



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ & ΠΡΟΝΟΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΙΣΘΗΤΙΚΗΣ & ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΤΙΤΛΟΣ

“ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ, ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ”

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΦΟΙΤΗΤΗ: ΓΛΥΚΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

ΑΜ: 18678031

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ

ΤΙΤΛΟΣ: ΛΕΚΤΟΡΑΣ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΑΘΗΝΑ, 2022



UNIVERSITY OF WEST ATTICA
FACULTY OF HEALTH AND CARE SCIENCES
DEPARTMENT OF BIOMEDICAL SCIENCES
DIVISION AESTHETICS & COSMETOLOGY

TITLE

“COLORS, HEAVY METALS IN COSMETICS AND REGULATION”

DISSERTATION

NAME: GLYKA PARASKEVI
CANDIDATE NUMBER: 18678031

SUPERVISOR: PAPADOPOULOS APOSTOLOS
TITLE: COSMETOLOGY LECTURER

ATHENS, 2022

Τίτλος εργασίας
«ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ, ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ»

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

Η πτυχιακή/διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

A/α	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1	ΒΑΡΒΑΡΕΣΟΥ ΑΘΑΝΑΣΙΑ	ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΦΑΡΜΑΚΟΠΟΙΟΣ	
2	ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ ΣΠΥΡΙΔΩΝ	ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΧΗΜΙΚΟΣ	
3	ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ	ΛΕΚΤΟΡΑΣ ΧΗΜΙΚΟΣ	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Γλύκα Παρασκευή του Αντωνίου, με αριθμό μητρώου 18678031 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, της Σχολής Επιστημών Υγείας & Πρόνοιας, του Τμήματος Βιοϊτρικών Επιστημών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».



ΓΛΥΚΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επόπτη καθηγητή μου, κύριο Παπαδόπουλο Απόστολο που με καθοδήγησε , συμβούλεψε εξαιρετικά και μου έλυσε κάθε απορία και προβληματισμό που δημιουργήθηκε κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας. Επίσης, ένα θερμό ευχαριστώ οφείλω στους κοντινούς μου ανθρώπους που στάθηκαν δίπλα μου σε κάθε στάδιο αυτής της προσπάθειας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για τα καλλυντικά προϊόντα έχει δημιουργήσει την ανάγκη για αυστηρότερο έλεγχο της σύστασης τους. Οι χρωστικές ύλες που προστίθενται σε αυτά αποσκοπούν στο χρωματισμό του δέρματος ή του ίδιου του προϊόντος ώστε να το καταστήσουν πιο ελκυστικό στα μάτια του καταναλωτή.

Παλαιότερα ο χρωματισμός προέκυπτε από φυσικής προέλευσης πρώτες ύλες, ενώ στις σημερινές καλλυντικοτεχνικές μορφές, η πλειοψηφία των χρωστικών είναι συνθετικές, γιατί με αυτό τον τρόπο, καθίσταται ευκολότερος ο έλεγχος της ποιότητας τους. Η δυνατότητα για έλεγχο της σύστασης των χρωστικών επιτρέπει να διασφαλίζεται η δημόσια υγεία, περιορίζοντας την περιεκτικότητα των καλλυντικών σε τοξικά συστατικά, που δυνητικά θα μπορούσαν να είναι επιβλαβή για τον ανθρώπινο οργανισμό. Τοξικότητα μπορούν να παρουσιάζουν ουσίες που χρησιμοποιούνται ως χρωστικές στα καλλυντικά προϊόντα αλλά και προσμίξεις αυτών όπως βαρέα μέταλλα. Για τον περιορισμό και τελικά την εξάλειψη της τοξικότητας στα καλλυντικά, θεσπίστηκε ο κανονισμός 1223/2009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συνεδρίου της 30ής Νοεμβρίου 2009 και η οδηγία 95/45/EK της Επιτροπής της 26ης Ιουλίου 1995 περί θεσπίσεως ειδικών κριτηρίων καθαρότητας για τις χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα βάσει των οποίων καθορίζονται τα επιτρεπτά όρια για κάθε χρωστική στο τελικό προϊόν άλλα και την επιτρεπτή συγκέντρωση σε βαρέα μέταλλα που μπορεί να περιέχει κάθε πρώτη ύλη ώστε η τοξική τους δράση να είναι αμελητέα.

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται τις χρωστικές ύλες που χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν όπως και άλλες που βρίσκουν θέση στα σύγχρονα καλλυντικά προϊόντα, την τοξικότητα τους αλλά και των συνηθέστερων προσμίξεων τους, τα βαρέα μέταλλα. Τέλος, γίνεται αναφορά στην ισχύουσα νομοθεσία περί χρωστικών στα καλλυντικά και δίνονται μερικά παραδείγματα ορίων συγκέντρωσης για χρωστικές και βαρέα μέταλλα που εντοπίζονται στο τελικό προϊόν.

ABSTRACT

The continuous increase in the demand of cosmetic products has created the need for a stricter regulation of their composition. The purpose of adding colourants in cosmetic products is to either give color to the skin or the product, as to render it more attractive to the customer. In earlier times, colours were acquired from nature, while today most of the colorants are of synthetic origin. That way it is easier to regulate the product quality. The fact that we are now able to control the composition of the used colorants makes sure that public health is ensured, as the quantity of toxic materials, that could be harmful for human health is limited. Many substances that are used as colorants and their impurities, for example heavy metals, have toxic effects. For the purpose of limiting and ultimately eliminating the toxicity in cosmetic products, there has been a legislation instituted, more specifically the regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30th November 2009 on cosmetic products and the Commission Directive 95/45/EC of 26th July 1995 laying down specific purity criteria concerning colours for use in foodstuffs, with which the purity and the limitations for every cosmetic colorant is included. Also referenced are the limitations of heavy metal impurities as to render cosmetics safe for use.

The current paper deals with the colorants that were used in earlier times and also the ones that are used in contemporary cosmetic products, their toxicity and their predominant impurities that can be detected. Finally, the existing regulation about colorants in cosmetics is discussed, and a few examples are being given of the valid limitations of the concentration of colorants and heavy metals concerning the finished cosmetic product.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>	
<u>ΕΝΟΤΗΤΑ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>	10
<u>ΕΝΟΤΗΤΑ 2</u>	
<u>2.1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ</u>	12
<u>2.1.1 ΑΦΡΙΚΗ</u>	12
<u>2.1.2 ΑΡΧΑΙΑ ΑΙΓΥΠΤΟΣ</u>	12
<u>2.1.3 ΑΡΧΑΙΑ ΕΛΛΑΔΑ</u>	13
<u>2.1.4 ΑΡΧΑΙΑ ΡΩΜΗ</u>	13
<u>2.1.5 ΜΕΓΑΛΗ ΒΡΕΤΑΝΙΑ</u>	14
<u>2.1.6 ΚΙΝΑ</u>	14
<u>2.1.7 ΙΑΠΩΝΙΑ</u>	14
<u>2.1.8 ΙΡΑΝ</u>	15
<u>2.1.9 ΓΗΓΕΝΕΙΣ ΦΥΛΕΣ ΤΗΣ ΑΜΕΡΙΚΗΣ, ΙΝΔΙΑΝΟΙ, ΙΘΑΓΕΝΕΙΣ</u>	15
<u>2.2 ΧΡΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ</u>	16
<u>2.3 ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΟΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ</u>	17
<u>ΕΝΟΤΗΤΑ 3</u>	
<u>3.1 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ ΕΙΔΗ ΤΟΥΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ</u>	19
<u>3.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ</u>	
<u>3.2.1 ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΠΟΥ ΕΞΑΙΡΟΥΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ</u>	19
<u>3.2.2 ΒΑΦΟΥΣΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ</u>	20
<u>3.2.4 ΛΑΚΕΣ</u>	22
<u>3.2.5 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ</u>	23
<u>3.3 ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ</u>	23
<u>3.3.1 Β-ΚΑΡΟΤΕΝΙΟ</u>	24
<u>3.3.2 ΛΥΚΟΠΕΝΙΟ</u>	25
<u>3.3.3 ΑΝΝΑΤΟ</u>	26
<u>3.3.4 ΧΛΩΡΟΦΥΛΛΗ</u>	27
<u>3.3.5 ΧΕΝΝΑ</u>	28
<u>3.3.6 ΙΝΤΙΓΚΟ</u>	28
<u>3.3.7 ΚΡΟΚΕΤΙΝΗ</u>	29
<u>3.3.9 ΚΟΧΕΝΙΛΗ</u>	31
<u>3.3.10 ΚΑΡΑΜΕΛΟΧΡΩΜΑ</u>	31
<u>3.3.11 ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ</u>	32
<u>3.3.12 ΠΑΝΤΖΑΡΙ</u>	32
<u>3.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΥΛΩΝ</u>	34
<u>3.4.1 ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ</u>	34
<u>3.4.2 ΝΙΤΡΟΧΡΩΜΑΤΑ</u>	36

<u>3.4.3 ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΑΝΙΟ</u>	36
<u>3.4.4 ΞΑΝΘΕΝΙΑ</u>	36
<u>3.4.5 ΚΙΝΟΛΙΝΗ</u>	37
<u>3.4.6 ΧΡΩΜΑΤΑ ΑΝΘΡΑΚΙΝΟΝΗΣ</u>	38
<u>3.4.7 ΧΡΩΜΑΤΑ ΙΝΔΙΚΟΥ</u>	38
<u>ΕΝΟΤΗΤΑ 4</u>	
<u>4.1 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ ΚΑΙ Η ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ</u>	39
<u>4.2 ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ</u>	
<u>4.2.1 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO₂)</u>	41
<u>4.2.2 ΟΞΕΙΔΙΟ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (ZnO)</u>	42
<u>4.2.3. ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)</u>	42
<u>4.2.4. ΧΡΩΜΙΟ (Cr)</u>	43
<u>4.2.5. ΝΙΚΕΛΙΟ (Ni)</u>	44
<u>4.2.6. ΑΡΣΕΝΙΚΟ (As)</u>	44
<u>4.2.7. ΚΟΒΑΛΤΙΟ (Co)</u>	45
<u>4.2.8. ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ (Sb)</u>	45
<u>4.2.9. ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ (Hg)</u>	45
<u>4.3. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ</u>	
<u>4.3.1. ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ</u>	46
<u>4.3.2. ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ</u>	
<u>4.3.2.1. ΑΖΟΧΡΩΜΑΤΑ</u>	47
<u>4.3.2.2. ΧΡΩΜΑΤΑ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΑΝΙΟΥ</u>	47
<u>4.3.2.3. ΞΑΝΘΕΝΙΑ</u>	47
<u>4.4. ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΙ ΒΙΟΣΥΣΩΡΕΥΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΔΕΡΜΑ</u>	47
<u>ΕΝΟΤΗΤΑ 5</u>	
<u>5.1. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ ΚΑΙ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ</u>	49
<u>5.1. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ (II) , (III), (IV)</u>	50
<u>5.2. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΒΑΦΕΣ ΜΑΛΛΙΩΝ</u>	52
<u>5.3. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ</u>	55
<u>5.4. ΕΠΙΣΗΜΑΝΣΗ ΚΑΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ</u>	56
<u>ΕΝΟΤΗΤΑ 6: ΣΥΖΗΤΗΣΗ</u>	58
<u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	60
<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	61

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 1 Κορινθιακή λεκανίδα με πώμα και δισκία λευκής χρωστικής (ψιμύθιο) στο εσωτερικό. Αρ. ευρ.: 10539. Φωτογραφία: Σ. Μαυρομμάτης

Πηγή: <https://www.lifo.gr/culture/arxaiologia/ta-synerga-toy-ithopoioy-apo-ton-kerameiko>

ΣΧΗΜΑ 2 Προγενεστερα καλλυντικά από την Ιαπωνία

Πηγή: <https://www.nippon.com/en/views/b02602/>

ΣΧΗΜΑ 3 Young woman's face is painted in preparation for a ceremony - Photography by Michael O'Hanlon in Papua New Guinea in 1979.

Πηγή: [Indigenous-Tribes-Body-Paint — Trina Merry](#)

ΣΧΗΜΑ 4 Διαφορα καλλυντικά που περιέχουν χρωστικές

Πηγή: <https://www.britannica.com/story/why-did-we-start-wearing-makeup>

ΣΧΗΜΑ 5 Χημική δομή D&C Green No. 5

Πηγή: https://www.chemsrc.com/en/cas/4403-90-1_437420.html

ΣΧΗΜΑ 6 Χημική δομή FD&C Yellow No. 6

Πηγή: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FD%26C_Yellow_6.svg

ΣΧΗΜΑ 7 β-καροτένιο από καρότο

<https://www.tsfoodtech.com/showroom/100-Natural-Beta-Carotene-Carrot-Extract-From-Fresh-Carrot-Beta-Carotene-10-with-ISO9001-Certified.html>

ΣΧΗΜΑ 8 Χημική δομή β-καροτενίου

<https://www.abcam.com/beta-carotene-antioxidant-ab142849.html>

ΣΧΗΜΑ 9 Χρωματογραφία στήλης και απομόνωση β-καροτενίου (κίτρινη ζώνη)

https://www.reddit.com/r/chemistry/comments/dcc6vv/first_column_chromatography_extraction_of_beta/

ΣΧΗΜΑ 10 Χρωστική από το φυτό Marigold σε σκόνη

https://www.alibaba.com/product-detail/Standard-Natural-5-10-20-50_1600126561129.html

ΣΧΗΜΑ 11 Χημική δομή λουτεΐνης

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X16302195>

ΣΧΗΜΑ 12 Χρωστική από ντομάτα σε σκόνη

<https://vjbiotech.en.made-in-china.com/product/GFinJwVKYfca/China-Factory-Supply-CAS-502-65-8-Lycopene-5-95-Pure-Lycopene-Antioxidant-Tomato-Extract-Powder-Lycopene.html>

ΣΧΗΜΑ 13 Χημική δομή λυκοπενίου

<https://www.drugfuture.com/chemdata/lycopene.html>

ΣΧΗΜΑ 14 Το φυτό αννάτο

<https://www.healthline.com/nutrition/annatto>

ΣΧΗΜΑ 15 Σκόνη χρωστικής από το φυτό αννάτο

<https://www.puronature.com/products/annatto-extract-bixin-norbixin/>

ΣΧΗΜΑ 16 Χημική δομή βιξίνης

ΣΧΗΜΑ 17 Χημική δομή νοβιξίνης

<https://learn.ddwcolor.com/whats-the-difference-between-bixin-and-norbixin/>

ΣΧΗΜΑ 18 Σκόνη χρωστικής από τσουκνίδα

https://stock.adobe.com/gr_en/search?k=chlorophyll%20powder

ΣΧΗΜΑ 19 Φύλλα τσουκνίδας

<https://www.amazon.com/Stinging-Nettle-Plant-50-Seeds/dp/B000SQRJW8>

- ΣΧΗΜΑ 20 Βασική δομή χλωροφύλλης
ΣΧΗΜΑ 21 Χημική δομή σύμπλοκης ένωσης χλωροφύλλης με χαλκό
<https://www.bioscience.co.uk/product~927130>
- ΣΧΗΜΑ 22 Σκόνη χρωστικής από το φυτό χέννα
<https://www.indiamart.com/dk-industries/henna-hair-color.html>
- ΣΧΗΜΑ 23 Χημική δομή 2-υδροξυ-1,4-ναφθοκινόνης
<https://en.wikipedia.org/wiki/Henna>
- ΣΧΗΜΑ 24 Σκόνη χρωστικής από το φυτό *Indigofera tinctoria*
<https://botanicalcolors.com/shop/natural-dyes/natural-dye-extracts/organic-indigo/>
- ΣΧΗΜΑ 25 Χημική δομή ινδιγοτίνης
<https://www.jardineriaon.com/en/indigofera-tinctoria.html>
- ΣΧΗΜΑ 26 Το φυτό το φυτό *Indigofera*
https://www.researchgate.net/figure/Chemical-Structure-of-Indigo-dye_fig2_257163582
- ΣΧΗΜΑ 27 Χημική δομή κροκετίνης
<https://www.drugfuture.com/chemdata/crocetin.html>
- ΣΧΗΜΑ 28 Στήμονες και σκόνη από το φυτό κρόκος
https://www.researchgate.net/figure/Saffron-yellow-and-red-dyes-Saffron-is-the-dried-stigma-of-flowers-of-Crocus-sativus-L_fig4_320106734
- ΣΧΗΜΑ 29 Σκόνη κουρκουμά
<https://en.wikipedia.org/wiki/Curcumin>
- ΣΧΗΜΑ 30 Χημική δομή κουρκουμίνης
https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-curcumin_fig1_260810696
- ΣΧΗΜΑ 31 Εκχυλιστική συσκευή Soxhlet
<https://www.chromatographyonline.com/view/looking-past-understand-future-soxhlet-extraction>
- ΣΧΗΜΑ 32 Το έντομο *Dactylopius coccus*
<https://en.wiktionary.org/wiki/cochineal>
- ΣΧΗΜΑ 33 Σκόνη χρωστικής από το έντομο *Dactylopius coccus*
- ΣΧΗΜΑ 34 Χημική δομή χρωστικής καρμίνης
<https://botanicalcolors.com/shop/natural-dyes/natural-dye-extracts/cochineal-extract>
- ΣΧΗΜΑ 35 Καραμέλα
https://www.alibaba.com/product-detail/98-min-Caramel-Color_62211005015.html
- ΣΧΗΜΑ 36 Χημική δομή καραμελοχρώματος
<https://www.guidechem.com/encyclopedia/caramel-dic279165.html>
- ΣΧΗΜΑ 37 Σκόνη από τσόφλι φυστικιού, λουτεολίνη
<https://m.made-in-china.com/product/Peanut-Shell-Extract-Luteolin-98-Luteolin-Powder-1911187705.html>
- ΣΧΗΜΑ 38 Χημική δομή λουτεολίνης
<https://en.wikipedia.org/wiki/Luteolin>
- ΣΧΗΜΑ 39 Σκόνη από χαμομήλι, απιτζενίνη
<https://thai.alibaba.com/product-detail/Instant-Beverage-Supplement-Natural-Chamomile>
- ΣΧΗΜΑ 40 Χημική δομή απιτζενίνης
<https://en.wikipedia.org/wiki/Apigenin-Extract-60832638464.htm>
- ΣΧΗΜΑ 41 Σκόνη χρωστικής από πατζάρι
<https://www.indiamart.com/proddetail/red-beet-root-extract-2222377488.html>

ΣΧΗΜΑ 42 Χημική δομή βετανίνης

<https://en.wikipedia.org/wiki/Betainin>

ΣΧΗΜΑ 43 Σκόνη γουανίνης

<https://m.made-in-china.com/product/Factory-Price-Guanine-Guanine-CAS-73-40-5-1950279935.html>

ΣΧΗΜΑ 44 Χημική δομή γουανίνης

<https://www.fishersci.fi/shop/products/guanine-powder-mp-biomedicals/11456111>

ΣΧΗΜΑ 45 Στάδιο διαζώτωσης

<https://www.chemistryscl.com/reactions/aniline+nitrous-acid-reaction/index.php>

ΣΧΗΜΑ 46 Στάδιο Σύζευξης

<https://www.toppr.com/ask/question/which-statements-are-correct-3/>

ΣΧΗΜΑ 47 Σκόνη FD&C Yellow 5 (ταρτραζίνη)

<https://www.pigmentsanddyes.co.uk/product/250-grams-tartrazine-e102-food-yellow-4-19140-water-soluble-dye-colouring-powder/>

ΣΧΗΜΑ 48 Χημική δομή ταρτραζίνης

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tartrazine.svg>

ΣΧΗΜΑ 49 Brillantschwarz, δι-αζω χρωστική

https://de.wikipedia.org/wiki/Brillantschwarz_BN

ΣΧΗΜΑ 50 Σκόνη Ext. D&C Yellow No7

<https://www.indiamart.com/proddetail/d-and-c-yellow-7-17569015755.html>

ΣΧΗΜΑ 51 Χημική δομή Ext. D&C Yellow No7

<https://www.drugfuture.com/gsr/substance/08f8s9o3i5>

ΣΧΗΜΑ 52 Χημική δομή παραγώγου του τριφαινυλομεθάνιου

López, N., Romero-González, R., Vidal, J., Antonia F. Analysis of triphenylmethane dyes in seafood products: A review of extraction methods and determination by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Anal. Methods*. **2013**;5:3434-3449

ΣΧΗΜΑ 53 Σύνθεση της Φλουρεσκεΐνης από φθαλικό ανυδρίτη και ρεσορκινόλη

<https://www.mdpi.com/2073-4409/2/3/591/htm>

ΣΧΗΜΑ 54 Κετονική-Ενολοκή Ταυτομέρια της Φλουρεσκεΐνης

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10895-021-02789-y>

ΣΧΗΜΑ 55 Σύνθεση παραγώγου της κινολίνης από κιναλδίνη με φθαλικό ανυδρίτη

Loghmani-Khouzani, H., Sadeghi, M., & Safari, J. Silica gel Catalyzed Synthesis of Quinophthalone Pigments Under Solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation. *Molecules*. **2002**;7(2):135–139

ΣΧΗΜΑ 56 Χημικές δομές νιτρανθρακινόνης και σουλφονικής ανθρακινόνης

<https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/product/aldrich/r494216>

https://en.wikipedia.org/wiki/Anthraquinone_dyes

ΣΧΗΜΑ 57 Μέθοδος παραγωγής χρώματων ινδικού με τη μέθοδο Heumann-Pfleger

<https://www.wikiwand.com/de/Indigo>

ΣΧΗΜΑ 58 Πηγές έκθεσης του ανθρώπου σε μέταλλα

https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/jat.3129?saml_referrer

ΣΧΗΜΑ 59 Καμπύλη αντίδρασης-δόσης

<https://www.quora.com/Why-do-I-need-to-log-my-concentrations-in-a-dose-response-curve>

ΣΧΗΜΑ 60 Τρόπος αλληλεπίδρασης βαρέων μετάλλων με το δέρμα

https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/jat.3129?saml_referre

ΣΧΗΜΑ 61 Τρισθενές χρωμίου Cr(III)

<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.451305.html>

ΣΧΗΜΑ 62 Εξασθενές χρώμιο Cr(VI)

<https://www.fishersci.se/shop/products/chromium-vi-oxide-99-5-thermo-scientific/p-3734731>

ΣΧΗΜΑ 63 Σκόνη χρωστικής τρισθενούς χρωμίου Cr(III)

https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiescb8394705_EN.htm

ΣΧΗΜΑ 64 κρυσταλλική δομή σιδήρου με νικέλιο

Belozernov, A., Katanin, A., Anisimov, V. Electronic correlation effects and magnetic properties of L1₂ phase of FeNi. *Journal of Physics: J. Condens. Matter Phys.* **2020**;1-10

ΣΧΗΜΑ 65 Τοξικά βαρέα μέταλλα και οι επιδράσεις τους στον οργανισμό

Kayode A.A.A., Akram, M., Laila, U., Al-Khashman, O., Kayode, O., Fikry, W. Elbossaty, M. Biological implications of atmospheric and pedospheric levels of heavy metals. *ATTE.* **2021**;1-4

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1 Βάφουσες χρωστικές ύλες

ΠΙΝΑΚΑΣ 2 Ανόργανα πιγμέντα

ΠΙΝΑΚΑΣ 3 Οργανικά πιγμέντα

ΠΙΝΑΚΑΣ 4 Λάκες

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Μονάδες μετρησης συγκέντρωσης

ΠΙΝΑΚΑΣ 6 : Όρια επιτρεπόμενης συγκέντρωσης ορισμένων χρωστικών στο τελικό προϊόν

ΠΙΝΑΚΑΣ 7: Χρωστικές χωρίς όριο συγκέντρωσης στο τελικό προϊόν.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8: Όρια επιτρεπόμενης συγκέντρωσης χρωστικών για βαφές μαλλιών που αναφέρονται στα παραρτήματα (III) και (IV).

ΠΙΝΑΚΑΣ 9: Χρωστικές που απαγορεύεται η χρήση τους στις τριχοβαφές.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10: Ανώτατο όριο συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων για ορισμένες χρωστικές σε mg/kg (ppm). Η πρώτη στήλη αναφέρεται στον αύξοντα αριθμό κάθε χρωστικής στην οδηγία 95/45/EK.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11: Ειδικές προφυλάξεις για ορισμένες χρωστικές του παραρτήματος III

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η καθημερινότητα του σύγχρονου ανθρώπου χαρακτηρίζεται από την έλλειψη χρώματος μέσα στο γκριζο τοπίο των πόλεων. Αυτή η εικόνα, δημιουργεί στον άνθρωπο την ανάγκη να αναζητήσει το χρώμα στη ζωή του από διάφορες πηγές στο περιβάλλον του. Τον σκοπό αυτό εξυπηρετεί και η χρήση των καλλυντικών. Τα καλλυντικά χρησιμοποιούνται με στόχο να δώσουν στο άτομο την δυνατότητα να καλύψει την ανάγκη του για οπτική αισθητική και έκφραση συναισθημάτων. Η χρήση τους αφορά τον καλλωπισμό του σώματος με σαπούνια, οδοντόκρεμες, κολόνιες, κρέμες αλλά και τον τονισμό των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών κάθε ανθρώπου μέσω του μακιγιάζ.

Η εξέλιξη στον τομέα των καλλυντικών, είχε ως συνέπεια να αυξηθούν και οι ανάγκες των καταναλωτών τους. Πλέον κανείς δεν αρκείται σε μια ωραία υφή ή ένα ευχάριστο άρωμα, αλλά πολύ σημαντικό ρόλο στο πόσο ελκυστικό είναι ένα καλλυντικό έχει και το χρώμα του.

Εδώ έρχονται να βρουν εφαρμογή οι χρωστικές ουσίες, οι οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθούν τόσο για να προσελκύσουν το ενδιαφέρον του καταναλωτή με το χρώμα τους αλλά και για να προσδώσουν στο καλλυντικό επιθυμητές ιδιότητες, δηλαδή, να βάψουν ή να χρωματίσουν επιφάνειες του σώματος όπως τα χείλη ή τα βλέφαρα.

Από την αρχαιότητα, το ανθρώπινο είδος στράφηκε στη φύση για να αναζητήσει πηγές χρωμάτων τις οποίες μπορεί να αξιοποιήσει, με αποτέλεσμα το χρώμα να γίνει αναπόσπαστο κομμάτι της ζωής του ως μέσο έκφρασης. Τότε η προέλευση των χρωστικών ήταν ζωικής και φυτικής προέλευσης και μερικές από αυτές χρησιμοποιούνται ακόμα μέχρι και σήμερα ως χρωστικές ύλες για τα καλλυντικά προϊόντα.

Η αυξημένη ζήτηση για τα καλλυντικά προϊόντα οδήγησε στην ανάγκη για την πραγματοποίηση του ποιοτικού τους ελέγχου ώστε να μην τίθεται σε κίνδυνο ο καταναλωτής. Γι'αυτό τον λόγο θεσπίστηκε η απαραίτητη νομοθεσία με σκοπό τελικά την ασφαλή διακίνηση και διάθεση των καλλυντικών προϊόντων στην αγορά. Συμμορφούμενοι με την ισχύουσα νομοθεσία, εξασφαλίζονται οι καλές πρακτικές παραγωγής (GMP-Good Manufacturing Practices) αποτρέποντας να τεθεί σε κίνδυνο ο τελικός χρήστης του προϊόντος.

Πολύ σημαντικό ρόλο έχει ο ποιοτικός έλεγχος των πρώτων υλών από τις οποίες προέρχονται οι χρωστικές ύλες φυσικές ή συνθετικές, διότι πολλές φορές μπορεί να περιέχουν ουσίες επιβλαβείς για τον ανθρώπινο οργανισμό όπως είναι τα βαρέα μέταλλα. Μερικά από αυτά αποτελούν χρωστικές που επιτρέπεται να χρησιμοποιηθούν στα καλλυντικά ενώ άλλα πιθανώς να εντοπιστούν ως προσμίξεις υλών που χρησιμοποιούνται ως χρωστικές στα καλλυντικά. Ακόμα, βαρέα μέταλλα μπορεί να προκύψουν στο τελικό προϊόν κατά την παρασκευή της καλλυντικοτεχνικής μορφής από τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παραγωγή. Τα μέταλλα αυτά

αποτελούν κίνδυνο για τον άνθρωπο εαν εκτεθεί σε σημαντικές ποσότητες. Πολύ μικρές ποσότητες θεωρούνται από την νομοθεσία αμελητέες, όμως, καθορίζονται κάποια όρια συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που οφείλουν να μην ξεπερνώνται ώστε το προϊόν να θεωρείται ασφαλές για χρήση.

Δημιουργείται, επομένως, η ανάγκη για αυστηρό έλεγχο της ποιότητας σύστασης των ουσιών που χρησιμοποιούνται ως χρωστικές στα καλλυντικά και τη συμμόρφωση των προϊόντων με τις προδιαγραφές που ορίζει ο ισχύων κανονισμός, ώστε να εξασφαλισθεί η ασφάλεια του καταναλωτή.

Στην παρούσα εργασία γίνεται λόγος για την ιστορία του χρώματος στην ζωή του ανθρώπου, για ποικίλες χρωστικές ύλες που χρησιμοποιούνταν στην αρχαιότητα όπως και άλλες που χρησιμοποιούνται από τη σύγχρονη βιομηχανία των καλλυντικών. Αναφέρονται, επίσης, βαρέα μέταλλα που μπορούν να εντοπισθούν στις καλλυντικοτεχνικές μορφές που περιέχουν χρώμα, ως προσμίξεις ή ως χρωστικές και τέλος παρουσιάζεται ο ισχύων κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης που αφορά τις χρωστικές και τα βαρέα μέταλλα στα καλλυντικά.

ΕΝΟΤΗΤΑ 2

2.1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ

Το χρώμα αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της ζωής του ανθρώπου από την αρχή της ύπαρξής του. Σε ό,τι και αν κοιτάξουμε γύρω μας υπάρχει χρώμα το οποίο εξυπηρετεί κάποιον συγκεκριμένο σκοπό. Ακόμα και τα φυσικά τοπία με την ποικιλία χρωμάτων είναι κατάλληλα προσαρμοσμένα έτσι ώστε να βοηθήσουν στην επιβίωση των ειδών [1].

Σε όλη την εξελικτική πορεία του ανθρώπου το χρώμα παίζει σημαντικό ρόλο σε κάθε τομέα της ζωής όπως η θρησκεία, οι τελετές και οι παραδόσεις, η έκφραση συναισθημάτων και μηνυμάτων, δίνοντας σε όλα γύρω του ζωντάνια. Από την προϊστορική ήδη εποχή οι άνθρωποι αξιοποιούσαν πρώτες ύλες από το περιβάλλον γύρω τους δημιουργώντας τελικά χρώματα τα οποία χρησιμοποιούσαν για να απεικονίσουν στιγμές από τη ζωή τους στις τοιχογραφίες, τις τελετές τους, ακόμα και για να δώσουν χρώμα στο σώμα τους για να στείλουν έμμεσα κάποιο μήνυμα, όπως για παράδειγμα να προσελκύσουν το αντίθετο φύλο ή να δείξουν την επιθετικότητα τους.

2.1.1 ΑΦΡΙΚΗ

Αρχαιολογικές μελέτες στην αφρικανική ήπειρο αποδεικνύουν πως μια από τις πρώτες εμφανίσεις των καλλυντικών πρέπει να ήταν 200 με 300 χιλιάδες χρόνια πριν [2]. Τα στοιχεία δείχνουν πως η κύρια πηγή των χρωστικών που χρησιμοποιούνταν σε εκείνη την εποχή αποτελούσαν πετρώματα που περιέχουν οξειδία σιδήρου διαφόρων χρωμάτων όπως η ώχρα, το καφέ, το κόκκινο (αιματίτης) και το κίτρινο με τα οποία και χρωμάτιζαν το σώμα τους. Άλλα χρώματα όπως το πράσινο προέρχονταν από χημικές ενώσεις όπως οξειδία χαλκού και σιδήρου, για λευκό χρώμα χρησιμοποιούταν ανθρακικό ασβέστιο ή αλλιώς κιμωλία [4]. Τα χρώματα αυτά, κυρίως το κόκκινο, χρησιμοποιούταν από το γυναικείο φύλο για να τραβήξει την προσοχή του αντίθετου φύλου υποδηλώνοντας την γονιμότητα τους ή ακόμα και να την προσποιηθεί [5]. Ήδη από τότε το ανθρώπινο είδος αρχίζει να αντιλαμβάνεται πως τον βλέπουν οι γύρω του και το εκμεταλλεύεται με τα εργαλεία που διαθέτει [3].

2.1.2 ΑΡΧΑΙΑ ΑΙΓΥΠΤΟΣ

Εξερευνώντας τον κόσμο των καλλυντικών στην αρχαιότητα, πολύ εύκολα παρατηρεί κανείς ότι οι πρωτοπόροι σε αυτόν τον τομέα θα μπορούσαν να θεωρηθούν οι αρχαίοι Αιγύπτιοι οι οποίοι διέθεταν την πιο πλούσια ποικιλία καλλυντικών χρωμάτων από κάθε άλλο αρχαίο πολιτισμό [6].

Στην αρχαία Αίγυπτο πολύ διαδεδομένη ήταν η χρήση του γαληνίτη (μετάλλευμα μόλυβδου/θειούχος μόλυβδος) για το βάψιμο των άνω βλεφάρων [7].

Πηγή άσπρου χρώματος εκτός από το ανθρακικό ασβέστιο αποτελούσε και ο κερουσίτης που είναι ένα ανθρακικό ορυκτό μόλυβδου. Ο λαυριονίτης (χλωριούχο ορυκτό μόλυβδου) και ο φωσγενίτης (ανθρακικό-χλωριούχο ορυκτό μόλυβδου) εντοπίστηκαν στην αρχαία Αίγυπτο σε δοχεία καλλυντικών σε ικανοποιητικές

ποσότητες. Πιστεύεται πως οι Αιγύπτιοι δεν θα μπορούσαν να τα έχουν αποκτήσει μαζεύοντας τα φυσικά, αλλά πως κατάφεραν να τα συνθέσουν προσομοιώνοντας τις συνθήκες δημιουργίας τους. Τα δύο τελευταία παράγονται με την κατεργασία μολυβδούχων ορυκτών με νερό πλούσιο σε χλώριο και διοξείδιο του άνθρακα [8].

Ο μαλαχίτης, ένα ένυδρο ορυκτό του χαλκού, χρησιμοποιούταν επίσης για το βάψιμο των ματιών με πράσινη απόχρωση ενώ για τις αποχρώσεις του μπλε χρησιμοποιούνταν ψήγματα χαλκού και σπανιότερα ο ημιπολύτιμος λίθος lapis lazuli [9,10]. Επίσης, για το περίγραμμα των ματιών με μαύρο χρώμα χρησιμοποιούταν ο αντιμονίτης (ή στιβνίτης). Το περίγραμμα γύρω από τα μάτια είχε για τους αρχαίους Αιγύπτιους τόσο θρησκευτική όσο και πρακτική σημασία στη ζωή τους. Υποστήριζαν ότι παρείχε προστασία από το κακό και τις κατάρεις αλλά, ακόμα, τους προσέφερε και προστασία από τον πολύ δυνατό ήλιο της ερήμου [11].

Το κέρμες, αποτελεί ένα είδος εντόμου πολύ διαδεδομένου στην περιοχή της Μεσογείου και χρησιμοποιήθηκε από τους αρχαίους Αιγύπτιους για την παραγωγή κόκκινου χρώματος. Τα έντομα αυτά ξηραίνονταν, συνθλίβονταν και προστίθονταν σε κάποιο είδος άχρωμης σκόνης για να δώσουν το κόκκινο χρώμα. Αργότερα τα έντομα αυτά αντικαταστάθηκαν από το *Dactylopius coccis* που εισήχθη από την Αμερική και πάλι μετά από σύνθλιψη τους παραγόταν η βαφή κοχενίλλη με κόκκινο χρώμα [12].

2.1.3 ΑΡΧΑΙΑ ΕΛΛΑΔΑ

Στη αρχαία Ελλάδα χρησιμοποιούνταν σκόνες από ορυκτά και πετρώματα όπως ο κερουσίτης (μόλυβδος) ή ανθρακικό ασβέστιο για να δώσουν λευκή χροιά στο δέρμα, ενώ για να πετύχουν αποχρώσεις του ροζ και του κόκκινου ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούσαν φύκια, ρίζες φυτών, καρπούς ή λουλούδια¹. Επιπλέον, για να σχηματίσουν τα φρύδια και να περιγράψουν τα μάτια τους χρησιμοποιούσαν άνθρακα, στάχτη και κάρβουνα [14].

Φυσικά τότε δεν γνώριζαν την επικινδυνότητα της χρήσης μολύβδου στο δέρμα, που μακροχρόνια δημιουργεί δυσμορφίες και πληγές [15,16].



Σχήμα 1: Κορινθιακή λεκανίδα με πώμα και δισκία λευκής χρωστικής (ψιμύθιο) στο εσωτερικό.

2.1.4 ΑΡΧΑΙΑ ΡΩΜΗ

Όσον αφορά την αρχαία Ρώμη, παρόμοια με την αρχαία Ελλάδα, χρησιμοποιούταν θειούχος υδράργυρος ή αλλιώς κινναβαρίτης για το κόκκινο χρώμα. Για να φαίνεται

πιο λευκή η επιδερμίδα τοποθετούσαν ένα μείγμα λευκού μόλυβδου με ξύδι στο δέρμα[14]. Για ρουζ έπαιρναν το χρώμα από τριαντάφυλλα, παπαρούνες και φύκια, κόκκινη κιμωλία ή ερυθρό μόλυβδο και ρίζες του φυτού *Alkanna tinctori* μετά από κατάλληλη επεξεργασία. Ακόμα, ευρεία χρήση είχε το κατακάθι από κρασί και ο χυμός από μούρα. Για μολύβι ματιών εφάρμοζαν στάχτες ή αντιμόνιο (θειούχο ορυκτό). Ο μαλαχίτης (βασικός ανθρακικός χαλκός), επίσης, χρησιμοποιούταν για το πράσινο χρώμα και αζουρίτης (βασικός ανθρακικός χαλκός με υδροξείδιο του χαλκού) για το μπλε χρώμα με τα οποία χρωμάτιζαν τα βλέφαρα τους.

Ο κινναβαρίτης και ο μόλυβδος σήμερα γνωρίζουμε ότι είναι πολύ τοξικές ουσίες για το δέρμα και όχι μόνο [14].

2.1.5 ΜΕΓΑΛΗ ΒΡΕΤΑΝΙΑ

Η Ελισάβετ I της Αγγλίας πιστεύεται πως χρησιμοποιούσε το ceruse, ένα λευκαντικό δέρματος που περιέχει ανθρακικό μόλυβδο (κερουσίτη) και υποστηρίζεται πως προκαλούσε δηλητηρίαση, καταστροφή του δέρματος όπως και απώλεια μαλλιών.

2.1.6 ΚΙΝΑ

Στην Κίνα χρησιμοποιούσαν ρύζι ή μόλυβδο σε σκόνη για βάση προσώπου δίνοντας λευκό χρώμα στο δέρμα. Για ρουζ παράγονταν καλλυντικά από το χυμό ή τα φύλλα από κόκκινα ή μπλε λουλούδια. Αρκετά διαδεδομένη ήταν η χρήση του λουλουδιού (*centaurium*) κενταύριο [17,18,19].

Επίσης, όπως και στην αρχαία Ρώμη ευρεία χρήση είχε ο κινναβαρίτης (ορυκτό του υδραργύρου) μαζί με ιόντα σιδήρου και άλλες προσμίξεις σε σκόνη για να δώσει κόκκινο χρώμα. Γραφίτης (άνθρακας) σε σκόνη αναμεμιγμένος με νερό χρησιμοποιούταν για τα φρύδια. Πολύ έντονα, ακόμα, έκανε αργότερα την εμφάνιση του το Huadian make up στο οποίο βαφόταν το μέτωπο μεταξύ των φρυδιών ή τα μάγουλα με φύλλα από ασημί ή χρυσό, λέπια ψαριών και φτερά λιβελούλας σε σχήμα λουλουδιού ιαπωνικής βερικοκιάς[20].

2.1.7 ΙΑΠΩΝΙΑ

Ομοίως με την Κίνα, στη Ιαπωνία χρησιμοποιείται λευκή πούδρα αρχικά από μόλυβδο και τελικά από ρύζι, και ρουζ, κραγιόν και βαφή νυχιών από το φυτό κενταύριο [21,22].



Σχημα 2: Προγενεστερα καλλυντικά από την Ιαπωνία

2.1.8 IPAN

Στο Ιράν για το περίγραμμα των ματιών και για τις βλεφαρίδες χρησιμοποιούταν αντιμονίτης. Ανθρακικό ασβέστιο για λεύκανση του δέρματος γιατί έδειχνε υγεία. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιούταν η χέννα για βάψιμο του δέρματος και των μαλλιών[23].

2.1.9 ΓΗΓΕΝΕΙΣ ΦΥΛΕΣ ΤΗΣ ΑΜΕΡΙΚΗΣ, ΙΝΔΙΑΝΟΙ, ΙΘΑΓΕΝΕΙΣ

Οι λαοί αυτοί όπως και πολλές άλλες φυλές του κόσμου, χαρακτηρίζονται από το body painting, χρωματισμό του σώματος τους με διάφορα χρώματα για κάποιο σκοπό. Άλλες φυλές έβαφαν το σώμα τους ως μέρος της ψυχολογικής προετοιμασίας για τον πόλεμο (κόκκινο χρώμα), ως κομμάτι κάποιας θρησκευτικής τελετής ή απλά για να τονίσουν ή να εκφράσουν κάποιο χαρακτηριστικό τους όπως τη θέση τους στην ιεραρχία της φυλής, την ηλικία τους ή κάποιο σημαντικό επίτευγμα τους.

Επίσης, χρώματα χρησιμοποιούσαν για να τιμήσουν τους προγόνους τους και να συμμετέχουν σε παραδοσιακές γιορτές. Βασικές πηγές χρωμάτων προέρχονταν από τη φύση και αποτελούνταν από κάρβουνο, οξειδία σιδήρου, φύλλα, καρπούς, όπως τα κεράσια και φυτά όπως η αγιότη, από την οποία παραγόταν το αννάτο, ένα φυσικό πορτοκαλί-κόκκινο καρύκευμα[24,25,26].

Σημαντικό να αναφέρουμε την κοχενίλλη, μια κόκκινη βαφή από αποξηραμένα σώματα θηλυκών σκαθαριών του είδους *Dactylopius coccus* που ευρίσκεται πάνω σε φραγκοσυκιές και μετά από επεξεργασία δίνουν χρώμα σε διάφορες αποχρώσεις του κόκκινου. Τα έντομα αυτά είναι γηγενή σε τροπικές και υποτροπικές περιοχές της Βόρειας και Νότιας Αμερικής όπως το Μεξικό [27,28,29,30,31].



Σχήμα 3: Προετοιμασία κοριτσιού για τελετή. Παπούα, Νέα Γουινέα, 1979.

Μέχρι σήμερα το μακιγιάζ έχει περάσει από πολλές μεταβολές. Από την καθημερινή του χρήση έως την σχεδόν απόλυτη κατάργησή του ανά τους αιώνες και τα πρότυπα που επικρατούν. Όμως, παρόλα αυτά με την εξέλιξη της τεχνολογίας και τις κοινωνικές απαιτήσεις του σύγχρονου κόσμου, οι άνθρωποι εξακολουθούν να χρησιμοποιούν το μακιγιάζ, όχι τόσο για τον ίδιο σκοπό με παλαιότερα, αλλά με μεγαλύτερη ασφάλεια, αφού η τόσο διαδεδομένη χρήση του απαίτησε την ανάπτυξη νομοθεσίας, μεθόδων ελέγχου και αξιολόγησης των συστατικών που περιέχονται στα καλλυντικά. Σήμερα οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται στις καλλυντικοτεχνικές μορφές, είτε συνθετικές, είτε φυσικές, οφείλουν να συμμορφώνονται με τους υπάρχοντες κανονισμούς που ορίζουν ποιες είναι οι επιτρεπόμενες χρωστικές και τα όρια συγκέντρωσης της κάθε μίας μέσα στο καλλυντικό[32].

Στα σύγχρονα καλλυντικά χρώμα δίνουν διάφορα οξειδία μετάλλων όπως τα οξειδία του σιδήρου, το οξείδιο του χρώμιο, το οξείδιο του ψευδαργύρου αλλά και οργανικές ενώσεις όπως τα αζωχρώματα, τα ξανθένια, το τριαρυλομεθάνιο. Αναλυτικότερα για αυτές τις ουσίες γίνεται αναφορά στις επόμενες ενότητες.

2.2 ΧΡΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ

Κάθε καλλυντικοτεχνική μορφή απαρτίζεται από δύο κατηγορίες συστατικών, τα ενεργά και τα ανενεργά συστατικά. Στα ενεργά συστατικά αποδίδεται η ευεργετική δράση του καλλυντικού, ενώ τα ανενεργά συστατικά βοηθούν στην διατήρηση της σταθερότητας των δύο φάσεων σε μορφή γαλακτώματος (υδατική και λιπαρή φάση), στην δημιουργία κατάλληλης υφής και ελκυστικής εμφάνισης του προϊόντος. Στα ανενεργά συστατικά συμπεριλαμβάνονται και οι χρωστικές. Αυτές προστίθενται κατά πρώτον για να δώσουν χρώμα στο καλλυντικό, έτσι ώστε να το κάνουν πιο ελκυστικό στον καταναλωτή. Ένα παράδειγμα αποτελεί ένα γαλάκτωμα με άρωμα λεμόνι το οποίο να έχει και ένα ελαφρύ κίτρινο χρώμα. Κατά δεύτερον, αυτές προστίθενται για να χρωματίσουν την περιοχή πάνω στην οποία εφαρμόζονται, με επικάλυψη

(πιγμέντα, αδιάλυτα) ή με βαφή (βάφουσες διαλυτές χρωστικές ύλες). Ένα παράδειγμα χρωματισμού με επικάλυψη είναι τα απλά κραγιόν και ένα παράδειγμα χρωματισμού με βαφή είναι τριχοβαφές [33].

2.3 ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΟΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

A) ΧΡΩΣΗ ΤΟΥ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΟΥ

Οποιοδήποτε είδος καλλυντικοτεχνικής μορφής θα μπορούσε να έχει χρώμα για να το κάνει πιο ελκυστικό στον καταναλωτή. Μερικές από αυτές μπορεί να είναι:

- Γαλακτώματα σώματος
- Οδοντόκρεμες
- Σαμπουάν
- Αφρόλουτρα
- Μαλακτικές κρέμες μαλλιών
- Απολεπτιστικά σώματος
- Κρέμες χεριών ή προσώπου
- Μάσκες προσώπου

B) ΧΡΩΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Μερικά καλλυντικά τα οποία προσδίδουν χρώμα στην περιοχή στην οποία εφαρμόζονται είναι:

- Βάσεις μείκ απ
- Σκιές ματιών
- Μάσκαρα
- Κραγιόν, λιπ γκλόσ, λιπ μπάλμ
- Ρούζ
- Προϊόντα σχηματισμού φρυδιών
- Μολύβια ματιών και χειλιών
- Πούδρες
- Στικ για σκιάσεις
- Βερνίκια νυχιών
- Βαφές μαλλιών



Σχήμα 4: Διάφορα καλλυντικά που περιέχουν χρωστικές

ΕΝΟΤΗΤΑ 3

3.1 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ ΕΙΔΗ ΤΟΥΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι χρωστικές ουσίες χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά σκευάσματα για δύο σκοπούς: Πρώτον και κύριο για να δώσουν χρώμα στην περιοχή εφαρμογής τους και δεύτερον για να προσελκύσουν αισθητικά τον καταναλωτή.

Βάσει της Νομοθεσίας 1223/2009 των καλλυντικών που ισχύει στην Ευρωπαϊκή Ένωση και πιο συγκεκριμένα στο παράρτημα IV, αναφέρονται όλες οι χρωστικές ουσίες των οποίων επιτρέπεται η χρήση στα καλλυντικά προϊόντα και συνολικά είναι 153 στον αριθμό. Ωστόσο το παράρτημα IV της 1223/2009 δεν καλύπτει τα όρια των προσμίξεων σε διάφορες χρωστικές που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά και παραπέμπει στην οδηγία ΕΚ 95/45 των τροφίμων για τις χρωστικές.

Σύμφωνα με την αντίστοιχη νομοθεσία του FDA που αφορά τις χρωστικές στα τρόφιμα, τα φάρμακα και τα καλλυντικά, οι ουσίες αυτές ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες:

- Τα FD& C χρώματα που επιτρέπεται η χρήση τους σε τρόφιμα, φάρμακα και καλλυντικά
- Τα D & C χρώματα των οποίων επιτρέπεται η χρήση σε φάρμακα και καλλυντικά, αλλά όχι σε τρόφιμα
- Τα Ext. D & C χρώματα που προορίζονται για φάρμακα και καλλυντικά που έρχονται σε επαφή με την εξωτερική επιφάνεια του οργανισμού[34,35,36].

Τα χρώματα που επιτρέπεται να προστίθενται στα καλλυντικά προϊόντα ταξινομούνται επίσης ανάλογα με την προοριζόμενη περιοχή του δέρματος και τον τρόπο εφαρμογής.

Υπάρχουν χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται με ασφαλή τρόπο:

- σε οποιοδήποτε είδος καλλυντικού
- στην περιοχή γύρω από τα μάτια
- στις περιοχές των βλεννογόνων
- μόνο σε εκπλενόμενες καλλυντικοτεχνικές μορφές ώστε να μην είναι παρατεταμένη η επαφή του οργανισμού με αυτές [37].

3.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

3.2.1 ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΠΟΥ ΕΞΑΙΡΟΥΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

Οι πιστοποιημένες χρωστικές είναι συνθετικές ενώσεις και δεν ευρίσκονται στη φύση. Συμμορφώνονται με τα πρότυπα ποιότητας που ορίζει η ισχύουσα νομοθεσία και περιλαμβάνουν κατηγορίες παραγωγών χημικών ενώσεων όπως τα νιτροχρώματα,

τα αζωχρώματα, τα χρώματα του τριφαινυλομεθανίου, του ξανθενίου , της κινολίνης, της ανθρακινόνης και του ινδικού.

Οι χρωστικές που εξαιρούνται από την πιστοποίηση είναι οι φυσικές χρωστικές που παραλαμβάνονται απευθείας από τη φύση και υφίστανται την μικρότερη δυνατή επεξεργασία και συνθετικές χρωστικές που παρασκευάζονται σχεδόν πανομοιότυπα με τις αντίστοιχες φυσικής προέλευσης. Για παράδειγμα, το β-καροτένιο είναι ένα φυτικό προϊόν το οποίο μπορεί να απομονωθεί με εκχυλιστική διεργασία. Ωστόσο, μπορεί να παρασκευαστεί και συνθετικά ως ταυτόσημο χημικό ‘αντίγραφο’ του φυτικού β-καροτένιου με τις ίδιες χρωστικές ιδιότητες [38].

Οι χρωστικές οι οποίες χρησιμοποιούνται σε καλλυντικοτεχνικές μορφές με σκοπούμενη χρήση τον χρωματισμό στην περιοχή εφαρμογής τους, λειτουργούν με δυο τρόπους :

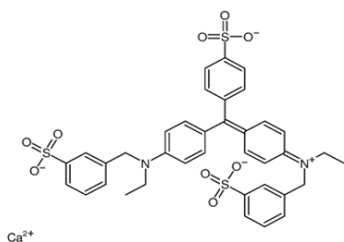
- Με την τοπική εφαρμογή προϊόντος, του οποίου οι χρωστικές μπορούν να διαπεράσουν την εξωτερική επιφάνεια της περιοχής, βάφοντας ή “λεκιάζοντας” την
- Με την τοπική επικάλυψη της περιοχής εφαρμογής με ένα χρωματισμένο στρώμα [39,40].

3.2.2 ΒΑΦΟΥΣΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ

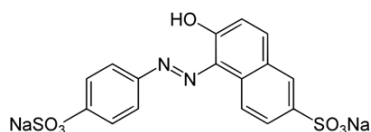
Για να χρωματιστεί μια περιοχή του σώματος στην πρώτη περίπτωση χρειάζεται κάποια βάφουσα χρωστική ύλη. Οι βάφουσες χρωστικές ύλες είναι χημικές ενώσεις που είναι λιποδιαλυτές για να μπορέσουν να ενσωματωθούν στο καλλυντικό προϊόν αλλά ταυτόχρονα και υδατοδιαλυτές για να μπορέσουν να διαπεράσουν την εξωτερική στιβάδα του δέρματος και να το χρωματίσουν[40,41].

Πίνακας 1: Βάφουσες χρωστικές ύλες

Όνομασία	CI (Colour Index)
FD&C Blue No. 1	42090
D&C Green No. 5	61570
D&C Orange No. 4	15510
D&C Red No. 27	45410:1
Ext. D&C Violet No. 2	60730
FD&C Yellow No. 5	19140
FD&C Yellow No. 6	15985



Σχήμα 5: Χημική δομή D&C Green No. 5



Σχήμα 6: Χημική δομή FD&C Yellow No. 6

3.2.3 ΠΙΓΜΕΝΤΑ

Αποτελούν χημικές ουσίες έγχρωμες ή λευκές, αδιάλυτες στο μέσο διασποράς τους και είναι ανόργανες ή οργανικές. Ωστόσο τα πιγμέντα είναι κυρίως ανόργανες ουσίες σε μορφή σκόνης. Εάν τα πιγμέντα είναι αδιάλυτα στο νερό, αποκαλούνται πιγμέντα για το νερό, ενώ αντίστοιχα όταν είναι αδιάλυτα σε ελαιώδες μέσο ονομάζονται πιγμέντα για το λάδι. Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται και τα μαργαρώδη ή αλλιώς ιριδίζοντα πιγμέντα που δίνουν στα καλλυντικά περλέ εμφάνιση. Γενικότερα προσδίδουν χρώμα και αδιαφάνεια [33,41]. Στον πίνακα 2 και 3 έχουν ταξινομηθεί ορισμένα από τα ανόργανα και οργανικά πιγμέντα που χρησιμοποιούνται, συνοδευόμενα από το χρώμα που προσδίδουν και τον χημικό τους τύπο.

Πίνακας 2: Ανόργανα πιγμέντα

Χρώμα	Ονομασία	Χημικός τύπος
Λευκό	Διοξείδιο τιτανίου	TiO ₂
	Οξείδιο ψευδαργύρου	ZnO
	Θευκός μόλυβδος	PbSO ₄
	Τάλκης	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	Οξείδιο αργιλίου/αλούμινα	Al ₂ O ₃
Μαύρο	Οξείδιο υδραργύρου	HgO
	Οξείδιο τετρασθενούς μολύβδου	PbO ₂
Κίτρινο	Οξείδιο δισθενούς σιδήρου	FeO
	Οξείδιο δισθενούς μολύβδου	PbO
Κόκκινο	Οξείδιο τρισθενούς σιδήρου	Fe ₂ O ₃
	Θειούχος υδράργυρος	HgS
	Οξείδιο δισθενούς μολύβδου	PbO
Πράσινο	Οξείδιο τρισθενούς χρωμίου	Cr ₂ O ₃

Πίνακας 3 : Οργανικά πιγμέντα

Προέλευση	Χρώμα	Όνομασία	Χημικός τύπος
Φυτικής προέλευσης	Κόκκινο-Πορτοκαλί	β-καροτένιο	C ₄₀ H ₅₆
	Πορτοκαλί	Λουτεΐνη	C ₄₀ H ₅₆ O ₂
	Κόκκινο-Πορτοκαλί	Βιζίνη	C ₂₅ H ₃₀ O ₄
	Πορτοκαλί	Κροκετίνη	C ₂₀ H ₂₄ O ₄
	Κίτρινο	Κουρκουμίνη	C ₂₁ H ₂₀ O ₆
	Πράσινο	Χλωροφύλλη Α με χαλκό	C ₃₄ H ₃₄ CuN ₄ O ₆
	Κόκκινο-Πορτοκαλί	Χεννοταννικό οξύ	C ₁₀ H ₆ O ₃
	Μπλέ	Ίντιγκο	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂
	Κόκκινο	Βετανίνη	C ₂₄ H ₂₆ N ₂ O ₁₃
	Κίτρινο	Λουτεολίνη	C ₁₅ H ₁₀ O ₆
	Κίτρινο	Απιτζενίνη	C ₁₅ H ₁₀ O ₅
	Ζωικής προέλευσης	Κόκκινο	Καρμινικό οξύ
Ιριδισμός		Γουανίνη	C ₅ H ₅ N ₅ O
Συνθετικά	Κίτρινο	Κίτρινο ανιλίνης	C ₁₂ H ₁₁ N ₃
	Μπλέ-Πράσινο	Τριφαινυλομεθάνιο	(C ₂ H ₃) ₃ CH
	Κόκκινο-Πορτοκαλί	Φλουορεσκεΐνη	C ₂₀ H ₁₂ O ₅
	Μπλέ	Ινδιγοτίνη	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂

3.2.4 ΛΑΚΕΣ

Οι λάκες είναι άλατα με κάλιο, νάτριο, ασβέστιο, βάριο, αργίλιο ή και άλλα στοιχεία, κάποιας χρωστικής ύλης, παρασκευασμένης σε ένα υπόστρωμα το οποίο περιέχεται μέσα σε αυτή και ονομάζεται πληρωτικό υλικό. Συνήθως είναι αδιάλυτες σε νερό και λάδι και λόγω της δυσδιαλυτότητας τους, θα μπορούσαν να ταξινομηθούν στην κατηγορία των πιγμένων. Οι λάκες προσδίδουν επίσης χρώμα και

αδιαφάνεια[41,42]. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται μερικά παραδείγματα λακών που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά προϊόντα.

Πίνακας 4: Λάκες

Όνομασία	CI (Colour Index)
D&C Red No. 7 Calcium Lake	15850:1
D&C Red No. 27 Aluminum Lake	45410:2
D&C Red No. 30 Talc Lake	73360:1
FD&C Red No. 40 Aluminum Lake	16035
FD&C Blue No. 1 Aluminum Lake	42090
D&C Violet No. 2	60730
FD&C Yellow No. 5 Aluminum Lake	19140

3.2.5 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Οι χρωστικές διακρίνονται βάσει της χημικής τους σύνθεσης σε οργανικές και ανόργανες, δηλαδή, ενώσεις που περιέχουν άνθρακα ή ενώσεις που δεν περιέχουν άνθρακα αντίστοιχα [41,42].

Τέλος οι χρωστικές μπορούν να διαχωριστούν και βάσει την πηγή προέλευσης τους σε φυσικές ή συνθετικές. Τα περισσότερα χρώματα φυσικής προέλευσης έχουν πλέον αντικατασταθεί με πιστοποιημένα χρώματα που είναι σύμφωνα με τη νομοθεσία του FDA. Υπάρχουν ωστόσο και ορισμένες χρωστικές που πληρούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις και χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα αφού εμφανίζουν σημαντική σταθερότητα και μπορούν να ενσωματωθούν στα καλλυντικά προϊόντα [41].

3.3 ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

Η φύση αποτελεί πηγή μιας τεράστιας ποικιλίας χρωμάτων, χρήσιμα για τον άνθρωπο από την αρχαιότητα. Με τον όρο “φυσικές χρωστικές” αναφερόμαστε σε ουσίες τόσο φυτικής όσο ζωικής και ορυκτής προέλευσης όπως τα πετρώματα. Μέχρι και σήμερα παρόλο που η εξέλιξη της τεχνολογίας έχει επιτρέψει την ανάπτυξη και σύνθεση χρωστικών ουσιών σε εργαστηριακό επίπεδο, ακόμα υπάρχουν χρώματα τα οποία εξακολουθούν να παραλαμβάνονται από φυσικές πηγές. Το μειονέκτημα των περισσότερων χρωστικών που παρασκευάζονται συνθετικά είναι το γεγονός ότι αυξάνουν τον κίνδυνο για αλλεργικές αντιδράσεις παρόλο που εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα στη θέρμανση, στην ηλιακή ακτινοβολία και στις αλλαγές του pH. Αντίθετα, τα φυσικά χρώματα παρουσιάζουν αρκετές φορές φωτοευαισθησία, θερμοευαισθησία και ευαισθησία στις αλλαγές του pH, με μειωμένο όμως κίνδυνο για αλλεργικές αντιδράσεις.

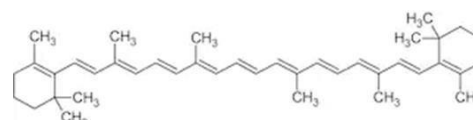
Παρακάτω αναφέρονται ορισμένα φυσικά χρώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα, και οι διεργασίες παραγωγής τους[43,44].

3.3.1 Β-KAROTENIO

Το β-καροτένιο είναι μια οργανική ένωση που ανήκει στην οικογένεια των καροτενοειδών. Είναι αδιάλυτο στο νερό και ελάχιστα διαλυτό στο λάδι με αποχρώσεις στο βαθύ κόκκινο, κίτρινο ή πορτοκαλί [41]. Μπορεί να απομονωθεί από συγκεκριμένα είδη μυκήτων, από φρούτα, λαχανικά, φυτά και ορισμένα φύκια [45,46,47].

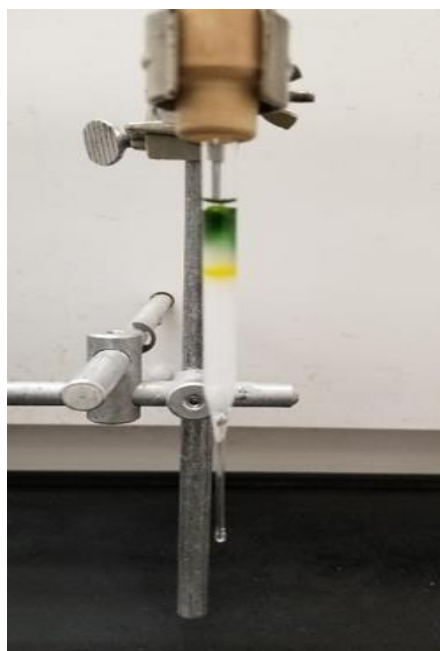


Σχήμα 7: β-καροτένιο από καρότο



Σχήμα 8: Χημική δομή β-καροτενίου

Οι πρώτες ύλες από τα λαχανικά για την απομόνωση του είναι το πορτοκαλί, το καρότο, το σπανάκι, η κολοκύθα και η ντομάτα, και από φρούτα όπως το καρπούζι και τα ρασπερις. Επίσης, μπορεί να παραληφθεί από πράσινα μέρη φυτών, από ρίζες, από λουλούδια και από καρπούς. Συγκεκριμένα το πορτοκάλι και το καρότο αποτελούν την πιο διαδεδομένη πηγή β-καροτενίου. Για την παραλαβή του με φυσικοχημική μέθοδο, προηγείται ο καθαρισμός της πρώτης ύλης και ο τεμαχισμός της. Στη συνέχεια μετατρέπεται σε χυμό και πραγματοποιείται πήξη των πρωτεϊνών, καθίζηση, φυγοκέντριση και τέλος η παραλαβή της χρωστικής με χρωματογραφία στήλης με οργανικό διαλύτη (Σχήμα 9) [47,48]. Επίσης, απαιτείται διήθηση της ύλης που παραλαμβάνεται, η αφαίρεση οσμών, η εξάτμιση του διαλύτη και η κρυστάλλωση της ουσίας [49].



Σχήμα 9: Χρωματογραφία στήλης και απομόνωση β-καροτένιου (κίτρινη ζώνη)

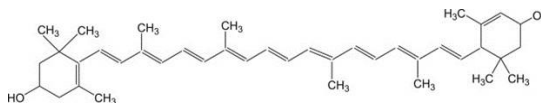
Το μειονέκτημα της παραλαβής του β-καροτένιου από φυσικές πηγές είναι η δαπανηρή διαδικασία. Η διεργασία απομόνωσης επηρεάζεται από την εποχή του χρόνου και την γεωγραφική περιοχή και, επίσης, χρειάζονται πολύ μεγάλες ποσότητες πρώτης ύλης για την παραγωγή πολύ μικρών τελικά ποσοτήτων του επιθυμητού προϊόντος.

Ακόμα μια φυσική πηγή παραγωγής β-καροτένιου είναι μέσω της Βιοτεχνολογίας. Με καλλιέργειες μικροβίων *Dunaliella spp algae* και *alga Eustigmatos cf. Polyphem* μπορούν να παραχθούν μεγάλες ποσότητες της συγκεκριμένης ουσίας λόγω του αυξημένου ρυθμού ανάπτυξης αυτών των μυκήτων [46,47,49,50,51].

Άλλη μια χημική ένωση που ανήκει στην οικογένεια των καροτενοειδών και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδώσει χρώμα σε καλλυντικά προϊόντα είναι η Λουτεΐνη και η χημική της δομή παρουσιάζεται στο Σχήμα 11.



Σχήμα 10: Χρωστική από το φυτό Marigold σε σκόνη



Σχήμα 11: Χημική δομή λουτεΐνης

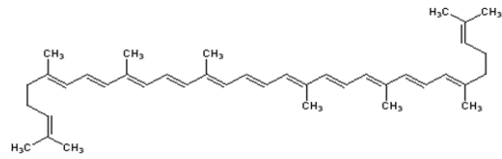
Αυτή ανήκει στις ξανθοφύλλες και ευρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες σε πράσινα φυλλώδη λαχανικά όπως το σπανάκι, στα αυγά και κάποια είδη λουλουδιών όπως τα *Taraxacum officinalis*, *marigold (Tagetes)*, *Hypericum Perforatum* μαζί με την βιολαξανθίνη[52,53].

3.3.2 ΛΥΚΟΠΕΝΙΟ

Μια ακόμα ουσία φυσικής προέλευσης που έχει την ιδιότητα να χρωματίζει και χρησιμοποιείται στα καλλυντικά, είναι το λυκοπένιο.



Σχήμα 12: Χρωστική από ντομάτα σε σκόνη



Σχήμα 13: Χημική δομή λυκοπενίου

Αποτελεί μια κόκκινη-πορτοκαλί χρωστική και ανήκει στην οικογένεια των καροτενοειδών. Ευρίσκεται σε φρούτα και λαχανικά όπως η ντομάτα, το καρότο, η παπάγια, το καρπούζι, το σπαράγγι, ο μαϊντανός και φυτά όπως η καλέντουλα. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι με τους οποίους μπορεί να γίνει η παραλαβή του λυκοπενίου από φυσικές πηγές όπως για παράδειγμα η απομόνωση του από πεπόνι του *Sao Caetano* μέσω της πολτοποίησης της σάρκας του μαζί με ακετόνη. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση της μάζας και αφαίρεση των καροτενοειδών με πλύσεις με ακετόνη η οποία αφαιρείται στο τέλος με απόσταξη και ξήρανση της. Το εναπομείναν υλικό εκλύεται δια μέσω χρωματογραφικής στήλης για να απομονωθεί το επιθυμητό συστατικό και στη συνέχεια πραγματοποιείται υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Press Liquid Chromatography) για τον ποιοτικό έλεγχο και την ταυτοποίηση της ουσίας [54].

Σε μια άλλη ερευνητική εργασία αναφέρεται η παραγωγή λυκοπενίου και β-καροτένιου με Βιοτεχνολογία χρησιμοποιώντας ζυμομύκητες του στελέχους *Blakeslea trispora*. Η διεργασία αυτή είναι περισσότερο βιώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον για την παραγωγή αυτών των χρωστικών [55,56].

Επίσης, πολύ ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι το λυκοπένιο και το β-καροτένιο έχουν απομονωθεί από ντομάτες με την χρήση υπερκρίσιμων υγρών, όπως το διοξείδιο του άνθρακα. Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα δεν είναι τοξικό, ούτε εύφλεκτο συγκριτικά με τους συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες και είναι διαθέσιμο με χαμηλό κόστος σε υψηλή καθαρότητα [57].

3.3.3 ANNATO

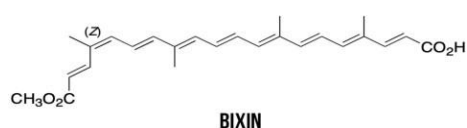
Η *Bixa orellana L.* ή αλλιώς αχιότη, είναι ένα φυτό εγγενές στις περιοχές της Βραζιλίας και του Μεξικού και οι καρποί του περιέχουν μια πορτοκαλοκόκκινη χρωστική, το ανάττο. Το χαρακτηριστικό χρώμα του ανάττο προέρχεται από καροτενοειδή πιγμέντα όπως η βιζίνη και η νορβιζίνη. Η απομόνωση της βαφής αυτής γίνεται με μεθόδους όπως απευθείας εκχύλιση σε έλαιο, σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα ή έμμεση εκχύλιση με διάφορους διαλύτες που θα πρέπει να απομακρυνθούν. Η βαφή είναι ασταθής στο φως και στο οξυγόνο [55,58,59,60].



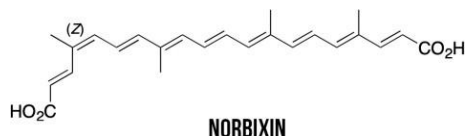
Σχήμα 14: Το φυτό αννάτο



Σχήμα 15: Σκόνη χρωστικής από το φυτό αννάτο



Σχήμα 16: Χημική δομή βιξίνης



Σχήμα 17: Χημική δομή νοβιξίνης

3.3.4 ΧΛΩΡΟΦΥΛΛΗ

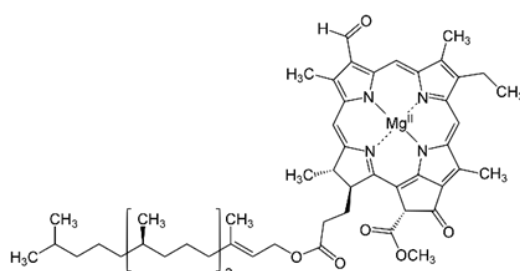
Το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα που έχουν τα φύλλα και τα στελέχη των φυτών αποδίδεται στην χλωροφύλλη όπου η χημική της δομή παρουσιάζεται στο Σχήμα 20.



Σχήμα 18: Σκόνη χρωστικής από τσουκνίδα

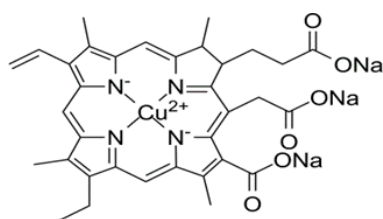


Σχήμα 19: Φύλλα τσουκνίδας



Σχήμα 20: Βασική δομή χλωροφύλλης

Υπάρχουν δύο είδη χλωροφύλλης στο πράσινο των φυτών: η χλωροφύλλη α και β. Η εκχύλιση των χημικών αυτών ενώσεων πραγματοποιείται με εκχύλιση με οργανικό διαλύτη όπως η ακετόνη. Στα καλλυντικά χρησιμοποιείται σύμπλοκη ένωση της χλωροφύλλης με χαλκό το οποίο παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα από την χλωροφύλλη (Σχήμα 21)[61,62,63,64].



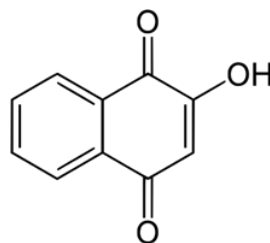
Σχήμα 21: Χημική δομή σύμπλοκης ένωσης χλωροφύλλης με χαλκό

3.3.5 XENNA

Η χέννα είναι μια κιτρινοκόκκινη χρωστική που απομονώνεται με την αποξήρανση των φύλλων των φυτών *Lawsonia alba*, *spinosa* και *inermis* και χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα στις ηπείρους της Αφρικής και της Ασίας ως βαφή μαλλιών, νυχιών αλλά και του δέρματος. Δεν χρησιμοποιείται ως χρωστική στα δερμοκαλλυντικά αλλά περιέχεται κυρίως στις βαφές μαλλιών. Η ικανότητα της να χρωματίζει την τρίχα οφείλεται στο χεννοταννικό οξύ ή αλλιώς τη 2-υδροξυ-1,4-ναφθοκινόνη (Σχήμα 23). Η μέθοδος παραλαβής της χρωστικής χέννας περιλαμβάνει την εκχύλιση των αποξηραμένων φύλλων του φυτού σε κάποιο διαλύτη έως ότου παραληφθεί όλη η ποσότητα της χρωστικής σε αυτόν και στη συνέχεια ρύθμιση του pH και διήθηση του διαλύματος [41,52,65,66,67,68,69,70].



Σχήμα 22: Σκόνη χρωστικής από το φυτό χέννα



Σχήμα 23: Χημική δομή 2-υδροξυ-1,4-ναφθοκινόνης

3.3.6 INTIGKO

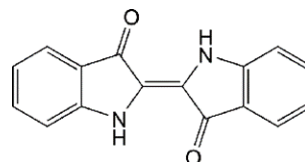
Πηγή προέλευσης της χρωστικής ίντιγκο (indigo) είναι το φυτό *Indigofera tinctoria* το οποίο εντοπίζεται στις ηπείρους της Αφρικής και της Ασίας. Το χαρακτηριστικό μπλε-μωβ χρώμα της βαφής αυτής οφείλεται στην χημική ουσία ινδιγοτίνη (Σχήμα 25) η οποία παραλαμβάνεται τόσο με την παραδοσιακή όσο και με πιο σύγχρονες χημικές μεθόδους.

Η παραδοσιακή μέθοδος περιλαμβάνει την εμβάπτιση, φρεσκοκομμένης βιομάζας του φυτού με άνθη, σε νερό για αρκετές ώρες. Στη συνέχεια η μάζα αφαιρείται και γίνεται μηχανικός αερισμός του ζυμωμένου υγρού, αφήνεται σε ηρεμία ώστε να

καθιζάνουν τα σωματίδια της χρωστικής. Το ίζημα συλλέγεται και κατεργάζεται με βρασμό σε ένα χάλκινο καζάνι και τέλος, διηθείται, συμπιέζεται σε συγκεκριμένο σχήμα και αφήνεται να στεγνώσει στον ήλιο. Μία άλλη διεργασία παραλαβής της χρωστικής χρησιμοποιεί διαλύτες όπως υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου $[Ca(OH)_2]$, αερισμό και φυγοκέντριση [71,72,73].



Σχήμα 24: Σκόνη χρωστικής από το φυτό *Indigofera tinctoria*



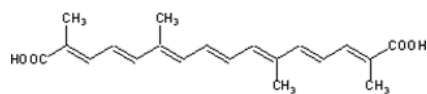
Σχήμα 25: Χημική δομή ινδιγοτίνης



Σχήμα 26: Το φυτό *Indigofera tinctoria*

3.3.7 ΚΡΟΚΕΤΙΝΗ

Προέρχεται από το φυτό κρόκος *Crocus sativus L* ή αλλιώς είναι το γνωστό σαφράνι του οποίου οι ίνες περιέχουν κροκίνες, κροκετίνες και πικροκροκίνη.



Σχήμα 27: Χημική δομή κροκετίνης



Σχήμα 28: Στήμονες και σκόνη από το φυτό κρόκος

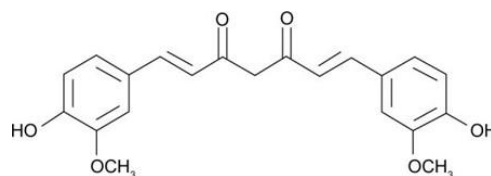
Είναι φωτοευαίσθητες χρωστικές και χρησιμοποιούνται για να δώσουν μια πορτοκαλί απόχρωση σε καλλυντικά και τρόφιμα. Μια μέθοδος παραλαβής των χρωστικών γίνεται με την υδρόλυση αποξηραμένων στιγμάτων σαφράν σε υδατικό διάλυμα. Στο τέλος ελέγχεται η καθαρότητα με χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) [52,74].

3.3.8 ΚΟΥΡΚΟΥΜΙΝΗ

Η κουρκουμίνη είναι πιγμέντο που προέρχεται από το μπαχαρικό κουρκουμάς και δίνει αποχρώσεις από κίτρινο έως βαθύ πορτοκαλί.

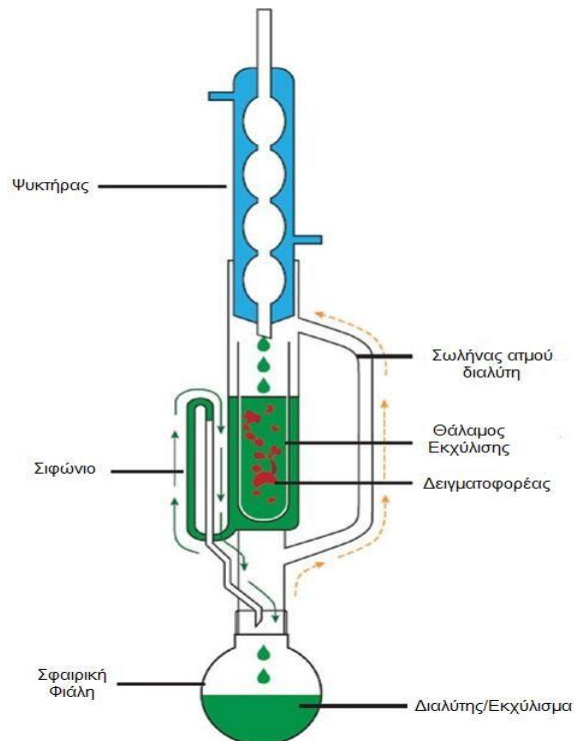


Σχήμα 29: Σκόνη κουρκουμά



Σχήμα 30: Χημική δομή κουρκουμίνης

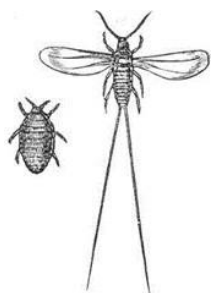
Ποικίλοι τρόποι έχουν χρησιμοποιηθεί για να απομονωθεί η χρωστική αυτή και μερικές από αυτές περιλαμβάνουν την εκχύλιση με διαλύτες, την εκχύλιση με συσκευή Soxhlet, την εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων ή μικροκυμάτων ή ενζύμων και τη χρήση υπερκρίσιμων υγρών. Η τελευταία χρησιμοποιώντας υποκρίσιμο νερό, αποτελεί μια μέθοδο φιλική προς το περιβάλλον και έχει αρκετά πλεονεκτήματα όπως η μειωμένη απώλεια θερμοευαίσθητων ουσιών και η αποφυγή χρήσης τοξικών οργανικών διαλυτών, διατηρώντας όμως την ίδια αποτελεσματικότητα με αυτούς[75,76].



Εικόνα 31: Εκχυλιστική συσκευή Soxhlet

3.3.9 ΚΟΧΕΝΙΑΗ

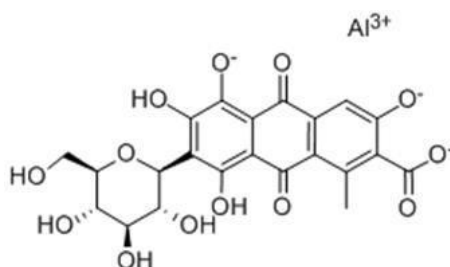
Όπως προαναφέρθηκε και στην ιστορική αναδρομή των χρωστικών υλών στα καλλυντικά, η χρωστική ουσία παραλαμβάνεται από την σύνθλιψη του σώματος και των αυγών του θηλυκού εντόμου *Dactylopius coccus*, το οποίο είναι εγγενές στην Βόρεια και Νότια Αμερική και κυρίως το Μεξικό και το Περού και εντοπίζονται πάνω σε κακτοειδή φυτά όπως η φραγκοσουκιά, είναι το καρμινικό οξύ. Το καρμινικό οξύ αναμειγνύεται με άλατα αργιλίου για να παρασκευαστεί η χρωστική καρμίνη ή αλλιώς γνωστή ως κοχενίλη με το χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα. [27,41,77,78].



Σχήμα 32: Το έντομο *Dactylopius coccus*



Σχήμα 33: Σκόνη χρωστικής από το έντομο *Dactylopius coccus*



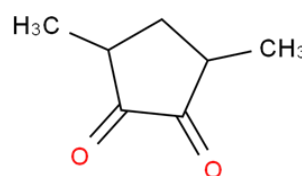
Σχήμα 34: Χημική δομή χρωστικής καρμίνης

3.3.10 ΚΑΡΑΜΕΛΟΧΡΩΜΑ

Το καραμελόχρωμα είναι μια ουσία που προέρχεται από την θερμική επεξεργασία υδατανθράκων όπως το σακχαροκάλαμο, η μελάσα, η φρουκτόζη, η γλυκόζη και το μέλι. Για την παραγωγή του προστίθεται σε ειδικό δοχείο μια ποσότητα του υδατάνθρακα που στη συνέχεια θερμαίνεται σε θερμοκρασία άνω των 100 °C. Όταν επιτευχθεί το επιθυμητό χρώμα, το σύστημα ψύχεται και διέρχεται από φίλτρο. Τέλος, ρυθμίζεται το ειδικό βάρος και το pH του ανάλογα τις προδιαγραφές του επιθυμητού τελικού προϊόντος. Οι αποχρώσεις που προκύπτουν είναι καφεκίτρινες [79,80].



Σχήμα 35: Καραμέλα



Σχήμα 36: Χημική δομή καραμελόχρωματος

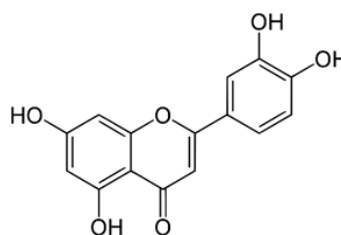
Εν κατακλείδι, υπάρχουν πολλά ακόμα φυτά τα οποία μπορούν να αποτελέσουν πηγή προέλευσης χρωστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά και με μεγάλη ποικιλία σε χρώματα όπως είναι το χαμομήλι για μπλέ χρώμα, ο ιβίσκος για ροζ-κόκκινο, το κόκκινο λάχανο για ροζ-μωβ και διάφορα άλλα.

3.3.11 ΦΛΑΒΟΝΟΕΙΔΗ

Τα φλαβονοειδή αποτελούν ουσίες που δίνουν χρώμα στα φυτά και τα προστατεύουν από μικροοργανισμούς και έντομα λόγω της αντιοξειδωτικής τους δράσης. Εκτός από τις πολύ γνωστές αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες, φλαβονοειδή όπως η λουτεολίνη και η απιτζενίνη επίσης χρησιμοποιούνται ως χρωστικές σε καλλυντικά προϊόντα και παράγουν κίτρινες αποχρώσεις από φυτικές πηγές όπως το φυτό *Reseda luteola L*, η αγκινάρα, ο βασιλικός, το σέλερι και ο μαϊντανός [52,81,82,83].



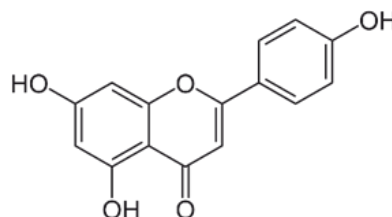
Σχήμα 37: Σκόνη από τσόφλι φυσιτικού, λουτεολίνη



Σχήμα 38: Χημική δομή λουτεολίνης



Σχήμα 39: Σκόνη από χαμομήλι, απιτζενίνη



Σχήμα 40: Χημική δομή απιτζενίνης

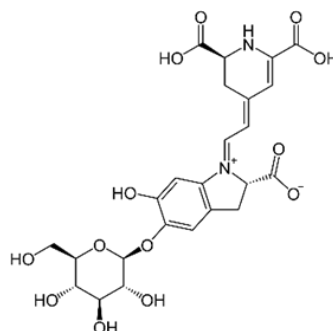
3.3.12 ΠΑΝΤΖΑΡΙ

Αποτελεί άλλη μια σημαντική πηγή χρώματος από την αρχαιότητα. Η κυρίαρχη χρωστική που περιέχεται στο παντζάρι είναι η βετανίνη της οποίας το χρώμα επηρεάζεται από το pH και κυμαίνεται μεταξύ μωβ και κόκκινων αποχρώσεων. Για την απομόνωση της από το φυτό, φρέσκες ρίζες παντζαριών ομογενοποιούνται σε πάστα, διαβρέχονται με διαλυτή εκχύλιση, αναδεύονται για κάποιο χρόνο και τέλος

Διηθούνται [84,85,86,87].



Σχήμα 41: Σκόνη χρωστικής από παντζάρι



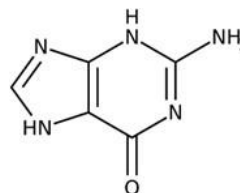
Σχήμα 42: Χημική δομή βετανίνης

3.3.13 ΓΟΥΑΝΙΝΗ

Μαργαρώδες πιγμέντο που απομονώνεται από λέπια ψαριών και προσδίδει ιριδισμό στο καλλυντικό. Τα λέπια των ψαριών εκχυλίζονται με οργανικούς διαλύτες οι οποίοι απομακρύνονται τελικά όπως και τα λιπαρά οξέα. Οι κρύσταλλοι διασκορπίζονται σε λάκκα κυτταρίνης ή οργανικούς διαλύτες. Η διαδικασία παραλαβής αυτού του μαργαρώδους πιγμέντου είναι μη συμφέρουσα, διότι είναι δαπανηρή και έχει μικρή απόδοση ποσότητας. Για τον λόγο αυτό, σήμερα χρησιμοποιείται για ιριδισμό στα καλλυντικά η μίκα, ένα μαργαρώδες πιγμέντο συνθετικής φύσης [41].



Σχήμα 43: Σκόνη γουανίνης



Σχήμα 44: Χημική δομή γουανίνης

Οι φυσικές χρωστικές μπορούν επίσης να είναι μεταλλεύματα λευκού ή άλλου χρώματος όπως το διοξείδιο του τιτανίου, το οξείδιο του ψευδαργύρου και διάφορα οξείδια του σιδήρου, του χρωμίου και του χαλκού. Οι ενώσεις αυτές αρχικά παραλαμβάνονταν απευθείας από τη φύση. Όμως δεδομένου ότι είναι δύσκολο να ελεγχθεί ποιοτικά η σύστασή τους, επειδή περιέχουν πολλές φορές τοξικά βαρέα μέταλλα, η νομοθεσία ορίζει ότι όλες οι ενώσεις των μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως χρώματα στα καλλυντικά, θα πρέπει να παράγονται συνθετικά. Επομένως, οι ενώσεις των μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως χρωστικές στις καλλυντικοτεχνικές μορφές είναι συνθετικές και δεν πρέπει να συγχέονται με της φυσικής προέλευσης ενώσεις των μετάλλων που πολλές φορές περιέχουν επικίνδυνες προσμίξεις. Στην

Ευρωπαϊκή Ένωση η νομοθεσία για τις χρωστικές στα καλλυντικά επιτρέπει την χρήση φυσικής προέλευσης ενώσεις των μετάλλων ως χρωστικές αρκεί να έχει πραγματοποιηθεί σε αυτές ο κατάλληλος ποιοτικός έλεγχος για την ασφαλή προσθήκη τους στο προϊόν. Αυτό επιτυγχάνεται με τον καθορισμό μέγιστου ορίου προσμίξεων όσον αφορά κάθε βαρύ μέταλλο σε κάθε χρωστική. Βέβαια σημαντικό να αναφέρουμε πως ο καθαρισμός των συστατικών αυτών για την απαλλαγή τους από βαρέα μέταλλα είναι οικονομικά ασύμφορος και πολύπλοκος.

Οι φυσικές χρωστικές είναι πιο οικολογικές σε σχέση με τις συνθετικές, αντιαλλεργικές, βιοδιασπώμενες και λιγότερο τοξικές όμως η παραγωγή τους είναι αρκετά δαπανηρή [88,89].

3.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΥΛΩΝ

Παρακάτω γίνεται μια περιληπτική αναφορά σε κάποιες από τις μεθόδους παραγωγής συνθετικών χρωστικών υλών που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά προϊόντα.

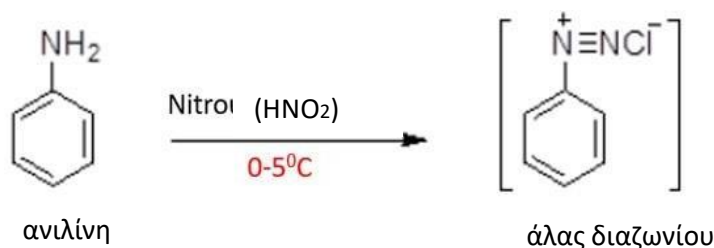
Γενικότερα, οι συνθετικές χρωστικές ύλες παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τις φυσικές όμως αυξάνουν τον κίνδυνο για αλλεργικές αντιδράσεις και ανεπιθύμητες ενέργειες.

3.4.1 ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ

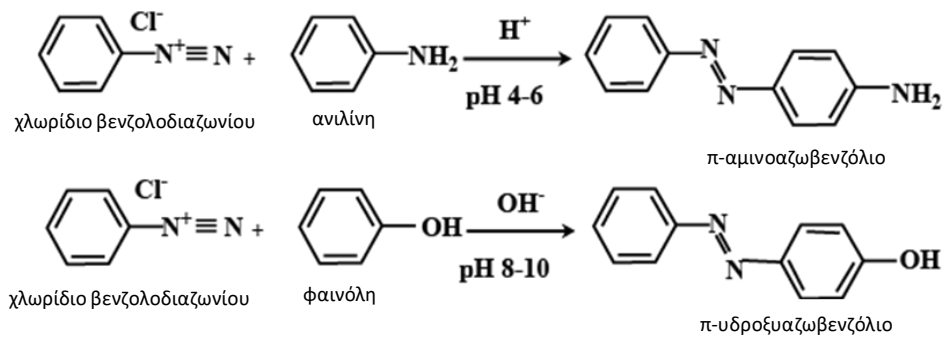
Τα αζωχρώματα αποτελούν τις κύριες χρησιμοποιούμενες συνθετικές οργανικές χρωστικές και οι οποίες περιλαμβάνουν την χαρακτηριστική χρωμοφόρα αζωμάδα (-N=N-)

Τα περισσότερα αζωχρώματα παρασκευάζονται συνθετικά με τα ακόλουθα στάδια αντιδράσεων:

Στην πρώτο στάδιο πραγματοποιείται διαζώτωση μιας πρωτοταγούς αρωματικής αμίνης (ανιλίνη) με τη χρήση ενός ισχυρού οξέος όπως το υδροχλωρικό οξύ (HCl) μαζί με νιτρώδες νάτριο (NaNO₂) στους 0 °C (Σχήμα 45). Όσο περισσότερες φορές πραγματοποιηθεί η συγκεκριμένη αντίδραση τόσο περισσότερα άτομα αζώτου θα προστεθούν και θα προκύψουν αντίστοιχα διαφορετικά είδη βαφών όπως τα δι-αζω, τρι-αζω και πολυ-αζω χρώματα (Σχήμα 48, 49). Στο δεύτερο στάδιο, γίνεται σύζευξη του διαζωνικού άλατος με μια πυρηνόφιλη ένωση όπως οι φαινόλες ή οι ανιλίνες (σχήμα 46). Τέλος, γίνεται διήθηση, απομόνωση και ξήρανση του επιθυμητού αζωχρώματος (π-αμινοαζωβενζόλιο, π-υδροξυαζωβενζόλιο). Τα χρώματα που μπορούν να αποδώσουν τα αζωχρώματα περιλαμβάνουν αποχρώσεις του κόκκινου, του κίτρινου, του πορτοκαλί όπως επίσης και το μαύρο χρώμα [41,90,91,92].



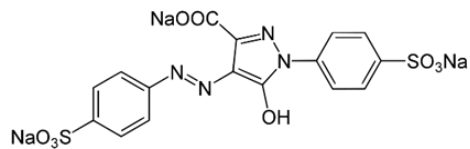
Σχήμα 45: Στάδιο διαζώτωσης



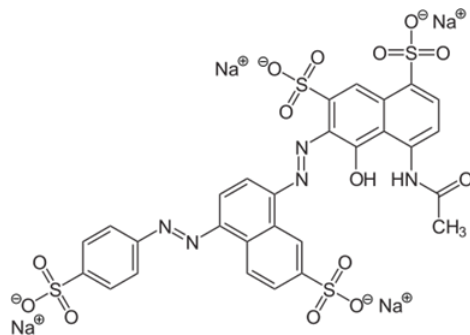
Σχήμα 46: Στάδιο Σύζευξης



Σχήμα 47: Σκόνη FD&C Yellow 5 (ταρτραζίνη)



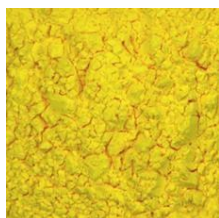
Σχήμα 48: Χημική δομή ταρτραζίνης



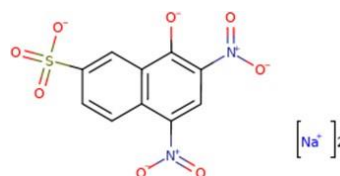
Σχήμα 49: Brillantschwarz, δι-αζω χρωστική

3.4.2 ΝΙΤΡΟΧΡΩΜΑΤΑ

Το μοναδικό πιστοποιημένο χρώμα σε αυτή την ομάδα είναι το Ext. D&C Yellow No7 το οποίο είναι παράγωγο της 1-ναφθόλης (Σχήμα 51), παράγεται με χλωριούχο αργίλιο σε υπόστρωμα αλουμίνιας και έχει χρώμα κίτρινο [41,93,94].



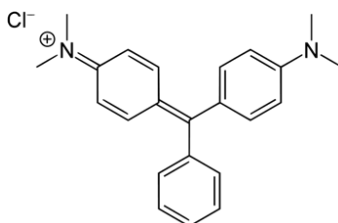
Σχήμα 50: Σκόνη Ext. D&C Yellow No7



Σχήμα 51: Χημική δομή Ext. D&C Yellow No7

3.4.3 ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΑΝΙΟ

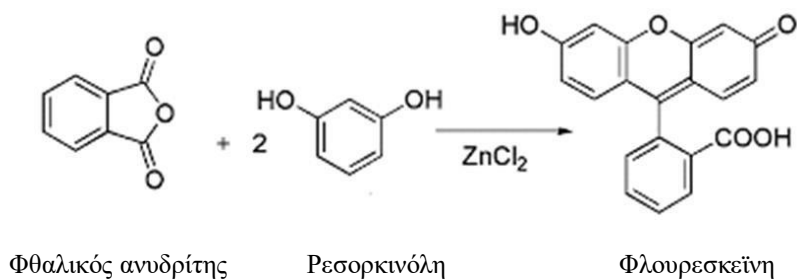
Τα χρώματα του τριφαιλυνομεθανίου (Σχήμα 52) αποτελούν επίσης μια ομάδα συνθετικών χρωστικών που προστίθενται στα καλλυντικά προϊόντα. Μπορεί να είναι αλκαλικές ή όξινες ενώσεις, όμως, μόνο οι όξινες συμπεριλαμβάνονται στα πιστοποιημένα χρώματα. Αυτά παράγονται είτε με αντίδραση συμπύκνωσης της κετόνης Michler με αρωματικές αμίνες, είτε με αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης χλωρίου, σουλφονικού οξέως ή αμινοομάδων με αρωματικές αμίνες. Τα χρώματα που αποδίδουν αυτές οι ενώσεις είναι αποχρώσεις του μπλέ και του πράσινου [41,95,96].



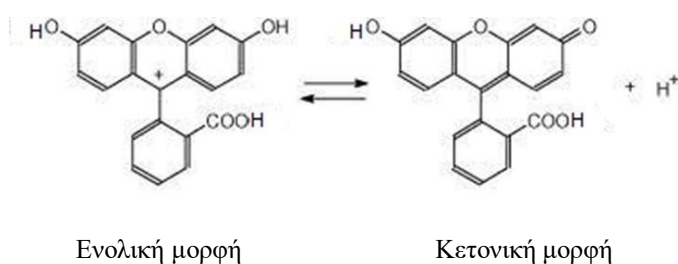
Σχήμα 52: Χημική δομή παραγώγου του τριφαιλυνομεθανίου

3.4.4 ΞΑΝΘΕΝΙΑ

Αυτά τα συνθετικά χρώματα συντίθενται από την αντίδραση φθαλικού ανυδρίτη με φαινόλη. Προϊόντα αυτής της αντίδρασης είναι τα παράγωγα της φλουορεσκεΐνης (Σχήμα 53). Η φλουορεσκεΐνη έχει δύο ταυτομερείς μορφές, την ενολική και την κετονική (Σχήμα 54) οι οποίες έχουν χαρακτηριστικό χρώμα σε μεταβολές του pH. Από τα παράγωγα της φλουορεσκεΐνης στα καλλυντικά χρησιμοποιείται μόνο η Ροδαμίνη Β για την οποία υποστηρίζεται πως έχει καρκινογόνο δράση. Τα χρώματα που αποδίδουν είναι κυρίως κόκκινα και πορτοκαλί [41,96,97].



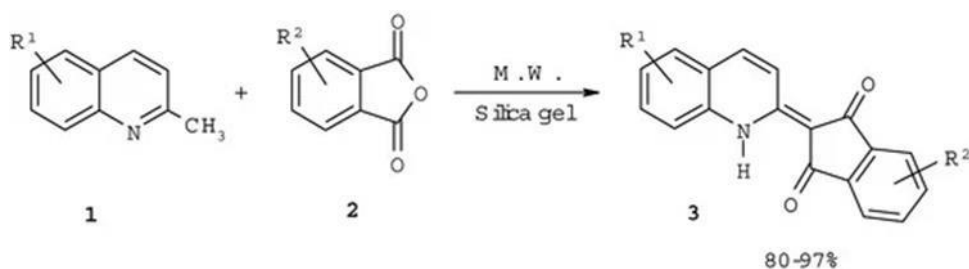
Σχήμα 53: Σύνθεση της Φλουρεσκεΐνης από φθαλικό ανυδρίτη και ρεσορκινόλη



Σχήμα 54: Κετονική-Ενολική Ταυτομέρια της Φλουρεσκεΐνης

3.4.5 ΚΙΝΟΛΙΝΗ

Τα χρώματα της κινολίνης είναι κυρίως κίτρινες και πράσινες ενώσεις που προκύπτουν από συμπύκνωση της κιναλδίνης με φθαλικό ανυδρίτη παρουσία ψευδαργύρου και σουλφονοποίηση με ατμίζον θειικό οξύ (Σχήμα 55) [41,98].

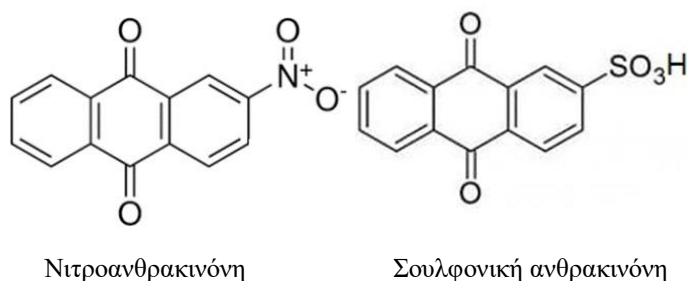


1.Κιναλδίνη 2.φθαλικός ανυδρίτης 3.Χρωστική Κινοφθαλόνης (Πιγμέντα κινοφθαλόνης)

Σχήμα 55: Σύνθεση παραγώγου της κινολίνης από κιναλδίνη με φθαλικό ανυδρίτη

3.4.6 ΧΡΩΜΑΤΑ ΑΝΘΡΑΚΙΝΟΝΗΣ

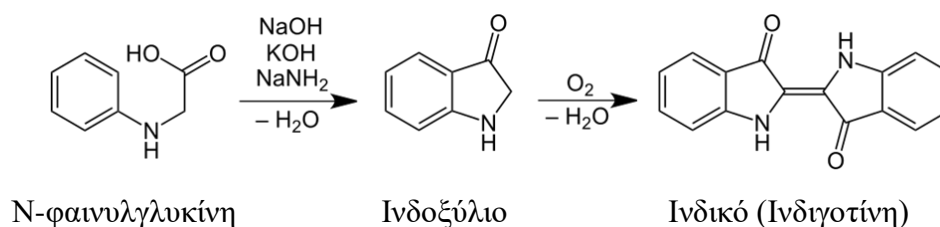
Οι χρωστικές που περιλαμβάνονται σε αυτή την κατηγορία έχουν ως βάση την σουλφονική ανθρακινόνη ή την νιτροανθρακινόνη (Σχήμα 56). Τα πιστοποιημένα χρώματα της ανθρακινόνης που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά έχουν χρώματα πράσινο και μωβ [99,100].



Σχήμα 56: Χημικές δομές νιτροανθρακινόνης και σουλφονικής ανθρακινόνης

3.4.7 ΧΡΩΜΑΤΑ ΙΝΔΙΚΟΥ

Για τα χρώματα αυτά, η βασική μέθοδος παραγωγής τους ακολουθεί την μέθοδο των Heumann-Pfleger από την N-φαινυλγλυκίνη και νατραμίδιο. Η ένωση που προκύπτει σε πρώτο στάδιο είναι το Ινδοξύλιο το οποίο στην συνέχεια με αντίδραση οξειδωσης διμερίζεται σε Ινδικό. Το χρώμα που προκύπτει είναι το μπλε [101,102].

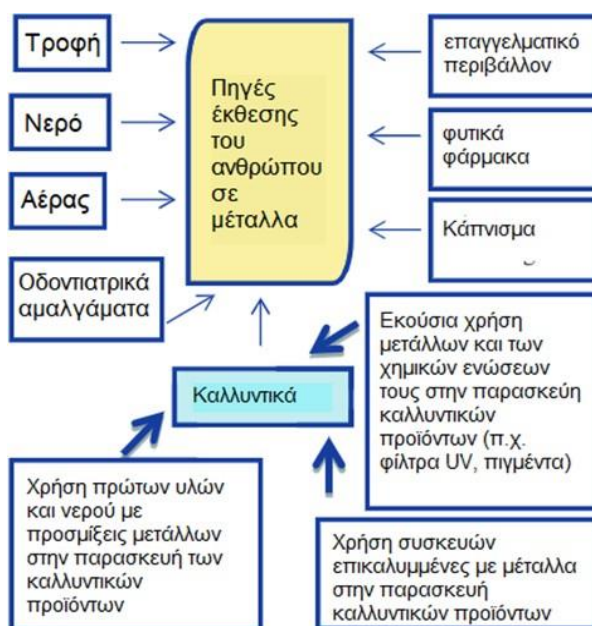


Σχήμα 57: Μέθοδος παραγωγής χρωμάτων ινδικού με τη μέθοδο Heumann-Pfleger

ΕΝΟΤΗΤΑ 4

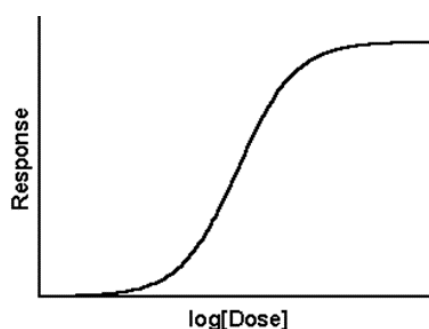
4.1 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ ΚΑΙ Η ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ

Ποικίλοι είναι οι τρόποι με τους οποίους μια ουσία μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό όπως για παράδειγμα μέσω του πεπτικού, του αναπνευστικού συστήματος ακόμα και δια μέσω του δέρματος. Όσον αφορά τα καλλυντικά προϊόντα μας ενδιαφέρει περισσότερο η είσοδος των ουσιών που περιέχονται σε αυτά δια μέσω του δέρματος. Μια από τις βασικότερες λειτουργίες που εκτελεί το δέρμα είναι η προστασία από την είσοδο ‘ξένων’ στοιχείων στον οργανισμό, δρώντας με αυτό τον τρόπο ως ‘φραγμός’. Η εξωτερική στιβάδα του δέρματος, η κερατίνη, αποτελείται από νεκρά κερατινοποιημένα κύτταρα τα οποία δεν επιτρέπουν την ενεργητική μεταφορά των ουσιών αλλά μόνο την παθητική απλή διάχυση τους. Αυτό σημαίνει πως εάν υπάρξει τραυματισμός στην κερατίνη στιβάδα η διέλευση των ουσιών στο χόριο και τελικά στην κυκλοφορία είναι αναπόφευκτη. Μια ακόμα οδό απορρόφησης αποτελούν οι τριχικοί θύλακοι και οι ιδρωτοποιοί αδένες. Μετά την είσοδο της, μια ουσία θα αποθηκευτεί, θα αποβληθεί ή θα μεταβολιστεί σε διαφορετική ένωση, μια διαδικασία που ονομάζεται βιομεταλλαγή. Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν τον βαθμό απορρόφησης μιας ουσίας δια μέσω του δέρματος όπως για παράδειγμα οι φυσικοχημικές ιδιότητες, η παρουσία νερού, η θερμοκρασία, το πάχος του δέρματος, η ηλικία του ατόμου και η παρουσία αγγείων στην περιοχή. Σήμερα, με την εξέλιξη στην βιομηχανία των καλλυντικών, το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού, ανεξαρτήτως φύλου, χρησιμοποιεί καλλυντικά προϊόντα σε καθημερινή βάση. Είναι σημαντικό, επομένως, να ελέγχεται αυστηρά η σύσταση και η ποιότητα τους με σκοπό να αποφευχθούν οι ανεπιθύμητες ενέργειες που μπορεί να προκληθούν από την συνεχή χρήση τους. Οι ανεπιθύμητες ενέργειες μπορεί να εμφανιστούν άμεσα ή ακόμα και μετά από παρατεταμένη χρήση αθροιστικά.



Σχήμα 58: Πηγές έκθεσης του ανθρώπου σε μέταλλα

Τοξικότητα ονομάζεται η εγγενής ικανότητα μιας ουσίας ή μιας χημικής ένωσης να προκαλέσει οργανική βλάβη ή και θάνατο όταν έρθει σε επαφή με τον ανθρώπινο οργανισμό. Η εκδήλωση της τοξικότητας μιας χημικής ένωσης εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες της, τις συνθήκες έκθεσης και με ποιον τρόπο αυτή μεταβολίζεται από τον οργανισμό και την ευαισθησία του. Ο προσδιορισμός της τοξικότητας μιας ουσίας για τον άνθρωπο είναι δύσκολο να προσδιοριστεί εφόσον δεν είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν πειράματα που θα έθεταν σε κίνδυνο την ανθρώπινη ζωή. Γι' αυτό τον λόγο χρησιμοποιούνται πολλές φορές πειραματόζωα και συχνά τα αποτελέσματα από τέτοιες δοκιμές είναι αρκετά περιορισμένα για να θεωρηθεί μια ουσία απόλυτα ασφαλής για τον άνθρωπο. Χρήσιμα όμως είναι τα δεδομένα που προκύπτουν όσον αφορά την μέση δερματική θανατηφόρα δόση (LD₅₀-cutaneous) και την ερεθιστικότητα στο δέρμα και στον επιπεφυκότα. Η σχέση δόσης της ουσίας και αντίδρασης του οργανισμού συσχετίζονται μεταξύ τους με μια σιγμοειδή καμπύλη (Σχήμα 59). Σε αυτήν αποτυπώνεται η τιμή της δόσης μέχρι την οποία δεν παρατηρείται καμία ανεπιθύμητη ενέργεια του οργανισμού από την εκάστοτε ουσία [103,104].

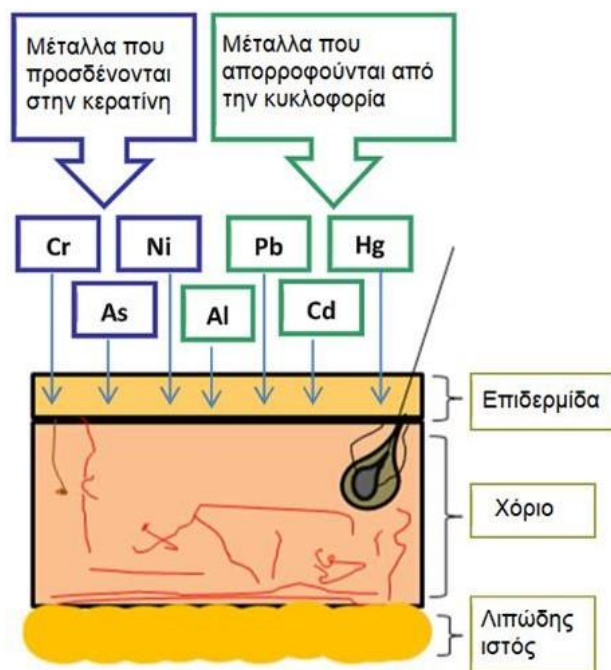


Σχήμα 59: Καμπύλη αντίδρασης-δόσης

Στην παρούσα ενότητα θα αναφερθούμε στην τοξικότητα που μπορεί να παρουσιάσουν χρωστικές ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά προϊόντα. Τοξικές μπορούν να είναι τόσο οι οργανικές όσο και οι ανόργανες χρωστικές, φυσικής ή συνθετικής προέλευσης. Πιο συγκεκριμένα, οι ανόργανες ενώσεις που περιέχουν τα ορυκτά όπως το οξειδίο του ψευδαργύρου, το διοξειδίο του τιτανίου και πολλές άλλες μεταλλικές ενώσεις θεωρούνται επικίνδυνες κατηγορίες που μπορούν να αποβούν τοξικές για τον ανθρώπινο οργανισμό. Αυτές οι ενώσεις μπορεί να περιέχουν προσμίξεις από άλλα δευτερεύοντα μέταλλα που είναι τοξικά και επιβλαβή. Όσον αφορά τις οργανικές ενώσεις, έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες που χαρακτηρίζουν αρκετές από αυτές ως τοξικές, τόσο της φυσικής προέλευσης, όσο και τις συνθετικές, όπως για παράδειγμα τα αζοχρώματα.

Ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται εκείνα τα στοιχεία που έχουν πυκνότητα (d : g/cm^3) μεγαλύτερη από $5\text{g}/\text{cm}^3$ (σχετικά με την πυκνότητα του νερού d : $1\text{g}/\text{cm}^3$ στους $4\text{ }^\circ\text{C}$) και ατομικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του στοιχείου του νατρίου ($AB_{\text{Na}} : 23$). Μερικά από αυτά είναι το κάδμιο, ο κασσίτερος, το κοβάλτιο, ο μόλυβδος, ο χαλκός. Ορισμένα είναι ιδιαίτερα τοξικά ενώ άλλα είναι απαραίτητα για τον ανθρώπινο οργανισμό συμβάλλοντας σε σημαντικές λειτουργίες του. Τα τοξικά

βαρέα μέταλλα μπορεί να βρίσκονται υπό την μορφή ιόντων ή στοιχειακή μορφή και μπορούν να εισέλθουν στον οργανισμό μέσω της κατάποσης, της εισπνοής ή της απορρόφησης από το δέρμα. Οι ανεπιθύμητες ενέργειες που μπορεί να προκληθούν επηρεάζονται από την περιοχή του σώματος και τον χρόνο έκθεσης στην ουσία και ποικίλλουν μεταξύ των διαφορετικών μετάλλων. Αυτά εντοπίζονται συνήθως στα καλλυντικά προϊόντα που προσδίδουν χρώμα, διότι αρκετά από αυτά αποτελούν πιγμέντα διαφόρων αποχρώσεων.



Σχήμα 60: Τρόπος αλληλεπίδρασης βαρέων μετάλλων με το δέρμα

Διακρίνοντας τις χρωστικές που χρησιμοποιούνται στις καλλυντικοτεχνικές μορφές, μπορούμε να αναφερθούμε σε ανόργανες και οργανικές ουσίες.

4.2 ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

4.2.1 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO_2)

Το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες ανόργανες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά προϊόντα. Προστίθεται για να δώσει λευκό χρώμα στην μάζα του προϊόντος αλλά, επίσης, αποτελεί και αντιηλιακό φίλτρο. Διάφορες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για τη μελέτη της τοξικότητας της ένωσης αυτής και τα δεδομένα δείχνουν πως δυνητικά θα μπορούσε να προκαλέσει ανεπιθύμητες ενέργειες στον οργανισμό. Στα καλλυντικά χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου τα οποία έχουν πολύ μικρό μέγεθος αλλά παρόλα αυτά δεν φαίνεται να μπορούν να διέλθουν μέσω του δέρματος και να καταλήξουν στην κυκλοφορία του αίματος. Τα σωματίδια είναι ικανά να περάσουν μόνο λίγα από τα εξωτερικά επίπεδα της κερατίνης στιβάδας, αδυνατώντας να φτάσουν στο κυρίως δέρμα και την κυκλοφορία.

Προϊόντα που περιέχουν διοξείδιο τιτανίου και έχουν την μορφή αεροσόλ όπως και προϊόντα για τα χείλη, μπορεί να ενέχουν κινδύνους για την υγεία. Η είσοδος της ουσίας στον οργανισμό μπορεί να γίνει ευκολότερα αφού απουσιάζει ο 'φραγμός' που αποτελεί το δέρμα και η εφαρμογή πραγματοποιείται πολύ κοντά σε βλεννογόνο. Μελέτες σε τρωκτικά δείχνουν πως μετά την εισπνοή και την κατάποση διοξειδίου του τιτανίου, τα σωματίδια του εντοπίζονται μετά από κάποιο χρονικό διάστημα σε διάφορα όργανα όπως το ήπαρ, η καρδιά, ο σπλήνας, οι νεφροί. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως οι ποσότητες που χορηγήθηκαν στα πειραματόζωα δεν αντιστοιχούν στις ποσότητες στις οποίες μπορεί να εκτεθεί ένας άνθρωπος από κανονική χρήση προϊόντων με διοξείδιο του τιτανίου, όμως σε παρατεταμένη χρήση τους δεν αποκλείεται η πιθανότητα τα αποτελέσματα να είναι ανάλογα. Σχετικά με το αν η μεταλλική αυτή ένωση είναι μεταλλαξιογόνος ή καρκινογόνος, οι απόψεις και τα αποτελέσματα των ερευνών δίστανται. Η τοπική εφαρμογή φαίνεται πως δεν εγκυμονεί κάποιο κίνδυνο, ενώ η χορήγηση από του στόματος και η εισπνοή του διοξειδίου του τιτανίου φαίνεται να έχει βλαπτική επίδραση στο DNA μόνο όταν η δόση είναι αρκετά υψηλή. Θα μπορούσε επομένως να χαρακτηριστεί ως ένας ασθενής γονιδοτοξικός παράγοντας μετά από κατάλληλη έκθεση του οργανισμού σε αυτό [105].

4.2.2 ΟΞΕΙΔΙΟ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (ZnO)

Όπως και το διοξείδιο του τιτανίου, το οξείδιο του ψευδαργύρου αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο ανόργανο αντιηλιακό φίλτρο παρέχοντας σημαντική προστασία από την UVB ακτινοβολία και ακόμα χρησιμοποιείται ως λευκό πιγμέντο. Στα καλλυντικά προϊόντα χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου, που φαίνεται πως δεν έχουν την ικανότητα να διαπεράσουν τον δερματικό φραγμό εάν είναι ακέραιος, μπορούν όμως να εισέλθουν στον οργανισμό όταν υπάρχει λύση της συνεχείας του δέρματος ή μέσω της αναπνευστικής οδού. Έρευνες δείχνουν πως τα σωματίδια αυτά μπορούν να παρουσιάσουν τοξικότητα για τον οργανισμό, η οποία εξαρτάται από το χρόνο έκθεσης της περιοχής, τη συγκέντρωση της ουσίας, την επικάλυψη τους και το μέγεθος τους. Τα δεδομένα αποδεικνύουν πως όταν τα σωματίδια εκτεθούν στην ηλιακή ακτινοβολία μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στο γενετικό υλικό με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν ενεργές μορφές οξυγόνου που είναι υπεύθυνες για το οξειδωτικό στρες. Οι ελεύθερες ρίζες στη συνέχεια έχουν την ικανότητα να προκαλέσουν κυτταρικές βλάβες στις μεμβράνες ή να οδηγήσουν τα κύτταρα σε πρόωρη απόπτωση, μεταλλάξεις και καρκινογενέσεις [106].

4.2.3. ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

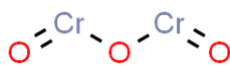
Άλλες δύο χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά ως χρωστικές είναι ο θειικός μόλυβδος για λευκό χρώμα και το οξείδιο του δισθενούς μολύβδου για κίτρινο και κόκκινο χρώμα. Δηλητηρίαση από μόλυβδο συνήθως Pb(II) μπορεί να προκληθεί κυρίως από την εισπνοή σκόνης του μετάλλου αυτού αλλά και από την είσοδο της από την πεπτική οδό. Μετά την απορρόφηση μπορεί να εντοπισθεί σε όργανα όπως το αίμα, οι μύες, το δέρμα αλλά και τα οστά. Οι έρευνες δείχνουν πως ο μόλυβδος επηρεάζει την δομή του DNA και του RNA με άγνωστο μηχανισμό και φαίνεται να έχει καρκινογόνο δράση σε πειραματόζωα, γεγονός που δεν αποκλείει ότι

μπορεί να έχει την ίδια δράση και για τον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης, το μέταλλο αυτό φαίνεται να μιμείται την δράση του ασβεστίου με αποτέλεσμα να έχει τη δυνατότητα να συμμετέχει σε διάφορες λειτουργίες συστημάτων όπως τα μιτοχόνδρια και οι νευρικές ίνες. Ακόμα, πειράματα αποδεικνύουν πως το μέταλλο αυτό επηρεάζει τη σύνθεση του κολλαγόνου και μπορεί να οδηγήσει σε τερατογενέσεις, σκελετικές και αναπνευστικές διαταραχές. Γενικότερα μπορεί να προκαλέσει αναπτυξιακές διαταραχές εάν ο οργανισμός εκτεθεί σε σημαντικές συγκεντρώσεις σε νεαρή ηλικία [107,108].

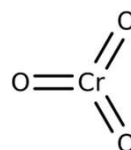
Ο μόλυβδος επίσης μπορεί να εντοπισθεί σε καλλυντικά προϊόντα ως πρόσμιξη πρώτων υλών. Πιο συγκεκριμένα για τα lipsticks έρευνες αναφέρουν πως δεν χρησιμοποιείται ως συστατικό αλλά ευρίσκεται ως πρόσμιξη ή προκύπτει από την παραγωγική διαδικασία. Φαίνεται ακόμα πως δεν υπάρχει 'ασφαλές' όριο έκθεσης στο μέταλλο αυτό. Ως πρόσμιξη η ποσότητα του στο καλλυντικό είναι σαφώς πολύ μικρή, όμως δεν πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός πως καθημερινή και παρατεταμένη χρήση προϊόντων που το περιέχουν λειτουργούν αθροιστικά για τον οργανισμό [109].

4.2.4. ΧΡΩΜΙΟ (Cr)

Το οξειδίο του τρισθενούς χρωμίου [Cr(III)] αποτελεί πράσινο πιγμέντο και χρησιμοποιείται σε καλλυντικά προϊόντα όπως οι σκιές ματιών. Μια από τις τοξικότερες ενώσεις αυτού του μετάλλου είναι το εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)] το οποίο έχει κόκκινο χρώμα και απαγορεύεται η χρήση του στα καλλυντικά. Το τρισθενές χρώμιο έχει την ικανότητα να διαπερνά το δέρμα και στη συνέχεια να εισέρχεται στα κύτταρα του οργανισμού το οποίο μεταβολίζεται στο γονιδιοτοξικό εξασθενές χρώμιο. Αυτό συνδέεται σταθερά με τις πρωτεΐνες και τα νουκλεϊκά οξέα προκαλώντας μεταλλάξεις. Χρώμιο, επίσης, μπορεί να εντοπισθεί ως πρόσμιξη πρώτων υλών στα καλλυντικά προϊόντα. Είναι επομένως πολύ σημαντικό να πραγματοποιούνται έλεγχοι για το ποσοστό του μετάλλου αυτού στα προϊόντα που κυκλοφορούν στην αγορά [110].



Σχήμα 61: Τρισθενές χρωμίου Cr(III)



Σχήμα 62: Εξασθενές χρώμιο Cr(VI)



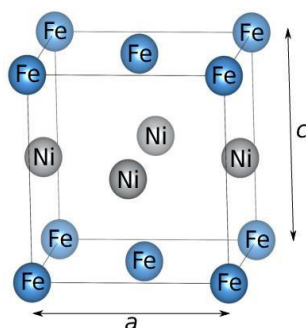
Σχήμα 63: Σκόνη χρωστικής τρισθενούς χρωμίου Cr(III)

4.2.5. ΝΙΚΕΛΙΟ (Ni)

Το νικέλιο μπορεί να ανιχνευθεί στα καλλυντικά προϊόντα ως πρόσμιξη πρώτων υλών. Ένα παράδειγμα είναι ο εγκλωβισμός του νικελίου στην κρυσταλλική δομή του σιδήρου όταν αυτός προέρχεται από φυσικές πηγές. Παρά το γεγονός ότι βάσει της νομοθεσίας 1223/2009 των καλλυντικών οι ενώσεις των μετάλλων που χρησιμοποιούνται σε αυτά ως χρωστικές πρέπει να είναι συνθετικής προέλευσης, σε πολλές περιπτώσεις υπάρχει στο τελικό προϊόν μικρή ποσότητα νικελίου. Αυτό συμβαίνει όταν ο καθαρισμός της χρωστικής από το νικέλιο δεν είναι πάντα εφικτός. Τα οξείδια του σιδήρου, χάρη στις πολλές αποχρώσεις που μπορούν να αποδώσουν στα προϊόντα, χρησιμοποιούνται σε ποικίλες καλλυντικοτεχνικές μορφές όπως κραγιόν, σκιές και πολλά άλλα σκευάσματα που χρωματίζουν με επικάλυψη, επομένως η έκθεση στο νικέλιο μπορεί συσσωρευτικά να δημιουργήσει προβλήματα στον οργανισμό [111].

Ιδίως επικίνδυνα θεωρούνται τα προϊόντα που είναι σε μορφή σκόνης και μπορούν με την εισπνοή να επιτρέψουν την είσοδο του νικελίου στο αναπνευστικό σύστημα.

Έχουν αναφερθεί καρκίνοι της ρινός και των πνευμόνων από επανειλημμένη εισπνοή νικελίου. Η μεταλλαξογόνος δράση των ιόντων νικελίου Ni(II) δεν εκφράζεται με απευθείας επίδραση στο γενετικό υλικό, αλλά σε πρωτεϊνικό επίπεδο απορρυθμίζοντας απαραίτητες κυτταρικές λειτουργίες όπως η μεταγραφή και η επιδιόρθωση του DNA. Ακόμα, το νικέλιο είναι ένα αρκετά σύνηθες αλλεργιογόνο και δεδομένα δείχνουν πως μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδα εξ επαφής στην περιοχή εφαρμογής του και να αυξήσει την ευαισθησία του οργανισμού [112,113].



Σχήμα 64: κρυσταλλική δομή σιδήρου με νικέλιο

4.2.6. ΑΡΣΕΝΙΚΟ (As)

Το αρσενικό είναι ένα μεταλλοειδές που ευρίσκεται σε διάφορα ορυκτά αλλά και σε στοιχειακή κρυσταλλική μορφή και αναφέρεται πως αποτελεί παράγοντα κινδύνου για τη δημιουργία καρκίνων. Στα καλλυντικά μπορεί να εντοπιστεί ως πρόσμιξη άλλων μετάλλων που επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται σε αυτά. Παρόλο που οι ποσότητες που μπορεί να περιέχεται από αρσενικό είναι συνήθως πολύ μικρές, δεν πρέπει να παραλείψουμε το γεγονός ότι αυτά τα προϊόντα χρησιμοποιούνται σε καθημερινή βάση και κυρίως σε περιοχές του σώματος με πολύ λεπτό δέρμα όπως τα μάτια. Επιπλέον, τέτοιου είδους προϊόντα είναι μη εκπλενόμενα με αποτέλεσμα να

παραμένει παρατεταμένα το μέταλλο σε επαφή με το δέρμα. Το πεπτικό σύστημα και οι αναπνευστικές οδοί αποτελούν επίσης έναν τρόπο εισόδου του αρσενικού στον οργανισμό που δεν πρέπει να αγνοηθεί, παρόλο που αποτελεί πιο σπάνιο φαινόμενο. Οι ανόργανες ενώσεις του είναι πιο δραστικές και μπορούν ευκολότερα να προκαλέσουν βλάβες σε λειτουργίες των κυττάρων που αφορούν τα χρωμοσώματα και τα ένζυμα των μιτοχονδρίων [114,115].

4.2.7. ΚΟΒΑΛΤΙΟ (Co)

Το κοβάλτιο μπορεί να υπάρχει ως πρόσμιξη σε ορυκτά χαλκού και νικελίου και μπορεί να προκαλέσει αλλεργικές αντιδράσεις όπως το νικέλιο [116,117].

Οι ανεπιθύμητες ενέργειες που μπορεί να προκαλέσει στον ανθρώπινο οργανισμό εξαρτώνται από την μορφή στην οποία βρίσκεται. Πιο συνηθισμένα έχει τη μορφή μεταλλικών σωματιδίων και η ιονική του μορφή όμως είναι πολύ δραστική. Σε περίπτωση εισπνοής σημαντικής ποσότητας κοβαλτίου μπορούν να δημιουργηθούν αναπνευστικά προβλήματα και αφού εισέλθει στην κυκλοφορία του αίματος και της λέμφου οι μηχανισμοί δράσης των ιόντων είναι η παραγωγή ελεύθερων ριζών οξυγόνου, υπερξειδωση λιπιδίων, βλάβη στους επιδιορθωτικούς μηχανισμούς του DNA και πολλές άλλες ανεπιθύμητες αντιδράσεις [118].

4.2.8. ANTIMONIO (Sb)

Όσον αφορά το αντιμόνιο, μπορεί να αποτελέσει πρόσμιξη σε πρώτες ύλες για τα καλλυντικά, όπως είναι το ανθρακικό ασβέστιο και το διοξείδιο του τιτανίου, και η τοξική του δράση για τον ανθρώπινο οργανισμό εξαρτάται από τη μορφή στην οποία εντοπίζεται και από την συγκέντρωσή του. Για τις ενώσεις του όπως το τριοξείδιο του αντιμονίου (Sb_2O_3) και το τρισουλφίδιο του (Sb_2S_3), οι αναφορές είναι ελλιπείς για την επίδραση τους στον ανθρώπινο οργανισμό, όμως μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο στους πνεύμονες πειραματόζωων. Ακόμα, ορισμένες έρευνες αναφέρουν πως μπορεί να δημιουργήσει οξειδωτικές βλάβες στο DNA, κάτι που απαιτεί περαιτέρω μελέτη για να χαρακτηριστεί ως γονιδιοτοξικό. Σε πρόσληψη δια του στόματος, το αντιμόνιο μπορεί να προκαλέσει κοιλιακά άλγη και έμετο [119].

4.2.9. ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ (Hg)

Ο υδράργυρος βρίσκει χρήση σε κάποια καλλυντικά προϊόντα που έχουν λευκαντική δράση, ωστόσο μπορεί να εντοπιστεί και σε καλλυντικοτεχνικές μορφές που έχουν σκοπό τον χρωματισμό του δέρματος. Επιστημονικές μελέτες αναφέρουν πως μπορεί να διαπεράσει τις στιβάδες του δέρματος και να εισέλθει στην κυκλοφορία του αίματος και οι μηχανισμοί με τους οποίους εκφράζεται η τοξικότητα του είναι με την παρεμβολή στην μεταγραφή του DNA και την πρωτεϊνοσύνθεση, βλάβες στα ριβοσώματα και τα μιτοχόνδρια των κυττάρων και την παραγωγή δραστικών μορφών οξυγόνου [120,121].

Στο Σχήμα (65) περιγράφονται συνοπτικά τα τοξικά βαρέα μέταλλα και οι τοξικές επιδράσεις που έχουν στον ανθρώπινο οργανισμό



Σχήμα 65: Τοξικά βαρέα μέταλλα και οι επιδράσεις τους στον οργανισμό

4.3. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

4.3.1. ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ

Η σύγχρονη ανθρώπινη δραστηριότητα έχει επηρεάσει τις βιοχημικές και γεωλογικές ισορροπίες του φυσικού περιβάλλοντος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα πολλά βαρέα μέταλλα να εντοπίζονται στα ύδατα και τελικά σε καλλιέργειες φυτών που προορίζονται να χρησιμοποιηθούν στα καλλυντικά προϊόντα. Σε γενικές γραμμές, οι φυσικές χρωστικές που παράγονται για αυτό τον σκοπό δεν είναι οι ίδιες τοξικές και γι' αυτό προτιμώνται σε σχέση με τις συνθετικές, όμως εάν είναι μολυσμένες με βαρέα μέταλλα μπορούν να αποβούν επικίνδυνες για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Μέταλλα τα οποία μπορεί να βρεθούν στα φυτά είναι αυτά που προαναφέρθηκαν, δηλαδή, ο μόλυβδος, το κάδμιο, το νικέλιο, το χρώμιο, το αρσενικό, ο υδράργυρος και ο χαλκός. Επομένως, απαιτείται αυστηρός έλεγχος των πρώτων υλών σχετικά με τις προσμίξεις από βαρέα μέταλλα [122].

Ενδιαφέρον παρουσιάζει μια έρευνα των Arif A. et al που αναφέρει πως η καρμίνη ή αλλιώς κοχενίλη, μια κόκκινη χρωστική από έντομα, φαίνεται πως αποτελεί γονιδιοτοξικό και κυτταροτοξικό παράγοντα. Απαιτούνται όμως περισσότερες μελέτες για να υπάρξουν σαφέστερα αποτελέσματα που αφορούν τον ανθρώπινο οργανισμό [123].

Το ίδιο ισχύει και για την μπλε χρωστική που παραλαμβάνεται από το φυτό *Indigofera tinctoria* που φαίνεται να έχει την ικανότητα να προκαλεί μεταλλάξεις στο DNA πειραματόζωων[124].

4.3.2. ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ

4.3.2.1. ΑΖΟΧΡΩΜΑΤΑ

Τα αζοχρώματα αποτελούν παραπάνω από τις μισές χρησιμοποιούμενες συνθετικές χρωστικές οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή σε καλλυντικοτεχνικές μορφές όπως οι οξειδωτικές και οι μη οξειδωτικές τριχοβαφές. Αρκετές από τις ενώσεις αυτής της κατηγορίας παρουσιάζουν καρκινογόνο και μεταλλαξογόνο δράση και μπορούν επίσης να προκαλέσουν αλλεργικές αντιδράσεις. Η βαρύτητα της τοξικότητας τους εξαρτάται άμεσα από τη χημική δομή της κάθε ένωσης και αυξάνεται κυρίως με την αύξηση των βενζολικών δακτυλίων στη χημική δομή. Η καρκινογόνος δράση επηρεάζεται ακόμα από τον τρόπο αποδόμησης των ενώσεων των αζοχρωμάτων μέσα στον οργανισμό με την συνεργιστική δράση του μικροβιώματος του δέρματος, του πεπτικού συστήματος ή μέσω άλλων παραγόντων. Συνήθως τα προϊόντα που προκύπτουν από την αποδόμηση είναι αρωματικές αμίνες οι οποίες μπορούν και εκείνες να έχουν καρκινογόνες ιδιότητες όπως για παράδειγμα η βενζιδίνη, η οποία έχει αποδειχθεί πως μπορεί να προκαλέσει καρκίνους στην ουροδόχο κύστη [125].

4.3.2.2. ΧΡΩΜΑΤΑ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΑΝΙΟΥ

Όσον αφορά την κατηγορία των χρωμάτων του τριφαινυλομεθανίου, φαίνεται πως μερικές από τις συμπεριλαμβανόμενες χημικές ενώσεις μπορούν να προσδεθούν στο γενετικό υλικό των θηλαστικών και να προκαλέσουν μικρής έκτασης μεταλλάξεις. Οι μελέτες σε πειραματόζωα υποστηρίζουν πως έχουν κάποια τοξική δράση όμως οι πληροφορίες για τη δράση τους στον ανθρώπινο οργανισμό είναι περιορισμένες και απαιτείται περαιτέρω έρευνα πάνω σε αυτό το θέμα [126].

4.3.2.3. ΞΑΝΘΕΝΙΑ

Όπως και με τα χρώματα του τριφαινυλομεθανίου, οι μελέτες δείχνουν πως μερικές από τις ενώσεις της κατηγορίας των ξανθενίων πιθανώς έχουν μεταλλαξογόνο, γονιδιοτιξική και κλαστογόνο δράση, υπάρχει όμως ανάγκη για περισσότερες έρευνες [127,128].

4.4. ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΙ ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΔΕΡΜΑ

Όπως προαναφέρθηκε, οι χημικές ουσίες στις οποίες εκτίθεται ο άνθρωπος καθημερινά, μπορούν να εισέλθουν στον οργανισμό με ποικίλους τρόπους, όπως διαμέσω του δέρματος, του αναπνευστικού και του πεπτικού συστήματος. Το κατά πόσο μια ουσία μπορεί να παρακάμψει τους αμυντικούς μηχανισμούς του οργανισμού και να φτάσει στην κυκλοφορία του αίματος εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η συγκέντρωση της, η περιοχή επαφής της με το σύστημα, η ηλικία του ατόμου, οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ουσίας, η θερμοκρασία κ.α. Η επανειλημμένη χρήση μιας χημικής ένωσης οδηγεί στην βιοσυσσώρευση της στους ιστούς

Ως βιοσυσσώρευση (Bioaccumulation) νοείται η σταδιακή συσσώρευση χημικών ουσιών σε έναν οργανισμό από το περιβάλλον. Η βιοσυσσώρευση συμβαίνει όταν ένας οργανισμός απορροφά μια ουσία με ρυθμό ταχύτερο από εκείνον με τον οποίο η ουσία χάνεται ή αποβάλλεται με τον καταβολισμό και την απέκκριση. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερος είναι ο βιολογικός χρόνος ημιζωής μιας τοξικής ουσίας, τόσο μεγαλύτερος είναι ο κίνδυνος χρόνιας δηλητηρίασης, ακόμα κι αν τα περιβαλλοντικά επίπεδα της συγκέντρωσης της δεν είναι πολύ υψηλά.

Καθημερινά εκτιθόμαστε σε πληθώρα παραγόντων οι οποίοι με το πέρασ του χρόνου συσσωρεύονται στον οργανισμό μας. Όσον αφορά τα καλλυντικά, επειδή η εφαρμογή τους γίνεται επιφανειακά, η βιοσυσσώρευση αυτή αφορά το δερματικό φραγμό.

Παρόλο που οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά προϊόντα βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες, ανάλογα με τη φύση τους, άλλες μπορούν να διαπεράσουν και να εναποτεθούν μεταξύ και μέσα στα κύτταρα και άλλες να παραμείνουν επιφανειακά. Η συνεχής έκθεση σε ορισμένες χρωστικές, ειδικά εκείνες που εμφανίζουν σημαντική τοξικότητα, μπορεί να έχει ανεπιθύμητες επιπτώσεις για τον ανθρώπινο οργανισμό. Ακόμα και ουσίες που δεν έχουν οι ίδιες τοξικότητα, σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο δέρμα θα μπορούσαν να αποδειχθούν επικίνδυνες [129].

ΕΝΟΤΗΤΑ 5

5.1. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ ΚΑΙ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Η ραγδαία εξέλιξη στον τομέα των καλλυντικών προϊόντων δημιούργησε την ανάγκη για την θέσπιση νομοθεσίας που θα εξασφαλίζει την συμμόρφωση κάθε προϊόντος σε ορισμένες προδιαγραφές ώστε να εξασφαλισθεί η υψηλή ποιότητα, ενώ ταυτόχρονα και η δημόσια υγεία των καταναλωτών. Επομένως, κάθε καλλυντικοτεχνική μορφή που διακινείται εντός των ορίων της Ευρωπαϊκής Ένωσης, οφείλει να συμμορφώνεται με το κανονισμό (ΕΚ) 1223/2009 για τα Καλλυντικά Προϊόντα, με πλήρη εναρμόνιση από τον Ιούλιο του 2013.

Η εθνική νομοθεσία για τα καλλυντικά είναι πλήρως εναρμονισμένη με τον κανονισμό 1223/2009 και θα πρέπει σε κάθε επικαιροποίηση του κανονισμού να γίνεται εναρμόνιση και της εθνικής νομοθεσίας. Αρμόδια εθνική αρχή για την εναρμόνιση είναι ο Εθνικός Οργανισμός Φαρμάκων ο οποίος είναι και υπεύθυνος για τον έλεγχο της νόμιμης κυκλοφορίας των καλλυντικών προϊόντων στην Ελλάδα.

Η ισχύουσα νομοθεσία αποσκοπεί στην ενημέρωση του καταναλωτή και την διασφάλιση της δημόσιας υγείας. Αναφέρεται σε βασικούς ορισμούς που αφορούν τη βιομηχανία των καλλυντικών όπως τον ορισμό του καλλυντικού προϊόντος, πληροφορίες για τον φάκελο του, την έκθεση ασφάλειας, την επισήμανση, το υπεύθυνο πρόσωπο και τις υποχρεώσεις του και πολλές ακόμα χρήσιμες πληροφορίες απαραίτητες για την νόμιμη και ασφαλή διακίνηση ενός καλλυντικού εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή που είναι αρμόδια για τα καλλυντικά προϊόντα και την επικαιροποίηση της νομοθεσίας που διέπει αυτά, έχει οργανώσει μια βάση δεδομένων (database) στην οποία καταχωρούνται όλα τα επιτρεπόμενα και μη επιτρεπόμενα χημικά συστατικά των καλλυντικών προϊόντων που αριθμούνται περίπου στις τριάντα χιλιάδες (30.000), τα οποία συνεχώς αυξάνονται.

Η βάση δεδομένων ονομάζεται CosIng (Cosmetic Ingredient Database) και οι πληροφορίες για τις αναφερόμενες ουσίες ανακτήθηκαν μέσω αναζήτησης σε αυτή στον παρακάτω υπερσύνδεσμο.

<https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cosing/index.cfm?fuseaction=search.simple>

Ωστόσο στην 1223/2009 δεν έχουν καταχωρηθεί όλα τα χημικά συστατικά παρά μόνο ένα μέρος αυτών και συγκεκριμένα εκείνα που απαγορεύονται και εκείνα που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες με όριο συγκέντρωσης. Τα συστατικά αυτά και ανάλογα με την σκοπούμενη χρήση τους είναι καταχωρημένα στα παρατήματα του κανονισμού. Είναι σκόπιμο να σχολιασθεί ότι μία πρώτη ύλη η οποία μπορεί να είναι καταχωρημένη σε ένα από τα παρατήματα των συστατικών με όριο, μπορεί μετά από επαναξιολόγηση της να θεωρηθεί τοξική ή επικίνδυνη για παρενέργειες και να καταχωρηθεί στο παράρτημα των απαγορευμένων συστατικών.

Τα παρατήματα της 1223/2009 απαριθμούνται από το (I) έως (VI) και συνοπτικά αναφέρονται στα εξής:

- Παράρτημα I : Έκθεση ασφάλειας του καλλυντικού προϊόντος.
- Παράρτημα II: Κατάλογος ουσιών που απαγορεύονται στα καλλυντικά.
- Παράρτημα III: Κατάλογος ουσιών που επιτρέπονται με περιορισμό στα καλλυντικά.
- Παράρτημα IV: Κατάλογος χρωστικών που επιτρέπονται στα καλλυντικά.
- Παράρτημα V: Κατάλογος συντηρητικών που επιτρέπονται στα καλλυντικά.
- Παράρτημα VI: Κατάλογος φίλτρων υπεριώδους ακτινοβολίας που επιτρέπονται στα καλλυντικά [130].

5.1. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ (II) , (III), (IV)

Κάθε χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται στα καλλυντικά χαρακτηρίζεται από έναν αριθμό, ο οποίος ονομάζεται δείκτης χρώματος ή διαφορετικά CI (Colour Index), που είναι μοναδικός για την κάθε μια και είναι η ταυτότητα της κάθε χρωστικής. Ανάλογα με την περιοχή εφαρμογής του προϊόντος, οι χρωστικές διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες.

Χρωστικές που:

- Επιτρέπονται σε όλα τα καλλυντικά.
- Απαγορεύονται σε καλλυντικά που εφαρμόζονται στους βλεννογόνους.
- Απαγορεύονται σε καλλυντικά που εφαρμόζονται στην περιοχή των ματιών.
- Επιτρέπονται μόνο σε εκπλενόμενα καλλυντικά.

Προκειμένου να καταχωρηθούν οι χημικές ουσίες για τα καλλυντικά στα πέντε (05) παραρτήματα της 1223/2009, και για τις χρωστικές στην οδηγία 95/45/EK των τροφίμων θα πρέπει να επεξηγηθούν οι εκφράσεις των συγκεντρώσεων τους που αναφέρονται σε αυτές. [Πίνακας 5]

Πίνακας 5: Μονάδες μετρησης συγκεντρώσεως.

1 ppm	1 mg/Kg	10^{-3} gr ουσίας σε 10^3 gr προϊόντος ή πρώτης ύλης
1 ppb	1 µg/Kg	10^{-6} gr ουσίας σε 10^3 gr προϊόντος ή πρώτης ύλης
1% w/w	10000ppm	1 gr ουσίας σε 100 gr προϊόντος

Πιο συγκεκριμένα, στον κανονισμό 1223/2009 οι χρωστικές είναι καταχωρημένες στα παραρτήματα (II), (III) και (IV). Στο παράρτημα (III) για παράδειγμα έχουν καταχωρηθεί κυρίως πολλά παράγωγα ανιλίνης, φαινόλης, ρεσορκινόλης και φαινοξυαιθανόλης, που χρησιμοποιούνται στις οξειδωτικές ή μόνιμες τριχοβαφές. Σε αυτές αναφέρεται το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο συγκέντρωσης τους στο προϊόν της τριχοβαφής έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια από καταναλωτές ή και επαγγελματίες όπως οι κομμωτές. Στο παράρτημα (IV) είναι καταχωρημένες

οργανικές και ανόργανες χρωστικές (πιγμέντα) χωρίς να αναφέρονται τα επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης τους. Ωστόσο ο κανονισμός 1223/2009 παραπέμπει ένα μέρος των χρωστικών του παραρτήματος (IV) στην οδηγία 95/45/ΕΚ των τροφίμων. Σε αυτή αναφέρονται τα επιτρεπόμενα όρια προσμίξεων σε βαρέα μέταλλα που μπορεί να περιέχουν οι χρωστικές.

Στον πίνακα πέντε (05) αναγράφονται οργανικές χρωστικές του παραρτήματος IV της 1223/2009 με το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο συγκέντρωσης και την σκοπούμενη χρήση τους.

Πίνακας 6 : Όρια επιτρεπόμενης συγκέντρωσης ορισμένων χρωστικών στο τελικό προϊόν.

Αύξοντα ς αριθμός	Όνομασία χρωστικής	Είδος προϊόντος στο οποίο χρησιμοποιείται	Συγκέντρω ση
IV / 22	2-[(2-υδροξυναφθυλ)αζω] ναφθαλινοσουλφονικό νάτριο	Σε όλα τα προϊόντα	3% w/w
IV / 74	2-(3-οξο-6-οξειδοξανθεν-9- υλο)βενζοϊκό νάτριο	Σε βαφές μαλλιών	6% w/w
IV / 9	1-[(2-χλωρο-4-νιτροφαινυλ)αζω]-2- ναφθόλη	Σε βαφές μαλλιών	3% w/w
IV / 77	3',6'-διυδροξυ-4',5'- δινιτροσπειρο[ισοβενζοφουρανο- 1(3H),9'- [9H]ξανθεν]όνη-3	Σε όλα τα προϊόντα	1% w/w σε προϊόντα για τα χείλη
IV/ 67	Μονοϋδροχλωρική 4-[(4-αμινο- μτολουυλ)(4-ιμινο-3- μεθυλοκυκλοεξα-2,5- διεν-1- υλιδενο)μεθυλο]-ο-τολουιδίνη	Σε εκπλενόμενα προϊόντα	5ppm
IV/25	2-[(2-υδροξυναφθυλ)αζω] ναφθαλινοσουλφονικό νάτριο και τα αδιάλυτα βαριούχα, στροντιούχα και ζirkονιούχα άλατα, λάκες και πιγμέντα του	Σε όλα τα προϊόντα	3% w/w

Σε αρκετές από τις επιτρεπόμενες χρωστικές για χρήση στα καλλυντικά που αναφέρονται στα παραρτήματα (III) και (IV) του κανονισμού 1223/2009, παρατηρούμε πως δεν αναγράφεται η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωσή τους στο τελικό προϊόν. Αυτό συμβαίνει διότι οι περισσότερες από αυτές χρησιμοποιούνται για να δώσουν χρώση στο ίδιο το καλλυντικό και συνήθως αφορούν εκπλενόμενες καλλυντικοτεχνικές μορφές, επομένως η χρωστική δεν θα είναι σε επαφή με το δέρμα

για επαρκές χρονικό διάστημα για να πραγματοποιηθεί βιοσυσσώρευση της στον οργανισμό. Για τον λόγο αυτό δεν ορίζεται κάποιος περιορισμός όσον αφορά τη συγκέντρωση των χρωστικών αυτών στο τελικό προϊόν. Μερικά παραδείγματα τέτοιων χρωστικών αναφέρονται στον πίνακα έξι (06).

Πίνακας 7: Χρωστικές χωρίς όριο συγκέντρωσης στο τελικό προϊόν.

Παράρτημα/Αύξον τας αριθμός	Ονομασία χρωστικής	Είδος προϊόντος
III/254	5-αμινο-4-υδροξυ-3-φαινυλαζω)ναφθαλινο2,7-δισουλφονικό νάτριο (CI 17200) και άλλα άλατα	Σε όλα τα προϊόντα
IV/101	5-χλωρο-2-(5-χλωρο-7-μεθυλ-3-οξοβενζο[b]θειεν-2(3H)-υλιδενο)-7-μεθυλοβενζο[b]θειοφαινόνη-3(2H)	Σε όλα τα προϊόντα
IV/83	Όξινο άλας νατρίου του 9-[(3-μεθοξυφαινυλ) αμινο]-7-φαινυλο-5-(φαινυλαμινο)-4,10-δισουλφοβενζο[a]φαιναζινίου	Εκπλενόμενα προϊόντα
IV/67	Μονοϋδροχλωρική 4-[(4-αμινο-μτολουυλ)(4-ιμινο-3-μεθυλοκυκλοεξα-2,5-διεν-1-υλιδενο)μεθυλο]-ο-τολουιδίνη	Εκπλενόμενα προϊόντα

5.2. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΒΑΦΕΣ ΜΑΛΛΙΩΝ

Λόγω του μεγάλου πλήθους των παραγώγων της ανιλίνης, των φαινολών και άλλων ενώσεων που χρησιμοποιούνται στις τριχοβαφές και λόγω της τοξικότητας για την ανθρώπινη υγεία που μπορεί να έχουν, δίδεται ιδιαίτερη έμφαση στο όριο συγκέντρωσης, στις παρενέργειες και στον χρήστη αν αυτός είναι καταναλωτής ή επαγγελματίας. Ο χρήστης καθορίζεται βάσει του κανονισμού, από το είδος της χρωστικής και από την συγκέντρωση της στο τελικό προϊόν. Άρα ειδικά για τις τριχοβαφές, η νομοθεσία καθορίζει με σαφή τρόπο τον χρήστη. Όπως αναφέρθηκε για τις χρωστικές που χρησιμοποιούνται στις οξειδωτικές και μη οξειδωτικές βαφές μαλλιών, αυτές αναφέρονται με την INCI ονομασία τους και όχι με δείκτες χρώματος όπως οι υπόλοιπες χρωστικές. Οι περισσότερες όπως προαναφέρθηκε, περιλαμβάνονται στο παράρτημα (III).

Στον πίνακα οκτώ (08) περιλαμβάνονται ενδεικτικά χρωστικές οξειδωτικών και μη οξειδωτικών τριχοβαφών με τα όρια συγκέντρωσης και που είναι καταχωρημένα στα παρατήματα (III) και (IV) [40].

Πίνακας 8: Όρια επιτρεπόμενης συγκέντρωσης χρωστικών για βαφές μαλλιών που αναφέρονται στα παραρτήματα (III) και (IV).

Παράρτημα/ Αύξοντας αριθμός	Ονομασία χρωστικής	Είδος βαφής μαλλιών	Μέγιστο όριο συγκέντρωσης % w/w
III/210	1H - ινδολο-2,3-διόνη	Μη οξειδωτικές	1,6%
III/22	Ρεσορκινόλη	Οξειδωτικές	1,25%
III/16	Ναφθόλη-1 και τα άλατά της	Οξειδωτικές	2%
III/303	3-αμινο-2,6-διμεθυλοφαινόλη	Οξειδωτικές	2%
IV/21	4-[(2-υδροξυ-1-ναφθυλ)αζω] βενζολοσουλφονικό νάτριο και τα αδιάλυτα βαριούχα, στροντιούχα και ζirkονιούχα άλατα, λάκες και πιγμέντα του	Οξειδωτικές Μη οξειδωτικές	0,5%
IV/44	5-υδροξυ-1-(4-σουλφοφαινυλο)-4-((4- σουλφοφαινυλ)αζω)πυραζολο-3- καρβοξυλικό νάτριο και τα αδιάλυτα βαριούχα, στροντιούχα και ζirkονιούχα άλατα, λάκες και πιγμέντα του	Μη οξειδωτικές	0,5%
III/221	1-μεθυλο-3-νιτρο-4-(βυδροξυαιθυλ) αμινοβενζόλιο και τα άλατά του	Οξειδωτικές Μη οξειδωτικές	2% 1%
III/223	4-μεθυλαμινοφαινόλη και τα άλατά της	Οξειδωτικές	3%
III/215	4- 4-αμινο-3- νιτροφαινόλη και τα άλατά της	Οξειδωτικές Μη οξειδωτικές	3%
III/248	4-[(2-υδροξυαιθυλ) αμινο]-3-νιτροφαινόλη και τα άλατά της	Οξειδωτικές Μη οξειδωτικές	3% 1,85%
III/227	3-αμινο-2,4- διχλωροφαινόλη και τα άλατά της	Οξειδωτικές Μη οξειδωτικές	1.5% (ως υδροχλωρικό οξύ)
III/222	1-υδροξυ-2-βυδροξυαιθυλαμινο-4,6- δινιτροβενζόλιο και τα άλατά του	Οξειδωτικές Μη οξειδωτικές	1.5% 2%

III/235	2-[3-(μεθυλαμινο)-4-νιτροφαινοξυ]αιθανόλη και τα άλατά της	Μη οξειδωτικές	0,15%
---------	--	----------------	-------

Στο παράρτημα (II) που είναι καταχωρημένες οι απαγορευμένες ουσίες, έχουν καταχωρηθεί και χρωστικές οι οποίες χρησιμοποιούνταν στα καλλυντικά προϊόντα, όπως για παράδειγμα οι τριχοβαφές, οι οποίες μετά από επαναξιολόγηση μεταφέρθηκαν στο παράρτημα αυτό, καθιστώντας αυτές απαγορευμένες για χρήση.

Πίνακας 9: Χρωστικές που απαγορεύεται η χρήση τους στις τριχοβαφές.

Παράρτημα/ Αύξοντας αριθμός	Όνομασία χρωστικής και απαγορευμένη χρήση	Σκοπούμενη χρήση
Π/258	3(ή 5)-[[4-(βενζυλομεθυλαμινο)φαινυλ]αζω]-1,2-(ή 1,4)-διμεθυλο-1H1,2,4-τριαζόλιο και τα άλατά του, όταν χρησιμοποιείται ως ουσία σε προϊόντα βαφής μαλλιών	Χρωματισμός τριχών
Π/1214	2,4-διαμινοδιφαινυλαμίνη, όταν χρησιμοποιείται ως ουσία σε προϊόντα βαφής μαλλιών	Χρωματισμός τριχών
Π/1233	Acid Red 73 (CI 27290), όταν χρησιμοποιείται ως ουσία σε προϊόντα βαφής μαλλιών	Χρωματισμός τριχών
Π/1244	1-μεθυλο-2,4,5-τριυδροξυβενζόλιο και τα άλατά του, όταν χρησιμοποιείται ως ουσία σε προϊόντα βαφής μαλλιών	Χρωματισμός τριχών
Π/1288	N, N'-διμεθυλ-N-υδροξυαιθυλο-3-νιτρο-π-φαινυλενοδιαμίνη και τα άλατά της, όταν χρησιμοποιείται ως ουσία σε προϊόντα βαφής μαλλιών	Χρωματισμός τριχών

Επειδή για τις χρωστικές του πίνακα εννιά (09) τα τοξικολογικά δεδομένα για την ασφαλή τους χρήση είναι ανεπαρκή, η νομοθεσία τις καθιστά απαγορευμένες για χρήση στα καλλυντικά προϊόντα. Μόνο εφόσον ο τοξικολογικός φάκελος, αυτών των απαγορευμένων χρωστικών, αποδεικνύει πως δεν εγκυμονεί κίνδυνος από τη χρήση τους και ισχύουν οι απαραίτητες προϋποθέσεις για την αξιολόγηση της ασφάλειας τους, θα μπορούσαν να θεωρηθούν αβλαβείς χρωστικές.

5.3. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Ορισμένες ενώσεις που περιέχουν βαρέα μέταλλα όπως το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου, ο θειικός μόλυβδος, το οξείδιο του ψευδαργύρου και το διοξείδιο του τιτανίου βρίσκουν εφαρμογή σε καλλυντικοτεχνικές μορφές με σκοπό να προσδώσουν χρώμα στο σκεύασμα ή να χρωματίσουν κάποιο σημείο του σώματος. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα τέσσερα (04), βαρέα μέταλλα μπορεί να εντοπισθούν στο τελικό προϊόν σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ικανές όμως να προκαλέσουν ανεπιθύμητες ενέργειες στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα μέταλλα αυτά μπορεί να προέρχονται αφενός μεν από την παραγωγική διαδικασία των πρώτων υλών, αφετέρου από την διεργασία απομόνωσης των πρώτων υλών από φυσικές πηγές (φυτά, ορυκτά, ζωικούς οργανισμούς) οι οποίες μπορεί να είναι επιμολυσμένες με αυτά. Στον κανονισμό 1223/2009, τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους, έχουν καταχωρηθεί στο παράρτημα (II) ως ουσίες που απαγορεύεται η χρήση τους στα καλλυντικά. Ωστόσο η νομοθεσία επιτρέπει την παρουσία τους μόνο υπό την προϋπόθεση ότι η συγκέντρωσή τους δεν μπορεί να υπερβαίνει το οριζόμενο ανώτατο όριο για κάθε πρώτη ύλη στην οποία περιέχονται αυτά.

Για αρκετές χρωστικές για τις οποίες δεν αναγράφεται το επιτρεπόμενο όριο συγκέντρωσης, ο κανονισμός 1223/2009 παραπέμπει στην οδηγία 95/45/EK της επιτροπής της 26ης Ιουλίου του 1995 περί θεσπίσεως ειδικών κριτηρίων καθαρότητας για τις χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα, διότι τα κριτήρια για τις χρωστικές που περιέχονται στα καλλυντικά και στα τρόφιμα είναι τα ίδια. Η οδηγία 95/45/EK είναι σημαντική, επειδή ορίζονται τα κριτήρια καθαρότητας που επιβάλλονται στις χρησιμοποιούμενες χρωστικές. Στην οδηγία αναφέρονται χρήσιμες πληροφορίες για κάθε χρωστική όπως το μοριακό βάρος, ο χημικός τύπος, οι τρόποι ταυτοποίησης της και το ανώτατο όριο συγκέντρωσης των προσμίξεων των βαρέων μετάλλων που επιτρέπεται να περιέχει η χρωστική. Στον πίνακα δέκα (10) αναφέρονται μερικές χρωστικές μαζί με το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο συγκέντρωσης για τα πιθανά βαρέα μέταλλα που μπορεί να έχουν ως πρόσμιξη [32].

Πίνακας 10: Ανώτατο όριο συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων για ορισμένες χρωστικές σε mg/kg (ppm). Η πρώτη στήλη αναφέρεται στον αύξοντα αριθμό κάθε χρωστικής στην οδηγία 95/45/ΕΚ.

Αύξοντας αριθμός	Χρωστική	Ar	Pb	Hg	Cd	Sb	Zn	Cu	Cr	Ni	Ba
E 100	Κουρκουμίνη	3	10	1	1	-	-	-	-	-	-
E 102	Ταρτραζίνη	3	10	1	2	-	-	-	-	-	-
E 110	Sunset Yellow	3	2	1	1	-	-	-	-	-	-
E 120	Κοχενίλη	3	10	1	1	-	-	-	-	-	-
E 150	Καραμελόχρωμα	1	2	1	1	-	-	-	-	-	-
E 160α	Β-καροτένιο	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
E 160β	Ανάτο	3	10	1	1	-	-	-	-	-	-
E 160δ	Λυκοπένιο	3	10	1	1	-	-	-	-	-	-
E 161γ	Κανθαξανθίνη	3	10	1	1	-	-	-	-	-	-
E 162	Βετανίνη	3	10	1	1	-	-	-	-	-	-
E 140	Χλωροφύλλες	3	10	1	1	-	-	-	-	-	-
E 171	Διοξείδιο τιτανίου	3	10	1	1	50	50	-	-	-	-
E 172	Οξείδια & μικτά οξείδια του σιδήρου	5	20	1	5	-	100	50	100	200	50
E 173	Αργίλιο	3	10	1	1	-	-	-	-	-	-

5.4. ΕΠΙΣΗΜΑΝΣΗ ΚΑΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Η αναγραφή των συστατικών ενός καλλυντικού προϊόντος στην επισήμανση γίνεται κατά φθίνουσα σειρά ως προς το βάρος τους κατά την ώρα της ανάμιξης τους και αυτή η κατανομή ισχύει για όλες τις χώρες της ΕΕ. Τα συστατικά των οποίων η συγκέντρωση στο τελικό προϊόν δεν ξεπερνά το 1% μπορούν να αναγραφούν μετά από τα υπόλοιπα συστατικά χωρίς συγκεκριμένη σειρά. Η αναγραφή των συστατικών υποχρεωτικά πρέπει να βρίσκεται εξωτερικά της συσκευασίας εφόσον το επιτρέπει το μέγεθος και το σχήμα της. Οι χρωστικές, εκτός από εκείνες που χρησιμοποιούνται για βαφές μαλλιών, αναγράφονται μετά τα υπόλοιπα συστατικά χωρίς να τηρείται συγκεκριμένη σειρά. Για τα καλλυντικά προϊόντα που κυκλοφορούν στην αγορά και διατίθενται σε πολλές αποχρώσεις, όπως για παράδειγμα make-up, lip-gloss, nail

polishes και lipsticks, θα πρέπει να αναφέρονται στην επισήμανση όλες οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται σε αυτό το φάσμα προϊόντων μετά την φράση “μπορεί να περιέχει/may contain” ή το σύμβολο “+/-”. Στις χρωστικές που δεν αφορούν τις τριχοβαφές, αναφέρεται πάντα ο δείκτης χρώματος CI.

Ακόμα, πολύ σημαντικό είναι να γίνεται αναφορά των ειδικών προφυλάξεων κατά τη χρήση του προϊόντος στην επισήμανση, ιδιαίτερα για εκείνα τα συστατικά που περιλαμβάνονται στα παραρτήματα III και IV του κανονισμού 1223/2009 για προϊόντα που προορίζονται για επαγγελματική χρήση [131]. Μερικά παραδείγματα ειδικών προφυλάξεων αναφέρονται στον πίνακα έντεκα (11).

Πίνακας 11: Ειδικές προφυλάξεις για ορισμένες χρωστικές του παραρτήματος III

Παράρτημα/ Αύξοντας αριθμός	Ονομασία χρωστικής	Είδος προϊόντος	Ειδικές προφυλάξεις
III/8	p- Phenylenediamin e	Οξειδωτικές βαφές μαλλιών	<ul style="list-style-type: none"> • Μπορεί να προκαλέσει αλλεργική αντίδραση. • Να μη χρησιμοποιείται για τη βαφή των βλεφαρίδων και των φρυδιών • Μόνο για επαγγελματίες • Φοράτε κατάλληλα γάντια
III/16	1-Naphtol	Οξειδωτικές βαφές μαλλιών	<ul style="list-style-type: none"> • Μπορεί να προκαλέσει αλλεργική αντίδραση
III/219	4- Hydroxypropyla mino3- nitrophenol	Οξειδωτικές και μη οξειδωτικές βαφές μαλλιών	<ul style="list-style-type: none"> • Μπορεί να προκαλέσει αλλεργική αντίδραση
III/48	Silver nitrate	Μόνο για τη βαφή των βλεφαρίδων και των φρυδιών	<ul style="list-style-type: none"> • Ξεπλύνετε αμέσως τα μάτια αν έλθουν σε επαφή με το προϊόν

ΕΝΟΤΗΤΑ 6: ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα καλλυντικά προϊόντα βρίσκουν εφαρμογή στην ζωή του ανθρώπου από τα προϊστορικά χρόνια. Ίσως τότε να χρησιμοποιούνταν για περισσότερο πρακτικούς σκοπούς παρά καλλωπιστικούς, όμως πάντα είχαν θέση στην καθημερινότητα του. Φυσικά οι πρώιμες καλλυντικοτεχνικές μορφές που παρασκευάζονταν με υλικά προερχόμενα από την φύση. Η έλλειψη των τεχνολογικών γνώσεων που υπάρχουν σήμερα στον τομέα της χημείας κόστισαν πολύ στους ανθρώπους των προγενέστερων εποχών, αφού δεν υπήρχε η δυνατότητα για έλεγχο της ποιότητας και των ανεπιθύμητων αντιδράσεων που προκαλούσαν τα καλλυντικά που χρησιμοποιούσαν σε καθημερινή βάση. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να θέτουν τον οργανισμό τους σε κίνδυνο πολλές φορές με σκοπό να βελτιώσουν την εμφάνιση τους.

Τα σημερινά δεδομένα στο κόσμο των καλλυντικών και της αισθητικής δεν διαφέρουν και τόσο από εκείνη την εποχή. Έχει αποδειχθεί ότι ο άνθρωπος μπορεί να φτάσει σε ακραίες συμπεριφορές για να βελτιώσει την εμφάνιση του. Όμως, η εξέλιξη της επιστήμης παρέχει στον άνθρωπο τα κατάλληλα εργαλεία να μπορεί να ελέγχει τα προϊόντα που χρησιμοποιεί και σχεδόν να εκμηδενίζει πιθανούς κινδύνους που μπορεί να προέκυπταν διαφορετικά.

Όπως αναλύθηκε στις προηγούμενες ενότητες, η εκτεταμένη χρήση των καλλυντικών προϊόντων έχει οδηγήσει στην ανάγκη για αυστηρότερο έλεγχο της ποιότητας τους. Η προσθήκη χρωστικών υλών σε αυτά αποσκοπεί αφενός στην βελτίωση της εμφάνισης του προϊόντος, καλύπτοντας ανεπιθύμητες αποχρώσεις άλλων συστατικών και αφετέρου να προσελκύσει το ενδιαφέρον με έντονα και πρωτότυπα χρώματα. Ακόμα, οι χρωστικές προστίθενται στα καλλυντικά προϊόντα για να τους προσδώσουν την χαρακτηριστική λειτουργία τους, δηλαδή, να αποκτήσει το καλλυντικό την ιδιότητα χρωματισμού του δέρματος όπως τα χείλη, τα βλέφαρα, τις παρειές. Οι χρωστικές ύλες που χρησιμοποιούνται σήμερα μπορεί να έχουν τόσο φυσική προέλευση, προερχόμενες από φυτά, ζώα και ορυκτά, όσο και συνθετική παρασκευαζόμενες εργαστηριακά με εξειδικευμένες χημικές αντιδράσεις. Ταξινομούνται, επίσης, ανάλογα με τη χημική τους σύσταση σε οργανικές και ανόργανες και ακόμα ανάλογα με την περιοχή και τον τρόπο εφαρμογής του καλλυντικού προϊόντος που τις περιέχει.

Ο κανονισμός 1223/2009 ο οποίος αναφέρεται και στην ορθή πρακτική παραγωγής καλλυντικών προϊόντων (GMP: Good Manufacture Product) περιλαμβάνει όλες τις πρώτες ύλες που επιτρέπεται και απαγορεύεται να περιέχονται σε αυτά. Για την διασφάλιση του τρόπου της διάθεσης και διακίνησης των καλλυντικών στην αγορά, τα προϊόντα οφείλουν να συμμορφώνονται με την ισχύουσα νομοθεσία. Για τον λόγο αυτό οι παραγωγοί των προϊόντων οφείλουν να διενεργούν αυστηρούς ελέγχους ποιότητας στα προϊόντα για τα οποία έχουν ευθύνη για την τοποθέτησή τους στην αγορά.

Με την πραγματοποίηση των ελέγχων εξασφαλίζεται η υψηλή ποιότητα των καλλυντικών που κυκλοφορούν στην αγορά και ταυτόχρονα προστατεύεται η υγεία του τελικού χρήστη από επιβλαβείς ουσίες, που απουσία νομικού πλαισίου, θα μπορούσαν να δημιουργήσουν σοβαρά προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Αρκετές ουσίες των οποίων η χρήση επιτρέπεται ως χρωστικές ύλες, αποδεικνύεται πως μπορεί να έχουν τοξική δράση για τον οργανισμό που προκαλείται είτε από τις

ίδιες είτε από προσμίξεις που μπορεί να περιέχουν. Τέτοιες ουσίες αποτελούν και τα βαρέα μέταλλα που συχνά εντοπίζονται στις καλλυντικοτεχνικές μορφές.

Τα βαρέα μέταλλα στα καλλυντικά μπορεί να περιέχονται για τρεις λόγους:

- Ως προσμίξεις σε πρώτες ύλες που προέρχονται από φυσικές πηγές, οι οποίες είναι μολυσμένες με αυτά λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στο περιβάλλον και των φυσικών φαινομένων όπως τα ηφαίστεια.
- Ως υπολείμματα από την παραγωγική διαδικασία πρώτων υλών, όπως για παράδειγμα καταλύτες που δεν μπορούν να απομακρυνθούν πλήρως από την πρώτη ύλη με αποτέλεσμα η ουσία να ανιχνεύεται στο τελικό προϊόν
- Ως συστατικό του καλλυντικού προϊόντος, δίνοντας χρώση σε αυτό ή δίνοντας του την ιδιότητα του χρωματισμού.

Η παρουσία των βαρέων μετάλλων είναι επιτρεπτή έως ένα ποσοστό στα καλλυντικά προϊόντα. Το ποσοστό αυτό καθορίζεται από την ισχύουσα νομοθεσία, πιο συγκεκριμένα τον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1223/2009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συνεδρίου της 30ής Νοεμβρίου 2009 για τα καλλυντικά προϊόντα, και την οδηγία 95/45/ΕΚ της Επιτροπής της 26ης Ιουλίου 1995 περί θεσπίσεως ειδικών κριτηρίων καθαρότητας για τις χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα. Τα όρια που καθορίζει ο κανονισμός δεν πρέπει να υπερβαίνονται ώστε το καλλυντικό να είναι ασφαλές για χρήση από τον καταναλωτή. Αν και η επιτρεπτή συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο τελικό προϊόν είναι πολύ μικρή, η συνεχής έκθεση του δέρματος σε αυτά και η εκτεταμένη χρήση και παραμονή τους σε επαφή με αυτό, οδηγεί τελικά στην βιοσυσσώρευση τους στην κυκλοφορία του αίματος. Η παρουσία των βαρέων μετάλλων σε σημαντικές ποσότητες στον ανθρώπινο οργανισμό μπορούν να δημιουργήσουν σοβαρά προβλήματα υγείας ή ακόμα να οδηγήσουν και στο θάνατο.

Για τον λόγο αυτό, κάθε υπεύθυνο πρόσωπο οφείλει να εξασφαλίζει πως τα προϊόντα του συμμορφώνονται με τον ισχύοντα κανονισμό, διενεργώντας εκτεταμένους ελέγχους ποιότητας για να διασφαλίζεται ότι το προϊόν που πρόκειται να κυκλοφορήσει στην αγορά δεν θα θέσει σε κίνδυνο τον καταναλωτή.

Επίσης, είναι απαραίτητο να αναφερθεί πως οι χρωστικές ουσίες που περιέχονται σε κάθε καλλυντικό προϊόν όπως και οι ειδικές προφυλάξεις που θα πρέπει να λάβει ο καταναλωτής πριν τη χρήση οφείλουν να αναγράφονται στη συσκευασία όπως προβλέπεται από την 1223/2009.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εκτεταμένη χρήση των καλλυντικών προϊόντων στη σημερινή εποχή, εκθέτει τον άνθρωπο σε εξωτερικούς παράγοντες που θα μπορούσαν δυνητικά να βάλουν σε κίνδυνο την υγεία του. Για τον σκοπό αυτό είναι απαραίτητο να ελέγχεται αυστηρά η καθαρότητα, η σύσταση και το τοξικολογικό προφίλ των χρωστικών υλών και γενικότερα των συστατικών που περιέχονται στα καλλυντικά προϊόντα. Τα βαρέα μέταλλα έχουν τοξική δράση στον ανθρώπινο οργανισμό και οι συγκεντρώσεις τους πρέπει να είναι πολύ περιορισμένες όπως προβλέπεται από την νομοθεσία. Ο επαρκής καθαρισμός των πρώτων υλών, ο έλεγχος για προσμίξεις, η ορθή παρασκευαστική διαδικασία και η συμμόρφωση των καλλυντικοτεχνικών σκευασμάτων με την ισχύουσα νομοθεσία αποτελούν βασικά σημεία για την εξασφάλιση της δημόσιας υγείας των καταναλωτών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Γενικό Λύκειο Καρπερού. Το χρώμα στη ζωή μας. Ο συμβολισμός και η επίδραση του στο περιβάλλον και στην καθημερινότητα μας. **2013-14**; 1-56
2. Wolf, S., Conard, N., Floss, H., Dapschaskas, R., Velliky, E., Kandel, A. The Use of Ochre and Painting During the Upper Paleolithic of the Swabian Jura in the Context of the Development of Ochre Use in Africa and Europe. *J. Open Archaeol. Data*. **2018**; 4: 185-205.
3. Power, C. Cosmetics, Identity and Consciousness. *J. Conscious. Stud.* **2010**; 17: 1-22
4. Power, C. Women in Prehistoric Art. New Perspectives on Prehistoric Art. *Praeger*. London. **2004**; 75-103
5. Scott, D. A review of ancient Egyptian pigments and cosmetics. *Stud. Conserv.* **2016**; 4: 185-202
6. Cordua, W.S. Cosmetic minerals of Ancient Egypt. *Leaverite News*. **2000**; 25: 4
7. Walter, P. et al. Making make-up in Ancient Egypt. *Nature*. **1999**; 397: 483-484
8. <https://www.crystalight.gr/krystallotherapeia/krystalloi/84-malachite>
9. <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/egyptblue.html>
10. <https://people.howstuffworks.com/about-makeup.htm>
11. Phipps, E. Cochineal Red: The Art History of a Color. *YUP*. New York. **2010**; 1-49
12. Adkins, L. Handbook to life in Ancient Greece. *OUP*. **1998**; 1-514
13. https://www.cosmeticsbusiness.com/news/article_page/A_history_of_cosmetics_ingredients_and_their_evolution/117672
14. <https://greekreporter.com/2021/11/24/ancient-greeks-used-exotic-dangerous-cosmetics-in-eternal-search-for-beauty/>
15. <https://www.inlovewiththemed.com/makeup-beauty-ancient-greece/>
16. Lewis, C. Clearing up cosmetic confusion. *FDA Consum.* **1998**; 32: 6-11.
17. <https://www.globalizationpartners.com/2021/10/28/chinese-makeup-history/>
18. <https://www.chinadaily.com.cn/a/201804/21/WS5ada295aa3105cdcf6519a30.html>
19. Han, B., Chong, J., Sun, Z., Jiang, X., Xiao, Q., Zech, J., Roberts, P., Rao, H., and Yang, Y. The rise of the cosmetic industry in ancient China: Insights from a 2700-year-old face cream. *Archaeometry*. **2021**; 63: 1042-1058.
20. https://livejapan.com/en/in-tokyo/in-pref-tokyo/in-tokyo_train_station/article-a0001292/
21. https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_makeup_in_Japan
22. <https://www.ferdowsihotel.com/Blog/PostDetails/28/History-of-Iranian-women-make-up>
23. <https://www.trinamerry.com/trinamerryblog/2020/5/29/indigenous-tribes-body-paint>
24. https://en.wikipedia.org/wiki/Bixa_orellana
25. Bouvier, F., Dogbo, O., Bilal, C. Biosynthesis of the Food and Cosmetic Plant Pigment Bixin (Annatto). *Science*. **2003**; 2089-2091
26. <https://en.wikipedia.org/wiki/Cochineal>
27. <https://knowablemagazine.org/article/technology/2022/cochineal-red-dye-bugs-moves-lab>
28. <https://en.wikipedia.org/wiki/Carmine>
29. <https://medlabgr.blogspot.com/2019/02/kochelini-i-karmini-i-e120-kokkini-xrostiki-apo-entoma-gia-trofima-pota-glika-kallintika.html>
30. <https://www.nancysblog.gr/2018/10/22/ti-gnwrizeis-gia-tis-xrwstikes-ousies-sta-kallyntika-kai-ti-na-prosexoume/>
31. Αγγελοπούλου, Ε., Λεμονίδου, Κ. Η Ιστορία του Μακιγιάζ από τον 1ο αι. μ.Χ. έως τον 20ό αι. μ.Χ. Θεσσαλονίκη. **2014**; 1-93
32. Μπουρτούβαλου, Π. Ποιοτικός έλεγχος βαρεων μεταλλων σε καλλυντικα προϊόντα. Αθήνα. **2021**; 1-105
33. Δημολένη Π., Καραλής Π., Μπακάλης Ι., Αρωματικές ύλες, χρωστικές και φυτικά εκχυλίσματα. **2015**; 1-32

34. Μπογιατζής, Σ., Επιστήμη Υλικών ΙΙ (θ)
35. <https://www.plumescience.com/blogs/news/cosmetic-colorants-what-you-need-to-know>
36. <https://rotamathe.com/2021/01/27/cosmetic-colors/>
37. Bogacz-Radomska L., Harasym J. β -Carotene—properties and production methods, *FQS*, **2018**; 2: 69-74
38. Freeman, H.S., Peters, A.T. Color Additives for Foods, Drugs, and Cosmetics, Colorants for Non-Textile Applications. *Elsevier sci.* **2000**; 131-188
39. Βαρβαρέσου, Α., Κοσμητολογία ΙΙ (Θ). Ενότητα 7: Χρώματα που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά. Αθήνα. **2014**; 1.0: 1-34
40. Παπαγιάννη, Ε. Χρωματίζοντας τον κόσμο των καλλυντικών. Πειραιάς **2014**; 1-91
41. Τσιρίβας, Ε., Βαρβαρέσου, Α., Παπαγεωργίου, Σ. Βασικές Αρχές Κοσμητολογίας Αθήνα **2013**: 1-184
42. <https://eclass.uniwa.gr/modules/document/file.php/AISTH103/Kefalaio7.pdf>
43. Chávez, L., García-Barrientos, R., Ortega, L., Garcia, O., Alvarado, M. Natural vs Synthetic Colors. *InTech.* **2019**; 1-13
44. https://www.colormaker.com/natural-ingredients_natural_vs_synthetic
45. Lee, SC., Ristaino, JB., Heitman, J. Parallels in Intercellular Communication in Oomycete and Fungal Pathogens of Plants and Humans. *PLoS Pathog.* **2012**; 8: 1-4
46. Rüegg, R. Extraction Process for Beta-Carotene. *USPTO* **1984**: 1-4
47. Bechtold, T., Mussak, R., Handbook of Natural Colorants, *Wiley*, **2009**: 1-185
48. Kidmose, U., Edelenbos, M., Porskjær L., Hegelund, E. Chromatographic Determination of Changes in Pigments in Spinach (*Spinacia oleracea* L.) During Processing *J. Chromatogr. Sci.* **2005**; 43: 466-72
49. Prabhu, N.R.M., Min, X., Li, W. J. Fungal and Bacterial Pigments: Secondary Metabolites with Wide Applications. *Front. Microbiol.* **2017**; 1-13
50. <https://formulabotanica.com/38-natural-colourants-skincare/>
51. Dweck, A.C. Natural ingredients for colouring and styling. *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2002**; 24: 287-302
52. <https://ipi.oregonstate.edu/mic/dietary-factors/phytochemicals/carotenoids>
53. Oliveira, D., Minuceli, F., Ribeiro, M., Marques, D., Testa, G., Monteiro, A., Moreira, J., Clemente, E. Production Lycopene Dye São Caetano Melon (*Momordica charantia* L.) for Food Application. *Chem. Eng. Trans.* **2007**; 57: 1951-1956.
54. Xu, F., Yuan, Q.P., Zhu, Y. Improved production of lycopene and β -carotene by *Blakeslea trispora* with oxygen-vectors. *Process Biochem.* **2007**; 42: 289-293
55. <https://www.ecfr.gov/current/title-21/chapter-I/subchapter-A/part-73/subpart-A/section-73.585>
56. Cadoni, E., De Giorgi, M.R., Medda, E, Poma, G. Supercritical CO₂ extraction of lycopene and β -carotene from ripe tomatoes. *Dyes and Pigments.* **1999**; 44: 27-32
57. Giridhar, P., Akshatha, V., Parimalan, R. A Review on Annatto Dye Extraction, Analysis and Processing – A Food Technology Perspective. *J. Sci. Res.* **2013**; 3: 327-348
58. Gupta, P. Bixa Orenalla: A Review on its Phytochemistry, Traditional and Pharmacological uses. *World J. Pharm. Res.* **1997**; 1-11
59. Smith, J., Wallin, H. Annatto Extracts: Chemical and Technical Assessment, *JECFA* **2006**; 1-21
60. Paul, M., Chlorophyll. University of Bristol.
61. https://en.wikipedia.org/wiki/Chlorophyll#cite_note-OnlineEtDict-3
62. Viera, I., Pérez-Gálvez, A., Roca, M., Green Natural Colorants. *Molecules.* Basel, Switzerland. **2019**; 24: 154.
63. Zulqarnain, A., Durrani, A.I., Saleem, H., Rubab, S. Development of an Ultrasonic-Assisted Extraction Technique for the Extraction of Natural Coloring Substance Chlorophyll from Leaves of *Carica papaya*. *J. Oleo Sci.*, **2021**; 70: 1367-1372,
64. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Hydroxy-1_4-naphthoquinone
65. https://et.wikipedia.org/wiki/Kasutaja:Katariina_Jee/liivakast

66. Gavazzoni Dias MF. Hair cosmetics: an overview. *Int. J. Trichology*. **2015**; 7: 2-15
67. <https://en.wikipedia.org/wiki/Henna>
68. Ebrahimi, I., Parvinezadeh Gashti M. Extraction of polyphenolic dyes from henna, pomegranate rind, and *Pterocarya fraxinifolia* for nylon 6 dyeing. *Coloration Technol.* **2016**; 32: 162-176.
69. Alam, M., Rahman, M., Haque, M. Extraction of Henna Leaf Dye and its Dyeing Effects on Textile Fibre. *BJSIB*. **2007**; 42: 217–222.
70. <https://www.cabi.org/isc/datasheet/28613>
71. Pattanaik, L., Padhi, S.K., Hariprasad, P. et al. Life cycle cost analysis of natural indigo dye production from *Indigofera tinctoria* L. plant biomass: a case study of India. *Clean Techn. Environ. Policy* **2022**; 22: 1639–1654
72. Pattanaik, L., Naik, S.N., Hariprasad, P. Valorization of waste *Indigofera tinctoria* L. biomass generated from indigo dye extraction process—potential towards biofuels and compost. *Biomass Conv. Bioref.* **2019**; 9: 445–457
73. Colapietro, A., Mancini, A., Vitale, F., Martellucci, S., Angelucci, A., Llorens, S., Mattei, V., Gravina, G. L., Alonso, G. L., Festuccia, C., Crocetin Extracted from Saffron Shows Antitumor Effects in Models of Human Glioblastoma. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**; 21: 423.
74. Jiang, T., Ghosh, R., Charcosset, C. Extraction, purification and applications of curcumin from plant materials-A comprehensive review. *Trends Food Sci. Technol.* **2021**; 112: 419-430
75. <https://en.wikipedia.org/wiki/Curcumin>
76. Kiamahalleh, M.V., Najafpour-Darzi, G., Rahimnejad, M., Moghadamnia, A.A. High performance curcumin subcritical water extraction from turmeric (*Curcuma longa* L.). *J. Chromatogr. B*. **2016**; 1022: 191-198
77. Lloyd, A. G. Extraction and chemistry of cochineal. *Food Chem.* **1980**; 5(1):91–107.
78. Rodriguez, L.C.C., Hermann, N.M. Reviving Precolumbian Industry. *Athena Rev.* **2001**; 2: 76-78
79. Radhiah, K.K. Heat treatment of carbohydrates to produce caramel color. **2010**; 1-40
80. <https://cosmetics.specialchem.com/inci-ingredients/caramel>
81. Cerrato, A., De Santis, D., Moresi, M. Production of luteolin extracts from *Reseda luteola* and assessment of their dyeing properties. *J. Sci. Food Agric.*, **2002**; 82: 1189-1199.
82. Ramešová, Š., Sokolová, R., Tarábek, J., Degano, I. The oxidation of luteolin, the natural flavonoid dye, *Electrochim. Acta*. **2013**; 110: 646-654
83. Deveoğlu, O., Karadağ, R. A Review on the Flavonoids – A Dye Source. *Int. J. Adv. Eng. Sci. Appl. Math.* **2019**; 31: 188-200
84. Metcalfe, G., Sampson, D.D., Simon, H.A., Ronald, A. Food Allergy: Adverse Reactions to Foods and Food Additives. *Blackwell Publishing*. **2009**; 4: 416.
85. Popa, A.&M., Luminita, B. & D. Betanin from Red Beet (*Beta vulgaris* L.) Extraction conditions and evaluation of the thermal stability. *Rev. Chim.* **2015**; 66: 413-416.
86. Harmer, R.A. Occurrence, chemistry and application of betanin. *Food Chem.* **1980**; 5: 81-90
87. Samanta, A. K., Awwad, N. S., Algarni, H. M. Chemistry and Technology of Natural and Synthetic Dyes and Pigments. *Intech*. **2020**; 1-304
88. <https://www.cosmeticsandtoiletries.com/cosmetic-ingredients/colorant/article/21834695/comparatively-speaking-natural-vs-mineral-based-colorants>
89. <https://axiologybeauty.com/blogs/our-blog/what-s-in-a-color-understanding-the-dyes-and-pigments-in-your-cosmetics>
90. <https://www.fsw.cc/azo-dye/>
91. <https://realizebeauty.wordpress.com/2014/11/11/what-are-azo-dyes/>
92. Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*. **2020**; 6: 1-26
93. <https://www.law.cornell.edu/cfr/text/21/74.1707a>

94. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Naphthol-Yellow-S>
95. Gessner T., Mayer U. Triarylmethane and Diarylmethane Dyes. *Ullmann's encycl. ind. Chem.* **2000**
96. Naval Jelly MSDS with Rhodamine B. *Locite Corporation.* **1998**;1-4
97. Damant, A.P. 8 - Food colourants. Handbook of Textile and Industrial Dyeing. *Woodhead Publ.* **2011**; 2: 252-305
98. Hunger K. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. *Wiley.* Weinheim. **2003**; 1-684
99. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Chemicals Present in Industrial and Consumer Products, Food and Drinking-Water. *IARC.* Lyon. **2013**.
100. <http://drugapprovalsint.com/indigo/>
101. Dietrich, M., Gleissner, N., Waldhäuser, S. Indigo – Das Heumann-Pfleger-Verfahren. *Universität Bayreuth.* **2016**; 1-10
102. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CE%BF%CE%BE%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1>
103. Woolf, A.D. Clinical Toxicology. Introduction: Children's Health and the Environment. *J. Toxicol.* **2002**; 40: 447-448
104. Dréno, B., Alexis, A., Chuberre, B., Marinovich, M. Safety of titanium dioxide nanoparticles in cosmetics. *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.* **2019**; 33: 34-46.
105. Subramaniam, V. D., Prasad, S.V., Banerjee, A., Gopinath, M., Murugesan, R., Marotta, F., Pathak, S. Health hazards of nanoparticles: understanding the toxicity mechanism of nanosized ZnO in cosmetic products. *Drug. Chem. Toxicol.* **2018**; 1–10.
106. <https://www.iatronet.gr/ygeia/iatriki-ergasias/article/346/molyvdos.html>
107. Tsan, Z. Liu, Si Duk Lee, Rajendra S. Bhatnagar. Toxicity of palladium, *Toxicol. Lett.* , **1979**; 4: 469-473
108. Al-Saleh, I., Al-Enazi, S., Shinwari, N. Assessment of lead in cosmetic products. *Regul Toxicol. Pharmacol.* **2009**; 54: 105-13.
109. Hwang, M, Yoon, EK, Kim, JY, Son, BK, Yang, SJ, Yun MO, Choi SS, Jang DD, Yoo T.M. Safety assessment of chromium by exposure from cosmetic products. *Arch. Pharm. Res.* **2009**; 32: 235-41.
110. http://195.134.76.37/quali/quali_C03_Ni.htm
111. Das, K. K., Das, S. N., Dhundasi, S. A. Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. *Indian J. Med. Res.* **2008**; 128: 412.
112. Zambelli, B., Uversky, V. N., Ciurli, S. Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective. *Biochim. Biophys. Acta.* **2016**; 1714-1731
113. Chung, J. Y., Yu, S. D., Hong, Y. S. Environmental source of arsenic exposure. *J. Prev. Med. Public Health.* **2014**; 47: 253–257.
114. Sainio, E. L., Jolanki, R., Hakala, E., Kanerva, L. Metals and arsenic in eye shadows. Contact dermatitis. **2000**; 42: 5-10.
115. Atz, V.L., & Pozebon, D. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) Methodology for Trace Element Determination in Eye Shadow and Lipstick. *Atomic Spectroscopy*, **2009**; 30: 82-91
116. Hepp, NM, Mindak, WR, Gasper, JW, Thompson, CB, Barrows, JN. Survey of cosmetics for arsenic, cadmium, chromium, cobalt, lead, mercury, and nickel content. *J. Cosmet. Sci.* **2014**; 65: 125-45
117. Leyssens, L., Vinck, B., Van Der Straeten, C., Wuyts, F., Maes, L. Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects. *Toxicology.* **2017**; 387: 43-56.
118. Sundar, S., Chakravarty, J. Antimony Toxicity. *Int. J. Environ. Res.* **2010**; 7: 4267–4277.
119. Bernhoft, R.A. Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature. *J. Environ. Health.* **2012**; 1-11
120. Pramanik, S, Kumar, M, Qureshi, A. Mercury in skin-care products in India and consumer exposure risks. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2021**; 121: 1-6.

121. Fischer, A., Brodziak-Dopierała, B., Loska, K., Stojko, J. The Assessment of Toxic Metals in Plants Used in Cosmetics and Cosmetology. *Int. J. Environ. Res.* **2017**; *14*: 1-12.
 122. Arif, A., Ahmad, A., Ahmad, M. Toxicity assessment of carmine and its interaction with calf thymus DNA. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2021**; *39*: 5861-5871.
 123. Hesbert, A., Bottin, M.C, De Ceaurriz, J., Protois, J.C., Cavelier, C. Testing natural indigo for genotoxicity. *Toxicol. Lett.* **1894**; *21*: 119-125.
 124. Gičević, A., Hindija, L., Karačić, A. Toxicity of Azo Dyes in Pharmaceutical Industry. *Springer.* **2020**; *73*: 581-587.
 125. Combes, D., Haveland-Smith, R.B. A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* **1982**; *98*: 101-243
 126. Azmi, W., Sani, R. K., Banerjee, U.C. Biodegradation of triphenylmethane dyes. *Enzyme Microb. Technol.* **1998**; *22*: 185–191
 127. Chequer, FM, Venâncio, VP, Bianchi, ML, Antunes, LM. Genotoxic and mutagenic effects of erythrosine B, a xanthene food dye, on HepG2 cells. *Food Chem. Toxicol.* **2012**; *50*: 1-5
 - 128.** Κουτσελίνη, Α., Μουλοπούλου-Καρακίτσου, Κ. Εισαγωγή στη δερματοτοξικολογία των καλλυντικών. **1984**
 129. Οδηγία 95/45/ΕΚ της Επιτροπής της 26ης Ιουλίου 1995 περί θεσπίσεως ειδικών κριτηρίων καθαρότητας για τις χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα.
 130. Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1223/2009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 30ής Νοεμβρίου 2009 για τα καλλυντικά προϊόντα.
 131. Παπαγεωργίου Σ., Μέλλου Φ., Σημειώσεις Νομοθεσίας Καλλυντικών και Ιατροτεχνολογικών Προϊόντων. Αθήνα. **2018**;1-104
-