

Shampoo

door drs. M. P. de Nijs

1.	Inleiding	093- 3
2.	Samenstelling van shampoos	093- 3
2.1.	Wasactieve stoffen en schuimvormers	093- 4
2.2.	Viscositeitsregulator	093- 4
2.3.	Conserveermiddelen	093- 5
2.4.	Haarglansmiddelen en conditioneringsmidde- len	093- 6
2.5.	Anti-roosmiddelen	093- 6
2.6.	Andere toevoegingen	093- 7
3.	Gezondheidsaspecten	093- 7
3.1.	Conserveermiddelen	093- 7
3.2.	Reuk- en kleurstoffen	093- 9
3.3.	Oppervlakte- en wasactieve stoffen	093- 9
3.4.	Anti-roosshampoos	093- 9
3.5.	Verontreinigingen in shampoo	093-10
4.	Milieu-aspecten	093-11
5.	Literatuur	093-12

1. Inleiding

Op de cosmeticamarkt wordt de grootste categorie artikelen gevormd door haarverzorgende produkten, met een marktaandeel van bijna 23 %. Naast zeep is shampoo dan ook het meest verkochte cosmeticaproduct. Er worden meer dan duizend soorten shampoo op de Nederlandse markt verkocht. Het verbruiksvolume aan shampoo bedraagt naar schatting circa 15 miljoen liter per jaar. Volgens de Nederlandse Cosmetics Vereniging blijft dit shampooverbruik nog steeds toenemen.

Dit artikel in de reeks Chemische feitelijkheden behandelt de chemische samenstelling van shampoos en de gezondheidsrisico's van de belangrijkste ingrediënten.

2. Samenstelling van shampoos

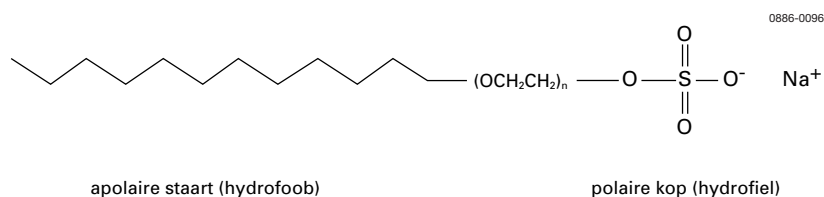
De basissamenstelling van een shampoo is over het algemeen als volgt:

– oppervlakte-actieve stof, wasactief	7-15 %
– oppervlakte-actieve stof, schuimvormer	3-5 %
– viscositeitsregulator	0,5-1 %
– stof om haar te laten glanzen	ca. 1 %
– conditioneringsmiddel	2 %
– geurstof	0,5 %
– kleurstof	0,005 %
– conserveermiddel	0,001-0,1 %
– water	50-70 %
– overige ingrediënten	5-10 %

De hier gegeven samenstelling is een algemene formulering. De keuze en de concentratie van de componenten zijn afhankelijk van de doelstelling. Zo zal een baby-shampoo een lager gehalte en/of mildere wasactieve stof bevatten dan een shampoo voor volwassenen. Ook zijn er uiteraard verschillen tussen elke-dag-shampoos, anti-roos-shampoos, shampoos voor droog, vet en normaal haar, etc.

2.1. Wasactieve stoffen en schuimvormers

Wasactieve stoffen en schuimvormers zijn zogenaamde oppervlakte-actieve stoffen of „surfactants”. Dit zijn verbindingen met een bi-polair karakter: het molecuul bestaat uit zowel een hydrofoob (waterafstotend, apolair) als een hydrofiel (wateraantrekkend, polair) deel. Deze karaktereigenschap zorgt ervoor dat vet-druppeltjes „oplosbaar” worden in water (emulgeren). De apolaire staart van de surfactant steekt in het vetdruppeltje terwijl de polaire kop naar buiten gericht is. Wanneer een aantal surfactantmoleculen een vetdruppeltje omgeven, wordt dit „oplosbaar” in water. De surfactant of wasactieve stof heeft daardoor een reinigende, bevochtigende en emulgerende werking. De polaire kop kan daarbij zowel negatief (anionogeen) als positief (kationogeen) geladen zijn. Er bestaan ook niet-ionogene en amfotere (zowel positief als negatief geladen) surfactant-moleculen. In de meeste shampoos in Nederland is het wasactieve bestanddeel natriumlauryl ethersulfaat (anionogeen surfactant).



Figuur 1. Schematische molecuulstructuur van de oppervlakte-actieve stof natriumlauryl ethersulfaat, $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOSO_3^- Na^+$ ($n = 1-4$).

Schuimvormers zijn evenals wasactieve stoffen oppervlakte-actieve stoffen. Zij worden aan shampoos toegevoegd om de schuimvorming te bevorderen en te stabiliseren (schuimstabilisator). Voorbeelden hiervan zijn: betaines (ook verdikkingsmiddel en conditioner), kokosvetzuur-diethanolamide en laurinezuur-diethanolamide.

2.2. Viscositeitsregulator

Om ervoor te zorgen dat de shampoo-formulering niet als een dunne vloeistof wegstroomt wanneer zij op de hoofdhuid wordt aange-

bracht, maar enigszins stroperig is, dient de viscositeit ingesteld te worden. Bij de meeste typen shampoo wordt dit met keukenzout gedaan. Er zijn echter typen wasactieve stoffen waarbij dit niet mogelijk is. Hiervoor zijn dan andere verbindingen toepasbaar, zoals carboxymethylcellulose, polyethyleenglycol-distearaat, en speciale klei-soorten. Deze stoffen vormen in het algemeen weinig risico voor de gezondheid. Bij mensen met een overgevoelige huid bestaat echter kans op een allergische reactie.

2.3. Conserveermiddelen

Conserveermiddelen worden aan shampoo toegevoegd om het product te beschermen tegen microbiële aantasting. De toegestane conserveermiddelen worden genoemd in bijlage V van het Stoffenbesluit Cosmetics (Warenwet). Zij hebben alle bewezen veilig te zijn in de toegelaten concentraties. Het schadelijke en van carcinogeniteit verdachte formaldehyde, dat ook op deze lijst voorkomt, wordt in tegenstelling tot vroeger bijna niet meer toegepast. In shampoos is hiervan maximaal 0,2 % toegestaan. Bij gehalten lager dan 0,05 % hoeft de aanwezigheid ervan echter niet op het etiket vermeld te worden. Wel worden stoffen gebruikt die formaldehyde afsplitsen, zij het in zeer lage concentraties. Van deze zijn in het Stoffenbesluit Cosmetics de volgende stoffen toegestaan:

- Imidazolidinyl-ureum (Germall 115, max. 0,6 %).
- Hexamethyleen-tetramine (Methenamine, max. 0,15 %).
- 1-(3-Chloorallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantaanchloride (Dowicil 200, max. 0,2 %).
- Dimethylol-dimethylhydantoïne (max. 0,6 %).
- Diazolidinyl-ureum (Germal II, max. 0,5 %).
- Benzylformal (max. 0,2 %).
- 2-Bromo-2-nitro-1,3-propaandiol (Bronopol, max. 0,1 %).

Bronopol kan behalve het afsplitsen van formaldehyde ook aanleiding geven tot de vorming van nitrosaminen. Een ander veel gebruikt conserveermiddel is Kathon CG, waarvan de maximaal toelaatbare concentratie 0,0015 % bedraagt (dit geldt voor de actieve bestanddelen).

2.4. *Haarglansmiddelen en conditioneringsmiddelen*

Als middel om het haar te doen glanzen wordt vaak polyethyleenglycol-distearaat (tevens viscositeitsregulator) gebruikt. Conditioneringsmiddelen (conditioners) zijn stoffen die het sterk ontvette haar minder moeten doen klitten. Zij blijven als „residuen” in het haar achter na het wassen. Bij te vaak wassen of bij te hoge concentraties kunnen de residuen zich in het haar ophopen, met als gevolg dat het haar vettig of plakkerig wordt. Als conditioners worden vaak licht toxische quaternaire ammoniumverbindingen gebruikt en tegenwoordig ook meer en meer betaines (amfotere oppervlakte-actieve stoffen, acetyl-alkylammonium-verbindingen). Betaines zijn over het algemeen mild voor de huid en de ogen. In sommige gevallen kunnen conditioners beschadigd haar (bijv. door zon of chloorhoudend zwembadwater) „repareren”.

2.5. *Anti-roosmiddelen*

Roos ontstaat door een stoornis van de talgproductie en gaat gepaard met een versterkte afschilfering van de hoofdhuid. Ter bestrijding van roos worden verschillende stoffen toegepast, waarbij onderscheid wordt gemaakt tussen drie soorten anti-roosmiddelen:

1. desinfecterende stoffen (bijv. Climbazol);
2. huidschilfers verkleinende stoffen (bijv. zwavel en salicylzuur);
3. stoffen die de celdeling in de hoofdhuid vertragen (bijv. zinkpyrithion (zink pyridine-1-oxy-2-thiol) en seleensulfide).

Van de eerstgenoemde groep gaat naar alle waarschijnlijkheid geen directe werking uit, omdat bacteriën bij het ontstaan van roos geen rol spelen, maar zij helpen wel bij de bestrijding van bacteriën die als zogenaamde „second invaders” fungeren en de kwaal verergeren. De tweede groep lost de huidschilfers gedeeltelijk op waardoor ze kleiner en minder zichtbaar worden. Het roosprobleem verdwijnt daarmee echter niet. De laatste groep is waarschijnlijk het meest effectief, waarbij zinkpyrithion effectiever is dan seleensulfide.

2.6. *Andere toevoegingen*

De zogenaamde „voedende” en „krachtgevende” toevoegingen aan shampoos, zoals vitamines en mineralen zijn voornamelijk bedoeld als consumententrekkers en kunnen volgens Reijnders en Klootwijk als volledig zinloos worden beschouwd. Met betrekking tot de gezondheid zijn deze verbindingen in de regel onschuldig.

3. **Gezondheidsaspecten**

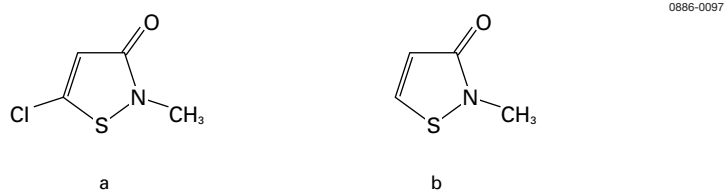
De veiligheid van cosmetica voor de consument is reeds lang in discussie tussen fabrikanten, consumenten en de overheid. Onder de veiligheid van shampoo kan worden verstaan de afwezigheid van risico's bij normaal gebruik. Absolute veiligheid kan weliswaar nooit worden gegarandeerd, immers de gebruiker kan overgevoelig zijn voor een bepaalde ingrediënt.

De toxiciteit van stoffen kan in het algemeen grofweg worden onderscheiden in schadelijkheid bij langdurig gebruik en acute toxiciteit. De acute toxiciteit wordt uitgedrukt in LD 50-waarden. De LD 50-waarde (letale dosis 50) is de hoeveelheid stof die na éénmalige orale of dermale toediening binnen korte tijd (d.w.z. binnen ongeveer 14 dagen) een sterfte van 50 % onder proefdieren veroorzaakt. Helaas is een ingrediëntendeclaratie in Nederland nog niet verplicht, zodat de gebruiker niet altijd weet welke stoffen zich in de shampoo bevinden. Aan de andere kant worden shampoos slechts korte tijd aangebracht, waarna ze weer worden uitgespoeld. De blootstelling van de hoofdhuid aan genoemde verbindingen is daardoor van een dermate korte duur dat de schadelijkheid die voortvloeit uit het gebruik van shampoos niet alarmerend behoeft te zijn.

3.1. *Conserveermiddelen*

Formaldehyde kan aanleiding geven tot allergische reacties, vooral bij dermatitispatiënten, en wordt verdacht van carcinogeniteit (LD 50 oraal, rat 800 mg/kg; dermaal, konijn 270 mg/kg; leidt ook tot oogirritatie). Bij andere conserveermiddelen, zoals Bronopol (2-broom-2-nitro-1,3-propaandiol) kan formaldehyde in zeer ge-

ringe hoeveelheden vrijkomen. Bronopol zelf wordt ook verdacht van carcinogeniteit. De conserveermiddelen hebben waarschijnlijk alleen schadelijke invloed bij zeer frequent shampoogebruik, bij slecht afspoelen en bij kappers die vaak met shampoo in aanraking komen. Een veel gebruikt conserveermiddel in shampoos is Kathon CG. Naar schatting bevat momenteel ca. 25 % van de shampoos in Nederland dit conserveermiddel. De stof kan, ook bij normaal gebruik, aanleiding geven tot allergische reacties en wordt in Nederland als één van de meest notoire allergenen in cosmetica beschouwd. Kathon CG (CG = Cosmetic Grade) bevat een mengsel van de microbiociden 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on en 2-methyl-4-isothiazolin-3-on (verhouding 3:1). Van dit mengsel is volgens de Warenwet in cosmetica-artikelen een maximale concentratie van 0,0015 % toegestaan (Stoffenbesluit Cosmetica).



Figuur 2. De structuren van 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (a), en 2-methyl-4-isothiazolin-3-on (b), de actieve bestanddelen van Kathon CG.

Deze stoffen worden ook toegepast als desinfecterend middel in zwembaden, en als biocide in koelwatersystemen en latex-emulsies. Het Kathon CG zoals dit in cosmetica gebruikt wordt, bevat 1,5 % actieve stof, 23 % magnesiumzouten (stabilisator), en 75,5 % water. Uit testen in diverse landen op patiënten is gebleken dat een concentratie van 7 ppm (ppm = parts per million) van de actieve stof (0,047 %) al een allergische reactie op de huid kan veroorzaken.

3.2. Reuk- en kleurstoffen

Ook reuk- en kleurstoffen kunnen soms aanleiding geven tot allergische reacties of huid- en oogirritaties. Dit komt echter zelden voor. Gezien de geringe toxiciteit en de zeer lage concentraties in shampoos zal niet nader op deze stoffen worden ingegaan.

3.3. Oppervlakte- en wasactieve stoffen

Oppervlakte-actieve stoffen kunnen aanleiding geven tot huidirritaties. In het algemeen worden kationogene oppervlakte-actieve stoffen als het meest toxisch beschouwd. Niet-ionogene worden als het minst toxisch gezien en anionogene als matig toxisch.

Natriumlaurylethersulfaat wordt verreweg het meest als wasactieve stof in shampoos gebruikt. Dit anionogeen surfactant kan in sommige gevallen aanleiding geven tot huidirritaties en/of allergische reacties. Andere minder toegepaste oppervlakte-actieve stoffen zijn ammoniumlaurylsulfaat (anionogeen), kokosvetzuur-diethanolamide en laurinezuur-diethanolamide (beiden niet-ionogeen). De eerste kan aanleiding geven tot huid- en oogirritaties, terwijl de laatste twee een rol kunnen spelen bij de vorming van nitrosaminen. Andere schadelijke effecten zijn nauwelijks bekend.

3.4. Anti-roosshampoos

Hierna worden de mogelijke bijwerkingen voor de belangrijkste anti-roosmiddelen vermeld:

salicylzuur:	huidirritatie, waarschijnlijk verhoogde doorlaatbaarheid van de huid en matig toxisch (LD 50 oraal, rat 891 mg/kg; TDL _o * dermaal, mens 57 mg/kg);
zinkpyrithion:	huid- en oogirritatie, fototoxiciteit, verminderde wondgenezing (LD 50 oraal, rat 309 mg/kg);
seleensulfide:	huidirritatie, maakt huid en haar vet, verminderde wondgenezing (LD 50 oraal, rat 138 mg/kg); Het produkt Selsun bevat 2,4% seleensulfide als actief bestanddeel.

* TDL_o = laagst gepubliceerde toxische dosis.

In het algemeen kan gezegd worden dat anti-roos-ingrediënten de negatieve eigenschappen van shampoos versterken: shampoos kunnen extra irriterend voor huid en ogen worden, en door verhoging van de huiddoorlaatbaarheid of het vertragen van de genezing van wondjes neemt het toxiciteitsrisico van bijvoorbeeld verontreinigingen (zoals dioxaan), conserveermiddelen (zoals formaldehyde) en het anti-roosmiddel zelf toe.

In anti-roosshampoos die op koolteerextracten gebaseerd zijn (teersampoos), komen relatief veel PAK's (Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen) voor. Sommige van deze PAK's zijn bij dierproeven carcinogeen gebleken. Hoewel het toxisch effect van PAK's op de mens niet altijd duidelijk is, lijkt een verhoogde kans op huidkanker aannemelijk. Er blijken anti-roosshampoos met meer dan 1000 ppb (ppb = parts per billion) benzo(a)pyreen (TDL_o oraal, rat 160 mg/kg gedurende 6 dagen: carcinogene effecten) op de markt te zijn. In hoeverre deze hoge PAK-gehalten in teersampoos toxicologisch van belang zijn, is de vraag. Uit ervaringen in de dermatologische beroepsfeer, waar wel vaker PAK-bevattende cosmetica-producten gebruikt worden, lijkt het gevaar ervan tot nog toe niet groot.

3.5. Verontreinigingen in shampoo

Dioxaan kan in shampoo voorkomen als verontreiniging, ontstaan bij de produktie van alkylethersulfaten (oppervlakte-actieve stoffen). In het ook in Nederland veel gebruikte wasactieve bestanddeel natriumlaurylethersulfaat komt vaak dioxaan als verontreiniging voor. Ofschoon dioxaan schadelijk is voor de gezondheid (MAC-waarde: 50 ppm of 180 mg/m³; LD 50 oraal, rat 4200 mg/kg; dermaal, konijn 7600 mg/kg), lijkt er door de korte verblijfstijd op en de hoge weerstand van de hoofdhuid weinig risico aan normaal shampoo-gebruik te kleven.

Nitrosaminen (verzamelnaam voor N-nitrosoverbindingen) kunnen net als dioxaan als verontreiniging in shampoos voorkomen. Nitrosodimethylamine (NDMA, LD 50 oraal, rat 26 mg/kg) en nitrosodiethanolamine (NDELA, LD 50 oraal, rat 7500 mg/kg) zijn hier de

belangrijkste voorbeelden van. Ook kunnen ze in het product gevormd worden door reactie van een amine, bijvoorbeeld de oppervlakte-actieve stof triethanolamine-laurylsulfaat, met een nitroserende stof, zoals nitriet en Bronopol. Nitrosaminen zijn zeer giftig. De meeste zijn carcinogeen (zie ook Chemische feitelijkheden 013, Nitrosaminen). Aangetoond is dat hoeveelheden van 0,1-1 µg/kg (minder dan 1 ppm) bij proefdieren kanker veroorzaken. Echter, ook hier geldt dat de risico's bij normaal shampoogebruik te verwaarlozen zijn.

4. Milieu-aspecten

Zoals de meeste chemicaliën die door huishoudelijk gebruik via het riool worden afgevoerd, kunnen de oppervlakte-actieve stoffen uit de shampoo de oppervlaktewateren bereiken. Van belang voor het milieu daarbij is de biologische afbreekbaarheid in natuurlijke wateren. Een stof wordt gedefiniëerd als biologisch afbreekbaar wanneer deze door micro-organismen wordt afgebroken, resulterend in het verlies van voor het milieu nadelige karaktereigenschappen van de stof. De mate waarin een surfactant afbreekbaar is, is afhankelijk van de moleculaire structuur van het hydrofobe deel. Hoe meer dit deel vertakt is des te moeilijker afbreekbaar is de surfactant. Van de lineaire alkylketens is die met een C12-keten (lauryl) het makkelijkst biologisch afbreekbaar. De in shampoo veel gebruikte oppervlakte-actieve stof natriumlaurylethersulfaat vormt dus betrekkelijk weinig gevaar voor het milieu. Vooral niet-ionogene oppervlakte-actieve stoffen, conserveermiddelen en kleurstoffen kunnen echter wegens slechte biologische afbreekbaarheid onder andere leiden tot bedreiging van het waterleven in het oppervlaktewater.

Volgens de EG-Richtlijn inzake detergentia (73/404/EEG) en aanverwante richtlijnen moet de biologische afbreekbaarheid van alle hier genoemde categorieën oppervlakte-actieve stoffen ten minste 90 % bedragen (Staatsblad 1990, 292).

Tenslotte mag in verband met het milieu de verpakking niet ongenoemd blijven. Het zijn immers niet alleen de ingrediënten van shampoo die risico's vormen voor de gezondheid en het milieu.

Shampoogebruik leidt tot aanzienlijke en moeilijk te verwerken hoeveelheden afval: naar schatting jaarlijks tenminste 50 miljoen plastic shampooverpakkingen. Het lijkt daarom niet overbodig als cosmetica-fabrikanten zouden zoeken naar andere, voor het milieu minder schadelijke, vormen van verpakking.

5. Literatuur

- J. A. Annema, Onderzoeksrapport „Mooi is anders”, uitgegeven door de Stichting Natuur en Milieu, Milieuboek Amsterdam, 1988.
- A. C. de Groot, Adverse reactions to cosmetics, Proefschrift ter verkrijging van het doctoraat in de Geneeskunde, Groningen, 1988.
- Shampoos en crèmespoelingen. Consumentengids, november 1984, pag. 500-503.
- Andersen et al, Contact Dermatitis, a review. Contact Dermatitis 16, 1987, pag. 55-78.
- L. Reijnders en W. Klootwijk. Mooi, Van Gennep, Amsterdam, 1988.
- J. W. Copius Peereboom en L. Reijnders. Hoe gevaarlijk zijn milieugevaarlijke stoffen? 1986, Boom, Meppel.
- H. van der Schee en J. W. Weijland. Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen in Teersampoos en Oogcosmetica. Inspectie Gezondheidsbescherming (Keuringsdienst van Waren), Cosmetica-rapport 43, januari 1990.

Met dank aan Servo Delden B.V. voor de bijdrage over surfactants.