 100 ml 2N kwasu siarkowego, 20 ml roztworu jodku potasowego oraz 3 krople 20% roztworu molibdenianu amonowego. Miareczkować natchmiaszt 0,1% roztworem tiosiarczanu sodowego, stosując roztwór skrobi jako wskaźnik.

Równolegle wykonać ślepą próbę, zastępując 10 ml badanego roztworu 10 ml wody.

Zawartość nadtlenu wodoru w badanym wyrobie wyrażoną w procentach wagowych należy obliczyć ze wzoru:

$$x = \frac{(V - V_0) \times 1,7008 \times 250 \times 100}{m \times 10 \times 100} = \frac{(V - V_0) \times 4,252}{m}$$

w którym:

m = ilość badanego produktu w gramach

V<sub>0</sub> = ilość w mililitrach 0,1N roztworu tiosiarczanu sodu zużytego przy miareczkowaniu ślepej próbki

V = ilość w mililitrach 0,1N roztworu tiosiarczanu sodu zużytego przy miareczkowaniu próbki badanej.

Metoda ta została szczegółowo opisana w zeszytach metodycznych PZH „Identyfikacja czynników utleniających i oznaczanie nadtlenu wodoru w wyrobach do pielęgnacji włosów” [12].

#### WNIOSKI

1. Nadtlenek wodoru jest powszechnie stosowanym związkiem w preparatach do rozjaśniania i farbowania włosów oraz w wyrobach do trwałej ondulacji. Zgodnie z aktualnie obowiązującym ustawodawstwem oraz wymaganiami dyrektywy 76/768 EEC znajduje się on na liście substancji dozwolonych do stosowania z ograniczeniami odnośnie ilości i zakresu stosowania. Na etykietach wyrobów zawierających nadtlenek wodoru powinny znajdować się stosowne napisy ostrzegawcze.
2. Zaadaptowana z Dyrektywy Unii Europejskiej 82/434/EEC (OJ nr L 185 z 30.06.1982) metoda identyfikacji i oznaczania zawartości nadtlenu wodoru okazała się przydatna do rutynowych badań środków kosmetycznych w ramach nadzoru sanitarnego.

B. Śmietanka, K. Karłowski

#### OXIDAZING AGENTS IN HAIR COSMETIC PRODUCTS AND METHODS OF THEIR IDENTIFICATION AND DETERMINATION

##### Summary

Hydrogen peroxide and oxidazing agents are used in hair lightening products, in oxidants of permanent wave products, hair dyeing products and toothpastes. In accordance with the Cosmetic Directive of the European Union (Council Directive of 27 July 1976 r. Annex III p. 12) maximum permitted concentration in the finished above mentioned cosmetic products is 12% in hair care preparations, 4% in skin-care preparations, 2% in nail hardening.

The method identification and determination hydrogen peroxide and oxidazing agents is very useful for control cosmetic products on market.

## PIŚMIENICTWO

1. *Cosmetics Science and Technology* Edited by M.S. Balsam and Edward Sagrin, Wiley-Interscience Inc., 1972.
2. *CTFA Cosmetic Ingredient Handbook*, Second Edition. The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association Inc. 1992, 569.
3. *Enzymy - nomenklatura i klasyfikacja*. PAN Komitet Biochemiczny i Biofizyczny, PWN, Warszawa 1967.
4. *Goldwin G.: Harry's Cosmetology*, Leonard Hill Books, 1973.
5. *Harper Harold A.: Zarys chemii fizjologicznej*. PZWL 1983.
6. *Joint Assessment of Commodity Chemicals* Nr 22. ECETOC, January 1993.
7. *Nowotny F., Samotus B.: Biochemia ogólna*. PWRiL, Warszawa 1965.
8. *Prebendowski S.: Chemia ogólna nieorganiczna*. PZWL 1964.
9. *Second Commission Directive (82/434/EEC): Identification of Oxidizing Agents and Determination of Hydrogen Peroxide in Hair-Care Products*. Official Journal of the European Communities Nr L 185/1.
10. *The EEC Cosmetics Directive of the European Union 76/768/EEC Council Directive of 27 July 1976 r.*
11. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft, 1989.
12. *Wydawnictwo Metodyczne PZH B. Śmietanka: Identyfikacja czynników utleniających i oznaczanie nadtlenu wodoru w wyrobach do pielęgnacji włosów*. PZH, Warszawa 1997.

Otrzymano: 1999.06.26