

**»Mladi za napredek Maribora 2016«
33. srečanje**

**Določitev koncentracije aluminijevih(3+) ionov v deodorantih in njihovo
prehajanje skozi kožo**

Raziskovalno področje: Kemija in kemijska tehnologija

Raziskovalna naloga

PROSTOR ZA NALEPKO

Avtor: EVA KERČMAR
Mentor: SANJA CVAR
Šola: II. GIMNAZIJA MARIBOR

2016, Maribor

**»Mladi za napredek Maribora 2016«
33. srečanje**

**Določitev koncentracije aluminijevih(3+) ionov v deodorantih in njihovo
prehajanje skozi kožo**

Raziskovalno področje: Kemija in kemijska tehnologija

Raziskovalna naloga

PROSTOR ZA NALEPKO



2016, Maribor

Zahvala

Iskreno se zahvaljujem svoji mentorici za strokovno vodenje in vso pomoč pri izdelavi raziskovalne naloge. Predvsem se ji zahvaljujem za vse njene ideje in preživete ure v laboratoriju z mano. Zahvaljujem se tudi vsem, ki so me v času izdelovanja raziskovalne naloge podpirali.

Kazalo vsebine

Povzetek	6
1 UVOD	7
1.1 Namen raziskave.....	8
1.2 Hipoteze in njihova razlaga.....	8
1.3 Opis raziskovalnih metod dela.....	8
2 PREGLED LITERATURE	9
2.1 Aluminij.....	9
2.2 Zgodovina aluminija.....	10
2.3 Pridobivanje aluminija	10
2.4 Vpliv na zdravje.....	12
2.4.1Prehajanje snovi skozi kožo.....	12
2.5 Aluminijev klorid.....	14
2.6 Aluminijev klorohidrat	14
3 DEODORANTI.....	14
3.1 Zgodovina	15
3.2 Delovanje.....	15
3.3 Farmakološki učinek.....	16
3.3.1 Aluminijeva toksičnost.....	16
3.3.2 Aerosolove opekline in ozebljne.....	17
4 RAZISKAVE O ALZEIHEMERJEVI BOLEZNI IN RAKU NA DOJKAH V POVEZAVI Z ALUMINIJEM	17
4.1 Alzheimerjeva bolezen	17
4.2 Rak na dojkah	17
5 UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJA	18
6 PRAKTIČNI DEL.....	21
6.1 Vrste deodorantov, uporabljenih v raziskovalni nalogi	21
6.2 Praktično delo.....	23
6.3 Potek eksperimentalnega dela.....	24
6.4 Prehajanje deodoranta skozi kožo	27
7 REZULTATI	30
7.1 Absorbanca standardnih raztopin aluminijevih(3+) ionov in umeritvena premica	30
7.2 Prehajanje deodoranta skozi prašičjo kožo.....	33

7.3 Prehajanje deodoranta skozi jajčno membrano	34
8 RAZPRAVA	35
9 ZAKLJUČEK	36
9.1 Družbena odgovornost.....	37
10 BIBLIOGRAFIJA.....	38

Kazalo slik

Slika 1: Hall–Héroultova elektrolitska celica (Wikipedia, 2015).....	11
Slika 2: Sestava kože (Biolekarna, 2016)	13
Slika 3: a) Zmanjšanje intenzitete žarka sevanja zaradi absorpcije v raztopini s koncentracijo c, b) Absorpcijski spekter raztopine, ki je absorbirala del vpadnega žarka sevanja (Lobnik, 2013)	19
Slika 4: ECR (Sigma-Aldrich, 2016).....	20
Slika 5: Deodoranti, uporabljeni v raziskavi	21
Slika 6: Pripravljene standardne raztopine aluminievih(3+) ionov	26
Slika 7: Prašičja koža brez in z deodorantom, ki plavata na vodi.....	28
Slika 8: Prikaz poskusa z jajčno membrano.....	28
Slika 9: Prikaz poskusa z jajčno membrano.....	28
Slika 10: Jajčne membrane, poveznjene na epruveto.....	29

Kazalo tabel

Tabela 1: Deodoranti, ki so bili predmet raziskave	22
Tabela 2: Absorbanca za standardne raztopine aluminijevih 3+ ionov	30
Tabela 3: Absorbance izmerjene za vzorce deodorantov	31
Tabela 4: Izračun vsebnosti aluminija v vzorcih deodorantov	32
Tabela 5: Skupna merska napaka za neviskozne deodorante.....	32
Tabela 6: Skupna merska napaka za viskozne deodorante.....	33
Tabela 7: Količina aluminijevih(3+) ionov v 1 L preiskovanega vzorca	33
Tabela 8: Prikaz rezultatov za prehajanje deodoranta skozi jajčno membrano	34

Povzetek

Cilj naloge je bil ugotoviti, koliko aluminija vsebujejo deodoranti različnih znamk, saj na teh vrstah kozmetičnih izdelkov koncentracija aluminija ni navedena, in ali aluminijevi ioni prehajajo skozi kožo. V nalogi sem preučila deodorante, njihovo delovanje in lastnosti ter aluminij in njegove spojine, ki jih najdemo v deodorantih. V petih deodorantih (8x4, CD, Dove GoFresh, Fenjal in Hidro Fugal) sem določila koncentracijo aluminijevih(3+) ionov spektrofotometrično z uporabo standardnih raztopin $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$. Ugotovila sem, da so koncentracije aluminija v deodorantih v območju od 0,0186 do 2,940 g/L . Prehod aluminijevih ionov skozi kožo sem preverjala na modelu z jajčno membrano in ugotovila, da skozi njo ti ioni skoraj v celoti prehajajo.

Izbor deodorantov temelji na dejstvu, da so dandanes ti izdelki nepogrešljivi in vsakodnevni pripomočki, ki jih uporablja vse več in več ljudi in tudi otrok, kljub mnogim opozorilom, da ti vsebujejo aluminij, ki ga strokovnjaki povezujejo z Alzheimerjevo boleznijo in rakom na dojkah.

Število besed: 150

Ključne besede: aluminij, deodorant, prehajanje skozi kožo

1 UVOD

Deodoranti so že od 19. stoletja pomagali ljudem prekriti neprijetne telesne vonjave. Deodoranti so bili poimenovani kot »poceni čarobni produkti« (Johansson, Zimerson, 1995). Od takrat se je uporaba deodorantov hitro razširila in ljudje so začeli posvečati več pozornosti osebni higieni. Deodoranti so se zdeli neškodljivi, vendar so različne preiskave pokazale, da morda ni tako, zato zdaj skušajo proizvesti manj nevarne izdelke. (Tharmakulanathan, 2004)

Deodorante in antiperspirante dandanes uporablja zelo veliko ljudi. Že nekaj let nas vznemirjajo poročila, da naj bi ti izdelki za osebno higieno vsebovali škodljive snovi, ki povzročajo raka. Ker za rakom dojke vsako leto zbolijo veliko žensk, je to vsekakor treba raziskati. Na seznamih snovi, ki povzročajo raka – sestavlja jih International Agency for Research on Cancer (mednarodna agencija za raziskavo raka) – in ki so razdeljene v pet skupin glede na to, ali je povezava z nastankom raka dejstvo, verjetna, možna ali pa je ni, aluminija za zdaj ni v nobeni od skupin, je pa med procesi, ki so rakotvorni, tvorba aluminija. Strokovna spletna revija PubMed omenja tudi raziskavo belgijskih znanstvenikov iz leta 1988, po kateri aluminijeve spojine, ki se na veliko uporabljajo v gospodinjstvih in industriji, naj ne bi bile kancerogene, mutagene ali teratogene. V znanstveni reviji Science Daily (www.ScienceDaily.com) po drugi strani pravijo, da nakopičen aluminij v tumorjih dojk (raziskava iz leta 2007) nakazuje, da je aluminij vendarle možen vzrok za razvoj raka dojke. To so dokazovali strokovnjaki z univerze Keele (v Veliki Britaniji). Na to naj bi kazalo dejstvo, da se je največ aluminija nalagalo v zgornji zunanji četrtini dojke; tisti, ki je najbližje limfnim vozlovom v pod pazduhi, kjer se mažemo oziroma kamor nanašamo deodorante ali antiperspirante. Kako naj bi se rak razvil oziroma kakšen naj bi bil mehanizem, ki povzroča tumor dojke, pa ostaja neznanka. Organizacije, ki se zavzemajo za naravno zdravljenje, preprečevanje onesnaženja okolja, za prepoved uporabe škodljivih snovi in podobno, vztrajajo pri trditvah, da so aluminijeve snovi v deodorantih in antiperspirantih škodljive ter povzročajo raka. Dokazati jim tega doslej še ni uspelo. Sicer pa je tudi s tistim, kar ugotavljajo znanstveniki, tako: ni dokazano, da bi aluminij povzročal raka, toda prav tako ni dokazano, da ga ne. Odgovor je tudi v tem, koliko je aluminija, kako dolgo mu je bil človek izpostavljen in v kakšni obliki. Če je aluminija zelo veliko, seveda škodi zdravju (Krapež, 2015).

1.1 Namen raziskave

Z raziskavo želim preučiti vsebnost aluminija v petih vrstah deodoratnov (Dove, Hidro Fugal, Fenjal, 8x4, CD) ter prehajanje aluminija skozi kožo. Za simulacijo kože sem izbrala prašičjo kožo in jajčno membrano.

1.2 Hipoteze in njihova razlaga

Hipoteza 1: Koncentracije aluminijevih($3+$) ionov bodo v vzorcih različne glede na znamko, vendar bodo vse vrednosti pripadale ne prevelikemu intervalu.

Hipoteza 2: V deodorantu, na katerem navajajo, da vsebuje 0% aluminija, aluminija ne bomo našli.

Hipoteza 3: Skozi prašičjo kožo oz. jajčno lupino bo prešlo le 0,012% aluminija.

Tharmakulanathan, 2004, je za določitev koncentracije Al^{3+} uporabila metodo titriranja z EDTA (etilendiamintetraočetna kislina), zato pričakujem koncentracije aluminija med 0,260 in 0,430 g Al^{3+} / 100 mL. Predvidevam, da deodorant 8x4, na katerem proizvajalec navaja, da vsebuje 0% aluminija, ne bo vseboval znatne vrednosti aluminijevih $3+$ ionov. Flarend s sodelovci, 2001, navaja, da se skozi kožo absorbira le 0,012% aluminija, zato takšen rezultat pričakujem pri hipotezi 3.

1.3 Opis raziskovalnih metod dela

V teoretičnem delu opisujem aluminij in njegove spojine, ki se nahajajo v deodorantih, nato pa deodorant, antiperspirante, njihove značilnosti in različne raziskave v povezavi z deodoratni in različnimi obolenji.

V praktičnem delu sem v izbranih vzorcih deodorantov s pomočjo VIS spektrometrije določila vsebnost aluminija ter preizkusila, ali aluminijevi ioni prehajajo skozi kožo v telo.

2 PREGLED LITERATURE

2.1 Aluminij

Aluminij je skoraj idealna kovina, čeprav bi se nekatere njegove lastnosti dalo izboljšati, če bi ga bilo možno tako preprosto in poceni variti kot železo ali pa ulivati kot cink in kositer. A na splošno govorimo o dobrem gradivu: dovolj je lahek in močan za skoraj vse strukture, razen najbolj eksotičnih in visokosposobnih vojaških letal, ob tem pa je tako poceni, da ga najdemo v vsaki kuhinji (Gray, 2012).

V svetu ga danes proizvedemo več kot katerekoli druge barvne kovine, čeprav od odkritja samega kemijskega elementa mineva šele dobrih 170 let. Komerzialno in za široko potrošnjo se aluminij uporablja zadnjih 100 let. Uveljavil se je na mnogih področjih, tudi tistih, ki so bila rezervirana za tako imenovane klasične materiale. Postal je del vsakdanjika, saj skoraj ni področja, kjer ga ne bi uporabljali. Uporaba aluminija v različnih vejah gospodarstva zaradi izjemnih lastnosti te kovine neprestano narašča, zato aluminij je in bo kovina bodočnosti (Bratun, 2003).

Beseda aluminij izhaja latinske besede alumen, kar pomeni grenka sol, galun oz aluminijev kalijev sulfat, $KAl(SO_4) \times 12H_2O$. To je kemijski element s simbolom Al, vrstnim številom 13 in molsko maso 27,0 g/mol. Je mehka, nemagnetna in kovna srebrno bela kovina, ki je v Zemljini skorji tretji najpogostejši element in najpogostejša kovina, ki tvori približno 8% njene mase in je koncentrirana v okoli 16 km Zemljine skorje. Presegata ga le vrednosti kisika in silikona. Ima nizko specifično težo, ki pomeni varčevanje z gorivom zaradi nižje teže vozil, plovil, letal itd. Ker proizvodi iz aluminija ne rjavijo in so odporni na atmosferske vplive (posledica tankega površinskega sloja aluminijevega oksida), s tem zmanjšujejo stroške obnove. Je odlično električno prevoden in aluminij in njegove zlitine predstavljajo edini uporabljiv material za prenos električne energije (Bratun, 2003).

Zaradi velike reaktivnosti je v elementarni obliki izjemno redek in omejen samo na ekstermno reduktivna okolja. Udeležen je v več kot 270 različnih mineralih. Kljub razširjenosti pa aluminijevi minerali niso gospodarski vir kovinskega aluminija, saj se skoraj ves aluminij proizvede iz rude boksita ($AlOx(OH)3-2x$), ki je nastal s preprevanjem kamnin z majhno vsebnostjo železa in silicija v tropskih klimatskih pogojih (Guilbert, Park, 1986).

Aluminij v vsakdanjem življenju srečamo v letalski industriji, na lahkih prevoznih sredstvih, lestvah, pločevinkah, strehah, v kuhinjskih pripomočkih, ogledalih, reflektorjih in še kje.

2.2 Zgodovina aluminija

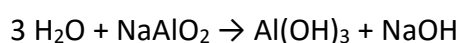
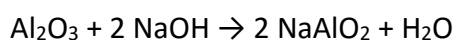
Stari Grki in Rimljani so uporabljali alumen ($KAl(SO_4) \times 12H_2O$) kot pomožno sredstvo za barvanje tkanin in za ustavljanje krvavenja pri obvezovanju ran. Galun se še danes uporablja kot sredstvo za ustavljanje krvavenja. Alumen so izvažali iz Grčije in Italije (Elementymology & Elements Multidict).

Humphry Davy ni mogel izolirati kovine, vendar je prvi predlagal ime »aluminium« in nato »aluminum«. Sčasoma so to spremenili v »aluminium«; to poimenovanje uporabljajo povsod po svetu razen v Severni Ameriki, kjer se je ACS leta 1925 odločila za uporabo »aluminum« (Greenwood, Earnshaw, 1998).

Nečist aluminij je prvi proizvedel danski fizik in kemik Hans Christian Ørsted, ki je brezvodni aluminijev klorid pomešal s kalijevim amalgamom in dobil kepo kovine, podobne kositru. Friederich Wöhler je njegove eksperimente ponovil in leta 1827 dobil aluminij. Izolacijo aluminija običajno pripisujejo Wöhlerju, aluminij v boksitu pa je odkril Pierre Berthier. V svoji knjigi iz leta 1859 je zapisal, da se aluminijev klorid lahko reducira tudi z natrijem, ki je bolj dostopen in cenejši od kalija. V 19. stoletju je bila do 1880. let proizvodnja kovinskega aluminija izredno težavna, zato je njegova cena presegala ceno zlata. Kovina je bila tako dragocena, da so na Svetovni razstavi leta 1855 v Parizu palice aluminija razstavili skupaj s francoskimi kronskimi dragulji. Na pojedinah cesarja Napoleona III. so z aluminijastim priborom lahko jedli samo izbrani gosti, drugi pa so se morali zadovoljiti z zlatim (Wikipedia, 2016).

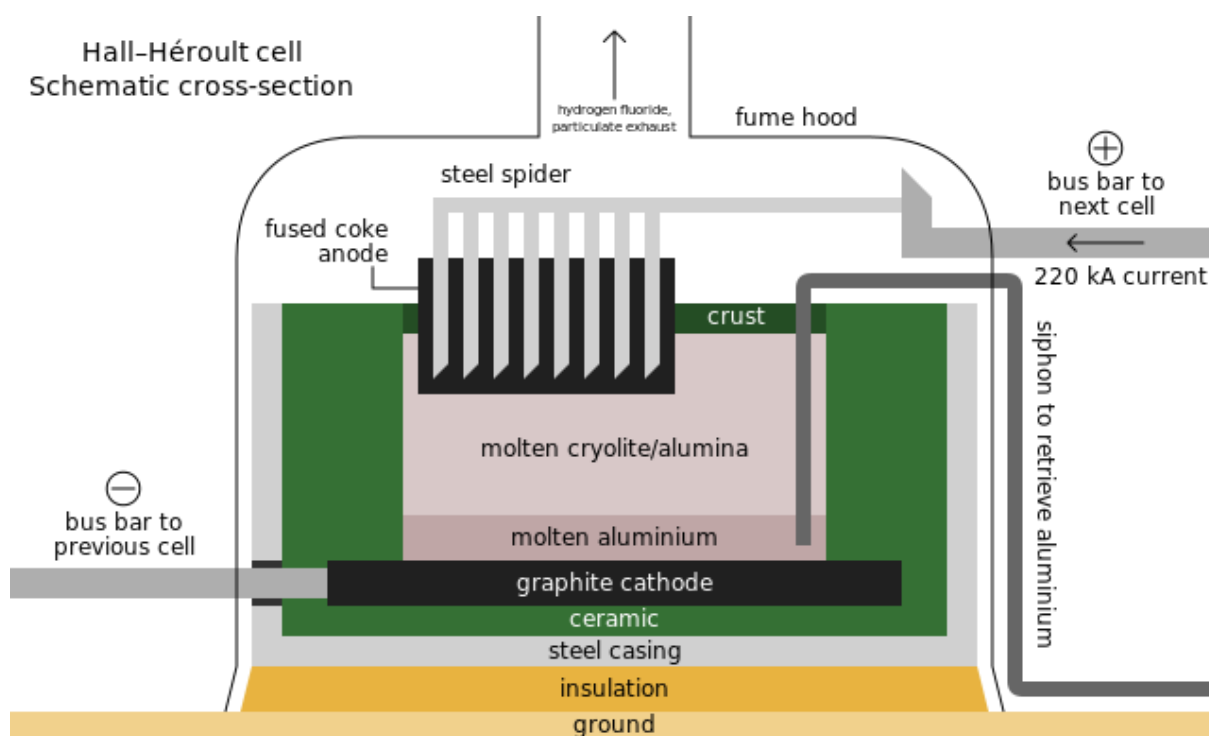
2.3 Pridobivanje aluminija

Boksit vsebuje 30 – 55% aluminijevega oksida, ki se iz rude pridobiva po Bayerjevem postopku, v katerem potekata naslednji kemični reakciji:



NaAlO_2 je topen v zelo alkalni vodi, druge komponente pa ne, zato se raztopina aluminijevega hidroksida s sedimentiranjem in filtriranjem loči od rdečega blata. Hidroksid se nato izkristalizira in s kalciniranjem pretvori v aluminijev oksid – glinico. V Sloveniji je aluminijev oksid po Bayejevem postopku proizvajala Kemična tovarna Moste v Ljubljani, ustanovljena leta 1906 (Bratun, 2003).

Kovinski aluminij se iz glinice proizvaja po Hall-Héroultovem postopku, ki je velik potrošnik električne energije.



Slika 1: Hall-Héroultova elektrolitska celica (Wikipedia, 2015)

Elektroliza glinice je elektrotermični postopek, ki poteka v talini glinice in kriolita. Električna energija daje potrebno toploto, ogljikove anode pa reducirajo aluminijev oksid v kovinski aluminij.

Za proizvodnjo ene tone primarnega aluminija je v povprečju potrebno (približno): 2000 kg glinice, 450 kg anodnih blokov, 1 kg kriolita, 175 kg aluminijevega fluorida, 1 kg kalcijevega fluorida, 3000 L trde, 0,5 kg kalcinirane sode, 14,6 kwh električne energije.

2.4 Vpliv na zdravje

Človeški organizem absorbira pet glavnih oblik aluminija: proste solvatirane trivalentne katione ($\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$), nizkomolekularne nevtralne topne komplekse ($\text{LMW-Al}^0_{(\text{aq})}$), visokomolekularne nevtralne topne komplekse ($\text{HMW-Al}^0_{(\text{aq})}$), nizkomolekularne naelektrene topne komplekse ($\text{LMW-Al(L)}_n^{+/-}_{(\text{aq})}$) ter nano in mikro delce ($\text{Al(L)}_n(s)$). Preko celičnih membran prehajajo na pet glavnih načinov: paracelično, transcelično, z aktivnim prenosom, po kanalih in z adsorptivno ali receptorsko posredovano endocitozo. Vpliv aluminija na zdravje se zaradi njegove razširjenosti v naravi še vedno preučuje.

Pri bolnikih z zmanjšanim delovanjem ledvic naj bi se aluminij odlagal v kosti in osrednje živčevje. Ker aluminij pri absorpciji konkurira kalciju, lahko prehrana z veliko vsebnostjo aluminija privede do osteopenije (zmanjšanje mineralizacije kosti), ki so jo opazili pri prezgodaj rojenih otrocih, aluminij v zelo visokih odmerkih pa se povezuje tudi s spremembo funkcije krvno-možganske pregrade.

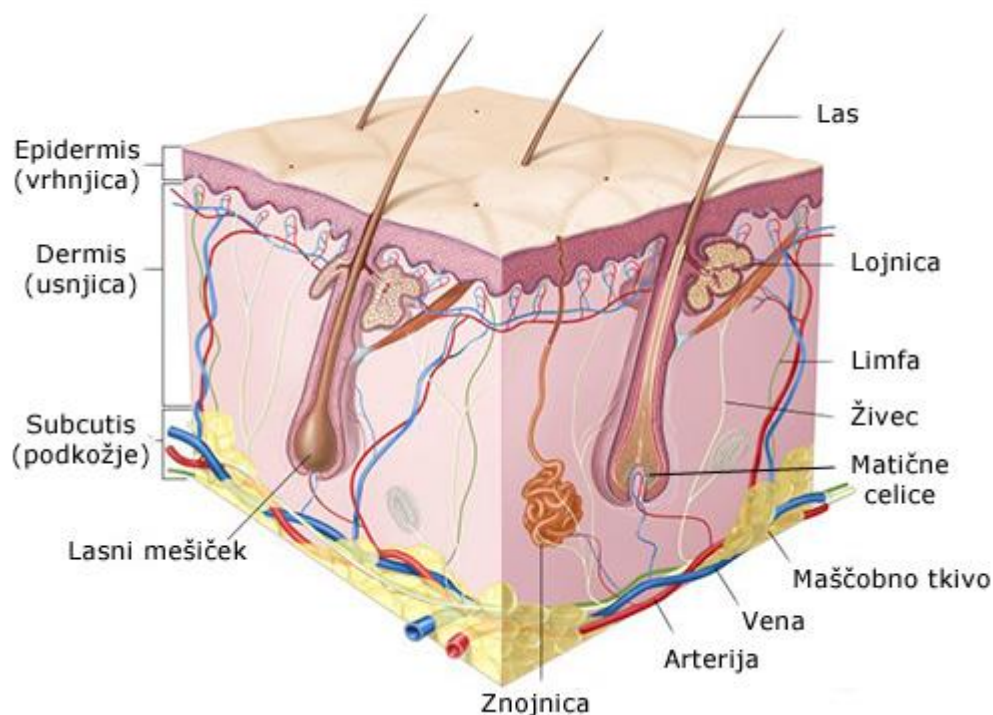
Zaradi onesnažene vode z aluminijevim sulfatom po incidentu v Camelfordu so aluminij dolgo časa imeli za faktor tveganja za Alzheimerjevo bolezen. Trenutno zdravniki in znanstveniki ne ugotavljajo vzročne povezave med aluminijem in Alzheimerjevo oz. bi lahko aluminij bil posledica in ne povzročitelj bolezni.

2.4.1 Prehajanje snovi skozi kožo

Koža je glede na površino največji človeški organ oz. čutilo, ki ščiti organizem pred škodljivimi zunanjimi vplivi (fizikalnimi, kemičnimi, mikrobiološkimi) in služi za razmejitev telesa od okolice, regulira temperaturo telesa, izmenjava snovi z okoljem.

Sestavljajo jo tri plasti, ki so predstavljene na sliki 3:

- zunanja plast – povrhnjica (epidermis),
- srednja plast – usnjica (dermis) in
- spodnja plast – podkožje (subcutis).



Slika 2: Sestava kože (Biolekarna, 2016)

Vrhnjica ali epidermis je zunanja in najtanjša plast kože, ki je sestavljena iz štirih plasti: bazalna plast, trnasta plast, zrnasta plast in rožena plast, ki s svojo specifično zgradbo predstavlja bariero, ki naredi kožo neprepustno oz. selektivno propustno za vodo, ione in druge snovi. Dermis je vezivno tkivo, v katerem so limfatični in krvni žilni spleti, ki epidermis oskrbujejo s hranljivimi snovmi in kisikom. Podkožje je sestavljeno iz različno velikih prostorov, ki jih pregrajuje vezivno tkivo, kjer so maščobne celice. Podkožje služi kot termoizolator, depo energije in mehanski blažilec ter omogoča premakljivost kože in podkožja. Pomemben del kože so tudi žleze lojnice in znojnice, lasje oz. dlake v lasnih foliklih in nohti (Čerpnjak, 2010). Ko učinkovino naneseemo na kožo, mora ta najprej preiti roženo plast, ki predstavlja največjo penetracijsko bariero. Prehod spojin skozi kožo je torej odvisen od bioloških (starost, stanje kože, anatomsko mesto, metabolizem v koži, prekrvavitev kože) in fizikalno-kemijskih dejavnikov (hidratacija kože, vezava spojin na sestavine kože, temperatura). Na prehod vplivajo tudi dodatki pospeševalcev penetracije, uporaba fizikalnih metod in ustreznost nosilnega sistema oz. farmacevtska oblike. Sestavine nosilnega sistema so namreč zaradi medsebojnih interakcij in interakcij s kožo omejujoč faktor pri prehodu učinkovine skozi roženo plast. Skozi omejujočo bariero rožene plasti učinkovine prehajajo po treh poteh: transcelularni, intercelularni in transglandularni oz. transfolikularni. Ker žleze in lasni folikli

zavzemajo le manjši del površine kože, ne predstavljajo pomembne difuzijske poti. Večina spojin prehaja skozi roženo plast po transcelularni in intercelularni poti (Čerpnjak, 2010).

2.5 Aluminijev klorid

Aluminijev klorid (AlCl_3) je anorganska sol bele barve, ki ima nizko tališče in vrelišče. Uporablja se za proizvodnjo kovinskega aluminija, veliko pa se ga porabi tudi v kemični industriji, kjer se pogosto uporablja kot Lewisova kislina. V kemični industriji se uporablja kot katalizator v alkilacijskih in acilacijskih Friedel-Craftsovih reakcijah. Aluminijev klorid se uporablja tudi za uvedbo aldehydskih skupin na aromatski obroč, aluminijev klorohidrat v nizkih koncentracijah pa je običajna sestavina deodorantov. Prekomerno potenje zahteva mnogo višje koncentracije (12 % ali več).

2.6 Aluminijev klorohidrat

Aluminijev klorohidrat predstavlja skupino specifičnih aluminijevih soli s splošno formulo $\text{Al}_n\text{Cl}_{(3n-m)}(\text{OH})_m$. Uporablja se v deodorantih in antiperspirantih in kot trdilo za čiščenje vode. Aluminijev klorohidrat najboljšo opišemo kot anorganski polimer in kot takega ga je težko strukturno opisati. Aluminijev klorohidrat lahko proizvedemo z reakcijo aluminija s klorovodikovo kislino. Kot surovino uporabimo materiale, ki vsebujejo aluminij, npr. aluminijeva kovina, aluminijev hidroksid, aluminijev klorid, aluminijev sulfat in razne kombinacije teh materialov. Produkti lahko vsebujejo tudi stranske sestavine – soli, kot so natrijev/kalcijev/magnezijev klorid ali sulfat. Aluminijev klorohidrat je ena najpomembnejših sestavin v antiperspirantih. Najpogosteje uporabljena spojina v deodorantih in antiperspirantih je $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$. Dovoljena vrednost aluminijevega klorohidrata v deodorantih znaša 25%

3 DEODORANTI

Deodorant je snov, ki se nanaša na telo za preprečitev neprijetnih telesnih vonjav, ki se pojavijo zaradi bakterijskega razpada v obliki znoja pod pazduhami, na nogah in drugih delih telesa. Podskupino deodorantov predstavljajo antiperspiranti, ki preprečujejo tako neprijetni vonj kot znojenje z delovanjem na žleze znojnice. Evropejci najraje uporabljajo aerosolna pršila

ter kremne in roll-on deodorante, medtem ko v Združenih državah prevladujejo deodoranti v stiku.

Antiperspiranti se najpogosteje nanašajo pod pazduhe, medtem ko se deodoranti lahko nanašajo tudi na noge in druge dele telesa v obliki sprejev. V ZDA organizacija Food and Drug Administration večino deodorantov obravnava kot kozmetiko, antiperspirante pa kot zdravilo brez recepta.

3.1 Zgodovina

Leta 1888 je neznan ameriški izumitelj v Philadelphiji, Pennsylvanija, patentiral prvi trgovski deodorant Mum. Brystol – Myers je leta 1931 kupil majhno podjetje in v poznih štiridesetih je Helen Barnett Diserens razvila obliko embalaže za deodorant na podlagi delovanja kemičnega svinčnika. Leta 1952 je podjetje začelo prodajati izdelek pod imenom Ban Roll-On, ki pa je bil v Ameriki kmalu umaknjen iz prodaje.

Leta 1903 je bila predvajana prva reklama o antiperspirantu Everdry. Jules Montenier je 28. januarja 1941 formulirala moderno obliko antiperspiranta. Patent je rešil problem odvečne kislosti aluminijevega klorida in draženja kože s kombinacijo raztopljenega nitrita oz. podobnih spojin. Prvi deodorant s takšno formulacijo je bil "Stopette" pršilo, ki ga je Time Magazine označil kot "najbolj prodajan deodorant v 50. letih".

Med letoma 1942 in 1957 se je trg deodorantov 600-krat povečal in postal vreden več kot 70 milijonov dolarjev. Deodoranti so bili sprva namenjeni ženskam, leta 1957 pa se je uporaba razširila tudi med moškimi in nekateri predvidevajo, da je okoli 50% moških do tega leta že uporabljalo deodorant. Ban Roll-On je bil vodilen v prodaji deodorantov.

V zgodnjih 60. letih se je pojavil prvi deodorant v obliki aerosol pršila – Gillette Right Guard, ki je bil leta 2006 prodan Henklu. Aerosolova pršila so postala popularna in v zgodnjih 70. letih je bila njihova prodaja že 82%. Sčasoma je popularnost aerosolovih pršil upadla, ljudje pa so začeli uporabljati deodorante v stiku.

3.2 Delovanje

Znoj je brez vonja, dokler ga bakterije ne fermentirajo v toplih in vlažnih okoljih. Pazduhe spadajo med najbolj tople predele na človekovem telesu, tu pa tudi žleze znojnice poskrbijo za izločanje znoja, katerega namen je ohladiti telo. Ko si odrasla oseba umije pazduhe z bazičnim milom, koža izgubi svojo kislost (4,5 – 6) in pH kože se zviša. V bazičnem okolju začne

uspevati mnogo bakterij, kar povzroči, da koža postane dovzetnejša za naseljevanje bakterij. Te se hranijo z znojem, ki ga proizvajajo žleze znojnice, in z mrtvimi celicami, pri tem pa izločajo *trans*-3-metil-2-heksenojsko kislino, kar je primarni vzrok smradu. Dlake absorbirajo znoj s kože in poskušajo ohraniti kožo suho, da bi preprečile naseljevanje bakterij. Dlake so manj dovzete za bakterijsko rast in tako so idealni preprečitelj smradu.

Deodorante uporabljamo, da preprečimo razvoj neprijetnih telesnih vonjev in ponavadi temeljijo na alkoholih. Alkoholi stimulirajo znojenje in začasno uničijo bakterije. Druge aktivne sestavine predstavljajo natrijev stearat, natrijev klorid in 1-oktadekanol. Deodoranti so lahko formulirani tudi z drugimi dolgotrajnejšimi antimikrobiali, ki upočasnjujejo bakterijsko rast. Običajno so odišavljeni ali pa vsebujejo naravna olja, ki prekrivajo neprijetni telesni vonj. Včasih so deodoratni vsebovali kemikalije kot so cinkov oksid, kisline, amonijev klorid, natrijev hidrogenkarbonat in formaldehid, vendar so te kemikalije dražile kožo, nekatere pa so celo kancerogene.

Antiperspiranti zaustavijo ali vidno zaustavijo znojenje in s tem zmanjšujejo vlažno okolje, kjer se nahajajo bakterije. Aluminijski klorid, aluminijski klorohidrat in druge aluminijske spojine se pogosto nahajajo v antiperspirantih. Aluminijski kompleksi reagirajo z elektroliti v znoju in zamašijo kanale žlez znojnic. Ti "zamaški" preprečujejo žlezam, da bi izločale tekočino, vendar so "zamaški" čez nekaj časa odstranjeni zaradi lupljenja kože. Aluminijske soli vplivajo tudi na keratinske vlaknine v žlezah znojnicah in jih krčijo ter s tem preprečujejo znojenje.

3.3 Farmakološki učinek

Po uporabi deodorantov, ki vsebujejo cirkonij, lahko na koži opazimo alergijske reakcije. Antiperspiranti s propanom-1,2-diolom lahko povzročijo draženje kože, po tem, ko so nanešeni na kožo. Kristalni deodoranti vsebujejo sintetično izdelane kalijeve galune, ki kože ne dražijo tako kot antiperspiranti. Brezalkoholni deodorant so na trgu za ljudi z občutljivo kožo.

3.3.1 Aluminijska toksičnost

Aluminij je prisoten v večini antiperspirantov v obliki aluminijskega klorohidrata. Aluminijski klorohidrat ni ista spojina kot aluminijski klorid, ki so jo iznašli kot nevrotoksin. Aluminij v visokih koncentracijah vpliva na krvno – možganske zapore in lahko poškoduje DNA.

3.3.2 Aerosolove opekline in ozeblin

Če aerosolova pršila pršimo preblizu koži dovolj dolgo, lahko to vodi do aerosolovih opeklin, ki predstavljajo obliko ozeblin.

4 RAZISKAVE O ALZHEIMERJEVI BOLEZNI IN RAKU NA DOJKAH V POVEZAVI Z ALUMINIJEM

4.1 Alzheimerjeva bolezen

Alzheimerjeva bolezen je progresivna možganska bolezen, ki počasi uničuje spomin in sposobnosti razmišljanja, sčasoma pa obolela oseba ne zmore opravljati vsakdanjih opravil. Pri večini ljudi se prvi znaki Alzheimerjeve bolezni pojavijo v šestdesetih letih. Strokovnjaki ocenjujejo, da je v Ameriki približno več kot 5 milijonov ljudi z Alzheimerjevo boleznijo. Bolezen 6. najpogostejši vzrok smrti v Združenih državah Amerike. Alzheimerjeva bolezen je najpogostejši vzrok demence med starejšimi ljudmi. Demenca predstavlja izgubo kognitivnih zmožnosti – razmišljanja, spominjanja in razumevanja – in sposobnosti spodobnega obnašanja do te mere, da vpliva na človekov vsak dan in aktivnosti.

Raziskave (*Geographical relation between Alzheimer's disease and aluminium in drinking water, Does antiperspirant use increase the risk of aluminium-related disease, including Alzheimer's disease?, Alzheimer's-disease-like changes in tau protein processing: association with aluminium accumulation in brains of renal dialysis patients*, ipd.) so pokazale povezavo med dolgotrajno uporabo in izpostavljenostjo antiperspirantom in Alzheimerjevo boleznijo, vendar je rezultat zanemarljiv (> 1%). S tem ni zadostnih dokazov, da naj bi aluminij v antiperspirantih povzročal demenco in Alzheimerjevo bolezen.

Raziskave, navedene zgoraj, so bile opravljene pred več kot 15 leti (med letoma 1989 in 1998), zato jih ne smemo uporabljati kot zanesljiv vir.

Dr. Heather M. Snyder je povedala, da je bilo izvedenih veliko raziskav, ki so iskale povezavo med aluminijem in Alzheimerjevo boleznijo in da nikoli ni bilo odkritih zanesljivih dokazov, ki bi potrdili to povezavo.

4.2 Rak na dojkah

Mit, ki uporabo deodorantov povezuje z rakom na dojkah, izvira iz verižnih elektronskih sporočil, ki so začela krožiti v letu 1999, vendar ni bilo najdenih dokazov, ki bi to teorijo podprli. Komponenta, ki naj bi povzročila alarm, so parabeni, vendar je American Cancer Society

potrdila, da "študije niso pokazale direktne povezave med parabeni in zdravstvenimi težavami, tudi rakom na dojkah".

Majhna količina aluminija je lahko absorbirana skozi kožo, kar pomeni, da so bolniki, ki trpijo za odpovedjo ledvic in ki uporabljajo antiperspirante, izpostavljeni višjim koncentracijam aluminija.

International Journal of Fertility and Women's Medicine niso našli nikakršne povezave med različnimi kemikalijami, ki so prisotne v deodorantih in antiperspirantih in rakom na dojkah. Ted S. Gansler, direktor medicinskega oddelka American Cancer Society, da ni zanesljivih dokazov, ki bi potrdili, da uporaba antiperspirantov in deodorantov povečuje možnost obolenja za rakom na dojkah.

Britje pod pazduhami in hkratna uporaba antiperspirantov in deodorantov ima povezavo z rakom na dojkah, trdi The European Journal of Cancer Prevention. Izdelki za osebno nego potencialno prispevajo k prenašanju aluminija v telo in nove raziskave so pokazale, da so ljudje v območju, kjer ima veliko procentov prebivalstva raka na dojkah, izpostavljeni večjim koncentracijam aluminija, vendar se še vedno ne ve, če prav višje koncentracije aluminija povzročajo obolenje za rakom na dojkah.

5 UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJA

Za izvedbo praktičnega dela raziskovalne naloge sem iskala metodo, s katero bi lahko merili koncentracije aluminija v zelo širokem razponu vrednosti, saj smo v raziskavo vključili tudi deodorant, na katerem navajajo 0% aluminija.

Za določitev vsebnosti aluminija v raztopinah lahko uporabljamo različne metode, med katere spadata titracija, ki je primerna za določanje relativno visokih koncentracij aluminija v raztopinah, in atomsko absorpcijsko spektroskopija (AAS), s katero lahko določimo zelo nizke koncentracije kovinskih ionov v vodi. Za določanje sem uporabila UV-VIS spektrofotometrijo, ki jo navajajo Siriangkokhawut, Tontrong in Chantiratikul, 2013, obenem pa sem to metodo izbrala zaradi dostopnosti materiala in aparatur v šolskem laboratoriju in ker lahko s to metodo določimo tudi zelo nizke koncentracije aluminija.

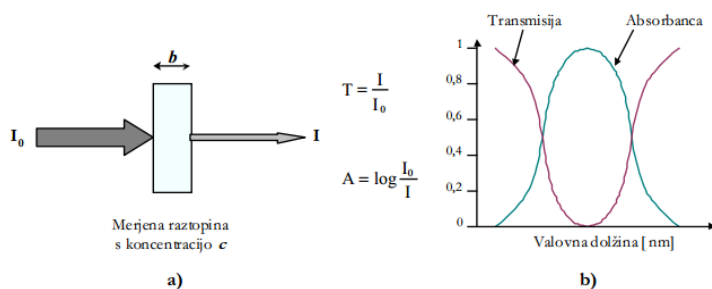
UV-VIS spektrofotometrija temelji na merjenju absorpcije svetlobe pri prehodu skozi raztopino vzorca. Spektrofotometer primerja delež svetlobe, ki preide skozi referenčno raztopino in skozi merjen vzorec. Del svetlobe se pri prehajanju skozi vzorec absorbira,

prepuščena svetloba pa pride do detektorja. Absorpcijo svetlobe podaja Beer-Lambertov zakon, ki velja le za razredčene raztopine. Spektrofotometrijska merjenja absorpcije se izvajajo pri valovni dolžini, ki odgovarja absorpcijskemu maksimumu. V tej točki je sprememba absorbance na enoto koncentracije največja (Lobnik, 2013).

Absorbanca je definirana kot negativni desetiški logaritem kvocienta med intenziteto svetlobe določene valovne dolžine, ki je prešla raztopino (I_i), in intenziteto vpadne svetlobe iste valovne dolžine (I_0):

$$A = -\log(I_i/I_0).$$

Absorbanca je premo-sorazmerna koncentraciji analita.



Slika 3: a) Zmanjšanje intenzitete žarka sevanja zaradi absorpcije v raztopini s koncentracijo c , b) Absorpcijski spekter raztopine, ki je absorbirala del vpadnega žarka sevanja (Lobnik, 2013)

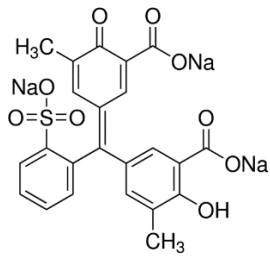
Absorbanca je odvisna od količine molekul, ki absorbirajo elektromagnetno valovanje, ko ta preide skozi raztopino. Odvisna je tako od koncentracije raztopine kot tudi od dolžine poti svetlobe pri prehodu skozi raztopino in neodvisna od intenzitete elektromagnetnega sevanja. Razmerje med absorbanco, koncentracijo in dolžino poti sevanja je definirano kot Beer-Lambertov zakon.

$$A = \varepsilon x b x c$$

kjer so:

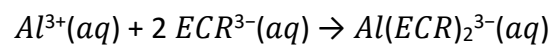
ε molarni ekstinkcijski koeficient (L/mol cm), značilen za posamezno spojino; b dolžina optične poti (cm) in c množinska koncentracija snovi (mol/L).

Vodne raztopine aluminijevih soli so brezbarvne in ne absorbirajo v vidnem območju. Zato moramo dodati reagent, ki z $Al^{3+}_{(aq)}$ tvori obarvan kompleks. Na osnovi članka *Quantitation of Aluminium Content in Waters and Soft Drinks by Spectrophotometry Using Eriochrome Cyanine R* sem se odločila za uporabo eriokrom cianin R (ECR).



Slika 4: ECR (Sigma-Aldrich, 2016)

Reakcija med aluminijevimi(3+) ioni in ECR:



6 PRAKTIČNI DEL

6.1 Vrste deodorantov, uporabljenih v raziskovalni nalogi

Vrste deodorantov, ki sem jih uporabila v eksperimentalnem delu raziskovalne naloge, sem izbrala naključno v drogeriji. Pri izbiranju izdelkov sem se nagibala k izbiri deodorantov, ki niso viskozni in gosti. Embalaža deodoranta (oz. kozmetičnih izdelkov) mora vsebovati seznam sestavin (dovoljeno je, da je ta podatek lahko naveden samo na sekundarni embalaži). Pred seznamom mora biti naveden izraz »sestavine« ali »ingredients«, pri čemer »sestavina« pomeni katero koli snov ali zmes, ki se namenoma uporablja za kozmetični izdelek med proizvodnim postopkom, ne pa tudi nečistoče v uporabljenih surovinah in pomožne tehnične snovi, ki se uporabljajo v zmesi in jih končni izdelek ne vsebuje. Seznam sestavin se navede v padajočem vrstnem redu glede na njihovo maso v času dodajanja kozmetičnemu izdelku. Sestavine v koncentracijah, nižjih od 1 %, se lahko navedejo v kakršnem koli vrstnem redu za sestavinami v koncentracijah, višjih od 1 % (Vsebina in način označevanja kozmetičnih proizvodov, 2013).



Slika 5: Deodoranti, uporabljeni v raziskavi

Tabela 1: Deodoranti, ki so bili predmet raziskave

Vrsta deodoranta	Proizvajalec	Sestavine
8x4 Ocean Fresh (0% aluminija (ACH))	Beiersdorf, Hamburg, Nemčija	Voda, propilen glicol, PPG-15 Stearyl eter, Steareth-2, Steareth-21, parfum, etilheksilglicerin, butiloktanska kislina, butilfenil metilpropional, oktenidin HCl, avokadovo olje, tri natrijev EDTA, eugenol, geraniol.
CD Dezodorant Vodne Lilije	Lornamead, Hamburg, Nemčija	Alkohol denat, voda, glicerin, parfum, poliaminopropil biguanid, citronska kislina, Nymphaea Alba cvetlični ekstrakt, alfa-izometil ionon, benzil benzoat, benzil salicilat, butilfenil metilpropional, citral, citronellol, coumarin, eugenol, geraniol, heksil cinnamal, hidroksiizoheksil 3-cikloheksan karboksaldehid, limonen, linalool.
Dove GoFresh Pomergranate& Lemon Verbena Scent (Antiperspirant)	Unilever, Wirral, Velika Britanija	Voda, aluminijev klorohidrat , glicerin, sončnično olje, Steareth-2, parfum, Steareth-20, acetat vitamina E, propan-1,2-diol, Punica Granatum ekstrakt, 2-fenoksietanol, citronska kislina, kalijev laktat, fenilmetanol, alkohol, limonen, linalool.
Fenjal	Doetsch Grether AG, Lörrach, Nemčija	Voda, alkohol denat., aluminijev klorohidrat , PEG-40 hidrogenatirano kastorno olje, propilen glicol isopropil palmitat, allantoin, parfum, benzil salicilat, coumarin, citronellol, heksil cinnamal, alfa-isometil ion.
Hidro Fugal	Beiersdorf, Hamburg, Nemčija	Voda, aluminijev klorohidrat , aluminijev klorid , parfum.

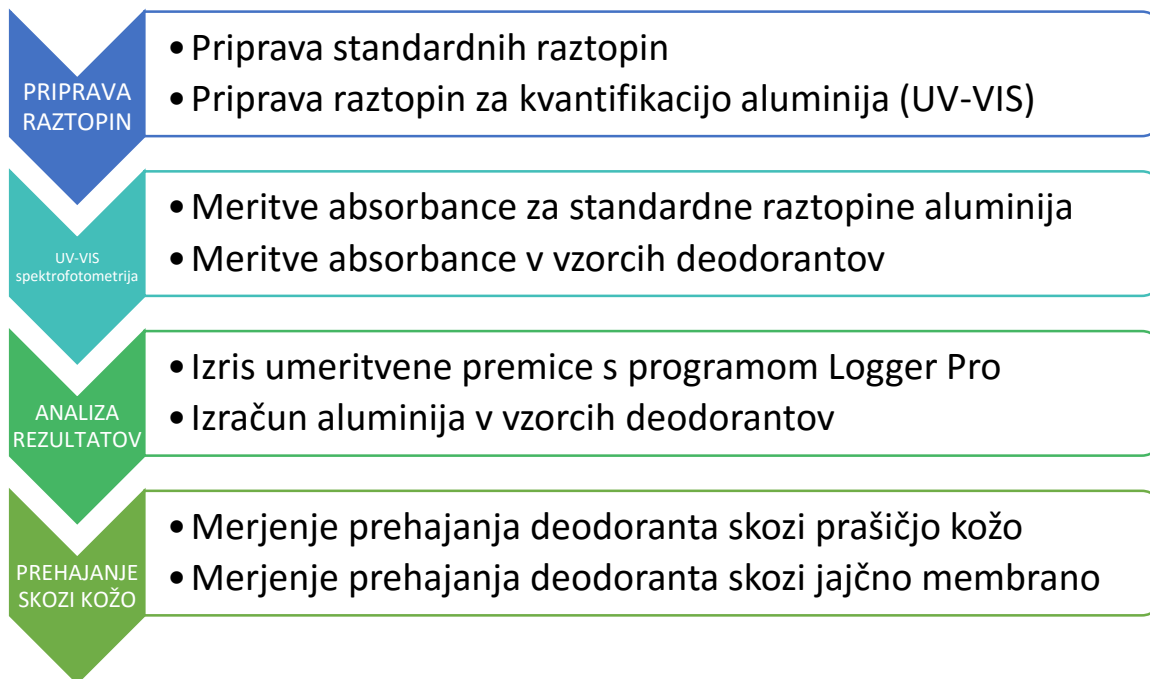
6.2 Praktično delo

Pri določanju vsebnosti aluminijevih(3+) ionov v vzorcu sem uporabila naslednje kemikalije:

- očetno kislino (CH_3COOH ; Sigma – Aldrich, p.a. $\geq 99,8\%$),
- natrijev acetat (CH_3COONa ; Merck),
- dušikovo(V) kislino (HNO_3 ; Sigma – Aldrich, p.a. $\geq 65\%$),
- deionizirano vodo,
- eriokrom cianin R (ECR) (Sigma - Aldrich) in
- aluminijev kalijev sulfat dodekahidrat ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$; Kemika).

Pri delu sem uporabila naslednjo laboratorijsko steklovino in aparature:

- 10 mL merilne bučke (razred A),
- 50 mL merilne bučke (razred A),
- 250 mL merilno bučko (razred A),
- merilne pipete (10 mL, 5 mL),
- analitsko tehtnico (Kern, 3xA250L, $\pm 0,0001$ g),
- običajni set za filtriranje,
- Veriner-jev Spektrofotometer VisPlus in pripadajoče kivete,
- epruvete,
- petrijevki,
- peč Zlatarna Celje AURO DENT (tip 1206 B),
- keramični lonček in
- merilni valj (100 mL).



Organigram 1: Predstavitev praktičnega dela naloge

6.3 Potek eksperimentalnega dela

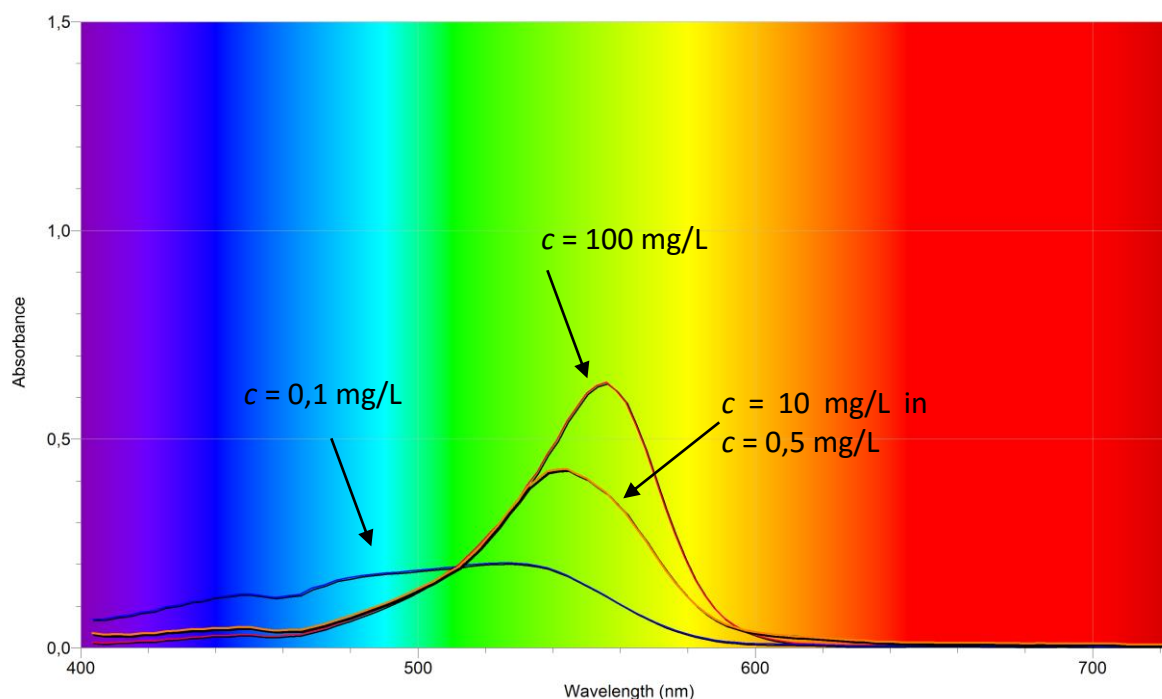
Najprej sem pripravila standardno raztopino z znano koncentracijo aluminijevih(3+) ionov za določitev umeritvene krivulje. Za pripravo standardne raztopine z masnim deležem $0,0100 \frac{g}{L}$ sem uporabila $KAl(SO_4) \times 12H_2O$. Na tehtnici sem stehtala $KAl(SO_4) \times 12H_2O$ 0,4398 g in jih z deionizirano vodo sprala v 250 mL bučko.

ECR sem pripravila po naslednjem postopku: na analitski tehtnici sem odmerila 0,0539 g ECR in ga sprala v 25,0 mL bučko z deionizirano vodo. Nato sem raztopino 10x razredčila, da sem dobila raztopino ECR s koncentracijo $0,400 \frac{mmol}{L}$.

Pufer sem pripravila po naslednjem postopku: v 0,500 L čašo sem odmerila 109 mL 1,00 M očetne kisline in 191 mL 1,00 M natrijevega acetata. Dobila sem 300 mL pufra s pH = 5,5.

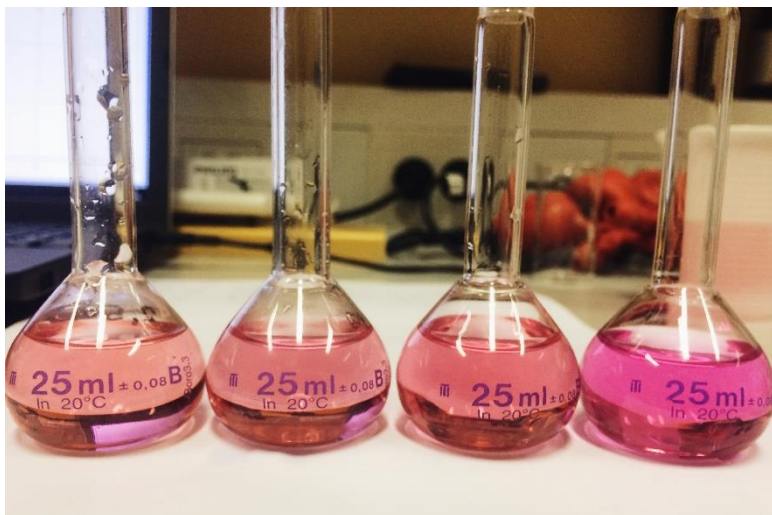
Nato sem določila ustrezno valovno dolžino, pri kateri sem nato merila absorbanco raztopin aluminijevih kompleksov z ECR. V ta namen sem izmerila absorbanco v celotnem spektru (380 – 720 nm) štirim raztopinam z znano koncentracijo $Al^{3+}_{(aq)}$. Rezultati so prikazani na naslednjem grafu.

Graf 1: UV-VIS spekter za različne koncentracije $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$



Na grafu 1 lahko vidimo, da imajo previsoke koncentracije aluminija ($c = 100 \text{ mg/L}$) absorpcijski vrh pomaknjen v desno, pa tudi absorbanca se poveča, med tem ko nizke koncentracije aluminija ($c = 0,1 \text{ mg/L}$) dajo neznačilno obliko krivulje. Značilno obliko krivulje dasta koncentraciji $c = 10 \text{ mg/L}$ in $c = 0,5 \text{ mg/L}$. Ker sem po preučitvi literature pričakovala, da se bodo moje koncentracije aluminija gibale v tem območju, sem se odločila uporabiti absorpcijski vrh te krivulje. Ta je znašal $532,4 \text{ nm}$.

V 25 mL bučkah sem pripravila vzorce standardnih raztopin $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ za umeritveno krivuljo. V vsako bučko sem pipetirala $1,5 \text{ mL}$ ECR, nato $5,0 \text{ mL}$ puфра s $\text{pH } 5,5$, nazadnje pa še vzorec standardne raztopine aluminijevih(3+) ionov. Za pripravo umeritvene krivulje sem izbrala vzorce $5,0 \text{ mL}$, $5,5 \text{ mL}$, $6,0 \text{ mL}$, $6,5 \text{ mL}$ in $7,0 \text{ mL}$ standardne raztopine aluminijevih(3+) ionov, saj Siriangkhawut, Tontrong in Chantiratikul navajajo, da je v tem območju absorbanca premosorazmerna s koncentracijo $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$. Počakala sem 10 minut, da so snovi v bučki zreagirale, nato pa sem s spektrofotometrom izmerila absorbanco.



Slika 6: Pripravljene standardne raztopine aluminievih(3+) ionov

Nato sem se lotila priprave vzorcev neviskoznih deodorantov. V 25 mL bučke sem pipetirala 1,5 mL ECR, nato 5,0 mL puфра s pH 5,5, nazadnje pa še 5,0 mL vzorca deodoranta, ki je lahko ustrezno razredčen¹ ali pa vzamemo vzorec čistega neviskoznega deodoranta. Bučko sem pretresla in pustila 10 minut. Po 10 minutah sem v kiveto vlila vzorec ter mu izmerila absorbanco.

Za meritev sem uporabila tudi dva viskozna deodoranta, ki ju nisem mogla takoj uporabiti za merjenje absorbance, ker bi motnost in viskoznosti motili merjenje, zato sem najprej stehala 1,00 g viskoznega deodoranta na tehtnici v keramični lonček in mu dodala približno 1 mL koncentrirane dušikove(V) kisline HNO₃. Keramični lonček sem za 2 uri pustila v peči pri 350°C, da so organske snovi zgorele. V keramičnem lončku so ostale le anorganske snovi v obliki pepela in saj, katerim sem zopet dodala približno 1 mL koncentrirane dušikove(V) kisline, nato pa raztopino spirala z deionizirano vodo in jo filtrirala v 25,0 mL bučko. Postopek sem nadaljevala s pipetiranjem 1,5 mL ECR, nato 5 mL puфра s pH 5,5 in nazadnje še 5 mL filtriranega vzorca. Bučko sem pretresla, počakala 10 minut in v kiveto vlila vzorec ter mu izmerila absorbanco.

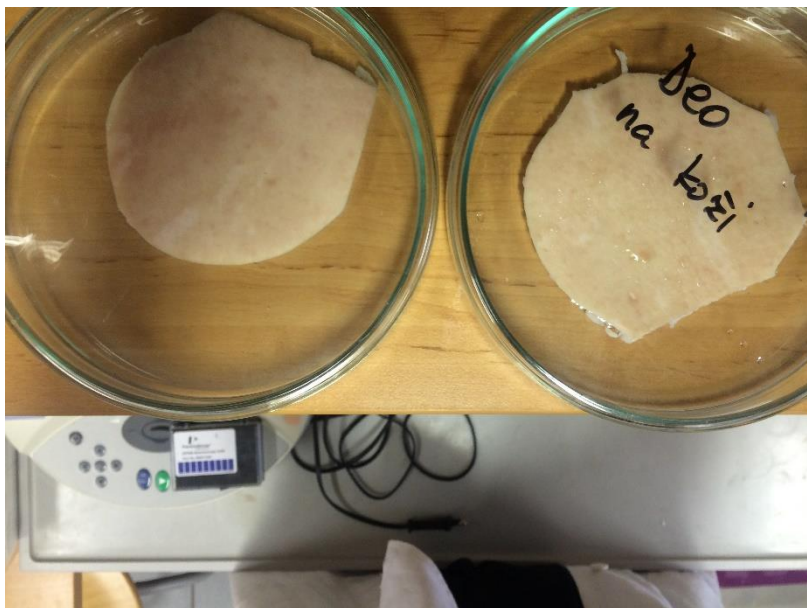
¹ Če vzorec razredčimo ali ne, se odločimo glede na pričakovano vsebnost aluminievih(3+) ionov v deodorantu. To smo ugotavljali po barvi spojine v bučki. Ker so se nekateri vzorci, ko smo jih prenesli v bučko skupaj z reagentoma ECR in puфrom takoj obarvali temno roza do vijolično, smo morali razredčiti vzorec deodoranta do te mere, da je absorbanca ustrezala našemu linearnemu območju.

6.4 Prehajanje deodoranta skozi kožo

Prehod deodoranta skozi kožo smo izvedli na dva načina, pri čemer smo kot model človeške kože uporabljali prašičjo kožo in jajčno membrano.

Prašičji koži sem s skalpelom odstranila maščobno tkivo. Predvidevala sem, da sem s tem odstranila podkožje. Ostali sta le povrhnjica in usnjica, katerih skupno debelino sem ocenila na 1 mm. Nekaj prašičje kože sem uporabila kot kontrolo, da sem se prepričala, če na koži ni bilo že kaj aluminija, ki bi vplival na naše rezultate. Drugi del prašičje kože² sem namazala z 0,5 mL deodoranta Hidro Fugal, saj sem pričakovala, da vsebuje največ aluminijevih ionov (to sem nato potrdila tudi z izračuni). Za eksperiment sem uporabila dve petrijevki, v kateri sem nalila 100 mL deionizirane vode ter v petrijevki položila prašičji koži tako, da sta na vodi plavali. Počakala sem 24 ur, saj na deodorantih navajajo, da delujejo 24 ur in predvidevala sem, da bo toliko časa potrebno, da se deodorant absorbira v kožo. Obenem sem en del prašičje kože stanjšala, jo preveznila čez ustje epruvete in tudi na tisto kožo aplicirala 0,5 mL deodoranta. Tudi tu sem počakala 24 ur, preden sem izmerila absorbanco vzorca.

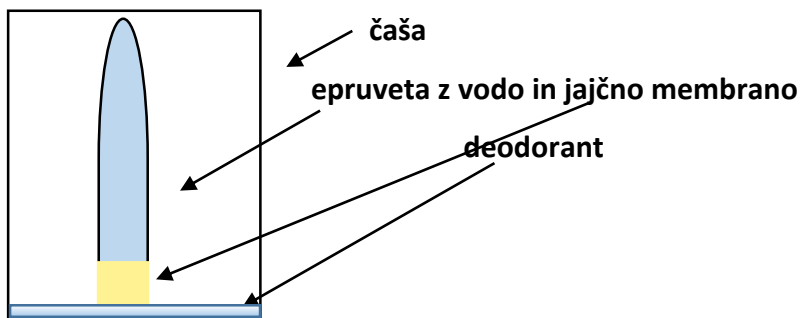
Po 24 urah sem vzela vzorce vod po 5 mL, nad katerimi so plavale oz. bile poveznjene prašičje kože. V 25 mL bučke sem pipetirala 1,5 mL ECR, nato 5,0 mL pufru s pH 5,5, nazadnje pa še 5 mL vzorca vode. Bučko sem pretresla in pustila 10 minut. Po 10 minutah sem v kiveto vlila vzorec ter mu izmerila absorbanco.



² Uporabila sem kožo istega prašiča.

Slika 7: Prašičja koža brez in z deodorantom, ki plavata na vodi

Nato sem se lotila še jajčne membrane. Previdno sem zlomila jajčno lupino in v vodi skušala ločiti jajčno membrano od lupine. Po ločitvi sem epruvete napolnila s 15,0 mL deionizirano vodo, na ustja epruвет pa z elastiko pazljivo namestila jajčne membrane. Epruvete z jajčnimi membranami sem položila v večjo čašo s 5 mL Hidro Fugala (kot je prikazano na sliki) ter jo prekrila s parafilmom.



Slika 8: Prikaz poskusa z jajčno membrano



Slika 9: Prikaz poskusa z jajčno membrano



Slika 10: Jajčne membrane, poveznjene na epruveto

Tako kot pri prašičji koži sem uporabila eno epruveto, kjer jajčne membrane nisem izpostavila deodorantu, da preverimo, če jajčna membrana ne vsebuje aluminija.

Ker mi je pri ločevanju jajčne membrane od lupine uspelo dobiti večjo površino, sem to preveznil čez večjo epruveto, da bi ugotovili, če čez večjo površino preide več vzorca deodoranta.

Čez 24 ur sem vzela vzorce vod po 5 mL iz epruvete s kapalko in pazila, da se z robom nisem dotaknila ustja, saj bi se tam lahko nahajal vzorec deodoranta. V 25 mL bučko sem pipetirala 1,5 mL ECR, 5,0 mL puфра s pH 5,5 in 5 mL vzorca vode. Ker se je raztopina obarvala temno roza do vijolično, kar pomeni, da koncentracija aluminija ne spada linearno območje, sem vzorce vod ustrezno redčila.

7 REZULTATI

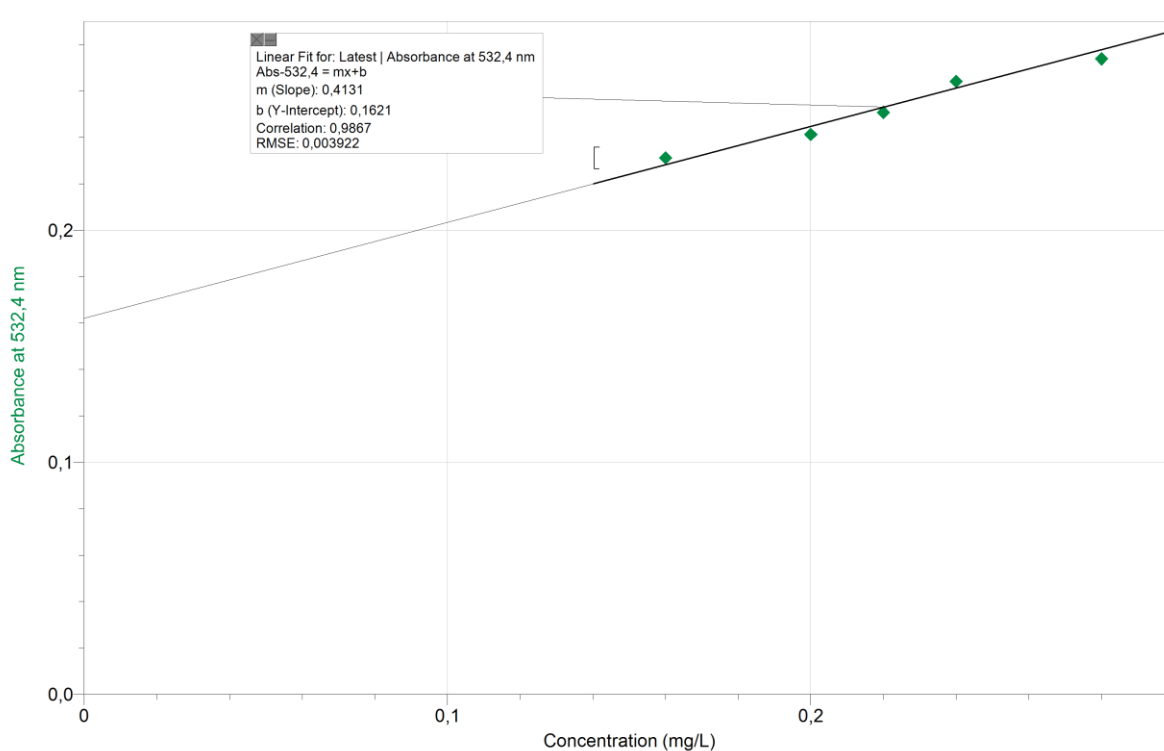
7.1 Absorbanca standardnih raztopin aluminijevih(3+) ionov in umeritvena premica

Izmerjene absorbance standardnih raztopin aluminijevih(3+) ionov sem prikazala v spodnji tabeli. S programom Logger Pro sem narisala tudi umeritveno premico.

Tabela 2: Absorbanca za standardne raztopine aluminijevih 3+ ionov

Koncentracija aluminijevih 3+ ionov [$\frac{mg}{L}$]	Absorbanca pri 532,4 nm
0,20	0,241
0,22	0,251
0,24	0,264
0,28	0,273
0,30	0,290

Graf 2: Umeritvena premica za aluminijeve(3+) ione



Absorbance, izmerjene za vzorce deodorantov:

Tabela 3: Absorbance izmerjene za vzorce deodorantov

Vrsta deodorant	Razredčitev	Absorbanca pri 532,4 nm
8x4 (brez aluminija)	1:100	0,239
CD	/	0,262
Dove GoFresh Pomergranate& Lemon Verbena Scent (Antiperspirant)	/	0,183
Fenjal	1:2000	0,253
Hidro Fugal	1:20000	0,223

Koncentracijo $Al^{3+}_{(aq)}$ v deodorantih izračunamo s pomočjo enačbe umeritvene premice - izmerjeno absorbance vstavimo v enačbo premice. Enačbo premice pridobimo s pomočjo programa Logger Pro.

Enačba premice:

$$Abs(532,4 \text{ nm}) = m \times \gamma(Al^{3+}) + b$$

m – koeficient krivulje; m = 0,4131

b – začetna vrednost; b = 0,1621

Izračun koncentracije v vzorcih:

$$\gamma(Al^{3+}) = \frac{Abs(532,4 \text{ nm}) - b}{m}$$

Tabela 4: Izračun vsebnosti aluminija v vzorcih deodorantov

Vrsta deodoranta	Razredčitev	Absorbanca pri 532,4 nm	Izračunana koncentracija aluminija v 5,0 mL vzorca [mg/L]	% napaka	Koncentracija v 5,0 mL vzorca z upoštevanjem relativne merske napake [mg/L]
8x4 (brez aluminija)	1:100	0,239	0,19	11,71%	0,19 ± 0,022
CD	/	0,262	0,24	10,71%	0,24 ± 0,026
Dove GoFresh	/	0,183	0,051	10,71%	0,051 ± 0,005
Fenjal	1:2000	0,253	0,22	13,7%	0,22 ± 0,030
Hidro Fugal	1:20000	0,223	0,15	14,7%	0,15 ± 0,022

Določitev relativne merske napake za neviskozne deodorante:

Tabela 5: Skupna merska napaka za neviskozne deodorante

	Količina	Merilna negotovost (±)	% napaka
Pipetiranje ECR	1,5 mL	0,1 mL	6,7
Pipetiranje pufra	5,0 mL	0,1 mL	2,0
Pipetiranje vzorca deodoranta	5,0 mL	0,1 mL	2,0

Skupaj : 10,7% napaka.

Vsako redčenje prinese večjo napako, zato sem za vsak razredčen vzorec posebej izračunala napako.

Določitev relativne merske napake za viskozne deodorante:

Tabela 6: Skupna merska napaka za viskozne deodorante

	Količina	Merilna negotovost (±)	% napaka
Tehtanje	1,0 g	0,0001 g	0,01
Pipetiranje ECR	1,5 mL	0,1 mL	6,7
Pipetiranje pufra	5,0 mL	0,1 mL	2,0
Pipetiranje vzorca deodoranta	5,0 mL	0,1 mL	2,0

Skupaj: 10,71% napaka.

Koncentracijo aluminijevih(3+) ionov v deodorantih sem nato preračunala na $\frac{g \text{ aluminija}}{L \text{ deodoranta}}$:

Tabela 7: Količina aluminijevih(3+) ionov v 1 L preiskovanega vzorca

Vrsta deodoranta	Koncentracija aluminijevih(3+) ionov v deodorantu [g/L]
8x4 (brez aluminija)	0,019
CD	0,24
Dove GoFresh	0,051
Fenjal	0,44
Hidro Fugal	2,94

7.2 Prehajanje deodoranta skozi prašičjo kožo

Ob pripravi vzorcev za merjenje absorbance sem takoj po dodatku reagenta ECR opazila, da že prašičja koža brez nanešenega deodoranta vsebuje aluminij v relativno visoki koncentraciji, kar lahko pripišemo napravam, s katerimi so prašiču odstranili kožo. Takšna prašičja koža torej ni bila primeren model človeške kože za naše meritve, zato eksperimenta nismo nadaljevali.

7.3 Prehajanje deodoranta skozi jajčno membrano

Tabela 8: Prikaz rezultatov za prehajanje deodoranta skozi jajčno membrano

Jajčna membrana	Absorbanca pri 532,4 nm	Koncentracija $Al^{3+}_{(aq)}$ v raztopini pod jajčno membrano [g/L]
Jajčna membrana brez deodoranta	0,174	0,029
Manjša površina jajčne membrane z nanešenim deodorantom	0,250	0,43
Večja površina jajčne membrane z nanešenim deodorantom	0,308	0,71

Vzorci, ki smo jih vzeli iz epruvt, smo morali redčiti v razmerju 1:2000, kar pomeni, da naj bi skozi membrano prešla celotna količina deodoranta. Flarend s sodelavci, 2001, navaja, da naj bi se v kožo absorbiralo le 0,012%.

8 RAZPRAVA

Poročilo Afssaps, 2011, navaja, da naj z vsakodnevno uporabo deodoranta koža na dan absorbirala 20% aluminijevega klorohidrata (od tega 5% aluminija). Glede na te raziskave se priporoča, da bi bile aluminijeve sestavine v kozmetiki omejene na 0,6% vsebnosti in se ne bi smele uporabljati na poškodovani koži, saj ta absorbira 17,5% več aluminija. Če oseba poleg deodoranta uporablja druge kozmetične izdelke, ki vsebujejo aluminij, se izpostavljenost aluminiju zelo poveča; izpostavljenost aluminiju se poveča iz 14,7 $\mu\text{g Al/kg}$ do 600 $\mu\text{g Al/kg}$. V moji raziskavi so dobljene koncentracije aluminija v deodorantih v območju med 0,051 in 2,94 g/L. Koncentracije aluminija v vzorcih deodorantov se med seboj razlikujejo v obsegu 98,3%. Najvišjo vrednost sem izmerila pri deodorantu Hidro Fugal, najnižjo pa pri 8x4. Pri deodorantu Dove GoFresh je izmerjena koncentracija vprašljiva, saj se je po sežigu organskih snovi in dodatku dušikove(V) kisline raztopina v bučki obarvala temno rumeno, medtem ko se raztopini drugih dveh deodorantov, ki sta bila prav tako žgana v peči, nista obarvali. Ob tem predvidevam, da so se v pepelu nahajale snovi, ki so ob dodatku dušikove(V) kisline tvorile oborino, ki je motile meritev absorbance.

Na deodorantu 8x4 navajajo, da naj ne bi vseboval aluminija. Z eksperimenti sem dokazala, da je 1 liter deodoranta vseboval 0,051 g aluminija. Ker na deklaraciji ni bilo navedeno sestavin, ki bi vsebovale aluminij, predvidevam, da ob izdelavi deodoranta res niso dodali nobenih sestavin z aluminijem, ampak je ta aluminij lahko v deodorant prešel s transportom ali na kakšen drug način.

Rezultati kažejo različne vrednosti v primerjavi s podatki, pridobljenimi s pomočjo titriranja in EDTA (Tharmakulanathan, 2004). To lahko pripišemo različnim znamkam deodorantov in s tem različnim vsebnostim aluminija.

Hipoteze 1, v kateri sem predvidevala, da bodo vrednosti aluminijevih(3+) ionov v vzorcih različne glede na znamko, vendar bodo vse vrednosti pripadale ne prevelikemu intervalu, nisem potrdila, saj so moji rezultati variirali v območju med 0,019 in 2,94 g Al^{3+}/L . Le en rezultat se je ujema z rezultatom Tharmakulanathanove, kar pa lahko pripišemo različnim znamkam, uporabljenih v raziskavi.

Hipoteze 2, ki predvideva, da deodorant 8x4 ne vsebuje aluminija, prav tako nisem potrdila, saj je spektrometer v deodorantu, ki naj bi bil brez aluminija, zaznal majhno, vendar v

linearnem območju koncentracijo aluminijevih(3+) ionov. Kljub temu je koncentracija okoli stokrat nižja kot v preostalih deodorantih.

Hipoteze 3, v kateri sem predvidevala, da bo skozi prašičjo kožo oz. jajčno membrano prešlo le 0,012% aluminijevih(3+) ionov, nisem potrdila, saj je skozi jajčno membrano več kot 0,012% aluminijevih(3+) ionov, eksperiment s prašičjo kožo pa smo ovrgli, saj je že sama koža vsebovala aluminijeve ione.

9 ZAKLJUČEK

Predvidevamo, da povprečna oseba deodorant uporablja dvakrat na dan in ga z dvema pritiskoma na pršilo nanese na eno pazduho. Deodorant z volumnom 50 mL bo porabljen približno v mesecu in pol; to pomeni 8 deodorantov na leto in okoli dve leti in pol, da bomo porabili 1 liter koncentriranega deodoranta. To pomeni, da v dveh letih in pol koža absorbira 0,44 gramov aluminijevih(3+) ionov, če uporabljamo deodorant Fenjal, in 2,94 g aluminijevih(3+) ionov, če uporabljamo deodorant Hidro Fugal, pri tem pa še upoštevajamo, da se skozi kožo absorbira približno 0,012% aluminijevih ionov, kar da še manjšo vrednost. LD₅₀ za aluminijeve spojine znaša med 200 – 1000 mg/kg človeške mase, kar za človeka s 50 kg pomeni, da bi moral v telo naenkrat prejeti 10 – 50 g aluminija in njegovih spojin.

Z raziskavo sem preverjala, kolikšna je vsebnost aluminijevih spojin v izbranih deodorantih. Rezultati laboratorijskih analiz so pokazali, da se vsebnost aluminija nahaja med 0,019 in 2,94 g Al/L. Za analizo bi lahko izbrali tudi drugačne metode, kot je titriranje vzorca z EDTA, vendar s to metodo ne moremo določiti zelo nizkih koncentracij Al³⁺_(aq), zato sem se lotila spektrofotometrije. V nadaljnih raziskavah bi lahko preučevali, ali večja vsebnost aluminija pomeni boljše zakritje neprijetnih telesnih vonjav.

Z izvedeno raziskavo in celovito obravnavo tematike želim vplivati tudi na družbeno in osebno odgovornost ljudi, da bi po deodorantih in antiperspirantih z visokimi vsebnostmi aluminija čim manj posegali. Osebna odgovornost vsakega posameznika je, da skrbi za svoje zdravje. Tako ravnanje pa je tudi družbeno odgovorno, saj se s tem zmanjšujejo stroški zdravljenja bolezni, ki naj bi jih povzročal aluminij.

9.1 Družbena odgovornost

Osebna odgovornost vsakega posameznika je, kot sem že omenila, skrb za lastno zdravje in čisto okolje.

Naš življenjski tempo je vedno hitrejši, od vsepovsod nas bombardirajo z različnimi marketinškimi triki, da bi od nas poskušali izvabiti kak cent ali dva. Oglašujejo se vse vrste izdelkov in reklamni letaki so vsakodnevno prinešeni v naš dom. V teh letakih oglašujejo tudi izdelke, ki lahko vsebujejo nevarne kemikalije, kar pa na oglaševanih izdelkih ni navedeno. Raziskovalci so odkrili, da je ena na osem sestavin od 82.000 sestavin, ki se uporabljajo v kozmetiki, hudo nevarna kemikalija. Takšnih kemikalij je kar 10.500, mednje pa sodijo karcinogeni, pesticidi, detergenti, hormonski motilci, razmaščevalci ipd.

Vprašati se je treba tudi, kdo vse bi bil prizadet (finančno), če bi kot nesporno znanstveno dejstvo dokončno razglasili, da je aluminij rakotvoren. Najdemo ga namreč v na stotinah izdelkov, je sestavni del pločevink, kozmetičnih izdelkov vseh vrst, najdemo ga v hrani in pijači, v zdravilih (na primer antacidih, ki učinkujejo na želodčno kislino), pa tudi v aluminijevi foliji, ki jo uporabljamo za zavijanje hrane. Interes, da aluminij ostane označen kot neškodljiv, je vsekakor velikanski.

10 BIBLIOGRAFIJA

1. Bratun, M. (2003). Svetovni trg aluminija kot strateške kovine bodočnosti. Diplomsko delo. Ekonomska fakulteta. Univerza v Ljubljani.
2. Čerpnjak, K. (2010). Vrednotenje koloidnih sistemov z lecitinom za dermalno aplikacijo askorbilpalmitata. Diplomsko delo. Fakulteta za farmacijo, Univerza v Ljubljani.
3. Drogenik, M. (2010). Splošna in anorganska kemija. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru, UNI ZALOŽBA, d. o. o.
4. Gray, T. (2012). Elementi: Slikovni pregled vseh znanih atomov v vesolju. Ljubljana, Tehniška založba Slovenije, d. d.
5. Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1998). Chemistry of the Elements: Second Edition. Great Britain, Reed Educational and Professional Publishing Ltd.
6. Haavisto, A., et al. (1992). Čudežni svet elementov. Narodna in univerzitetna knjižnica, Ljubljana, DZS.
7. Hatch, J. E. (1984). Aluminium. Ohio, American Society for Metals.
8. Lopez-González, A., et al. (2008). Validated flow-injection method for rapid aluminium determination in anti-perspirants. Madrid, Facultad de Farmacia.
9. Parsons, P., Dixon, G. (2013). Periodni sistem: Terenski vodnik po elementih. Ljubljana, Modrijan založba, d. o. o.
10. Scientific Committee on Consumer Safety/SCCS. (2014). OPINION ON the safety of aluminium in cosmetic products. European Union.
11. Shriver, D.F., Atkins, P.W., et al. (2006). Inorganic Chemistry: Fourth Edition. United States of America, Oxford University Press.
12. Siringkhawut, W. et al. (2013). Quantitation of Aluminium Content in Waters and Soft Drinks by Spectrophotometry Using Eriochrome Cyanine R. Thailand, Payap University, Department of Chemistry.
13. Spencer, J. (2006). Chemistry: structure and dynamics. United States of America, Courier.
14. Vodopivec, F. (2002). Kovine in zlitine. Ljubljana, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije.

10.1 Spletni viri

1. Access DL. (1975). Adsorption of Alkaline Earth, Transition, and Heavy Metal Cations by Hydrated Oxide Gels of Iron and Aluminum [Online]. Dostopno na URL naslovu: <https://dl.sciencesocieties.org/publications/sssaj/abstracts/40/5/SS0400050796> [Citirano: 25. 01. 2016, 18:49]
2. Elementymology & Elements Multidict. Aluminium [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://elements.vanderkrogt.net/element.php?sym=al> [Citirano: 27. 01. 2016, 21:59]
3. Encyclopedia Britannica. (2016). Aluminium [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://www.britannica.com/science/aluminum#ref271173> [Citirano: 01. 02. 2016, 22:32]
4. Impol. (2013). Aluminijeve zlitine [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://www.impol.si/aluminij/aluminijeve-zlitine> [Citirano: 28. 01. 2016, 21:55]
5. Krapež, M. (2015). Ali tudi vaši deodoranti povzročajo raka? [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://svet24.si/clanek/revije/zarja/552e321f8e7e7/ali-deodoranti-povzrocajo-raka> [Citirano: 03. 02. 2016, 17:28]
6. National Cancer Institute. (2008). Antiperspirants/Deodorants and Breast Cancer [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://www.cancer.gov/about-cancer/causes-prevention/risk/myths/antiperspirants-fact-sheet> [Citirano: 24. 01. 2016, 20:53]
7. Periodic table of elements: LANL. (2016). Aluminium [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://periodic.lanl.gov/13.shtml> [Citirano: 29. 01. 2016, 13:48]
8. Prof. Shakhshiri. (2008). Chemical of the Week: Aluminum [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/PDF/Aluminum.pdf> [Citirano: 28. 01. 2016, 16:45]
9. PMC. (2009). HUMAN HEALTH RISK ASSESSMENT FOR ALUMINIUM, ALUMINIUM OXIDE, AND ALUMINIUM HYDROXIDE [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2782734/> [Citirano: 04. 02. 2016, 19:38]
10. PubMed.gov. (2011). Aluminum and Alzheimer's disease: after a century of controversy, is there a plausible link? [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21157018> [Citirano: 03. 02. 2016, 13:22]

11. PubMed.gov. (2001). A preliminary study of the dermal absorption of aluminium from antiperspirants using aluminium-26. [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11267710> [Citirano: 03. 02. 2016, 13:59]
12. PubMed.gov. (1989). Geographical relation between Alzheimer's disease and aluminum in drinking water. [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/2562879> [Citirano: 03. 02. 2016, 14:34]
13. PubMed.gov. (1998). Does antiperspirant use increase the risk of aluminium-related disease, including Alzheimer's disease? [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9575492> [Citirano: 03. 02. 2016, 14:46]
14. Republika Slovenija, Ministrstvo za zdravje. (2009). VSEBINA IN NAČIN OZNAČEVANJA KOZMETIČNIH PROIZVODOV [Online]. Dostopno na URL naslovu: http://www.uk.gov.si/si/delovna_podrocja/kozmeticni_proizvodi/vsebina_in_nacin_oznacevanja_kozmeticnih_proizvodov/ [Citirano: 29. 01. 2016, 19:01]
15. ResearchGate. (1994). Alzheimer's-disease-like changes in tau protein processing: Association with aluminium accumulation in brains of renal dialysis patients [Online]. Dostopno na URL naslovu: https://www.researchgate.net/publication/15290323_Alzheimer%27s-disease-like_changes_in_tau_protein_processing_Association_with_aluminium_accumulation_in_brains_of_renal_dialysis_patients [Citirano: 03. 02. 2016, 20:21]
16. Stephen, E., et al. ANALYSIS OF ALUMINUM(III) IN WATER [Online]. Dostopno na URL naslovu: <https://www.emich.edu/chemistry/genchemlab/documents/3-aluminum.pdf> [Citirano: 04. 02. 2016, 21:23]
17. Tharmakulanathan, A. (2004). Determination of the Aluminium Content in Different Brands of Deodorants using the EDTA Back -Titration Method [Online]. Dostopno na URL naslovu: http://school.chem.umu.se/pics/spec_aluminium_in_deodorants.pdf [Citirano: 29. 01. 2016, 16:22]
18. Uradni list Republike Slovenije. (2013). U R E D B A o izvajanju Uredbe (ES) o kozmetičnih izdelkih [Online]. Dostopno na URL naslovu: <https://www.uradni-list.si/1/content?id=114088> [Citirano: 28. 01. 2016, 18:18]

19. WHO. Aluminium in drinking-water [Online]. Dostopno na URL naslovu: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/wsh0304_53/en/index6.html [Citirano: 28. 01. 2016, 21:42]
20. Wikipedija. (2015). Hall-Héroutov proces [Online]. Dostopno na URL naslovu: https://sl.wikipedia.org/wiki/Hall-H%C3%A9routov_procesl [Citirano: 28. 01. 2015, 19:35]
21. Wikipedia. (2015). Aluminium chlorohydrate [Online]. Dostopno na URL naslovu: https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_chlorohydrate [Citirano: 31. 01. 2016, 14:22].
22. Wikipedia. (2015). Aluminium chloride [Online]. Dostopno na URL naslovu: https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_chloride [Citirano: 03. 02. 2015, 09:13].
23. Wikipedia. (2016). Deodorant [Online]. Dostopno na URL naslovu: <https://en.wikipedia.org/wiki/Deodorant> [Citirano: 27. 01. 2016, 22:05]

10.2 Viri slik

1. Slika 1: Hall-Héroutova elektrolitska celica [Online]. Dostopno na URL naslovu: https://sl.wikipedia.org/wiki/Hall-H%C3%A9routov_procesl [Citirano: 28. 01. 2015, 19:35]
2. Slika 2: Sestava kože [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://www.biolekarna.si/files/content/image/KOZMETIKA/IZPADANJE-LAS/Topkrin%20Amino-s-tem%20500%20/3-Biolekarna-Topkrin-Amino-Stem-500-losjon-z%20-mati%C4%8Dnimi-celicami-zgradba-ko%C5%BEE.jpg> [Citirano: 04. 02. 2016, 15:36]
3. Slika 3: a) Zmanjšanje intenzitete žarka sevanja zaradi absorpcije v raztopini s koncentracijo c, b) Absorpcijski spekter raztopine, ki je absorbirala del vpadnega žarka sevanja. Lobnik, A. (2013). Praktikum analize kemije.
4. Slika 4: ECR [Online]. Dostopno na URL naslovu: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/32752?lang=en®ion=SI> [Citirano: 04. 02. 2016, 17: 52]