

Dioxiaceton meghatározása kozmetikai készítményekben

VARGA KÁROLY

Országos Élelmezés és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1961. augusztus 10

Egyes kozmetikai készítmények, melyekkel a bőr mesterséges barnítását igyekeznek elérni, dioxiacetont tartalmaznak. A barnulást előidéző krémek gyártásánál tiszta (vagy csaknem tiszta), kristályos dioxiacetont használ fel az ipar. Mint minden felhasznált anyagnak, a dioxiacetonnak is meg kell vizsgálni az összetételét. Továbbá az is nyilvánvaló, hogy a kozmetikai készítmények dioxiacetontartalmát is ellenőrizni kell. Az ismert irodalom vagy csak a dioxiaceton mennyiségi meghatározása, vagy csak identifikálására közöl módszereket.

Ismeretes, hogy a dioxiaceton (1,3-dioxi-propan-on-2) mennyisége meghatározható a szokásos cukorvizsgálati módszerekkel. Mint trióz, lúgos közegben redukálja a cupri-ionokat. A redukcióban részt vevő dioxiaceton és réz közti arányt megbízhatóan Puskás (1) közli, aki Luff—Schoorl módszert alkalmazta. Azt találta, hogy kb. 1—50 ml-ig 1 ml 0,1 nátriumtioszulfát oldat 2,2 mg dioxiacetonnak felel meg.

Ez a módszer megfelelő pontosságú, de nem specifikus. Redukálóanyagok, elsősorban cukrok zavarják a meghatározást.

A dioxiaceton, a ketoszaharidokhoz hasonlóan identifikálható papirkromatográfiás módszerekkel.

Buchanan, Dekker, Long (2) Whatman N° 54 papíron, n-butanol-ecetsav-víz-c.c. HCl (20 : 5 : 25 : 1) oldószerkeletben, leszálló futtatás után azonosították a dioxiacetont. Ilyen körülmények között R_f -értékét 0,38-nak találták.

A kromatogramok előhívására a perjodátos és az ólomtetraacetátos oxidációt ajánlják. A perjodátos hívó alkalmazása körülményes és hosszadalmas. Az ólomtetraacetát pedig könnyen bomló, nehezen előállítható vegyszer, tehát használata nem előnyös.

Hockenull (3) Whatman N° 4 papíron 15 órás felfelé haladó futtatással a Jeanes-Wiese-Dimler által leírt oldószerkeletben kromatografálta a dioxiacetont. Az alábbi R_g -értékeket (glükózra vonatkoztatott R_f -értékeket) határozta meg:

oldószerkelet	R_g - dioxiaceton
n-butanol-piridin-víz (3:2:1,5)	1,84
„ „ (4:1:1)	3,38

Előhívó módszerének elve az, hogy a szénhidrátok boráttal komplexet alkotnak, és így a papíron a borát-pufferrel beállított pH a cukrok helyén megváltozik, ami megfelelő indikátorral észlelhető. Az eljárás szerint 1 rész 0,05 m boraxoldatból (pH 9,18), 2 rész 0,2%-os alkoholos fenolvörösből, és 7 rész metanolból álló reagenssel bepermetezik a kromatogramot. Levegőn való szárítás után, vörös alapon sárga színű foltok jelzik a cukrokat.

Mind az oxidációs módszerek, mind a borát-pufferes módszer alkalmazása esetén a cukrok sötét színű alapon világos színű foltokat képeznek. A módszerek érzékenysége kicsi. A meghatározható legkisebb cukormennyiség 20—30 μ g. A foltok alapszíne független az anyag minőségétől. A foltok színintenzitása független a papíron levő cukor mennyiségétől.

A kozmetikai készítmények vizsgálatára alkalmas módszer:

Kozmetikai készítményekre olyan módszer alkalmazása szükséges, amellyel a dioxiaceton jelenléte kimutatható, és egyúttal ennek mennyiségi meghatározása is lehetővé válik. — Céлом tehát az, hogy a pontos, de nem specifikus Luff-Schoorl-módszert alkalmassá tegyem a kozmetikai készítmények vizsgálatára, és kombináljam egy megfelelő papírkromatográfiás azonosítási módszerrel.

Éz utóbbira az ismertetett módszerek (2,3) közül a n-butanolpiridin-víz (4:1:1) összetételű oldószerral végzett felszálló futtatást találtam legjobbnak.

A Schleicher és Schüll 2043 B szűrőpapíron kifejlesztett kromatogram előhívására anilinfaltát reagens alkalmazása jobbnak bizonyult a borát-pufferesnél. Fehér alapon sárgásbarna foltok jelzik a dioxiacetont és az egyéb cukrokat. A foltok színintenzitása arányos a cukrok mennyiségével. Így ezek nagyságának és színintenzitásának, az ugyanazon a papíron futtatott ismert mennyiségű cukrok foltjaival való összehasonlítás alapján, szemikvantitatív meghatározás is lehetővé válik. Az ilyen módon előhívott kromatogram nem fakul, és hosszú idő elteltével is kiértékelhető.

A papírkromatográfiás módszerrel minden olyan cukor kimutatható, amely zavarja a dioxiaceton Luff—Schoorl szerinti meghatározását. A kromatogramon maximálisan 500 μg dioxiacetonnak megfelelő anyagot lehet futtatni. Az anilinfaltáthívó már 5 μg cukrot is jelez, így a dioxiacetonban már 1%-nyi redukálócukor szennyezés is megállapítható.

Ily módon az eljárás kiegészíti a Puskás szerinti dioxiaceton meghatározást, annak elővizsgálatként is használható. Ha a kromatogram csak a dioxiaceton jelenlétét mutatja, akkor a mennyiségi meghatározásra a térfogatós módszer alkalmazható.

A vizsgálatok elvégzéséhez, a dioxiacetont ki kell vonni a kozmetikai készítményből. Éz a kivonás olajok esetében közvetlen vizes extrakcióval megy, de krémeknél, azok szappan vagy egyéb emulgeálószer tartalma miatt nem alkalmazható, és így a szappanok előzetes híg sósavas bontása válik szükségessé.

Amint az 1. táblázat jól szemlélteti, az így keletkezett csapadék szűrése útján kapott törzsoldat azonban nem tartalmazza az összes dioxiacetont, ennek kb. egyharmad része a zsírsav csapadékban marad.

A zsírsavcsapadék közvetlen szűrése után meghatározott dioxiaceton-értékek, a krém %-ában kifejezve.

1. táblázat

Számított %	Mért %
1,00	0,63
2,00	1,32
3,00	2,04

Éz az eljárás tehát nem alkalmas a mennyiségi meghatározáshoz. Mivel valószínű volt, hogy a nagyfelületű csapadék adszorpciója okozza a veszteséget, az elegy felmelegítésével a zsíradékot megolvasztottam és kezdetben választótölcsérral választottam el. Tapasztalatom szerint azonban a választótölcséres elkülönítés során nehézségeket okozhat a zsír megdermedése. Ézért célszerűbbnek bizonyult a megolvasztott zsírt lehűteni, és megdermedése után szűréssel eltávolítani. Ebben az esetben a zsíradékban dioxiaceton nem marad vissza, amint az a 2. táblázatban feltüntetett értékekből látható.

Számított %	Mért %		
	I.	II.	III.
0,500	0,497	0,492	0,487
1,000	0,992	0,982	0,987
1,500	1,490	1,480	1,480
2,000	2,000	1,990	2,000

A vizsgálat akkor a legegyszerűbb, ha a készítmény sem zsírt, sem szappant nem tartalmazó, alkoholos-vizes oldat. Ilyen esetben közvetlenül a készítményből elvégezhető a dioxiaceton meghatározás.

A dioxiaceton meghatározás menete a következő:

1. Törzsoldat készítés.

Pontosan 10 g, dioxiaceton-tartalmú krémhez hozzáadunk 50 ml 0,1 n sósavat, és alaposan összekeverjük, majd addig melegítjük, míg a zsírok teljesen megolvadnak. Az elegyet hűlni hagyjuk — esetleg hűtőszekrényben lehűtjük —, és a megdermedt zsíradékot szűrőn elválasztjuk, 20—20 ml vízzel mossuk. A szűrletet egy 100 ml-es mérőlombikban felfogjuk, majd jelig töltjük.

Alkoholos, „barnító”-folyadék vizsgálatakor, mivel nem kell zsíradékot eltávolítani, ezt a részt elhagyjuk. Egyszerű hígítással készítünk törzsoldatot.

2. Papírkromatográfiás vizsgálat.

Schleicher-Schüll 2043 B jelű papírra, a szokásos módon, legfeljebb 5 μ l-es részletekben, felseppentünk 10—100 μ g dioxiacetont tartalmazó törzsoldatot. Lehetőleg többféle mennyiséget vigyünk fel az ismeretlenből, és ezenkívül kontrollként dioxiacetont vagy glükózt. 15—20 órás n-butanol-piridin-víz (4:1:1) oldószerleggyel végzett felszálló futtatás után a kromatogramot anilinfaltal reagenssel előhívjuk. Anilinfaltal reagens: 100 ml vízzel telített n-butanolban 1,66 g ftálsav és 0,93 g anilin.

Ha a dioxiaceton mellett nem találtunk más redukálócsukrot a kromatogramon, akkor pontos mennyiségi meghatározást végezhetünk.

3. Mennyiségi meghatározás (1).

25 ml törzsoldathoz hozzáadunk 25 ml Luff-Schoorl-oldatot, majd visszafolyó hűtős lombikban 2 perc alatt felforraljuk, és 10 percig forrásban tartjuk. Gyors lehűtés után 3 g káliumjodidot és 25 ml 25%-os kénsavat adunk hozzá. A felszabaduló jódot 0,1 n tioszulfát oldattal, keményítő indikátor jelenlétében megtitraljuk.

A dioxiaceton tartalmát a vakpróbára és a mintára fogyott mérőoldat ml-einek különbségéből számítjuk. Luff—Schoorl oldat: 50 g citromsavat 50 ml vízben, 388 g kristályos nátriumkarbonátot 350 ml vízben és 40 g kristályos rézszulfátot 100 ml vízben oldunk. Az így kapott oldatokat összeöntve feltöltjük 1000 ml-re.

A leírt módszerrel a dioxiaceton R_f -értéke 3,3. A mennyiségi meghatározás során 1 ml 0,1 n nátriumtioszulfát oldat 2,19 mg dioxiacetonnak felel meg.

Néhány dioxiaceton-tartalmú tejkrem számított és fenti módszerrel meghatározott dioxiaceton értékei a 2. táblázatban találhatóak.

A megolvasztott zsírsav-csapadék szűrése után mért dioxiaceton értékek, a krém %-ában kifejezve.

Tehát néhány százalék dioxiacetont tartalmazó krémek vizsgálata esetén a módszer hibája kisebb, mint 2%.

IRODALOM

- 1) *Puskás A.*: A Budapesti Műszaki Egyetem Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Tanszékének Évkönyve, 152, (1952—1954)
- (2) *Buchanan, J. G., Dekker, C. A., Long, A. G.*: Journal of the Chemical Society, 3162 p. (1950)
- (3) *Hockenhull, D. J.*: Nature 171, 982, 1953.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИОКСИАЦЕТОНА В КОСМЕТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ

K. Varga

Автор комбинировал точный, но не специфичный метод Люф — шорл-методом бумажной хроматографии и разработал метод пригодный для определения содержания диоксиацетона в косметических препаратах.

DIE BESTIMMUNG VON DIOXYACETON IN KOSMETISCHEN ERZEUGNISSEN

K. Varga

Verfasser kombinierte die genaue, jedoch nicht spezifische Luff — Schoorl Methode mit einem papierchromatographischen Verfahren und arbeitete eine zur Bestimmung des Dioxyacetongehaltes von kosmetischen Erzeugnissen geeignete Methode aus.

DETERMINATION OF DIOXYACETONE IN COSMETIC PREPARATIONS

K. Varga

The precise but non-specific Luff-Schoorl method was combined by the author with a paper chromatographic procedure. In this way, a method suitable for the determination of the content of dioxyacetone in cosmetic preparations was evolved.

DOSAGE DE LA DIOXYACÉTONE DANS LES PRÉPARATIONS COSMÉTIQUES

K. Varga

L'auteur a combiné la méthode de *Luff-Schoorl* précise mais non spécifique, avec un procédé de chromatographie au papier et a élaboré une méthode propre au dosage de la teneur en dioxyacétone dans les préparations cosmétiques.