KRYSTYNA ŻELAZNA, BRONISŁAWA LEGATOWA

NIESPECYFICZNOŚĆ REAKCJI BARWNYCH SŁUŻĄCYCH DO WYKRYWANIA ALKOHOLU IZOPROPYLOWEGO W ETANOLOWO-WODNYCH ŚRODKACH KOSMETYCZNYCH

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie
Kierownik: prof. dr. *M. Nikonorow*

Stwierdzono niespecyficzność kilku reakcji. Najlepsza okazała się reakcja wg O'Noetzta.

Izopropanol stosowany bywa jako rozpuszczalnik szelaku, gumy, olejków eterycznych. Zagranicą używa się go niekiedy zamiast etanolu w płynnych kosmetykach, zwłaszcza wodach do pielęgnowania włosów [1, 2]. Rozporządzenie Ministra Opieki Społecznej o dozorze nad wyrobem i obiegiem środków kosmetycznych [3] nie dopuszcza w nich obecności alkoholu propylowego, nie precyzując, czy zakaz ten dotyczy jedynie n-propanolu czy też obydwóch izomerów tego alkoholu (n- i izo-).

Stosunkowo niewiele wiadomo o toksyczności alkoholi propylowych. Działają one podobnie do etanolu, wykazując nieco silniejsze właściwości narkotyczne i drażniące, działanie ich nie jest jednak długotrwałe. Przemiana alkoholi propylowych w organizmie polega głównie na ich utlenieniu do CO_2 i H_2O, przy czym n-propanol jako alkohol I-rzędowy utlenia się poprzez stadium aldehydu i kwasu, natomiast izopropanol — acetonu. Małe ilości alkoholi mogą być wydalane z moczu w postaci glikuronianów [4—8].

Toksyczność n-propanolu jest większa niż izopropanolu. LD_{50} dla szczurów przy podaniu doustnym wynosi dla n-propanolu 1870, dla izopropanolu 5840 mg/kg, podczas gdy dla etanolu — 13660 mg/kg. Również w działaniu przez skórę uwydatnia się większa toksyczność n-propanolu: LD_{50} określona na królikach wynosi 5,04 ml dla n-propanolu a 16,4 ml/kg dla izopropanolu [9].

Spór między laboratoriami kontrolnymi a producentami wyrobów perfumeryjnych spowodował konieczność wyjaśnienia obecności izopropanolu w artykułach kosmetycznych sporządzonych na spirytusie (używane w pracy określenie „spirytus" oznacza zgodnie z normą PN/A-79522 96° etanol).

W 1969 roku kilka laboratoriów kontrolnych wykryło obecność izopropanolu w niektórych krajowych wyrobach perfumeryjnych mimo, że według oświadczeń producentów izopropanol nie był do tych wyrobów dodawany. Ślady tego alkoholu mogłyby za tem pochodzić z kompozycji zapachowych albo ze spirytusu.

W kompozycji zapachowej mógłby on występować jako jeden ze składników, lub jako produkt rozpadu estrów izopropylowych, o ile takie

estry były komponentami mieszanki zapachowej. Spirytus rektyfikowany używany do produkcji płynów kosmetycznych zgodnie z normą PN/A-79522 zawierać może do 0,005% alkoholi fuzlowych w przeliczeniu na alkohol amylowy. Nie jest wykluczone, że wśród tych alkoholi znajdują się również ślady alkoholu izopropylowego.

Jak wynika z piśmiennictwa sprawa wykrywania i oznaczania alkoholu izopropylowego w roztworach etanolowych nie jest prosta. Zagadnienia tego nie rozwiązała metoda spektrofotometryczna, zaproponowana przez *Maurela* [10] do oznaczania alkoholi w wódkach, ani metoda chromatografii gazowej opracowana przez *Doelle* [11] dla rozdziału acetonu i niższych alkoholi C_1-C_7. Nie udało się autorowi rozdzielić etanolu i izopropanolu.

Z tego też względu a również na słabe wyposażenie aparaturowe Stacji San-Epid. w badaniach naszych nie zastosowano tych metod a rozpoczęto je od reakcji barwnych używanych do wykrywania izopropanolu.

Badano próby spirytusu, kompozycji zapachowych i związków chemicznych, które mogą występować w wyrobach perfumeryjno-kosmetycznych. Pod uwagę wzięto możliwość niespecyficzności reakcji barwnych stosowanych do wykrywania izopropanolu. Wiadomo, że aceton daje podobne reakcje, dlatego zwykle należy najpierw stwierdzić w badanych produktach obecność acetonu, wrazie jego obecności usunąć go w postaci 2,4-dwunitrofenylohydrazonu [12] i dopiero po tym wykrywać alkohol izopropylowy.

Wprawdzie artykuły perfumeryjne bada się po wysoleniu olejków eterycznych, jednak całkowite wysolenie nie jest osiągalne, a więc destylat uzyskany z wysolonej wody kwiatowej, kolońskiej lub perfum może zawierać ślady tych substancji i dawać reakcje barwne.

Do wykrycia alkoholu izopropylowego służą następujące reakcje jakościowe:

a) z roztworem waniliny w stęż. H_2SO_4 [13]

b) *Boehma* i *Bodendorfa* z aldehydem m-nitrobenzoesowym w stęż. H_2SO_4 [13]

c) *Auterhoffa* z aldehydem p-dwumetyloaminobenzoesowym w stęż. H_2SO_4 [13]

d) wg *O'Noetzta* z 2,5% roztworem nitroprusydku sodu [14].

Metodami tymi wykonano reakcje barwne z mieszaninami alkoholu izopropylowego i etanolu lub wody w różnych stosunkach oraz z niektórymi związkami mogącymi występować w artykułach perfumeryjnych. Stwierdzono, że estry, glikole oraz niektóre olejki eteryczne dają identyczne lub podobne zabarwienia. Wyniki zebrano w tabeli I.

W reakcji z waniliną w stężonym kwasie siarkowym spośród 23 przebadanych związków, tylko z metanolem, etanolem, octanem etylu i glikolem dwuetylenowym powstaje żółte lub zielone zabarwienie, z pozostałymi związkami natomiast — zabarwienie od różowego do fioletowego, takie jak z izopropanolem.

W reakcji *Boehma* i *Bodendorfa* dla tych samych czterech wyżej wymienionych związków oraz dla octanu butylu wynik reakcji jest ujemny — brak zabarwienia.

W reakcji *Auterhoffa* tylko etanol nie daje zabarwienia z aldehydem p-dwumetyloaminobenzoesowym w stężonym kwasie siarkowym, natomiast w obecności pozostałych związków występuje barwa od czerwonej do fioletowej.

Tabela I

Nazwa związku chemicznego lub substancji	Reakcja z waniliną w stężonym H_2SO_4	Reakcja Boehma i Bodendorfa	Reakcja Auterhoffa	Reakcja O'Noetzta
Metanol	żółte	brak zabarwienia	lekko czerwone	pomarańczowe
Etanol	jasno-zielone	brak zabarwienia	brak zabarwienia	żółte
Spirytus przysłany z fabryki I	—	—	—	czerwono-żółte
Spirytus przysłany z fabryki II	—	—	—	pomarańczowo-żółte
Alkohol n-propylowy	fioletowo-czerwone	czerwone	brunatno-czerwone	pomarańczowo-żółte
Alkohol izo-propylowy	czerwono-fioletowe	czerwono-karmin.	czerwono-fioletowe	czerwono-żółte
Alkohol izo-propylowy 1% w wodzie	różowo-czerwone	czerwone	czerwone	czerwono-żółte
Alkohol izo-propylowy 0,1% w wodzie	różowe	różowe	różowe	czerwono-żółte
Alkohol izo-propylowy 0,001% w wodzie	—	—	—	różowo-żółte
10% alkoholu izopropylowego w etanolu	czerwone	czerwone	fioletowo-czerwone	fioletowo-żółte
1% „ „ „	różowe	różowe	czerwone	c. czerwono-żółte
0,001% „ „ „	—	—	—	czerwono-żółte
0,00001% „ „ „	—	—	—	czerwono-żółte
Alkohol n-butylowy I-rzędowy	fioletowo-czerwone	czerwone	fioletowe	pomarańczowe
Alkohol izobutylowy	bordo	czerwone	brązowo-czerwone	czerwono-żółte
0,1% alkoholu izobutylowego w etanolu	—	—	—	czerwono-żółte
0,001% alkoholu izobutylowego w etanolu	—	—	—	czerwono-żółte
Alkohol n-amylowy	bordo	czerwone	czerwono-fioletowe	pomarańczowe
Alkohol izoamylowy I-rzędowy	bordo	czerwone	fioletowo-brązowe	brunatne
Glikol etylenowy	czerwone	brak zabarwienia	czerwone	żółte
Glikol propylenowy	brunatno-czerwone	czerwone	czerwone	fioletowe
Octan amylu	ciemno-czerwone	czerwone	ciemno-czerwone	żółte
Octan etylu	żółto-zielone	różowe	czerwone	pomarańczowe
Octan butylu	krwisto-czerwone	brak zabarwienia	czerwone	żółte
Glikol dwuetylenowy	zielone	brak zabarwienia	—	pomarańczowe
Aldehyd anyżowy	czerwono-fioletowe	czerwone	—	pomarańczowe
Eugenol	fioletowo-brązowe	czerwone	czerwone	żółte
Olejek bergamotowy	fioletowe	czerwone	czerwone	pomarańczowe
Olejek cynamonowy	brunatne	czerwone	—	pomarańczowe
Olejek pomarańczowy	fioletowe	czerwone	czerwone	pomarańczowe
Olejek różany	fioletowe	czerwone	fioletowe	czerwono-pomarań.
Kompozycja zapachowa „Chypre"	czerwone	różowo-czerwone	czerwone	żółto-pomarańczowe
Kompozycja zapachowa „Rococo"	—	—	—	pomarańczowo-żółte
Woda kolońska „Prastara"	różowe	różowe	czerwone	pomarańczowe

Tabela II

Przebadane związki chemiczne	Ilość zużytego 0,1 n J_2 bezpośrednio	Ilość zużytego 0,1 n J_2 po ekstrakcji i destylacji
Etanol 96%	1,95	1,2
Spirytus 96% z fabryki kosmet.	1,65	1,70
Izopropanol	9,15	8,25
Izobutanol	15,7	14,9
Glikol propylenowy	15,0	14,25
Octan amylu	15,25	15,2
Kompozycja zapachowa „Chypre"	14,9	13,7
Kompozycja zapachowa „Rococo"	13,0	12,25
Woda kolońska „Prastara"	13,85	13,2

Najbardziej specyficzną okazała się reakcja wg *O'Noetzta:* czerwone zabarwienie takie jak z alkoholem izopropylowym otrzymuje się jedynie z alkoholem izobutylowym, podczas gdy z innymi badanymi związkami — żółte lub pomarańczowe. Reakcją tą izopropanol wykrywa się w etanolu już w stężeniu 0,00001%, podczas gdy alkohol izobutylowy w stężeniu 0,01% daje zaledwie słabe zabarwienie.

Ujemną stroną tej reakcji jest bardzo szybka zmiana zabarwienia z czerwonego na żółte, która następuje już po 5 minutach, co wyklucza przeprowadzenie pomiarów ilościowych.

Stwierdzono także, że ilościowa jodometryczna metoda oznaczania alkoholu izopropylowego w roztworach alkoholowych podana przez AOAC [12] nie jest specyficzna. Polega ona na utlenieniu alkoholu izopropylowego dwuchromianem i odmiareczkowaniu jego nadmiaru jodem. Metodą tą wykonano oznaczenie jodometryczne wprost, jak również — zgodnie z metodą — po wysoleniu, ekstrakcji i destylacji w etanolu, izopropanolu, izobutanolu, octanie butylu, glikolu propylenowym, wodzie kolońskiej „Prastara" oraz w kompozycjach zapachowych „Chypre" i „Rococo". Wyniki zebrane w tabeli II wskazują, że przebadane związki lub mieszaniny pobrane w jednakowych ilościach (0,2 ml) zużywają w obu wypadkach podobne ilości 0,1 n J_2, wielokrotnie wyższe, niż ta sama ilość etanolu.

Z pracy wynika, że do wykrywania alkoholu izopropylowego można zastosować tylko reakcję wg *O'Noetzta.* Ze względu jednak na jej wysoką wykrywalność, pozytywny wynik, czyli otrzymanie przejściowego zabarwienia czerwonego nie może być podstawą do kwestionowania artykułu perfumeryjnego, jako sfałszowanego czy zanieczyszczonego dodatkiem izopropanolu.

К. Желязна, Б. Легатова

НЕСПЕЦИФИЧНОСТЬ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ, СЛУЖАЩЕЙ ДЛЯ ОБНАРУЖИВАНИЯ ИЗОПРОПАНОЛА В ЭТИЛОВЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОСМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ

Содержание

Целью труда было удостоверить неспецифичность цветных реакций служащих для ебнаруживания присутствия изопропилового спирта в этаноловых

растворах (одеколон, цветочный одеколон, духи). Полученные результаты анализа сравнили несколькими методами обнаруживающими изопропанол и его соединения, которые могут выступать в вышеуказанных косметических средствах: а) раствором ванилина в концентр. серной кислоте, б) методом *Bachma* и *Bodendorfa* (Боэма и Бодендорфа) м-нитробензойным альдегидом в конц. серной кислоте, в) методом *Auterhoffa* (Аутерхоффа) п-диметиламинобензойным альдегидом в конц. серной кислоте, г) по *O'Noetzt'y* (О'Ноэтцту) 2,5% раствором нитрапрусида натрия.

Констатировано, что эфиры, гликоли а также ароматические масла дают идентичные или пехожиес окраски в указанных выше реакциях. Также иодометрический количественный метод определения изопропанола в спиртовых характеризуется неспецифичностью реакции.

K. Żelazna, B. Legatowa

ON THE LACK OF SPECIFITY IN COLORIMETRIC REACTIONS USED TO DETECT THE PRESENCE OF ISOPROPANOL IN COSMETIC PREPARATIONS FORMULATED ON A AQUEOUS-ETHANOLIC BASE

Summary

The aim of the investigation was to demonstrate the lack of specifity of color reactions commonly employed for the detection of isopropanol in ethanolic solutions (Cologne waters, toilet water, parfumes). The following color reactions were tested with isopropanol and other compounds which may be present in the above mentioned types of cosmetics: a) reaction with vanillin in conc. H_2SO_4, b) Boehm-Bodendorf reaction with p-nitrobenzaldehyde in conc. H_2SO_4, c) Auterhoff reaction with p-dimethylaminobenzaldehyde in conc. H_2SO_4, d) O'Noetzt reaction with 2.5% solution of potassium nitroprusside.

It was established that esters, glycols, and essential oils give similar or identical coloration in the above mentioned color reactions. The non-specifity of the iodometric method for the determination of isopropanol was also proved.

PIŚMIENNICTWO

1. *Janistyn H.:* Riechstoffe, Seifen, Kosmetika. Heidelberg 1950 r. — 2. *Harry Ralph G.:* Modern cosmeticology. London, 1955 r. — 3. *Karpf L.:* Polskie prawo żywnościowe, Warszawa 1950 r. — 4. *Dadlez J., Kubikowski P.:* Farmakologia i toksykologia leków, Warszawa, 1953 r. — 5. *Łazariew N. W.:* Szkodliwe substancje w przemyśle, Warszawa, 1956 r. — 6. *Rusiecki Wł., Kubikowski P.:* Toksykologia współczesna, Warszawa, 1964. r. — 7. *Supniewski J.:* Farmakologia, Warszawa, 1954 r. — 8. *Abshagen U., Rietbrock N.:* Arch. exp. Path. Pharmac. 264, 110, 1967 r. — 9. *Spector W.:* Handbook of Toxicology, Philadelphia and London, 1956 r. — 10. *Maurel A.:* Ann. Fals. Expert. Chim. 58, 219, 1965 r.

11. *Doelle H. W.:* J. Chromatogr. 42, 541, 1969 r. — 12. Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, Washington, 1965 r. — 13. *Bauer K. H.:* Analiza związków organicznych, Warszawa, 1957 r. — 14. *Krauze St.:* Materiały do Polskiego Kodeksu Żywnościowego, Warszawa, 1948 r.

Dn. 15.X. 1970
Warszawa, ul. Chocimska 24