مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الصحية المجلد (39) العدد (1) 2017
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Health Sciences Series Vol. (39) No. (1) 2017

التحري عن الفورم ألدهيد في بعض المستحضرات التجميلية المتوفرة في السوق المحلية باستخدام طريقة الأسيتيل أسيتون

الدكتورة آيات عبود*
الدكتورة ديمة الدياب**
زين العابدين خضار***

(تاريخ الإيداع 16 / 10 / 2016. قُبِل للنشر في 16 / 1 /2017)

□ ملخّص □

يصنف الفورم ألدهيد من قبل منظمة الصحة العالمية (الوكالة الدولية لبحوث السرطان) كمادة مسرطنة ضمن المجموعة الأولى. يمكن استخدام الفورم ألدهيد كمادة حافظة في المستحضرات التجميلية على ألا تتجاوز نسبته 0.2%. تهدف هذه الدراسة إلى تحري وجود الفورم ألدهيد وتحديد كميته في بعض المستحضرات التجميلية المتوفرة في السوق المحلية باستخدام طريقة الأسيتيل أسيتون. كشفت الدراسة عن وجود الفورم ألدهيد في 77% من المستحضرات التجميلية المدروسة (49 عينة) على الرغم من أن أغلبها (حوالي 70%) غير مصرح باحتوائها عليه أو على مادة حافظة محررة له. أظهرت النتائج اختلاف سويات الفورم ألدهيد في عينات الكيراتين وإن كانت جميعها قد تجاوزت النسبة المئوية المسموحة (0.34% – 11.73%) باستثناء عينة واحدة (0.18%). أدى خفض pH في مستحضرات الكيراتين ورفع درجات الحرارة التي تتعرض لها إلى زيادة نسبة الفورم ألدهيد نتيجة زيادة تحرره من المواد الحافظة المحررة له.

الكلمات المفتاحية: فورم ألدهيد، مستحضرات تجميلية، اشتقاق، أسيتيل أسيتون، تحديد كمي، كشف.

* مدرسة – قسم الكيمياء الصيدلية والمراقبة الدوائية – كلية الصيدلة – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية
** مدرسة – قسم الكيمياء التحليلية والغذائية – كلية الصيدلة– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية
*** معيد– قسم الكيمياء الصيدلية والمراقبة الدوائية –جامعة تشرين– اللاذقية– سورية

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الصحية المجلد (38) العدد (6) 2016
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Health Sciences Series Vol. (38) No. (6) 2016

Determination of formaldehyde in some cosmetics available in local market by acetylacetone method

Dr. Ayat Abboud [*]
Dr. Dima Aldiab [**]
Zein Alabdeen Khdar [***]

(Received 16 / 10 / 2016. Accepted 16 / 1 / 2017)

□ ABSTRACT □

Formaldehyde is classified by the World Health Organization (International Agency for Research on Cancer) as a carcinogen in Group 1. The upper limit allowed for use in cosmetic products as a preservative has to not exceed 0.2%. This study aims to detect and determine formaldehyde level in some cosmetic products available in the local market using acetyl acetone method. Formaldehyde was detected in 77% of the studied cosmetic products (49 samples) despite the fact that most of them were not labeled formaldehyde or formaldehyde donor preservatives (about 70%). The amount of formaldehyde in keratin samples were higher than the allowed limit (0.34% -11.73%) except one sample 0.18%. pH decrease and temperature increase of keratin samples led to an increase of formaldehyde level as a result of its release from preservatives.

Key words: formaldehyde, cosmetics, aetylacetone, derivatization, detection, quantification.

[*] **Assistant Professor, Pharmaceutical chemistry and drug quality control Department, Faculty of Pharmacy, Tishreen University, Lattakia, Syria**
**** Assistant Professor, Analytical chemistry and food Department, Faculty of Pharmacy, Tishreen University, Lattakia, Syria**
*** **Assistant, Pharmaceutical chemistry and drug quality control , Faculty of Pharmacy, Tishreen University, Lattakia, Syria**

مقدمة:

تُستخدم المستحضرات التجميلية بشكل يومي تقريباً وغالباً ما يتم تطبيقها على الجلد للحصول على تأثيرات موضعية. يشكل الجلد حاجزاً واقياً إلا أن بعض مكونات المستحضرات التجميلية يمكن أن تخترقه مما يؤدي إلى تأثيرات جهازية غير مرغوبة. تعد بعض المكونات في مستحضرات التجميل مواداً كيميائية سامة و يمكن أن تكون خطرة على الصحة، من هذه المواد الفورم ألدهيد (FDA 1992).

يستخدم الفورم ألدهيد كمادة حافظة في المستحضرات التجميلية حيث يمتزج بسهولة في الماء لكن لا يمتزج مع الزيت او المواد الدسمة، لذلك غالباً ما نجد الفورم ألدهيد في المستحضرات التجميلية المائية كالشامبو، بلسم، جل الحمام، وسائل غسيل اليدين. تجدر الإشارة إلى إمكانية احتواء بعض المستحضرات التجمي لقِ للأطفال على الفورم ألدهيد كالشامبو المخصص للأطفال.

حتى إن لم يكن الفورم ألدهيد موجوداً في المستحضرات التجميلية كمكون، فإنه قد يتحرر من بعض المواد الحافظة (المواد الحافظة المحررة للفورم ألدهيد Formaldehyde Releasing Preservatives) وخاصة ديازوليدنيل اليوريا Diazolidinyl Urea، إيميديازوليدنيل اليوريا، Imidazolidinyl Urea ومركبات كواتيرنيوم Quaternium Compounds. تعتبر المواد الحافظة المحررة لـلفورم ألدهيد من أكثر المواد استعمالاً في المستحضرات التجميلية بعد الباربينات حيث تشير الدراسات إلى أن هذه المواد تمتلك تأثيرات مضادة للأحياء الدقيقة بسبب تركيبها الكيميائي إضافةً إلى تحريرها الفورم ألدهيد (Ly 2015, Vander Heyden 2002).

ارتبط استخدام الفورم ألدهيد في مستحضرات التجميل مع مخاوف صحية متعددة، مثل تهيج الجهاز التنفسي والعين، السرطان، وتلف الجهاز المناعي (Latorre2011, Cole 2010, Arts 2008, Cole 2004). يصنف الفورم ألدهيد من قبل منظمة الصحة العالمية (الوكالة الدولية لبحوث السرطان) كمادة مسرطنة ضمن المجموعة 1 حيث يمكن أن يسبب السرطان في حالة التعرض الشديد والمزمن.

إن الحد الأعلى المسموح لاستخدام الفورم ألدهيد في المستحضرات التجميلية كمادة حافظة هو 0.2%، في حين يسمح باستخدامه في مقويات الأظافر باعتباره مكوناً فعالاً في هذه المستحضرات بتراكيز لا تتجاوز 5% (Commission Directive 86/199/EEC, FDA 1992, EU 2010). يجب أن يقوم المصنع بالتصريح عن احتواء المنتج على الفورم ألدهيد في حال تجاوز تركيزه 0.05%.أما فيما يتعلق بالمواد المحررة للفورم ألدهيد والمستخدمة في مستحضرات التجميل، فإن الحد الأعلى المسموح به من هذه المواد هو 0.1 ~ 0.6٪ في حين يجب ألا يتجاوز الفورم ألدهيد المحرر منها 0.2٪.

يلقى الكيراتين Keratine – مستحضر تجميلي لفرد الشعر – رواجاً كبيراً في سوريا حيث يعتقد أن له مفعول سحري وآمن. لا يقوم الكيراتين بفرد الشعر فحسب بل إنه يغذيه ويحميه من العوامل الجوية. يوجد منه أنواع عديدة أشهرها البرازيلي والأمريكي . يستمر مفعول "الكيراتين" على الشعر من 3 إلى 5 شهور كحد أقصي ويستغرق وقت تطبيق الكيراتين ثلاث ساعات تقريباً (Weathersby 2013). مالا يعرفه الكثيرون عن مستحضر الكيراتين هو المخاطر العديدة التي يحملها نظراً لوجود مادة "الفورم ألدهيد" فيه، حيث أظهرت العديد من الدراسات وجود تراكيز عالية "غير مسموحة" من الفورم ألدهيد في مستحضرات الكيراتين، جاوزت في بعضها ثلاثة أو خمسة أضعاف التراكيز المسموح بها مما يجعلها مخالفة لمعايير السلامة (Weathersby 2013 ، Maneli2014 ، Pierce 2011، Galli 2015).

يمكن قياس مستويات الفورم ألدهيد في المستحضرات التجميلية بطرائق مختلفة: طرائق مطيافية بعد اشتقاقه باستخدام الأسيتيل أسيتون (Luks 1994)، الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء – الطور العكوس (HPLC–RP) High performance liquid chromatography–reversed phase بعد اشتقاقه باستخدام الأسيتيل أسيتون acetyl acetone (اشتقاق بعد العمود) او بعد اشتقاقه باستخدام 2، 4–ثنائي نتروفينيل الهيدرازون 2,4– dinitrophenyl hydrazone (اشتقاق قبل العمود) (Pai–Wen 2003، 1998 Luks). تعتمد طريقة الاتحاد الاوروبي على مقايسة الفورم ألدهيد في المستحضرات التجميلية بعد اشتقاقه بالأسيتيل أسيتون باستخدام مقياس الطيف الضوئي UV–Visible عند طول موجة 410 نانومتر (Commission Directive 82/434/EEC) .

أهمية البحث وأهدافه:

تتوفر في السوق المحلية الكثير من المستحضرات التجميلية من مصادر مختلفة سواء مصنعة محلية، مستوردة بشكل نظامي أو مهربة. من الضروري مراقبة سويات الفورم ألدهيد في المستحضرات التجميلية بسبب التأثيرات الصحية وبالتالي ستساعد نتائج هذه الدراسة في تقييم المخاطر الناجمة عن وجود الفورم ألدهيد في هذه المستحضرات.

يهدف هذا البحث إلى تحري وجود الفورم ألدهيد في بعض المستحضرات التجميلية: كيراتين. شامبو، مقوي أظافر وكريمات، كما يهدف البحث إلى تحديد سويات الفورم ألدهيد في مستحضرات فرد الشعر كيراتين ودراسة تأثير الحرارة والـ pH عليها.

المواد والأدوات والأجهزة:

تم استخدام الفورم ألدهيد 37 %، أسيتيل أسيتون، أسيتات الأمونيوم، حمض الخل (Germany،MERCK). كما استخدمت العديد من الأجهزة: ميزان حساس ذو حساسية 0.0001 غ (Precisa XB220A/ Germany)، مقياس الطيف الضوئي (Jasco v–530nm/ japan).

العينات:

تم الحصول على عدد من عينات المستحضرات التجميلية (شامبو، مقويات أظافر، كريمات، كيراتين) سواء عن طريق شرائها أو الحصول عليها من قبل بعض المستخدمين لهذه العينات.

الطرائق:

تحضير محلول الاشتقاق (أسيتيل أسيتون) 0.02 M:

حُضر محلول الاشتقاق عن طريق حل 15 غ من أسيتات الأمونيوم في الماء متبوعاً بإضافة 300 ميكروليتر من حمض الخل و200 ميكرولتر من أسيتيل أسيتون ثم إضافة كمية كافية من الماء المقطر حتى الحصول على حجم إجمالي 100 مل.

محلول أسيتات الأمونيوم 15%:

حُضر محلول أسيتات الأمونيوم كما ذكر سابقاً في تحضير محلول الاشتقاق لكن دون إضافة أسيتيل أسيتون.

تحضير العينات:

حضرت عينات الكيراتين بالشكل التالي: بدايةً تم وزن 1غ من العينة ووضِعَت في أنبوب تثفيل، أُضيفت كمية كافية من الماء المقطر حتى الحصول على حجم 40 مل ومن ثم ثُفلت لمدة 10 دقائق بسرعة 3500 دورة بالدقيقة.

حضرت عينات الشامبو والكريمات بوزن 1 غ من العينة ووضعها في انبوب تثفيل ومن ثم أُضيف 20 مل من محلول سلفات الصوديوم 25% وكمية كافية من الماء المقطر حتى الحصول على حجم 40 مل. سُخن الانبوب في حمام مائي درجة حرارته 40°م لمدة ساعة ومن ثم تُرك حتى يبرد. في النهاية تم تثفيل الانبوب لمدة 10 دقائق بسرعة 3500 دورة بالدقيقة (Rahman 2015).

تفاعل الاشتقاق:

تم بأخذ عينيتين من القسم الطافي من أنبوب التثفيل (حجم كل عينة 2 مل) ثم أُضيف 2 مل من محلول الاشتقاق (أسيتيل أسيتون) إلى العينة الأولى بينما أُضيف 2 مل من محلول أسيتات الأمونيوم 15% إلى العينة الثانية كشاهد (Rahman 2015).

تحضير السلسلة العيارية للفورم ألدهيد:

حُضر في البداية محلول أم بتركيز (37 ppm) في الماء المقطر بعد ذلك حُضرت محاليل ممددة منه بتراكيز بين (2.3 ppm – 7.4) حيث تم تحضير كل تركيز ثلاث مرات ومن ثم اشتقاقها باستخدام محلول أسيتيل أسيتون كما ذكر سابقاً. قيست امتصاصية هذه المحاليل باستخدام مقياس الطيف الضوئي UV/Vsible عند طول موجة 410 نانومتر وحسبت القيمة المتوسطة للامتصاصية ومثلت العلاقة بين متوسط الامتصاصيات والتراكيز المستخدمة الموافقة بيانياً. كانت قيمة R^2 هي 0.9979 مما يدل على خطية الطريقة ضمن المجال المدروس أما المعادلة الخطية فكانت $y = 0.1022\,x + 0.1449$.

دراسة مصدوقية الطريقة التحليلية:

حُددت جميع متثابتات التحقق من مصدوقية الطريقة التحليلية المتبعة اعتماداً إلى إرشادات المؤتمر العالمي للمواءمة ICH Q2AR1 حيث تم دراسة التكرارية والاسترداد وحد الكشف وحد القياس الكمي.

لتقييم تكرارية الطريقة تم تحديد المحتوى من الفورم ألدهيد في محلول مائي للفورم ألدهيد (5.5 ppm) وفي عينة تجارية للكيراتين حيث كررت التجربة ست مرات في يوم واحد وتم حساب المتوسط الحسابي والانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي RSD. يعبر عن التكرارية بالانحراف المعياري النسبي الذي بلغت قيمته 0.75% بالنسبة للمحلول المائي للفورم ألدهيد، و1.51% بالنسبة للفورم ألدهيد في عينة الكيراتين.

لدراسة الاسترداد، أضيف مقدار (5 ppm) إلى عينة تجارية للكيراتين من ثم قيس المحتوى من الفورم ألدهيد فيها كما ذكر سابقاً مع إجراء ثلاثة مكررات. كان متوسط النسبة المئوية للاستعادة يتراوح بين 99.01% 97.16% – وقيم RSD تتراوح بين 0.75% –1.21%.

لدراسة حد الكشف limit of detection (LOD) وحد القياس الكمي limit of quantification (LOQ) للطريقة المتبعة تم تطبيق توجيهات ICH :

$LOD = \frac{3\sigma}{s}$, $LOQ = \frac{10\sigma}{s}$، حيث s: ميل خط المستقيم , σ: الانحراف المعياري لنقطة التقاء الخط البياني مع محور العينات وكانت قيمته 0.1022.

كان كل من حد القياس الكمي وحد الكشف 1.57 ppm و0.47 ppm على التوالي.

دراسة تأثير الحرارة وpH على المحتوى من الفورم ألدهيد في عينات الكيراتين:

لدراسة تأثير pH على المحتوى من الفورم ألدهيد، أضيفت 5 نقط من محلول 0.1 N HCl إلى عينات تجارية من الكيراتين، قيس pH العينة ومحتواها من الفورم ألدهيد قبل وبعد إضافة الحمض. أضيف ايضاً عدة نقاط من محلول 0.1 N HCl إلى محلول مائي للفورم ألدهيد العياري بحيث حصلنا على نفس pH العينة، قيس ايضاً محتواها من الفورم ألدهيد قبل وبعد إضافة الحمض.

لدراسة تأثير الحرارة على المحتوى من الفورم ألدهيد، وضِعت عينة تجارية من الكيراتين في أنابيب اختبار ومن ثم وضعت في فرن كهربائي حيث عُرضت إلى درجات حرارة مختلفة (100، 150، 175، 200 °م) لمدة 30 ثانية ومن ثم قيس محتواها من الفورم ألدهيد حسب الطريقة المذكورة سابقاً. تمت المقارنة مع نسبة الفورم ألدهيد المقاسة في العينات قبل التعرض لحرارة الفرن الكهربائي أي في درجة حرارة الغرفة 25°م.

النتائج والمناقشة:

في بداية الدراسة تم التحري عن وجود الفورم ألدهيد في بعض المستحضرات التجميلية المتوفرة في السوق المحلية. شملت هذه العينات: شامبو ، كريمات، مقويات أظافر ، كيراتين. في الجزء الثاني من الدراسة تم التحديد الكمي للفورم ألدهيد في عينات تجارية للكيراتين ومن ثم دراسة تأثير الحرارة والزمن وpH على محتواها من الفورم ألدهيد.

. التحري عن الفورم ألدهيد في بعض المستحضرات التجميلية:

شملت الدراسة تسع وأربعين عينة تنوعت ما بين الشامبو، البلسم، مقويات الأظافر والكيراتين. يوضح جدول 1 العينات المدروسة حيث تم تصنيف العينات اعتماداُ على التصريح على بطاقة بيان العبوة عن وجود مواد حافظة محررة للفورم ألدهيد و/أو الفورم ألدهيد. على سبيل المثال: تم دراسة 22 عينة كيراتين (مجموعة 4)، صُرح على 10 عينات فقط من أصل 22 عينة بوجود مادة حافظة محررة للفورم ألدهيد (5 منها فقط أيضاُ صرح بوجود الفورم ألدهيد بالإضافة إلى المادة الحافظة) ولم يصرح على 12 عينة الباقية بوجود مواد حافظة محررة للفورم ألدهيد لكن 6 عينات منها فقط صرح بوجود لفورم ألدهيد.

على عبوات العينات المدروسة فقد تم التصريح فقط في 50% من مقويات الأظافر و 50%من عينات الكيراتين عن احتوائها على الفورم ألدهيد، في حين صُرح فقط في 45% من عينات الكيراتين المدروسة عن احتوائها على مواد محررة للفورم ألدهيد، أما عينات الكريمات والشامبو فلم يصرح بها عن وجود أيٍ من الفورم ألدهيد أو المواد المحررة له.

جدول 1: نتائج التحليل الكيفي للفورم ألدهيد في بعض المستحضرات التجميلية المتوفرة في السوق المحلية.

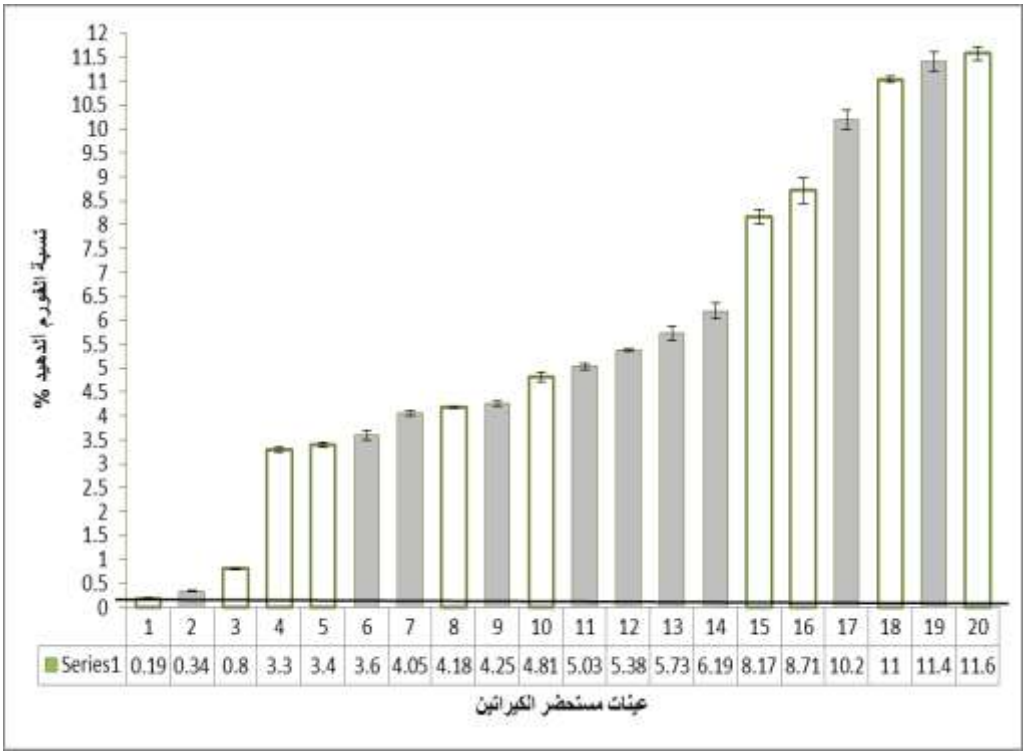
	العينات المدروسة	عدد العينات	مواد حافظة محررة للفورم ألدهيد (Quaternium-15)		الفورم ألدهيد		نتيجة التحليل
			مصرح	غير مصرح	مصرح	غير مصرح	
1	شامبو	17	0	17	0	17	9
2	مقويات الأظافر	6	0	6	3		3
						3	2
3	كريمات	4	0	4	0	4	2

4	كيراتين	22	10		5	5	10
				12	6	6	12
	المجموع	49	10	39	14	35	38

كما يظهر في الجدول 2، تم الكشف عن وجود الفورم ألدهيد في 52% من عينات للشامبو و50% من عينات الكريمات على الرغم من عدم التصريح عن وجود الفورم ألدهيد أو المواد المحررة له في جميع عينات الشامبو والبلسم التي شملتها الدراسة. أما مقويات الأظافر فقد تم الكشف عن وجود الفورم ألدهيد في 83% من إجمالي العينات في الوقت الذي صُرح به عن وجود الفورم ألدهيد فقط في نصفها. بالنسبة لعينات الكيراتين المدروسة، فقد تم الكشف فيها جميعها عن وجود الفورم ألدهيد بينما دوّن في 72% منها فقط احتواء العبوة على الفورم ألدهيد أو المواد المحررة له. يلاحظ من النتائج السابقة تعرض المستهلكين للفورم ألدهيد عبر مجموعة واسعة متنوعة من المستحضرات التجميلية، ونظراً لانتشار استخدام الكيراتين بشكل ملحوظ في الآونة الأخيرة في السوق السورية فقد اهتممنا في القسم الثاني من الدراسة بقياس مستويات الفورم ألدهيد في 20 عينة كيراتين فقط.

تحديد المحتوى من الفورم ألدهيد في عينات تجارية من الكيراتين:

كما ذكر سابقاً، يستعمل مستحضر الكيراتين التجميلي بكثرة في سوريا سواء في المنازل أو في صالونات تزيين الشعر وذلك بغرض فرد الشعر. عادةَ ما يستغرق العمل مع هذا المستحضر عدة ساعات. أظهرت الكثير من الدراسات وجود مستويات عالية من الفورم ألدهيد جاوزت الحدود المسموحة 0.2% مما يظهر الخطر الذي قد يتعرض له المزين والزبون نتيجة الاحتكاك مع هذه المستويات العالية من الفورم الدهيد سواء عن طريق الجلد أو الأغشية المخاطية أو جهاز التنفس، خاصةً وأنه لا يذكر النتائج الصحية المترتبة على وجود الفورم ألدهيد على عبوات هذه المستحضرات. يوضح الشكل 1 نسب الفورم ألدهيد في عينات الكيراتين المدروسة.



شكل 1: مستويات الفورم ألدهيد في عينات الكيراتين (□: عينات لم يصرح باحتوائها على مادة حافظة محررة الفورم ألدهيد، ▭ : عينات صرح باحتوائها على مادة حافظة محررة الفورم ألدهيد Quaternium-15).

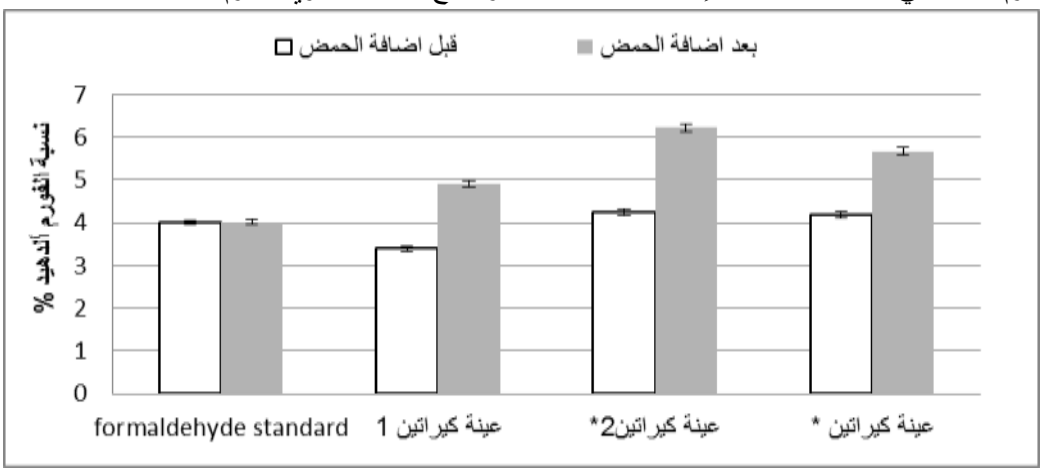
كما يظهر من الشكل 1 فإن جميع العينات المدروسة (20 عينة) احتوت على الفورم ألدهيد على الرغم من أن 50% من هذه العينات لم يصرح باحتوائها عليه اختلفت العينات في مستويات الفورم ألدهيد المقاسة. جاوزت مستويات الفورم ألدهيد النسبة المئوية المسموحة للمحتوى منه (0.2%) في جميع العينات باستثناء عينة واحدة احتوت على 0.18 %. احتوت بعض العينات على الفورم ألدهيد بنسبة أعلى قليلاً من الحد المسموح مثل عينة رقم 2 (0.34%) في حين جاوزت النسب المئوية في بعض العينات 1%، كما وصلت النسبة في بعض العينات (4عينات) إلى أكثر من 10%، أي أنها أعلى بـ 50 مرة من الحد المسموح.

تتوافق هذه النتائج مع العديد من الدراسات فمثلاً وجد Maneli وزملاؤه أن نسبة الفورم ألدهيد قد تجاوزت النسبة المسموحة بخمس مرات وذلك في ست عينات من أصل سبع عينات كيراتين مدروسة. درس McCarthy وزملاؤه مستويات الفورم ألدهيد في 105 عينة كيراتين حيث لم يذكر احتوائها عليه في 37 عينة منها ولقد وجدت الدراسة أن محتوى الفورم ألدهيد في هذه العينات يتراوح بين 6.8% و11.8% وهي أعلى من النسبة المسموحة.

تأثير pH العينة على المحتوى من الفورم ألدهيد في مستحضرات الكيراتين:

لدراسة تأثير pH العينة على المحتوى من الفورم ألدهيد، اختيرت 3 عينات من الكيراتين: عينتان مصرح باحتوائها على مادة حافظة محررة للفورم ألدهيد (Quaternium-15) وعينة لم يصرح باحتوائها عليها، كما تم تحضير محلول مائي للفورم ألدهيد بنسبة 4%.

قيس pH العينات قبل اضافة الحمض فكان 5 وبعد إضافة الحمض أصبح pH العينات 1. يظهر الشكل 2 نسب الفورم ألدهيد في العينات قبل وبعد إضافة الحمض بالمقارنة مع محلول عياري للفورم ألدهيد.

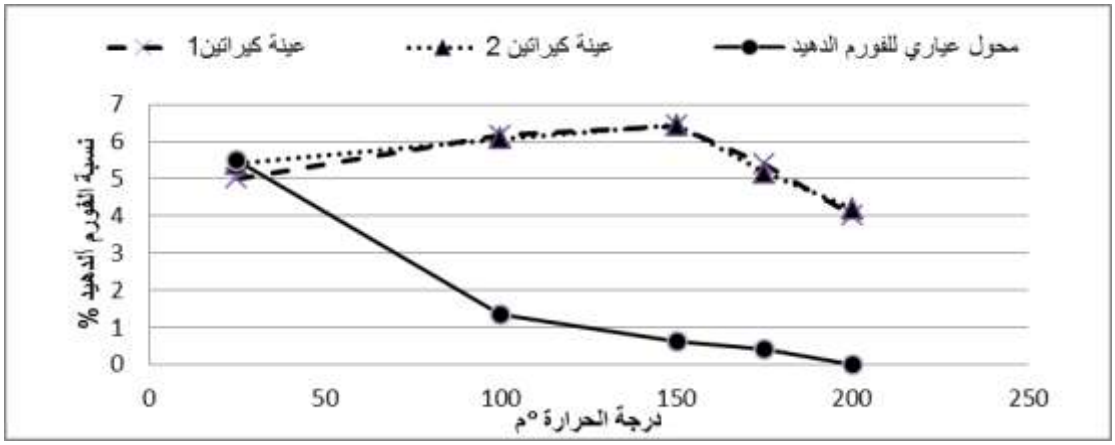


شكل 2: تأثير pH على المحتوى من الفورم ألدهيد في عينات تجارية للكيراتين (*عينة مصرح بلحتوائها على مادة حافظة محررة للفوم ألدهيد Quaternium-15)

لوحظ أنه مع انخفاض pH العينة زادت نسبة الفورم ألدهيد في العينات الثلاثة بحوالي 40% بينما بقيت ثابتة في المحلول العياري، ويمكن تفسير هذه النتائج في العينتين الحاوية لمادة الحافظة المحررة للفورم ألدهيد بزيادة تحرر الفورم ألدهيد من هذه المواد الحافظة عند خفض pH الوسط (LV 2015)، أما العينة الثالثة المدروسة والتي لم يصرح باحتوائها على أية مادة حافظة محررة للفورم ألدهيد فإن ارتفاع نسبة الفورم ألدهيد بعد إضافة حمض كلور الماء وانخفاض pH الوسط يشير إلى احتوائها على مواد حافظة محررة للفورم ألدهيد.

تأثير الحرارة على المحتوى من الفورم ألدهيد في مستحضرات الكيراتين:

لدراسة تأثير الحرارة على المحتوى من الفورم ألدهيد في مستحضرات الكيراتين، طُبقت درجات حرارة مختلفة (من 100 حتى 200°م) لمدة 0.5 دقيقة على عينتين للكيراتين (مصرح باحتوائهما على مادة حافظة محررة له) وعلى محلول مائي للفورم ألدهيد العياري (الشكل 3). تمثل درجة الحرارة 25°م درجة حرارة الغرفة والتي قيس فيها نسبة الفورم ألدهيد في العينة وكانت 5.5%.



شكل 3: تأثير الحرارة على المحتوى من الفورم ألدهيد في عينتين للكيراتين وفي محلول مائي عياري للفورم ألدهيد.

كما يظهر في الشكل 3، أدى رفع درجة الحرارة إلى يتعرض لها المحلول المائي الفورم ألدهيد إلى تناقص واضح في نسبته بحيث وصلت الخسارة إلى 66% عند درجة حرارة 100°م وإلى 100% عند درجة حرارة 200°م. أما بالنسبة لعينات الكيراتين فقد أدى رفع درجة الحرارة إلى زيادة نسبة الفورم ألدهيد بمقدار 24% عند الدرجة 150°م ومن ثم تناقصت نسبته عند الاستمرار في رفع درجة الحرارة بحيث وصلت الخسارة إلى (24%) تقريباً عند الدرجة 200°م وذلك بالمقارنة مع التركيز البدئي. يمكن تفسير الزيادة في نسبة الفورم ألدهيد في عينات الكيراتين أثناء رفع درجة الحرارة التي يتعرض لها بزيادة تحرره من المواد الحافظة المحررة له أو كنتيجة لتفاعل الأسيتيل أسيتون مع بعض المواد الناتجة من تخرب المواد الداخلة في تركيب مستحضر الكيراتين. لا نستطيع التحديد تماماً ما هي هذه المواد لكن من المعروف أن كاشف الأسيتيل أسيتون يتفاعل مع الزمر الكربونيلية. تنتج الزمرة الكربونيلية بدورها من تحطم المواد الدسمة والمواد البروتينية والكربوهيدرات وحمض الأسكوربيك إلا أن المستحضرات المدروسة لم يتم التصريح على بطاقة البيان على العبوة عن طبيعة المواد الداخلة في تركيبها ولذلك يتعذر تحديد هوية هذه المواد تماماً

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

تم في هذا البحث التحري عن الفورم ألدهيد في بعض المستحضرات التجميلية المتوفرة في السوق المحلية باستخدام طريقة الأسيتيل أسيتون. تم الكشف عن وجود الفورم ألدهيد في 77% من المستحضرات التجميلية المدروسة (49 عينة) على الرغم من أن أغلبها غير مصرح باحتوائها عليه أو على أي مادة حافظة محررة للفورم ألدهيد. أظهر التحديد الكمي للفورم ألدهيد في عينات الكيراتين اختلافاً في مستويات الفورم ألدهيد المقاسة وإن كانت جميعها قد جاوزت الحد المسموح للمحتوى من الفورم ألدهيد (0.2%) باستثناء عينة واحدة احتوت على أقل من هذا الحد. أدى خفض pH مستحضرات الكيراتين إلى زيادة نسبة الفورم ألدهيد نتيجة زيادة تحرره من المواد الحافظة. في حين أدى تعريض عينات الكيراتين لدرجات حرارة مختلفة إلى انخفاض محتواه من الفورم ألدهيد مع ازدياد درجة الحرارة المطبقة.

التوصيات:

- متابعة الدراسة بإجراء تحديد كمي للفورم ألدهيد في أنواع أخرى من المستحضرات التجميلية.
- ضرورة تحذير المتعاملين مع الكيراتين إلى خطورة الفورم ألدهيد
- استعمال تقنيات أخرى للتحري عن الفورم ألدهيد مثلا HPLC.

المراجع

1. Arts J. H. E., Muijser H., Kuper C. F., Woutersen R. A., *Setting an indoor air exposure limit for formaldehyde: factors of concern*. Regul. Toxicol. Pharmacol., Vol. 52, 2008, 189–194.

2. Cole P., Adami H. O., Trichopoulos D., Mandel J., *Formaldehyde and lymphohematopoietic cancers: a review of two recent studies*. Regul. Toxicol. Pharmacol., Vol. 58, 2010, 161–166.

3. Cole P., Axten C., *Formaldehyde and leukemia: an improbable causal relationship*. Regul. Toxicol. Pharmacol., Vol. 40, 2004, 107–112.

4. Commission Directive 82/434/EEC, Off. J. Eur. Commun., 1982 , L85, 118.

5. Commission Directive 86/199/EEC, Off. J. Eur. Commun., 1986, L149, 38.

6. EU, 2010. Cosmetic Directive. Annex VI. Preservatives. http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1976L0768:20100301:en: DF.

7. Food and Drug Administration, Cosmetic Handbook, 3. Cosmetic Product-Related Regulatory Requirements and Health Hazard Issues. 1992, http://vm.cfsan.fda.gov/|dms cos-hdb3.html.

8. Galli C. L., Bettin F., Metra P., Fidente P., De Dominicis E., Marinovich M., *Novel analytical method to measure formaldehyde release from heated hair straightening cosmetic products: Impact on risk assessment*. Regul. Toxicol. Pharmacol., Vol. 72, 2015, 562-568.

9. *International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirement for Registration of Pharmaceutical for Human Use, Topic Q2R1, Validation of Analytical Procedures*. 2005, www.ich.org.

10. Latorre N., Silvestre J. F., Monteagudo A. F., *Allergic Contact Dermatitis Caused by Formaldehyde and Formaldehyde Releasers*. Actas. Dermosifiliogr., Vol. 102، 2011, 86–97.

11. Lefebvre M.-A., Meuling W. J. A., Engel R., Coroama M. C., Gerald Renner Wolfgang Pape, Gerhard J. Nohynek, *Consumer inhalation exposure to formaldehyde from the use of personal care products/cosmetics*. Regul. Toxicol. Pharmacol., Vol. 63, 2012, 171–176.

12. Luks E., Kiss E, Kwast M., Malanowska M, Smietanka B., *Free formaldehyde determination in cosmetic products by the HPLC method*. Rocz. Panstw. Zakl. Hig., Vol. 49, 1998, 463-468.

13. Luks E., Kiss E., Kwast M., Malanowska M., *Formaldehyde determination using the colorimetric method with acetylacetone. II. Formaldehyde determination in cosmetic emulsions and certain household products*. Rocz. Panstw. Zakl. Hig., Vol. 45, 1994, 215-219.

14. Lv C., Hou J., Xie W., Cheng H.، *Investigation on formaldehyde release from preservatives in cosmetics*. Int. J. Cosmet. Sci., Vol. 37, 2015, 474-478.

15. Maneli M.H., Smith P., Khumalo N.P., *Elevated formaldehyde concentration in "Brazilian keratin type" hair-straightening products: a cross-sectional study*. J. Am. Acad. Dermatol., Vol. 70, 2014, 276-280.

16. McCarthy K.، McLaughlin D.، Montgomery D., Munsell P., Schuster M., *Wood M., "Keratin-Based"Hair Smoothing Products And the Presence of Formaldehyde. Center for Research in Occupational and Environmental Toxicology*. October 29, 2010.

17. Pai-Wen W., Chieu-Chen C., Shin-Shou C., *Determination of Formaldehyde in Cosmetics by HPLC Method and Acetylacetone Method*. J. Food Drug Anal., Vol. 11, 2003, 8-15.

18. Pierce J.S., Abelmann A., Spicer L.J., Adams R.E., Glynn M.E., Neier K., *Finley L, Gaffney SH., Characterization of formaldehyde exposure resulting from the use of four professional hair straightening products*. J. Occup. Environ. Hyg., Vol. 8, 2011, 686-699.

19. Rahman M. M., Rashid H., Bhadra S., Rouf A. S., *Development and Validation of Colorimetric and RPHPLC Methods for the Determination of Formaldehyde in Cosmetics*. Am. Chem. Sci. J., Vol. 5, 2015, 224-237.

20. Vander Heyden Y., Nguyen Minh Nguyet A., Detaevernier M.R., D.L. Massart], Plaizier-Vercammen J., *Simultaneous determination of ketoconazole and formaldehyde in a shampoo: liquid chromatography method development and validation*. J. Chrom. A, Vol. 958, 2002, 191–201.

21. Weathersby C., McMichael A., *Brazilian keratin hair treatment: a review*. J. Cosmet. Dermatol., Vol. 12, 2013, 144-148.