

# ROCZNIKI PAŃSTWOWEGO ZAKŁADU HIGIENY

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM DZIAŁOM HIGIENY, ZAGADNIENIOM BADANIA ARTYKUŁÓW ŻYWNOSCI  
I PRZEDMIOTÓW UŻYTKU, INŻYNIERII SANITARNEJ I INNYM DZIEDZINOM POKREWNYM

BRONISŁAWA LEGATOWA

## MOŻLIWOŚCI I WARUNKI PRZECHODZENIA SUBSTANCJI SZKODLIWYCH Z OPAKOWAŃ OŁOWIANOCYNOWYCH STOSOWANYCH W PRZEMYSLE KOSMETYCZNYM\*)

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku PZH

*Praca wyjaśnia warunki w jakich powłoka cynowa tuby ołowianej może chronić przed przenikaniem ołowiu do kosmetyku.*

### WSTĘP

Sprawa zapewnienia odpowiedniego opakowania dla środków kosmetycznych jest ważnym zagadnieniem higienicznym ze względu na możliwość przechodzenia substancji szkodliwych dla zdrowia z opakowania do kosmetyku. Najwygodniejszym opakowaniem kosmetyków o konsystencji półpłynnej są tuby z materiałów plastycznych. W niektórych krajach wprowadza się obecnie tuby z tworzyw sztucznych, najchętniej używa się jednak tub metalowych. Obecnie stosuje się głównie tuby aluminiowe, które należy uznać za opakowanie raczej bezpieczne. W Polsce tuby aluminiowe zaczęto produkować dopiero przed paru laty, dotąd zaś opakowaniem past do zębów, kremu do golenia i tzw. gliceryny zgęszczonej były tuby ołowiane platerowane cyną. Warstwa cyny powinna być szczelna i dokładnie izolować kosmetyk od ołowianego trzonu tuby (1). W praktyce jednak powłoka cynowa miewa rysy i pory odsłaniające ołów, co umożliwia rozpuszczenie się go w składnikach kosmetyku, stwarzając potencjalne niebezpieczeństwo zatruc ołowiem. Analiza i właściwa ocena higieniczna tub ołowiano-cynowych i środków kosmetycznych opakowanych w takie tuby przedstawiała zawsze duże trudności.

Analitycznym opracowaniem sprawy przechodzenia ołowiu lub także cyny ze ścian tuby do kosmetyku zajmowało się w latach dwudziestych i trzydziestych kilku badaczy niemieckich, jak *Junker* (2), *Neukam* (3), *Beythien* (4), *Zellner* (5) i *Froboese* (6). Wyniki uzyskane w cytowanych pracach były rozbieżne, nieraz nawet przeczące sobie, uniemożliwiając tym samym wyciągnięcie konkretnych wniosków. Autorzy ci, nie wnikając w istotę zagadnienia, ograniczyli się do ogólnego wniosku, stwierdzającego, że w kosmetyku przechowywanym w ocynowanej tubie ołowianej zachodzą procesy elektrolityczne, na skutek których czasem czasem zaś ołów ulega rozpłynięciu.

\*) Wyciąg z pracy doktorskiej.

F<sub>1</sub> c-2148



Nie rozwiązały zagadnienia również trzy polskie prace: *Tilgnera* i *Koniecznego* z r. 1938 (7), *Legatowej*, *Przybylskiego* i *Krauzego* (8) oraz *Gruszczyńskiego* i *Słomińskiej-Czyżowej* (9) — obie z r. 1950, chociaż rzuciły sporo światła na tę sprawę.

W tych warunkach wydawało się słuszną rzeczą zajęcie się jeszcze raz tym zagadnieniem przy zastosowaniu materiału krajowego, możliwie jednolitego, przynajmniej co do czasu i miejsca produkcji. Do doświadczeń użyto tub ołowianych ocynowanych, a dla porównania tub czysto ołowianych nieplaterowanych cyną produkcji krajowej oraz trzech kosmetyków: pasty do zębów, kremu do golenia i gliceryny zgęszczonej wyrobu państwowego przemysłu kosmetycznego.

Już wstępne badania tub cynowanych przez oświetlenie wnętrza tuby silną żarówką, wykazały, że tuby te są materiałem bardzo niejednolitym: 20—30% tub miało dosyć duże przerwy w powłoce cynowej, odsłaniające ołów. Tuby te odrzucono. Jednakże mniejsze pory w powłoce cynowej można zaobserwować dopiero po rozcięciu, czyli po zniszczeniu tuby, dokładna selekcja tub przed ich napełnieniem jest więc właściwie niemożliwa.

Podstawowym zagadnieniem niniejszej pracy było stwierdzenie, jak w funkcji czasu zmienia się zawartość ołowiu w kosmetykach, przechowywanych w tubach ołowianych ocynowanych i niecynowanych, a również, czy obecność cyny ma jakikolwiek wpływ na szybkość przechodzenia ołowiu do kosmetyku. Usiłowano również wyjaśnić procesy elektrochemiczne, zachodzące między metalami tuby a składnikami kosmetyku.

Zakładając, że są one natury elektrochemicznych procesów korozyjnych, (tuba nieszczelnie ocynowana napełniona kosmetykiem, zawierającym w swym składzie wodę, stanowi zespół ogniw lokalnych), należało sięgnąć do metod analitycznych, stosowanych w tej dziedzinie badawczej, przy czym jako ilościowy sposób wyrażenia wielkości korozji, tzw. współczynnika korozji, wybrano oznaczanie zawartości skorodowanego metalu w środowisku atakującym.

Jednocześnie jako pewną ilustracją mechanizmu procesu korozji posłużono się tutaj pomiarami potencjałów elektrodowych badanych metali. Potencjał elektrodowy nie jest wprawdzie żadnym ilościowym miernikiem stopnia korozji, stanowi jednak charakterystyczną wartość dla danego procesu korozyjnego i pomiar potencjału może rzucić pewne światło na przebieg tego procesu. Ze względu na brak miejsca nie można tu podać wyjaśnienia zjawisk korozji i terminów używanych w dalszym ciągu pracy. Szeroko omawiają te zagadnienia podręczniki nauki o korozji i ochronie metali (10 — 12) oraz podręczniki chemii fizycznej (np. 13 — 16). Pewne wiadomości można zaczerpnąć z artykułów *Kameckiego* (17), *Szmytówny* (18) lub pracy *Cheftela* i *Monvoisin* (19). W Rocznikach PZH poświęcił tym zagadnieniom nieco miejsca *Dąbrowski* (20) w swej pracy o korozji puszek.

#### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem pracy, jak już wspomniano we wstępie, było:

1. stwierdzenie, jak z biegiem czasu zmienia się zawartość ołowiu w kosmetykach przechowywanych w tubach ołowianych ocynowanych i nieocynowanych;

2. zbadanie, czy obecność cyny metalicznej lub w postaci związków ma wpływ na szybkość przechodzenia ołowiu do kosmetyku;

3. usiłowanie wyjaśnienia procesów elektrochemicznych zachodzących między metalami tuby a składnikami kosmetyku.

Pracę przeprowadzono w dwóch kierunkach: a) prób w warunkach naturalnych tzn. przechowując przez pewien okres kosmetyki w tubach i następnie stwierdzając wyniki wzajemnego działania składników kosmetyku i metali tubowych oraz b) prób modelowych. Te ostatnie polegały na zbudowaniu i badaniu ogniów eksperymentalnych, w których elektrodami były metale ołów i cyna, elektrolitami kosmetyki lub odpowiednio dobrane roztwory.

Po kilkumiesięcznym przechowywaniu tych ogniów oraz tub z kosmetykami, oznaczano w elektrolitach ogniów i zawartościach tub ilości ołowiu i cyny, jakie w tym czasie przeszły do nich ze ścianek tuby względnie z elektrod.

Mając do czynienia z różnorodnym składem badanych kosmetyków, (pasta do zębów, krem do golenia i gliceryna zgęszczona), a chcąc ujednoczyć metodę badania, zastosowano — omijając mineralizację obiektu — trzykrotne wygotowywanie próby z rozcieńczonym 10%—owym kwasem solnym lub azotowym. W otrzymanym kwaśnym wy ciągu oznaczano zawartość ołowiu metodą ditizonową „mieszano—kolorową” (22), niekiedy także zawartość cyny — metodą ditiolową (23). W obu przypadkach do pomiarów ekstynkcji barwnych roztworów stosowano fotoelektryczny kolorymetr Summerson-Kletta, używając filtra zielonego i kreśląc za każdym razem krzywą kalibrowania z szeregu przygotowanych roztworów wzorcowych.

#### I. Doświadczenia z kosmetykami, przechowywanymi w tubach

Pierwsze doświadczenie przeprowadzono w następujący sposób: pastą do zębów o pH 8,2 napełniono tuby ołowiane nieplaterowane cyną i tuby cynowane, wyselekcjonowane z grubsza przy oświetlaniu ich wnętrza silną żarówką. Tuby te przechowywano w pracowni przez ok. 13 miesięcy. Co pewien okres czasu (patrz tab. I), opróżniano tuby i w wyciśniętej paście oznaczano zawartość ołowiu. W każdej partii było po 4 tuby ołowiane, nie platerowane cyną i po 24 — 25 tub cynowanych, których wzięto o wiele więcej ze względu na ich spodziewaną niejednorodność.

W tabeli I zebrano wyniki tego doświadczenia. Zawartość ołowiu w paście opakowanej w tuby czysto ołowiane wzrasta dość znacznie wraz z czasem przechowywania. W tubach cynowanych natomiast obraz jest zupełnie inny. Składniki pasty mało atakują ściany tub prawidłowych: zawartość ołowiu tylko w pojedynczych próbach przekracza 2 mg%. Natomiast w tubach wadliwie wykonanych ta sama pasta rozpuszcza bardzo duże ilości ołowiu, dochodzące np. po półrocznym okresie przechowywania prawie do 200 mg Pb na 100 g pasty. Wewnętrzną powierzchnię tub pokrywał żółty nalot, a w ściankach powstawały nawet niekiedy drobne perforacje. Żółty nalot (prawdopodobnie tlenki ołowiu) wykazywał wysoką zawartość ołowiu: 9,1% w suchej masie.

Takie same tuby ołowiane, ocynowane napełniono kremem do golenia o pH 9,8 i dwoma rodzajami gliceryny zgęszczonej o pH 7,3 i pH

Tabela I

Zawartość ołowiu w mg Pb/100 g pasty, przechowywanej w tubach ołowianych

Nr grupy	Okres przechowywania	Tuby niecynowane		Tuby cynowane			
		liczba prób		liczba prób	prawidłowo	liczba prób	wadliwie
I	4 dni	4	11,3—13,5		—		—
II	14 „	4	13,3—14,3		—		—
III	1 mies.	4	16,7—18,9		—		—
IV	2 „	4	14,4—21,1	21	0—4,7*)	3	7,1— 19,8
V	4 „	3	20,5—31,2	21	0—3,8**)	4	7,3— 82,2
VI	6,5 „	3	21,1—36,7	17	0—2,2***)	7	5,9—185,1
VII	9,5 „	2	45,9—46,9	20	0—1,1	4	17,3—100,9
VIII	13,5 „	1	48,1		—		—

\*) 4 próby powyżej 2 mg Pb,

\*\*) 2 „ „ 2 „ „

\*\*\*) 1 próba „ 2 „ „

5,7. Po czterech miesiącach przechowywania w laboratorium, tuby opróżniano przez wyciskanie i w wyciśniętej zawartości oznaczano ołów metodą ditizonową i cynę metodą ditiolową.

Tabela II

Zawartość ołowiu i cyny w mg Pb/100 g w kremie do golenia i glicerynie zgęszczonej przechowywanych przez 4 miesiące w tubach cynowanych

Rodzaj kosmetyku	pH	Nr tuby	Zawartość w mg%	
			Pb	Sn
Krem do golenia	9,8	1	0,71	41,1
		2	0,59	31,7
		3	0,90	69,5
		4	0,83	42,9
		5	0,84	30,4
Gliceryna zgęszczona	5,7	1	0,16	5,4
		2	0,37	8,4
		3	0,13	9,4
		4	0,34	6,8
		5	0,31	7,4
		6	0,10	8,1
Gliceryna zgęszczona	7,4	1	1,64	0
		2	27,8	0
		3	12,4	0
		4	0,81	0
		5	0,37	0,5
		6	25,7	0

Wyniki przedstawia tabela II. W alkalicznym kremie i kwaśnej glicerynie stwierdzono bardzo niską, nie sięgającą 1 mg<sup>0</sup>/o zawartość ołowiu. Rozpuszczają się natomiast dość znaczne, zwłaszcza w kremie, ilości cyny.

W połowie prób gliceryny obojętnej stwierdzono wysoką (12,4 — 27,8 mg<sup>0</sup>/o) zawartość ołowiu. Na wewnętrznej powierzchni tych tub, bardzo błyszczącej, zauważono po zmyciu resztek gliceryny bardziej lub mniej liczne czarne punkciki, których nie było zupełnie na pozostałych tubach. Są to najprawdopodobniej głębokie wżery, które — chociaż mają niewielkie powierzchnie — prowadzą do rozpuszczenia dużych ilości ołowiu.

Na podstawie tych doświadczeń stwierdza się zupełnie inne zachowanie się preparatów kosmetycznych w zależności od ich pH. Preparaty kwaśne (o pH 5—6) jak i alkaliczne (o pH wyższym od 9) choć korodują ściany tub, to jednak działanie korodujące jest tu rozłożone równomiernie na całą powierzchnię tuby, przy czym do kosmetyku przechodzi raczej cyna z powłoki tuby a nie ołów. Natomiast preparaty obojętne lub słabo alkaliczne (o pH 7 — 8,5) mało atakują ściany tub prawidłowych. W przypadku jednak niezbyt dokładnego poplaterowania ołowiu cyną, takie obojętne preparaty wykazują skłonność do głębokich wżer, wywołanych elektrochemicznym działaniem ogniw lokalnych, prowadzącym do daleko idącej korozji ołowiu, połączonej nawet niekiedy z perforacjami ścianek tuby.

Wpływ cyny na szybkość przenikania ołowiu ze ścianek tuby do kosmetyku w niej zawartego przebadano, wsuwając w środek kosmetyku pasek folii cynowej, względnie dodając do niego alkoholowego roztworu chlorku cynawego. W ogromnej większości przypadków cyna metaliczna hamowała rozpuszczanie się ołowiu w paście, zawartość ołowiu bowiem wyniosła wówczas zaledwie kilka mg<sup>0</sup>/o wobec kilkunastu lub nawet kilkadziesiątu mg<sup>0</sup>/o w próbach kontrolnych. Dodanie do pasty i do kremu do golenia alkoholowego roztworu chlorku cynawego zmniejszało rozpuszczanie się ołowiu w tych kosmetykach o kilkadziesiąt procent.

## II. Próby modelowe

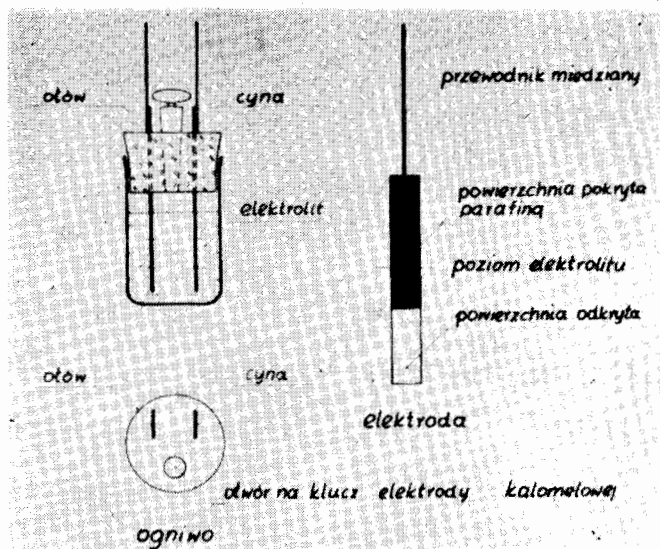
Drugą grupę doświadczeń wykonano, jak już wspomniano, na sztucznych ogniwach o elektrodach ołowianych i cynowych. Elektrolitami w nich były preparaty kosmetyczne o tym samym lub zbliżonym składzie, co kosmetyki, używane w poprzednich doświadczeniach. Rycina 1 przedstawia takie ogniwo.

Jest to zlewka poj. 25 ml, zamknięta zaparafinowanym korkiem, przez który przesunięto elektrody. Otwór zamknięty korkiem szklanym służy do przesunięcia przezeń, w czasie wykonywania pomiarów potencjałów elektrodowych, wydłużonego ramienia elektrody kalomelowej.

Elektroda jest płytką ołowianą lub cynową o wymiarach 70 × 7 × 0,5 mm, pokrytą częściowo parafiną z pozostawioną wolną powierzchnią 1,5 cm<sup>2</sup>. Do płytki dolutowano kawałek przewodnika miedzianego. Odległość między dwiema elektrodami wynosi 1 cm.

Starano się tak wykonać ogniwa, aby warunki doświadczeń modelowych przynajmniej w pewnym stopniu odpowiadały warunkom, jakie

panowały w doświadczeniach z tubami. Zastosowano więc szereg modyfikacji w działaniu tych ogniów, np. spinanie elektrod na krótko, upodabniając tym samym warunki do tych, w jakich znajdują się tuby nie-



Ryc. 1. Sztuczne ogniwo doświadczalne.

szczelnie ocynowane. Elektrody niespięte przypominały warunki, w jakich znajdowały się tuby ołowiane, do środka zawartości których włożono blaszkę cynową. Wreszcie pojedyncza elektroda ołowiana imitowała warunki dla tuby czysto ołowianej. Te właśnie ogniwa z pojedynczą elektrodą ołowianą stanowiły próby kontrolne w doświadczeniach modelowych.

Przez 6 tygodni wykonywano codziennie pomiary potencjałów elektrod Pb i Sn a po około 6 miesiącach ogniwa rozbierno i w elektrolicie oznaczano tymi samymi metodami, co w poprzednich doświadczeniach, ilości ołowiu i cyny.

Warunki prób modelowych tylko w bardzo grubym przybliżeniu przypominały warunki doświadczeń z tubami. Toteż nie wszystkie wyniki uzyskane z oznaczania zawartości ołowiu i cyny w elektrolitach ogniwi potwierdziły wyniki otrzymane z badania kosmetyków wyjętych z tub. Niemniej udało się stwierdzić zupełnie wyraźne zahamowanie rozpuszczania się ołowiu w kremie do golenia w razie spięcia elektrod, przy jednoczesnym bardzo znacznym wzroście rozpuszczania się cyny. Wyniki przedstawia tabela III.

Ogniwa z gliceryną o pH 5,7 nie dały takiego obrazu. Zawartość ołowiu w glicerynie przy spięciu elektrod była podobna do prób kontrolnych. Ogniwa z pastą do zębów o pH 7,6 nie zawierające chloranu potasu również nie dostarczyły ciekawych wyników, natomiast pasta do zębów z chloranem potasu wykazała po spięciu elektrod około 10-krotny wzrost zawartości ołowiu w porównaniu z próbami kontrolnymi (patrz tabela IV).

Tabela III  
Zawartość ołowiu i cyny w elektrolicie ogniwi: krem do golenia o pH 9,5; elektrody z ołowiu i cyny

Grupa ogniwi	Nr ogniwa	Zawartość w mg	
		Pb	Sn
Jedna elektroda Pb	1	2,32	0
	2	4,62	0
	3	4,57	0
	4	3,27	0
Dwie elektrody Pb i Sn nie połączone	5	2,17	4,50
	6	2,97	3,25
	7	2,85	1,87
	8	2,27	5,55
	9	1,82	2,50
Dwie elektrody Pb i Sn spięte	10	0,77	26,9
	11	0,12	31,0
	12	0,17	17,2
	13	1,05	17,6
	14	0,22	23,7
	15	0,14	25,0
	16	0,23	32,0
17	0,13	24,0	
Krem kontrolny		0,01	0

Tabela IV  
Zawartość ołowiu i cyny w elektrolicie ogniwi: pasta do zębów z  $KClO_3$  o pH 7,4; elektrody z ołowiu i cyny

Grupa ogniwi	Nr ogniwi	Zawartość w mg	
		Pb	Sn
Jedna elektroda Pb	1	3,53	0
	2	2,06	0
	3	2,90	0
Dwie elektrody Pb i Sn spięte	4	32,3	0,1
	5	23,3	0,2
	6	18,2	0,3

Należy przyjąć, że chloran potasowy jako związek utleniający, wiążący wodór, jest depolaryzatorem przyspieszającym korozję ołowiu, który w przypadku, gdy elektrolitem jest pasta o pH bliskim 7, staje się widocznie anodą, czyli rozpuszczającą się elektrodą.

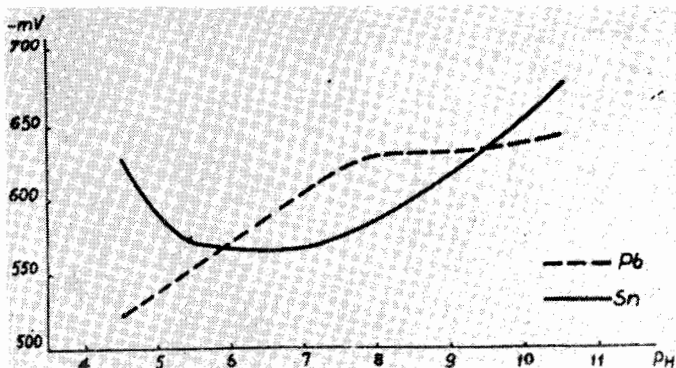
W czasie przechowywania ogniwi wykonywano codziennie pomiary potencjałów elektrodowych ołowianych i cynowych. Miały one wyjaśnić, który z metali w środowisku danego kosmetyku jest szlachetniejszy i który z nich — jeśli w tym środowisku tworzą ogniwa — staje się anodą o potencjale bardziej elektroujemnym.

W szeregu napięciowym metali (Li, K, Rb, Ca, Na, Al, Mg, Zn, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, H, Bi, Cu, Ag, Hg, Ir, Pt, Au), ołów i cyna zajmują sąsiadujące ze sobą miejsca. Potencjał normalny ołowiu wynosi — 126 mV, cyny zaś — 136 mV. Teoretycznie więc w przypadku utworzenia ogniw przez te dwa metale, cyna jako metal bardziej elektroujemny będzie anodą, czyli rozpuszczającą się elektrodą. Różnica w wysokości potencjałów normalnych ołowiu i cyny jest jednak tak minimalna, że każda zmiana stężenia jonów ołowiu lub cyny, obecność w elektrolicie obcych jonów, tlenu lub środków utleniających, zmiana pH elektrolitu, może przesunąć odpowiednio potencjały obydwu metali tak, że raz cyna to znów ołów mogą stawać się metalem szlachetniejszym.

Pomiary te wykonywano potencjometrem bezlampowym, używając jako przyrządu pomiarowego galvanometru lusterkowego o dużej czułości. Elektrodą odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa. W tych warunkach pomiarów, potencjał elektrody cynowej był na ogół bardziej elektrododatni niż potencjał ołowiu. Wyjątek stanowiła elektroda z cyny tubowej, zanurzona w kremie do golenia, która po paru dniach osiągnęła potencjał — 900 mV, podczas gdy potencjał ołowiu wynosił w tych warunkach — 700 mV.

Jak już wspomniałam, na wysokość potencjału elektrodowego ołowiu i cyny zanurzonych w kosmetykach może wpływać szereg związków chemicznych, wchodzących w skład tych kosmetyków, a jednym z zasadniczych czynników jest pH środowiska.

Chcąc zbadać wpływ pH na wysokość potencjałów elektrodowych cyny i ołowiu, przygotowano mieszaniny 0,1 — normalnych roztworów kwasu cytrynowego i wodorotlenku sodowego o różnych pH w zakresie od 4,5 do 10,5. W tych bowiem mniej więcej granicach zawiera się pH kosmetyków pakowanych w tuby. Wybrano taką właśnie mieszaninę ponieważ w kosmetykach zawierających mydło, może znajdować się pochodzący z jego hydrolizy wodorotlenek sodowy, zaś kosmetyki o odczynie kwaśnym zakwasza się zwykle kwasem cytrynowym. Wyniki przedstawione są na wykresie (ryc. 2).



Ryc. 2. Zależność potencjałów elektrodowych ołowiu i cyny od pH.

Na osi odciętych mamy odłożone pH roztworu, na osi rzędnych — potencjał elektrodowy metalu w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej (ze znakiem minus)). Z przebiegu krzywych wynika, że



cyna w roztworach o niskich pH jest w stosunku do ołowiu metalem bardziej elektroujemnym, czyli anodą, w zakresie pH od około 6 do 9,4 staje się katodą, a powyżej 9,4 wykazuje ponownie anodowe wartości potencjału. Oznacza to, że w przypadku utworzenia przez te dwa metale ogniwa w środowisku kwaśnym lub alkalicznym, rozpuszczeniu będzie ulegała cyna a nie ołów, natomiast w środowisku o pH 6 — 9,4 będzie się rozpuszczać ołów.

Wnioski, wypływające z pracy, można by sformułować w następujący sposób:

W kosmetykach przechowywanych w tubach ołowiano-cynowych zachodzą równoległe zmiany (procesy) chemiczne i elektrochemiczne.

Powłoka cynowa tuby może działać ochronnie na przenikanie ołowiu do kosmetyku w dwojaki sposób: a) w preparatach kwaśnych i silnie alkalicznych — elektrochemicznie. Wówczas bowiem duża powierzchnia anodowa cyny zabezpiecza ołów katodowy teoretycznie dotąd, dopóki cała powłoka cynowa nie ulegnie rozpuszczeniu; b) w przypadku preparatów obojętnych i słabo alkalicznych powłoka cynowa może działać ochronnie czysto mechanicznie i dzięki małej rozpuszczalności cyny w środowisku obojętnym. Niezbędny tu jest wysoki stopień szczelności tej powłoki. O ile — w razie nawet niewielkich odkrytych powierzchni ołowiu — powstaną mikroogniwa, proces korozyjny może pójść w głąb ołowianego rdzenia tuby, dając w efekcie duże ilości ołowiu rozpuszczonego w kosmetyku a nieraz nawet perforacje tuby. Dlatego też kosmetyki obojętne mogą być — wbrew dotychczasowemu mniemaniu — bardziej niebezpieczne, jeśli chodzi o zawartość ołowiu niż preparaty silnie alkaliczne.

Wydawało się nam słuszne poświęcenie większej uwagi zagadnieniu opakowań ołowianocynowych, gdyż kosmetyki w takich opakowaniach mogą stanowić pewne niebezpieczeństwo dla ludzi, zwłaszcza stykających się często z ołowiem, który ma, jak wiadomo, właściwości kumulowania się w organizmie.

Б. Л е г а т о в а

## ВОЗМОЖНОСТИ И УСЛОВИЯ ПРОНИКАНИЯ В КОСМЕТИЧЕСКОЕ СРЕДСТВО ВРЕДНЫХ ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ СВИНЦОВЫХ УПАКОВОК, ПОВЕРХНОСТЬ КОТОРЫХ ПОКРЫТА ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ОЛОВА

### С о д е р ж а н и е

Проделаны исследования с косметическими средствами хранимыми в свинцовых тюбиках, покрытых оловом, а также пробы где приготавливали и исследовали искусственные гальванические элементы в которых электродами были пластинки свинца и олова, а электролитами были исследованные косметические средства.

Определено количество свинца и олова, которые во время хранения проникали из стенок тюбика в косметическое средство или из электродов в электролит. Измеряли также высоту потенциалов электродов свинца и олова в среде исследуемых косметических средств.

На основании полученных результатов констатируется, что защитная оболочка тюбика из олова имеет оборонноспособность на проникание электрохимически свинца в кислые а также сильно щелочные косметические средства.

Тогда большая поверхность оловяного анода защищает теоретически катодный свинец до тех пор, пока целая оболочка олова не растворится. В случае если косметические средства нейтральны или слабо щелочные оловяная оболочка может хранить механически благодаря очень малой растворимости олова в нейтральной среде. Необходима однако высокая степень плотности (непроницаемости) оболочки и если, в случае даже очень малых открытых поверхностей свинца возникнут гальванические токи процесс коррозии может углубляться в свинцовую стенку тюбика и тогда в косметическом средстве найдется большое количество свинца.

B. Legatowa

#### MIGRATION OF TOXIC SUBSTANCES FROM LEAD-TIN PACKINGS USED IN COSMETIC INDUSTRY

##### Summary

Cosmetics were stored in lead tubes and tinplated lead tubes and the metals (Pb, Sn) migrating from packing to the content were determined.

Model batteries with lead and tin electrodes and with cosmetics as electrolytes were built and the metals determined in electrolytes. Potential of lead and tin electrodes dipped into cosmetics was measured.

It was stated, that tin plate prevents migration of metals to acidic and highly basic cosmetics. Broad surface of tin anode stabilizes lead being cathode until whole tin plate is not dissolved. In the neutral and slightly basic media tin plating serves only as mechanical barrier, the longevity of which is due to low solubility of tin in neutral media. But tinplate has to be accurate, otherway microbatteries are formed and deep corrosion of lead takes place, yielding remarkable amounts of lead dissolved into the cosmetic.