

Untersuchungen polyphenolischer Pflanzenextrakte in Kombination mit Metallsalzen als Haarfärbemethode

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

an der

Fakultät für Mathematik, Informatik und

Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie des

Studienganges Chemie

der Universität Hamburg

vorgelegt von

Lusine Sargsyan

Hamburg, 2021

Erster Gutachter: Prof. Dr. Volkmar Vill

Zweiter Gutachter: Dr. Thomas Hippe

Datum der Disputation: 03.09.2021

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01.10.2018 bis zum 01.10.2021 in Kooperation mit dem Unternehmen Henkel AG & Co. KGaA am Standort Hamburg im Hohenzollernring 127-129, angefertigt. Die wissenschaftliche Betreuung fand durch Prof. Dr. Volkmar Vill und Dr. Thomas Hippe statt.

*Wenn alles sitzen bliebe, was wir in Haß
und Liebe so voneinander schwatzen,
wenn Lügen Haare wären, wir wären rauh
wie Bären und hätten keine Glatzen.*

Wilhelm Busch (1874)

Abkürzungsverzeichnis	8
Abbildungsverzeichnis.....	10
Tabellenverzeichnis.....	15
Abstract.....	17
Zusammenfassung.....	18
Danksagung	20
Der Autor	21
1 Einleitung	23
2 Theoretischer Hintergrund	24
2.1 Das Humanhaar	24
2.1.1 Der Aufbau des Humanhaares.....	24
2.1.2 Cuticula	26
2.1.3 Cortex	28
2.1.4 Medulla.....	30
2.1.5 Bindungen im Haar	30
2.1.6 Entstehung der natürlichen Haarfarbe	32
2.1.7 Synthetische Haarfarben.....	33
2.1.8 Natürliche Haarfarben	34
2.2 Vegetabile Gerbstoffe	35
2.2.1 Hydrolysierbare Gerbstoffe.....	38
2.2.2 Kondensierte Gerbstoffe.....	40
2.2.3 Beizmittel	41
2.2.4 Mechanismus der Bildung stabiler Farbkomplexe durch Beizmittel	42
2.3 Messverfahren zur Untersuchung von Haaren und Haarfarben	45
2.3.1 Farbmessungen mittels Spektrophotometrie	45
2.3.2 Spektroskopische Messmethoden zur Untersuchung der Bindungszustände und struktureller Veränderungen der Haarfaser	46
2.4 Statistische Analyse.....	48

2.5 Literaturverzeichnis.....	51
3. Zielsetzung	59
4. Unterschiede der Haarfärbung mittels Mimosaextrakt und verschiedener Metallsalze auf Humanhaaren	61
4.1 Einleitung	61
4.2. Verwendete Materialien und Methoden.....	63
4.2.1 Haarmaterial	63
4.2.1.2 Kommerziell erhältliche 80% unpigmentierte Haartressen.....	63
4.2.2. Chemikalien.....	63
4.2.3 Messmethoden zur Untersuchung der Farbstärke bei Anwendung unterschiedlicher Metallsalze und Überprüfung der Waschstabilität der mittels Mimosa und Metallsalz behandelten Haartressen.....	64
4.2.3.1 Ultraschallbad der Haartressen nach Behandlung mittels Tannin und anschließender Metallsalz Behandlung	64
4.2.3.2 Spektrophotometrische Messung der Farbstärke und der Farbveränderung.....	65
4.2.4 Messmethoden zur Untersuchung der Bindungszustände und Veränderungen der Haarfaser nach Behandlung mittels alternativer Haarfärbemethode und	66
4.2.4.1 FT-IR Analysen der Haartressen vor- und nach Behandlung mittels Tannin und anschließender Metallsalz Behandlung.....	67
4.2.4.2 FT-NIR Analysen der Haartressen vor- und nach Behandlung mittels Tannin und anschließender Metallsalz Behandlung.....	67
4.2.4.3 XPS-Analysen der Haartressen vor- und nach Behandlung mittels Tannin und anschließender Metallsalz Behandlung.....	68
4.3 Behandlungsablauf der Färbung der Haartressen mittels Tannin und Metallsalz.....	70
4.3.1 Vorbehandlungen der Haartressen	70
4.3.1.1 Vorreinigen der Haartressen.....	70
4.3.1.2 Blondierung der Haartressen als Vorbehandlung.....	70

4.4	Behandlungsablauf der Färbung mittels Tannin und Metallsalz.....	71
4.4.1	Behandlung der Haartressen mit Tannin und anschließende Fixierung mittels verschiedener Metallsalze	71
4.4.1.1	Behandlung der Haartressen mittels Mimosa-Extrakt.....	71
4.4.1.2	Behandlung des Haartressen mittels Metallsalz-Lösung.....	73
4.5	Ergebnisse und Diskussion der mittels Mimosa und Metallsalz gefärbten Haartressen	76
4.5.1	Untersuchungen zur Farbstärke, Farbveränderungen und Waschstabilität der Mimosa-Metallsalz gefärbten Haartressen	76
4.5.1.2	Ergebnisse und Diskussion der Farbstärke	76
4.5.1.3	Ergebnisse und Diskussion der Waschstabilität	81
4.5.1.4	Ergebnisse und Diskussion der Farbveränderung und der Farbkoordinaten L, a und b	85
4.6	Ergebnisse und Diskussion zu Bindungszuständen und Veränderungen der Haarfaser nach Mimosa und Metallsalzfärbung.....	91
4.6.1	Ergebnisse und Diskussion der FT-IR-Messungen	91
4.6.2	FT-NIR Messungen	94
4.6.3	Ergebnisse und Diskussion der XPS-Messungen.....	96
4.7	Zusammenfassung	102
4.8	Literaturverzeichnis.....	104
5.	Untersuchungen des polyphenolischen Extraktes des Matcha-Tees (<i>Camellia sinensis</i>) in Kombination mit Eisen(II)-laktat	108
5.1	Einleitung	108
5.2	Materialien und Methoden	110
5.2.1	Haarmaterial	110
5.2.1.1	Kommerziell erhältliche unpigmentierte Haartressen	110
5.3.	Vorbereitung der Haartressen.....	110
5.4	Färbung der Haartressen.....	111
5.4.1	Färbung mittels polyphenolischen Pflanzenextrakts und Metallsalz	111

5.4.2 Färbung mittels demi-permanenter Haarfarbe.....	113
5.5 Methoden zur Untersuchung der Waschstabilität und des Schädigungspotenzials von Matcha im Vergleich zu Igora Royal Absolutes Silverwhite Haarfärbungen.....	114
5.5.1 Überprüfung der Waschstabilität.....	114
5.5.2 Messungen mittels FT-IR Spektroskopie, NIR-Spektroskopie und XPS- Analysen	115
5.5.3 Messungen mittels Optischer Emissionsspektroskopie (OES) mit induktive gekoppeltem Plasma (ICP)	115
5.5.4 UV-Stabilität	117
5.6 Ergebnisse und Diskussion der mit Matcha Extrakt gefärbten Haartressen ...	119
5.6.1 Optimierungen der Konzentration.....	119
5.6.1.1 Optimierung der Matcha Konzentration.....	119
5.6.1.2 Optimierung der Eisenkonzentration.....	121
5.6.2 Vergleich der Farbänderung der Matcha-Eisen Färbung mit einem demi- permanenten Färbemittel nach multiplen Waschzyklen.....	123
5.6.3 FT-IR und NIR-Untersuchungen.....	126
5.6.4 XPS Ergebnisse der mit Matcha und Eisen(II)-laktat gefärbten unpigmentierten Haartressen.....	128
5.6.5 Überprüfung der UV-Stabilität.....	133
5.6.6 Abzugsverhalten der Farbe mit Komplexmierungsmitteln und weiteren Metallsalzen	135
5.7 Zusammenfassung	140
5.8 Literaturverzeichnis.....	141
6 Abschließendes Fazit.....	144
7 Ausblick.....	146
8 Anhang	147
Eidesstattliche Erklärung.....	193

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
CK	Cytokeratin
CMC	Zellmembrankomplex
CARB	Cutikuläre verankerte resistente Basis
D	Distanz
DOPA	3,4-Dihydroxyphenylalanin
ESCA	Elektronen Spektroskopie für chemische Analysen
EGC	Epigallocatechin
EGCG	Epigallocatechingallat
FT	Fourier Transformation
Gew.-%	Gewichtsprozent
HEDP	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
HCl	Wasserstoffchlorid
HW	Haarwäsche
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
IF	Intermediärfilament
IR	Infrarot
KAP	Keratin assoziierte Proteine
LMCT	Ligand zu Metall Charge Transfer
NIR	Nahinfrarot
MM	Molekularmechanik
OES	Optische Emissionsspektroskopie

PAP	p-Aminophenol
PPD	p-Phenylendiamin
PTD	p-Toluol-2,5-Diamin
PLS	Partielle kleinste Quadrate (partial least squares)
PTFE	Poly-(1,1,2,2-tetrafluorethylen)
RMSECV	Standardfehler der Kreuzvalidierung (Root mean standard error of cross validation)
SD	Standardabweichung (Standard Deviation)
SLES	Natrium-laurylether-sulfat
Stdf.	Standardfehler
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
QM	Quantenmechanik
WBB	Wasserstoffbrückenbindungen
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
18-MEA	18-Methyl-Eicosansäure

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Schematisches Diagramm einer Humanhaarfaser (modifiziert in Anlehnung an Swift 1977).....	25
Abb. 2 Schematische Darstellung der einzelnen Cuticula Zellschichten (modifiziert in Anlehnung an Franbourg und Leroy 2005).....	26
Abb. 3 Schematische Darstellung der Proteinmatrix, welche durch stark Acetylierung mit 18-MEA bedeckt ist (modifiziert in Anlehnung an Breakspear et al. 2005).	27
Abb. 4 Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus einer Haarfaser (modifiziert in Anlehnung an Marshall 1991).....	28
Abb. 5 Aufbau eines Intermediärfilaments mit den dazugehörigen Untereinheiten von oben nach unten bestehend aus: Coiled-Coil-Dimer, Protofilament, Protofibrille, Halbfilament und einem 10-nm-Filament (modifiziert in Anlehnung an Zahn et. al. 1997).....	29
Abb. 6 Mögliche Bindungen im Haar (modifiziert in Anlehnung an Popescu und Höcker 2007).	31
Abb. 7 Ablauf der Melaninproduktion (modifiziert in Anlehnung an Franbourg und Leroy 2005).	32
Abb. 8 Chemische Klassifizierung der Gerbstoffe (modifiziert in Anlehnung an Khanbabae und van Ree 2001).....	37
Abb. 9 Kondensationsreaktion von Glucose und Gallussäure zum Ester (modifiziert in Anlehnung an Ascacio-Valdes et al. 2011).....	38
Abb. 10 Darstellung der chemischen Struktur eines Gallotannins 1,2,3,4,6-Pentagalloyl- β -D-Glucose (modifiziert in Anlehnung an Bravo 1998).....	39
Abb. 11 Darstellung der intramolekularen Reaktion zweier Galloly-Gruppen unter Bildung der Digallussäure (modifiziert in Anlehnung an Tanaka et al. 2018).	39
Abb. 12 Grundstruktur der Flavonoide (modifiziert in Anlehnung an Laura Bravo 1998)...	40
Abb. 13 Effekte der Änderung des pH-Wertes auf Anthocyane und der resultierenden Farben daraus, wobei $R^1 = -H$ oder $-OH$, $R^2 = -H$ oder $-OH$ und Glu = β -Glucose (modifiziert in Anlehnung an Rose et al. 2018).....	41
Abb. 14 Mögliche Bindungstypen von Eisen(II)-Gallat (GAFe(II)) und einer Polypeptidkette (modifiziert in Anlehnung an Jurinovich et al. 2012).....	43

Abb. 15 Wollfaser Beizmittel Komplex wobei Glu= Glucose und R=Aminosäurereste (modifiziert in Anlehnung an Jiang et al. 2019).	44
Abb. 16 Dreidimensionales Farbkoordinatensystem mit L, a, und b (modifiziert in Anlehnung an Sensor Instruments 2021).	45
Abb. 17 Flussdiagramm der statistischen Durchführung mit dem Programm Statistica 13.0.	50
Abb. 18 Ablichtung einer präparierten Haartresse (modifiziert in Anlehnung an Fellmer 2019).	68
Abb. 19 Struktur des Mimosa Tannins (modifiziert in Anlehnung an Martinez 2001).	72
Abb. 20 Chemische Struktur des Epigallocatechins und des Epigallocatechin-3-gallats (modifiziert in Anlehnung an Singh et al. 2011).	73
Abb. 21 Haartresse von links nach rechts, unbehandelt, erst mit Eisen(II)-laktat dann mit Mimosa behandelt, erst mit Mimosa dann mit Eisen(II)-laktat behandelt.	74
Abb. 22 Verfahrensbild zur Färbung einer Haartresse mittels polyphenolischem Extrakt und Metallsalz.	75
Abb. 23 Farbstärke (K/S) von bis zu dreifach vorgebleichten und mit jeweils 1 Gew-% Mimosa und 1 Gew-% Eisen(II)-laktat gefärbten Haartressen mit den dazugehörigen Bildern der Haartressen von oben nach unten dargestellt: REF: unbehandelte Haartresse, 0 BLO MIMFEL: ungebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-laktat gefärbt, 1 BLO MIMFEL: einmal vorgebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-laktat gefärbt, 2 BLO MIMFEL zweimal vorgebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-laktat gefärbt und 3 BLO MIMFEL: dreimal vorgebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-laktat gefärbt mit n=10 und durchschnittlicher SD = 6%. SD: Standardabweichung	77
Abb. 24 Farbstärke (K/S) von bis zu dreifach vorgebleichten und mit jeweils 1 Gew-% Mimosa und 1 Gew-% Eisen(III)-sulfat gefärbten Haartressen mit den dazugehörigen Bildern der Haartressen von oben nach unten dargestellt: REF: unbehandelte Haartresse, 0 BLO MIMFES: ungebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-sulfat gefärbt, 1 BLO MIMFES: einmal vorgebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-sulfat gefärbt, 2 BLO MIMFES zweimal vorgebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-sulfat gefärbt und 3 BLO MIMFES: dreimal vorgebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-sulfat gefärbt mit n=10 und durchschnittlicher SD = 9%. SD: Standardabweichung	78

Abb. 25 Farbstärke (<i>K/S</i>) von bis zu dreifach vorgebleichten und mit jeweils 1 Gew-% Mimosa und 1 Gew-% Titan(IV)-oxalat gefärbten Haartressen mit den dazugehörigen Bildern der Haartressen von oben nach unten dargestellt: REF: unbehandelte Haartresse, 0 BLO MIMKTO: ungebleicht und mit Mimosa und Titan(IV)-oxalat gefärbt, 1 BLO MIMKTO: einmal vorgebleicht und mit Mimosa und Titan(IV)-oxalat gefärbt, 2 BLO MIMKTO zweimal vorgebleicht und mit Mimosa und Titan(IV)-oxalat gefärbt und 3 BLO MIMKTO: dreimal vorgebleicht und mit Mimosa und Titan(IV)-oxalat gefärbt mit n=10 und durchschnittlicher SD = 7%. SD: Standardabweichung	79
Abb. 26 Boxplots der ΔE -Werte der Haartressen, welche von links nach rechts: 0 bis 3-fach vorblondiert wurden und mit 1 Gew.-%- Mimosa und 1 Gew.-%- Eisen(II)-laktat Lösung behandelt wurden, mit den Ablichtungen der jeweiligen gefärbten Haartresse wobei n=10 und Stdf: Standardfehler.	86
Abb. 27 Boxplots der ΔE -Werte der Haartressen, welche von links nach rechts: 0 bis 3-fach vorblondiert wurden und mit 1 Gew.-%- Mimosa und 1 Gew.-%- Eisen(III)-sulfat Lösung behandelt wurden, mit den Ablichtungen der jeweiligen gefärbten Haartresse wobei n=10 und Stdf.: Standardfehler.	87
Abb. 28 Boxplots der ΔE -Werte der Haartressen, welche von links nach rechts: 0 bis 3-fach vorblondiert und mit 1 Gew.-%- Mimosa und 1 Gew.-%- Titan(IV)-oxalat Lösung behandelt wurden, mit den Ablichtungen der jeweiligen gefärbten Haartresse wobei n=10 und Stdf.: Standardfehler.	89
Abb. 29 IR-Spektrum des Eisen(II)-laktat Hydrates.....	92
Abb. 30 Mögliche Struktur des Eisen(II)-laktat Hydrates (modifiziert in Anlehnung an Nikolić et al. 2014).....	92
Abb. 31 Überlagerung der Spektren einer 3-fach blondierten Haartresse in dunkel grün, 3-fach blondierten Haartresse mit 1 Gew.-%- Mimosa in rot, 3-fach blondierten Haartresse mit 1 Gew.-%- Eisen(II)-laktat in blau, 3-fach blondierten Haartresse mit 1 Gew.-%- Mimosa und 1 Gew.-%- Eisen(II)-laktat in pink.	93
Abb. 32 Mögliche Interaktionen zwischen vorblondierter keratinischer Haarfasern und pflanzlichem Tannin-Eisen(II)-Färbesystem.	101
Abb. 33 Variation des pH-Wertes der Matcha-Lösung von links nach rechts beginnend mit pH 3 – pH 10.	111

Abb. 34 Screening diverser Eisensalze von links nach rechts: Haartressen behandelt mit Matcha, mit Matcha und Eisen(II)-laktat, mit Matcha und Eisen(II)-glukonat, mit Matcha und Eisen(II)-sulfat, mit Matcha und Eisen(III)-sulfat.	112
Abb. 35 Boxplot-Darstellung der Abhängigkeit der ΔE -Werte von der Konzentration des Matcha Gehaltes zwischen 0–30 Gew.-% und einer anschließenden Eisen(II)-laktat Behandlung mit 1 Gew.-% mit n=10 und Stdf.: Standardfehler.	120
Abb. 36 Boxplot-Darstellung der Abhängigkeit der ΔE -Werte von der Konzentration des Eisen(II)-laktates im Bereich von 0–1 Gew.-% und einer vorangegangenen Matcha Behandlung mit 10 Gew% mit n=10 und Stdf.: Standardfehler.	122
Abb. 37 Vergleich der Waschstabilität anhand der Boxplot-Darstellung der ΔE -Werte von Haartressen, welche mittels Matcha und anschließend mit Eisen(II)-laktat behandelt wurden, mit Haartressen, welche mittels kommerziell erhältlicher demi-permanenter Haarfarbe mit der Bezeichnung Igora Royal Absolutes Silverwhite gefärbt wurden mit jeweils n=5 und Stdf.: Standardfehler.	125
Abb. 38 Boxplot-Darstellung der Cysteinsäureanteile der Haartressen, welche nur blondiert wurden (Referenz), welche blondiert und anschließend mit Matcha und danach mit Eisen(II)-laktat behandelt wurden (Matcha) und welche blondiert und anschließend mittels demi-permanenter Haarfarbe der Marke Igora Royal Absolutes Silverwhite Dove Grey behandelten wurden (Dove Grey) mit n=5 und Stdf.: Standardfehler.	127
Abb. 39 Mögliche Interaktionen zwischen der Haarfaser und dem Flavonol aus dem Matcha Pulver und der jeweiligen mesomeren Strukturen des Eisen(II)-laktats wobei R=-H, -CH oder-OH.....	132
Abb. 40 Boxplot-Darstellung der L-Werte der Haartressen, welche nach der Färbung mit 10 Gew.-% Matcha Extrakt und 0,1 Gew.-% Eisen(II)-laktat nicht bestrahlt wurden (UNB), Haartressen, welche in Abwesenheit von Licht gelagert wurden (DUN), Haartressen, welche der Sonnenexposition auf der Fensterbank ausgesetzt wurden (FEN) und Haartressen, welche künstlich in einer Testkammer UV-bestrahlt wurden (UV) mit n=5 und Stdf.: Standardfehler.....	134
Abb. 41 Darstellung des Eisengehaltes als Balkendiagramm mit den jeweiligen Ablichtungen von Haartressen, welche unbehandelt waren, Haartressen, welche immer zunächst mit 10 Gew.-% Matcha und anschließend mit jeweils 0,001 Gew.-%, 0,01 Gew.-%, 0,1 Gew.-% und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat behandelt wurden mit n=3 und der dazugehörigen SD: Standardabweichung.....	136

- Abb. 42 Visuelle Darstellung von Haartressen, welche unbehandelt waren (Mitte), Haartressen, welche mit 5 Gew. % Matcha und 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat (links), welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat und anschließend mit 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat Haartressen (rechts unten), welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat (rechts), welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat und anschließend mit 1 Gew.-% HEDP (Mitte unten), welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat und anschließend mit 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat (links unten), behandelt wurden..... 137
- Abb. 43 Darstellung des Titangehaltes als Balkendigramm von Haartressen, welche unbehandelt waren, Haartressen, welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat, Haartressen oder welche mit 1 Gew.1 % Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat und anschließend mit 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat behandelt wurden mit n=3 und der dazugehörigen SD: Standardabweichung..... 138
- Abb. 44 Darstellung des Eisengehaltes als Balkendigramm von Haartressen, welche unbehandelt waren, Haartressen, welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat, Haartressen, welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat und anschließend mit 1 Gew.-% HEDP, Haartressen, welche mit 1 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat und anschließend mit 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat oder Haartressen welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat und anschließend mit 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat behandelt wurden mit n=3 und der dazugehörigen SD: Standardabweichung..... 139

Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Auflistung der Parameter (modifiziert in Anlehnung an DATCOLOR SPECTRAFLASH 2002).	65
Tab. 2 Einstufung der Farbechtheitsklassen nach Europäischer Norm (modifiziert in Anlehnung an ISO-BS EN 20105-A02 1995).....	66
Tab. 3 Auflistung der vorhandenen Parameter (modifiziert in Anlehnung an Fellmer 2019).	69
Tab. 4 Auflistung der verwendeten Parameter für ein Übersichtsspektrum (modifiziert in Anlehnung an Fellmer 2019).	69
Tab. 5 Auflistung der verwendeten Parameter für ein Detailspektrum (modifiziert in Anlehnung an Fellmer 2019).	69
Tab. 6. Farbänderung nach 6–30 Waschzyklen und jeweilige Einstufung nach ISO-BS EN 20105-A02:1995 von Haartressen, die 0–3 blondiert wurden und anschließend mit 1% Mimosa und danach mit 1% Eisen(II)-laktat behandelt wurden mit n=10 und SD: Standardabweichung.	83
Tab. 7 Farbänderung nach 6–30 Waschzyklen und jeweilige Einstufung nach ISO-BS EN 20105-A02:1995 von Haartressen, die 0–3 blondiert wurden und anschließend mit 1% Mimosa und danach mit 1% Eisen(II)-sulfat behandelt wurden mit n=10 und SD: Standardabweichung.....	83
Tab. 8 Farbänderung nach 6–30 Waschzyklen und jeweilige Einstufung nach ISO-BS EN 20105-A02:1995 von Haartressen, die 0–3 blondiert wurden und anschließend mit 1% Mimosa und danach mit 1% Titan(IV)-oxalat behandelt wurden mit n=10 und SD: Standardabweichung.....	84
Tab. 9 Farbkoordinaten mit den dazugehörigen ΔE -Werten der Haartressen, welche von links nach rechts: 0 bis 3-fach vorblondiert und mit 1 Gew.-%-Mimosa und 1 Gew.-%- Eisen(II)-laktat Lösung behandelt wurden, wobei n=10 und SD: Standardabweichung.	86
Tab. 10 Farbkoordinaten mit den dazugehörigen ΔE -Werten der Haartressen, welche von links nach rechts: 0 bis 3-fach vorblondiert und mit 1 Gew.-%-Mimosa und 1 Gew.-%- Eisen(III)-sulfat Lösung behandelt wurden, wobei n=10 und SD: Standardabweichung.	88

Tab. 11 Farbkoordinaten mit den dazugehörigen ΔE -Werten der Haartressen, welche von links nach rechts: 0 bis 3-fach vorblondiert wurden und mit 1 Gew.-%- Mimosa und 1 Gew.-%- Titan(IV)-oxalat Lösung behandelt wurden, wobei n=10 und SD: Standardabweichung.	89
Tab. 12 Tabellarische Auflistung der Cysteinsäure-Gehalte in Gew.-% nach unterschiedlichen Behandlungen mit n=6 und SD: Standardabweichung.	94
Tab. 13 Peakzusammensetzung des Eisen(II)-laktat Pulvers, der 3-fach blondierten Haartresse, der 3-fach blondierten und mit Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse und der 3-fach blondierten und mit jeweils 1 Gew.-% Mimosa und Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse.	99
Tab. 14 Parameter des ICP-OES Gerätes.	116
Tab. 15 Farbkoordinaten L, a, b, and ΔE der Haartressen, die mit unterschiedlichen Konzentrationen des Matcha Pulvers gefärbt und anschließend mit 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat behandelt wurden mit n = 10 und SD: Standardabweichung.	121
Tab. 16 Farbkoordinaten L, a, b, und ΔE der Haartressen, die mit unterschiedlichen Konzentrationen des Eisen(II)-laktates gefärbt wurden und vorher mit 10 Gew.-% Matchapulver behandelt wurden mit n=10 und SD: Standardabweichung.	122
Tab. 17 Farbkoordinaten, L, a, b, und ΔE der Haartressen, welche zunächst mit 10 Gew.-% Matcha und anschließend mit 0,1 Gew.-% Eisen(II)-laktat gefärbt wurden mit n=5 und SD: Standardabweichung.	125
Tab. 18 Farbkoordinaten, L, a, b, and ΔE der Haartressen, welche mittels kommerziell erhältlichem demi- permanenten Haarfärbeprodukt mit der Bezeichnung Igora Royal Absolutes Silverwhite gefärbt wurden mit n=5 und SD: Standardabweichung.	125
Tab. 19 Peakzusammensetzung der unpigmentierten, unbehandelten Haartresse, der unpigmentierten und mit 1 Gew.-% Matcha behandelten Haartresse, der unpigmentierten und mit 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse, der unpigmentierten und mit 1 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse und der unpigmentierten und mit 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat Matcha und 10 Gew.-% Matcha behandelten Haartresse.	130

Abstract

One of the most desirable goals in the hair coloring industry is to develop a color that permanently changes the hair without damaging it while still maintaining long-lasting color intensity.

A permanent coloring of the hair by means of polyphenolic extracts consisting of the mimosa or the matcha plant in combination with metallic salts leads to intense and varying color shades.

An optimal application sequence and suitable pH values could be determined to achieve intense colorations of the hair fiber.

Furthermore, different hair colors were generated using different metal salts and the respective color strength was measured. The investigation of the washing stability and the statistical evaluation of the color change values showed that there is a clear resistance to surfactant treatments.

The comparison of the damage potential and the washing stability with an oxidative product available on the market shows that hair dyeing with polyphenolic plant extracts and metal salts achieves comparable results and tends to be better.

Spectrophotometric measurements as FT-NIR and FT-IR provided insights into the binding states of the tannin-metal salt-keratin system. XPS analyses of the tannin-metal salt stained hair strand provided information about the configuration of the metal salt used.

Findings on color changes due to UV exposure of hair braids were also obtained.

Studies using complexing agents such as HEDP allowed decoloration of the hair fiber with a residual amount of the metal salt.

Overall, insights and new knowledge were gained into the development of environmentally friendly hair dyeing methods as an alternative to commercially available oxidative dyes.

These investigations demonstrate the potential of the natural hair dyeing method optimized in this dissertation to compete in the hair dyeing industry.

Zusammenfassung

Eines der wünschenswertesten Ziele in der Haarfarbe Industrie ist es, eine Farbe zu entwickeln, welche die Haarfarbe permanent verändert, ohne die Haare zu schädigen bei dennoch langanhaltender Farbintensität.

Eine permanente Färbung des Haares mittels polyphenolischer Extrakte bestehend aus der Mimosa- oder der Matchapflanze in Kombination mit Metallsalzen führt zu intensiven und variierenden Farbtönen.

Eine optimale Applikationsreihenfolge und geeignete pH-Werte konnten festgelegt werden, um intensive Färbungen der Haarfaser zu erzielen.

Weiterhin wurden mittels unterschiedlicher Metallsalze verschiedene Haarfarben generiert und die jeweilige Farbstärke gemessen. Die Untersuchung der Waschstabilität und die statistische Auswertung der Farbänderungswerte zeigte, dass eine deutliche Resistenz gegenüber Tensidbehandlungen vorhanden ist.

Der Vergleich des Schädigungspotentials und der Waschstabilität mit einem oxidativen, auf dem Markt bestehenden Produkt verdeutlicht, dass eine Haarfärbung mittels polyphenolischen Pflanzenextrakts und Metallsalz vergleichbare und tendenziell bessere Ergebnisse erzielt.

Durch spektrophotometrische Messungen konnten Erkenntnisse über die Bindungszustände des Tannin-Metallsalz-Keratin Systems gewonnen werden. XPS-Analysen der Tannin-Metallsalz gefärbten Haartresse gaben Aufschluss über die Konfiguration des verwendeten Metallsalzes.

Erkenntnisse zu Farbänderungen durch UV-Exposition der Haartressen konnten ebenfalls erzielt werden.

Untersuchungen mittels Komplexierungsmittel wie dem HEDP ermöglichten eine Decoloration der Haarfaser mit einem Restbestand des Metallsalzes.

Insgesamt konnten Einblicke und neue Erkenntnisse in die Entwicklung von umweltfreundlichen Haarfärbemethoden als Alternative zu kommerziell erhältlichen, oxidativen Färbemitteln gewonnen werden.

Diese Untersuchungen zeigen das Potential der im Rahmen dieser Dissertation optimierten natürlichen Haarfärbemethode, um in der Haarfarbe Industrie zu bestehen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen Bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Doktorarbeit unterstützt und motiviert haben.

Zuerst gebührt mein Dank Herrn Professor Dr. Volkmar Vill und Herrn Dr. Thomas Hippe für die hervorragende Betreuung meiner Arbeit.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Dr. Thomas Hippe sowie Frau Dr. Astrid Kleen bedanken für die Ermöglichung der Anfertigung des Projektes in deren Team. Herr Dr. Thomas Hippe stand mir jederzeit bei zahlreichen Fragen beratend zur Seite und hat durch konstruktive Kritik dazu beigetragen, dass meine Arbeit in dieser Form vorliegt.

Für die Betreuung im Labor bedanke ich mich vor allem bei Stefan Höpfner, Jessica Brender und Hartmut Manneck sowie bei Dörte Dublasky. Vor allem Hartmut Manneck stand mir mit viel Geduld, Interesse und Hilfsbereitschaft zur Seite auch in Situationen die unlösbar schienen.

Ein Dank für die mentale Unterstützung gebührt auch meinen Freunden Sören Scheele, Clarissa Brechtken und Nele Dallmann die ihren Rat stets zur Verfügung gestellt haben.

Meinem Freund und meiner Familie danke ich ebenfalls für die großartige mentale Unterstützung.

Während dieser intensiven Zeit sind aus Arbeitsgemeinschaften Freundschaften entstanden, die mich nun sowohl im Arbeitsleben als auch im privaten Leben begleiten werden.

Lusine Sargsyan

Hamburg, 16.07.2021

Der Autor

Persönliche Daten

Name	Lusine Sargsyan
Geburtsdatum	28/02/1990
Geburtsort	Eriwan (Armenien)

Berufserfahrungen

Seit 10/2018	Doktorarbeit bei Henkel AG & Co. KGaA, Hamburg (Deutschland)
03/2018–09/2018	Masterthesis bei Henkel AG & Co. KGaA, Hamburg (Deutschland)
09/2017–02/2018	Praktikum bei Henkel AG & Co. KGaA, Hamburg (Deutschland)
02/2016–07/2016	Bachelorthesis bei BASF, Düsseldorf (Deutschland)

Akademischer

Werdegang

Seit 10/2018	Universität Hamburg in Kooperation mit Henkel AG & Co. KGaA Dr. rer. nat. in Kosmetikwissenschaften im Fachbereich Chemie Titel: Untersuchungen zu alternativen Haarfärbemethoden
09/2016–09/2018	Universität Hamburg, Master of Science in Kosmetikwissenschaften Note: 1,0 Titel: Entwicklung einer Schnellmethode zur Bestimmung des zu erwartenden Farbergebnisses bei oxidativer Aufhellung von Humanhaaren
09/2013–09/2016	Technische Hochschule Ostwestfalen Lippe Bachelor of Science in Technologie der Kosmetika und Waschmittel Note: 2,2

Titel: Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Glanzwahrnehmung an Humanhaar anhand statistischen Probandentestes am Monitor

Publikationen

Sargsyan, L., Vill, V., Hippe, T. (2020). *Investigations of vegetable Tannins as Hair Dyes and their Interactions with pre-bleached hair fibres*. Int. J. Cosmet. Sci. 42: 320–327.

Sargsyan, L., Vill, V., Hippe, T., Manneck H. (2021). *Tannin-Mordant Coloration with Matcha (camellia sinensis) and Iron(II)-laktate on human hair tresses*. Molecules. 26: 829.

Patente

DE 102020214790.6: Dyeing with natural plant extract in combination with different mordants without additional reducing agents.

DE 102020215695.6: Natural plant coloration with mordant and reducing agent.

DE 102021208915.1: Dyeing hair fibres with natural wood colors without additional mordant agents.

DE 102021209328.0: Matcha Tea Extract (camellia sinensis) as hair damage reducing agent.

Präsentationen

Glykolipid Meeting. (2019) *Investigations of tannins as hair dye*. Universität Hamburg, Fachbereich Chemie, Institut für organische Chemie.

1 Einleitung

Das Haupthaar des Menschen ist vor allem für das äußere Erscheinungsbild des Menschen maßgeblich verantwortlich. Die Farbe der Haare und der Haut tragen aufgrund ihrer herausragenden Rolle als Signale für Gesundheit und kulturelle Identität überproportional zur menschlichen Kommunikation bei. (Tobin 2010)

Laut Statista verwendeten im Jahr 2020 etwa 2,41 Millionen Menschen allein in Deutschland 1–2 mal im Monat Haarfärbemittel, welche die Haarfarbe dauerhaft veränderten. (Statista 2021) Allerdings steht aktuell der Wunsch des Konsumenten, die Haarfarbe dauerhaft zu verändern, ohne die Haarstruktur zu schädigen und die Umwelt zu belasten, erneut stark im Vordergrund. Eine Verdopplung des Umsatzes im naturkosmetischen Bereich in Deutschland konnte innerhalb der letzten 10 Jahre beobachtet werden. (Splendid Research 2021)

Historisch betrachtet wurde das Färben der Haare schon seit frühester Zeit praktiziert. Die Verwendung von Henna als natürliches Mittel zur Änderung der Haarfarbe reicht etwa 4000 Jahre zurück bis hin zur dritten Dynastie der Ägypter. (Corbett 1988) Der Großteil der natürlichen Haarfarben enthält aktuell noch überwiegend Henna. Neben hennabasierten, pflanzlichen Haarfarben finden ebenfalls Haarfarben, welche vor allem Bleiacetat enthalten und die Haare graduell verdunkeln, Anwendung, jedoch können diese Bleifarbstoffe nur begrenzte Farben erzeugen. (Robbins 2012) Weitere Haarfarben, die zu den pflanzlichen Färbungen zählen, sind metallische Haarfarben, welche Eisen enthalten.

Nachteile der natürlichen Haarfärbemethoden sind neben umständlichen und langwierigen Applikationsmethoden ebenso die Limitation der Farbrichtungen und eine geringe Waschstabilität. (Marsh 2012)

Dies war Anlass sich erneut den Mechanismen natürlicher Färbesysteme zu widmen, neue Farben zu generieren und verschiedene Parameter zu untersuchen und anschließend zu optimieren.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Das Humanhaar

Das Humanhaar zählt, wie die Fingernägel, die Talgdrüsen und die Schweißdrüsen, ebenfalls zu den Hautanhangsgebilden. Die Haare am menschlichen Körper werden in drei Typen, dem Lanugohaar, dem Vellushaar und dem Terminalhaar, kategorisiert. (Marsh et al. 2015, Raab 2012) Die Kopfhaut wird mit etwa 81.000–121.000 Terminalhaaren bedeckt, woraus das Haupthaar besteht. (Robbins 2012) Das Haupthaar ist maßgeblich für das äußere Erscheinungsbild und die Selbstwahrnehmung des Menschen verantwortlich. Das Humanhaar ist eines der wenigen körperlichen Merkmale, welches nach dem Diktat von Kultur und Mode mittels haarkosmetischer Produkte verändert werden kann. (Harrison und Sinclair 2004) Für das Verständnis der strukturellen Änderungen der Haarfaser durch die Anwendung haarkosmetischer Produkte wird in den nachfolgenden Kapiteln der strukturelle Aufbau des Humanhaares näher erläutert. Hierbei werden neben Studien zu der humanen Haarfaser ebenso Untersuchungen zu Wollfasern berücksichtigt, da sich Wollfasern und Haarfaser strukturell nur gering unterscheiden.

2.1.1 Der Aufbau des Humanhaares

Das Humanhaar ist eine von der Epidermis abgeleitete Struktur, bestehend aus dem Haarfollikel und dem Haarschaft. (Harrison und Sinclair 2004) Grundsätzlich besteht das Humanhaar aus dem sichtbaren Haarschaft, der Haarwurzel und der Haarzwiebel. Der sichtbare Haarschaft setzt sich aus mehreren keratinhaltigen Schichten zusammen, die sich durch rapide multiplizierende Keratinozyten bilden. (Preedy 2012) Anhand des Querschnitts eines Haarschaftes werden die in Abb. 1 dargestellten Hauptkomponenten des Humanhaares aufgezeigt. (Robbins 2012) Von der Haarwurzel zur Haarspitze betrachtet sind in Abb. 1, die Hauptkomponenten des Humanhaares, bestehend aus der Schuppenschicht (Cuticula), der Faserschicht

(Cortex) und dem Markkanal (Medulla) zu erkennen. (Birbeck und Mercer 1957, Robbins 2012, Harrison und Sinclair 2004, Swift 1977).

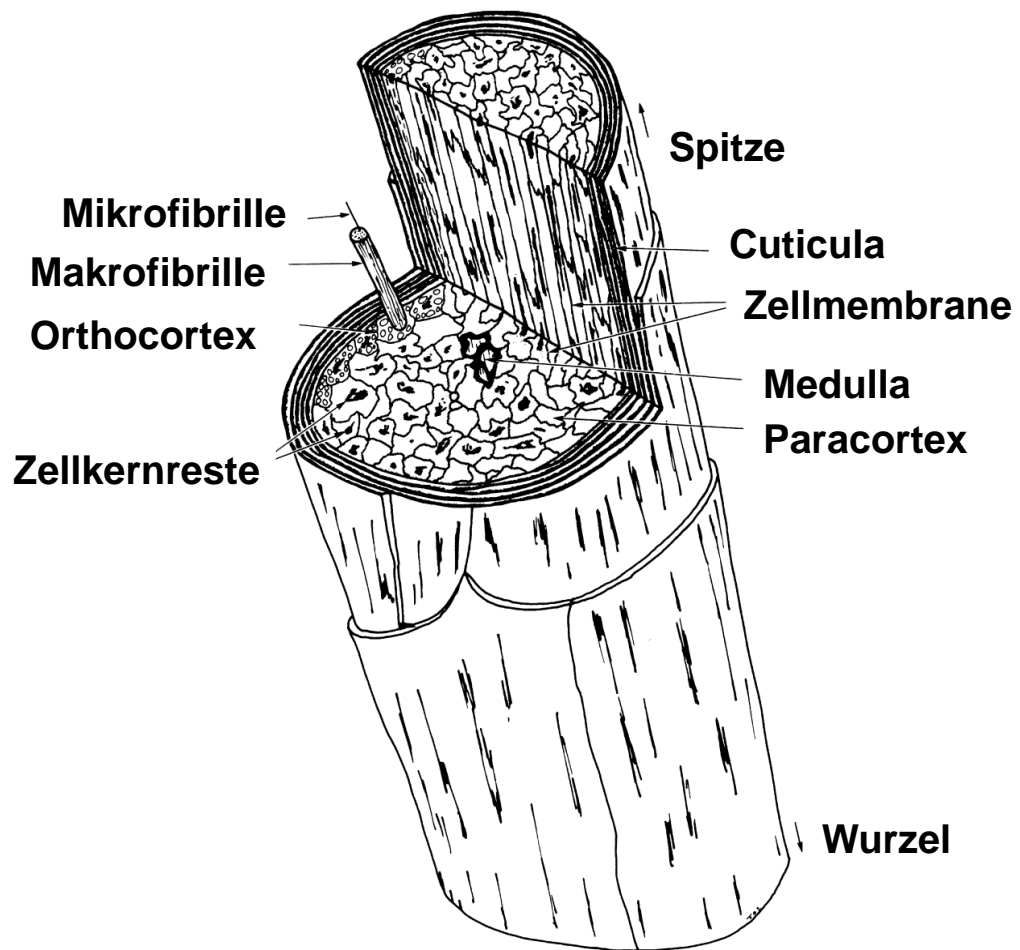


Abb. 1 Schematisches Diagramm einer Humanhaarfaser (modifiziert in Anlehnung an Swift 1977).

2.1.2 Cuticula

Die äußere Schicht der Humanhaare besteht aus einer dachziegelartigen Konstruktion, in welcher der innen liegende Cortex mit zahlreichen dünnen Zellschichten (Cuticulaschichten) umgeben wird (Swift und Smith 2000). Bradburry und Leeder führten lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Cuticulazellen durch und stellten fest, dass einzelne isolierte Cuticulazellen $30 \times 40 \mu\text{m}$ groß sind. (Bradburry und Leeder 1969) So liegt nur etwa ein Fünftel bis ein Sechstel jeder Cuticulazelle in Längsrichtung an der Faseroberfläche frei, der Rest ist von überlappenden Nachbarzellen bedeckt. (Bradburry und Leeder 1969) Aus Abb. 2 wird ersichtlich, dass jede einzelne Cuticulaschicht etwa $0,5 \mu\text{m}$ dick ist und sich überlappend von der Wurzel zur Spitze zu einer etwa $5 \mu\text{m}$ breiten Cuticula anordnet. (Swift 1999) Die Cuticula ist von dem darunter liegenden Cortex durch das interzelluläre Material, dem so genannten Zellmembrankomplex (CMC) getrennt, welcher aus nicht keratinhaltigen Proteinen und Lipiden besteht. (Negri 1993) Jede Cuticulaschicht ihrerseits ist ebenfalls durch den CMC von weiteren benachbarten Cuticulaschichten abgetrennt.

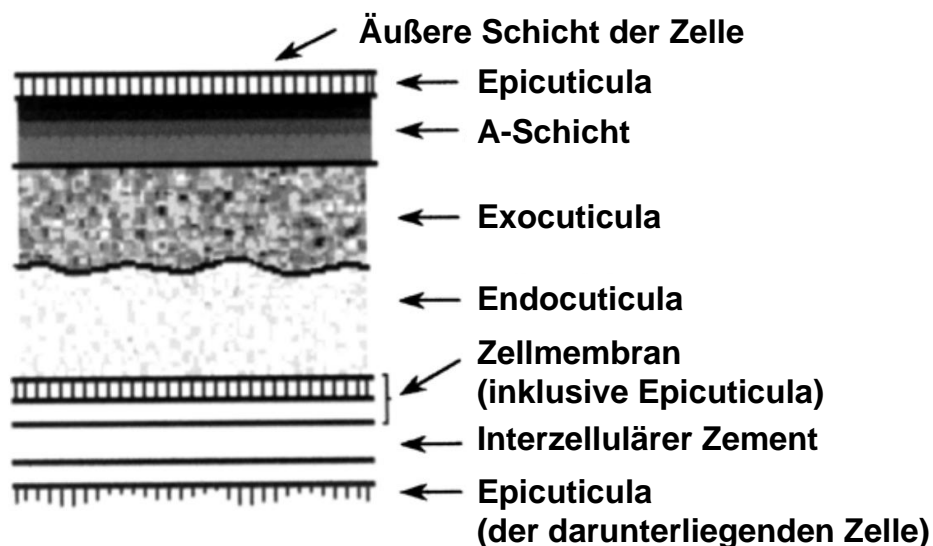


Abb. 2 Schematische Darstellung der einzelnen Cuticula Zellschichten (modifiziert in Anlehnung an Franbourg und Leroy 2005).

Die lamellaren Zellen und der CMC der Cuticula enthalten unterschiedliche Gehalte des Cystins, welches ein wesentlicher Bestandteil des Haarkeratins ist. Das Cystin

wird bei der Oxidation zweier Cystein Moleküle gebildet. Durch die Dehydrierung der Schwefelgruppen entstehen, die für die hohe Stabilität des Haares verantwortlichen, Disulfidbindungen auf welche in Kapitel 2.1.5 näher eingegangen wird. Die einzelnen Cuticulazellen setzen sich aus vier weiteren lamellaren Schichten zusammen wie in Abb.3 dargestellt und bestehen aus der Epicuticula, A-Schicht, Exocuticula und Endocuticula. (Franbourg und Leroy 2005) Die Epicuticula ist die äußerste Schicht der lamellaren Schichten und weist einen Cystingehalt von 12% auf. Aufgrund der zahlreichen Quervernetzungen ist diese Schicht besonders stabil, dient als Barrierschutz und weist ein geringes Quellvermögen auf. Unter der Epicuticula befindet sich die A-Schicht (Exocuticula A) mit einem Cystingehalt von 35% und die Exocuticula B (B-Schicht) mit einem niedrigeren Cystingehalt von 15%. (Feughelman 1997) Die A-Schicht sorgt durch kovalente Disulfidbindungen für eine umfassende intermolekulare Vernetzung, wodurch diese Komponente beständig und hart wird und als Schutzhülle für das Haar dient. (Swift 1991) Die mechanisch schwächste Komponente stellt die Endocuticula, welche einen Cystingehalt von etwa 3% enthält, dar. (Feughelman 1997) Die Epicuticula ist durch eine dünne Lipidschicht bestehend aus 18-Methyleicosansäureschicht (18-MEA) bedeckt, wodurch die Haaroberfläche hydrophob modifiziert wird. (Bhushan 2010, Negri et al. 1993) Weiterhin wurde festgestellt, dass das 18-MEA über kovalente Bindungen als Thioester an das Protein gebunden wird, wie in Abb.3 dargestellt. (Negri et al. 1993, Zahn et al. 1994)

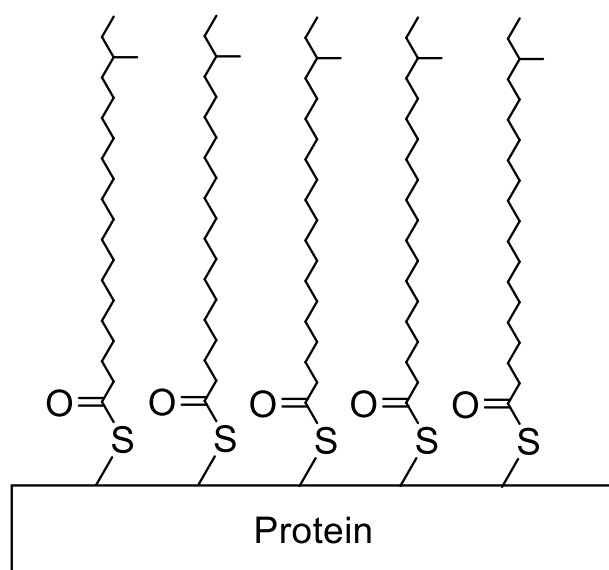


Abb. 3 Schematische Darstellung der Proteinmatrix, welche durch starke Acetylierung mit 18-MEA bedeckt ist (modifiziert in Anlehnung an Breakspear et al. 2005).

2.1.3 Cortex

Der Cortex des Humanhaares stellt mit 70-90% einen hohen Anteil des gesamten Humanhaares dar, wobei feines Haar einen niedrigeren Anteil besitzt. (Robbins 2012) Die Lamellen der Cuticula und des Cortex sind stark miteinander vernetzt, wodurch das gesamte Lamellen-System des Haares als eine Einheit betrachtet werden kann. (Orfanos und Ruska 1968) Ein schematisches Diagramm einer keratinhaltigen Haarfaser, welches die verschiedenen zugehörigen Zelltypen veranschaulicht, ist in Abb. 4 dargestellt. (Marshall 1991) Aus locker gelagerten Filamenten (Bündeln) und den dicht aneinander gelagerten Filamenten (Lamellen) werden die drei Strukturen (Orthocortex, Paracortex und Mesocortex), woraus sich die spindelförmigen Cortexzellen ergeben, gebildet. (Swift 1977, Marshall 1991)

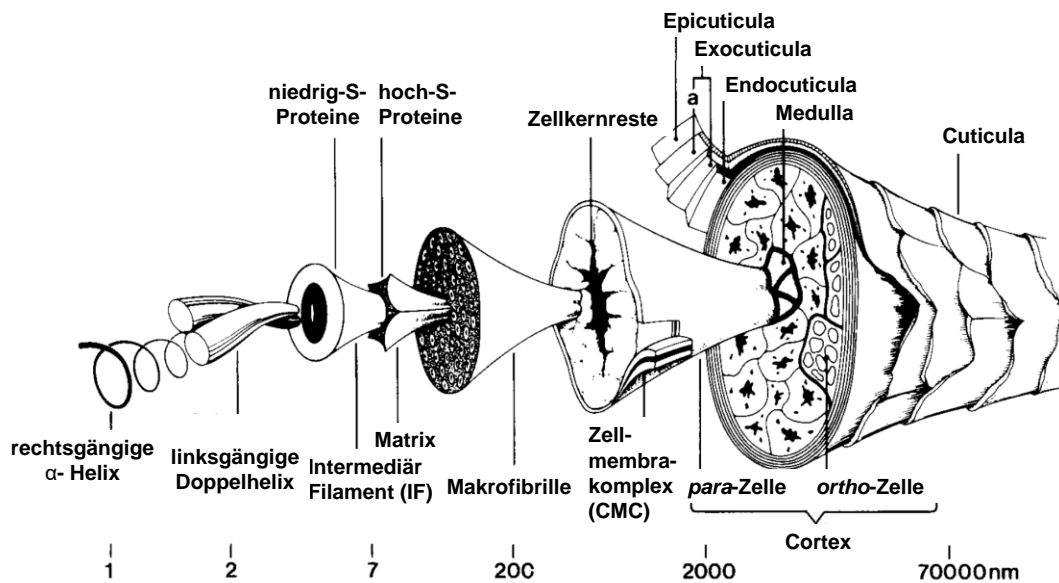


Abb. 4 Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus einer Haarfaser (modifiziert in Anlehnung an Marshall 1991).

Bis zu etwa 90% der Cortexzellen bestehen aus längs ausgerichteten Intermediärfilamenten (IF) mit umgebender Matrix, der Rest sind Membrane und Zellkernreste. (Bradbury 1973) Das haartypische IF besteht aus den Cytokeratinen (CKs), welche die komplexeste Subgruppe der IF-Proteine repräsentiert. (Bader et al. 1991)

In Abb. 5 ist der Aufbau eines IFs mit den dazugehörigen Untereinheiten zu erkennen und wird im nachfolgenden näher erläutert. (Zahn et. al. 1997) Grundsätzlich sind IFs

aus protofilamentösen Untereinheiten aufgebaut, wobei ein Protofilament seinerseits aus einem Paar von zweikettigen α -Helices (Coiled-Coil-Dimer) besteht. (Peter et al. 1984, Zahn et al. 1997) In den Untersuchungen zur Quervernetzung von IFs wurde von Steinert et al. festgestellt, dass ein Coiled-Coil Dimer aus zwei unterschiedlichen Faserproteinen vom Typ I und Typ II besteht. (Steinert et al. 1993) Weiterhin geht aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen hervor, dass aus zwei bis drei Protofilamenten vier Protofibrillen (Tetramer) gebildet werden aus welcher letztlich das polymorphe System der IFs aufgebaut ist. (Steinert et al. 1984) Die amorphe Matrix besteht aus Keratin assoziierten Proteinen (KAPs) und stellt den größten Anteil des Cortex dar. (Robbins 2012)

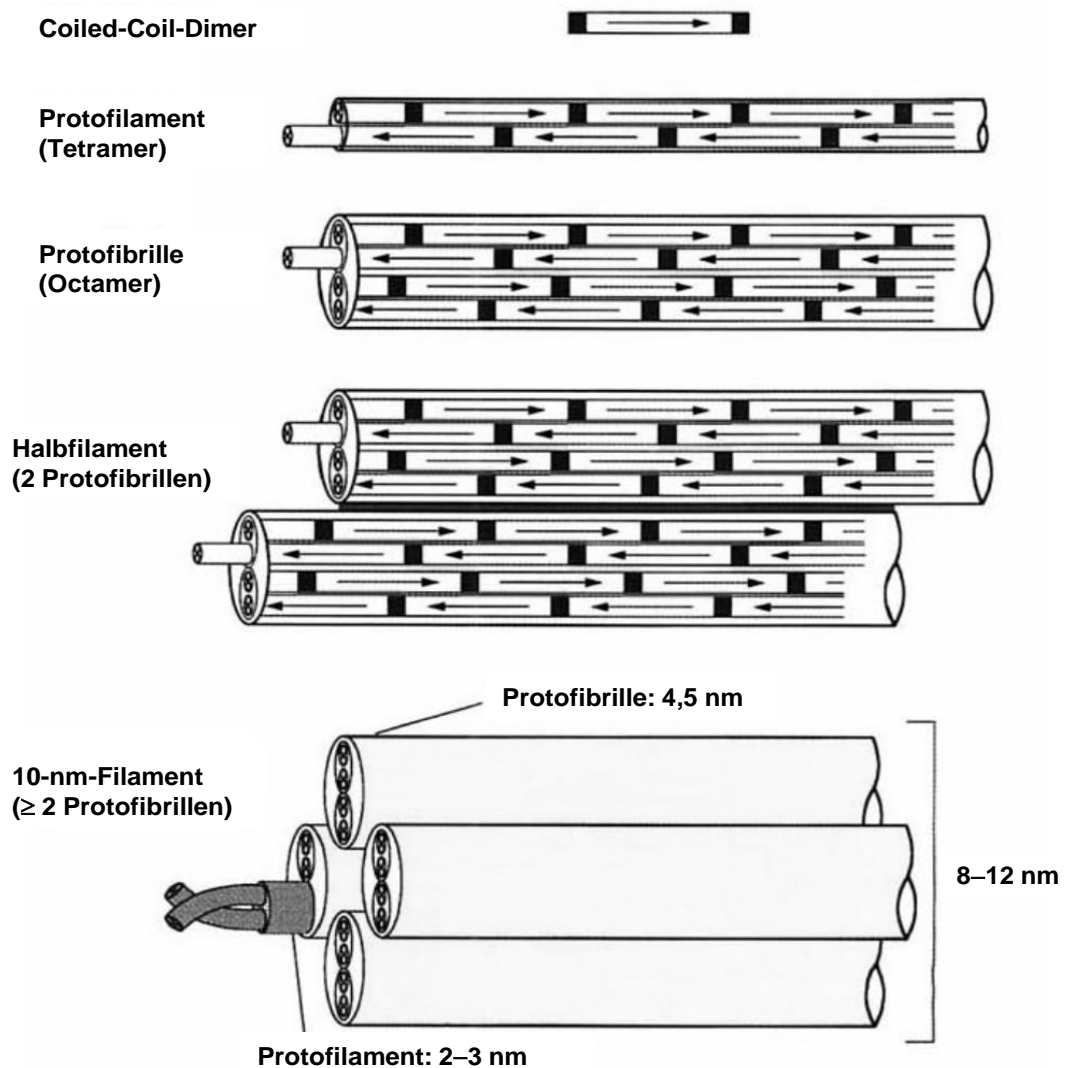


Abb. 5 Aufbau eines Intermediärfilaments mit den dazugehörigen Untereinheiten von oben nach unten bestehend aus: Coiled-Coil-Dimer, Protofilament, Protofibrille, Halbfilament und einem 10-nm-Filament (modifiziert in Anlehnung an Zahn et. al. 1997).

2.1.4 Medulla

Die Medulla ist eine im Zentrum der Haarfaser lokalisierte Komponente im Haarschaft. (Preedy 2012) Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Mahrle und Orfanos zeigten, dass die Medulla des Haares aus protein- und lipoidreichen Resten von Medullazellen bestehen. (Mahrle und Orfanos 1971) Der Zusammenhang des Haarzyklus und der Medullation von Terminalhaaren wurde 1999 von Hutchinson und Thompson untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Querschnittsgröße des gesamten Haarschaftes nicht von der Veränderung der Querschnittsgröße der Medulla abhängig ist. (Hutchinson und Thompson 1999) Im menschlichen Haar ist die Medulla nicht so regulär wie im Nagetierhaar, dennoch enthält sie ein unregelmäßiges, trägerartiges Gerüst aus corticalem Gewebe. Über diesem Gewebe ist eine amorphe Schicht von unregelmäßiger Dicke abgelagert, die ein System von luftgefüllten Räumen unterschiedlicher Größe ergibt. (Swift 1977)

Die goniophotometrischen Untersuchungen des Haares, welche von Nagase et al. durchgeführt wurden, zeigten, dass die poröse Struktur der Medulla optische Eigenschaften der Haarfaser, wie beispielsweise den Glanz und die Farbe beeinflusst. (Nagase et. al 2002)

2.1.5 Bindungen im Haar

Die für das Humanhaar charakteristischen Bindungen werden durch Interaktionen von Seitengruppen der Aminosäuren miteinander erzeugt und sind in Abb. 6 dargestellt. Zu den schwächeren, nicht-kovalenten Bindungen zählen neben hydrophoben Interaktionen (1) und Wasserstoffbrückenbindungen (WBB) (2) ebenfalls Coulomb'sche und van der Waals Kräfte. (Cruz 2017)

WBB entstehen, wenn sich zwei Sauerstoff oder ein Sauerstoff und ein Stickstoffatom gemeinsam ein Wasserstoffatom teilen. Sie spielen eine wesentliche Rolle für die Stabilisierung der α -helikalen Struktur im Haarkeratin. Da diese nicht-kovalenten Bindungen einfach durch Wasser gespalten werden können, resultiert hieraus die Abhängigkeit des mechanischen Verhaltens von Haarfasern gegenüber

Luftfeuchtigkeit. (Popescu und Höcker 2007, Cruz 2017) Ionen-Bindungen (3), welche durch die elektrovalenten Einheiten von sauren und basischen Gruppen der Aminosäure-Seitenketten entstehen, können zu den Coulomb'schen Wechselwirkungen gezählt werden. (Feughelman 1997) Die Disulfidbindung (4) und die Amidbindung (5) können als kovalente Interaktionen betrachtet werden und sind in hohe Maße für die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Haares verantwortlich. (Robbins 2012) Nicht nur die vielen physikalischen Eigenschaften des Haarkeratins, sondern auch die chemische Inertheit lässt sich durch den hohen Gehalt an Disulfidbindungen, die zwischen den Proteinketten gebildet werden, begründen. (Fraser 1988)

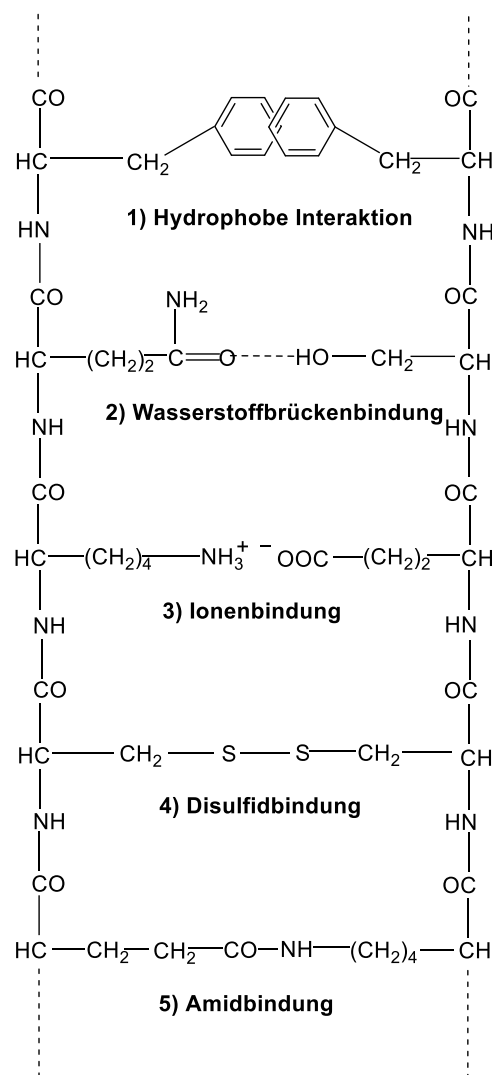


Abb. 6 Mögliche Bindungen im Haar (modifiziert in Anlehnung an Popescu und Höcker 2007).

2.1.6 Entstehung der natürlichen Haarfarbe

Für die natürliche Haarfarbe sind zwei farbgebende Melanintypen verantwortlich, welche in schwarz-dunkelbraune Eumelanine und rötlich-braune bis hin zu gelbe Phäomelanine klassifiziert werden. Vor allem die Quantität und das Verhältnis der beiden Melanintypen ist ausschlaggebend für die diversen Haarfarben. (Ito und Wakamatsu 2011) Die Synthese der beiden Melanintypen, die als Melanogenese bezeichnet wird, findet im Bereich des Haarbulbus statt. (Jollès et al. 1997) Dieser Syntheseweg ist in Abb. 7 simplifiziert dargestellt und wird im Folgenden näher erläutert. Ausgangsstoff für die Bildung der Haarpigmente ist die Aminosäure Tyrosin, die durch das Enzym Tyrosinase katalysiert wird. Durch Hydroxylierung entsteht das 3,4-Dihydroxyphenylalanin (DOPA). (Dulière und Raper 1930) Anschließend lagert sich das weiter oxidierte DOPA-Chinon an die schwefelhaltige Aminosäure Cystein, wodurch das Cysteinyl-DOPA gebildet wird und durch oxidative Zyklisation letztendlich das Phäomelanin entsteht. (Franbourg und Leroy 2005) Das Eumelanin hingegen wird aus der Oxidation des Indol-Zwischenproduktes gebildet. In neueren Untersuchungen konnten Mischungen, die aus beiden Melanintypen bestehen, festgestellt werden. Hierbei soll eine Vorstufe des Phäomelanins gebildet worden sein, welche anschließend in den Syntheseweg des Eumelanins integriert wurde. (Ito und Wakamatsu 2011)

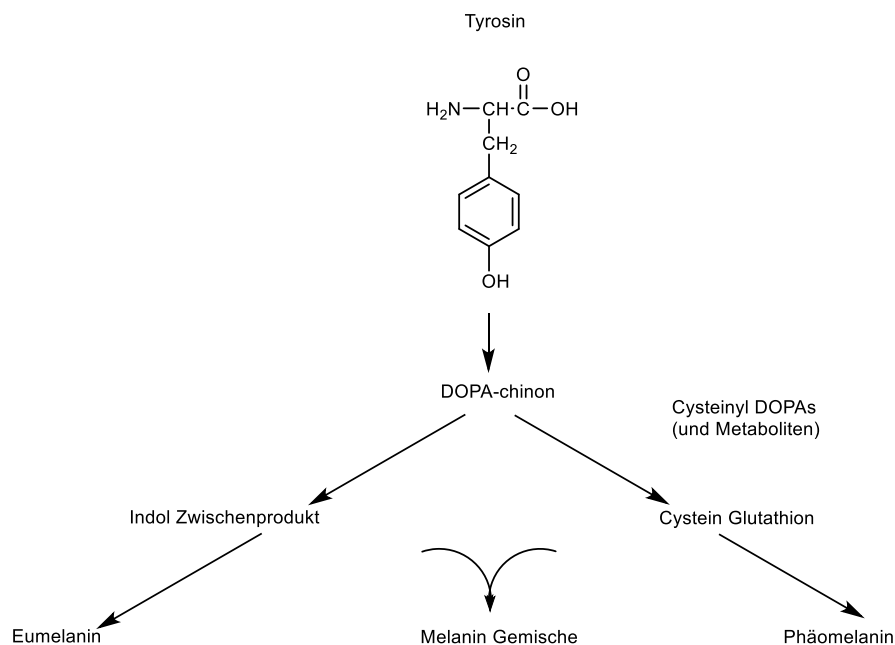


Abb. 7 Ablauf der Melaninproduktion (modifiziert in Anlehnung an Franbourg und Leroy 2005).

Der Wunsch, die natürliche Haarfarbe dauerhaft zu verändern existiert, seit langer Zeit und ist weiterhin ein relevantes Thema in der Forschung und Thema der vorliegenden Arbeit. Um einen Überblick über die Möglichkeiten von Färbemethoden zu erhalten, werden in den folgenden Kapiteln diverse Färbemethoden erläutert.

2.1.7 Synthetische Haarfarben

Die Größe des Farbmoleküls, die Quellung des Haares während der Anwendung und die Alkalität des Färbesystems sind verantwortlich für die Eindringtiefe und Verweildauer der Färbemoleküle im oder auf der Haarfaser. (Wojnarowska 1991)

Somit können aktuell, abhängig von den Inhaltsstoffen und der Verweildauer der Farbe auf der Haarfaser, synthetische Haarfarben in vier Kategorien, bestehend aus temporären, semi-permanenten, demi-permanenten und permanenten Haarfärbesystemen, unterteilt werden. (Marsh 2012, Baki und Alexander 2015)

- **Temporäre Färbemittel**
Nicht-oxidatives Haarfärbemittel, welches nur oberflächlich auf der Haarfaser haftet und aus diesem Grund nach bereits einer Haarwäsche entfernt wird
- **Semi-permanente Färbemittel**
Nicht-oxidatives Haarfärbemittel, welches oberflächlich auf der Haarfaser haftet und teilweise in die cutikulären Schichten penetriert, deshalb stellt sie eine Verweildauer der Farbe von üblicherweise 6–8 Haarwäschen
- **Demi-permanente Färbemittel**
Ein oxidatives Haarfärbemittel, penetriert durch die Cuticula und den Cortex, weshalb eine langfristige Verweildauer der Farbe bis hin zu 20–24 Haarwäschen erzielt wird
- **Permanente Färbemittel**
Ein oxidatives Haarfärbemittel, welches ebenfalls durch die Cuticula und den Cortex penetriert und eine langfristige Verweildauer der Farbe, die mehr als 24 Haarwäschen übersteht erzielt

Permanente Haarfärbemittel werden am häufigsten verwendet und dominieren den Markt. (Zviak und Milléquant 2005) Aus diesem Grund wird nur das Färbeprinzip der permanenten Haarfärbemittel weiter erläutert.

Wie bereits 1985 von Corbett beschrieben findet bei permanenten Haarfärbemitteln eine *in situ* Formation des Indo-Farbestoffes in der Haarfaser durch die Oxidation eines Entwicklers wie, des *p*-Phenylendiamins (PPD), des *p*-Toluol-2,5-Diamins (PTD) oder des *p*-Aminophenols (PAP), mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit eines Kupplers unter alkalischen Bedingungen statt. (Corbett 1985) Als Kuppler werden in der Regel donorsubstituierte Aromaten mit einem meta-Substitutionsmuster, wie *m*-Diamine oder *m*-Aminophenole, verwendet. (Zviak und Milléquant 2005) Ein wesentlicher Nachteil dieser Haarfärbemethode ist das benötigte Wasserstoffperoxid, welches zur oxidativen Schädigung des Haares führt, in dem die Zerstörung der Disulfidbindungen erfolgt, welche nicht nur die Struktur des Haares öffnet, sondern zusätzlich zu hydrophilen Zentren in Form von Cysteinsäure-Anteilen führt. (Wolfram et al. 1970)

Andere Oxidationsmittel wie beispielsweise feste Peroxide bieten keine Alternative für ein dauerhaftes Färbeergebnis ohne Schädigung der Haarstruktur. (Heymann 1994) Um strukturelle Schädigungen der Haarfaser zu vermeiden wird an natürlichen für das Haar schonenden Färbemethoden geforscht.

2.1.8 Natürliche Haarfarben

Die frühesten Färbemittel wurden aus Pflanzen hergestellt, wie Früchten, Blumen und Gemüse, welche Kamille, Indigo, Campecheholz, Henna und Walnusschalen Extrakten enthielten. (Sherrow 2001)

Der Gebrauch von Henna reicht bis in die Bronzezeit zurück und ist als pflanzliche Haarfarbe immer noch gebräuchlich. Die aktiv färbende Komponente ist das Lawson (2-Hydroxy-1,4-Naphtochinon), welches aus den Blättern des Hennastrauchs (*Lawsonia inermis*) gewonnen wird. (Marsh 2012) Mit Henna können orange-rötliche Farben auf dem Haar erzeugt werden, für schwarze Farbrichtungen wird das blaue Pigment des Indigos verwendet. (Marsh 2012)

Neben Henna wurden aus Walnussblättern oder schwarzem Tee Spülungen zubereitet, welche zur Intensivierung von braunen Haarfarben dienten. (Faber 1974)

Progressive Haarfarben sind nicht-oxidative Haarfärbemittel, welche die Farbe graduell erzeugen, indem sich Metall-Ionen auf der Haarfaser befinden. (Zviak und Milléquant 2005, Baki und Alexander 2015) Metallische Haarfarben enthalten oftmals Bleiacetat und eine schwefelhaltige Komponente. Das Bleiacetat reagiert mit Thiol-Gruppen und führt zu Bleisulfiden, welche ihrerseits durch Oxidation gräulich-schwarze Bleioxide erzeugen und die Haare verdunkeln. (Marsh 2012) Diese Produkte werden in der Regel von Männern zur Grauabdeckung verwendet und müssen täglich angewandt werden, um den gewünschten Farbeffekt zu erzielen. (Zviak und Milléquant 2005, Marsh 2012)

Nachteile der natürlichen Haarfärbemethoden sind neben umständlichen und langwierigen Applikationsmethoden ebenso die Limitation der Farbrichtungen und eine geringe Waschstabilität. (Marsh 2012) Ebenso werden sie selten verwendet, da sie inkompatibel mit Blondierungen oder Glättungsbehandlungen sind. (Zviak und Milléquant 2005)

In der vorliegenden Arbeit sollen die Haarfärbungen mittels verschiedener pflanzlicher Extrakte und einer Nachbehandlung mittels Metallsalz näher untersucht werden und den Nachteilen entgegengewirkt werden. Deshalb werden in den darauffolgenden Kapiteln pflanzliche (vegetabile) Gerbstoffe und Beizmittel (Metallsalze) näher erläutert.

2.2 Vegetabile Gerbstoffe

Vegetabile Gerbstoffe (Tannine) werden im Sekundärstoffwechsel von Pflanzen gebildet und dienen unter anderem zur Abwehr von Schädlingen. (Irmeler 2015) Generell wird angenommen, dass Tannine Substanzen sind, welche zur Verteidigung von Pflanzen dienen und die Proliferation von Mikroorganismen supprimieren. Sie gehören zu der Gruppe der pflanzlichen Polyphenole und sind in der Lage, Proteine und Metallsalze in wässriger Lösung zu fällen. (Freudenberg 1920) Die vermehrt vorkommenden Hydroxygruppen bilden durch die Bindung mit Aminogruppen tierischer Proteine roher Tierhäute das Produkt Leder, weshalb sie vor allem

Anwendung in der Gerberei finden. (Haslam 1974) Die Protein- und Tannin-Bindungen basieren auf hydrophoben Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen (WBB), π - π und CH- π Interaktionen. (Haslam 1996, Tanaka et al. 2018) Weiterhin spielt auch das Molekulargewicht des Tannins eine Rolle für die Bindung des Tannins an dem Protein. (Haslam 1974) Bei Tanninen mit hohem Molekulargewicht sind stärkere Bindungen mit dem Protein zu beobachten. (Tanaka et al. 2018)

Abhängig von den chemischen Eigenschaften wurden Tannine von Freudenberg im Jahr 1920 zunächst in hydrolysierbare und kondensierte Tannine eingeteilt. (Freudenberg 1920) Um auch Tannine zu kategorisieren, welche sich nur teilweise hydrolysieren lassen und früher als „nicht klassifizierte“ Tannine bezeichnet wurden, werden solche Tannine wie in Abb. 8 dargestellt, als komplexe Tannine bezeichnet. (Khanbabaee und van Ree 2001) Die komplexen Tannine werden aus der Kombination eines Gallotaninins oder Ellagitannins mit einer Catechineinheit, welche glykosidisch gebunden ist, gebildet. (Khanbabaee und van Ree 2001)

Abhängig von welchem Teil der Pflanze die Tannine extrahiert werden, können Pflanzenextrakte sowohl hydrolysierbare als auch kondensierte Tannine enthalten. (Seigler 1998) Da die Versuche in der vorliegenden Arbeit mit polyphenolischen Pflanzenextrakten durchgeführt wurden, wird auf diese beiden Subklassen der Gerbstoffe in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

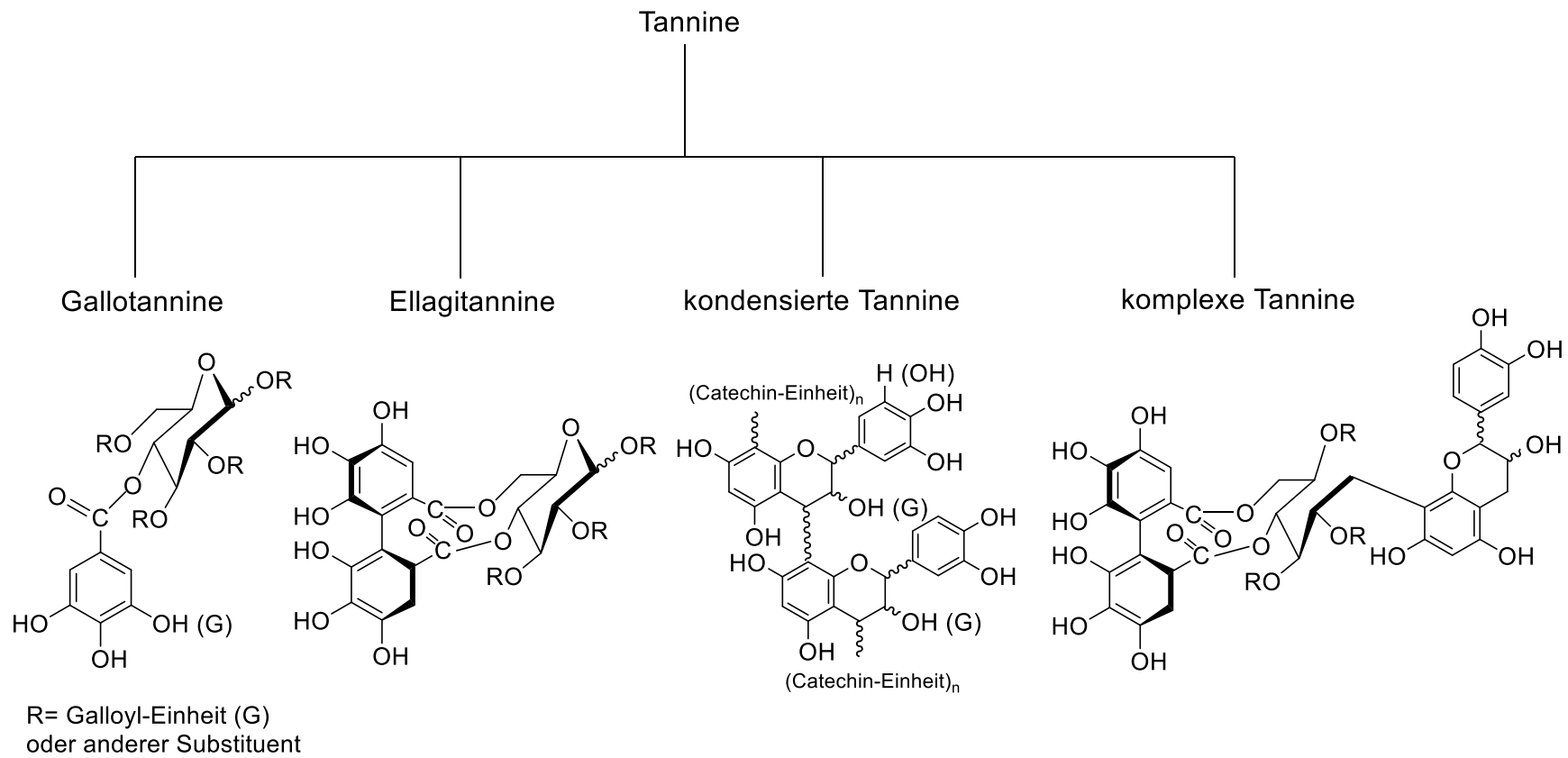


Abb. 8 Chemische Klassifizierung der Gerbstoffe (modifiziert in Anlehnung an Khanbabaee und van Ree 2001).

2.2.1 Hydrolysierbare Gerbstoffe

Hauptbestandteil der hydrolysierbaren Gerbstoffe sind die beiden Phenolcarbonsäuren Gallussäure oder Ellagsäure. In Kombination mit Sacchariden bilden Phenolcarbonsäuren Polyester, welche als hydrolysierbare Tannine (Gerbstoffe) bezeichnet werden und in Ellagitannine und Gallotannine klassifiziert werden. (Freudenberg 1920, Covington 1997, Bravo 1998, Zywicki 2003) Die Kondensationsreaktion eines Gallussäure- und Glucose- Moleküls führt zu dem Gallotannin, welches in Abb. 9 dargestellt ist. (Ascacio-Valdes et al. 2011)

Gallussäure ist der Baustein der pflanzlichen Gerbstoffgruppe der Gallotannine und kommt beispielsweise sehr reichhaltig in Eichenrinde und Galläpfeln vor. Da die Gallen aus verschiedenen Pflanzen und ebenso Insekten stammen, sind chemische Unterschiede von türkischem und chinesischem Tannin vorhanden. (Fischer 1919) Das bekannteste hydrolysierbare Tannin ist das 1,2,3,4,6 Pentagalloyl- β -D-Glucose-Molekül (Tanninsäure), welches mit fünf weiteren Gallussäure- Einheiten verestert werden kann. (Bravo 1998) Trotz der zahlreichen Hydroxygruppen ist das Zentrum eines Gallotannins stark hydrophob, weshalb hydrophobe Wechselwirkungen (WW) mit den Seitenketten von Proteinen, wie die im Keratin, ausgebildet werden. (Tanaka et al. 2018) Vereint werden die Benzolringe der hydrolysierbaren Gerbstoffen durch Sauerstoffatome zu größeren Komplexen. Enzyme, wie Tannase oder Emulsin sind in der Lage diese größeren Komplexe in ihre Ausgangsbausteine zu hydrolysieren. (Freudenberg 1920)

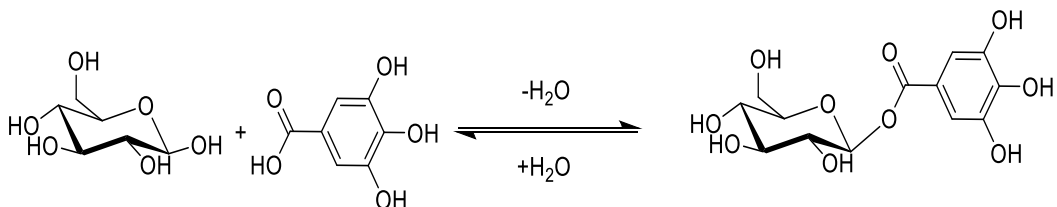


Abb. 9 Kondensationsreaktion von Glucose und Gallussäure zum Ester (modifiziert in Anlehnung an Ascacio-Valdes et al. 2011).

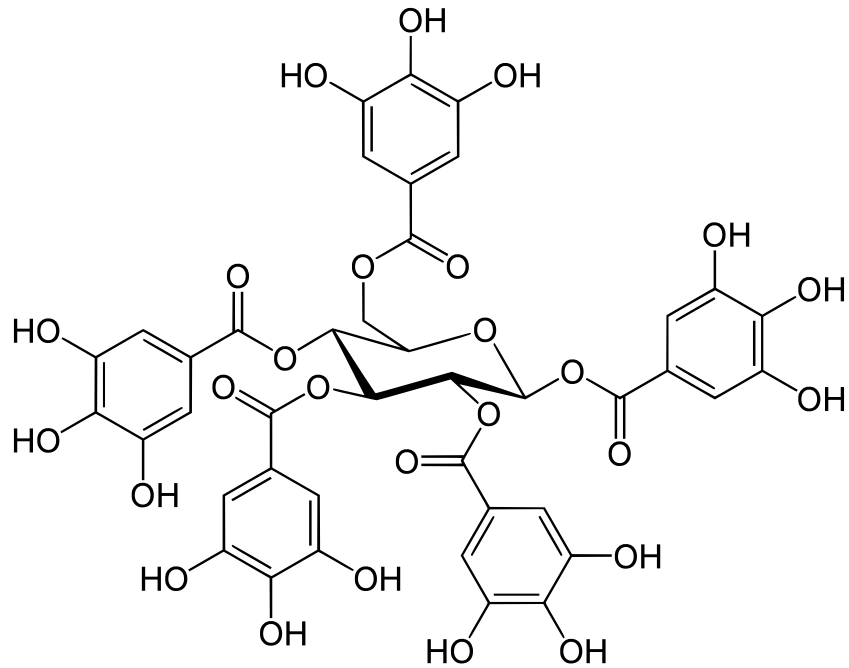


Abb. 10 Darstellung der chemischen Struktur eines Gallotannins 1,2,3,4,6-Pentagalloyl- β -D-Glucose (modifiziert in Anlehnung an Bravo 1998).

Ellagitannine werden durch intramolekulare, oxidative Kupplung zwischen zwei Galloyl-Gruppen eines Gallotannins biosynthetisiert. Aus dieser Reaktion erfolgt die Bildung der Hexahydroxydiphensäure (Digallussäure), welches als Depsid bezeichnet wird und in Abb. 11 dargestellt ist. (Tanaka et al. 2018)

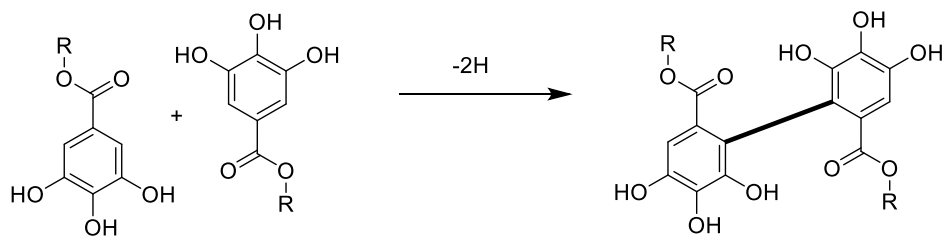


Abb. 11 Darstellung der intramolekularen Reaktion zweier Galloyl-Gruppen unter Bildung der Digallussäure (modifiziert in Anlehnung an Tanaka et al. 2018).

2.2.2 Kondensierte Gerbstoffe

Für den Zusammenhalt der Benzolringe bei kondensierten Gerbstoffen sind Kohlenstoffbindungen verantwortlich. Es ist durch Enzyme nicht möglich, kondensierte Gerbstoffe in einfache Bausteine zu spalten. (Freudenberg 1920)

Anthocyane gehören zu der Gruppe der Flavonoide und zählen zu den kondensierten Gerbstoffen, welche mit 6500 verschiedenen Strukturen in der Natur am häufigsten vertreten sind. Ihr Grundgerüst wird durch einen C₆-C₃-C₆-Ring gebildet, welcher aus zwei Benzolringen und drei Kohlenstoffatomen besteht, wie in Abb. 12 dargestellt wird. (Freudenberg 1920) Anthocyanfarbstoffe sind die Glykoside der Anthocyanidine, welche ihrerseits Derivate von Flavylium-Salzen sind. Das Aglykon wird in Position 3 oder in Position 5 durch die glykosidische Bindung eines Saccharids zum Glykosid, denn Anthocyane kommen in der Natur überwiegend als Glykosid vor. Die Glykosidreste sind für die gute Wasserlöslichkeit der Anthocyane verantwortlich. (Schweppe 1992) Farbbestimmend ist das Aglycan, der zuckerfreie Anteil des Anthocyan. Aufgrund der Diversität der Saccharide ist eine Identifizierung mittels chromatografischer Trennverfahren anhand der Farbe einfacher zu analysieren als anhand der Flecken. (Schweppe 1992)

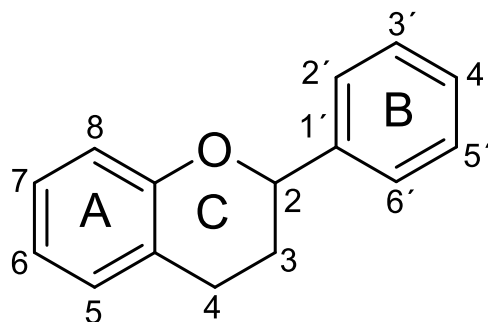


Abb. 12 Grundstruktur der Flavonoide (modifiziert in Anlehnung an Laura Bravo 1998).

Sämtliche Anthocyane sind sensitiv gegenüber Veränderungen des pH-Wertes. In Abb. 13 werden die hauptsächlich gebildeten Strukturen von Anthocyanen bei unterschiedlichen pH-Werten dargestellt. Im sauren Milieu bei pH-Werten unter 3 liegen sie als rote Farbkationen (Flavyliumkation) vor, beim Äquivalenzpunkt

zwischen pH 7 und 8 erfolgt eine rapide Deprotonierung wobei eine violette chinoide Farbbase entsteht. (Schweppe 1992, Rose et al. 2018) Bei pH-Werten über 11 bildet sich ein blaues chinoides Farbanion. Am stabilsten sind Anthocyane im sauren Milieu. Somit eignen sich saure alkoholische Lösungen besonders gut zur Extraktion von Anthocyanen aus Pflanzen. (Schweppe 1992)

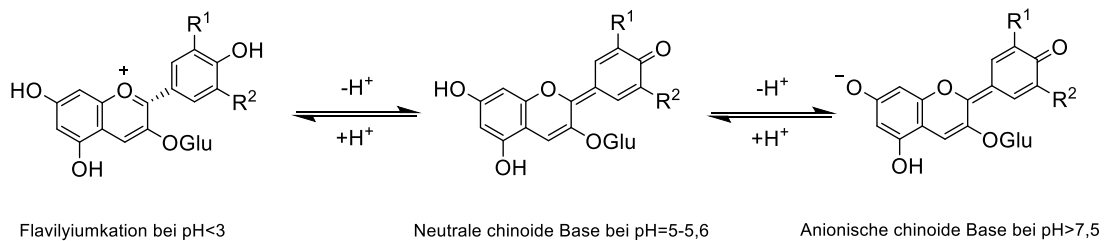


Abb. 13 Effekte der Änderung des pH-Wertes auf Anthocyane und der resultierenden Farben daraus, wobei R¹=-H oder -OH, R²= -H oder -OH und Glu = β-Glucose (modifiziert in Anlehnung an Rose et al. 2018).

Da in der Färbeindustrie Farbveränderungen durch den pH-Wert vom Konsumenten unerwünscht sind oder schwer zu kontrollieren, können nach der Behandlung mit dem Gerbstoff Metallsalze verwendet werden, um möglichst pH-unabhängige Farbergebnisse zu erhalten. Weiterhin bildete sich die Farbe auf der Haarfaser nach der Behandlung mit dem jeweiligen Metallsalz, somit wurde in dieser Arbeit nach jeder Gerbstoffbehandlung eine anschließende Beizmittelbehandlung durchgeführt.

2.2.3 Beizmittel

Färbetechniken für aus Wolle bestehende Teppiche wurden vermutlich bereits um das Jahr 1000 v. Chr. in damals nordpersischen Gebieten angewandt. Dieses Kenntnis beweist der Fund des ältesten Knüpft Teppiches in einem Grabhügel bei Pasyryk im Altaigebirge. (Roth et al. 1992)

Da natürliche Farbstoffe eine geringe Affinität zu beispielsweise Baumwollfasern aufweisen, werden Beizmittel zur Fixierung und Farbintensivierung verwendet. (Prabhu und Bhute 2012)

Üblicherweise wurden zur Vorbehandlung von Wolle Schwermetallsalze, wie Alaun, Chrom, Eisen-II-sulfat, Kupfer-II-sulfat oder Zinn-II-sulfat verwendet. Reines Tannin wurde für Baumwolle angewandt. (Roth et al. 1992) Seltener angewandte Metallsalze sind neben Mangan-, Nickel-, Kobalt- ebenso Titansalze. (Heermann 1923) Zur Verbesserung der Waschstabilität natürlicher Färbemittel können Beizmittel wie Alaun, Zinnchlorid oder Eisensulfat verwendet werden. (Vankar 2000)

Es ist bekannt, dass Farbstoffmoleküle in der Lage sind mit Metallionen Ladungsaustausch Komplexe (Charge-Transfer-Komplexe) auszubilden, wodurch die Absorption von Licht im visuell sichtbaren Spektrum verstärkt wird. (Pisitsak et al 2016) Beispielsweise wurde festgestellt, dass sich in der Kornblume ein Chelatkomplex der Farbbase des Cyanins mit Al^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen und einem hochmolekular gebundenen Polysaccharid befindet. (Schweppe 1992) Der Hauptmechanismus für die Stabilisierung der Farbe bei Pflanzen könnte die Co-Pigmentation sein. Dies ist ein Phänomen, bei dem die Pigmente und andere farblose organische Verbindungen oder Metallionen molekulare oder komplexe Verbindungen bilden. Dabei wird eine Änderung oder eine Erhöhung der Farbintensität generiert. (Boulton 2001)

Für die Bildung der Farbe auf Fasern sind somit Chelatkomplexe verantwortlich, in denen Ladungsaustausch-Vorgänge stattfinden, deshalb wird im nächsten Kapitel näher auf den Farbbildungsmechanismus eingegangen.

2.2.4 Mechanismus der Bildung stabiler Farbkomplexe durch Beizmittel

Die Intensivierung der Farbe während des Beizprozesses beruht auf dem Ladungstransfer (Charge-Transfer) zwischen dem Tannin und dem Metallsalz. (Jurinovich et al. 2012, Pisitsak et al 2016) Somit wird die Lichtabsorption in den visuell sichtbaren Wellenlängenbereich verschoben. Das Redoxpotential und die spezifischen Eigenschaften des Metallsalzes sind ausschlaggebend für die absorbierte Wellenlänge. (Pisitsak et al 2016) Dadurch können, abhängig von dem verwendeten Metallsalz, unterschiedliche Farbergebnisse erzielt werden. (Pisitsak et al 2016) Metallionen wie beispielsweise Eisen(II)-Ionen (Fe^{2+} -Ionen) oder Kupfer-Ionen sind

in der Lage, Koordinationskomplexe abhängig von ihrer Koordinationszahl (4 beziehungsweise 6) mit dem Farbstoffmolekül und der Faser auszubilden. (Bhattacharya und Shah 2000) Haslam stellte fest, dass die Ausbildung von Tannin-Protein-Komplexen neben der Molekülgröße auch von der Anzahl der separaten Bindungsstellen, welche von den einzelnen Galloyl-Gruppen zur Verfügung gestellt werden, abhängt. (Haslam 1974)

Ren et al. sind der Auffassung, dass die Entstehung der Absorptionsbanden von Quercitin nicht aufgrund von Ligand zu Metall Ladungstransfers (LMCT) erfolgt, sondern durch Übergänge des höchsten besetzten Molekülorbitals zu dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital, also durch HOMO-LUMO $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge im Quercitin, wodurch eine Änderung der Peak-Position erfolgt, die auf Energieverschiebungen dieser Zustände bei Komplexbildung basiert. (Ren et al. 2008)

Jurinovich et al. führten Computersimulationen durch, um Kenntnisse über die Interaktionen zwischen einem Eisen-Gallen und einem α -Helix-Polypeptidfragment zu erhalten. Unter Verwendung einer Kombination der Quantenmechanik (QM) und Molekularmechanik (MM) konnten Vorhersagen zu möglichen Interaktionstypen erstellt werden. Nach Jurinovich et al. existieren 3 Interaktionstypen für dieses tertiäre System, bestehend aus Eisen(II)-Gallen-Polypeptid-Komplex, wie in Abb. 14 dargestellt. (Jurinovich et al. 2012)

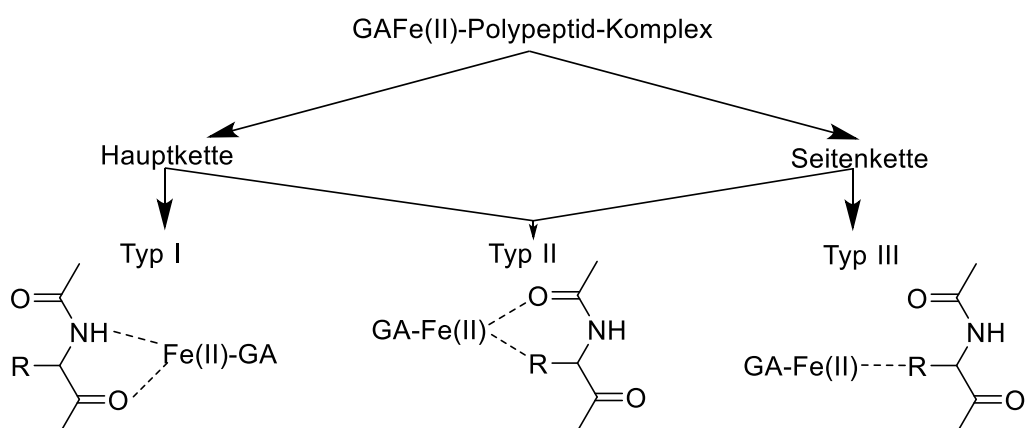


Abb. 14 Mögliche Bindungstypen von Eisen(II)-Gallat (GAFe(II)) und einer Polypeptidkette (modifiziert in Anlehnung an Jurinovich et al. 2012).

Eine weitere Möglichkeit der Bindungen des Fe^{+2} -Ions durch Interaktionen mit der Polymerstruktur von Wolle und der zeitgleichen Ausbildung von Bindungen mit den Seitengruppen des Farbstoffmoleküls unter Berücksichtigung des Lösemittels (Wasser) ist in Abb. 15 dargestellt. (Jiang et al. 2019)

Es existieren zwei mögliche Mechanismen für diese Färbephänomene: Die Metallionen-Gerbstoff-Komplexe fungieren als Chromophore oder die Metallionen koordinieren die Phenole und die zu färbenden Oberflächen bidirektional, was zu einer starken Bindung der Komplexe führt. (Im und Jeon 2016)

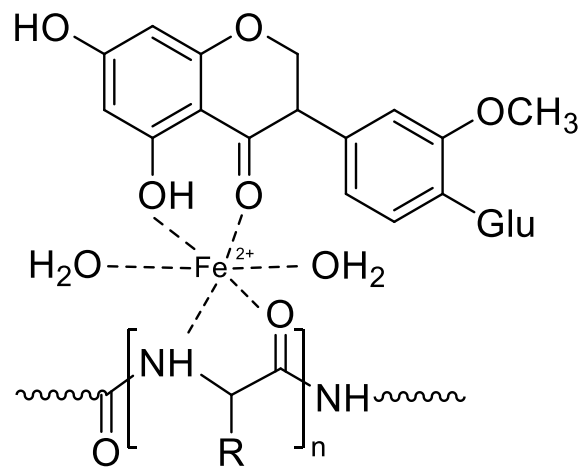


Abb. 15 Wollfaser Beizmittel Komplex wobei Glu= Glucose und R=Aminosäurereste (modifiziert in Anlehnung an Jiang et al. 2019).

2.3 Messverfahren zur Untersuchung von Haaren und Haarfarben

2.3.1 Farbmessungen mittels Spektrophotometrie

Eine etablierte Methode in der Färbeindustrie ist die Messung der Farbe mittels spektrophotometrischer Messungen. Um Aussagen über die Farbstärke, Farbrichtung und die Waschstabilität zu erhalten, werden die Farbkoordinaten ermittelt.

Im Jahr 1976 führte die Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) den dreidimensionalen Farbraum CIE-Lab ein, welcher in Abb. 16 dargestellt ist. Ein wichtiger Grund für die Einführung war die Standardisierung von Formeln zur Messung von Farbunterschieden. Die Farbabstände sollten möglichst genau den wahrgenommenen Unterschieden entsprechen. So soll das System visuelle Einheitlichkeit bei der Bewertung von Farbunterschieden schaffen. (Marchesi 1998)

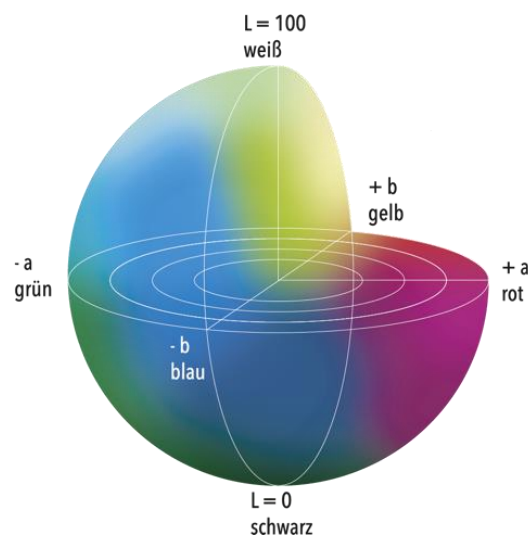


Abb. 16 Dreidimensionales Farbkoordinatensystem mit L, a, und b (modifiziert in Anlehnung an Sensor Instruments 2021).

Zur Bestimmung der Farbstärke (K/S) wurden die Reflexionsgradwerte (R) bei einer Wellenlänge (λ) aufgezeichnet. Nach Kubelka - Munk wurde die folgende Gleichung (Gl. 1) zur Berechnung der Farbstärke verwendet:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\lambda)^2}{2R_\lambda} \quad (1)$$

wobei K der Absorptionskoeffizient und S der Streukoeffizient ist. (Rose et al. 2018) Der K/S-Wert von gefärbten Systemen stellt die Menge an Farbstoff dar, die im gefärbten Material vorhanden ist. Die Farbstärke (K/S) beschreibt die Fähigkeit von färbenden Substanzen, ein Material zu färben. Intensive Farben werden durch eine hohe Menge an Farbstoff im oder auf dem Material erzeugt. (Lübbe 2013)

Die Haarfarbe kann mit den Farbkoordinaten L*, a*, b* ausgedrückt werden, wobei L* der Helligkeit (0=Schwarz, 100=Weiß), a* der Rot-Grün-Koordinate (-a*= Grün, +a*=Rot) und b* der Gelb-Blau-Koordinate (-b*= Blau, + b* = Gelb) einer Haartresse entspricht. (Marsh 2012) Die Farbänderung nach jedem Waschzyklus kann als Farbänderungswert gemessen werden. Die absolute Farbveränderung (ΔE) wird mittels folgender euklidischer Farbdistanz Formel (Gl. 2) wie in DIN 6174 beschrieben und errechnet. (Kidawa und Simon 2003)

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (2)$$

2.3.2 Spektroskopische Messmethoden zur Untersuchung der Bindungszustände und struktureller Veränderungen der Haarfaser

Um Aufschluss zum Bindungszustand und Veränderungen der Haarfaser zu erhalten wurden etablierte spektroskopische Messmethoden verwendet.

Das IR-Spektrum basiert auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und den Schwingungen und Rotationen des Moleküls. Somit können neben Aussagen zur Konstitution auch Substanzdifferenzierungen durch Spektrenvergleiche erfolgen. (Günzler und Gremlich 2003) Unter Anwendung des Fourier-Transformations (FT) Algorithmus ist eine Erfassung des gesamten infraroten Bereiches zwischen 780 nm und 1000 μm möglich. (Günzler und Gremlich 2003) Bei der Untersuchung von Haarfasern hat sich die Verwendung eines abgeschwächten Totalreflexions (ATR) Kristalls als Lichtwellenleiter bewährt. Signori und Lewis stellten fest, dass mittels ATR-Technik bei einer Eindringtiefe von bis zu 4 μm in den Hauptteil der Haarfaser Informationen zur Oberflächenbeschaffenheit des Haares ermittelt werden können. (Signori und Lewis 1997)

Die Untersuchung von Haartressen mittels Nah-Infrarot (NIR)-Spektroskopie ist mittlerweile ebenfalls eine etablierte Methode zum Nachweis von Cysteinsäure. So untersuchten Pande und Yang durch oxidative Behandlung geschädigte Haartressen mittels NIR-Spektroskopie. (Pande und Yang 2000) Miyamae et al. verwendeten die partiellen kleinsten Quadrate (PLS)-Regression auf NIR-DR-Spektren von menschlichem Haar nach Mittelwertzentrierung (MC), Standardnormalvariante (SNV) und Analyse der ersten Ableitung (1d) oder zweiten Ableitung (2d), um Kalibrierungsmodelle zu entwickeln, die physikalische Eigenschaften von menschlichem Haar vorhersagen. (Miyamae et al. 2007) Somit wird durch die Erstellung eines Kalibrierungssatzes und eines Validierungssatzes der Cysteinsäuregehalt einer Haartresse ermittelt.

Röntgenstrahlen Photoelektronen Spektroskopie (XPS) oder ebenfalls bekannt unter Elektronen Spektroskopie für chemische Analysen (ESCA) bietet einen tiefen Einblick in Oberflächeneigenschaften, wie beispielweise die Festigkeit des Haares. (Goddard und Harris 1987) XPS-Analysen ermöglichen Aussagen zu den Spin-Zuständen von beispielsweise Eisen-Komplexen. Eisen(II)-Komplexe mit einer oktaedrischen oder verzerrten oktaedrischen Koordinationskugel können in drei verschiedenen Spin-Zuständen existieren, abhängig von der Stärke des Ligandenfeldes und der Art der Verzerrung. (Burger et al. 1982)

Bei der Messung über induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) durch optische Emissionsspektroskopie (OES) werden Atome durch eine externe Energiequelle, wie beispielsweise über ICP angeregt und in den Plasmazustand überführt. Oftmals findet Argon als partiell ionisiertes Gas Anwendung. (Oleski 1991) Plasma ist auf atomar-molekularer Ebene als ionisiertes Gas zu betrachten und enthält geladene Komponenten wie Ionen und Elektronen. Die angeregten Atome senden für das jeweilige chemische Element charakteristische Signale und liefern somit Informationen über die Zusammensetzung der untersuchten Probe. Untersuchungen mittels ICP OES liefern Auskunft über die Mineralzusammensetzung der Haarfasern. Mehr als 36 Elemente von essentiellen bis hin zu toxischen Metallen können bestimmt werden. (Chojnaka et al. 2010)

2.4 Statistische Analyse

Die ermittelten Daten werden mit Hilfe der Software Statistica 13.0 (SatSoft Inc., USA) analysiert und ausgewertet. Alle statistischen Tests werden auf einem Konfidenzintervall von 95% und einem kritischen Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ durchgeführt. Somit befindet sich der interessierende Parameter einer Stichprobe mit einer 95%-igen Wahrscheinlichkeit im Konfidenzintervall von 95% und es besteht eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%, dass sich der gesuchte Parameter nicht in diesem Konfidenzintervall befindet. Schlüsse bezüglich der statistischen Signifikanz werden aus dem Konfidenzintervall gezogen. (Bender und Lange 2001)

Zur Untersuchung der interessierenden Parameter wird eine Nullhypothese aufgestellt, welche besagt, dass keine Unterschiede vorhanden sind. Wird die Nullhypothese abgelehnt, existieren Unterschiede zwischen den Mittelwerten der Stichproben. Es wird zwischen zwei Möglichkeiten für eine Fehlentscheidung unterschieden. Der Fehler 1. Art, die Nullhypothese wird verworfen, obwohl sie für die Grundgesamtheit richtig ist und der Fehler 2. Art, die Nullhypothese wird angenommen, obwohl sie falsch ist. Der Fehler 1. Art wird durch das Signifikanzniveau nach oben begrenzt. Befindet sich der *p*-Wert unter dem angegebenen Signifikanzniveau, so wird die Nullhypothese abgelehnt. (Fahrmeir et. al 2016)

Der grundsätzliche Ablauf der statistischen Tests ist in Abb. 17 als Flussdiagramm dargestellt und wird im Folgenden näher erläutert. Zunächst erfolgt die Untersuchung der Daten auf Normalverteilung und Varianzhomogenität. Bei Erfüllung beider Bedingungen wird ein parametrischer Test angewendet. Bei Nichterfüllung einer der genannten Bedingungen wird ein nichtparametrischer Test durchgeführt.

Die Daten werden mittels Shapiro-Wilks Test auf Normalverteilung untersucht, da er sich im Vergleich zum Kolomogorov Smirnov Test auch bei geringen Stichproben zu aussagekräftigen Ergebnissen führt. Die Teststärke im Vergleich zu KS ist ebenfalls höher. (Razali & Wah 2011) Eine Normalverteilung der Daten liegt vor, wenn der Shapiro-Wilks Koeffizient die Bedingung $p > 0,05$ erfüllt.

Liegt eine Normalverteilung und Varianzhomogenität bei den zu untersuchenden Daten vor so kann bei dem Vergleich mehrerer unabhängiger Gruppen eine einfaktorische Varianzanalyse (ANOVA) durchgeführt werden. Hierbei werden die

Mittelwerte der Gruppen miteinander verglichen und signifikante Unterschiede, falls vorhanden, analysiert. Wird bei der ANOVA ein signifikantes Ergebnis ermittelt, ist anschließend ein Post-Hoc-Test durchzuführen. Der Tukey HSD Test wurde als Post-Hoc-Test verwendet, um die genauen signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen zu ermitteln. Im Vergleich zu dem Fisher LSD Test steigt der α -Fehler bei mehr als 3 zu vergleichenden Gruppen nicht stark an. (Jones 2002) Somit ist das Risiko sehr gering, einen Unterschied festzustellen, obwohl keiner existiert.

Bei einem Vergleich von mehr als zwei unabhängigen Stichproben, deren Daten nicht normalverteilt und keine Varianzhomogenität besteht, wird der nichtparametrische Kruskal-Wallis-Test verwendet. Hierbei wird die Nullhypothese abgelehnt, wenn $p \leq 0,05$ ist und somit angenommen, dass signifikante Unterschiede zwischen den Gruppenmittelwerten der Stichproben vorhanden sind. Um festzustellen zwischen welchen Stichproben diese Unterschiede vorhanden sind, wird anschließend der Post-Hoc-Test nach Dwass Steel Critchlow Fligner durchgeführt. Hierzu wurde eine Simulationsroutine, welche auf den Ausführungen von Critchlow und Fligner und Hollander und Wolfe beruht, von StatSoft GmH (Europa) erstellt. (Critchlow und Fligner 1991, Hollander und Wolfe 1999) Ist der p-Wert $\leq 0,05$, so liegt ein signifikanter Unterschied auf dem 95%-Wahrscheinlichkeitsniveau zwischen den Gruppen zweier Stichproben vor.

Die statistischen Ergebnisse wurden zur Verdeutlichung grafisch dargestellt mit der dazugehörigen Standardabweichung (standard deviation) (SD) oder dem Standardfehler (Stdf.). Die Standardabweichung ist ein beschreibendes Maß, welches die reale Streubreite aller Werte der Stichprobe beschreibt. Der Standardfehler beschreibt die theoretische Streubreite des Stichprobenmittelwerts und steht in direktem Verhältnis zur Größe der Stichprobe. (Koschak 2008)

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Box-Whisker-Plots (Boxplot), wobei die Boxen den Mittelwert \pm Standardfehler und die Whisker den Mittelwert $\pm 1,96 \cdot$ Standardfehler angeben. Alle Ergebnisse der Signifikanztests liegen im Anhang vor.

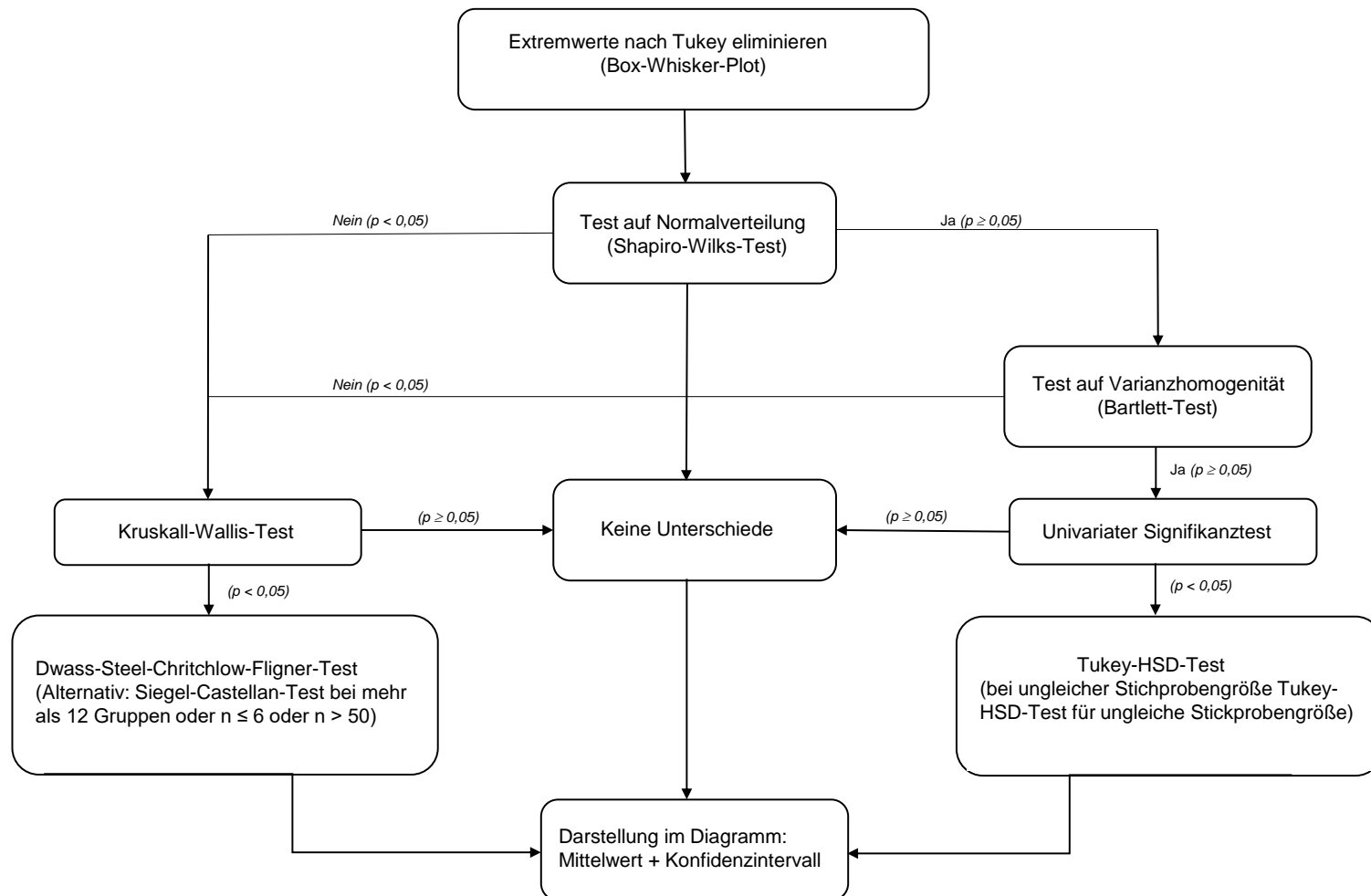


Abb. 17 Flussdiagramm der statistischen Durchführung mit dem Programm Statistica 13.0.

2.5 Literaturverzeichnis

- ASCACIO-VALDÈS, J. A., BUENROSTRO-FIGUEROA, J. J., AGUILERA-CARBO, A. P-B., RODRÍGUEZ-HERRERA, R., AGUILAR, C. N. (2011). Ellagitannins: Biosynthesis, biodegradation and biological properties. *J. Med. Plant Res.*, 19: 4696–4703.
- BADER, L. B., MAGIN, T. M., FREUDENMANN, M., STUMPP, S., FRANKE, W. W., (1991). Intermediate Filaments Formed De Novo from Tail-less Cytokeratins in the Cytoplasm and in the Nucleus. *J. Cell Biol.*, 115:1293–1307.
- BAKI, G. und ALEXANDER, S. K. (2015) Introduction to Cosmetic Formulation and Technology. In: Hair Coloring Products. John Wiley & Sons, Hoboken New Jersey.
- BENDER, R. und Lange, St. (2001). Was ist ein Konfidenzintervall?. *Dtsch. Med. Wschr.*, 126: T41–T41.
- BHATTACHARYA, S. D., und SHAH, A. K. (2000) Metal ion effect on dyeing of wool fabric with catechu. *J. S. D. C.*, 116: 10– 12.
- BHUSHAN, B., (2010). Biophysics of human hair: structural, nanomechanical and nanotribological studies. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- BIRBECK, M. S. C. und MERCER, E. H. (1957). The Electron Microscopy of Human Hair Follicle. Part 1. Introduction and the Hair Cortex. *J. Biophysic. And Biochem. Cytol.*, 3: 203–213.
- BOULTON, R. (2001). The Copigmentation of Anthocyanins and Its Role in the Color of Red Wine: A Critical Review. *Am. J. Enol. Vitic.*, 52: 67–87.
- BRADBURY, J. H. und LEEDER, J. D. (1969). Keratin Fibres.IV. Structure of Cuticle. *Aust. J. biol. Sci.*, 23:843–854.
- BRADBURY, J. H. (1973). The Structure and Chemistry of Keratin Fibres. *Adv. Protein Chem.*, 27:111–211.
- BRAVO, L. (1998). Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance. *Nutr. Rev.*, 11: 317–333.

- BREAKSPEAR, S., SMITH, J. R., LUENGO, G. (2005). Effect of the covalently linked fatty acid 18-MEA on the nanotriobiology of hair's outermost surface. *J. Struc. Biol.*, 149: 235–242.
- BURGER, K., EBEL, H., MADEJA, K. (1982) The Effect of Spin States of Iron(II) on XPS of Its Mixed Complexes. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 28: 115–121.
- CHOJNAKA, K., ZIELIŃSKA, A., GÓRECKA, H., DOBRZAŃSKI, Z., GÓRECKI, H. (2010) Reference values for hair minerals of Polish students. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 29: 314–319.
- CORBETT, J. F. (1985). Hair colouing. *J. Soc. Dye. Colour.*, 15: 52–65.
- CORBETT, J. F. (1988). Hair coloring. *Clin. Dermatol.*, 6: 93–101.
- COVINGTON, A. D. (1997). Modern tanning chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 26: 111–126.
- CRITCHLOW, E. D. und FLIGNER, A. M. (1991) On Distribution-Free Multiple Comparisons in the One-Way Analysis of Variance. *Commun. Stat. Theory and Methods.*, 35: 127–139.
- CRUZ, C. F., AZOIA, N. G., MATAMÁ, CAVACO-PAULO, A. (2017) Peptide-protein interactions within human hair keratins. *Int. J. Biol. Macromol.*, 101: 805–814.
- DULIÈRE, W. L. und RAPER, H. S. (1930). XXX. The Tyrosinase-Tyrosine Reaction. VII. The Action of Tyrosinase on Certain Substances Related to Tyrosine. *Biochem. J.*, 24:239–249.
- FABER, S. (1974). *Das Rezeptbuch für Naturkosmetik*. Molden-Taschenbuch Verlag, Wien München.
- FAHRMEIR, L., HEUMANN, C., KÜNSTLER, R., PIGEOT, I., TUTZ, G. (2016). *Statistik. Der Weg zur Datenanalyse*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- FISCHER, E. (1919). *Synthese von Depsiden, Flechtstoffen und Gerbstoffen II.*, in FISCHER, E. (1919) *Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe*. Salzwasser Verlag, Paderborn.

- FRANBOURG, A. und LEROY, F. (2005). Hair Structure, Function, and Physicochemical Properties., in BOUILLON, C. und WILKINSON, J. (2005) *The Science of Hair Care*. 2. Auflage, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- FRASER, R. D. B., MACRAE, T. P., SPARROW, L. G., PARRY, D. A. D. (1988). Disulphide bonding in alpha-keratin. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2:106–112.
- FREUDENBERG, K. (1920). *Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- FEUGHELMAN, M. (1997). Mechanical properties and structure of alpha-keratin fibres: Wool, Human Hair and Related Fibres. University of New South Wales Press, Sydney.
- GODDARD, E. D. und HARRIS, W. C. (1987) An ESCA study of the substantivity of conditioning polymers on hair substrates. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (4) 38: 233–246.
- GÜNZLER, H. und GREMLICH, H. U. (2003). IR-Spektroskopie Eine Einführung. Vierte Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- HARRISON, S. und SINCLAIR, R. (2004). Hair colouring, permanent styling and hair structure. *J. Cosmet. Dermatol.*, 2:180–185.
- HASLAM, E. (1996). Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action. *J. Nat. Prod.* 59:205–215.
- HASLAM, E. (1974). Polyphenol-Protein Interactions. *Biochem. J.* 139:285–288.
- HEERMANN, P. (1923). Färberei-und textilchemische Untersuchungen. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- HEYMANN, E. (1994). Haut, Haar und Kosmetik. Hirzel-Verlag, Stuttgart.
- HOLLANDER, M. und WOLFE, D. A. (1999). Nonparametric statistical methods. 2. Auflage. Wiley, Chichester.
- HUTCHINSON, P. E. und THOMPSON, J. R. (1999). The size and form of the medulla of human scalp hair is regulated by the hair cycle and cross-sectional size of the hair shaft. *Br. J. Dermatol.*, 140: 438–445.
- IM, K. M. und JEON, J. R. (2016). Synthesis of Plant Phenol-derived Polymeric Dyes for Direct or Mordant-based Hair Dyeing. *J. Vis. Exp.*, 118: 54772.

- IRMLER, B. (2015). Anthocyane in Fruchtsäften. Eubiotika Verlag, Wiesbaden.
- ITO, S. und WAKAMATSU, K. (2011). Diversity of human hair pigmentation as studied by chemical analysis of eumelanin and pheomelanin. *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.*, 25: 1369–1380.
- JIANG, H., HU, X., MEENA, B. I., KHAN, A., HUSSAIN, M. T., YAO, J., WANG, J. (2019) Extraction of natural dyes from the stem of *Caulis spatholobi* and their application on wool. *Text. Res. J.*, 00: 1–9.
- JONES, D. (2002). *Pharmaceutical Statistics*. Pharmaceutical Press, London.
- JOLLÈS, P., ZAHN, H., HÖCKER, H. (1997) *Formation and Structure of Human Hair*. Birkhäuser Verlag, Basel Boston Berlin.
- JURINOVICH, S., DEGANI, I., MENNUCCI, B. A. (2012). A strategy for the study of the interactions between metal-dyes and proteins with QM/MM approaches: the case of iron-gall dye. *J. Phys. Chem.* 45: 13344–13352.
- KHANBABAEE, K. und VAN REE, T. (2001). Tannins Classification and Definition. *Nat. Prod. Rep.*, 18:641–649.
- KIDAWA, N. und SIMON, C. (2003). Perception of noise depending on spatial frequency and contrast with the aid of the CIE-Lab color space. Diplomarbeit, Imaging Science and Media Technology University of Applied Sciences, Köln.
- KOSCHACK, J. (2008). Standardabweichung und Standardfehler: der kleine, aber feine Unterschied. *Z. Allg. Med.*, 84:258–260.
- LÜBBE, E., (2013). *Farbempfindung, Farbbeschreibung und Farbmessung.*, Springer Vieweg, Wiesbaden.
- MAHRLE, G. und ORFANOS, C. E. (1971). Das spongiöse Keratin und die Marksubstanz des menschlichen Kopfhaares. *Arch. Dermatol.*, 241: 305–316.
- MARCHESI, J. J., (1998) *Handbuch der Fotografie*, Verlag Photographie, Gilching.
- MARSH, J. (2012). *Hair Coloring.*, in EVANS, T. und WICKETT, R. (2012) *Practical Modern Hair Science.*, Allured Business Media, Illinois.
- MARSHALL, R. C., ORWIN, D. F. G., GILLESPIE, J. M. (1991). Structure and Biochemistry of mammalian hard keratin. *Electron Microsc. Rev.*, 4: 47–83

- MARSH, J., GRAY, J., TOSTI, A. (2015). *Healthy Hair*. Schweiz: Springer-International Publishing.
- MIYAMAE, Y. YAMAKAWA, Y., OZAKI, Y. (2007). Evaluation of Physical Properties of Human Hair by Diffuse Reflectance Near-Infrared Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, (61) 2: 212-217.
- NAGASE, S., SHIBUICHI, S., ANDO, K. (2002). Influence of internal structures of hair fibre on hair appearance. I. Light scattering from the porous structure of the medulla of human hair. *J. Cosmet. Sci.*, 53:89–100.
- NEGRI, P. A., CORNELL H. J., RIVETT, D. E. (1993). A Model for the Surface of Keratin. *Textile Res. J.*, 63:109–115.
- OLESKI, J. W. (1991) Elemental Analysis Using an Evaluation and Assessment of Remaining Problems. *Anal. Chem.*, (63) 1: 12 A–16 A.
- ORFANOS, C. und RUSKA, H. (1968). Die Feinstruktur des menschlichen Haares. II. Der Haar-Cortex. *Arch. klin. exp. Derm.*, 231:264–278
- PISITSAK, P., HUTAKAMOL, J., JEENAPAK, S., WANMANEE, P., NUAMMAIPHUM, J., THONGCHAROEN, R. (2016). Natural dyeing of cotton with *Xylocarpus granatum* bark extract: Dyeing, fastness, and ultraviolet protection properties. *Fibers Polym.*, 4: 560–568.
- PANDE, C. M. und YANG, B. (2000) Near-infrared spectroscopy: Applications in hair research. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 51:183–192.
- POPESCU, C. und HÖCKER, H. (2007). Hair-the most sophisticated biological composite material. *Chem. Soc. Rev.*, 36: 1282–1291.
- PRABHU, K. H. und BHUTE, A. S., (2012). Plant based natural dyes and mordants: A Review. *J. Nat. Prod. Plant Resour.*, 6: 649–664.
- PREEDY, V. R. (2012). *Handbook of hair in health and disease*. Wageningen Academic Publishers, Niederlande.
- RAAB, W. (2012). *Haarerkrankungen in der dermatologischen Praxis*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.

RANDEBROCK, R. (1964). Neue Erkenntnisse über den morphologischen Aufbau des menschlichen Haares. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 15:691–706.

RAZALI, N. und WAH, Y. B. (2011). Power Comparison of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Anderson-Darling tests. *J. Stat. Model. Ananlyt.*, 2: 21–33.

REN, J., MENG, S., LEKKA, C. E., KAXIRAS, E. (2008). Complexation of Flavonoids with Iron: Structure and Optical Signatures. *J. Phys. Chem. B.*, 112: 1845–1850.

ROBBINS, C. R. (2012). *Chemical and physical behavior of human hair*. vol 5 New York: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

ROSE, P. M., CANTRILL, V., BENOHOUD, M., TIDDER, A., RYNER, C. M., BLACKBURN, S. (2018). Application of Anthocyanins from Blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) Fruit Waste as Renewable Hair Dyes., *J. Agric. Food Chem.* 66: 6790–6798.

ROTH, L., KORMANN, K., SCHWEPPE, H. (1992) Färbepflanzen Pflanzenfarben: Botanik, Färbemethoden, Analytik türkischer Teppiche und ihre Motive. Ecomed, Landsberg, Lech.

SCHWEPPE, H. (1992) Handbuch der Naturfarbstoffe: Vorkommen, Verwendung, Nachweis. Ecomed, Landsberg, Lech.

SEIGLER, D. S. (1998). *Plant Secondary Metabolism*. Springer Science und Business Media, New York.

SENSOR INSTRUMENTS. (2021) Was ist Farbe? Sensor Instruments Entwicklungs- und Vertriebs GmbH. Thurmansbang, Deutschland.

SHERROW, V. (2001). *For Appearance and Sake: The Historical Encyclopedia of Good Looks, Beauty and Grooming*, Greenwood Publishing, Westport.

SIGNORI, V. und LEWIS, D. M. (1997). FT-IR Analysis of Cysteic Acid and Cysteine-S-Thiosulphate on Untreated and Bleached Human Hair. *Macromol. Symp.*, 119: 235–240.

SPLENDID RESEARCH (2021). Online: 12.04.2021 <https://www.splendid-research.com/de/studie-naturkosmetik.html>.

STATISTA (2021) Online: 12.04.2021

<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/181230/umfrage/haeufigkeit-verwendung-von-permanenten-haarfaerbemitteln-haarcolorationen/>.

STEINERT, P. M., JONES, J. C. R., GOLDMAN, R. D. (1984). Intermediate Filament. *J. Cell Biol.*, 99:22s–27s.

STEINERT, P. M., MAREKOV, L. N., PARRY, D. A. D. (1993). Diversity of Intermediate Filament Structure. *J. Biol. Chem.*, 268:24916–24925.

SWIFT, J. A. (1977). The histology of keratin fibres, in Asquith, R. S. (ed) Chemistry of natural protein fibres. New York: Plenum S. 81–146

SWIFT, J. A. (1991). Fine details on the surface of human hair. *Intern. J. Cosmet. Sci.*, 13:143–159.

SWIFT, J. A. (1999). Human Hair Cuticle: Biologically Conspired to the Owner's Advantage'. *Intern. J. Cosmet. Sci.*, 2: 23–48.

SWIFT, J. A. (1979). Minimum Depth Electron Probe X-Ray Microanalysis as a Means for Determining the Sulphur Content of the Human Hair Surface. *Scanning.*, 2:83–88.

TANAKA, T., MATSUO, Y., SAITO, Y. (2018) Solubility of Tannins and Preparation of Oil-Soluble Derivates. *J. Oleo. Sci.* 67: 1179–1187.

TOBIN, D. J. (2010) Hair color measurement., in *Color Measurement: Principles, Advances and Industrial Applications*, GULRAJANI, M. L. (2010). Woodhead Publishing Limited, Philadelphia.

VANKAR, P. S. Chemistry of Natural Dyes. *Reason. J. Sci. Educ.*, 5: 73–80.

WOJNAROWSK, F. T. (1991) Diseases of the Hair and Scalp, 2. Auflage, Blackwell Science, Oxford.

WOLFRAM, L. J., HALL, K. HUI, I. (1970) The Mechanism of Hair Bleaching. *J. Soc. Cosmet., Chem.* 21:875–900.

ZAHN, H., MESSINGER, H., HÖCKER, H. (1994). Covalently linked fatty acids at the surface of wool: part of the cuticle cell envelope. *Text. Res. J.*, 64:554–555.

ZAHN, H., WORTMANN, F. J., HÖCKER, H. (1997). Chemie und Aufbau der Wolle. *Chemie in unserer Zeit.*, 6: 280–290.

ZVIAK, C. und MILLÉQUANT. (2005). Oxidation Coloring., in *The Science of Hair Care.*, BOUILLON, C. und WILKINSON, J. (2005). 2. Auflage, Taylor & Francis Group, Boca Raton.

ZYWICKI, B. (2003) Untersuchungen zur Analytik und Verhalten natürlicher und vegetabiler Gerbstoffe in Abwässern der Lederherstellung. Fakultät für Prozesswissenschaften, Dissertation an der technischen Universität Berlin.

3. Zielsetzung

Da den permanenten Haarfärbemitteln die größte Bedeutung zugeordnet wird, soll in dieser Arbeit ein permanentes pflanzenbasiertes Färbesystem entwickelt und optimiert werden. Dabei soll auf pflanzliche, weniger oder nicht schädigende Haarfärbemethoden zurückgegriffen werden. Dabei sollen bekannte Nachteile pflanzlicher Färbemethoden abgeschwächt oder vermieden werden.

Im Rahmen dieser Dissertation soll eine alternative Haarfärbemethode mittels vegetabiler Gerbstoffe und Beizmittel untersucht und optimiert werden. Dazu werden sowohl unterschiedliche Gerbstoffe (Tannine) als auch Beizmittel (Metallsalze) überprüft.

Zunächst sind Parameter wie pH-Wert und Applikationsabfolge der Haarfärbemethode zu bestimmen. Anschließend soll anhand spektrophotometrischer Messungen die Farbänderungswerte, Farbintensitäten, Farbrichtungen und Waschstabilitäten ermittelt und statistisch ausgewertet werden. Neben der Untersuchung der Waschstabilität ist das Ziel dieser Arbeit, die Farbintensität durch Optimierung der Konzentrationen des eingesetzten natürlichen Pflanzenextraktes und des Metallsalzes zu erhöhen.

Weiterhin sind Faktoren, welche die Farbintensität beeinflussen, strukturelle Veränderungen der verwendeten Haarfaser. Der erhöhte Gehalt von Cysteinsäure, welche durch oxidative Aufhellung von Haartressen (Blondierung) zustande kommt, ist einer dieser Einflussfaktoren und soll untersucht werden. Eine mögliche Verbesserung der Haarstruktur nach Anwendung dieser Haarfärbemethode soll ebenfalls mittels spektroskopischer Methoden überprüft werden. Zusätzlich ist der Vergleich mit einer handelsüblichen Haarfarbe, die auf dem Markt ist, ein Bestandteil dieser Arbeit.

Da der Einfluss von UV-Strahlung bei natürlichen Färbemitteln ebenfalls eine große Rolle spielt, ist die Änderung der Farbe nach einer UV-Exposition, ein wichtiger Aspekt der in dieser Arbeit untersucht werden soll. Weiterhin soll untersucht werden, ob eine Decoloration der Farbe und eine Entfernung der verwendeten Metalle von der Haarfaser durch Komplexierungsmittel wie beispielsweise das HEDP möglich ist.

Ebenso liegt der Fokus auf den Bindungszuständen und die nach Anwendung dieser Färbemethode entstehenden strukturellen Veränderungen der Haarfaser. Um Aufschluss über die Interaktionen des polyphenolischen Extraktes und des Metallsalzes mit der Haarfaser zu erhalten, wurden spektroskopische Messmethoden, welche XPS Analysen, FT-IR und FT-NIR Messungen umfassen, durchgeführt.

4. Unterschiede der Haarfärbung mittels Mimosaextrakt und verschiedener Metallsalze auf Humanhaaren

4.1 Einleitung

Gerbstoffe sind im Pflanzenreich weitverbreitet und tragen wichtige Funktionen. (Irmeler 2015) Üblicherweise werden Gerbstoffe (Tannine) zum Gerben von rohen Tierhäuten in der Lederindustrie verwendet. (Schweppe 1992)

Es ist bekannt, dass einige Tannine selbst in der Lage sind, Proteine zu färben, aber um sie dauerhaft zu fixieren und intensivere Farben zu erzeugen, werden häufig Beizmittel verwendet, welche in der Regel Metallsalze sind. (Covington 1997) Die Anwendung von pflanzlichen Stoffen in Kombination mit Beizmitteln als Färbemethode für verschiedene Materialien ist ein uraltes Verfahren, das erstmals von dem römischen Staatsmann Gajus Plinius Secundus 23-79 n. Chr. aufgeschrieben wurde. (Schweppe 1992) Eisen-Gerbstoff-Farbstoffe wurden verwendet, um eine Vielzahl von gewebten und nicht gewebten Materialien in Schwarz-, Grau- oder Brauntönen zu färben, einschließlich proteinhaltiger Materialien wie Seide, Wolle, Haut und Leder sowie Zellulosematerialien. (Wilson 2012) In Anlehnung an Gerbmethoden und pflanzlichen Haarfärbemethoden sollen optimierte auf die Haarfaser angepasste neuartige metallische Haarfarben erzeugt werden.

Neuere Untersuchungen an menschlichen Haarfasern zeigen, dass eine hochresistente Struktur, die sogenannte Cuticle Anchored Resistant Base (CARB), zwischen der Cuticula und dem Cortex als Penetrationsbarriere dient. (Takahashi 2018) Um die Fixierung und Penetration von Pflanzenfarbstoffen zu erleichtern, sind verschiedene Vorbehandlungen der Haartressen notwendig. Oxidative Behandlungen, wie Blondierungen, führen zum Abbau der stabilen Disulfidbindungen in der Haarfaser und zur Zersetzung der Cuticulazellen. (Wolfram et al. 1970) Eine Blondierung als Vorbehandlung erhöht die Farbstoffaufnahme und verbessert die Zugänglichkeit der Haarfaser für nachfolgende Behandlungen. (Guthrie et al. 1995)

Viele Untersuchungen, welche mit pflanzlichen Farbstoffen eine Haarfärbung erzielen, wurden auf blondierten Haartressen durchgeführt. (Choi et al. 2013, Wang, und Chen 2011, Rose et al. 2018) Untersuchungen zu dem Einfluss einer Blondierung auf die Färbung und die im Haarkeratin entstehenden Interaktionen mit dem pflanzlichen Färbemittel und Metall sind jedoch kaum vorhanden. Um Erkenntnisse über die Interaktionen der keratinischen Haarfaser mit dem verwendeten Tannin und dem Metallsalz zu erhalten, dienen etablierte spektroskopische sowie spektrophotometrische Messverfahren.

4.2. Verwendete Materialien und Methoden

Im Rahmen dieser Promotion wurde der Lederfärbeprozess in eine alternative Haarfärbemethode transformiert. In Anlehnung an eine vorherige Masterthesis zu Gerbstoffen, die unter der Betreuung von Prof. Dr. Vill durchgeführt wurde, entstand die Haarfärbemethode in der vorliegenden Arbeit. (Desch 2018)

4.2.1 Haarmaterial

4.2.1.2 Kommerziell erhältliche 80% unpigmentierte Haartressen

Das in diesen Untersuchungen verwendete Haarmaterial wurde von dem Hersteller Kerling Haarfabrik GmbH in Backnang (Deutschland) bezogen. Die Haartressen sind kaukasische dunkelbraune (3-0) Naturhaare, welche 80 % unpigmentierte Haarfasern enthalten, mit der Batchnummer 1480. Die kommerziell erhältlichen Haare sind mit einer Gesamtlänge von 10 cm und einer Breite von 1 cm als dichte Klebetressen erstellt worden. Das Gewicht einer einzelnen Haartresse ohne Klebeverbund beträgt $0,45 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$.

4.2.2. Chemikalien

Die hauptsächlich verwendeten Metallsalze und polyphenolischen Extrakte sind im Anhang unter A 4.2.2 aufgeführt.

- Entionisiertes Wasser H_2O
- Natrium-laurylether-sulfat $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NaO}_6$
- Chlorwasserstoffsäure HCl
- Zitronensäure Monohydrat $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Trinatriumcitrat Dihydrat $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

- Eisen(II)-laktat Hydrat $C_6H_{10}FeO_6 \cdot xH_2O$
- Eisen(III)-sulfat Hydrat $Fe_2O_12S_3 \cdot xH_2O$
- Ditan(IV)-oxiddiooxalat Dihydrat $K_2C_4O_9Ti \cdot 2 H_2O$
- Matcha Pulver Botanischer Name: *Camellia sinensis* Lieferant: The Tea Company GmbH & Co. KG (Neu Wulmstorf, Deutschland)
- Mimosa Pulver Botanischer Name: *Acacia negra* Lieferant: Baeck GmbH & CO. KG Abteilung: Otto Dille (Norderstedt, Deutschland)

4.2.3 Messmethoden zur Untersuchung der Farbstärke bei Anwendung unterschiedlicher Metallsalze und Überprüfung der Waschstabilität der mittels Mimosa und Metallsalz behandelten Haartressen

4.2.3.1 Ultraschallbad der Haartressen nach Behandlung mittels Tannin und anschließender Metallsalz Behandlung

Zur Messung der Waschstabilität wurden die Haartressen in eine wässrige Lösung von 2% (w/v) handelsüblichem Haarshampoo (Schauma 7 Kräuter, Schwarzkopf) gelegt. Um 6 Handwaschzyklen zu simulieren, wurden die Haartressen 11 min bei 40 °C mit einem Ultraschallgerät von Bandelin Sonorex Super des Typs RK 102 H behandelt. Nach jedem Ultraschallbad wurden die Haartressen unter ionenausgetauschtem Wasser ($\dot{V} = 40 \pm 20\text{ml/s}$; $T = 23,5 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) für 1 min gespült. Abschließend werden die Haartressen mit einem handelsüblichen Trockner von Philips ThermoProtect 2100W des Typs HP8230 getrocknet und gekämmt. Die Trocknung erfolgte unter standardisierten Konditionen bei konstanter Temperatur (T) und definierter Distanz (d) ($T = 80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$; $d = 10 \text{ cm}$).

4.2.3.2 Spektrophotometrische Messung der Farbstärke und der Farbveränderung

Die Farbmessung der Haartressen wurde spektrophotometrisch mit dem Spectraflash SF600X des Herstellers Datacolor durchgeführt. In Tab. 1 wurden die in dieser Arbeit verwendeten Parameter des Farbmessgerätes aufgelistet. Die Messungen erfolgten nach der jeweiligen Blondierungsbehandlung und der Tannin und Metallsalz-Färbung. Für die Spektralphotometermessungen wurde eine D65-Beleuchtungsart und eine diffuse optische Konfiguration mit 8° verwendet. Die spektralen Reflexionsgraddaten für jede Probe von 380 nm bis 700 nm wurden mit der DCI Color-Software in farbmessische Daten umgewandelt. Die Reflexionsmessungen wurden für jede Haarprobe mit einem Durchschnittswert aus 10 Messungen aufgezeichnet.

Tab. 1 Auflistung der Parameter (modifiziert in Anlehnung an DATACOLOR SPECTRAFLASH 2002).

Parameter	Einstellung
Instrumenttyp	Zweistrahlspektrophotometer
Messgeometrie	diffuse Beleuchtung und 8° Betrachtung
Beleuchtungsquelle	Gepulstes Xenonlicht gefiltert zur Approximation von D65
Sphärendurchmesser	152 mm / 6.0 in
Glanzfall	Automatisch, mit und ohne Glanzausschluss
Spektralsensor	Patentierter SP2000-Monochromator mit 2 Diodenzellen zu je 256 Fotodioden und hochauflösendem holografischen Gitter
Wellenlängenbereich	360 nm bis 700 nm
Aufnahmeintervalle	10 nm
Effektive Bandbreite	10 nm
Photometrische Reichweite	0-200%
Wiederholgenauigkeit von 20 Messungen auf Weiskachel	0.01 (max)
Instrumentenübereinstimmung	0.15 (max)
Reflexion	0.08 (avg)
Linse	Auto-Zoom, 4 Positionen

Die ΔE -Werte nach jeweils 6 manuell durchgeführten Haarwäschen (HW) sind mit der dazugehörigen Einstufung der Farbechtheitsklasse nach ISO-BS EN 20105-A02 von 1995 ersichtlich. Die genauen Einstufungen sind in Tab. 2 aufgelistet.

Tab. 2 Einstufung der Farbechtheitsklassen nach Europäischer Norm (modifiziert in Anlehnung an ISO-BS EN 20105-A02 1995).

Farbechtheitsklasse	CIELAB Differenz	Toleranz
5	0	0,2
(4-5)	0,8	$\pm 0,2$
4	1,7	$\pm 0,3$
(3-4)	2,5	$\pm 0,35$
3	3,4	$\pm 0,4$
(2-3)	4,8	$\pm 0,5$
2	6,8	$\pm 0,6$
(1-2)	9,6	$\pm 0,7$
1	13,6	$\pm 1,0$

4.2.4 Messmethoden zur Untersuchung der Bindungszustände und Veränderungen der Haarfaser nach Behandlung mittels alternativer Haarfärbemethode und

Um Aufschluss zum Bindungszustand und Veränderungen der Haarfaser zu erhalten, wurden etablierte spektroskopische Messmethoden verwendet. Die XPS-Analysen, wurden mit Hilfe der HSA-Corporate Scientific Services in Düsseldorf bei der Henkel AG & Co. KGaA, in der Abteilung Oberflächenanalytik und Elektronenmikroskopie, welche von Herrn Burkhard Eschen geleitet wird, durchgeführt. Weiterhin wurden die FT-NIR und FT-IR Messungen mit Hilfe der HSA-Corporate Scientific Services in Düsseldorf bei der Henkel AG & Co. KGaA, in der Abteilung Spektroskopie, welche von Herrn Oliver Seiler geleitet wird, durchgeführt.

4.2.4.1 FT-IR Analysen der Haartressen vor- und nach Behandlung mittels Tannin und anschließender Metallsalz Behandlung

Die Haarmuster wurden mittels UATR-Technik IR-spektroskopisch gemessen. Die Aufnahmen der Spektren erfolgten mit einem ALPHATM FT-IR-Spektrometer der Bruker Optik GmbH (Ettlingen, BRD). Der FT-IR-Bereich umfasst den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} . Die Messungen der Proben wurden mit einer Diamant-ATR-Einheit bei einer Auflösung von 8 cm^{-1} und einer Scanzahl von 32 durchgeführt.

4.2.4.2 FT-NIR Analysen der Haartressen vor- und nach Behandlung mittels Tannin und anschließender Metallsalz Behandlung

Zusätzlich wurde jede Haartresse NIR-spektroskopisch mit dem Integrationskugelmodul an 6 verschiedenen Probenpositionen in diffuser Reflexion gemessen. Die Aufnahmen der Spektren wurden mit einem MPATM FT-NIR-Spektrometer der Bruker Optik GmbH durchgeführt. Der Nah-Infrarot (NIR)-Bereich umfasst den Wellenzahlbereich von 12500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} und ist für Oberton- und Kombinationsschwingungen von beispielsweise CH-, OH- und NH-Gruppen charakteristisch. Die Messungen der Proben erfolgten in Transmission bei einer Auflösung von 16 cm^{-1} und einer Scanzahl von 64.

Die Methodenerstellung folgt nach der Aufnahme der Spektren der Haartressen. Zunächst wird ein Datensatz in einen Kalibrationssatz und einen Validationssatz unterteilt. Basis der Kalibrierarbeit ist ein Satz von Referenzmustern mit definierten Konzentrationen. Anhand einer PLS-Regression (partiellen kleinsten Quadrate) von spektroskopischen Daten und entsprechenden Konzentrationswerten der einzelnen Komponenten wird ein Kalibrationsmodell erstellt. Das PLS-Modell wird durch Veränderung des Frequenzbereiches, mathematische Datenvorbehandlung, die Auswahl der geeigneten Faktorenzahl und der automatischen Ausreißererkenung verbessert. Dabei entspricht die Faktorenzahl der Anzahl an PLS-Faktoren. Die Konzentrations- und Spektraldatenmatrix wird durch den PLS-Algorithmus in Scores- und Loadingvektoren zerlegt. Jedes dieser einzelnen Paare aus Scores- und

Loadingsvektor wird als Faktor bezeichnet. Die Güte der entwickelten Methode wird durch die Angabe der statischen Leistungsparameter Bestimmungskoeffizient R^2 und Standardfehler der Cross Validation RMSECV beschrieben. Das jeweils erstellte Modell muss validiert werden, wobei eine bestimmte Anzahl von „unabhängigen Validierproben“ mit bekannter Analytkonzentration mit Hilfe des chemometrischen Modells vorhergesagt werden. Referenzwerte werden erzielt, indem Proben im Labor über ein anderes analytisches Verfahren quantitativ bestimmt werden. (Reifenrath 2020)

4.2.4.3 XPS-Analysen der Haartressen vor- und nach Behandlung mittels Tannin und anschließender Metallsalz Behandlung

Die Haartressen und das Eisen(II)-laktat Pulver wurden mittels Röntgenphotoelektronenspektrometer (XPS) mit einer Informationstiefe von etwa 5–10 nm vermessen. Für die XPS-Messungen wurden Teilsträhnen der Haartressen an beiden Enden mit siliciumfreien Klebeband auf dem Probenträger fixiert. Das Eisen(II)-laktat Pulver behandelte Haar wurde auf die klebende Rückseite des siliciumfreien Klebebandes aufgetragen und dieses mit einem doppelseitigen Klebeband auf dem Probenträger fixiert wie in Abb. 18 dargestellt. (Fellmer 2019)

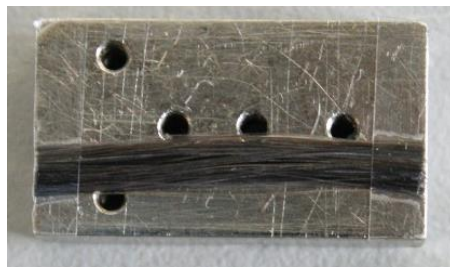


Abb. 18 Ablichtung einer präparierten Haartresse (modifiziert in Anlehnung an Fellmer 2019).

Von den untersuchten Proben wurde an drei unterschiedlichen Messstellen jeweils ein Übersichtsspektrum zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung und Detailspektren von den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium und Eisen zur Ermittlung der Bindungszustände aufgenommen. Für die Quantifizierung wurde der Untergrund „Smart“ gewählt. Die auftretende chemische Verschiebung (chemical shift) der Einzelspektren wurde anhand des C_{1s} -Peak (Literaturwert: C-C/C-H: 284,6 eV) korrigiert. (Fellmer 2019) Die Einstellungen der Röntgenquelle, Messfläche, Linsenmodus sowie des Wellenlängenbereichs sind in Tab. 3 aufgeführt.

Die zugehörigen Parameter mit der jeweiligen Einstellung für ein Übersichtsspektrum sind in Tab. 4 und für ein Detailspektrum in Tab.5 aufgelistet.

Tab. 3 Auflistung der vorhandenen Parameter (modifiziert in Anlehnung an Fellmer 2019).

Parameter	Einstellung
Instrumenttyp	Escalab 250xi (Hersteller: Thermo Fisher Scientific)
Röntgenquelle	Al-Monoanode mit Charge Komposition
Messfläche	400 μm
Linienmodus	Standard elektrostatisch
Wellenlängenbereich	5 nm–10 nm

Tab. 4 Auflistung der verwendeten Parameter für ein Übersichtsspektrum (modifiziert in Anlehnung an Fellmer 2019).

Parameter	Einstellung
Messbereich:	-10 eV bis 1350eV BE
Pass Energy:	200 eV
Dwell Time:	100 ms
Number of Scans:	20
Energy step size	1 eV
(Auflösung):	

Tab. 5 Auflistung der verwendeten Parameter für ein Detailspektrum (modifiziert in Anlehnung an Fellmer 2019).

Parameter	Einstellung
Berücksichtigte Peaks der Elemente:	C_{1s} , N_{1s} , O_{1s} , Si_{2p} , S_{2p} , Fe_{2p}
Pass Energy:	30 eV
Dwell Time:	100 ms
Energy step size	0.05 eV
(Auflösung):	

4.3 Behandlungsablauf der Färbung der Haartressen mittels Tannin und Metallsalz

4.3.1 Vorbehandlungen der Haartressen

4.3.1.1 Vorreinigen der Haartressen

Um zu gewährleisten, dass alle Haartressen egalisiert sind und die Farbergebnisse nicht durch vorherige Verunreinigungen oder Kontaminationsstoffe beeinflusst werden, wurden alle Haartressen mittels Tensidlösung vorgereinigt.

Die Haartressen werden unter fließendem, entionisiertem Wasser mit einem Volumenstrom von $\dot{V} = 40 \pm 20 \text{ ml/s}$ ($T = 33 \pm 2 \text{ °C}$) für 1 min gewaschen, um zunächst grobe Kontaminationsstoffe zu beseitigen. Anschließend werden die feuchten Haartressen in eine mit einem Aktivgehalt von 12,5 % (w/v) Natrium-laurylethersulfat (SLES)-Lösung unter Rühren in einem Becherglas für 30 min behandelt (10 ml/g). Der pH-Werte wurde mittels HCl auf pH 4,5 eingestellt. Die Haartressen werden nach dem Reinigungsbad unter fließendem, entionisiertem Wasser unter den oben genannten standardisierten Konditionen für 1 min ausgespült. Nach der Reinigung der Haartresse bis zu der Haarspitze durch 20-faches Kämmen werden die Haartressen mit einem kommerziell erhältlichen Föhn unter definierter Distanz (d) und Temperatur (T) ($T = 80 \pm 5 \text{ °C}$; $d = 10 \text{ cm}$) getrocknet.

4.3.1.2 Blondierung der Haartressen als Vorbehandlung

Vor der Färbung des Haares mittels vegetabiler Tannine und Metallsalze wurden die Haartressen der Nuance 3-0 (dunkelbraun) mit 80% Grauanteil bis zu 3-fach oxidativ aufgehellt (blondiert). Dieser Schritt dient zur Vereinfachung der Zugänglichkeit der Haarfasern für die Tannin-Metallsalz-Färbung.

Die Blondierungen wurden mit kommerziell erhältlichen Aufhellungsprodukten der Marke Schwarzkopf (Igora Royal Vario Bond Powder and Igora Royal Developer 6%)

durchgeführt. Hierbei wurde ein 1:2 Mischungsverhältnis von dem Blondierungspulver zu dem 6-%igen Entwickler ausgewählt, um einer handelsüblichen Behandlung nahezukommen. Angerührt wurde die Blondierungscreme in einer nicht metallischen Schale und unmittelbar auf die zu behandelnden Haartressen appliziert. Verwendet wurden für eine Haartresse jeweils 9 g Blondierungscreme (14 g/1 g Haar), um ein homogenes Aufhellungsergebnis und eine vollständige Benetzung zu gewährleisten. Die Blondierungscreme wird beginnend unter dem Klebeverbund der Haartresse mittels Färbepinsel gleichmäßig bis zur Haarspitze aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min werden die Haartressen unter entionisiertem Wasser und standardisierten Konditionen für 1 min ausgespült ($\dot{V} = 40 \pm 20 \text{ ml/s}$; $T = 23,5 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). Anschließend werden die Haartressen unter 20-fachem Kämmen entwirrt und mittels eines kommerziell erhältlichen Föhnes (Philips ThermoProtect 2100W; Typ HP8230, China) getrocknet. Die Trocknung erfolgt unter standardisierten Konditionen bei konstanter Temperatur und definierter Distanz (d) ($T = 80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$; $d = 10 \text{ cm}$).

4.4 Behandlungsablauf der Färbung mittels Tannin und Metallsalz

4.4.1 Behandlung der Haartressen mit Tannin und anschließende Fixierung mittels verschiedener Metallsalze

4.4.1.1 Behandlung der Haartressen mittels Mimosa-Extrakt

Zunächst wurde eine 1% (w/v) wässrige Lösung des jeweiligen Gerbstoffextraktes erstellt. In den folgenden Untersuchungen wurde modifizierter, sprühgetrockneter Mimosa Extrakt verwendet. Dieser Mimosa Extrakt wurde von dem Gerbstofflieferanten Otto Dille Baeck GmbH & Co. KG (Norderstedt, Deutschland) bezogen. Dieser Extrakt ist chemisch unbehandelt, gänzlich in Wasser löslich und wird hauptsächlich aus der Rinde der Akazie gewonnen. Vor allem die *Acacia negra* oder *Acacia molissima*, welche ursprünglich in Australien, Brasilien und Süd- und Ostafrika zu finden sind, werden für die Gewinnung genutzt. Der hier verwendete Mimosa Extrakt enthält etwa 72,5% Gerbstoffe (Tannine) und zählt zu den

Pyrocatechinen. (Baeck 2008) Mimosa besteht aus kondensierten Gerbstoffen und enthält somit ein flavonoides Ringsystem mit C-C-Bindungen. (Covington 1997) Aus Abb. 19 wird die chemische Struktur des Mimosa-Tannins ersichtlich. (Martinez 2001)

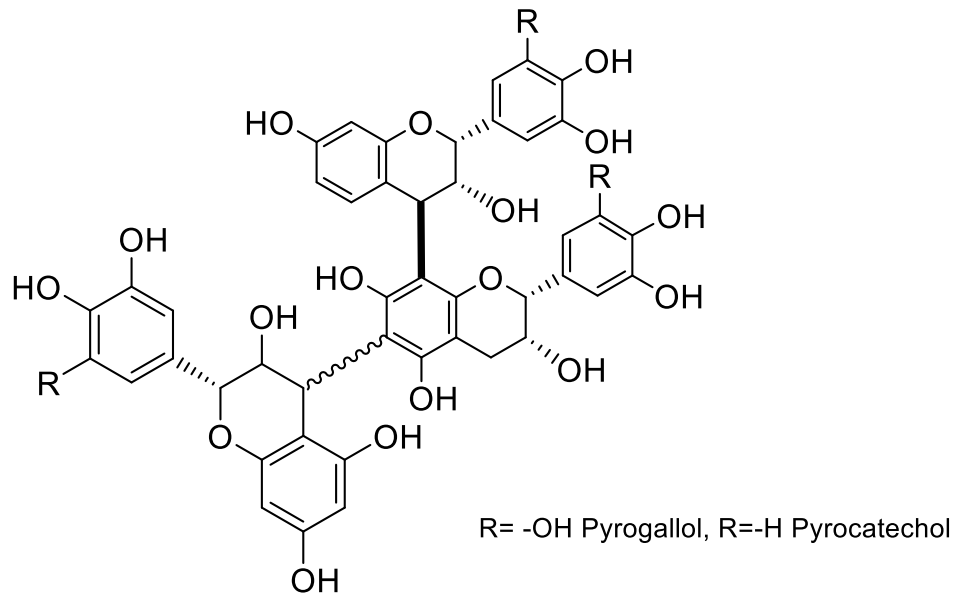


Abb. 19 Struktur des Mimosa Tannins (modifiziert in Anlehnung an Martinez 2001).

Weiterhin wurde ein Matcha-Tee Extrakt verwendet. Der in dieser Arbeit verwendete Matcha-Tee wurde von The Tea Company GmbH & Co. KG (Neu Wulmstorf, Deutschland) bezogen. Ein 100%iger Ursprung in Japan wird garantiert und die Artikel-Nummer lautet 174077. Tencha (*camellia sinensis*) ist das Ursprungsprodukt, aus dem das Matcha-Pulver durch Steinmahlung hergestellt wird. (The Tea Company 2019) Der polyphenolische Anteil des Matcha Extraktes beträgt etwa 30 Gew.-% (Catechine 17,1% und Tannine 12%), ein wesentlicher Bestandteil ist neben dem (-)-Epigallocatechin (EGC), ebenfalls das (-)-Epigallocatechingallat (EGCG), welche in Abb. 20 dargestellt sind. (Aiya 2019)

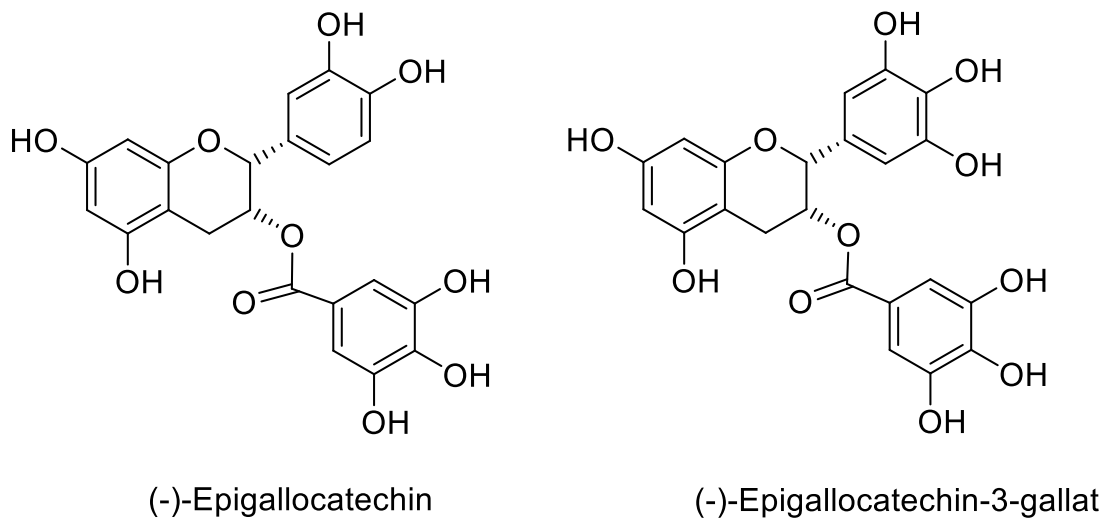


Abb. 20 Chemische Struktur des Epigallocatechins und des Epigallocatechin-3-gallats (modifiziert in Anlehnung an Singh et al. 2011).

Jeweils 1 g pflanzliches Mimosa Extrakt oder Matcha Extrakt wurde in 100 ml entmineralisiertem Wasser für 2 min unter Verwendung eines Magnetrührers gelöst. Der pH-Wert jeder Lösung wurde vor der Zugabe des pflanzlichen Tanninextraktes durch tropfenweise Zugabe einer entsprechenden Menge 0,1 M HCl-Lösung auf pH 4 eingestellt. (Desch 2018) Anschließend wurden die Haartressen 30 min lang mit 100 ml pflanzlicher Tanninlösung behandelt und dann 1 min lang unter entmineralisiertem Wasser ($\dot{V} = 40 \pm 20$ ml/s; $T = 23,5 \pm 1$ °C) gespült. Abschließend wurden die Haartressen mit einem handelsüblichen Trockner (Philips ThermoProtect 2100W; Typ HP8230, China) in fester Position unter Standardbedingungen ($T = 80 \pm 1$ °C; $S = 10$ cm) getrocknet und gekämmt.

4.4.1.2 Behandlung des Haartressen mittels Metallsalz-Lösung

Nach dem Gerbprozess werden die Haartressen mit 1%igen Beizlösungen von Eisen(II)-laktat mit einem pH-Wert von $5,45 \pm 0,5$, Eisen(III)-sulfat mit einem pH-Wert von $2,15 \pm 0,5$ und Titan(IV)-oxalat mit einem pH-Wert von $3,25 \pm 0,5$ behandelt. Exemplarische Versuche zeigten, dass die Farbergebnisse intensiver sind, wenn die Haartressen erst mit Gerbstoff und anschließend mit Beizmittel behandelt wurden wie in Abb. 21 dargestellt. Die Untersuchungen von Jiang et al. zeigten ebenfalls, dass eine Nachbehandlung mit einem Beizmittel effektiver ist als eine Vorbehandlung mit einem Beizmittel. (Jiang et al. 2019) Somit wurden sämtliche Versuche in dieser Arbeit nach

der in Abb. 22 beschriebenen Applikationsabfolge durchgeführt. Die Haartressen wurden jeweils 30 min in der jeweiligen Beizmittel-Lösung behandelt (100 ml/g Haar) und anschließend unter fließendem entionisiertem Wasser für 1 Min unter 20-fachem Kämmen ausgespült. Anschließend wurden die Haartressen mit einem kommerziell erhältlichen Föhn unter definierter Distanz und Temperatur ($T = 80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$; $d = 10 \text{ cm}$) unter 20-fachem Kämmen getrocknet.



Abb. 21 Haartresse von links nach rechts, unbehandelt, erst mit Eisen(II)-laktat dann mit Mimosa behandelt, erst mit Mimosa dann mit Eisen(II)-laktat behandelt.

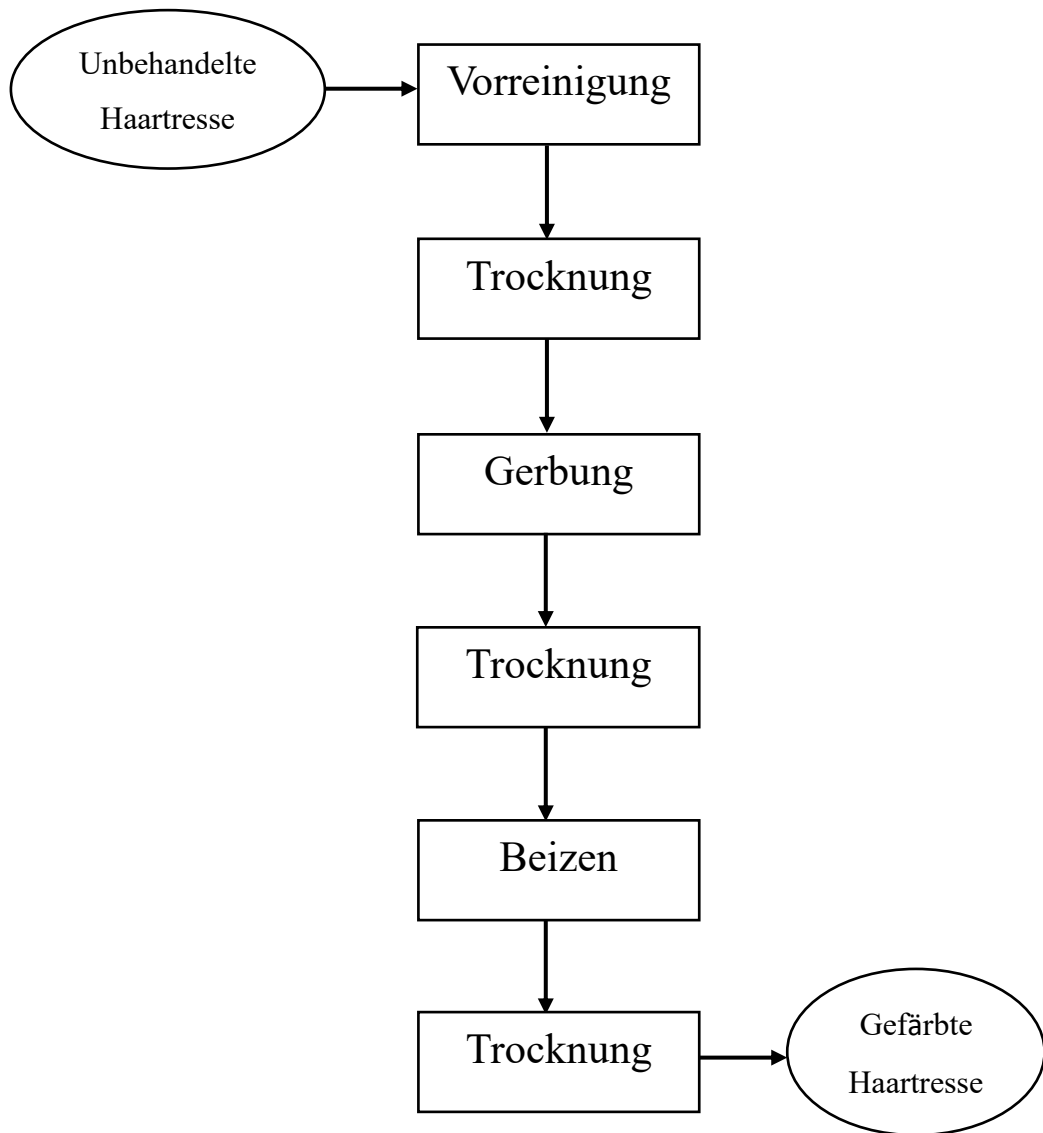


Abb. 22 Verfahrensbild zur Färbung einer Haartresse mittels polyphenolischem Extrakt und Metallsalz.

4.5 Ergebnisse und Diskussion der mittels Mimosa und Metallsalz gefärbten Haartressen

4.5.1 Untersuchungen zur Farbstärke, Farbveränderungen und Waschstabilität der Mimosa-Metallsalz gefärbten Haartressen

4.5.1.2 Ergebnisse und Diskussion der Farbstärke

In diesem Kapitel wurden die Farbstärkewerte (K/S-Werte), welche durch Verwendung unterschiedlicher Metallsalze erzielt werden können, verglichen. Die K/S-Werte der jeweiligen Haartressen stellen die Farbstoffmenge dar, die nach dem Färben auf 0- bis 3-fach vorblondierten Haartressen auf den Fasern fixiert wird, wie in Abb. 23-25 dargestellt. Hierbei repräsentiert die Ordinate die K/S-Werte und die Abszisse, den Wellenlängenbereich, in dem gemessen wurde. Alle Haartressen wurden 0-3-fach vorblondiert und anschließend mit Mimosa-Lösung behandelt. Im letzten Schritt erfolgte die Behandlung in der jeweiligen Metallsalz-Lösung.

Die mit Mimosa-Lösung und Eisen(II)-laktat gefärbten, ungebleichten Haartressen weisen vergleichbare Farbstärkewerte auf wie die gänzlich unbehandelte Haartresse, die als Referenz dient, wie in Abb. 23 dargestellt. Darüber hinaus werden die höchsten Farbstärkewerte mit einem Wert von etwa 18 an den 3-fach vorblondierten Haaren gemessen, die anschließend mit Mimosa-Lösung und Eisen(II)-laktat behandelt wurden, wie ebenfalls in Abb. 23 dargestellt. Vergleichbare Farbstärkewerte, etwa 17,9, konnten bei den Versuchen mit einem Extrakt aus der grünen Walnussschale und Eisen(II)-sulfat von Beiki et al. erzielt werden. In den Haarfärbungen, die von Im und Jeon mit Eisen(II)-sulfat und polyphenolischen Extrakten durchgeführt wurden, konnten ebenfalls intensive Färbungen generiert werden. (Im und Jeon 2016)

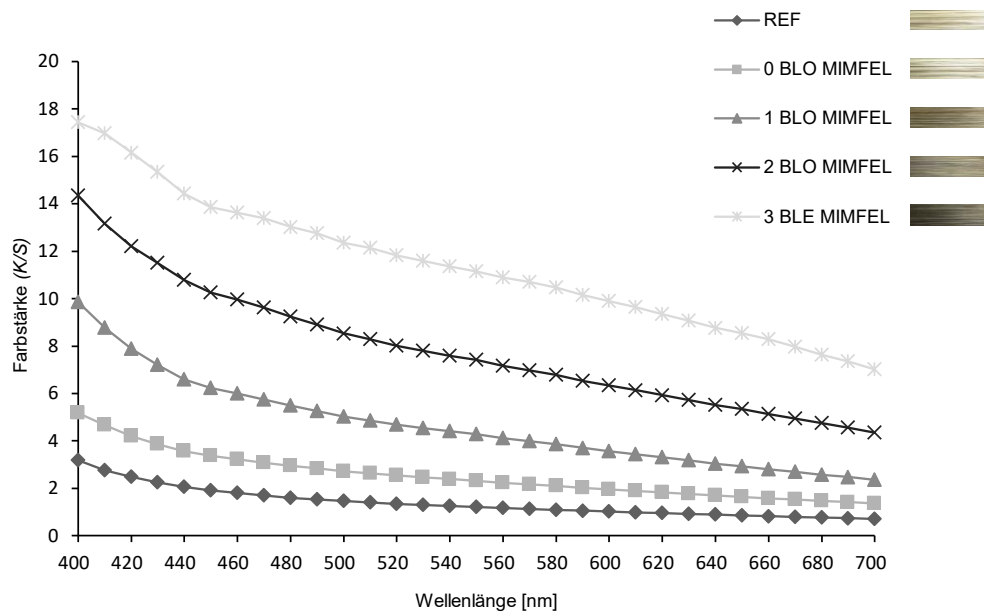


Abb. 23 Farbstärke (K/S) von bis zu dreifach vorgebleichten und mit jeweils 1 Gew-% Mimosa und 1 Gew-% Eisen(II)-laktat gefärbten Haartressen mit den dazugehörigen Bildern der Haartressen von oben nach unten dargestellt: REF: unbehandelte Haartresse, 0 BLO MIMFEL: ungebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-laktat gefärbt, 1 BLO MIMFEL: einmal vorgebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-laktat gefärbt, 2 BLO MIMFEL zweimal vorgebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-laktat gefärbt und 3 BLO MIMFEL: dreimal vorgebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-laktat gefärbt mit $n=10$ und durchschnittlicher SD = 6%. SD: Standardabweichung.

Vergleichbare Ergebnisse sind an 0-3-fach vorblondierten und mit Mimosa-Lösung und Eisen(III)-sulfat-Lösung gefärbten Haartressen zu beobachten, wie in Abb. 24 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Farbstärke im Vergleich zu den mit Eisen(II)-laktat behandelten Haartressen deutlich geringer ist. Somit wird ersichtlich, dass Eisen in der niedrigeren Oxidationsstufe intensivere Farben erzeugen kann.

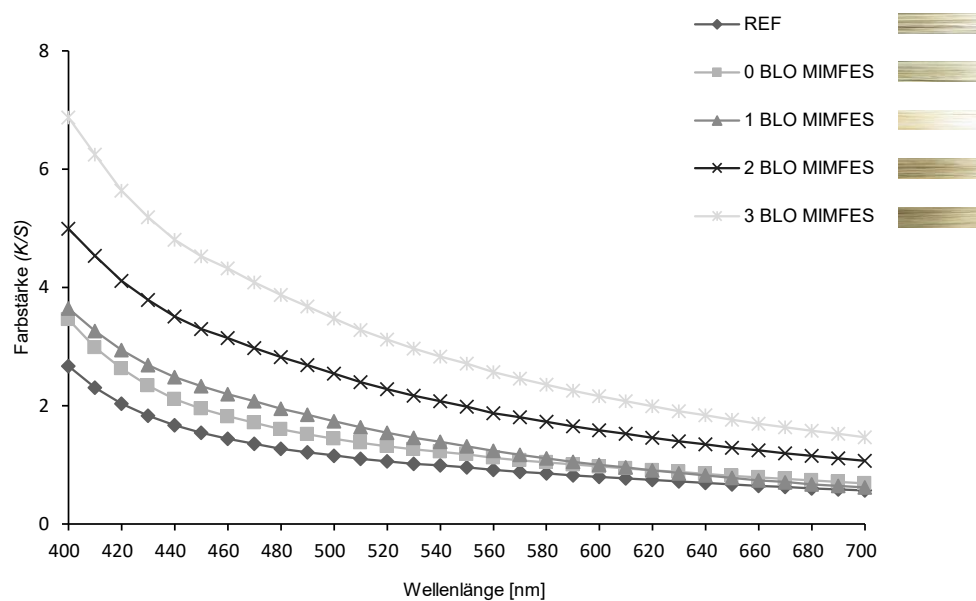


Abb. 24 Farbstärke (K/S) von bis zu dreifach vorgebleichten und mit jeweils 1 Gew-% Mimosa und 1 Gew-% Eisen(III)-sulfat gefärbten Haartressen mit den dazugehörigen Bildern der Haartressen von oben nach unten dargestellt: REF: unbehandelte Haartresse, 0 BLO MIMFES: ungebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-sulfat gefärbt, 1 BLO MIMFES: einmal vorgebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-sulfat gefärbt, 2 BLO MIMFES zweimal vorgebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-sulfat gefärbt und 3 BLO MIMFES: dreimal vorgebleicht und mit Mimosa und Eisen(II)-sulfat gefärbt mit $n=10$ und durchschnittlicher $SD = 9\%$. SD : Standardabweichung.

Haartressen, die nach 0- bis 3-facher Blondierung mit der Mimosa-Lösung behandelt wurden und anschließend mit Titan(IV)-oxalat gefärbt wurden, sind in Abb. 25 dargestellt. Titan(IV) erzeugt gelborange Farbergebnisse auf den Haartressen, diese Farbrichtungen wurden in den Untersuchungen zur Reaktion von Titan(VI) mit organischen Verbindungen, wie beispielsweise Pyrogallol oder Gallussäure, von Sommer ebenfalls festgestellt. (Sommer 1959) Im Bereich zwischen 400 nm bis 560 nm sind vergleichbare Farbstärkewerte wie bei den Haartressen, welche nach der Mimosa Behandlung mit Eisen(II)-laktat oder Eisen(III)-sulfat behandelt wurden, sichtbar. Allerdings ist eine andere Farbrichtung ins orange-gelbliche zu beobachten.

Wie bei den Haartressen, welche mit Eisen(II)-laktat oder Eisen(II)-sulfat behandelt wurden ist die intensivste orange Färbung auf der 3-fach blondierten Haartresse mit einem Farbstärkenwert von etwa 7 zu erkennen.

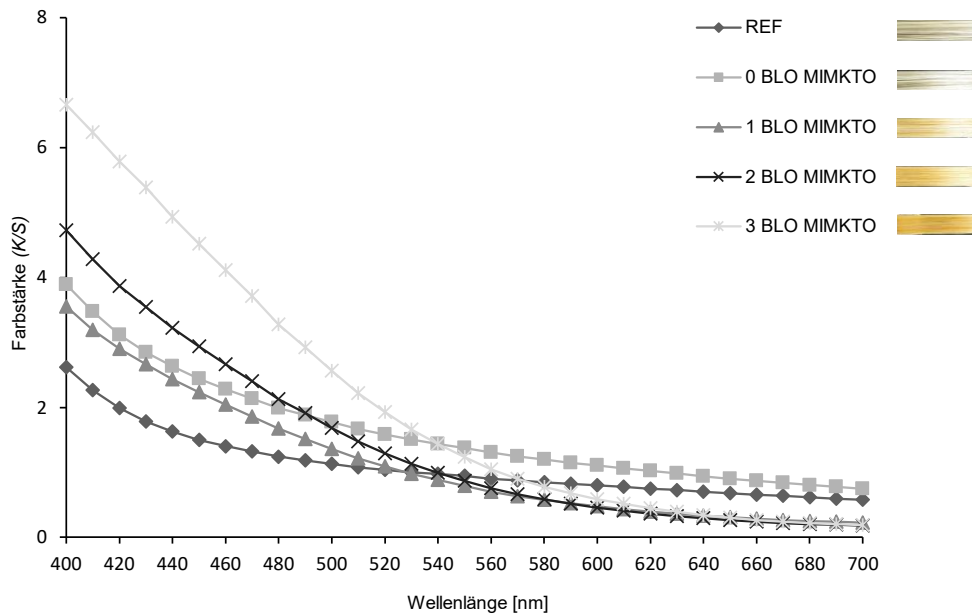


Abb. 25 Farbstärke (K/S) von bis zu dreifach vorgebleichten und mit jeweils 1 Gew-% Mimosa und 1 Gew-% Titan(IV)-oxalat gefärbten Haartressen mit den dazugehörigen Bildern der Haartressen von oben nach unten dargestellt: REF: unbehandelte Haartresse, 0 BLO MIMKTO: ungebleicht und mit Mimosa und Titan(IV)-oxalat gefärbt, 1 BLO MIMKTO: einmal vorgebleicht und mit Mimosa und Titan(IV)-oxalat gefärbt, 2 BLO MIMKTO zweimal vorgebleicht und mit Mimosa und Titan(IV)-oxalat gefärbt und 3 BLO MIMKTO: dreimal vorgebleicht und mit Mimosa und Titan(IV)-oxalat gefärbt mit n=10 und durchschnittlicher SD = 7%. SD: Standardabweichung.

Es ist zu vermuten, dass die Fixierung der Mimosa-Eisen-Komplexe auf den Haarfasern mit der Anzahl der Vorblondierungen zunimmt. Aufgrund der erhöhten Porosität der Cuticula, welche durch multiple Vorblondierungen der Haarfasern entsteht, können chemische Substanzen besser durch die Cuticula bis hin zu dem Cortex des Haares diffundieren. (Marsh et al. 2015) Somit konnten die Tannine und das Beizmittel einfacher in und auf der Haarfaser fixiert werden. Die Untersuchungen von Rose et al., in denen ein Extrakt aus schwarzer Johannisbeere als Haarfärbemittel ohne Beizmittel auf blondiertem Haar material angewendet wurde, zeigten, dass die K/S-Werte mit höherer Konzentration des Farbstoffes ansteigen. (Rose et al. 2018) Somit kann angenommen werden, dass sich eine höhere Menge an Tannin und Eisen(II)-laktat auf 3-fach vorblondierten Haartressen befindet.

Insgesamt sind die Farbstärkewerte der Haartressen, welche nach der Blondierung mit Mimosa und anschließend mit Eisen(II)-laktat-Lösung gefärbt wurden, im Vergleich zu den Haartressen, die anschließend mit Titan(IV)-oxalat oder Eisen(III)-sulfat behandelt wurden, deutlich höher, was bedeutet, dass der Anteil des Pflanzenfarbstoffsystems in und auf der Haarfaser höher ist. Aus den Untersuchungen geht zudem hervor, dass die erzielten Farbergebnisse stark abhängig von dem eingesetzten Metallsalz sind, dies wurde bei den Untersuchungen verschiedener Metallsalze als Beizmittel auf Wollfasern von Pisitsak et al. ebenfalls festgestellt. (Pisitsak et al. 2016)

Im nächsten Schritt ist wichtig zu überprüfen, ob die Waschstabilität durch die Wahl des Metallsalzes beeinflusst wird und welchen Einfluss multiple Blondierungen auf die Waschstabilität haben.

4.5.1.3 Ergebnisse und Diskussion der Waschstabilität

Im Folgenden wurde die Waschstabilität von 0 bis 3-fach blondierten Haartressen, welche mit Mimosa-Lösung und anschließend mit den in Kapitel 4.5.1.2 verwendeten Metallsalzen behandelt wurden, überprüft. Die Farbänderungswerte (ΔE)-Werte im Vergleich zu den ΔE -Werten bei Haartressen, welche nicht gewaschen wurden, sind in den Tab. 6–8 aufgelistet. Die ΔE -Werte nach jeweils 6 manuell durchgeführten Haarwäschen (HW) sind mit der dazugehörigen Einstufung der Farbechtheitsklasse nach ISO-BS EN 20105-A02 von 1995 aufgelistet.

In Tab. 6 ist zu erkennen, dass Haartressen, welche vor der Mimosa und Eisen(II)-laktat Färbung (lilaschwarz) 3-fach blondiert wurden nach jedem Waschzyklus von 6-30 HW, im Vergleich zu den Haartressen die nicht blondiert, 1-fach oder 2-fach vorblondiert wurden, den geringsten ΔE -Wert aufweisen. Die Ergebnisse der Haartresse, welche 3-fach blondiert wurde zeigen nach 24 HW immer noch eine Einstufung, die im Bereich moderate (2) bis zu recht gutem (3) Farberhalt gezählt wird, im Gegensatz zu allen anderen behandelten Haartressen mit einer niedrigeren Einstufung. Dies lässt sich auf die intensivere Farbstärke, welche aufgrund der Porosität entstanden ist, die in Kapitel 4.5.1.2 erläutert wurde, zurückführen. Vergleichbare Ergebnisse der Waschstabilität wurde auch bei Beiki et al. Untersuchungen des grünen Walnusschalen Extraktes in Kombination mit Eisen(II)-sulfat auf vorblondierten Haartressen erzielt. (Beiki et al. 2017)

Die ΔE -Wert der Haartressen, welche nach 0-3-facher Blondierung mit Mimosa und anschließend mit Eisen(III)-sulfat behandelt wurden, sind in Tab. 7 aufgelistet. Hierbei wurde eine hell-beige Farbe erzeugt, welche mit der Farbe der unbehandelten Haartressen vergleichbar ist. Aus diesem Grund sind die ΔE -Werte der Haartresse ohne Blondierungsbehandlung bis zu der 30. HW noch als gut (4) bis recht gut (3) eingestuft. Ab 24 HW sind die Einstufungen der 1,2 und 3-fach vorblondierten Haartressen sehr niedrig und liegen zwischen niedriger (1) bis moderater (2) Farbechtheitsklasse.

Die ΔE -Wert der Haartressen, welche nach 0-3-facher Blondierung mit Mimosa und anschließend mit Titan(IV)-oxalat behandelt wurden, sind in Tab. 8 aufgeführt. Bis zu der 18. HW können recht gute (3) Farbechtheitsklassen auf der 1-fach blondierten

Haartresse und recht gut (3) bis moderate (2) Farbechtheitsklassen bei der 2-fach blondierten Haartresse erzielt werden. Die 3-fach blondierte Haartresse weist nach nach der 18 HW niedrigere Farbechtheitsklassen auf im Vergleich zu der 1-fach oder 2-fach blondiert Haartresse.

Insgesamt wurde festgestellt, dass die Haartressen ohne Blondierungsbehandlung und bei der Anwendung von Eisen(III)-sulfat und Titan(IV)-oxalat im Vergleich zu Haartressen welche mit Eisen(II)-laktat behandelt wurden, bessere Farbechtheitsklassen aufweisen. Ein Grund könnten die helleren Farbrichtungen sein, denn auf der Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse, welche eine dunklere Farbe auf der nicht blondierten Haartresse erzeugt, wurde insgesamt mehr Farbe erzeugt und somit konnte mehr Farbe abgetragen werden, wodurch erhöhte ΔE -Wert resultieren konnten. Eine Tendenz, dass die Waschstabilität bei ansteigender Blondierungsvorbehandlung zunimmt, konnte bei den Haartressen, welche mit Mimosa und anschließend mit Eisen(II)-laktat behandelt wurden, beobachtet werden.

Tab. 6. Farbänderung nach 6–30 Waschzyklen und jeweilige Einstufung nach ISO-BS EN 20105-A02:1995 von Haartressen, die 0–3 blondiert wurden und anschließend mit 1% Mimosa und danach mit 1% Eisen(II)-laktat behandelt wurden mit n=10 und SD: Standardabweichung.

		Waschzyklus von Mimosa and Eisen(II)-laktat														
Anzahl der		6	SD	Einstufung	12	SD	Einstufung	18	SD	Einstufung	24	SD	Einstufung	30	SD	Einstufung
0	ΔE - Werte	2,31 ± 0,88		3–4	5,84 ± 1,45		2	7,80 ± 1,08		1–2	8,12 ± 2,01		1–2	9,41 ± 1,02		1–2
1	verglichen zur	3,00 ± 1,66		3	4,68 ± 0,65		2–3	8,28 ± 0,67		1–2	11,83 ± 1,22		1	14,12 ± 0,80		1
2	ungewaschenen	1,71 ± 0,53		4	3,04 ± 0,55		3	5,69 ± 1,34		2	7,48 ± 1,03		1–2	13,78 ± 1,31		1
3	Haartresse	1,85 ± 0,33		3–4	2,58 ± 0,43		3–4	3,22 ± 0,98		3–4	4,51 ± 0,89		2–3	7,07 ± 0,85		1–2

Tab. 7 Farbänderung nach 6–30 Waschzyklen und jeweilige Einstufung nach ISO-BS EN 20105-A02:1995 von Haartressen, die 0–3 blondiert wurden und anschließend mit 1% Mimosa und danach mit 1% Eisen(II)-sulfat behandelt wurden mit n=10 und SD: Standardabweichung

		Waschzyklus von Mimosa and Eisen(III)-sulfat														
Anzahl der		6	SD	12	SD	Einstufung	18	SD	Einstufung	24	SD	Einstufung	30	SD	Einstufung	
0	ΔE - Werte	5,28 ± 0,69		2–3	2,15 ± 0,82		4	1,96 ± 1,75		4	3,38 ± 0,84		3–4	2,99 ± 0,36		3–4
1	verglichen zur	1,91 ± 0,40		4–5	5,45 ± 0,79		2	5,77 ± 0,88		2	6,54 ± 0,50		2	7,8 ± 0,48		1–2
2	ungewaschen	3,65 ± 1,35		2–3	6,81 ± 1,27		2	14,39 ± 1,39		1	16,15 ± 0,68		1	19,97 ± 1,10		1
3	en Haartresse	2,45 ± 0,53		4	3,39 ± 0,84		3–4	6,54 ± 1,04		2–3	9,74 ± 2,43		1	16,64 ± 1,92		1

Tab. 8 Farbänderung nach 6–30 Waschzyklen und jeweilige Einstufung nach ISO-BS EN 20105-A02:1995 von Haartressen, die 0–3 blondiert wurden und anschließend mit 1% Mimosa und danach mit 1% Titan(IV)-oxalat behandelt wurden mit n=10 und SD: Standardabweichung.

		Waschzyklus von Mimosa and Titan(IV)-oxalat														
Anzahl der		6	SD	Einstufung	12	SD	Einstufung	18	SD	Einstufung	24	SD	Einstufung	30	SD	Einstufung
0	ΔE- Werte	5,85 ± 1,15		2	4,34 ± 1,04		2–3	5,47 ± 0,89		2	3,90 ± 1,56		3	6,91 ± 1,01		1–2
1	verglichen zur	2,08 ± 0,92		3–4	4,30 ± 1,57		3	4,60 ± 1,72		3	6,70 ± 1,37		2–3	8,47 ± 2,03		2
2	ungewaschenen	2,75 ± 1,19		3–4	2,56 ± 0,74		3–4	3,90 ± 0,64		2–3	4,02 ± 0,82		2–3	6,56 ± 1,91		2–3
3	Haartresse	2,08 ± 0,34		3–4	2,50 ± 0,70		3–4	5,49 ± 0,86		2	6,46 ± 2,84		2	8,43 ± 0,76		1–2

4.5.1.4 Ergebnisse und Diskussion der Farbveränderung und der Farbkoordinaten L, a und b

In diesem Kapitel wurden die ΔE -Wert und die L, a und b Farbkoordinaten, welche durch Verwendung unterschiedlicher Metallsalze erzielt werden können, verglichen. Um die Abhängigkeit der Farbrichtung von dem angewandten Beizmittel zu untersuchen, wurden die Farbänderungswerte ermittelt und nach der statistischen Auswertung als Boxplots in den Abb. 26–28 dargestellt. Die dazugehörigen statistischen Signifikanz-Tests sind im Anhang unter A 4.5.1.4 ergänzend aufgeführt. Die Abszisse stellt die Anzahl der Blondierungsbehandlung und die Ordinate die Farbänderung als ΔE -Wert nach jeder Färbbehandlung dar. Zusätzlich sind die dazugehörigen Farbkoordinaten L, a, b und die ΔE -Wert in den Tab. 9–11 aufgeführt.

Haartressen ohne Blondierungsbehandlung vor dem Färben mit Mimosa und Eisen(II)-laktat weisen im Vergleich zu Haarsträhnen, die vor dem Färben mit Mimosa und Eisen(II)-laktat einmalig gebleicht wurden, signifikant niedrigere Farbänderungswerte ($p \leq 0,001$) auf, wie aus Abb. 26 ersichtlich wird. Darüber hinaus weist der Vergleich der Haartressen ohne Blondierungsbehandlung mit Haartressen, die vor dem Färben mit Mimosa und Eisen(II)-laktat 1-, 2- oder 3-fach gebleicht wurden, wie in Abb. 6 dargestellt, signifikant höhere Farbänderungswerte auf ($p \leq 0,001$). Somit steigen die ΔE -Werte linear an. Die intensivste Färbung und damit den höchsten ΔE -Wert, werden bei Haartressen, welche 3-fach vorblondiert wurden, erreicht.

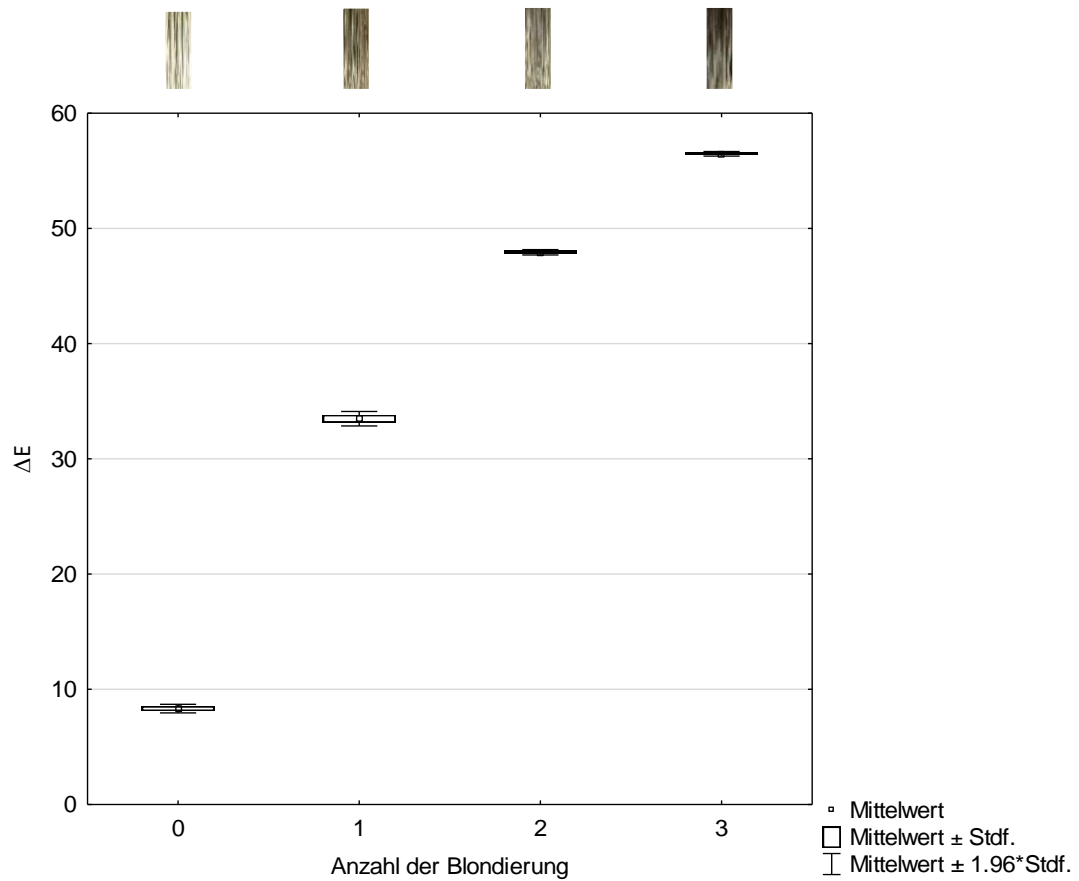


Abb. 26 Boxplots der ΔE -Werte der Haartressen, welche von links nach rechts: 0 bis 3-fach vorblondiert wurden und mit 1 Gew.%- Mimosa und 1 Gew.%- Eisen(II)-laktat Lösung behandelt wurden, mit den Ablichtungen der jeweiligen gefärbten Haartresse wobei $n=10$ und Stdf: Standardfehler.

Tab. 9 Farbkoordinaten mit den dazugehörigen ΔE -Werten der Haartressen, welche von links nach rechts: 0 bis 3-fach vorblondiert und mit 1 Gew.%- Mimosa und 1 Gew.%- Eisen(II)-laktat Lösung behandelt wurden, wobei $n=10$ und SD: Standardabweichung.

Farbkoordinaten	Anzahl der Blondierung							
	0	SD	1	SD	2	SD	3	SD
L	46,04 \pm 0,65		37,90 \pm 1,11		28,26 \pm 0,33		23,90 \pm 0,34	
a	1,37 \pm 0,19		1,13 \pm 0,11		0,69 \pm 0,7		0,54 \pm 0,11	
b	6,68 \pm 0,24		3,73 \pm 0,36		1,89 \pm 0,39		-0,18 \pm 0,26	
ΔE	8,33 \pm 0,88		33,49 \pm 1,01		47,93 \pm 0,37		56,48 \pm 0,32	

Die statistischen Ergebnisse für den Haarfärbeprozess mit dem zweiten Beizmittel Eisen(III)-sulfat sind in Abb. 27 dargestellt. Unter Verwendung von Eisen(III)-sulfat werden weniger intensive Farbergebnisse erzielt als bei der Anwendung mit Eisen(II)-laktat. Dies kann anhand der Farbkoordinaten erklärt werden, denn im Vergleich zu den Haartressen, welche mit Eisen(II)-laktat behandelt wurden, sind die b-Wert der mit Eisen(III)-sulfat behandelten Tresse höher und die L-Werte niedriger. Dies führt zu helleren und gelberem Farbergebnissen. Haartressen ohne vorangegangene Blondierungsbehandlung vor der Färbung mit Mimosa und Eisen(III)-sulfat erreichen signifikant geringere Farbänderungswerte ($p \leq 0,001$) im Vergleich zu Haartressen, die vor der Färbung mit Mimosa und Eisen(III)-sulfat 1-fach, 2-fach oder 3-fach blondiert wurden, wie in Abb. 27 dargestellt ist.

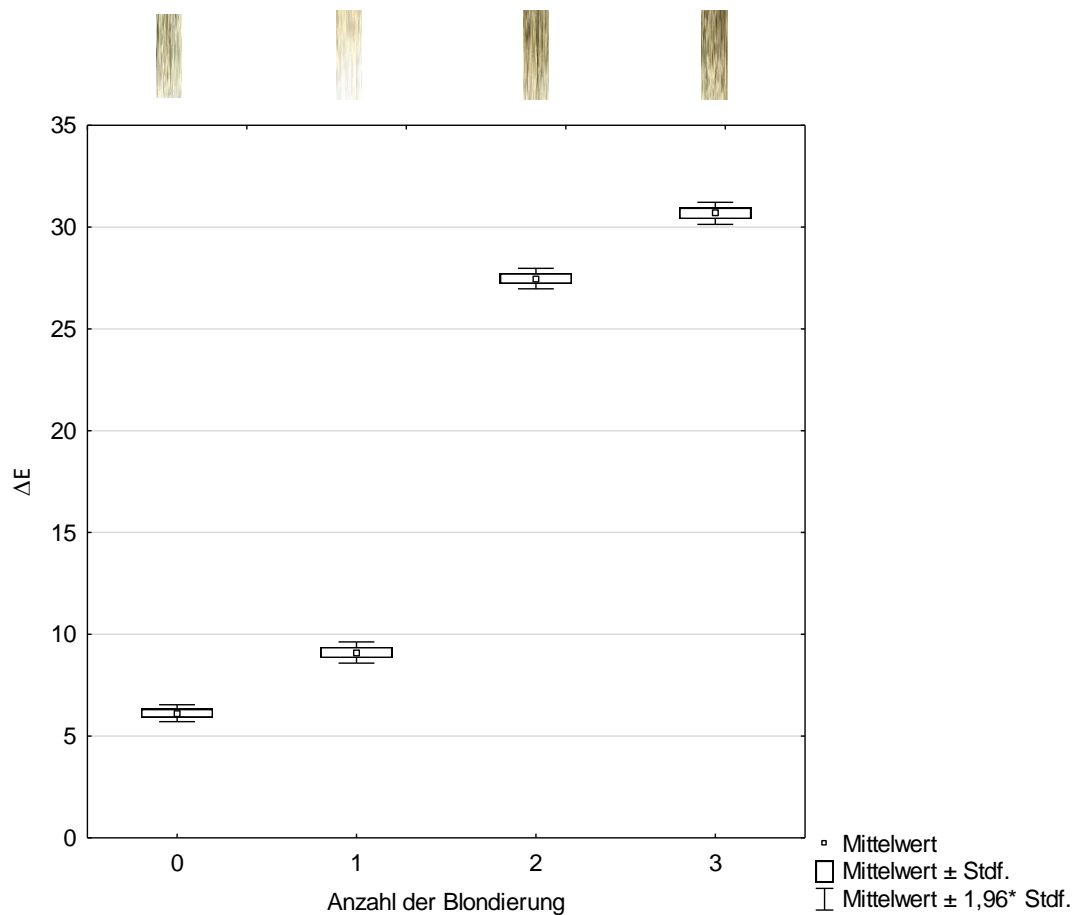


Abb. 27 Boxplots der ΔE -Werte der Haartressen, welche von links nach rechts: 0 bis 3-fach vorblondiert wurden und mit 1 Gew.-% Mimosa und 1 Gew.-% Eisen(III)-sulfat Lösung behandelt wurden, mit den Ablichtungen der jeweiligen gefärbten Haartresse wobei $n=10$ und Stdf.: Standardfehler.

Tab. 10 Farbkoordinaten mit den dazugehörigen ΔE -Werten der Haartressen, welche von links nach rechts: 0 bis 3-fach vorblondiert und mit 1 Gew.-%- Mimosa und 1 Gew.-%- Eisen(III)-sulfat Lösung behandelt wurden, wobei n=10 und SD: Standardabweichung.

Farbkoordinaten	Anzahl der Blondierung							
	0	SD	1	SD	2	SD	3	SD
L	57,27 ± 0,50		57,53 ± 1,05		48,52 ± 0,84		46,02 ± 0,96	
a	2,00 ± 0,12		3,17 ± 0,27		2,90 ± 0,14		2,35 ± 0,13	
b	11,83 ± 0,56		11,99 ± 0,47		11,08 ± 0,40		10,05 ± 0,22	
ΔE	5,28 ± 0,69		9,11 ± 0,84		27,47 ± 0,81		30,68 ± 0,88	

Die Ergebnisse für das Haarfärbeverfahren mit Titan(IV)-oxalat sind als Boxplots in Abb. 28 dargestellt. Durch die Verwendung von Titansalzen konnten, wie in Kapitel 4.5.1.2 bereits festgestellt, gelb-orange Farben auf der Haartresse erzielt werden. Ein Grund für die Entstehung dieser Farbe könnte eine bathochrome Verschiebung (Rotverschiebung) des Absorptionsmaximums sein, welche durch die stark polarisierende Wirkung des Titan(IV) und die Komplexbildung erfolgt (440–490 nm blau-grünblaues Licht wird absorbiert). (Sommer 1959) Haartressen ohne Blondierung vor dem Färben mit Mimosa und Titan(IV)-oxalat weisen im Vergleich zu Haartressen, die vor dem Färben mit Mimosa und Titan(IV)-oxalat 1-, 2- oder 3-fach blondiert wurden, wie in Abb. 28 dargestellt, signifikant niedrigere Farbänderungswerte auf ($p \leq 0,001$). Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den Ergebnissen der Haartressen, die mit Eisen(III)-sulfat fixiert wurden. Wobei die ΔE -Werte insgesamt niedriger sind als bei den Haartressen, welche mit Eisen(II)-laktat behandelt wurden.

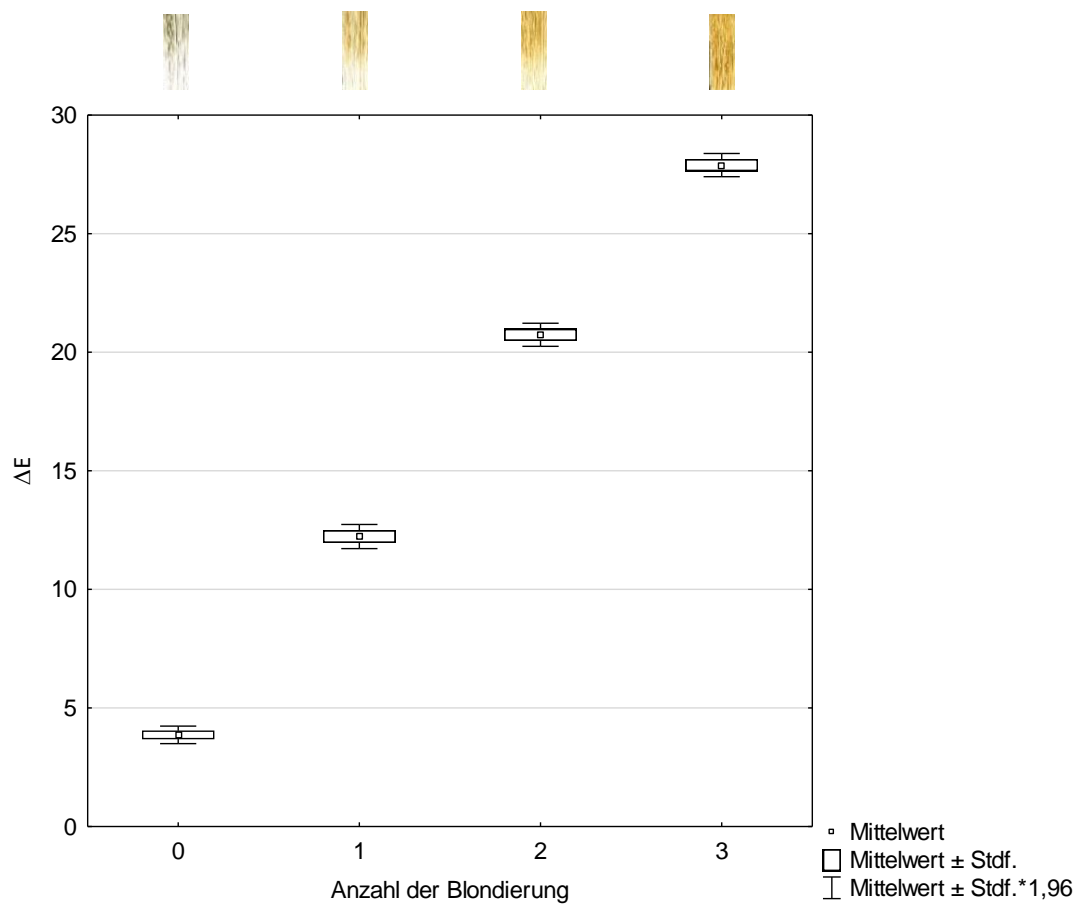


Abb. 28 Boxplots der ΔE -Werte der Haartressen, welche von links nach rechts: 0 bis 3-fach vorblondiert und mit 1 Gew.-%- Mimosa und 1 Gew.-%- Titan(IV)-oxalat Lösung behandelt wurden, mit den Ablichtungen der jeweiligen gefärbten Haartresse wobei $n=10$ und Stdf.: Standardfehler.

Tab. 11 Farbkoordinaten mit den dazugehörigen ΔE -Werten der Haartressen, welche von links nach rechts: 0 bis 3-fach vorblondiert wurden und mit 1 Gew.-%- Mimosa und 1 Gew.-%- Titan(IV)-oxalat Lösung behandelt wurden, wobei $n=10$ und SD: Standardabweichung.

Farbkoordinaten	Anzahl der Blondierung							
	0	SD	1	SD	2	SD	3	SD
L	54,46 ± 0,75		62,03 ± 0,80		63,39 ± 0,36		58,79 ± 0,69	
a	3,17 ± 0,24		9,18 ± 0,49		11,57 ± 0,39		15,38 ± 0,58	
b	14,47 ± 0,42		26,55 ± 0,40		31,87 ± 0,73		35,28 ± 0,45	
ΔE	3,38 ± 0,59		12,23 ± 0,82		20,74 ± 0,79		27,89 ± 0,79	

Insgesamt sind die Farbänderungswerte bei allen behandelten Haartressen am höchsten, wenn die Haartresse vor der Färbung 3-fach blondiert wurde. Diese Ergebnisse korrelieren mit den Farbstärkewerten, welche in Kapitel 4.5.1.2 beschrieben wurden. Ein essenzieller Grund für die hohen Farbänderungswerte der multiple blondierten und pflanzlich gefärbten Haartressen könnten Veränderungen der Cuticula-Schichten und der hochresistenten CARB Struktur sein. Diese strukturellen Veränderungen resultieren durch das oxidative Aufhellen der Haartressen. Es ist bekannt, dass der Blondierungsprozess die keratinische Struktur der Haarfaser beeinflusst und zum oxidativen Abbau von Cystin unter Bildung von Sulfonsäure führt. (Robbins 1971) Entgegen der Annahme, dass Bindungen der Metallkomplexe zur Haarfaser stabiler sind, wenn sich das jeweilige Metall in der höchsten Oxidationsstufe befindet, wie von Winter beschrieben, konnten intensivere und stabilere Komplexe bei Metallen in der niedrigeren Oxidationsstufe beobachtet werden. (Winter 1930)

Um detaillierter Einblick in den Mechanismus der Färbung auf blondierten Haartressen zu erlangen, sind XPS, FT-IR und FT-NIR-Untersuchungen notwendig. Möglicherweise kann über diese spektroskopischen Methoden ebenfalls festgestellt werden, wie stark die Färbung mittels Mimosa und Metallsalzen das Haar strukturell verändert.

4.6 Ergebnisse und Diskussion zu Bindungszuständen und Veränderungen der Haarfaser nach Mimosa und Metallsalzfärbung

4.6.1 Ergebnisse und Diskussion der FT-IR-Messungen

Zur Analyse des Eisens und des Mimosa Extraktes auf der Haarfaser wurden FT-IR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Die Spektren sind graphische Darstellungen der Transmission als Funktion der Wellenlänge. Auf der Ordinate ist der prozentuale Anteil an Transmission dargestellt und auf der Abszisse die Wellenzahl.

Zunächst wurde das Eisen(II)-laktat Pulver vermessen. Aus dem IR-Spektrum des Eisen(II)-laktat Hydrates, welches in Abb. 29 dargestellt ist, kann eine breite Bande mit hoher Intensität in dem Bereich von 2500 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} beobachtet werden. In diesem Bereich können Valenzschwingungen der Hydroxygruppen (-OH) auf das im Eisen(II)-laktat Pulver enthaltene Wasser zurückgeführt werden. Die Valenzschwingungen der OH-Gruppe des Laktates sind ebenfalls in diesem Bereich aufzufinden. Bei den FT-IR Spektren zu der Charakterisierung von Eisen(II)-laktat Hydrat konnte zusätzlich eine Bande in dem Bereich um 1406 cm^{-1} , welche durch die Valenzschwingungen des Carboxylanions (COO^-) erzeugt wurde, festgestellt werden. Charakteristische Banden des Eisen(II)-laktat-Komplexes der Untersuchungen von Yu et al. waren ebenfalls in den Bereich von 3400 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} und 543 cm^{-1} feststellbar, die jeweils Valenzschwingungen von -OH, -C=O, -CH₃ und -C-O-Gruppen zuzuordnen sind. (Yu et al. 2017) Das IR-Spektrum des hier untersuchten Eisen(II)-laktat Hydrates ist ebenfalls teilweise mit dem Spektrum des Eisen(II)-gluconat Hydrates, welches in den Untersuchungen von Nikolić et al. 2014 erzielt wurde, zu vergleichen. (Nikolić et al. 2014) Aus den hier erzielten Untersuchungen wird die in Abb. 30 dargestellte chemische Komplexstruktur des hier verwendeten Eisen(II)-laktat Pulvers postuliert.

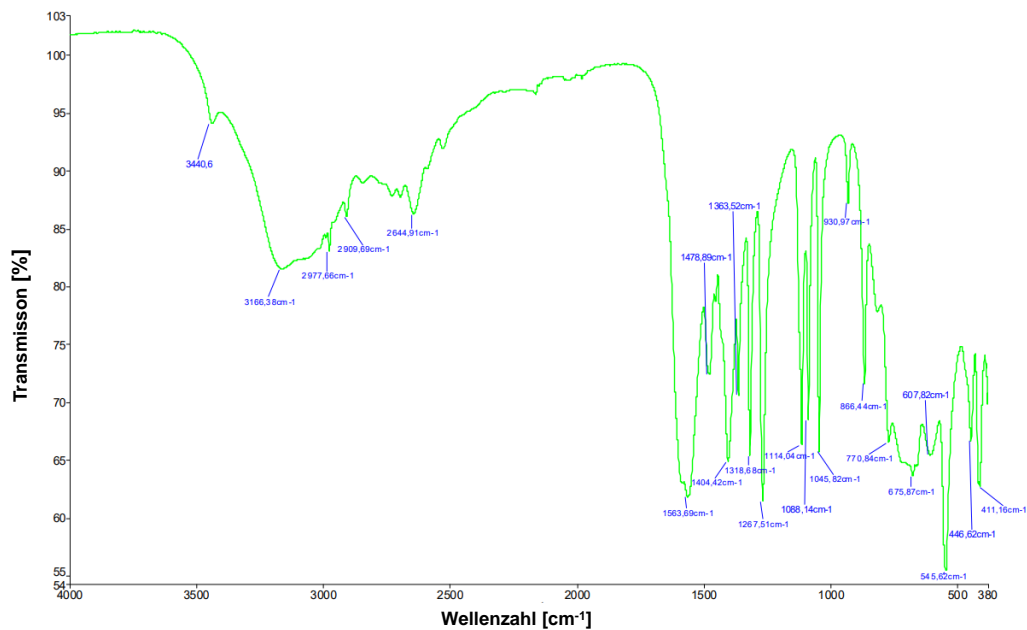


Abb. 29 IR-Spektrum des Eisen(II)-laktat Hydrates.

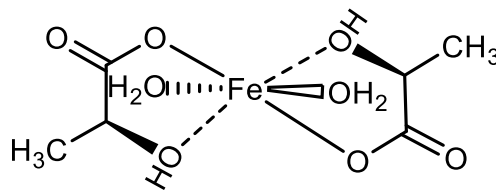


Abb. 30 Mögliche Struktur des Eisen(II)-laktat Hydrates (modifiziert in Anlehnung an Nikolić et al. 2014).

Anschließend wurden die Haartressen, welche nur blondiert wurden, mit Haartressen, welche blondiert und entweder nur mit Mimosa-Extrakt, nur mit Eisen(II)-laktat oder mit Mimosa und Eisen(II)-laktat behandelt wurden, verglichen. Das Einzelspektrum des Mimosa Extraktes sowie die jeweiligen Einzelspektren aller oben aufgeführten behandelten Haartressen sind im Anhang unter A 4.6.1 ergänzend dargestellt.

Die sichtbaren und zuzuordnenden Banden von Proteinen (sekundäre Amide) sind jeweils die N-H-Streckschwingung bei etwa 3280 cm^{-1} und 3070 cm^{-1} , die C=O-Streckschwingung bei etwa 1633 cm^{-1} und die N-H-Deformationsschwingung bei etwa 1522 cm^{-1} .

Alkylreste sind sichtbar in den CH_3 -Streckschwingungen bei etwa 2960 cm^{-1} , den CH_2 -Streckschwingungen bei etwa 2930 cm^{-1} und 2852 cm^{-1} und den CH-

Deformationsschwingungen bei 1447 cm^{-1} . Cysteinsäure ist zu erkennen in den Banden um $\sim 1041\text{ cm}^{-1}$. (Signori und Lewis 1997)

Die Unterschiede zwischen den Haarspektren liegen größtenteils in der Form der Bande um 3281 cm^{-1} ; die Spektren der Haartressen, welche mit Mimosa behandelt wurden, zeigen eine deutlichere Rundung, die für zusätzlichen OH-Gruppen spricht. Eine Spektrendifferenz zeigt, dass diese Unterschiede dem Spektrum der Referenz des Mimosa Extraktes entsprechen, welche im Anhang unter A 4.6.1 aufzufinden ist.

Insgesamt zeigen die IR-Spektren der Haartressen untereinander nur geringe Unterschiede. Die typischen Banden der Referenz Eisen(II)-laktat, welche in Abb. 29 aufgeführt ist, sind in den IR-Spektren der Haartressen nicht identifizierbar.

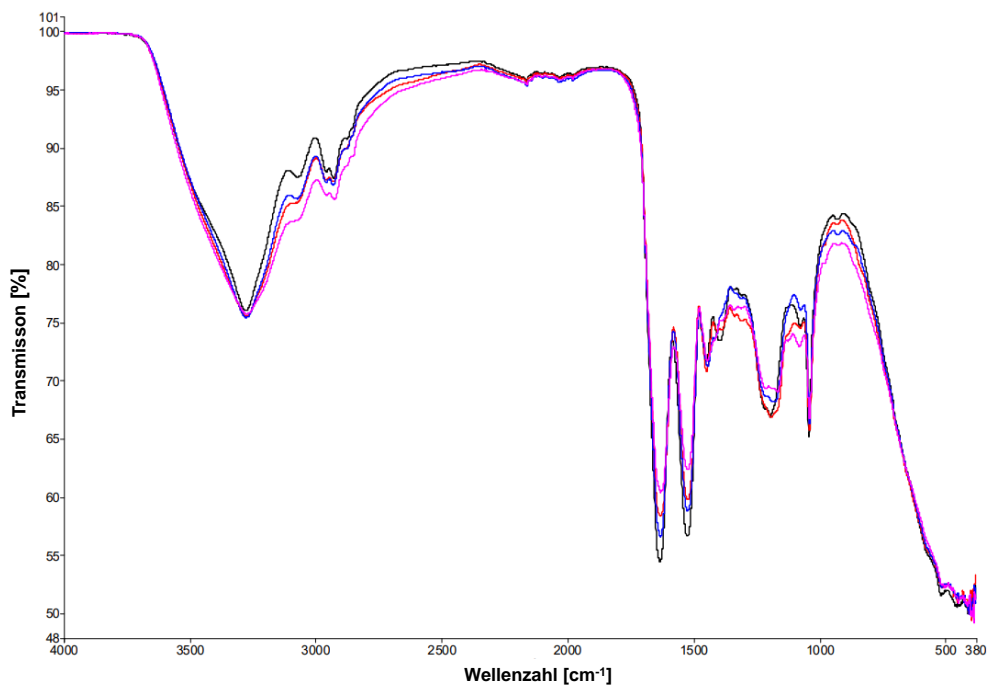







Abb. 31 Überlagerung der Spektren einer 3-fach blondierten Haartresse in dunkel grün, 3-fach blondierten Haartresse mit 1 Gew.-%- Mimosa in rot, 3-fach blondierten Haartresse mit 1 Gew.-%- Eisen(II)-laktat in blau, 3-fach blondierten Haartresse mit 1 Gew.-%- Mimosa und 1 Gew.-%- Eisen(II)-laktat in pink.

4.6.2 FT-NIR Messungen

Um Aufschluss über chemische Veränderungen zu erhalten, welche durch die Haarfärbung mittels polyphenolischen pflanzlichen Extrakts und Metallsalz erzeugt werden, wurden NIR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Wie bereits in 4.1 beschrieben ist bekannt, dass durch das Wasserstoffperoxid eine oxidative Schädigung des Haares erzeugt wird, in dem die Zerstörung der Disulfidbindungen erfolgt, welche nicht nur die Struktur des Haares öffnet, sondern zusätzlich zu hydrophilen Zentren in Form von Cysteinsäure-Anteilen führt. (Wolfram et al. 1970) Zur Berechnung der Cysteinsäure-Gehalte wurden die NIR-Spektren der Proben herangezogen, wobei der relevante Bereich von $7300\text{ cm}^{-1} - 4020\text{ cm}^{-1}$ ausreicht, welche sich im Anhang unter A 4.6.2 befinden. Die jeweilige behandelte Haartresse mit dem dazugehörigen Cysteinsäuregehalt ist in Tab. 12 aufgelistet.

Es ist zu beobachten, dass die Cysteinsäure-Anteile der Haartressen, welche nur mit Mimosa, nur mit Eisen oder mit Mimosa und Eisen behandelt wurden, sich nur gering von der Referenz, welche die blondierte Haartresse ist, unterscheiden. Die Haartressen, welche mit Matcha Extrakt und Eisen(II)-laktat behandelt wurden, weisen einen tendenziell niedrigeren Wert als die Mimosa behandelten Haartressen auf. Das Produkt der oxidativen Blondierungsbehandlungen ist Cysteinsäure, welche als Indikator für die Schädigung der Haarstruktur dient. Es wird angenommen, dass je höher der Cysteinsäuregehalt ist, desto gravierender ist die Schädigung der Haarstruktur. (Takafumi et al. 2011) Somit kann angenommen werden, dass eine Behandlung mit Matcha in Kombination mit Eisen(II)-laktat zu tendenziell geringerer Schädigung der Haarstruktur führt als die Behandlung mit Mimosa und Eisen(II)-laktat.

Tab. 12 Tabellarische Auflistung der Cysteinsäure-Gehalte in Gew.-% nach unterschiedlichen Behandlungen mit n=6 und SD: Standardabweichung.

	Behandlung				
	3BLO	3BLO 1 % MIM	3BIO 1 % FELAK	3BLO 1 % MIM 1 % FELAK	3BLO 1 % MAT 1 % FELAK
					
Cysteinsäure- gehalt in Gew.-%	4,42 ± 0,6170	4,87 ± 0,6	5,13 ± 0,72	4,9 ± 0,69	4,2 ± 0,69

Bei der Verwendung des Matcha Tee Extraktes wurde deutlich, dass intensive Färbungen auch auf nicht oxidativ aufgehellten Haartressen möglich sind. Somit gilt nun zu untersuchen, ob gänzlich unpigmentierte Haartressen homogen gefärbt und ob diverse Parameter optimiert werden können. Weiterhin scheint eine Matcha-Eisen(II)-laktat Färbung die Haartressen strukturell nicht weiter zu beeinträchtigen.

4.6.3 Ergebnisse und Diskussion der XPS-Messungen

Um Informationen zum Bindungszustand der verwendeten Stoffe auf der Haarfaser zu erhalten, wurden XPS-Untersuchungen an Haartressen durchgeführt, welche mittels Metallsalz und Tannin behandelt wurden. Die Informationstiefe beträgt 5–10 nm.

Auf den Oberflächen aller Haartressen wurden folgende Elemente nachgewiesen: Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Silicium, Schwefel und Calcium. Zudem werden auf der 3-fach blondierten Haartresse (3BLO) zusätzlich Natrium, Magnesium und Kalium gemessen, während auf der 3BLO mit Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse zusätzlich Natrium und Eisen festgestellt werden. Auf der 3BLO mit Mimosa und Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse werden zusätzlich Magnesium und Eisen detektiert. Die gesamte Auflistung der Elemente auf den Haarfasern befindet sich im Anhang unter A 4.6.3. Als Referenz-Bindungsenergie diente für alle aufgenommenen Einzel- oder Detailspektren der C1s-Peak (C-C/C-H), welcher bei einer Bindungsenergie von 284,6 eV liegt. Die ausgewerteten C1s-, S2p- und Fe2p-Peaks sind im Anhang A 4.6.3 in den Einzelspektren aufgeführt.

Mittels XPS-Messungen wurden auf dem Eisen(II)-laktat Pulver die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Eisen festgestellt. In der prozentualen Kohlenstoffzusammensetzung können auf allen untersuchten Haaroberflächen C-C/CH-, C-OR-/NR-, C=O- und C-OOR-Bindungen gemessen werden. Bei dem reinen Eisen(II)-laktat Pulver wurden C-C/C-H-, C-OR-/NR- und C-OOR-Bindungen nachgewiesen.

Die ermittelten Bindungsenergien weisen darauf hin, dass Stickstoff auf den Haaroberflächen als Amin oder Amid vorliegt. Im Stickstoffsignal werden außer auf der mit Mimosa und Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse zwei unterschiedliche Bindungsenergien gemessen, die aber nicht eindeutig zugeordnet werden können. Das Element Silicium liegt bei den Haaroberflächen organisch gebunden vor. Anhand der ermittelte Bindungsenergien liegt Schwefel bei beiden Haarsträhnen als Cystein/Cystin und SO_x-Bindung vor. Die hier ermittelten Bindungsenergien entsprechen für Cystin/Cystein 163,1–163,7 eV und für SO_x-Bindungen 167,5– 168,80 eV.

Im Schwefel-S2p-Bereich konnten in der Literatur zwei unterschiedliche Schwefeleinheiten bei einer Bindungsenergie von 163,9 eV, die für S-C oder S-S-Bindungen spricht, und eine Bindungsenergie von 168,7 eV, welche den SO₃-Gruppen zugeordnet werden kann, ermittelt werden. (Okamoto et al. 2011, Öngel et al. 2015) Somit handelt es sich bei SO_x laut Literatur um SO₃-Gruppen.

Vor allem die Form der XPS-Banden in den Fe2p-Regionen im Bereich von 708–722 eV liefert erste Hinweise auf den Spin-Zustand von Eisen-Komplexen. (Burger et al. 1982) Bei dem reinen Eisen(II)-laktat Pulver wurden im Fe2p_{3/2}-Peak zwei unterschiedliche Bindungsenergien für das Eisen bei 710,6 eV und 714,2 eV ermittelt. Die Bindungsenergien werden von der chemischen Umgebung des Eisens beeinflusst, so dass in diesem Fall zwei Bindungsenergien ermittelt wurden. Da für das Eisen(II)-laktat zwei verschiedene Bindungsmöglichkeiten existieren, konnten zwei Bindungsenergien ermittelt werden. Das Eisen ist dabei insgesamt zweiwertig. Die Strukturformel des Eisen(II)-laktates, welche in Kapitel 4.6.1 in Abb. 30 dargestellt wurde, verdeutlicht diese Erkenntnisse.

Anhand der prozentualen Kohlenstoff-, Silicium- und Schwefelzusammensetzungen können keine signifikanten Unterschiede zwischen der blondierten und der mit Eisen(II)-laktat behandelten Haarsträhne festgestellt werden.

Bei der mit Mimosa und Eisen(II)-laktat behandelten Haarsträhne konnten ein leicht höherer Gehalt an C-C/C-H-Bindungen (58 At-%) und ein etwas geringerer Gehalte an C-OR/-NR- (23,9 At-%) sowie C=O-Bindungen (11,9 At-%) festgestellt werden als auf den Haartressen, welche nur blondiert wurden oder blondiert und nur eine Eisenlaktat-Behandlung erhalten haben. Dies kann auf die strukturelle Zusammensetzung des Mimosa Tannins zurückgeführt werden, welche in Kapitel 4.4.1.1 dargestellt wurde.

Weiterhin wurden Haartressen mit Matcha und Eisen(II)-laktat behandelt und anschließend vermessen. Aus den ermittelten Ergebnissen geht hervor, dass die Haartressen höhere Gehalte an Cystein/Cystin aufweisen und niedrigere SO₃-Gehalte im Vergleich zu allen anderen Haartressen. Somit kann angenommen werden, dass die im Matcha enthaltenen Inhaltsstoffe zur Verbesserung der Haarstruktur führen.

Mit XPS-Messungen kann auf der mit Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse und auf der mit Mimosa und Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse Eisen nachgewiesen

werden. Die ermittelten Bindungsenergien und die prozentualen Eisenzusammensetzungen weisen darauf hin, dass bei den untersuchten Haartressen die gleiche Eisenkonfiguration vorliegt wie bei dem Eisen(II)-laktat Pulver.

Tab. 13 Peakzusammensetzung des Eisen(II)-laktat Pulvers, der 3-fach blondierten Haartresse, der 3-fach blondierten und mit Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse und der 3-fach blondierten und mit jeweils 1 Gew.-% Mimosa und Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse.

Behandlung der Haartresse										
Peakzusammen- setzung	Eisen(II)-laktathydrat		3BLO		3BLO 1 Gew.-% Eisen(II)- laktathydrat		3BLO 1 Gew.-% Mimosa, 1 Gew.-% Eisen(II)-laktathydrat		3BLO 1 Gew.-% Matcha, 1 Gew.-% Eisen(II)-laktathydrat	
	Arithm. M.	SD	Arithm. M.	SD	Arithm. M.	SD	Arithm. M.	SD	Arithm. M.	SD
	(in At-%)		(in At-%)		(in At-%)		(in At-%)		(in At-%)	
Kohlenstoff C _{1s}										
C-C / C-H	32,6	12,0	52,8	5,5	49,9	4,7	58,0	1,8	54,8	3,0
C-OR / -NR	35,2	8,0	26,3	4,3	29,8	4,6	23,8	2,0	21,6	3,0
C=O	-	-	15,6	0,5	14,0	0,9	11,9	0,3	19,7	3,2
C-OOR	32,2	9,3	5,4	0,8	6,3	0,3	6,3	0,6	3,9	1,1
Stickstoff N _{1s}										
Amine/Amide (E _{bin} ≈ 399,8 eV)	-	-	96,2	1,6	86,5	3,3	100,0	< 0,1	100,0	< 0,1
Amine/Amide (E _{bin} ≈ 401,4 eV)	-	-	3,8	1,6	13,5	3,3	-	-	-	-

Silicium Si _{2p}										
organisch	-	-	100,0	< 0,1	100,0	< 0,1	100,0	< 0,1	100,0	< 0,1
Schwefel S _{2p3/2}										
Cystein/Cystin	-	-	17,5	2,0	19,9	2,1	18,5	4,2	31,4	3,9
SO _x	-	-	82,5	2,0	80,1	2,1	81,5	4,2	68,6	3,9
Eisen Fe _{2p3/2}										
Fe (E _{bin} ≈ 710,6 eV)	68,6	5,6	-	-	71,7	1,6	68,4	4,6	65,0	0,1
Fe (E _{bin} ≈ 714,2 eV)	31,4	5,6	-	-	28,3	1,6	31,6	4,6	35,0	0,1

In Abb. 32 sind die möglichen Interaktionen der Haarfaser mit dem flavonoiden System aus dem Mimosa Extrakt und dem Eisen-Ion dargestellt. Durch die multiple Blondierungsbehandlung tritt vermehrt Sulfonsäure in der Haarfaser auf und die Quervernetzungen der Haarfasern werden reduziert. (Robinson 1976) Die Sulfonsäuregruppen könnten mit dem Eisen-Kation Salzbindungen ausbilden. Neben Salzbindungen zwischen den Sulfonsäuregruppen in der Keratinstruktur mit dem Eisen-Kation können ebenfalls koordinative Bindungen zwischen den Hydroxygruppen des B-Rings oder des A-Rings und Aminosäureseitenketten oder der Aminohauptkette erfolgen, wie von Jurinovich et al. vorgeschlagen. (Jurinovich et al. 2012) Weiterhin wären die beiden phenolischen o-Dihydroxygruppen am B-Ring in der Lage, mit Eisen(II)-Ionen Komplexe bestehend aus Eisen-Flavonoid auszubilden. (Jaén et al. 1999, Martinez und Štern 2001)

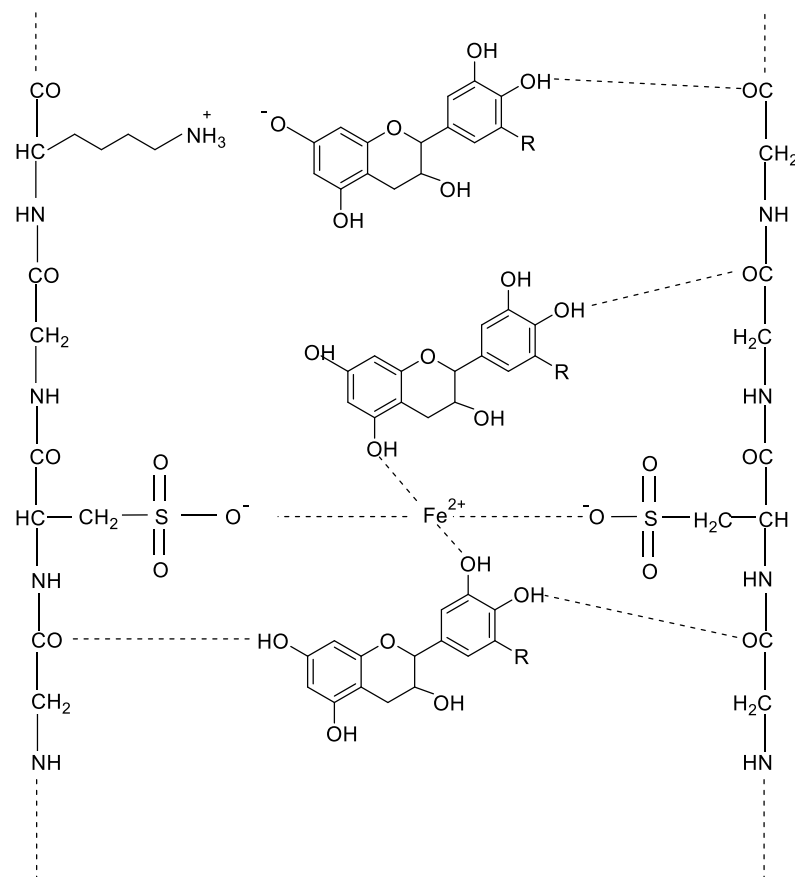


Abb. 32 Mögliche Interaktionen zwischen vorblondierter keratinischer Haarfaser und pflanzlichem Tannin-Eisen(II)-Färbesystem.

4.7 Zusammenfassung

Die Fixierung von Pflanzenfarbstoffen in Kombination mit Beizmitteln auf der Haartresse hängt von verschiedenen Parametern ab. Das Färben von Haartressen mit pflanzlichen Tanninen wird wegen der geringen Substantivität der pflanzlichen Tannine an der Haarfaser und wegen der resistenten Cuticula der Haarfaser erschwert. Daher erfolgten Untersuchungen zum Einfluss einer Vorbehandlung in Form von oxidativer Aufhellung der Haartressen. Die Farbänderung von multiple vorblondierten Haartressen, die anschließend mit Mimosa und verschiedenen Beizmitteln gefärbt wurden, führte zu intensiveren Farbergebnissen mit Erhöhung der Blondierungsbehandlung. Die Fixierung des Mimosa-Tannins in Kombination mit verschiedenen Metallsalzen ist besonders intensiv, wenn die Haartresse vorblondiert wird. Die chemisch resistente Haarstruktur wird vor dem pflanzenbasierten Färben durch die oxidative Aufhellung geöffnet, um den Komplexierungsmechanismus des polyphenolischen Extraktes mit dem Metallsalz zu erleichtern. Somit ist die Blondierung der Haartresse ein wichtiger Schritt für die Fixierung des pflanzlichen Extraktes in Kombination mit dem jeweiligen Metallsalz.

Weiterhin wurde belegt, dass die Farbrichtung und die Farbstärke hauptsächlich von dem verwendeten Metallsalz abhängen. Die Verwendung des Eisen(II)-laktates führte zu einem intensiven lilaschwarz, das Eisen(III)-sulfat erzielte beige-graue Farbtöne und Titan(IV)-oxalat führte zu gelb-orangen Farbergebnissen. Es ist möglich, dunkle bis helle Haarfarben mit hoher Waschstabilität zu erhalten, wenn die Haartressen vorblondiert werden. Zusätzlich wurde festgestellt, dass bei Eisensalzen eine niedrigere Oxidationsstufe zu intensiveren Farbergebnissen führt.

Die spektroskopischen Untersuchungen mittels FT-IR und FT-NIR sowie die XPS-Analyse erfolgten an den Haartressen, welche mittels Mimosa und Eisen(II)-laktat gefärbt wurden und vorher unbehandelt waren oder blondiert wurden. Durch FT-IR- und NIR-Messungen wurde festgestellt, dass keine Erhöhung der Cysteinsäure erfolgt, wenn Haartressen mittels Mimosa und Eisen(II)-laktat gefärbt werden. Mit XPS-Analysen konnten die mit FT-IR und FT-NIR erzielten Ergebnisse bestätigt werden.

Weiterhin konnte anhand der XPS-Analysen die Eisenkonfiguration, welche vergleichbar mit der im Eisen(II)-laktat Pulver vorhandenen Eisenkonfiguration ist,

nachgewiesen werden. Mit Hilfe der erzielten Ergebnisse konnten die chemischen Interaktionen zwischen den Sulfonsäuregruppen in der Keratinstruktur mit dem Eisen-Ion und den Hydroxygruppen des Mimosa Extraktes modellarisch dargestellt werden.

4.8 Literaturverzeichnis

AIYA (2019). Nährstoffanalyse Bio Matcha Tsuki. Datenblatt: Brunswick Laboratoire, Covance Laboratorien.

BAECK GmbH & Co. KG (2008). Abteilung: OTTO DILLE. Produktinformationsdatei: Mimosa-Extrakt.

BEIKI, T., NAJAFPOUR, HOSSEINI, M. (2017). Evaluation of antimicrobial and dyeing properties of walnut (*Juglans regia L.*) green husk extract for cosmetics. *Society of Dyers and Colourists, Color. Technol.*, 134: 71–81.

BURGER, K., EBEL, H., MADEJA, K. (1982) The Effect of Spin States of Iron(II) on XPS of Its Mixed Complexes. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 28: 115–121.

BRITISH STANDARD ISO-NORM: BS EN 20105-A02 (1995) Textiles-Test for colour fastness.

CHOI, M., SHIN, Y., YOO, D. I. (2013) Evaluation of Hair-Dyeing by Using *Rubus coreanus Miquel Sludge*. *Fibres Polym.*, (14) 12: 2032–2037.

COVINGTON, A. D. (1997). Modern tanning chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 26: 111–126.

DATCOLOR SPECTRAFLASH (2002) Produktinformationsdatei: Quick Start Guide: Summary of Specifications.

DESCH, A. K. (2018) Beurteilung von pflanzlichen Gerbstoffen als Farbstoffe in Kosmetika. Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften. Masterthesis an der Universität Hamburg.

FELLMER. Y. (2019) Zusammenfassung der XPS-Methodenparameter. HSA-Corporate Scientific Services. Abteilung für Oberflächenanalytik und Elektronenmikroskopie. Henkel AG & Co. KGaA.

GUTHRIE, J. T., KAZLAUCIUNAS, A., RONGONG, L., RUSH, S. (1995). The Characterisation of Treated and Dyed Hair. *Dyes Pigm.*, 29: 23–44.

- IM, K. M. und JEON, J. R. (2016). Synthesis of Plant Phenol-derived Polymeric Dyes for Direct or Mordant-based Hair Dyeing. *J. Vis. Exp.*, 118: 54772.Z
- IRMLER, B. (2015). Anthocyane in Fruchtsäften. Eubiotika Verlag, Wiesbaden.
- JAÉN, J. A., GARCÍA de SALADNA, E., HERNÁNDEZ, C. (1999) Characterization of reaction products of iron and iron salts and aqueous plant extracts. *Hyperfine Interact.*, 122: 139–145.
- JIANG, H., HU, X., MEENA, B. I., KHAN, A., HUSSAIN, M. T., YAO, J., WANG, J. (2019) Extraction of natural dyes from the stem of *Caulis spatholobi* and their application on wool. *Text. Res. J.*, 00: 1–9.
- MARSH, J., GRAY, J., TOSTI, A. (2015). *Healthy Hair*. Schweiz: Springer-International Publishing.
- MARTINEZ, S. und ŠTERN, I. (2001) Inhibitory mechanism of low-carbon corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 31: 973–978.
- NIKOLIĆ, D. V., ILIĆ, D. P., NIKOLIĆ, L. B., STANOJEVIĆ, L. P., CAKIĆ, M. D., TAČIĆ, A. D., ILIĆ-STOJANOVIĆ, S. S. (2014) The Synthesis and Characterization of Iron(II) Gluconate. *Adv Technol.*, 3 (2): 16–24.
- OKAMOTO, M., ISHIKAWA, K., TANJI, N., AOYAGI, S. (2011). Investigation of the damage on the outermost hair surface using ToF-SIMS and XPS. *Sur. Interface Anal.*, 44: 736–739.
- ÖNGEL, C., KELES, M., ACAR, E., BIRER, Ö. (2015). Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment of Human Hair Fibers. *J. Bio. Tribo. Corros.*, 1:7.
- REIFENRATH, L. (2020) Informationen zur Durchführung der FT-IR und FT-NIR Spektroskopie. HSA- Corporate Scientific Services. Abteilung für Oberflächenanalytik und Elektronenmikroskopie. Henkel AG & Co. KGaA.
- ROBBINS, C. R., (1971). Chemical Aspects of Bleaching Human Hair. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 22: 339–348.
- ROBBINS, C. R., (2012). *Chemical and physical behavior of human hair*. vol 5 New York: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg

- ROBINSON, V. N. E., (1976). A study of damaged hair. *J Soc. Cosmet. Chem.*, 27: 155–161.
- ROSE, P. M., CANTRILL, V., BENOHOUD, M., TIDDER, A., RYNER, C. M., BLACKBURN, S. (2018). Application of Anthocyanins from Blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) Fruit Waste as Renewable Hair Dyes., *J. Agric. Food Chem.* 66: 6790–6798.
- SCHWEPPE, H. (1992) Handbuch der Naturfarbstoffe: Vorkommen, Verwendung, Nachweis. Ecomed, Landsberg, Lech.
- SIGNORI, V. und LEWIS, D. M. (1997). FT-IR Analysis of Cysteic Acid and Cysteine-S-Thiosulphate on Untreated and Bleached Human Hair. *Macromol. Symp.*, 119: 235–240.
- SINGH, B. N., SHANKAR, S., SRIVASTAVA, R. K. (2011). Green Tea catechin, Epigallocatechin-3-gallate (EGCG): Mechanism, perspectives and clinical applications. *Biochem. Pharmacol.*, 82:1807–1821.
- SOMMER (1959). Über Reaktionen von Titan(VI) in wasserfreiem Medium. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 171: 410–420.
- TAKAFUMI, I., KOUJI, T., NORIO, S., YOSHINIRO, K., KUNIO, S., ATUSHI, I., (2011). Application of XANES profiles to X-ray spectromicroscopy for biomedical specimens: Part II. Mapping oxidation state of cysteine in human hair. *J. X-Ray Sci. Technol.*, 19: 313–320
- TAKAHASHI, T. (2018). A highly resistant structure between the cuticle and the cortex of human hair. II. CARB, a penetration barrier. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 41:28–35.
- THE TEA COMPANY GmbH & Co. KG. (2019) Produktinformationsdatei. Matcha-Extrakt, Neu Wulmstorf, Deutschland.
- PISITSAK, P., HUTAKAMOL, J., JEENAPAK, S., WANMANEE, P., NUAMMAIPHUM, J., THONGCHAROEN, R. (2016). Natural dyeing of cotton with *Xylocarpus granatum* bark extract: Dyeing, fastness , and ultraviolet protection properties. *Fibers Polym*, 4: 560–568.
- YU, M., ZHANG, H., YANG, F. (2017) A study of ferric-laktate complex as draw solute in forward osmosis. *Chem. Ing. J.*, 314: 132–138.

WANG, H. und CHEN, C. (2011) A Study of Hair Dye using Henna and Haematoxylon Campechianum Dye. *SEN'I GAKKAISHI.*, (67) 12: 273–277.

WILSON, H.; CARR., C.; HACKE, M. (2012) Production and validation of model iron-tannate dyed textiles for use as historic textile substitutes in stabilization treatment studies. *Chem. Cent. J.*, 6: 1–13.

WINTER, F. (1930) Haarfarben und Haarfärbung: Praktische Methodik der Herstellung und Anwendung der Haarfärbemittel. Julius Springer, Wien.

WOLFRAM, J. L., HALL, K., HUI, I. (1970) The Mechanism of Hair Bleaching. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 21: 875-900.

5. Untersuchungen des polyphenolischen Extraktes des Matcha-Tees (*Camellia sinensis*) in Kombination mit Eisen(II)-laktat

5.1 Einleitung

Eines der erstrebenswertesten Ziele in der Haarfärbemittelindustrie ist es, eine Farbe zu entwickeln, die das Haar dauerhaft färbt, ohne es zu schädigen und gleichzeitig eine langanhaltende Farbintensität bietet. Das Interesse an natürlichen und nachwachsenden Rohstoffen als alternative Quelle hat in vielen Bereichen zugenommen. (Boga et al. 2013) Natürliche Haarfärbemittel wie Henna sind in der Naturkosmetik weit verbreitet. Der Hauptfarbstoff in Hennablättern ist Lawson (2-Hydroxy-1,4-Naphthochinon), auch bekannt als CI Natural Orange 6, der für die Färbung der Haarfasern verantwortlich ist und zu rot-orangen Farbergebnissen führt. (Tang et al. 2019, Dias 2015)

Natürliche Farbstoffe wie Eisengallus-Tinten werden schon seit Jahrtausenden verwendet. Sie stellen einen farbigen Gerbstoff-Eisen-Komplex dar. Sie wurden zum Färben von Leder, Stoffen und anderen Materialien verwendet, wobei verschiedene Pflanzen unterschiedliche Gerbstoffe liefern und so eine große Vielfalt an Farben erzeugen. (Wilson et al. 2012)

Es gibt viele Kategorien von synthetischen Haarfärbemitteln, die sich durch ihre Fähigkeit in die Oberfläche oder in tiefere Bereiche des Haarschafts einzudringen und durch die Haltbarkeit der Farbe nach dem Waschen, welche als Waschstabilität bezeichnet wird, unterscheiden. Die zwei am häufigsten verwendeten Arten von Haarfärbemitteln sind temporäre und permanente Färbungen. Temporäre Färbungen schädigen das Haar weniger als permanente Färbungen und sind nicht in der Lage, den Kortex zu erreichen. (Dias 2015) Die Dauerhaftigkeit dieser intensiven Farben ist auf 5-8 Haarwäschen begrenzt.

Da die polyphenolische Verbindung selbst nur eine geringe Substantivität zur Haarfaser hat, ist es notwendig, Metallsalze als Beizmittel zu verwenden, um die

Affinität durch Bildung stabiler Farbkomplexe zu erhöhen. (Bechthold und Mussak 2009) Eisensalze, insbesondere Eisen(II)-laktat, bilden in Kombination mit polyphenolischen Verbindungen eine intensivere Färbung als andere Metallsalze, wie in Kapitel 4 dieser Arbeit bereits festgestellt wurde. (Sargsyan et al. 2020). Bei der Verwendung des Matcha-Tee Extraktes in dem vorangegangenen Kapitel wurde deutlich, dass intensive Färbungen auch auf nicht oxidativ aufgehellten Haartressen möglich sind. Somit gilt nun zu untersuchen, ob gänzlich unpigmentierte Haartressen homogen gefärbt und ob diverse Parameter optimiert werden können. Weiterhin scheint eine Matcha-Eisen(II)-laktat Färbung die Haartressen strukturell nicht zu beeinträchtigen. Neben dem Schädigungspotenzial sollen die Matcha und Eisen(II)-laktat gefärbten Haartressen ebenfalls intensive und gegenüber Haarwäschen resistente Farbergebnisse erzielen.

5.2 Materialien und Methoden

Gerbstoffe können aus verschiedenen Pflanzenteilen wie Rinden und Blättern und ebenfalls aus Tee extrahiert werden, um sie für Haarfärbemethoden zu verwenden. (Bechthold und Mussak 2009) Jegliche Untersuchungen in diesem Teil der Arbeit wurden mit Matcha-Teepulver (*Camellia sinensis*) durchgeführt, da in diesem Pulver Gerbstoffe und Catechine enthalten sind, welche besonders intensive Färbungen auf der Haarfaser erzeugen. Eine Erläuterung der Inhaltsstoffe und der Gewinnung des Matcha-Tee Extraktes wurde in Kapitel 4.4.1.1 bereits aufgeführt.

5.2.1 Haarmaterial

5.2.1.1 Kommerziell erhältliche unpigmentierte Haartressen

Das Haarmaterial in diesem Teil der Arbeit wurde ebenfalls von dem Hersteller Kerling Haarfabrik GmbH in Backnang, Deutschland bezogen. Verwendet wurden unbehandelte kaukasische, unpigmentierte Haare bestehend aus selektierten gänzlich weißen Haarfasern mit der Batchnummer 1530. Die kommerziell erhältlichen Haare sind mit einer Gesamtlänge von 10 cm und einer Breite von 1 cm als dichte Klebetressen erstellt worden. Das Gewicht einer einzelnen Haartresse ohne Klebeverbund beträgt $0,45 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$.

5.3. Vorbereitung der Haartressen

Die Vorreinigung der Haartressen erfolgte, wie in Kapitel 4.3.1.1 beschrieben. Für FT-IR- und FT-NIR Untersuchungen wurden die Haartressen wie in Kapitel 4.3.1.2 blondiert.

5.4 Färbung der Haartressen

5.4.1 Färbung mittels polyphenolischen Pflanzenextrakts und Metallsalz

In Kapitel 4 wurde festgestellt, dass der Matcha Extrakt intensivere Farbergebnisse erzielt als Mimosa. Somit wurden alle weiteren Versuche mit Matcha durchgeführt. Gerbstoffe, die in entionisiertem Wasser gelöst wurden, wiesen variierende saure pH-Werte auf. Die Methode in Kapitel 4.4.1 wurde zur Farbintensivierung überprüft. Zur Einstellung von pH-Werten von 3–5 wurde ein Natriumcitrat-Puffer (Zitronensäure Monohydrat und Trinatriumcitrat Dihydrat), für pH-Werte von 6–8 ein Phosphat-Puffer (Natriumphosphat zweibasisches Dihydrat und Natriumphosphat monobasisches Monohydrat) und für die pH-Werte 9–10 ein Bicarbonat-Puffer (Natriumbicarbonat und Natriumcarbonat Decahydrat) erstellt. Der unterschiedlichen pH-Werte wurden in exemplarischen Versuchen überprüft. Dabei wurde festgestellt, dass sowohl saure als auch basische pH-Werte eine Färbung auf der Haarfasern erzeugen, wie in Abb. 33 dargestellt ist. Da jedoch basische pH-Werte die Cuticula beeinträchtigen, wurde weiterhin im sauren pH-Bereich bei einem pH-Wert von 5 gearbeitet. Zusätzlich ist dieser pH-Bereich schonend für das Haar, da sowohl der isoelektrische Punkt des Haares bei einem sauren pH-Wert von 3,67 als auch der isoionische Wert bei einem sauren pH-Wert von $5,8 \pm 1$ liegt. (Christie und Morel 2013) Ebenfalls wurde in exemplarischen Versuchen festgestellt, dass die Metallsalze stabile Farbkomplexe auf der Haarfasern ausbilden, wenn sie in Wasser gelöst wurden. In Puffersystemen wie beispielweise dem hier verwendeten Natriumcitrat-Puffer erfolgte keine Färbung der Haartressen. Dies könnte an der Ligandenaffinität des Natriumcitrates liegen, denn bei Einstellung des pH-Wertes durch Natriumhydroxid oder Salzsäure war eine Färbung zu erkennen. Da ein saurer pH-Wert von etwa $5,4 \pm 0,5$ bei Eisen(II)-laktat in wässriger Lösung vorhanden ist wurde kein Puffer für das Metall verwendet.



Abb. 33 Variation des pH-Wertes der Matcha-Lösung von links nach rechts beginnend mit pH 3 – pH 10.

Es wurde eine Zitronensäure/Natriumcitrat-Pufferlösung erstellt, um den polyphenolischen Matcha Extrakt zu lösen. Zur Herstellung einer pH 5 Pufferlösung wurde eine 0,1 M Zitronensäurelösung und eine 0,1 M Trinatriumcitratlösung verwendet (35 ml 0,1 M Zitrlsg. + 65 ml 0,1 M Trinatlsg.). Es wurden 1 Gew. % – 30 Gew.-% Matcha Extrakt in dem Zitronensäure/Natriumcitrat-Puffer von pH=5 gelöst. Die Haartressen wurden jeweils 30 min in der jeweiligen Lösung behandelt (100 ml/1g Haar) und anschließend unter fließendem, entionisiertem Wasser für 1 min unter 20-fachem Kämmen ausgespült. Eine 30-minütige Behandlung führte zu intensiven und homogenen Farben. Anschließend wurden die Haartressen mit einem kommerziell erhältlichen Föhn unter definierter Distanz und Temperatur ($T = 80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$; $d = 10 \text{ cm}$) unter 20-fachem Kämmen getrocknet.

Im zweiten Schritt wurden 0,001-1%-ige wässrige Metallsalzlösungen erstellt. Die zuvor mit Gerbstoff behandelten Haartressen wurden jeweils 30 min in der jeweiligen Lösung behandelt (100 ml/1g Haar) und anschließend unter fließendem, entionisiertem Wasser für 1 Min unter 20-fachem Kämmen ausgespült. Letztlich wurden die Haartressen erneut mit einem kommerziell erhältlichen Föhn unter definierter Distanz und Temperatur ($T = 80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$; $d = 10 \text{ cm}$) unter 20-fachem Kämmen getrocknet. Die exemplarische Überprüfung weiterer Eisensalze wie Eisen(II)-glukonat, Eisen(II)-sulfat und Eisen(III)-sulfat, ist in Abb.34 aufgeführt. Es wird deutlich, dass Eisen in der niedrigeren Oxidationsstufe, unabhängig von dem Liganden, zu intensiveren Färbungen führt.



Abb. 34 Screening diverser Eisensalze von links nach rechts: Haartressen behandelt mit Matcha, mit Matcha und Eisen(II)-laktat, mit Matcha und Eisen(II)-glukonat, mit Matcha und Eisen(II)-sulfat, mit Matcha und Eisen(III)-sulfat.

5.4.2 Färbung mittels demi-permanenter Haarfarbe

In diesem Kapitel wurde der Vergleich der Waschstabilität und des Schädigungspotentials gegenüber kommerziell erhältlicher demi-permanenter Färbung durchgeführt.

Um Tannin-Metallsalz Haarfärbung mit kommerziell erhältlicher demi-permanenter Haarfarbe für den professionellen Friseurbedarf zu vergleichen, wurde Igora Royal Absolutes Silverwhite verwendet. Mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 für die Farbcreme zu dem 3%-igen Entwickler wurde die Färbecreme angerührt. Der pH-Wert der Färbecreme betrug 9. Für das Färben einer Haartresse wurden 9 g Färbecreme verwendet. Als Einwirkzeit wurden 20 min gewählt.

Vor der Färbung des Haares mittels pflanzlicher Tannine und Metallsalzen wurden Haartressen der Nuance 3-0 (dunkelbraun) mit 80% Grauanteil bis zu 3-fach oxidativ aufgehellt (blondiert). Die Blondierungen wurden mit kommerziell erhältlichen Aufhellungsprodukten der Marke Schwarzkopf (Igora Royal Vario Bond Powder und Igora Royal Developer 6%) durchgeführt. Hierbei wurde ein 1:2 Mischungsverhältnis von dem Blondierungspulver zu dem 6%-igen Entwickler ausgewählt, um einer handelsüblichen Behandlung nahezukommen. Angerührt wurde die Blondierungscreme in einer nicht-metallischen Schale und unmittelbar auf die zu behandelnden Haartressen appliziert. Verwendet wurden für eine Haartresse jeweils 9 g Blondierungscreme (14 g/1g Haar), um ein homogenes Aufhellungsergebnis und eine vollständige Benetzung zu gewährleisten. Die Blondierungscreme wurde beginnend unter dem Klebeverbund der Haartresse mittels Färbepinsel gleichmäßig bis zur Haarspitze aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min wurde die Haartresse unter entionisiertem Wasser und standardisierten Konditionen für 1 min ausgespült ($\dot{V} = 40 \pm 20 \text{ ml/s}$; $T = 23,5 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). Anschließend wurde die Haartresse unter 20-fachem Kämmen entwirrt und mittels eines kommerziell erhältlichen Föhnes (Philips ThermoProtect 2100W; Typ HP8230, China) getrocknet. Die Trocknung erfolgte unter standardisierten Konditionen bei konstanter Temperatur und definierter Distanz ($T = 80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$; $d = 10 \text{ cm}$).

5.5 Methoden zur Untersuchung der Waschstabilität und des Schädigungspotenzials von Matcha im Vergleich zu Igora Royal Absolutes Silverwhite Haarfärbungen

5.5.1 Überprüfung der Waschstabilität

Um noch realitätsnähere Ergebnisse bei der Untersuchung der Waschstabilität zu erhalten, wurden die Haartressen manuell gewaschen. Dabei entspricht eine Haarwäsche einer Waschbehandlung im Alltag eines Menschen.

Die Haartressen wurden unter fließendem, entionisiertem Wasser mit einem Volumenstrom von $\dot{V} = 40 \pm 20$ ml/s ($T = 33 \pm 2$ °C) für 1 min gewaschen, um zunächst grobe Kontaminationsstoffe zu beseitigen. Zur Überprüfung der Haltbarkeit der Farbe wurden die feuchten Haartressen mittels $0,5 \pm 0,02$ g/Haartresse kommerziell erhältlichem Shampoo (Schauma 7 Kräuter, Schwarzkopf pH $4,5 \pm 0,2$, $12 \pm 0,5$ % Aktivgehalt SLES) bis zu 30-fach manuell gewaschen. Das 7 Kräuter Shampoo wurde unter 5-fachen kreisenden Bewegungen mittels Daumen und Zeigefinger mit gleichbleibendem Druck vom Klebeverbund beginnend bis zur Haarspitze 10-fach einmassiert. Die Haartressen wurden nach der Einarbeitung des Shampoos unter fließendem, entionisiertem Wasser mit einem Volumenstrom von $\dot{V} = 40 \pm 20$ ml/s ($T = 33 \pm 2$ °C) für 1 min ausgespült. Nach dem Auswaschen wurden die Haartressen vom Klebeverbund beginnend bis zur Haarspitze durch 20-faches Kämmen entwirrt. Nach der Reinigung und dem Kämmen wurden die Haartressen mit einem kommerziell erhältlichen Föhn unter definierter Distanz und Temperatur ($T = 80 \pm 5$ °C; $d = 10$ cm) getrocknet. Dieser Prozess wurde bis zu 30 Haarwäschen wiederholt.

Anschließend wurden die Haartressen, wie in Kapitel 4.2.3.2 beschrieben, spektrophotometrisch vermessen.

5.5.2 Messungen mittels FT-IR Spektroskopie, NIR-Spektroskopie und XPS-Analysen

Die FT-IR und NIR Spektroskopie sowie die XPS-Analysen sind in Kapitel 4.2.4.1, 4.2.4.2 und 4.2.4.3 ausführlich beschrieben worden und wurden auf gleiche Weise angewandt.

5.5.3 Messungen mittels Optischer Emissionsspektroskopie (OES) mit induktive gekoppeltem Plasma (ICP)

Die Vorbereitung der Haartressen erfolgte über Mikrowellenaufschluss. Eine Haartresse wurde in ein Quarzglas (Aufschlussgefäß) eingewogen, mit 2 ml entionisiertem Wasser, 5 ml konzentrierter HNO₃ und 1 ml konzentrierter HCl versetzt und mit einem PTFE-Deckel verschlossen. Die Säuren waren in „suprapur“-Qualität. Die Mineralisierung erfolgte mittels Multiwave 7000 der Firma Anton Paar. Nach 15 min Aufheizen bis auf 280°C bei maximal 140 bar wurde die Temperatur 20 min konstant gehalten. Anschließend erfolgte der Abkühlprozess auf 44°C und der Druckabbau. Die Aufschlusslösungen wurden quantitativ in 14 ml Einweggefäße überführt und bis zur 14 ml Marke mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Die klaren Lösungen konnten direkt mittels Atomemissionsspektrometer (ICP-OES 720 der Firma Agilent Technologies) analysiert werden. Das Messsystem wurde arbeitstäglich kalibriert mittels der Einstellung Blank = „Null“-Punkt und Multielementstandard (EPA) = 1 mg/l. Zur Qualitätssicherung wurde mindestens ein unabhängiger Standard wie beispielsweise ICP IV 1 mg/l dagegen gemessen. Die jeweiligen Einstellungen des Gerätes sind Tab.14 aufgelistet.

Nach erfolgreicher Kalibration wurden die Aufschlusslösungen gemessen. Lag die Messkonzentration außerhalb des Kalibrierbereiches, so wurde die Probe mittels 2%iger HNO₃ (ICP-OES Blank-Lösung) geeignet verdünnt. Über die Einwaagen, das Volumen und den Verdünnungsfaktor wurde der Elementgehalt ermittelt.

Tab. 14 Parameter des ICP-OES Gerätes.

Parameter	Einstellung
Spektrometerspülgas:	Stickstoff (4.6)
HF Generator:	40 MHz; max. 1,5 kW
optisches System:	Echelle Polychromator
Detektor:	Charge Coupled Device (CCD) - Chip
Auflösung:	spektrale Pixelbreite < 3 pm im niedrigen UV
Messfenster:	0,13 nm
Untergrundkorrektur:	Automatic Fitted
Plasmaleistung:	1,25 kW
Argon (4.6) Gasströme	
Plasmagas:	16,5 l Ar/min
Auxiliary (Hilfsgas):	1,50 l Ar/min
Nebulizergas (Vordruck):	200 kPa
Zerstäuber:	OneNeb®, inert concentric ICP (0,70 l/min)
Zerstäuberkammer:	Zyklon
Schlauchquetschpumpe	
Umdrehungsgeschwindigkeit:	17 U/min
Schlauchmaterial	
	PVC (white/white ID 1,02 mm)
	PVC (orange/green ID 0,38 mm)
Messlösungen:	
Intern Standard:	
Plasmabeobachtungsrichtung:	axial
Spülzeit:	25 s (Schnellpumpen)
Probenansaugzeit:	35 s (Schnellpumpen)
Stabilisierungszeit:	40 s
Messzeit:	20 s
Messwiederholungen:	3
Interne Standards (IS)	Sc 361,383 nm
	Rb 780,026 nm

5.5.4 UV-Stabilität

Der Einfluss von Lichtstrahlung auf gefärbte Haartressen kann zu Farbveränderungen führen. Um die UV-Stabilität der hier entwickelten Haarfärbung effektiv zu untersuchen, wurden zwei Schlüsselansätze gewählt: eine langfristige Exposition der Haartressen auf der Fensterbank und die beschleunigte Methode mittels Xenonprüfkammer. Weiterhin wurden Haartressen ebenfalls dunkel gelagert, um sie anschließend mit den beiden Ansätzen zu vergleichen. Die Sonne sendet ein breites Spektrum elektromagnetischer Strahlung aus, welches sich von Ultraviolett (UV) bis zu Infrarotstrahlen (IR) erstreckt. Grundsätzlich kann die UV-Strahlung je nach Wellenlänge in UV-A (315–380 nm), UV-B (280–315 nm) und UV-C (100–290 nm) unterteilt werden. Die UV-C-Strahlung, welche zu der kurzwelligen Strahlung zählt, ist energiereich und wird durch die Ozonschicht gänzlich absorbiert und erreicht die Erdoberfläche nicht. (Reimer 2004)

Zur Untersuchung der UV-Stabilität der Haarfarbe des polyphenolischen Matcha Extraktes in Kombination mit dem Eisen(II)-laktat wurde nach der im Labor entwickelten Methode von Kovacs vorgegangen. (Kovacs 2021) Dabei wurden jeweils 5 Haartressen, welche mit Matcha und anschließend mit Eisen(II)-laktat gefärbt wurden, auf der Fensterbank für 16 Wochen im Zeitraum von Oktober 2020–Januar 2021 einseitig der Sonnenexposition ausgesetzt. Abhängig von der Beschaffenheit des Fensterglases werden bis zu 90% der sichtbaren Strahlung (400-780 nm), 72% der UV-Strahlung (300-400 nm) und bis zu 83% der Sonnenwärme durchgelassen. (Kovacs 2021) Die Versuche wurden in Hamburg, Deutschland (Breitengrad: 53°34'31" N, Längengrad: 10°00'55" O, Meereshöhe: 8 m) durchgeführt. (Date and Time 2021) In dem Zeitraum von Oktober 2020 – Januar 2021 konnten 190 h Sonnenlicht gemessen werden. (Statista 2021) Insgesamt wurden in diesem Zeitraum etwa 965 Tageslichtstunden gezählt. (Sunrise and Sunset 2021)

Die Laboruntersuchungen zu der UV-Stabilität wurden mit der Q-Sun Xe-3 Xenonprüfkammer mit der Serien-Nr. 11-2521-41-X3HDSC durchgeführt. Dafür wurden jeweils 5 Haartressen, die mittels Matcha Extrakt und anschließend mit Eisen(II)-laktat gefärbt wurden, einseitig bestrahlt. Jede behandelte Haartresse wurde 96 h mit einer Bestrahlungsstärke von 51 W/m² in der Prüfkammer bestrahlt

(Wellenlängenbereich 300–400 nm). Weiterhin wurden 5 Haartressen für denselben Zeitraum dunkel gelagert, um sie anschließend zu vergleichen.

5.6 Ergebnisse und Diskussion der mit Matcha Extrakt gefärbten Haartressen

5.6.1 Optimierungen der Konzentration

In aktuellen Studien wurde festgestellt, dass die Komplexierung zwischen den o-Dihydroxygruppen des Flavonoids und beispielsweise Eisen(III)- oder Mg(II)-Ionen bei einem pH-Wert von 5 für die Bildung der blauen Farbe in Pflanzen wesentlich ist und das stöchiometrische Verhältnis ebenfalls eine große Rolle spielt. (Yoshida et al. 2006) Deshalb wurde in den folgenden beiden Kapiteln die Konzentration des Matcha Extraktes sowie die Konzentration des Metallsalzes variiert.

5.6.1.1 Optimierung der Matcha Konzentration

Die Ergebnisse der Optimierung der Konzentration des Matcha Extraktes sind in Abb. 35 dargestellt. Die Abszisse repräsentiert die Konzentration von Matcha und die Ordinate die ΔE -Werte nach der jeweiligen Behandlung. In Tab. 15 sind die jeweiligen Farbkordinaten aufgelistet und die dazugehörigen statistischen Ergebnisse sind im Anhang unter A 5.6.1.1 aufgeführt.

Im Vergleich zu der Referenz, welche die unbehandelte Haartresse darstellt, unterscheiden sich alle ΔE -Werte der mit 1-30 Gew.-% Matcha und dann mit Beize behandelten Haartressen statistisch signifikant mit ($p \leq 0,001$).

Zwischen der Haartresse, welche mit 20 Gew.-% Matcha behandelt wurde, und der Haartresse, welche mit 30 Gew.-% Matcha behandelt wurde, sind keine signifikanten Unterschiede feststellbar. Im Gegensatz dazu existieren bei den Haartressen, welche mit 10 Gew.-% Matcha behandelt wurden, und den Haartressen, welche mit 20 Gew. % Matcha behandelt wurden, noch statistisch signifikante Unterschiede mit ($p \leq 0,001$). Dieser statistische Unterschied könnte beispielsweise durch die Messungenauigkeit der Methode oder durch den Fehler vom Typ 1 (α -Fehler) des Tukey-HSD-Tests verursacht werden. Der α -Fehler wird durch das Signifikanzniveau

nach oben hin begrenzt. Liegt der p-Wert unterhalb des gegebenen Signifikanzniveaus, wird die Nullhypothese zurückgewiesen. (Fahrmeir et. al 2016)

Insgesamt konnte statistisch belegt werden, dass bereits eine geringe Konzentration von 1 Gew.-% Matcha, in dem etwa 0,3 Gew.-% polyphenolischer Anteil enthalten ist, eine Färbung erzeugt. Vor allem die Farbkoordinate L verringert sich bereits ab einer Zugabemenge von 1 Gew.-% Matcha, woraus die dunkel-graue Färbung resultiert.

Eine höhere Konzentration von Matcha führt zu intensiveren Farbergebnissen auf der Haarfaser. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Farbintensität mit der Konzentration von Matcha korreliert. Ebenfalls führte in den Untersuchungen von Rose et al. eine Erhöhung der Anthocyanin Konzentration zu intensiveren Farbergebnissen. (Rose et al. 2018)

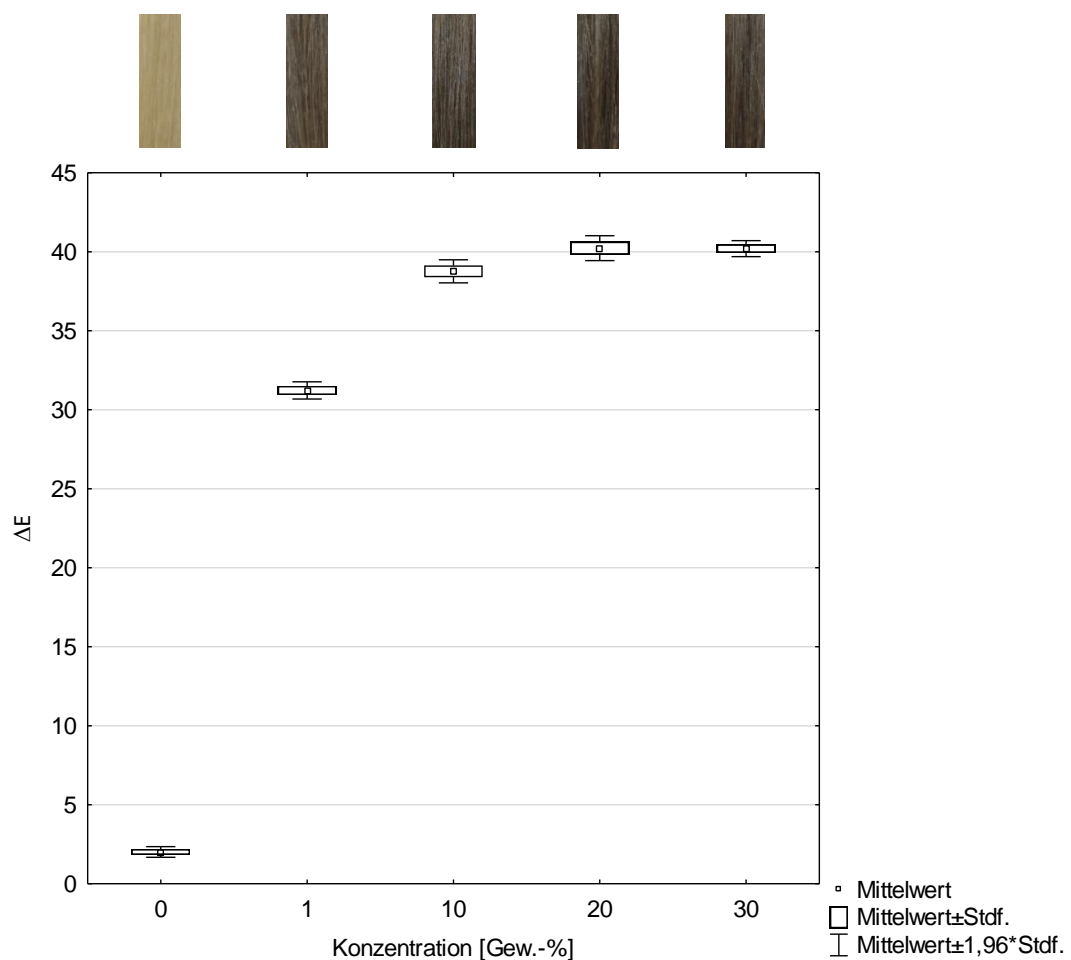


Abb. 35 Boxplot-Darstellung der Abhängigkeit der ΔE -Werte von der Konzentration des Matcha Gehaltes zwischen 0–30 Gew.-% und einer anschließenden Eisen(II)-laktat Behandlung mit 1 Gew.-% mit $n=10$ und Stdf.: Standardfehler.

Tab. 15 Farbkoordinaten L, a, b, and ΔE der Haartressen, die mit unterschiedlichen Konzentrationen des Matcha Pulvers gefärbt und anschließend mit 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat behandelt wurden mit n = 10 und SD: Standardabweichung.

Farbkoordinaten	Konzentration des Matcha Pulvers [Gew.-%]									
	0	SD	1	SD	10	SD	20	SD	30	SD
L	76.98 ± 0.41		49.33 ± 0.87		42.22 ± 1.15		40.81 ± 1.24		41.15 ± 0.72	
a	0.42 ± 0.12		0.81 ± 0.1		1.1 ± 0.12		1.18 ± 0.11		1.07 ± 0.08	
b	19.51 ± 0.54		2.75 ± 0,47		0.1 ± 0.42		-0.37 ± 0.46		-0.98 ± 0.42	
ΔE	2.01 ± 0.55		31.23 ± 0.88		38.76 ± 1.18		40.23 ± 1.27		40.2 ± 0.82	

5.6.1.2 Optimierung der Eisenkonzentration

Um die Abhängigkeit der Farbintensität von der Konzentration des Beizmittels, hier Eisen(II)-laktat, zu untersuchen, wurden die Farbänderungswerte ermittelt und als Boxplots in Abb. 36 dargestellt. Die dazugehörigen statistischen Ergebnisse sind im Anhang unter A 5.6.1.1 aufgelistet. Die Abszisse stellt die Konzentration von Eisen(II)-laktat und die Ordinate die Farbänderung als ΔE -Wert nach jeder Behandlung dar. Außerdem sind die Farbkoordinaten L, a, b und die ΔE -Wert in Tab. 16 aufgeführt.

Wie bei der Untersuchung der Matcha Konzentration geht aus Abb. 36 hervor, dass sich alle ΔE -Werte der behandelten Haartressen statistisch signifikant mit ($p \leq 0,001$) von dem ΔE -Wert der unbehandelten Haartresse, welche die Referenz darstellt, unterscheiden.

Die ΔE -Werte der mit 0,01 Gew.-% Eisen(II)-laktat und Matcha behandelten Haartressen weisen keine statistisch signifikanten Unterschiede ($p = 1$) im Vergleich zu den ΔE -Werten der Haartressen auf, welche mit 0,1 Gew.-% oder 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat behandelten wurden. Intensive Farbergebnisse können bereits bei Konzentrationen von 0,01 Gew.-% Eisen(II)-laktat erzielt werden. Aus diesen Untersuchungen wird ersichtlich, dass die Farbintensität durch Erhöhung der Konzentration von Eisen(II)-laktat über 0,01 Gew.-% nicht verstärkt wird. Ein intensives Farbergebnis kann bereits ab einer Konzentration von 0,01 Gew.-% Eisen(II)-laktat erreicht werden, da keine signifikanten Unterschiede ab 0,01 Gew.-% Eisen(II)-laktat feststellbar sind. Im Vergleich zu den Untersuchungen der Matcha

Konzentration in Kapitel 5.6.1.1 wird deutlich, dass eine geringe Eisenmenge ausreichend für intensive Färbungen ist.

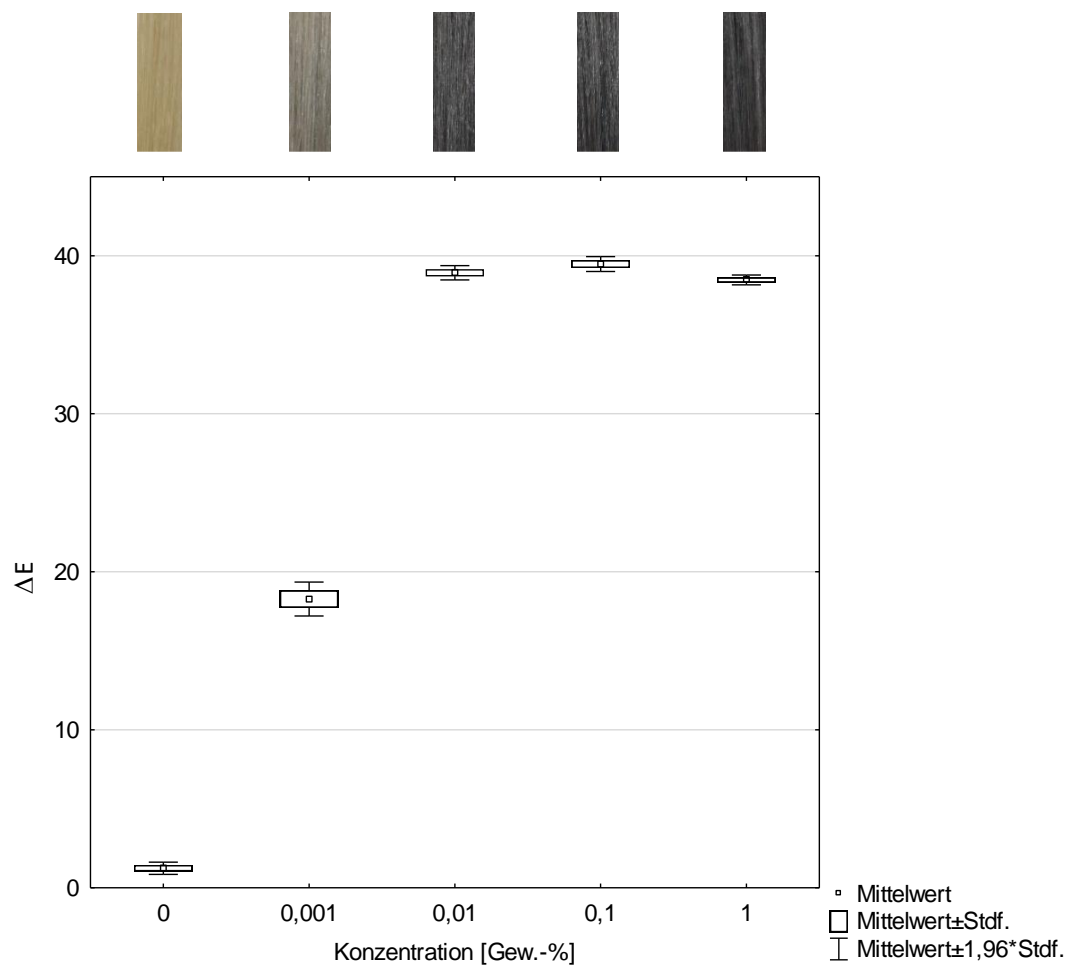


Abb. 36 Boxplot-Darstellung der Abhängigkeit der ΔE -Werte von der Konzentration des Eisen(II)-laktates im Bereich von 0–1 Gew.-% und einer vorangegangenen Matcha Behandlung mit 10 Gew% mit $n=10$ und Stdf.: Standardfehler.

Tab. 16 Farbkoordinaten L, a, b, und ΔE der Haartressen, die mit unterschiedlichen Konzentrationen des Eisen(II)-laktates gefärbt wurden und vorher mit 10 Gew.-% Matchapulver behandelt wurden mit $n=10$ und SD: Standardabweichung.

Farbkoordinaten	Konzentration des Eisen(II)-laktats in Gew.-%									
	0	SD	0,001	SD	0,01	SD	0,1	SD	1	SD
L	76,60 ± 0,74		62,67 ± 1,41		43,56 ± 0,74		43,1 ± 0,81		70,17 ± 0,86	
a	0,41 ± 0,23		0,57 ± 0,14		1,1 ± 0,06		0,94 ± 0,1		2,05 ± 0,3	
b	18,08 ± 0,71		7,51 ± 1,05		-0,84 ± 0,3		-1,16 ± 0,42		18,09 ± 0,75	
ΔE	1,24 ± 0,62		18,28 ± 1,72		38,92 ± 0,73		39,47 ± 0,76		7,55 ± 0,88	

5.6.2 Vergleich der Farbänderung der Matcha-Eisen Färbung mit einem demi-permanenten Färbemittel nach multiplen Waschzyklen

Zur Prüfung der Waschstabilität wurden mit Matcha und Eisen(II)-laktat behandelte Haartressen und mit Igora Royal Absolutes Silverwhite der Nuance Dove Grey gefärbte Haartressen bis zu 30-fach manuell gewaschen und spektrophotometrisch vermessen. Die dazugehörigen statistischen Ergebnisse sind im Anhang unter A 5.6.2 aufgelistet. Die Abszisse in Abb. 37 stellt die Anzahl der Haarwäschen (HW) und das für die Behandlung verwendete Produkt dar. Die Ordinate stellt die ΔE -Werte nach der Anzahl der Haarwäschen dar. Zusätzlich sind die Farbkoordinaten L, a, b sowie die ΔE -Werte in Tab. 17 und Tab. 18 aufgelistet.

Der Vergleich der L, a und b- Koordinaten der Haartressen, welche mit Matcha und Eisen(II)-laktat behandelt wurden, mit Haartressen, welche mittels der Nuance Dove Grey gefärbt wurden, verdeutlicht, dass alle drei Koordinaten im selben Bereich liegen. Somit ist das erzielte Farbergebnis beider Färbesysteme als annähernd gleichwertig zu betrachten.

Bei Haartressen, welche mit Matcha und anschließend mit Eisen(II)-laktat gefärbt wurden, ist eine graduelle Abtragung der Haarfarbe zu beobachten. Somit unterscheiden sich die ΔE -Werte der mit Matcha und Eisen(II)-laktat gefärbten Haartressen, welche 6-fach manuell gewaschen wurden, von Haartressen, die 12-, 18-, 24- sowie 30-fach manuell gewaschen wurden, statistisch signifikant mit ($p \leq 0,001$) von einander. Keine statistisch signifikanten Unterschiede mit ($p = 1$) sind zwischen den ΔE -Werten der Haartressen, welche mit Matcha und Eisen(II)-laktat gefärbt wurden und anschließend 18-fach oder 24-fach gewaschen wurden, und den Haartressen, die bis zu 30-fach gewaschen wurden, feststellbar. Daher ist eine Veränderung der Farbe nach mehr als 12 Haarwäschen nicht mehr statistisch signifikant feststellbar, wenn die Haarfärbung mittels Matcha und Eisen(II)-laktat erfolgte. Bei der Betrachtung der Verweildauer der Farbe auf der Haarfaser kann das Färbesystem bestehend aus Matcha und Eisen(II)-laktat näherungsweise als demi-permanentes Haarfärbesystem kategorisiert werden. (Marsh 2012, Baki und Alexander 2015)

Bei Haartressen, welche mittels demi-permanentem Produkt mit der Bezeichnung Igora Royal Absolutes Silverwhite Dove Grey gefärbt wurden, unterscheiden sich die ΔE -Werte der Haartressen, welche 6-fach gewaschen wurden statistisch signifikant mit ($p \leq 0,001$) von den Haartressen, welche 12-, 18-, 24- und 30-fach gewaschen wurden. Somit ist keine Veränderung der Farbe nach mehr als 12 Haarwäschen statistisch signifikant feststellbar, wenn die Haartressen mit Dove Grey gefärbt werden. Nach bereits 6-fachem Waschen der Haartressen, welche mit Dove Grey behandelt wurden, ist ein sprunghafter Anstieg der ΔE -Werte zu beobachten. Die ΔE -Werte von mit Matcha und Eisen(II)-laktat gefärbten Haartressen und von mit Dove Grey gefärbten Haartressen sind nach 30 Haarwäschen vergleichbar. Daraus folgt, dass die Abtragung der Haarfarbe nach Tensidbehandlungen bei Haartressen, welche mit Matcha und Eisen(II)-laktat behandelt wurden, vergleichbar sind mit den Ergebnissen, die bei mit Dove Grey behandelten Haartressen erreicht wurden. Somit ist das hier entwickelte Färbesystem bestehend aus Matcha und Eisen(II)-laktat mit einem demi-permanenten Haarfärbemittel wie Dove Grey vergleichbar.

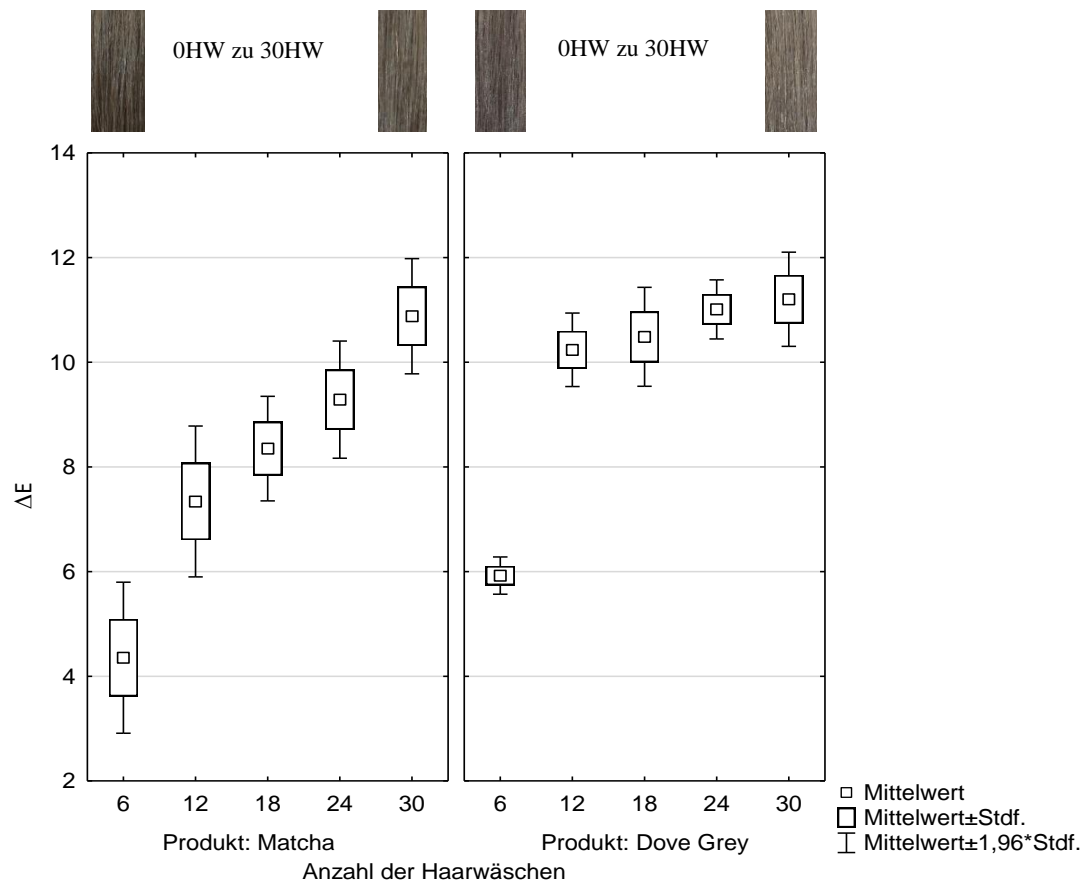


Abb. 37 Vergleich der Washstabilität anhand der Boxplot-Darstellung der ΔE -Werte von Haartressen, welche mittels Matcha und anschließend mit Eisen(II)-laktat behandelt wurden, mit Haartressen, welche mittels kommerziell erhältlicher demi-permanenter Haarfarbe mit der Bezeichnung Igora Royal Absolutes Silverwhite gefärbt wurden mit jeweils $n=5$ und Stdf.: Standardfehler.

Tab. 17 Farbkoordinaten, L, a, b, und ΔE der Haartressen, welche zunächst mit 10 Gew.-% Matcha und anschließend mit 0,1 Gew.-% Eisen(II)-laktat gefärbt wurden mit $n=5$ und SD: Standardabweichung.

Anzahl der Haarwäschen von Matcha und Eisen(II)-laktat										
Farbkoordinaten	6	SD	12	SD	18	SD	24	SD	30	SD
L	44,09	± 2,12	48,03	± 1,82	48,83	± 1,3	49,36	± 1,51	51,03	± 1,31
a	0,93	± 0,07	1,48	± 0,13	1,51	± 0,12	1,71	± 0,78	1,53	± 0,06
b	3,53	± 0,76	7,05	± 0,41	7,7	± 0,37	8,54	± 0,22	8,98	± 0,36
ΔE	4,35	± 1,65	7,34	± 1,64	8,35	± 1,14	9,92	± 1,28	10,88	± 1,25

Tab. 18 Farbkoordinaten, L, a, b, and ΔE der Haartressen, welche mittels kommerziell erhältlichem demi-permanentem Haarfärbeprodukt mit der Bezeichnung Igora Royal Absolutes Silverwhite gefärbt wurden mit $n=5$ und SD: Standardabweichung.

Anzahl der Haarwäschen von Dove Grey										
Farbkoordinaten	6	SD	12	SD	18	SD	24	SD	30	SD
L	45,59	± 0,37	49,47	± 0,93	49,6	± 1,2	50,01	± 0,76	50,28	± 1,12
a	1,4	± 0,08	1,7	± 0,1	1,69	± 0,15	1,72	± 0,09	1,84	± 0,05
b	5,7	± 0,24	7,59	± 0,19	7,89	± 0,22	8,26	± 0,31	8,31	± 0,29
ΔE	5,92	± 0,4	10,24	± 0,8	10,49	± 1,08	11,01	± 0,64	11,2	± 1,03

5.6.3 FT-IR und NIR-Untersuchungen

Haartressen, die nur mit Matcha, nur mit Eisen und mit Matcha und Eisen behandelt wurden ohne vorangegangene Blondierung, wurden IR- und NIR-spektroskopisch untersucht. Die dazugehörigen IR- sowie NIR-Spektren und die daraus sich ergebenden Cysteinsäurewerte liegen im Anhang unter A 5.6.3 vor. Dabei wurde sowohl bei IR- als auch NIR- Untersuchungen festgestellt, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den Cysteinsäurewerten vorhanden sind. Somit wurde davon ausgegangen, dass die Färbemethode erwartungsgemäß keine Schädigung der Haartressen verursacht. Die dazugehörigen statistischen Ergebnisse sind ebenfalls im Anhang unter A 5.6.3 aufgelistet.

Um Informationen über das Schädigungspotential der Färbung mittels Matcha und Eisen(II)-laktat zu erhalten, wurde der Cysteinsäure-Anteil mittels NIR-Messungen bestimmt. Die Abszisse repräsentiert die jeweilige Behandlung und die Ordinate die Menge an Cysteinsäure nach jeder Behandlung, wie in Abb. 38 dargestellt ist.

Zwischen der unbehandelten Haartresse, welche die Referenz darstellt, und den beiden gefärbten Haartressen sind keine statistischen Unterschiede ($p = 1$) feststellbar. Eine höhere Anzahl von Haartressen oder ein Konfidenzniveau von 10% würde wahrscheinlich zu signifikanten Unterschieden zwischen der Cysteinsäuremenge der Referenz und der Cysteinsäuremenge der mit Dove Grey behandelten Haartressen führen. Statistisch signifikante Unterschiede mit ($p \leq 0,001$) zwischen der Cysteinsäuremenge von Matcha und Eisen(II)-laktat gefärbten und mit Dove Grey behandelten Haartressen sind sichtbar. Die Cysteinsäuremenge von mit Dove Grey gefärbten Haartressen ist tendenziell höher, wie in Abb. 38 dargestellt ist. Eine geringfügige Schädigung der Haartressen, welche mittels Dove Grey gefärbt wurden, wird auf den niedrigen H_2O_2 -Gehalt und einen pH-Wert von 8,5 zurückgeführt. Der alkalische pH-Wert führt zur Quellung der Haarfasern und verbessert die Penetration der Farbstoffe. (Guthrie et al. 1995) Im Vergleich dazu sind keine Inhaltsstoffe, die das Haar schädigen könnten, in der Matcha- oder Eisenlösung vorhanden. Ebenfalls ist der pH-Wert von 5,0 bei dem Färbeprozess mittels Matcha und Eisen(II)-laktat mild für die Haarfaser. (Christie und Morel 2013)

Das Potenzial, das Haar zu schädigen, ist bei beiden Behandlungen gering oder kaum vorhanden. Somit ist die Haarfärbung mittels Matcha und Eisen(II)-laktat vergleichbar mit einem demi-permanenten, auf dem Markt bestehenden Haarfärbesystem.

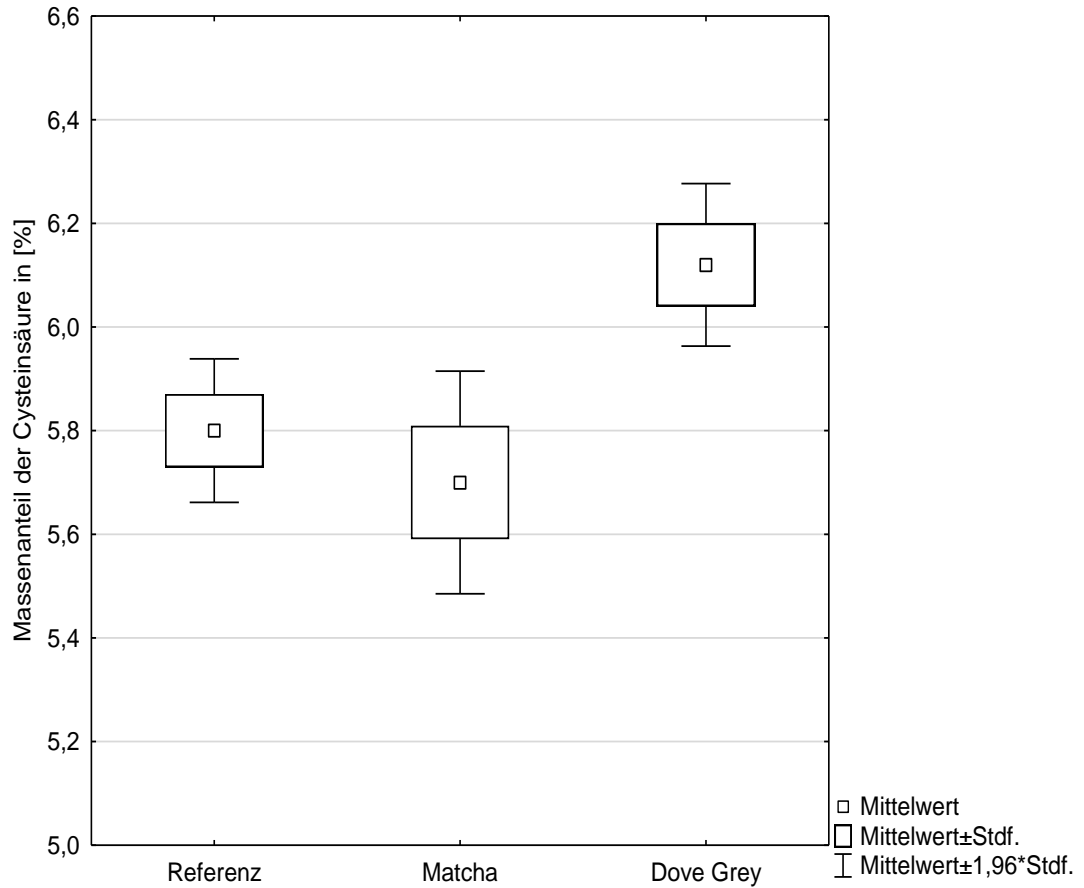


Abb. 38 Boxplot-Darstellung der Cysteinsäureanteile der Haartressen, welche nur blondiert wurden (Referenz), welche blondiert und anschließend mit Matcha und danach mit Eisen(II)-laktat behandelt wurden (Matcha) und welche blondiert und anschließend mittels demi-permanenter Haarfarbe der Marke Igora Royal Absolutes Silverwhite Dove Grey behandelten wurden (Dove Grey) mit n=5 und Std.: Standardfehler.

5.6.4 XPS Ergebnisse der mit Matcha und Eisen(II)-laktat gefärbten unpigmentierten Haartressen

Um Informationen zum Bindungszustand der verwendeten Stoffe auf der Haarfaser zu erhalten, wurden XPS-Untersuchungen an Haartressen durchgeführt, welche mittels Matcha und Eisen(II)-laktat gefärbt wurden. Die Informationstiefe beträgt 5–10 nm. Die jeweiligen ermittelten Gehalte sind in Atomprozent in Tab. 19 aufgelistet.

Auf den Oberflächen aller Haartressen wurden folgende Elemente nachgewiesen: Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Silicium, Schwefel und Calcium. Auf den mit Eisen(II)-laktat behandelten Haartressen wird zusätzlich ein geringer Eisengehalt gemessen. Zudem wird auf der unbehandelten Haartresse und vereinzelt auf der behandelten Haartresse ein geringer Natriumgehalt detektiert. Als Referenz-Bindungsenergie diente für alle aufgenommenen Einzel- oder Detailspektren der C1s Peak (C-C/C-H), welcher bei einer Bindungsenergie von 284,6 eV liegt. Die ausgewerteten C1s-, S2p- und Fe2p-Peaks sind im Anhang A 5.6.4 in den Einzelspektren aufgeführt.

Bezüglich der einzelnen Kohlenstoffverbindungen können auf allen untersuchten Haaroberflächen C-C/C-H-, C-OR-/-NR-, C=O- und C-OOR-Bindungen gemessen werden. Die ermittelten Bindungsenergien weisen darauf hin, dass Stickstoff auf den Haaroberflächen als Amin beziehungsweise als Amid vorliegt. Das Element Silicium liegt an der Haaroberfläche organisch gebunden vor.

Anhand der ermittelten Bindungsenergien liegt Schwefel bei allen Haartressen als Cystein/Cystin und SO_x-Bindung vor. Zwischen Cystein und Cystin konnte nicht unterschieden werden. Die hier ermittelten Bindungsenergien entsprechen für Cystein/Cystin 163,4–163,6 eV und für SO_x-Bindungen 167,8–168,0 eV. Somit handelt es sich bei SO_x laut den Untersuchungen von Okamoto et al. und Öngel et al., wie bereits in Kapitel 4.6.3 näher beschrieben, um SO₃-Gruppen. (Okamoto et al. 2011, Öngel et al. 2015)

Der hohe Gehalt an Cystein/Cystin weist auf eine nur geringe strukturelle Veränderung der Haaroberflächen hin. Bei den behandelten Haarsträhnen wird ein höherer Gehalt an Cystein/Cystin festgestellt als auf der unbehandelten Haartresse. Der Cystein/Cystin-Gehalt der 3-fach blondierten Haartresse aus Kapitel 4.6.3 liegt bei

17,5 At-% während der Gehalt der hier unbehandelten Haartresse bei 66,3 At-% liegt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass ein erhöhter Wert an Cystein/Cystin ein Indiz für ein intaktes Haar ist. Umgekehrt ist es bei den Werten der SO_3 -Gehalte, je höher der Gehalt an SO_3 -Bindungen, umso strapazierter ist die Haarfaser.

Bei der Betrachtung dieser beiden Gehalte der mit Matcha und Eisen(II)-laktat gefärbten Haartresse wird deutlich, dass eine Verbesserung der Haarstruktur erzielt werden kann. Der Cystein/Cystin-Gehalt steigt von 17,5 At-% auf 31,4 At-%, wohingegen der Gehalt an SO_3 -Bindungen von 82,5 At-% auf 68,6 At-% sinkt nach einer Behandlung mittels Matcha und Eisen(II)-laktat. Dies bestätigt die in Kapitel 4.6.3 aufgestellte Vermutung, dass mittels Matcha eine Verbesserung der Struktur der Haarfaser erzielt werden kann.

Bei allen mit Eisen(II)-laktat behandelten Haartressen werden im Eisensignal zwei unterschiedliche Bindungsenergien ermittelt, die anhand der bereits ermittelten Bindungsenergien in Kapitel 4.6.3 dem Eisen(II)-laktat zugeordnet werden können.

Mit XPS kann auf den mit Eisen(II)-laktat behandelten Haartressen ein geringer Eisengehalt nachgewiesen werden. Die ermittelten Bindungsenergien und die prozentualen Eisenzusammensetzungen weisen darauf hin, dass bei diesen Haartressen die gleiche Eisenkonfiguration vorliegt wie bei dem Eisen(II)-laktat Pulver. Bei der behandelten Haartresse konnte ein höherer Gehalt an Cystein/Cystin festgestellt werden als bei der unbehandelten Haartresse.

Tab. 19 Peakzusammensetzung der unpigmentierten, unbehandelten Haartresse, der unpigmentierten und mit 1 Gew.-% Matcha behandelten Haartresse, der unpigmentierten und mit 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse, der unpigmentierten und mit 1 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat behandelten Haartresse und der unpigmentierten und mit 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat Matcha und 10 Gew.-% Matcha behandelten Haartresse.

Behandlung der Haartresse										
Peakzusammensetzung	UNBEHANDELT		1 Gew.-% Matcha		1 Gew.-% Eisen(II)-laktat		1 Gew.-% Matcha, 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat		10 Gew.-% Matcha, 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat	
	Arithm. M.	SD	Arithm. M.	SD	Arithm. M.	SD	Arithm. M.	SD	Arithm. M.	SD
	(in At-%)		(in At-%)		(in At-%)		(in At-%)		(in At-%)	
Kohlenstoff C _{1s}										
C-C / C-H	68,7	7,5	71,0	7,1	65,4	3,0	71,3	4,7	71,4	5,4
C-OR / -NR	17,0	5,4	13,7	5,8	18,5	3,0	15,5	4,3	14,7	5,1
C=O	8,0	4,0	9,7	1,3	6,5	0,4	5,2	1,3	6,4	2,5
C-OOR	6,3	2,9	5,6	2,5	9,6	0,2	8,1	2,1	7,6	2,8
Stickstoff N _{1s}										
Amine/Amide	100,0	< 0,1	100,0	< 0,1	100,0	< 0,1	100,0	< 0,1	100,0	< 0,1
(E _{bin} ≈ 399,8 eV)										

Silicium Si _{2p}										
organisch	100,0	< 0,1	100,0	< 0,1	100,0	< 0,1	100,0	< 0,1	100,0	< 0,1
Schwefel S _{2p3/2}										
Cystein/Cystin	66,3	4,7	81,6	4,1	72,0	3,4	73,8	3,8	74,2	2,6
SO _x	33,7	4,7	18,4	4,1	28,0	3,4	26,2	3,8	25,8	2,6
Eisen Fe _{2p3/2}										
Fe	-	-	-	-	59,2	2,5	59,0	3,3	64,0	5,3
(E _{bin} ≈ 710,6 eV)										
Fe	-	-	-	-	40,8	2,5	41,0	3,3	36,0	5,3
(E _{bin} ≈ 714,2 eV)										

Den Untersuchungen von Covington A. D. zufolge beruhen die Protein-Tannin-Wechselwirkungen auf verschiedene Arten von Bindungen wie Wasserstoffbrücken, Salzverbindungen zwischen Aminosäure-Seitenketten und Carbonsäuregruppen oder hydrophoben Wechselwirkungen. (Covington 1997)

In Abb. 39 sind mögliche Bindungen und Wechselwirkungen der Haarfaser mit Inhaltsstoffen des Matchas, hier ein Flavonoid, und Eisen dargestellt. Skkiziert sind der mesomere Effekt und die komplexen Bindungen, die von dem Eisenion zu den Hydroxygruppen des Flavonoids gebildet werden können. Es ist zu erkennen, dass das Eisen in einem Grenzzustand als Anion kovalent mit der Ladung -2 oder koordinativ mit der Ladung $+2$ gebunden sein kann. Weiterhin ist in Abb. 39 die Ionenbindung zwischen einem negativ geladenen Sauerstoff des Flavonoids und einer positiv geladenen Aminosäure-Seitenkette dargestellt. Folglich können zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxygruppen des Flavonoids und der keratinischen Haarstruktur gebildet werden. Der Mechanismus der Farbbildung könnte durch einen Ladungstransfer zwischen Ligand (Flavonoid) und Metall entstehen. (Jurinovich et al. 2012, Pisitsak et al 2016) Der Ligand würde hierbei ein Elektron aus einem nichtbindenden p-Orbital in ein unbesetztes d-Orbital des Eisenzentrums übertragen. Durch den p- zu d-Übergang wird Fe^{+3} zu dem Fe^{+2} -Kation reduziert und gelbgrünes Licht wird absorbiert, wodurch die intensive grau/violett Färbung der Haarfaser entsteht.

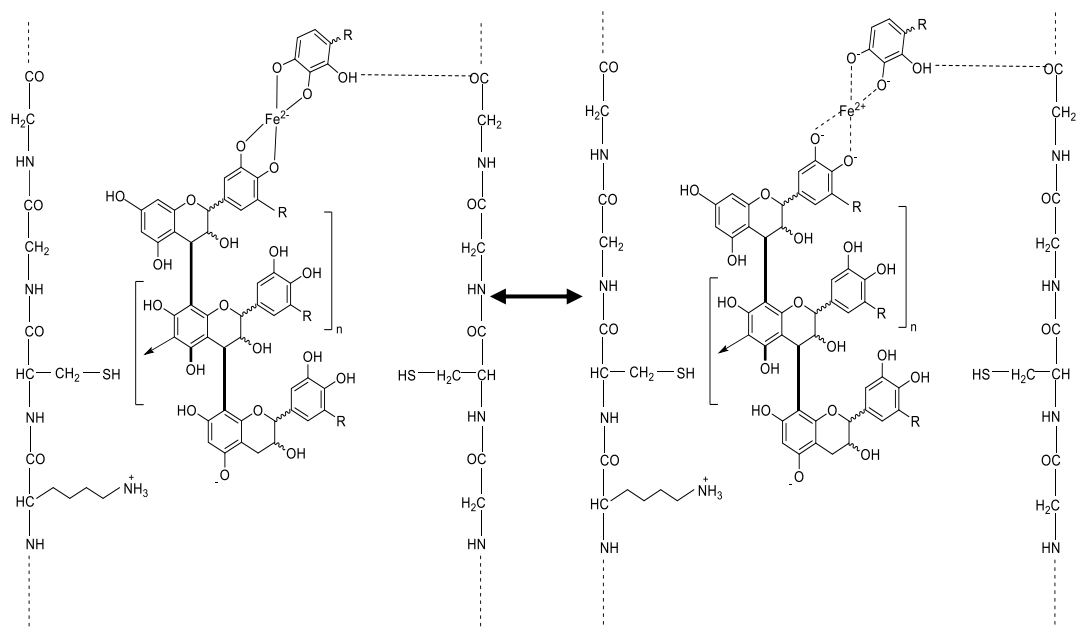


Abb. 39 Mögliche Interaktionen zwischen der Haarfaser und dem Flavonol aus dem Matcha Pulver und der jeweiligen mesomeren Strukturen des Eisen(II)-laktats wobei $R = -H, -CH$ oder $-OH$.

5.6.5 Überprüfung der UV-Stabilität

Pflanzenbasierte Haarfarben sind oft instabil gegenüber UV-Strahlung. Deshalb gilt es zu untersuchen, ob bei dem optimierten Färbesystem des Matcha und Eisen(II)-laktates eine Farbänderung bei UV-Exposition erzeugt wird. Da in erster Linie die Luminanz, also die Helligkeit einer Haarfarbe, nach UV-Exposition verändert wird, sind die L-Werte der jeweiligen bestrahlten Haartresse verglichen worden. (Santos Nogueira und Joekes 2004) Die dazugehörigen statistischen Ergebnisse sind im Anhang unter A 5.6.5 aufgelistet.

Hierbei repräsentiert die Abszisse in Abb. 40 die jeweilige Methode, welche auf der Haartresse verwendet wurde. Auf der Ordinate sind die L-Werte, welche die Helligkeit der Haarfarbe repräsentieren. Gekennzeichnet werden die behandelten Haartressen mit den Abkürzungen UNB, die unbehandelten, ausgefärbten Haartressen, DUN, die Haartressen, welche in Abwesenheit von Licht gelagert wurden, FEN, die Haartressen, welche einer 4-wöchigen Sonnenexposition auf der Fensterbank ausgesetzt wurden und UV, die Haartressen welche künstlich 96 h UV-bestrahlt wurden.

Es ist zu erkennen, dass zwischen der unbehandelten und der dunkel gelagerten Haartressen keine statistisch signifikanten Unterschiede ($p = 1$) feststellbar sind. In den L-Werten der unbehandelten Haartressen und der Sonnenexposition ausgesetzten Haartressen sowie der künstlich UV-bestrahlten Haartressen sind statistische Unterschiede mit ($p \leq 0,001$) sichtbar. Ebenfalls unterscheiden sich die L-Werte, der Haartressen, welche in Abwesenheit von Licht gelagert wurden, von den L-Werten der Haartressen sowohl nach Sonnenexposition auf der Fensterbank als auch nach künstlicher UV-Bestrahlung.

Nach Sonnenexposition auf der Fensterbank sowie nach 96-stündiger UV-Bestrahlung in der Testkammer steigen die L-Werte. Somit verblasst die Haarfarbe und die wahrgenommene Farbe wird heller. In den Untersuchungen von Nogueira und Joekes wurde festgestellt, dass UV-A-Strahlen hauptsächlich für die Änderung der Haarfarbe verantwortlich sind. (Nogueira und Joekes 2004) Somit könnte die hier festgestellte Aufhellung der Haarfarbe durch UV-A-Strahlung erzeugt worden sein. In den Untersuchungen von Kovacs wurde hingegen festgestellt, dass bei der Verwendung des Blauholzes in Kombination mit Eisen(II)-laktat niedrigere L-Werte nach UV-

Exposition auftreten. (Kovacs 2021) Die ermittelten Ergebnisse verdeutlichen, dass die Lichtbeständigkeit pflanzenbasierter Haarfarben optimiert werden sollte.

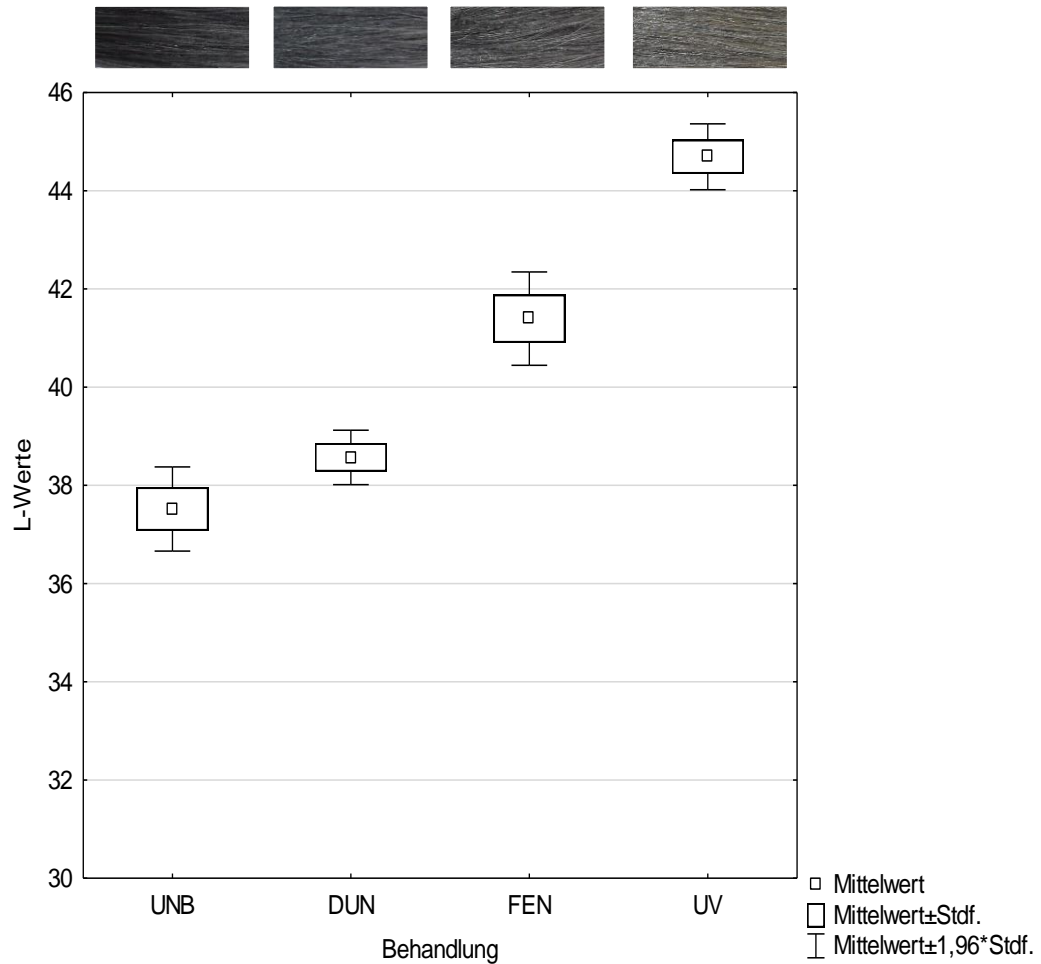


Abb. 40 Boxplot-Darstellung der L-Werte der Haartressen, welche nach der Färbung mit 10 Gew.-% Matcha Extrakt und 0,1 Gew.-% Eisen(II)-laktat nicht bestrahlt wurden (UNB), Haartressen, welche in Abwesenheit von Licht gelagert wurden (DUN), Haartressen, welche der Sonnenexposition auf der Fensterbank ausgesetzt wurden (FEN) und Haartressen, welche künstlich in einer Testkammer UV-bestrahlt wurden (UV) mit $n=5$ und Stdf.: Standardfehler.

5.6.6 Abzugsverhalten der Farbe mit Komplexmierungsmitteln und weiteren Metallsalzen

Ein Nachteil metallischer Haarfärbungen ist, dass das fixierte Metall auf der Haarfaser als Katalysator bei oxidativen Behandlungen fungieren kann. Die beschleunigte Zersetzung des Wasserstoffperoxids kann dabei zu Haarbrüchen und Verbrennungen der Kopfhaut führen. (Zviak und Milléquant 2005) In diesem Kapitel soll daher zunächst der Eisengehalt auf den Haartressen nach der Behandlung mit Matcha und Eisen(II)-laktat ermittelt werden. Anschließend soll überprüft werden, ob eine Behandlung mittels Komplexmierungsmittel oder Titan-(IV)-oxalat zu einer Decoloration der Haartresse sowie einer Entfernung des Eisens führt. In den Abb. 42, 44 und 45 sind die Eisen- oder Titangehalte auf der Ordinate nach der jeweiligen Behandlung dargestellt. Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Konzentration des Eisen(II)-laktates in der Färbelösung und der tatsächlichen Anhaftung auf oder in der Haarfaser wurde die Konzentration des Eisen(II)-laktates graduell erhöht. Die unbehandelte Haartresse weist mit etwa 30 mg/kg einen geringen Gehalt an Eisen auf, welcher mit den Untersuchungen von Chojnaka et al. vergleichbar ist. Hierbei wurde ein Gehalt von etwa 23 mg/kg Eisen gemessen. (Chojnaka et al 2010) Aus Abb. 42 geht hervor, dass bereits ab einer Konzentration von 0,01 Gew.-% Eisen(II)-laktat, welche in der Färbelösung vorhanden war, etwa 900 mg/kg Eisen auf den Haartressen detektiert werden konnte. Diese Ergebnisse korrelieren mit den in Kapitel 5.5.1.2 ermittelten Färbungen, welche zeigten, dass eine Anfärbung der Haartressen bereits ab einer Eisen(II)-laktat Konzentration von 0,01 Gew.-% erfolgt.

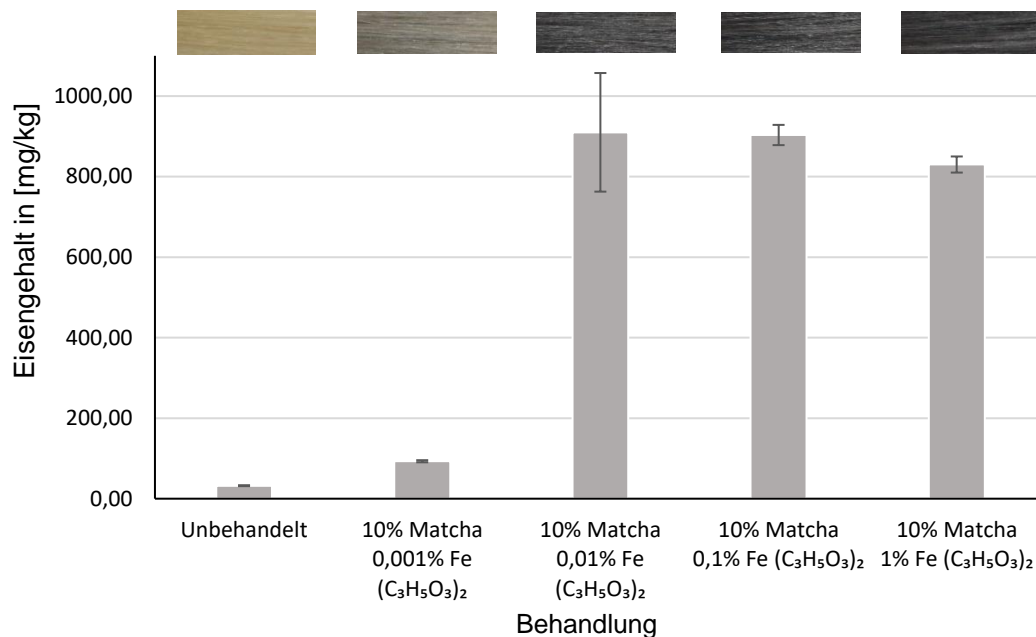


Abb. 41 Darstellung des Eisengehaltes als Balkendigramm mit den jeweiligen Ablichtungen von Haartressen, welche unbehandelt waren, Haartressen, welche immer zunächst mit 10 Gew.-% Matcha und anschließend mit jeweils 0,001 Gew.-%, 0,01 Gew.-%, 0,1 Gew.-% und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat behandelt wurden mit n=3 und der dazugehörigen SD: Standardabweichung.

Zur Überprüfung der Farbänderung bei Kombination zweier Metallsalze wurden die mit Matcha behandelte Haartresse nacheinander mit dem jeweiligen Metallsalz behandelt. Zusätzlich wurde untersucht, ob es mittels Komplexierungsmittel, in diesem Fall 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), möglich ist, das Metallsalz wieder gänzlich von den Haartressen zu entfernen. Zur visuellen Vereinfachung ist in Abb. 42 die Reihenfolge und das dazugehörige Bild nach der Behandlung aufgeführt.

Nach 30 min Behandlung mit 5% Titan(IV)-oxalat Lösung ist die Matcha und Eisen(II)-laktat Färbung entfernt und die Ausgangsfarbe ist nahezu wiederhergestellt.

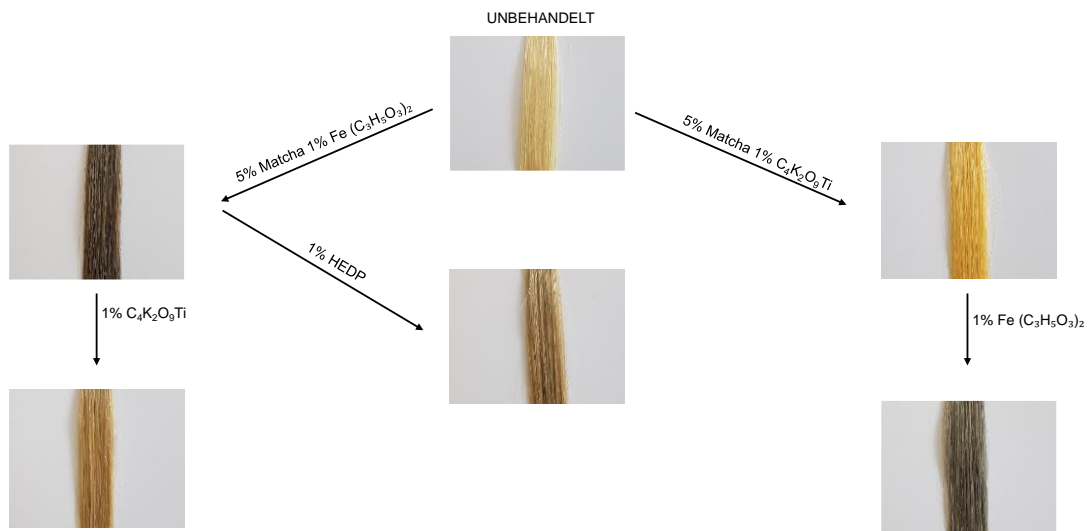


Abb. 42 Visuelle Darstellung von Haartressen, welche unbehandelt waren (Mitte), Haartressen, welche mit 5 Gew. % Matcha und 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat (links), welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat und anschließend mit 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat Haartressen (rechts unten), welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat (rechts), welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat und anschließend mit 1 Gew.-% HEDP (Mitte unten), welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat und anschließend mit 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat (links unten), behandelt wurden.

Erwartungsgemäß ist der Gehalt an Titan oder Eisen nach der jeweiligen Behandlung im Vergleich zu der unbehandelten Haartresse gestiegen. Es ist zu erkennen, dass der Titangehalt auf den Haartressen etwa zwischen 50–70 mg/kg beträgt, wenn die Haartressen mit Titan(IV)-oxalat behandelt wurden, wie aus Abb. 43 hervorgeht. Die Eisengehalte, welche in Abb. 45 dargestellt sind, liegen bei 900–1200 mg/kg. Somit ist eine 10-fach höhere Menge an Eisen auf den gefärbten Haartressen nachweisbar. Die Komplexbildungskonstante von HEDP mit Eisen(III)-Ionen ist im Vergleich zu Magnesium- oder Kalium-Ionen mit 10^{16} sehr hoch. (Jacopin et al. 2003) Die Behandlung mit HEDP führt zu der Decoloration der Haartresse, wie aus Abb. 43 hervorgeht. Jedoch verringert sich der Eisengehalt nur gering von etwa 1300 mg/kg auf etwa 1000 mg/kg. Aufgrund der mangelnden Untersuchungen von Komplexmitteln auf der Haarfaser, um die Decoloration von metallischen Haarfarben zu erzielen, sind Vergleiche der hier ermittelten Ergebnisse nicht möglich. Exemplarischer Versuche zeigten, dass eine Decoloration mit Phytensäure, EDDS sowie EDTA nur im stark sauren pH-Bereich möglich sind. Die Decoloration mittels HEDP erfolgte bei einem stark sauren pH-Wert von etwa 1,77. Somit könnte die Decoloration auf einen pH-Effekt zurückzuführen sein.

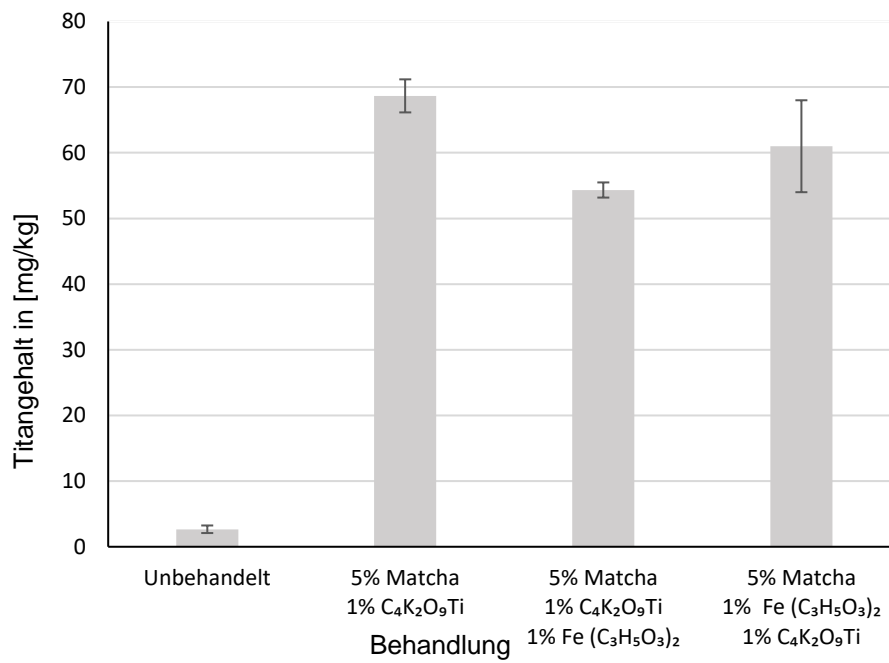


Abb. 43 Darstellung des Titangehaltes als Balkendigramm von Haartressen, welche unbehandelt waren, Haartressen, welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat, Haartressen oder welche mit 1 Gew.1 % Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat und anschließend mit 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat behandelt wurden mit n=3 und der dazugehörigen SD: Standardabweichung.

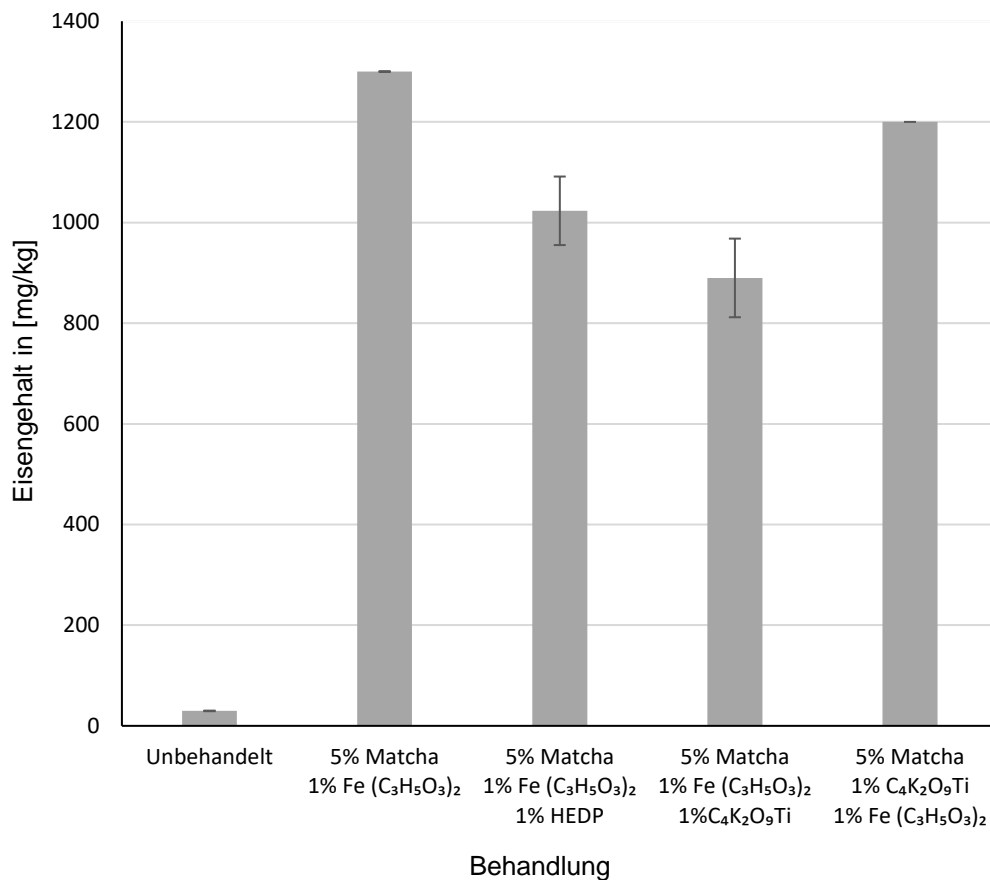


Abb. 44 Darstellung des Eisengehaltes als Balkendigramm von Haartressen, welche unbehandelt waren, Haartressen, welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat, Haartressen, welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat und anschließend mit 1 Gew.-% HEDP, Haartressen, welche mit 1 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat und anschließend mit 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat oder Haartressen welche mit 5 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Titan(IV)-oxalat und anschließend mit 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat behandelt wurden mit n=3 und der dazugehörigen SD: Standardabweichung.

5.7 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurde die in Kapitel 4 angewandte Methode optimiert. Eine optimale Färbung funktioniert im sauren bis basischen pH-Milieu, wobei ein Natriumcitrat-Puffer im Bereich um 5 sich als besonders geeignet erwies. Bei der Optimierung der Konzentrationen des polyphenolischen Matcha Extraktes wurde festgestellt, dass etwa 10 Gew.-% ausreichend für homogene Färbungen sind. Die Optimierung der Konzentration von Eisen(II)-laktat zeigte, dass bereits 0,01 Gew.-% zu intensiven Färbung führen kann.

Der Vergleich der Waschstabilität der optimierten Färbemethode mit einem kommerziell erhältlichen demi-permanenten Produkt zeigte, dass Matcha und Eisen(II)-laktat tendenziell bessere Ergebnisse erzielten.

Zur Beurteilung des Schädigungspotentials wurden Cysteinsäurewerte, welche mittels FT-NIR ermittelt wurden, herangezogen. Matcha und Eisen(II)-laktat gefärbte Haartressen wiesen leicht niedrigere Cysteinsäuregehalte auf als Haartressen, die mit einem handelsüblichen demi-permanenten Produkt behandelt wurden.

XPS-Analysen bestätigen die Reduktion von SO_3 -Bindungen, insbesondere wenn Haartressen nur mit Matcha behandelt wurden.

Die UV-Exposition der mit Matcha und Eisen(II)-laktat gefärbten Haartressen führt zur Aufhellung der Haarfarbe. Die L-Werte steigen vor allem bei künstlicher UV-Bestrahlung in der Kammer.

Sowohl die Decoloration als auch die Entfernung des Eisens kann mittels Komplexierungsmittel im stark sauren pH-Bereich erfolgen.

5.8 Literaturverzeichnis

BAKI, G. und ALEXANDER, S. K. (2015) Introduction to Cosmetic Formulation and Technology. In: Hair Coloring Products. John Wiley & Sons, Hoboken New Jersey.

BECHTHOLD, T. (2009) Natural Colorants in Hair Dyeing. In: *Handbook of Natural Colorants*; Bechthold T.; Mussak R., Eds.; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, United Kingdom.

BOGA, C., DELPIVO, C., BALLARIN, B., MORIGI, M., GALLI, S., MICHELETTI, G., TOZZI, S. (2013). Investigation on the dyeing power of some organic natural compounds for a green approach to hair dyeing. *Dyes Pigm.*, 97:9–18.

CHOJNAKA, K., ZIELIŃSKA, A., GÓRECKA, H., DOBRZAŃSKI, Z., GÓRECKI, H. (2010) Reference values for hair minerals of Polish students. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 29: 314–319.

CHRISTIE, R. M. und MOREL, O. J. X. (2013) The Coloration of Human Hair. In: *The Coloration of Wool and other Keratin Fibres*; Lewis, D. M. und Rippon, J. A.; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, United Kingdom.

COVINGTON, A. D. (1997). *Modern tanning chemistry*. Chem. Soc. Rev. 26: 111–126.

DATE and TIME (2021) Online: <https://dateandtime.info/de/index.php>, Zitat vom 05.02.2021.

DIAS, M. F. R. G. (2015) Hair Cosmetics: An Overview. *Int. J. Trichology.*, 7:2–15

GUTHRIE, J. T., KAZLAUCIUNAS, A., RONGONG, L., RUSH, S. (1995). The Characterisation of Treated and Dyed Hair. *Dyes Pigm.*, 29: 23–44.

JACOPIN, C., SAWICKI, M., PLANCQUE, G., DOIZI, D., TARAN, F., ANSOBORLO, E., AMEKRAZ, B., MOULIN, C. (2003) Investigation of the Interaction between 1-Hydroxyethane-1,1'-diphosphonic Acid (HEDP) and Uranium(VI). *Inorg. Chem.*, 42: 5015–5022.

JURINOVICH, S., DEGANI, I., MENNUCCI, B. A. (2012). A strategy for the study of the interactions between metal-dyes and proteins with QM/MM approaches: the case of iron-gall dye. *J. Phys. Chem.* 45: 13344–13352.

KOVACS, P. T. (2021) Untersuchungen der Lichtbeständigkeit und der Waschstabilität des Blau- und Gelbholzes in der Anwendung als Haarfärbemittel. Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften. Masterthesis an der Universität Hamburg.

MARSH, J. (2012). Hair Coloring., in EVANS, T. und WICKETT, R. (2012) *Practical Modern Hair Science.*, Allured Business Media, Illinois.

OKAMOTO, M., ISHIKAWA, K., TANJI, N., AOYAGI, S. (2011). Investigation of the damage on the outermost hair surface using ToF-SIMS and XPS. *Sur. Interface Anal.*, 44: 736–739.

ÖNGEL, C., KELES, M., ACAR, E., BIRER, Ö. (2015). Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment of Human Hair Fibers. *J. Bio. Tribo. Corros.*, 1:7.

PISITSAK, P., HUTAKAMOL, J., JEENAPAK, S., WANMANEE, P., NUAMMAIPHUM, J., THONGCHAROEN, R. (2016). Natural dyeing of cotton with *Xylocarpus granatum* bark extract: Dyeing, fastness, and ultraviolet protection properties. *Fibers Polym.*, 4: 560–568.

REIMER, E. (2004). Zum Strahlungsklima der Erde. Viertes Symposium zu Licht und Gesundheit., Deutsche Gesellschaft für Photobiologie, Technische Universität Berlin.

ROSE, P. M., CANTRILL, V., BENOHOUD, M., TIDDER, A., RYNER, C. M., BLACKBURN, S. (2018). Application of Anthocyanins from Blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) Fruit Waste as Renewable Hair Dyes., *J. Agric. Food Chem.* 66: 6790–6798.

SANTOS NOGUEIRA, A. C. und JOEKES, I. (2004). Hair color changes and protein damage caused by ultra violet radiation. *J Photochem. Photobiol.*, 74:109-117.

SARGSYAN, L. VILL, V., HIPPE, T. (2020) Investigations of vegetable Tannins as Hair Dyes and their Interactions with pre-bleached hair fibres. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 42:320–327.

STATISTA (2021) Online: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/577056/umfrage/durchschnittliche-monatliche-sonnenscheindau>, Zitat vom 05.02.2021.

SUNRISE and SUNSET (2021) Online: <https://www.sunrise-and-sunset.com/de/sun/deutschland/hamburg/2021/januar>, Zitat vom 12.02.2021.

TANG, Y., HE, W., YANG, S., LIU, L. (2015) Stabilisation and detoxification of henna (*Lawsonia inermis* L.) extract for hair dye cosmetics by spray-drying encapsulation. *Color. Technol.*, 135:439–450.

The Tea Company GmbH & Co. KG. Produktinformationsdatei, Neu Wulmstorf, Deutschland, 2019.

WILSON, H., CARR, C., HACKE, M. (2012) Production and validation of model iron-tannate dyed textiles for use as historic textile substitutes in stabilization treatment studies. *Chem. Cent. J.*, 6:1–13

YOSHIDA, K. KITAHARA, S., ITO, D., KONDO, T. (2006) Ferric ions involved in the flower color development of the Himalayan blue poppy, *Meconopsis grandis*. *Phytochemistry.*, 67:992–998

ZVIAK, C. und MILLÉQUANT. (2005). Oxidation Coloring., in *The Science of Hair Care.*, BOUILLON, C. und WILKINSON, J. (2005). 2. Auflage, Taylor & Francis Group, Boca Raton.

6 Abschließendes Fazit

Im Rahmen dieser Dissertation konnte die Fixierung von polyphenolischen Pflanzenextrakten in Kombination mit Metallsalzen auf Haartressen erfolgreich entwickelt werden. Die Überprüfung diverser Metallsalze zeigte, dass sich Eisen in der niedrigeren Oxidationsstufe von +2 besonders für intensive gräulich-schwarze Haarfärbungen eignet. Hellere Farbrichtungen wie beispielsweise gelblich-orange oder gräulich-beige konnten mit Titan(IV)- oder Eisen(III)-sulfat erzielt werden.

Ein saurer pH-Wert von etwa 5 sowie jeweils 30-minütige Einwirkzeiten erst des polyphenolischen Extraktes und anschließend des Metallsalzes führen zu intensiven Farbergebnissen und sind schonend für die keratinische Haarstruktur. Neben den Metallsalzen ist ebenfalls multiples Blondieren der Haartresse für eine Erhöhung der Waschstabilität verantwortlich. Bereits geringe Konzentrationen von 0,1 Gew.-% Eisen(II)-laktat und etwa 10 Gew.-% des polyphenolischen Matcha Extraktes sind optimal für intensive und homogene Farbergebnisse auf der Haarfaser. Um eine homogene und intensive Anfärbung der Haartressen zu erhalten, eignen sich besonders oxidativ aufgehellte Haartressen oder gänzlich unpigmentierte Haartressen.

Bei dem Vergleich des hier entwickelten Färbesystems mit einem handelsüblichen auf dem Markt bestehenden Produkt wurde festgestellt, dass sowohl die Ergebnisse der Waschstabilität als auch das Schädigungspotential vergleichbar oder sogar etwas verbessert ist. Somit ist die Eignung des polyphenolischen Extraktes in Kombination mit einem Metallsalz zur Haarfärbung vorhanden.

Zu berücksichtigen sind farbliche Veränderungen der Haarfarbe bei UV-Exposition, wenn die Haarfarbe mittels polyphenolischem Extrakt bestehend aus Matcha und Eisen(II)-laktat erreicht wurde.

Weiterhin wurde festgestellt, dass eine Decoloration der Haarfarbe durch nachträgliche Behandlung mit Komplexmierungsmitteln ermöglicht wird. Die Entfernung des Metallsalzes durch Komplexmierungsmittel gelingt zum Teil.

Anhand der spektroskopischen Messungen mittels XPS, FT-IR und FT-NIR konnten Erkenntnisse über Bindungszustände sowie strukturelle Veränderungen der Haaroberfläche ermittelt werden. Dabei konnte anhand von XPS-Analysen Eisen auf

den mittels polyphenolischem Extrakt und Eisen(II)-laktat gefärbten Haartressen nachgewiesen werden. Die Eisenkonfiguration auf den Haartressen ist vergleichbar mit der Eisenkonfiguration des verwendeten Eisen(II)-laktat Pulvers. Mögliche Interaktionen zwischen dem polyphenolischen Extrakt, dem verwendeten Metallsalz und der Haartresse konnten dargestellt werden. Folglich konnten Rückschlüsse über vorherrschende Bindungen auf den Haartressen erzielt werden.

Insgesamt wurde im Rahmen dieser Dissertation eine sehr effektive Methode zur Färbung von Haarfasern ohne strukturelle Schädigung mittels polyphenolischem Extrakts in Kombination mit Metallsalzen erfolgreich entwickelt und optimiert.

7 Ausblick

Weitere Untersuchungen polyphenolischer Extrakte sind notwendig, um Aufschluss über die aktive färbende Komponente zu erhalten. Außerdem können zur Ermittlung der Penetrationstiefe und zur visuellen Veranschaulichung Mikrotom-Schnitte der gefärbten Haartressen erstellt und beurteilt werden.

Durch Kombinationen von sowohl verschiedenen Polyphenolen sowie Beizmitteln kann das Spektrum der Farben erweitert werden. Zusätzlich können möglicherweise weitere Farbtöne generiert werden, wenn hennabasierte pflanzlichen Haarfärbungen mit der hier entwickelten Methode kombiniert werden.

Die Verbesserung der Haarstruktur nach Anwendung des Matcha Pulvers sollte in weiteren Versuchen näher untersucht werden.

Untersuchungen zur Dekomplexierung des Metalls von der Haarfaser mittels weiterer Komplexierungsmittel sind erforderlich, um die Haartressen anschließend oxidativ färben zu können.

Um ein marktfähiges Produkt aus der hier entwickelten pflanzenbasierten Haarfärbemethode zu erstellen, sind toxikologische und dermatologische Zulassungen erforderlich. Untersuchungen zur Sensibilisierung der Haut sollten erfolgen. Weiterhin sollten in-vivo Anwendungen zur Validierung der in dieser Arbeit erzielten Farbergebnisse, durchgeführt werden.

Weiterhin sollten zur Erstellung eines marktfähigen Produktes sollten die hier verwendeten Inhaltsstoffe in bestehende Formulierungen eingearbeitet werden. Anschließend wären Überprüfungen der Lagerstabilität bei diversen Temperaturen sowie Viskositätstests erforderlich

8 Anhang

A 4.2.2 Verwendete pflanzliche Extrakte und Metallsalze

Vegetabiler Gerbstoff	Botanischer Name	Eigenschaften	Farbe	Gerbstoffklasse	Allergene	pH-Wert bei 21 °C und c= 10 mg/L
Mimosa	<i>Acacia negra, Acacia molissima</i>	Phlobaphenbildner (Gerbstoffrote)	braun	kondensiert	keine	4,7
Matcha	<i>Camellia sinensis</i>		grün	kondensiert	keine	5,48
Eisen(II)-laktat		Hellgrünes Pulver	In Wasser helles grün		keine	5,42
Eisen(III)-sulfat		Gelbliches Pulver	In Wasser helles gelb		keine	2,15
Titan(IV)-oxalat		Weißes Pulver	In Wasser klar		keine	3,21

Anhang A 4.5.1.4 Statistische Ergebnisse

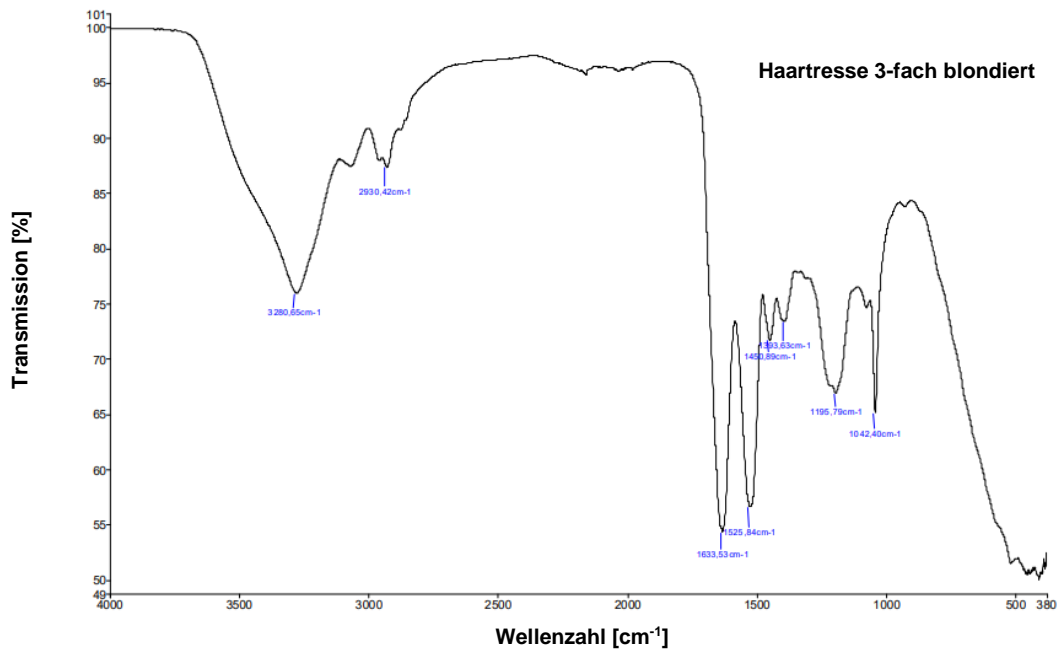
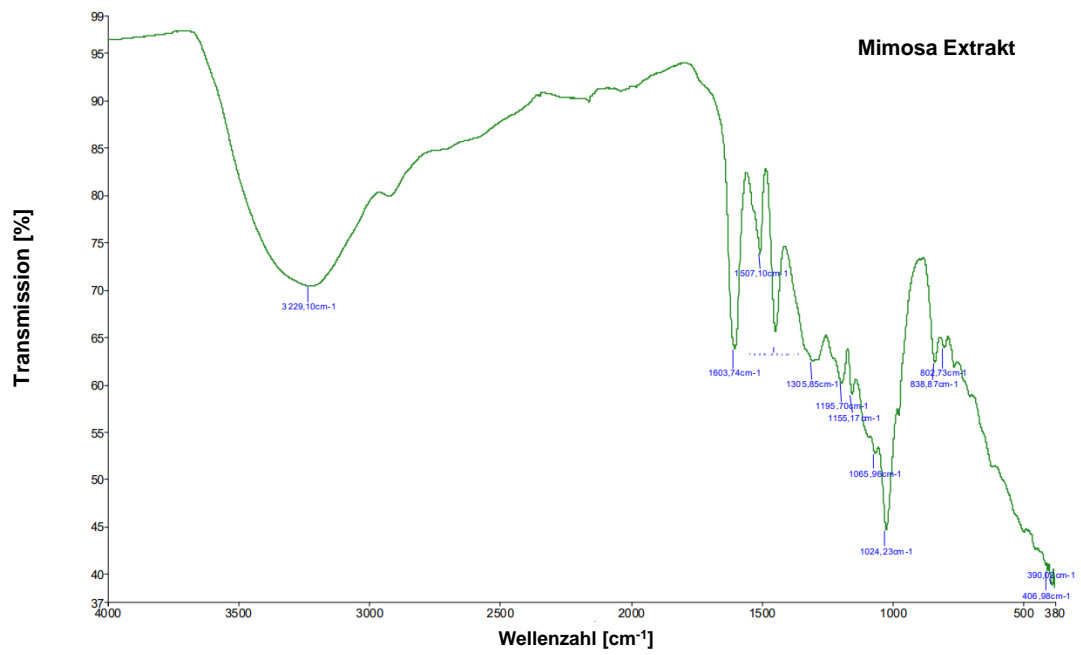
Ergebnisse des Post-Hoc Tests der Haartressen in rot markiert signifikante Unterschiede ($p \leq 0,05$)

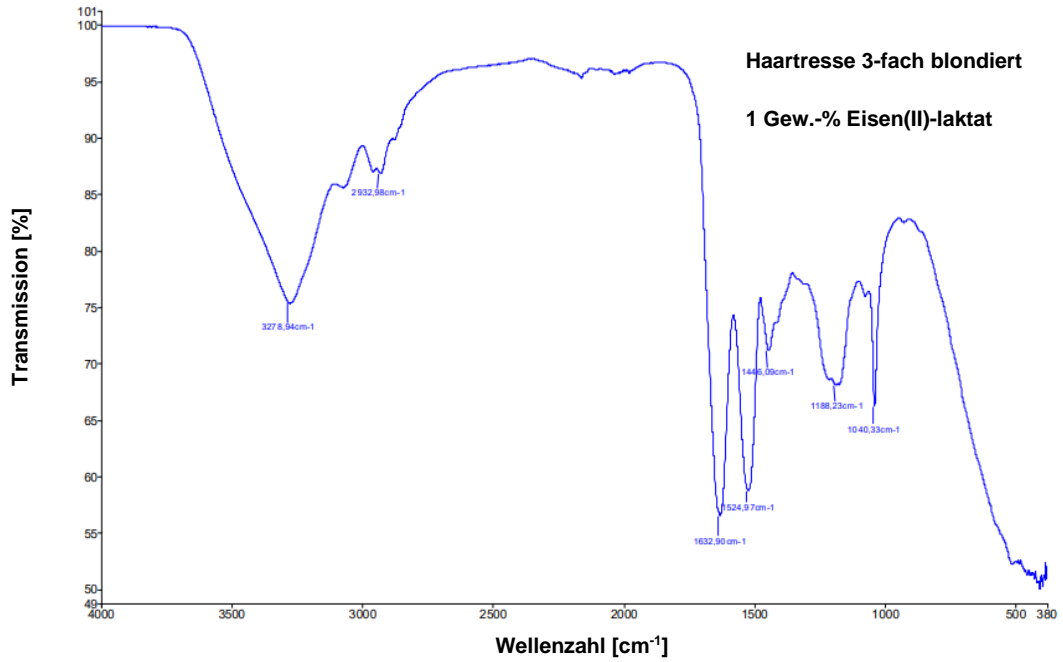
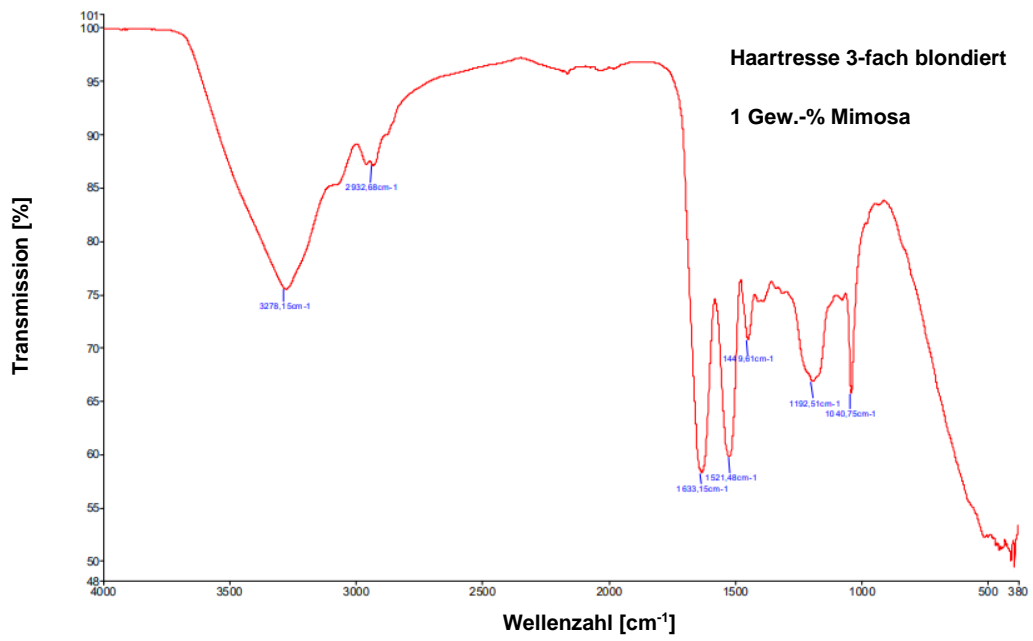
Tukey HSD Test; Variable DE Approximierte Wahrscheinlichkeiten für Post-hoc-Tests				
Fehler: MQ(Zwischen) = ,64341, FG = 36,000				
Blondierung	{1}	{2}	{3}	{4}
	6,1240	9,1050	27,472	30,676
0		0,000159	0,000159	0,000159
1	0,000159		0,000159	0,000159
2	0,000159	0,000159		0,000159
3	0,000159	0,000159	0,000159	

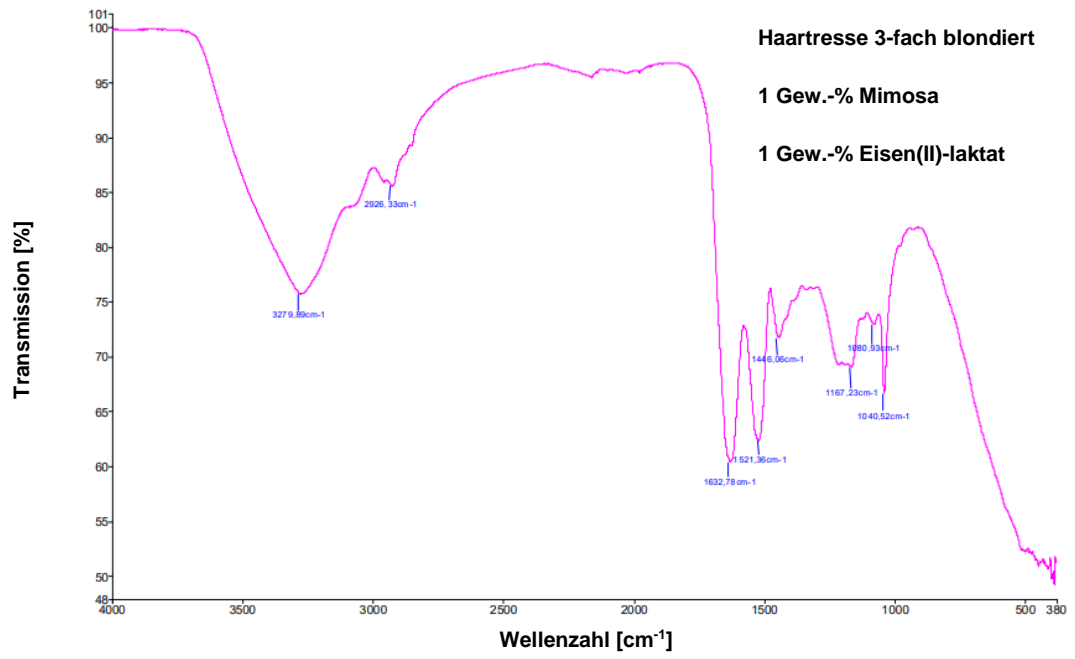
Post-hoc-Test nach Dwass-Steel-Critchlow-Fligner				
Multiple Vergleiche (mittlere Rangsummen in den Spaltenköpfen und p-Werte in den Zellen)				
Blondierung	{1}	{2}	{3}	{4}
	R: 5,5	R: 15,5	R: 25,5	R: 35,5
0		0,0000	0,0000	0,0000
1	0,0000		0,0000	0,0004
2	0,0000	0,0000		0,0000
3	0,0000	0,0004	0,0000	

Tukey HSD Test; Variable DE Approximierte Wahrscheinlichkeiten für Post-hoc-Tests				
Fehler: MQ(Zwischen) = ,56907, FG = 36,000				
Blondierung	{1}	{2}	{3}	{4}
	3,8660	12,231	20,736	27,892
0		0,000159	0,000159	0,000159
1	0,000159		0,000159	0,000159
2	0,000159	0,000159		0,000159
3	0,000159	0,000159	0,000159	

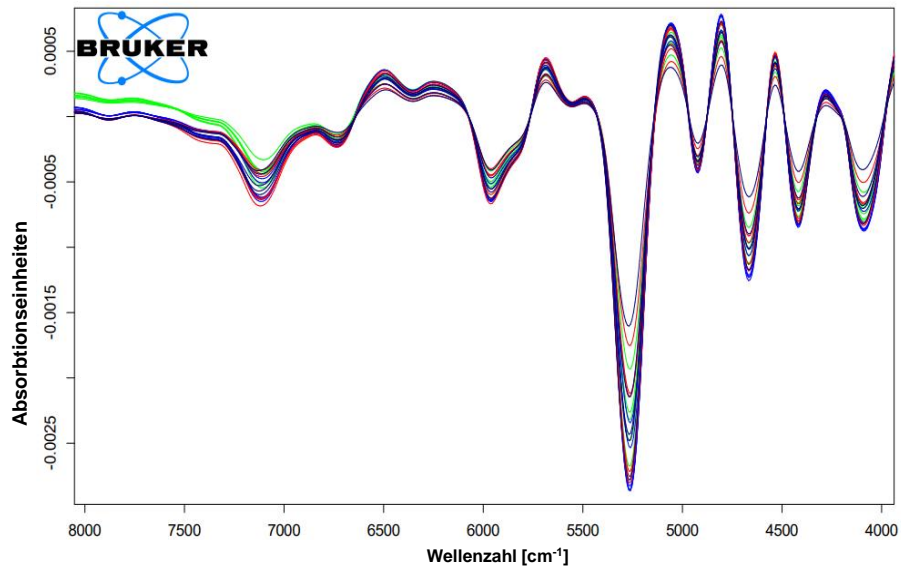
Anhang A 4.6.1 Einzelspektren der FT-IR-Messungen







Anhang A 4.6.2 Einzelspektren der FT-NIR-Messungen

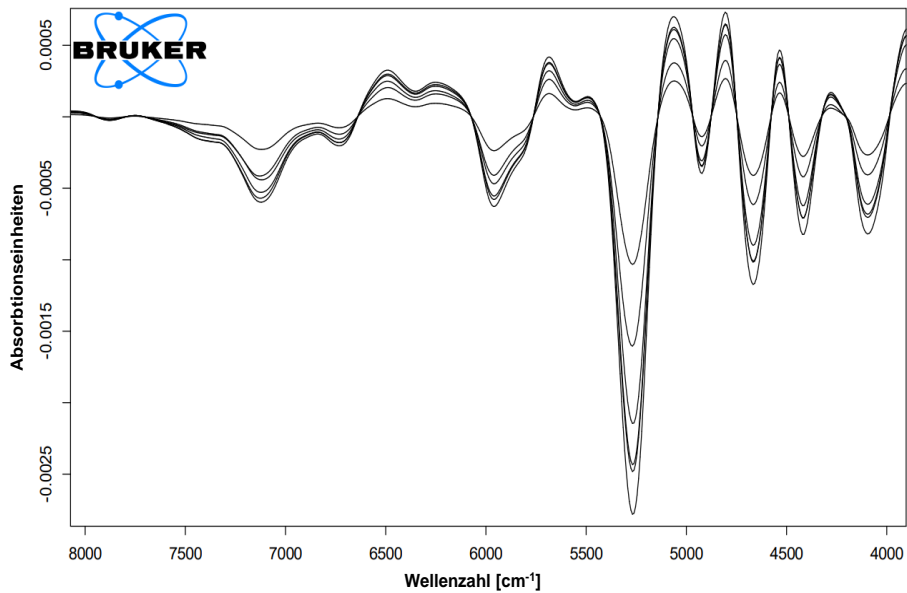


Haartresse nur 3-fach blondiert in schwarz

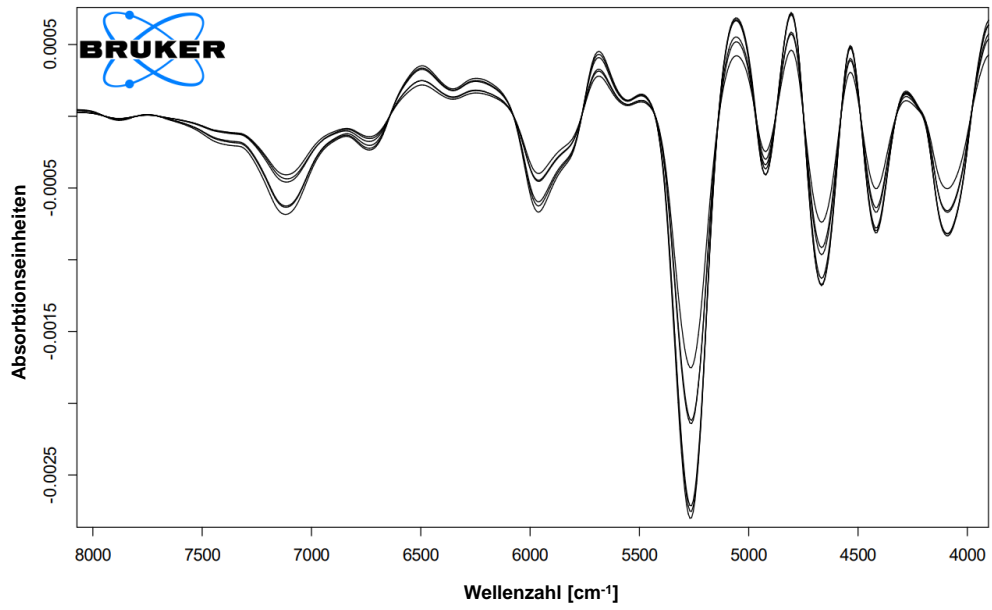
3-fach blondiert und 1 Gew.-% Mimosa in rot

3-fach blondiert 1 Gew.-% Fe(II)-laktat in blau

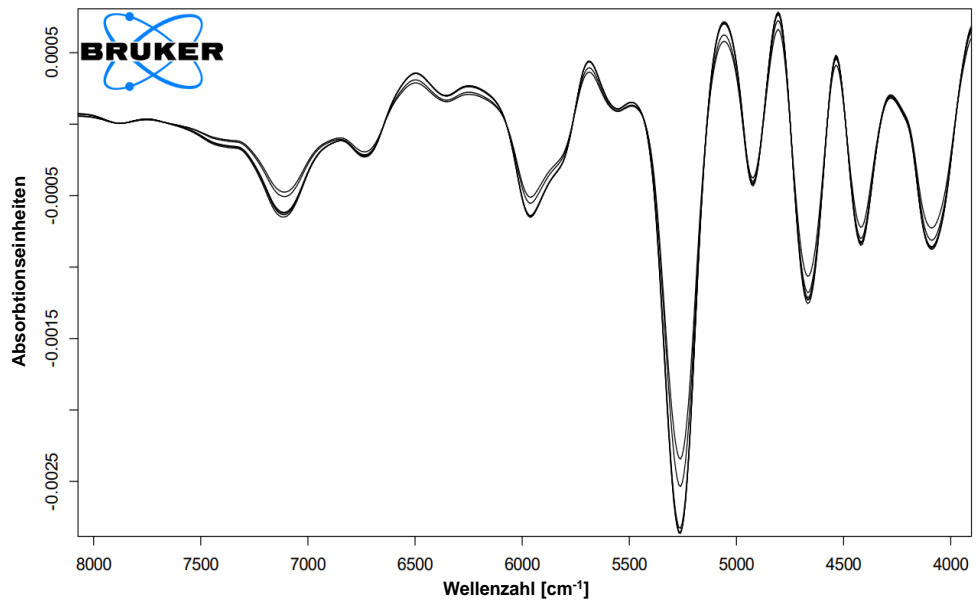
3-fach blondiert 1 Gew.-% Mimosa und 1 Gew.-% Fe(II)-laktat in grün



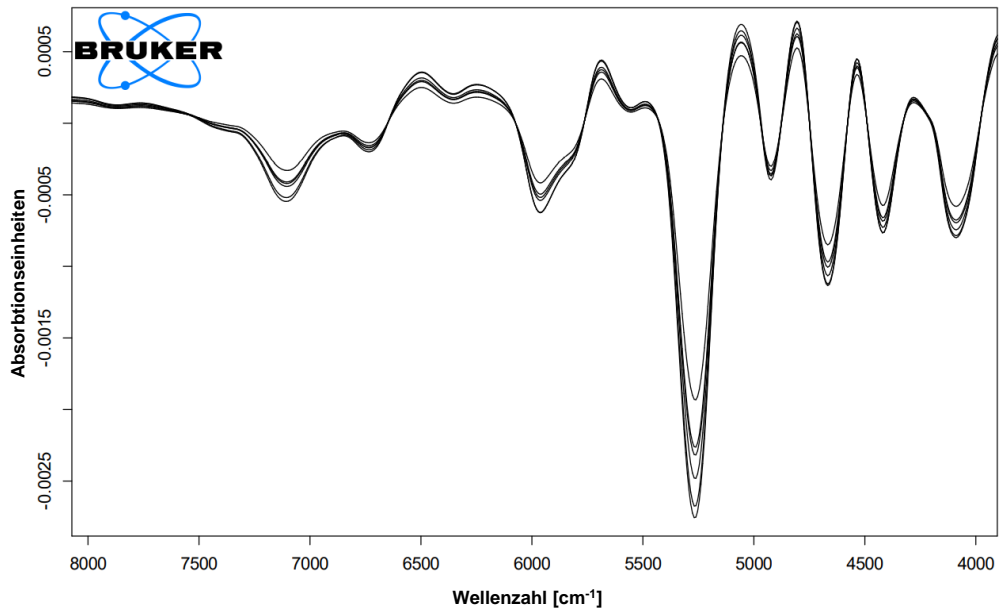
3-0 Haartresse mit 80 % Grauteil 3-fach blondiert



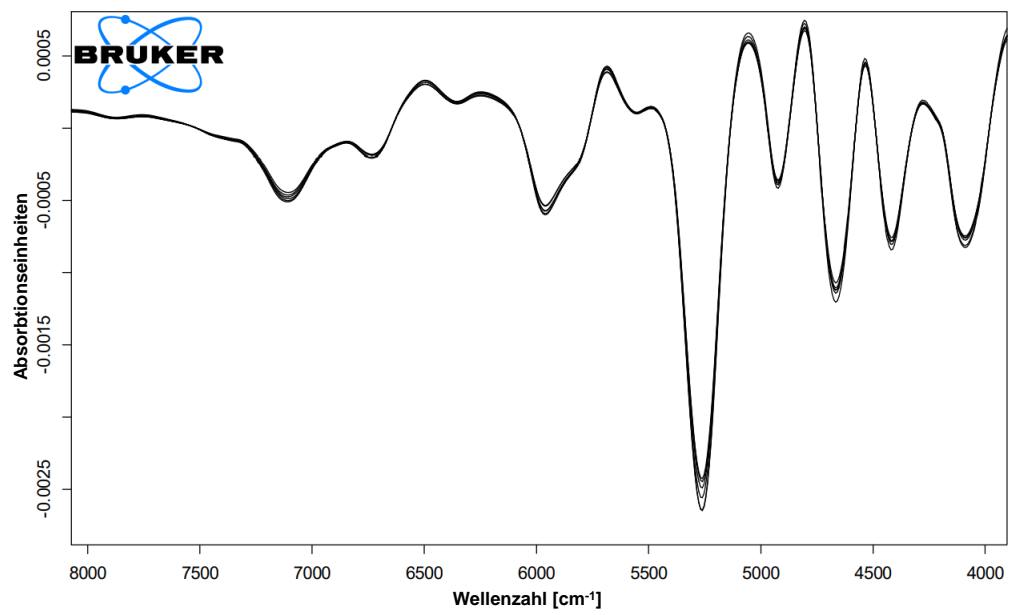
3-0 Haartresse mit 80 % Graunteil 3-fach blondiert und 1 Gew.-% Mimosa



3-0 Haartresse mit 80 % Graunteil 3-fach blondiert und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat



3-0 Haartresse mit 80 % Grauteil 3-fach blondiert und 1 Gew.-% Mimosa und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

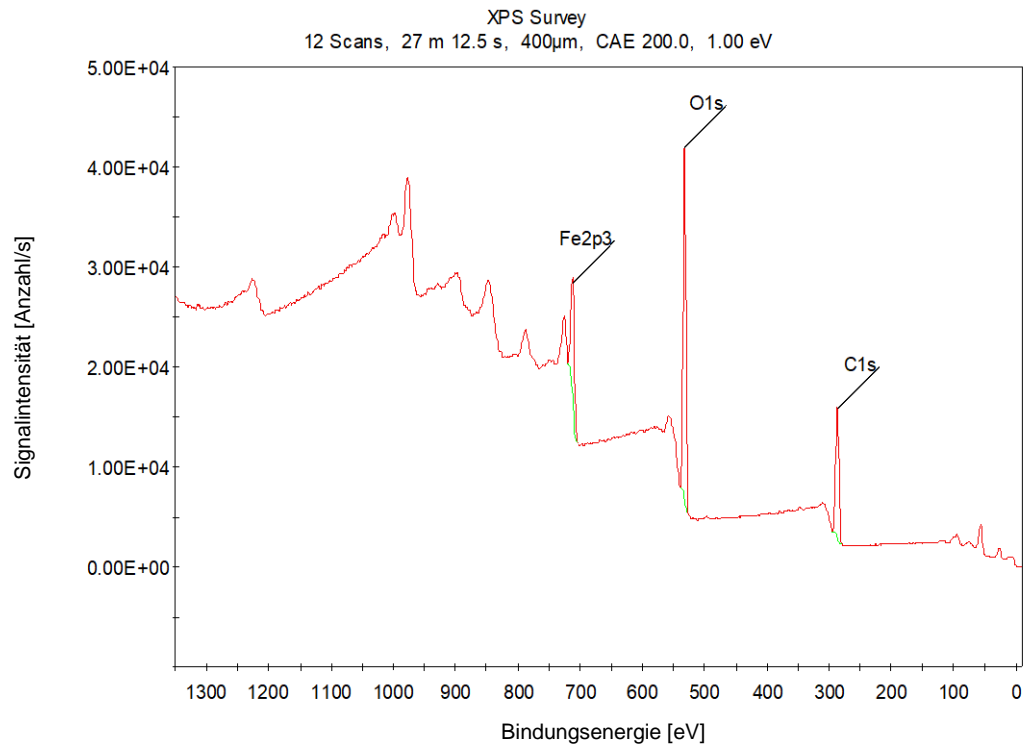


3-0 Haartresse mit 80 % Grauteil 3-fach blondiert und 1 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Anhang A 4.6.3

Element	Eisen(II)-laktathydrat		Haarsträhne nur 3x blondiert		Haarsträhne 3x blondiert, 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat, 30 min		Haarsträhne 3x blondiert, 1 Gew.-% Mimosa, 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat, je 30 min	
	Mittelwert (in At%)	Standard- abweichung (in At%)	Mittelwert (in At%)	Standard- abweichung (in At%)	Mittelwert (in At%)	Standard- abweichung (in At%)	Mittelwert (in At%)	Standard- abweichung (in At%)
C	48,6	0,3	56,6	1,5	62,1	0,4	64,4	0,8
N	-	-	11,7	0,8	9,4	0,6	5,8	0,7
O	45,9	1,0	23,2	0,6	22,9	0,5	24,5	0,1
Na	-	-	2,8	0,3	0,1	0,1	-	-
Mg	-	-	0,1	< 0,1	-	-	0,2	0,1
Si	-	-	0,6	0,2	1,0	0,5	0,6	0,1
S	-	-	3,7	0,3	3,1	0,2	2,4	0,2
K	-	-	1,0	0,1	-	-	-	-
Ca	-	-	0,3	< 0,1	0,1	0,1	0,6	0,1
Fe	5,5	1,3	-	-	1,3	0,2	1,5	0,2

A 4.6.3 Ausgewertete XPS-Spektren



Element ID und Quantifikation von Eisen(II)-laktat Hydrat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
Fe2p3	711.28	12055.51	6.55	83602.83	6.14	1
O1s	532.39	35535.50	5.28	193899.93	45.23	1
C1s	286.76	13002.24	6.30	84365.67	48.63	1

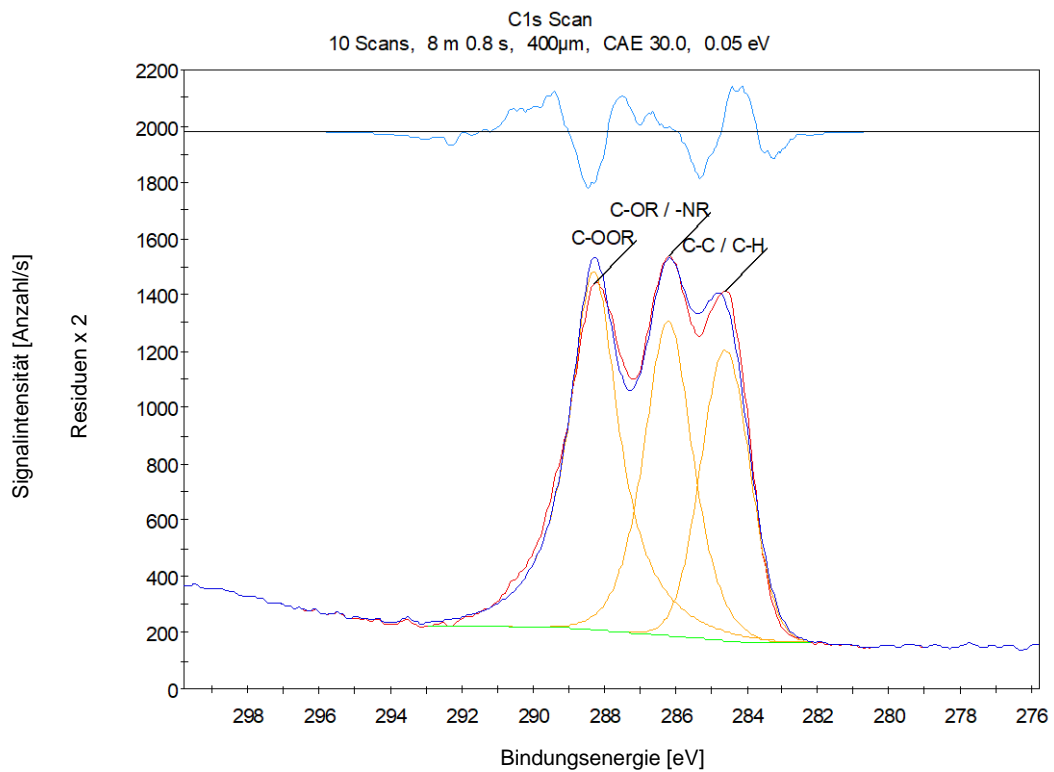
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Eisen(II)-laktat Hydrat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
C-C / C-H	284.60	1032.92	1.62	1795.17	26.98	1
C-OR / -NR	286.20	1118.15	1.60	2058.35	30.95	1
C-OOR	288.29	1270.64	1.66	2795.41	42.07	1

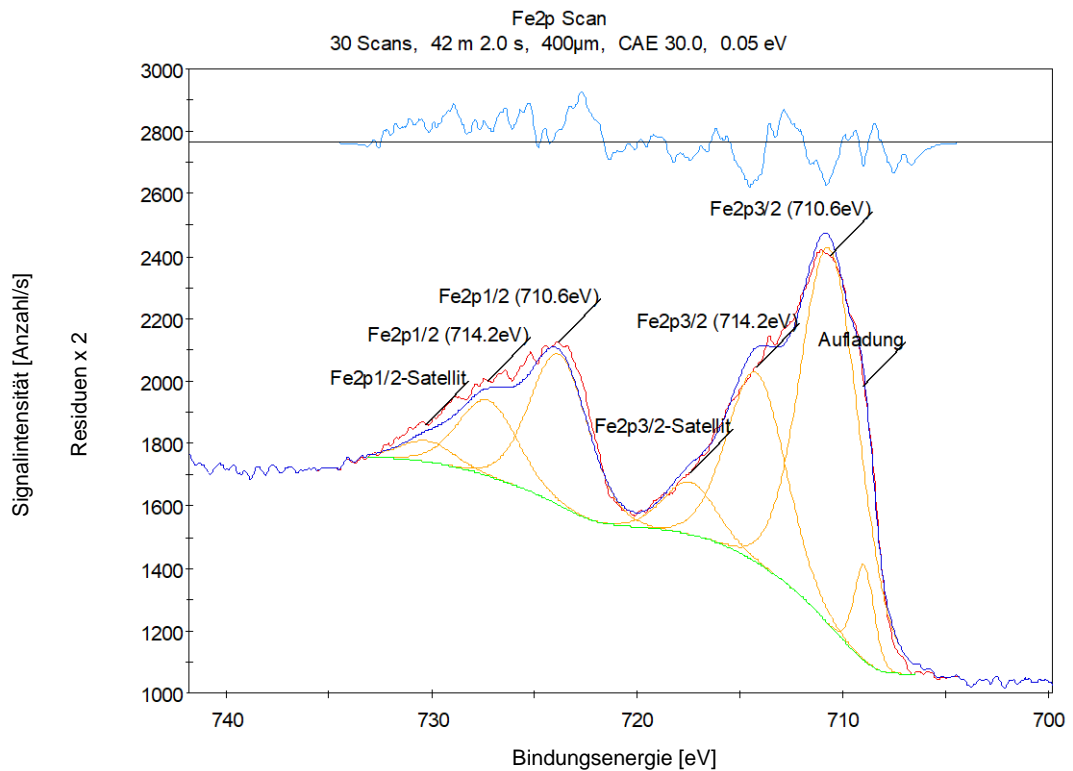
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Eisen(II)-laktat Hydrat

<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>Height CPS</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Atomic %</i>	<i>Q</i>
Fe2p3/2 (710.6eV)	710.64	1207.21	3.36	4402.63	66.48	1
Fe2p3/2 (714.2eV)	714.20	607.25	3.36	2214.60	33.52	1

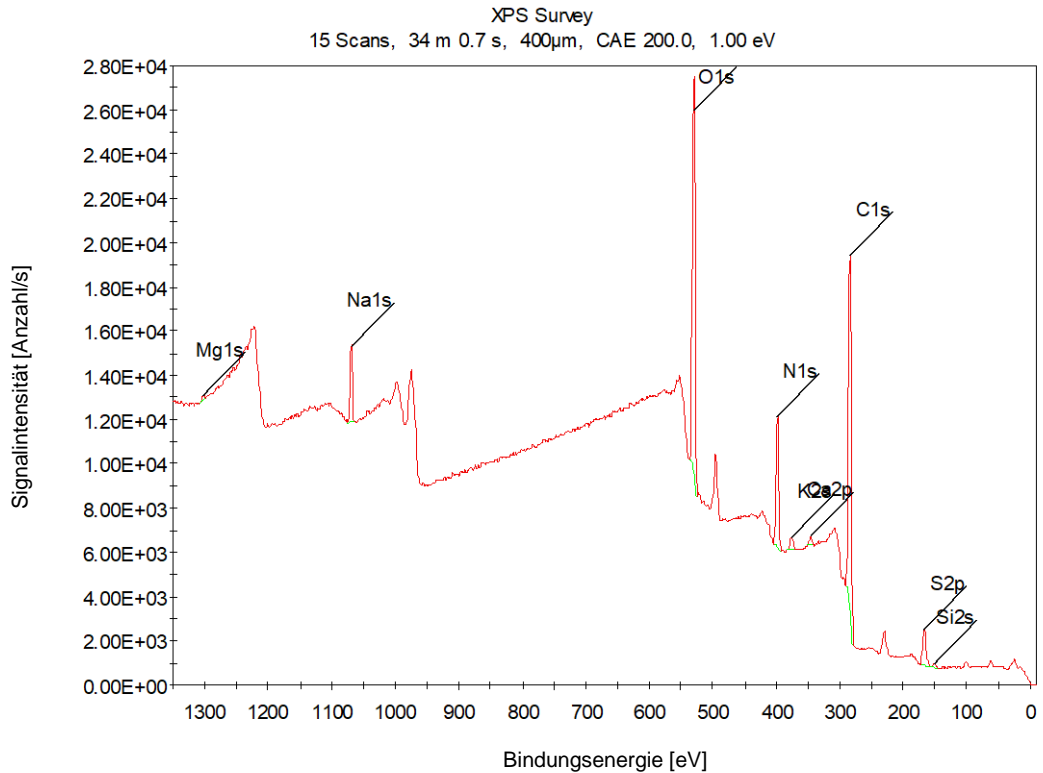
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse nur 3-fach blondiert

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
Na1s	1069.27	3456.04	4.52	16175.88	2.50	1
O1s	529.88	17837.26	4.78	88369.75	22.71	1
N1s	398.19	5923.81	4.88	29753.16	11.31	1
K2s	376.04	576.43	5.57	3392.03	1.01	1
Ca2p	345.48	389.46	2.65	1828.03	0.24	1
C1s	284.02	16030.10	5.49	90815.41	57.69	1
S2p	166.92	1594.92	5.99	10285.74	3.65	1
Mg1s	1302.45	177.46	3.45	888.76	0.15	1
Si2s	151.32	210.36	5.30	1209.68	0.74	1

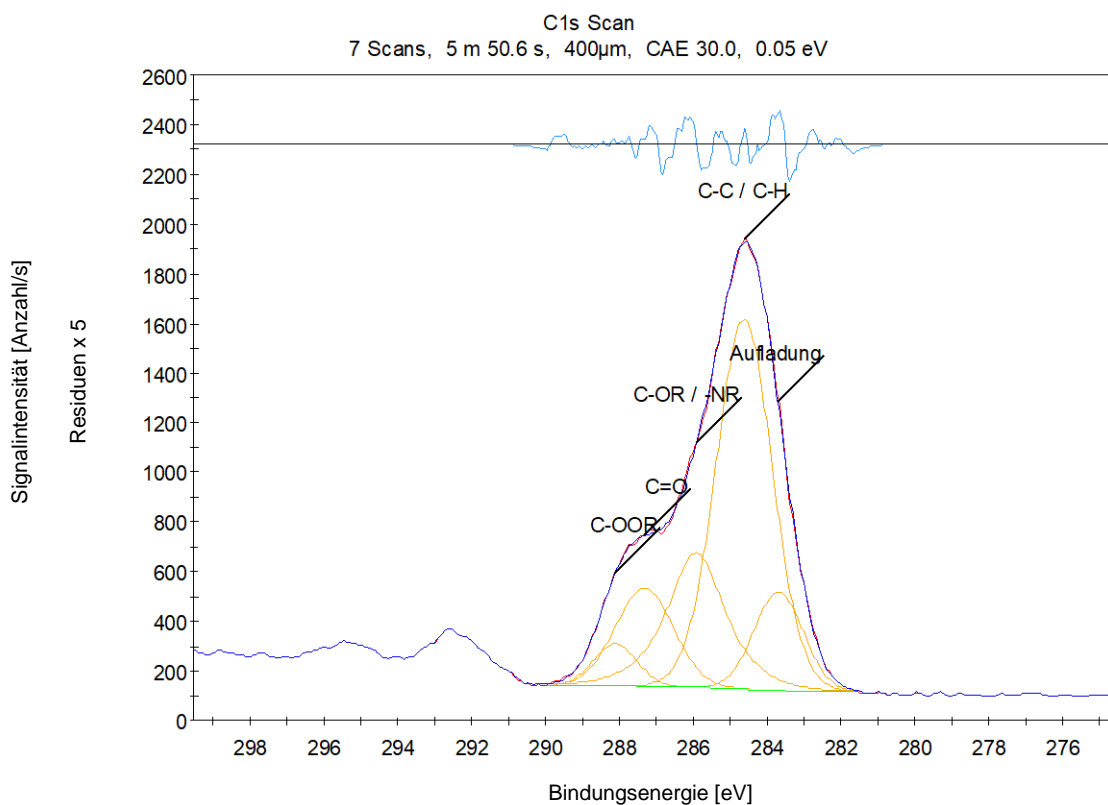
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse nur 3-fach blondiert

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
C-C / C-H	284.60	1489.76	1.79	2874.70	56.64	1
C-OR / -NR	285.90	542.82	1.81	1178.66	23.23	1
C=O	287.30	392.90	1.85	775.30	15.29	1
C-OOR	288.09	168.49	1.37	245.06	4.83	1

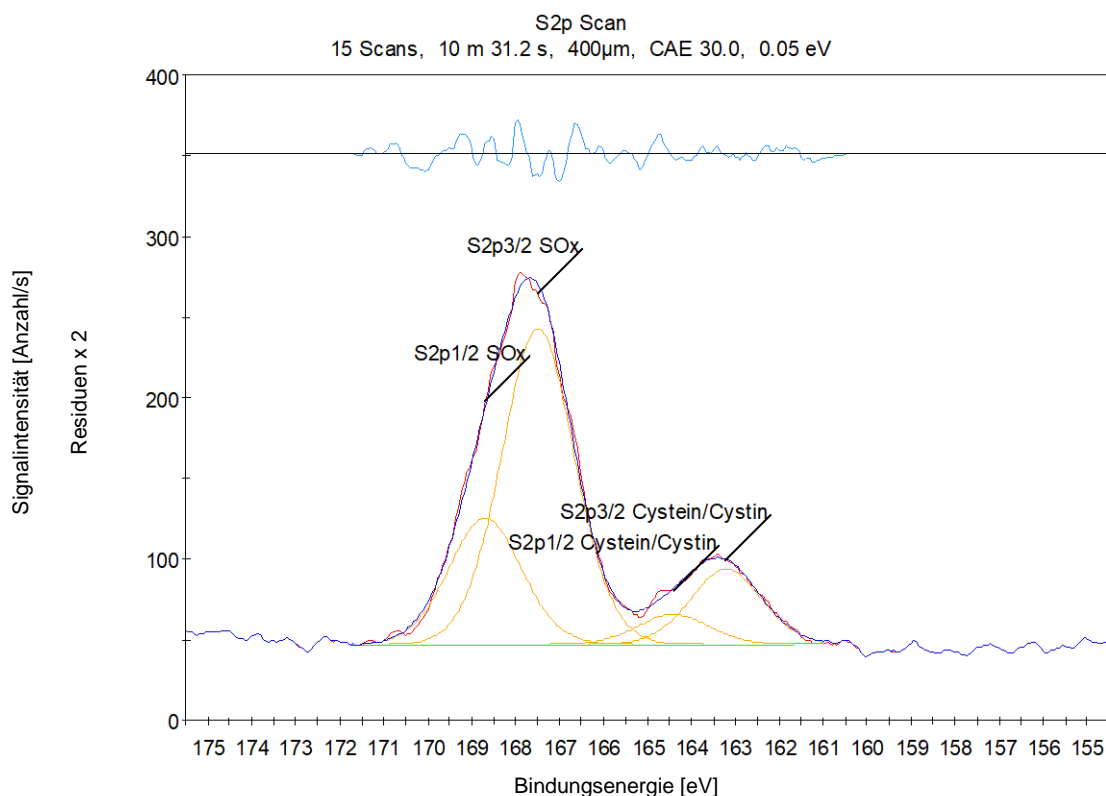
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse nur 3-fach blondiert

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
S2p3/2 Cystein/Cystin	163.21	46.51	1.91	96.12	18.93	1
S2p3/2 SOx	167.49	195.85	1.94	411.12	81.07	1

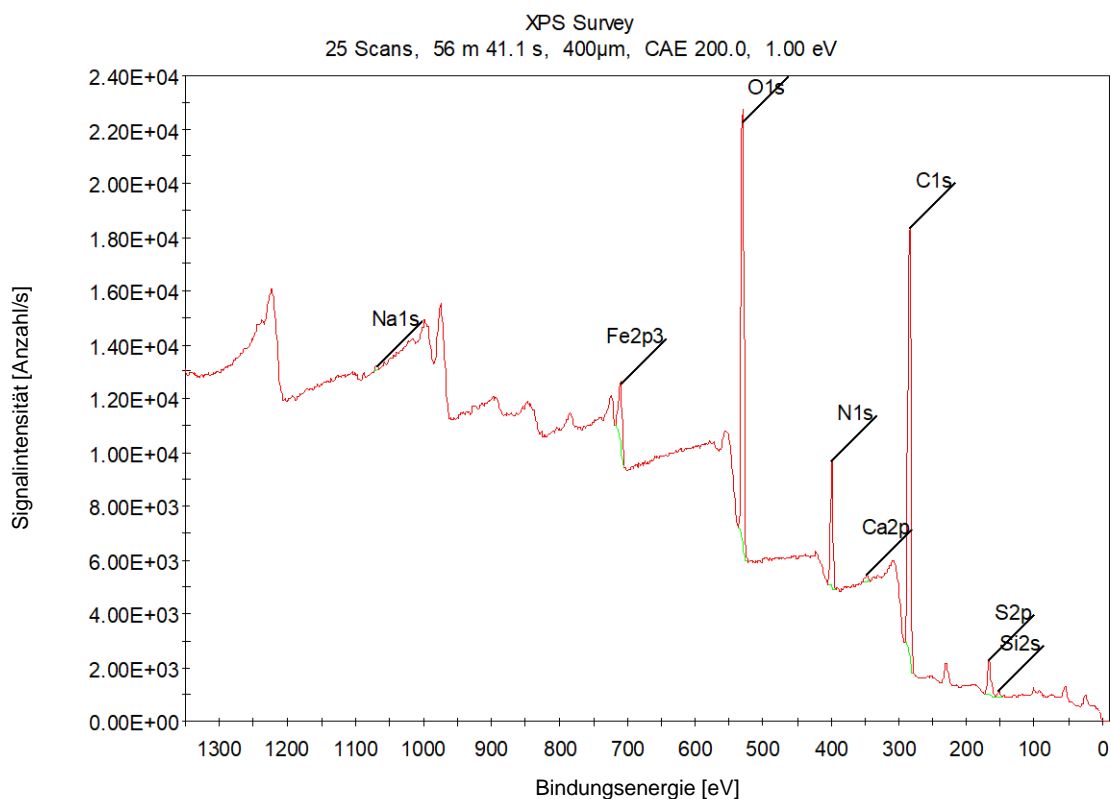
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse 3-fach blondiert und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
Na1s	1069.55	139.54	4.91	654.11	0.12	1
O1s	530.22	15960.69	4.48	75465.73	22.58	1
N1s	398.59	4665.68	4.42	21524.24	9.53	1
Ca2p	346.23	196.81	3.61	1193.99	0.18	1
C1s	284.03	15763.74	5.13	84320.13	62.35	1
S2p	166.86	1292.78	4.99	7490.24	3.09	1
Si2s	152.07	217.16	4.81	1069.16	0.77	1
Fe2p3	709.38	2315.92	6.01	14736.30	1.39	1

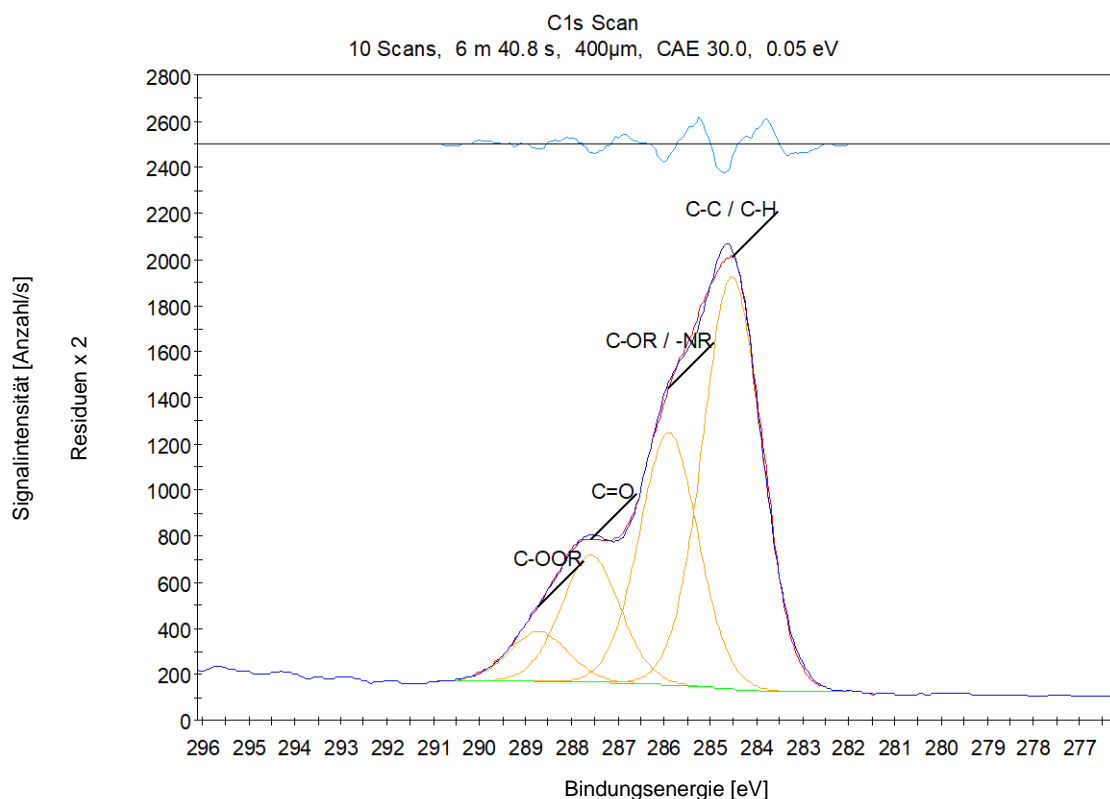
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse 3-fach blondiert und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
C-C / C-H	284.53	1791.27	1.48	2880.02	49.03	1
C-OR / -NR	285.90	1094.25	1.48	1759.34	29.97	1
C=O	287.59	550.81	1.48	885.60	15.10	1
C-OOR	288.72	215.38	1.48	346.29	5.91	1

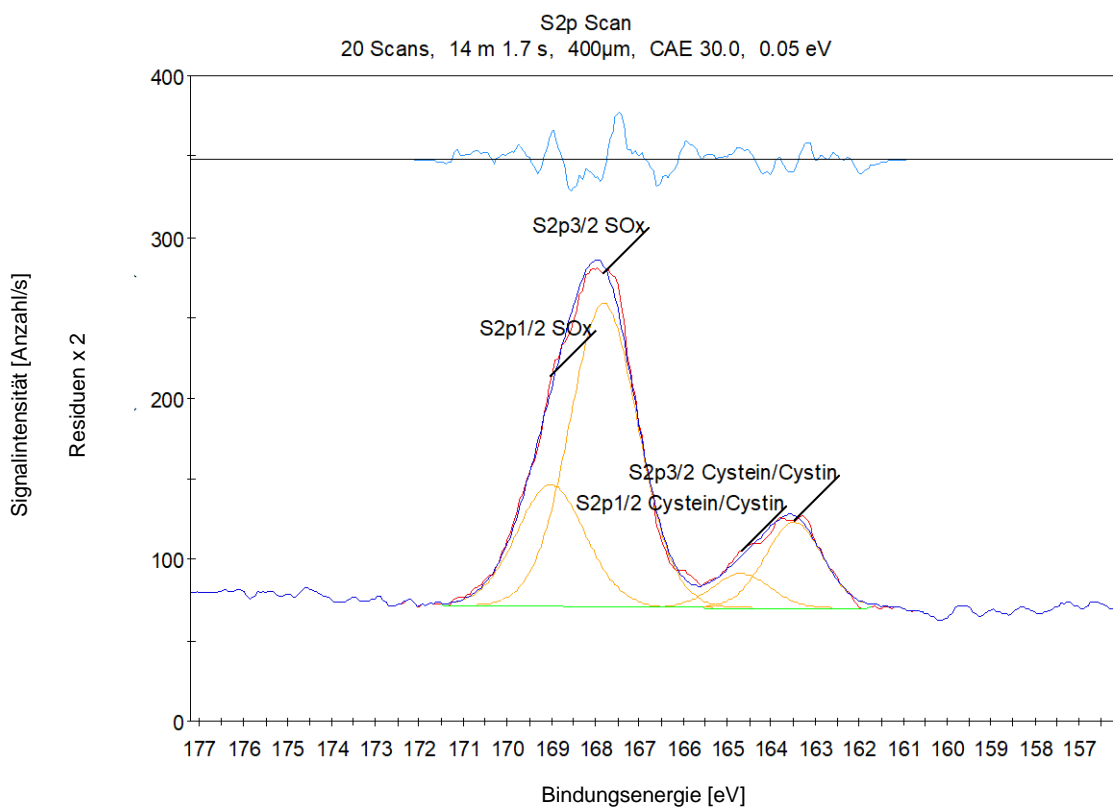
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse 3-fach blondiert und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
S2p3/2 Cystein/Cystin	163.48	53.33	1.54	88.90	19.24	1
S2p3/2 SOx	167.81	188.20	1.83	372.64	80.76	1

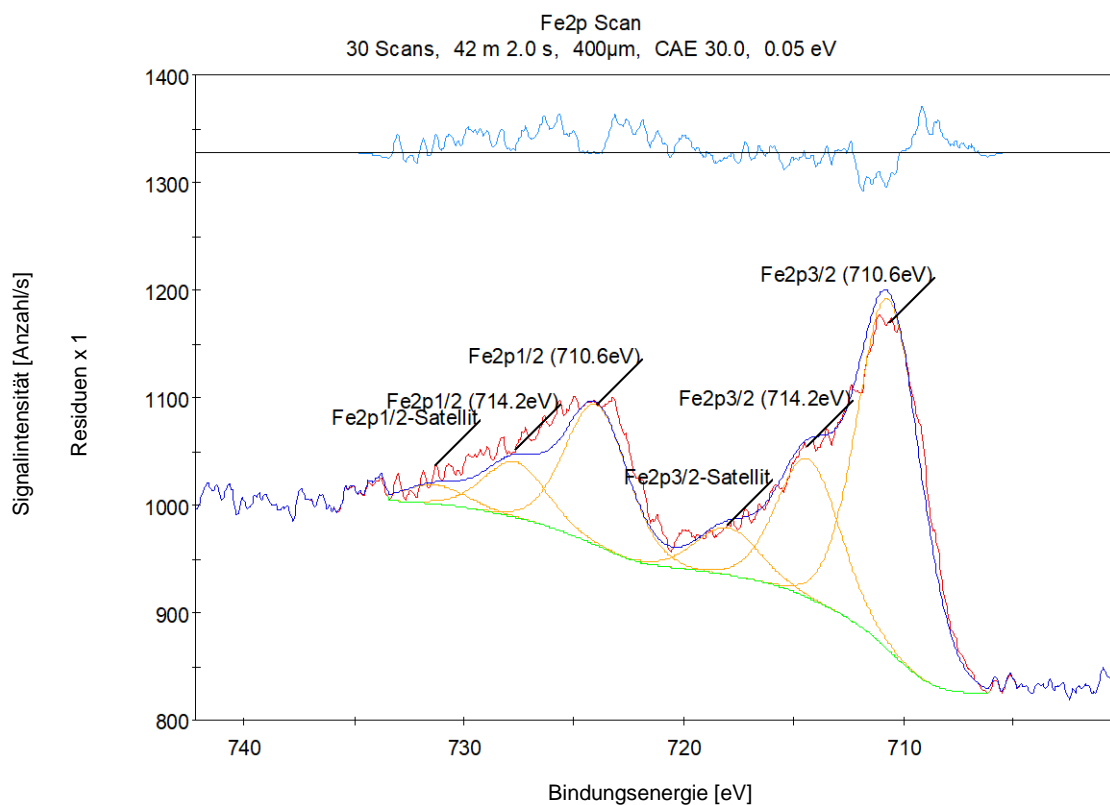
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse 3-fach blondiert und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
Fe2p3/2 (710.6eV)	710.67	326.40	3.36	1190.37	71.60	1
Fe2p3/2 (714.2eV)	714.33	129.15	3.36	471.00	28.40	1

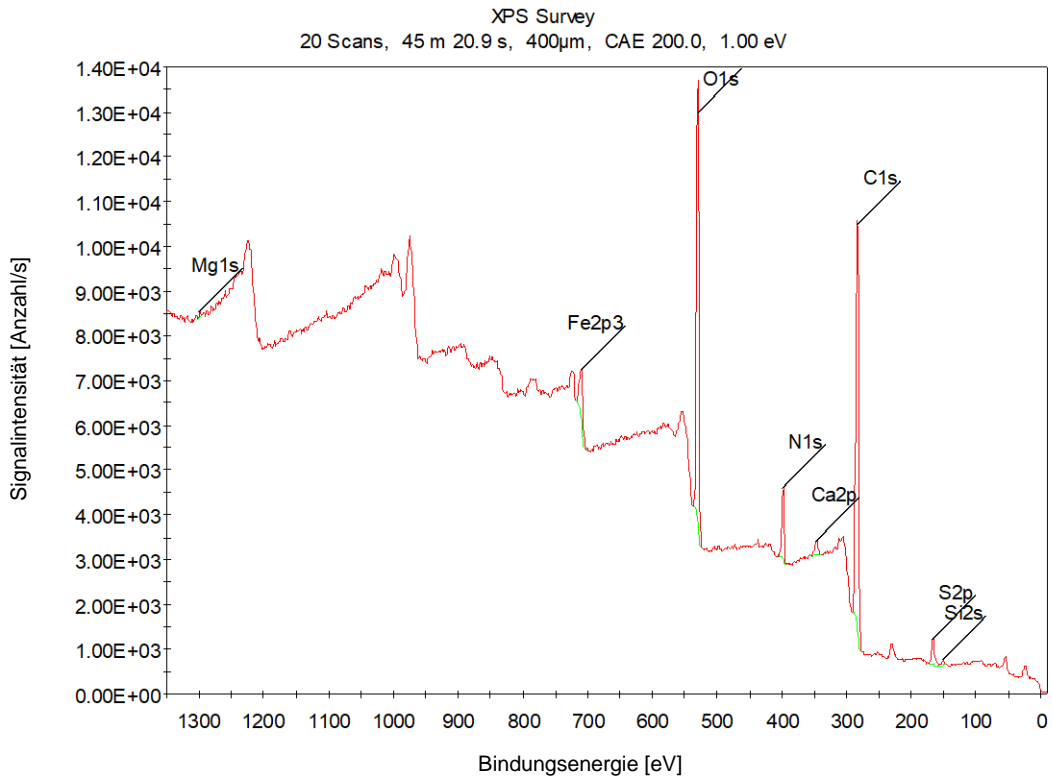
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse 3-fach blondiert, 1 Gew.-% Mimosa und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
Mg1s	1299.42	116.76	3.51	398.02	0.12	1
Fe2p3	709.25	1248.73	5.67	7488.99	1.21	1
O1s	529.99	9727.66	4.49	46133.21	24.52	1
N1s	398.05	1576.42	4.30	7104.69	5.70	1
Ca2p	346.34	336.69	5.82	2147.11	0.60	1
C1s	283.25	9121.30	4.84	47483.70	64.72	1
S2p	166.38	572.64	4.64	3120.95	2.41	1
Si2s	151.21	114.46	3.88	530.04	0.71	1

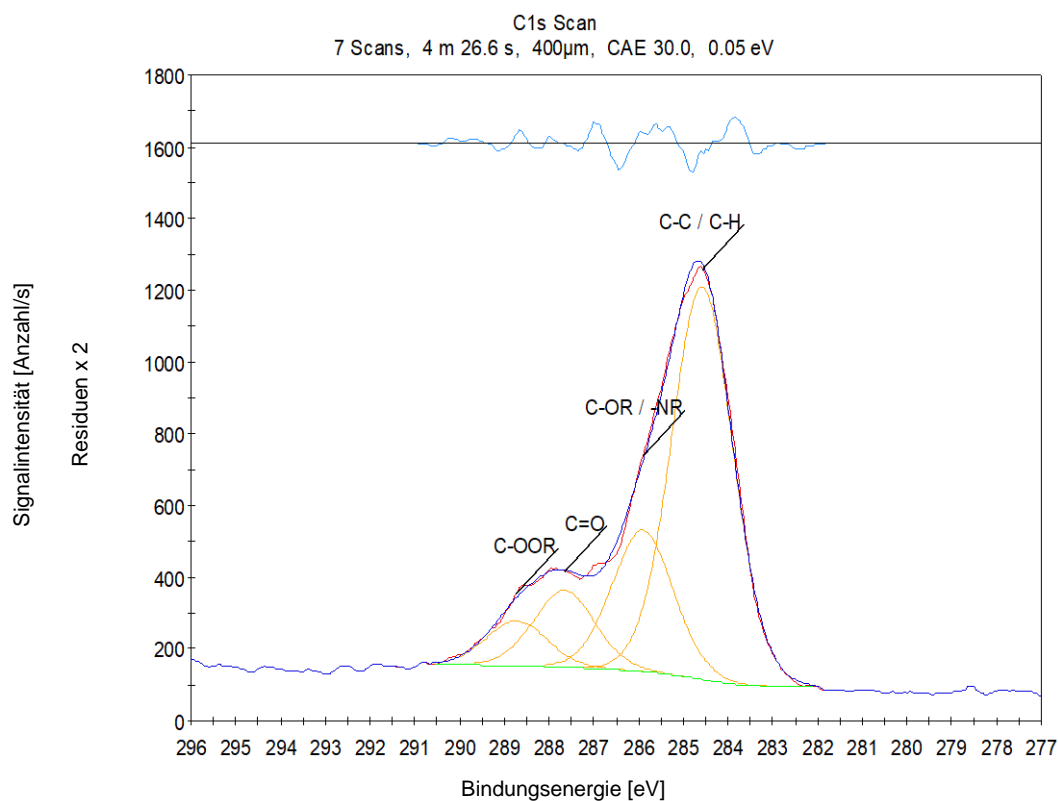
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1:diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse 3-fach blondiert, 1 Gew.-% Mimosa und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
C-C / C-H	284.57	1094.22	1.61	1904.00	59.80	1
C-OR / -NR	285.90	394.73	1.61	686.85	21.59	1
C=O	287.65	214.98	1.61	374.08	11.76	1
C-OOR	288.72	125.04	1.61	217.58	6.85	1

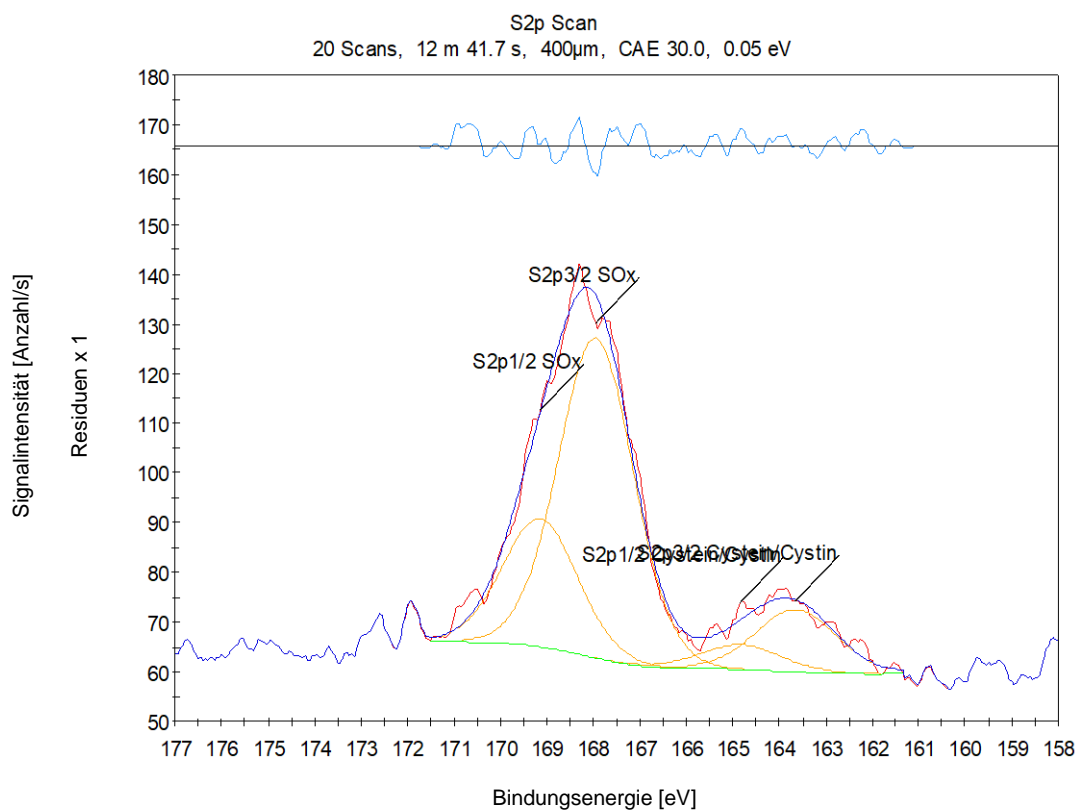
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1:diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse 3-fach blondiert, 1 Gew.-% Mimosa und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>Height CPS</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Atomic %</i>	<i>Q</i>
S2p3/2 Cystein/Cystin	163.64	12.51	2.05	27.84	17.37	1
S2p3/2 SOx	167.95	64.37	1.90	132.24	82.63	1

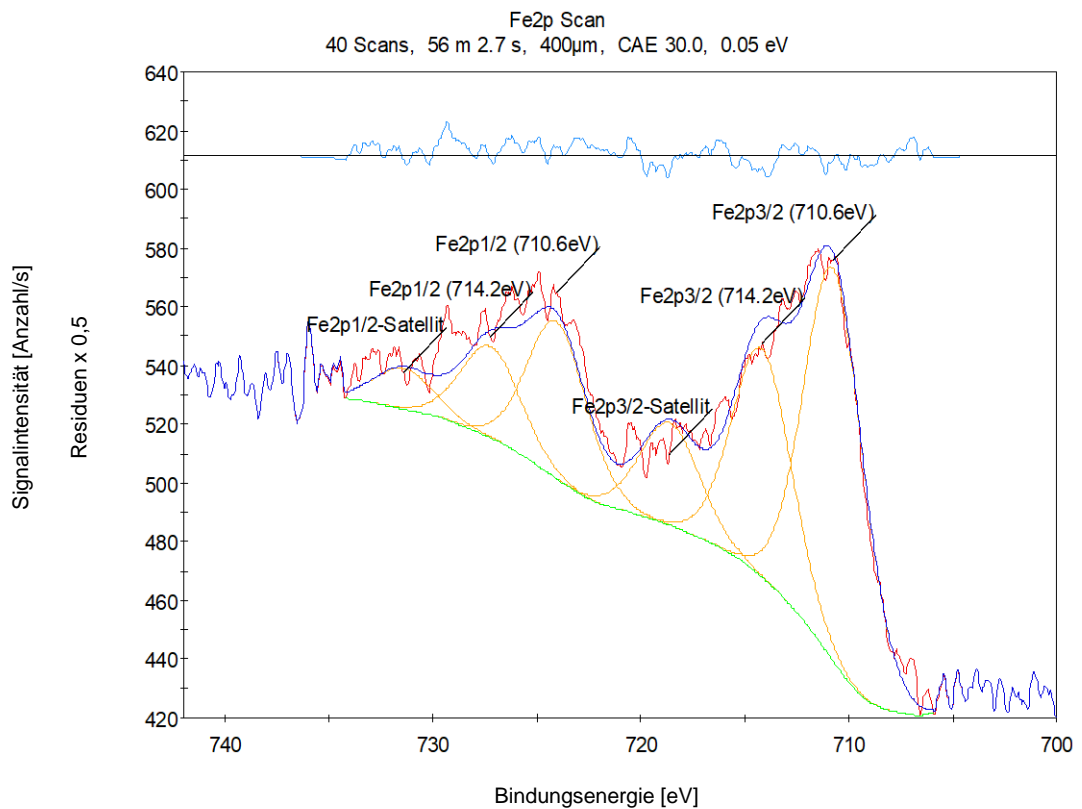
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1:diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse 3-fach blondiert, 1 Gew.-% Mimosa und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height	FWHM eV	Area (P)	Atomic %	Q
		CPS		CPS.eV		
Fe2p3/2 (710.6eV)	710.73	133.81	3.36	488.00	63.15	1
Fe2p3/2 (714.2eV)	714.17	77.89	3.36	284.06	36.85	1

Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1:diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt

Anhang A 5.6.1.1 Statistische Ergebnisse

Ergebnisse des Post-Hoc Tests der Haartressen in rot markiert signifikante Unterschiede ($p \leq 0,05$)

Konzentration Tukey HSD Test; Variable ΔE (Tabelle1 in Englisch Konzentration Matcha.stw) Approximierte Wahrscheinlichkeiten für Post-hoc-Tests Fehler: MQ(Zwischen) = ,94833, FG = 45,000					
[%]	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
	2,0120	31,226	38,762	40,229	40,202
0		0,000134	0,000134	0,000134	0,000134
1	0,000134		0,000134	0,000134	0,000134
10	0,000134	0,000134		0,012969	0,015327
20	0,000134	0,000134	0,012969		0,999997
30	0,000134	0,000134	0,015327	0,999997	

Konzentration Post-hoc-Test nach Dwass-Steel-Critchlow-Fligner Multiple Vergleiche					
[%]	(mittlere Rangsummen in den Spaltenköpfen und p-Werte in den Zellen)				
	0 R: 5,5	0,001 R: 15,5	0,01 R: 34,6	0,1 R: 40,2	1 R: 29,7
0		0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
0,001	0,0004		0,0004	0,0004	0,0004
0,01	0,0004	0,0004		0,5616	0,7214
0,1	0,0004	0,0004	0,5616		0,0583
1	0,0004	0,0004	0,7214	0,0583	

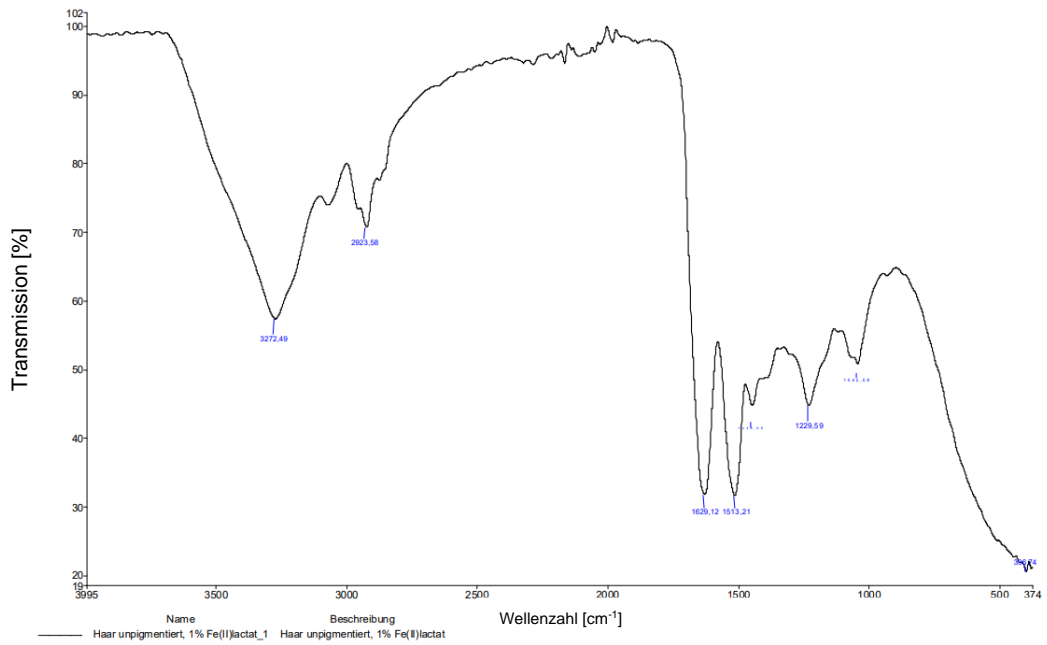
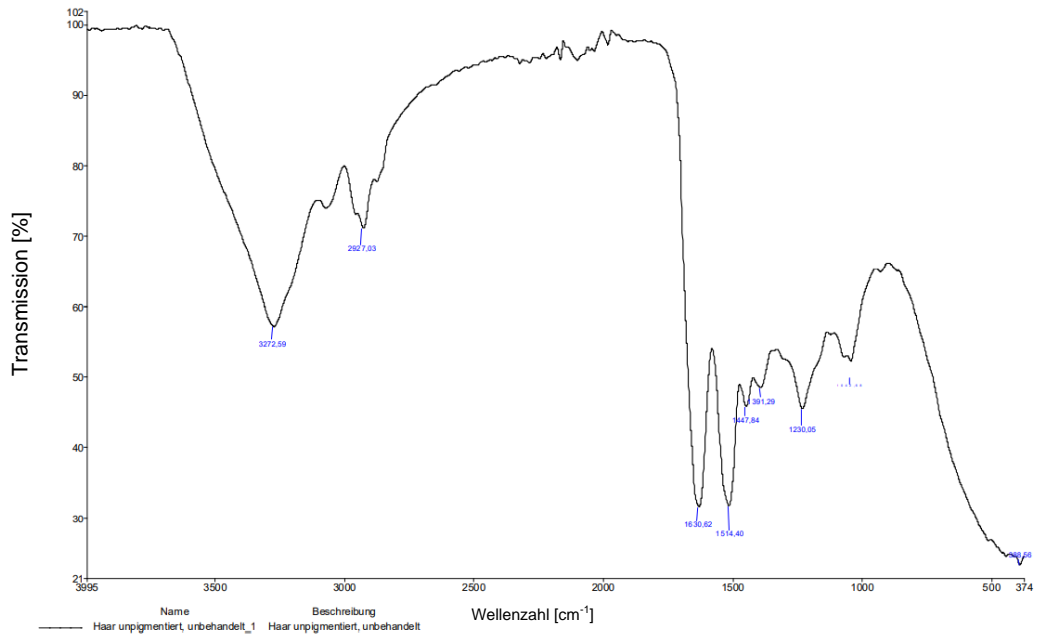
Anhang A 5.6.2 Statistische Ergebnisse

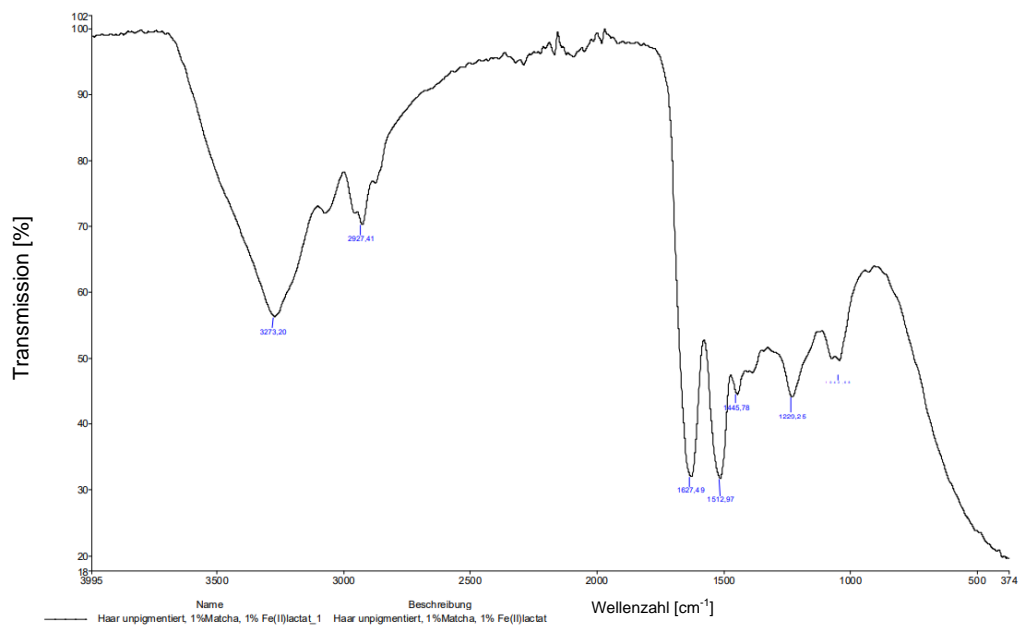
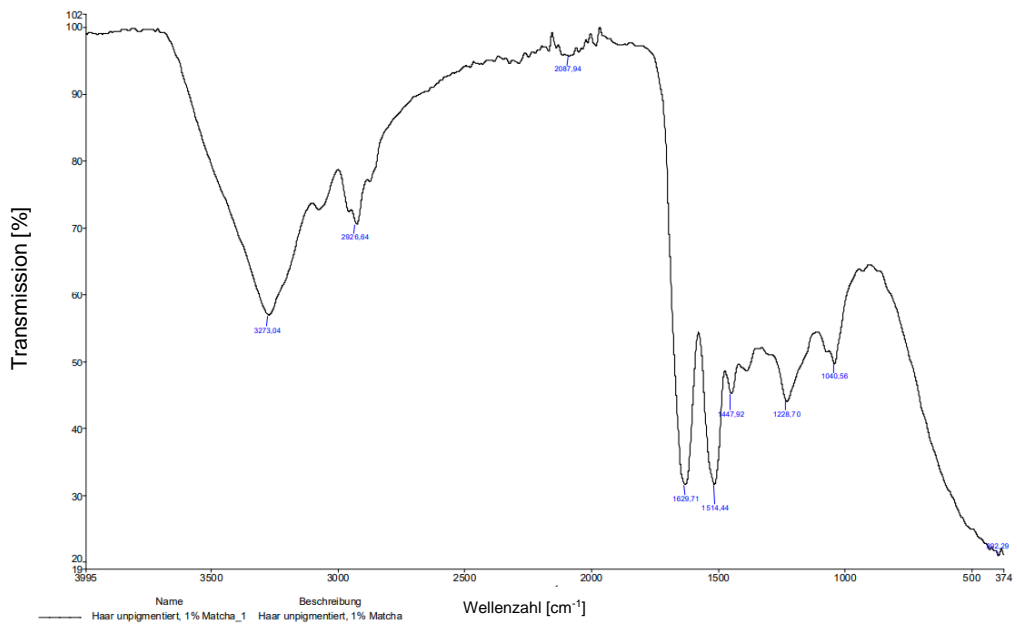
Ergebnisse des Post-Hoc Tests der Haartressen in rot markiert signifikante Unterschiede ($p \leq 0,05$)

Tukey HSD Test; Variable ΔE Approximierte Wahrscheinlichkeiten für Post-hoc-Tests Fehler: MQ(Zwischen) = 1,9837, FG = 20,000					
Anzahl HW	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
	4,3540	7,3400	8,3500	9,2860	10,880
6 M		0,023579	0,001991	0,000292	0,000134
12 M	0,023579		0,787106	0,225762	0,006074
18 M	0,001991	0,787106		0,828819	0,068044
24 M	0,000292	0,225762	0,828819		0,406625
30 M	0,000134	0,006074	0,068044	0,406625	

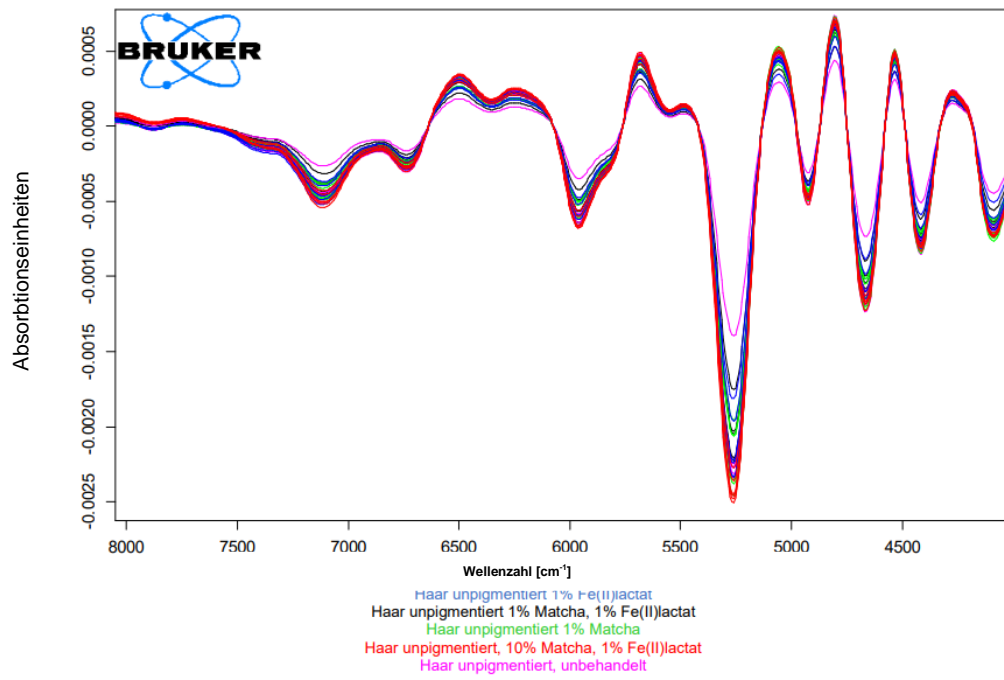
Tukey HSD Test; Variable ΔE Approximierte Wahrscheinlichkeiten für Post-hoc-Tests Fehler: MQ(Zwischen) = ,68756, FG = 20,000					
Anzahl HW	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
	5,9240	10,238	10,486	11,010	11,204
6 D		0,000132	0,000132	0,000132	0,000132
12 D	0,000132		0,989041	0,591139	0,378716
18 D	0,000132	0,989041		0,852684	0,653290
24 D	0,000132	0,591139	0,852684		0,995733
30 D	0,000132	0,378716	0,653290	0,995733	

Anhang A 5.6.3 IR-NIR Ergebnisse und Spektren

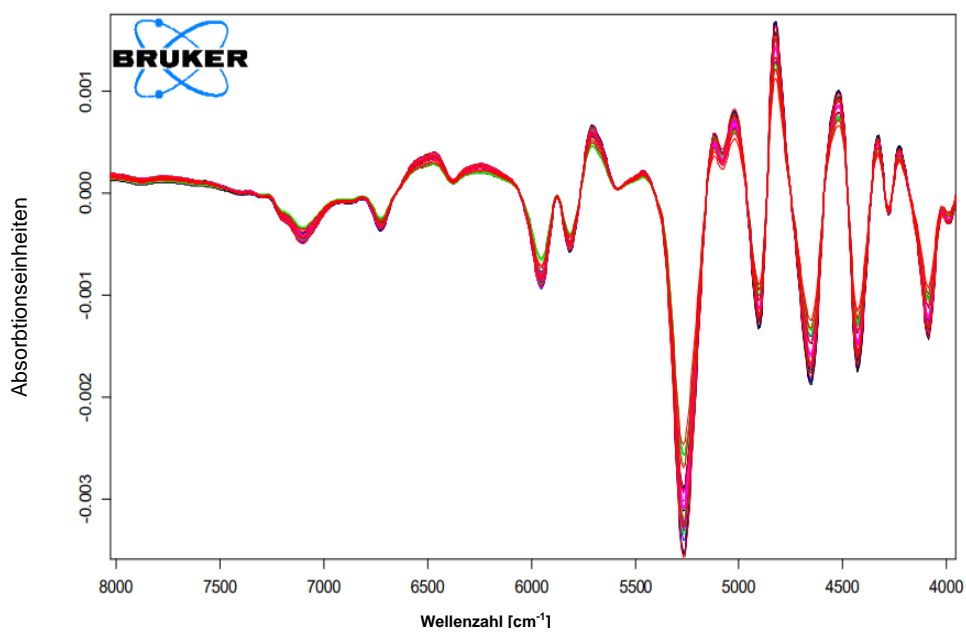




NIR 1. Ableitung relevanter Bereich

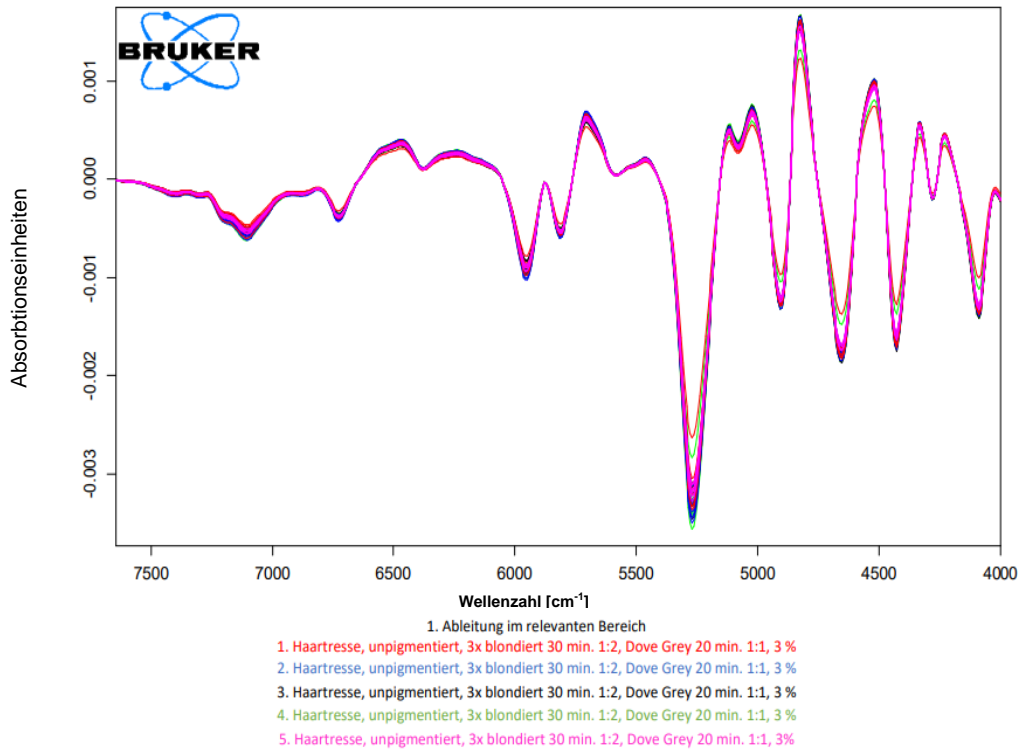


Bezeichnung	Cysteinsäure [%]
Haar unpigmentiert, unbehandelt	0,7
Haar unpigmentiert, 1% Matcha	0,6
Haar unpigmentiert, 1% Fe(II)laktat	0,7
Haar unpigmentiert, 1% Matcha + 1% Fe(II)laktat	0,9
Haar unpigmentiert, 10% Matcha + 1% Fe(II)laktat	0,8



1. Ableitung im relevanten Bereich

1. Haartrasse, unpigmentiert, 3x blondiert 30 min. 1:2, 5 % Matcha, 1 % Fe(II)-laktat
2. Haartrasse, unpigmentiert, 3x blondiert 30 min. 1:2, 5 % Matcha, 1 % Fe(II)-laktat
3. Haartrasse, unpigmentiert, 3x blondiert 30 min. 1:2, 5 % Matcha, 1 % Fe(II)-laktat
4. Haartrasse, unpigmentiert, 3x blondiert 30 min. 1:2, 5 % Matcha, 1 % Fe(II)-laktat
5. Haartrasse, unpigmentiert, 3x blondiert 30 min. 1:2, 5 % Matcha, 1 % Fe(II)-laktat



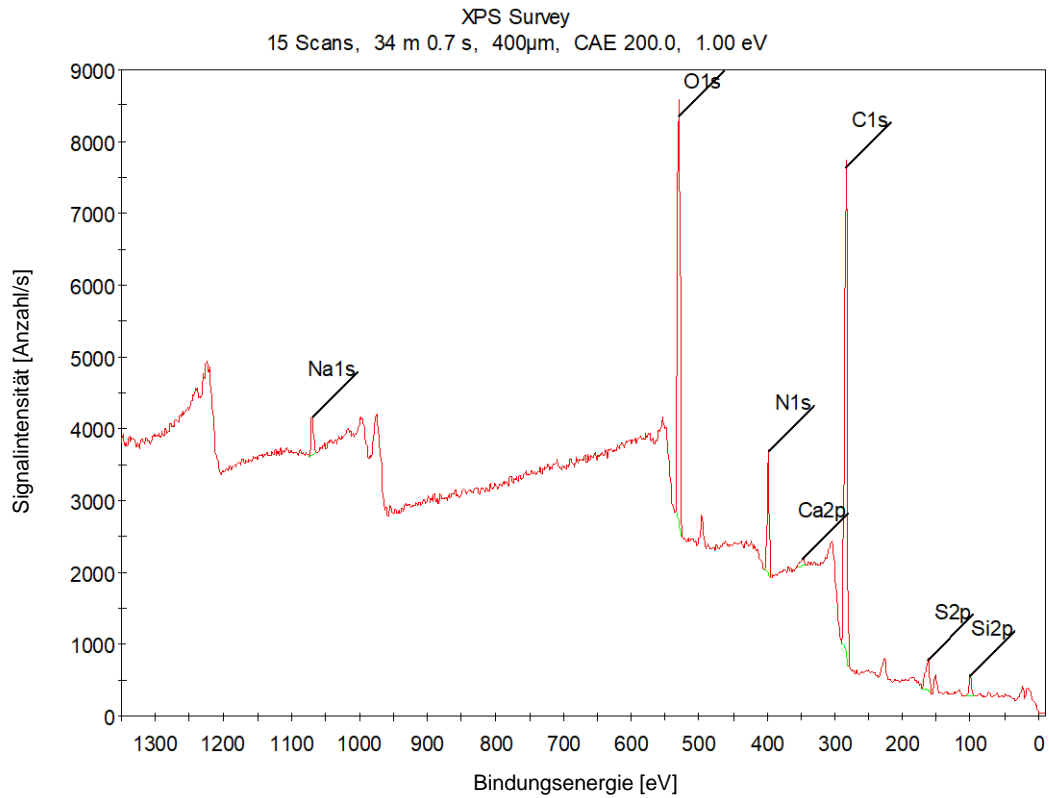
Ergebnisse des Post-Hoc Tests der Haartressen in rot markiert signifikante Unterschiede ($p \leq 0,05$)

Behandlung	Multiple Vergleiche p-Werte (2-seitig); Cysteinsäure in [%] (Tabelle1) Unabhängige (Grupp.) Variable: Behandlung Kruskal-Wallis-Test: $H(2, N=15) = 8,777122$ $p = 0,0124$		
Referenz		1,0	0,071
Matcha	1,0		0,019
Dove Grey	0,071	0,019	

Ahang A 5.6.4

Element	Haar unpigmentiert, unbehandelt		Haar unpigmentiert, 1% Matcha		Haar unpigmentiert, 1% Fe(II)laktat		Haar unpigmentiert, 1% Matcha + 1% Fe(II)laktat		Haar unpigmentiert, 10% Matcha + 1% Fe(II)laktat	
	Mittelwert (in At%)	Standard- abweichung (in At%)	Mittelwert (in At%)	Standard- abweichung (in At%)	Mittelwert (in At%)	Standard- abweichung (in At%)	Mittelwert (in At%)	Standard- abweichung (in At%)	Mittelwert (in At%)	Standard- abweichung (in At%)
C	64,8	2,0	69,8	0,8	67,4	< 0,1	71,3	0,4	69,8	0,8
N	8,2	0,6	8,6	0,9	8,6	0,4	7,2	0,3	7,2	0,6
O	19,7	1,1	16,6	0,6	18,5	0,4	17,0	0,6	17,7	0,5
Na	1,3	0,2	-	-	-	-	-	-	0,2 *	-
Si	2,3	0,4	2,0	0,5	2,1	0,2	1,9	0,3	2,1	0,1
S	3,2	0,3	2,6	0,2	2,7	< 0,1	2,1	0,1	2,3	0,2
Ca	0,5	0,2	0,5	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3	< 0,1
Fe	-	-	-	-	0,5	0,1	0,4	< 0,1	0,4	0,1

Anhang A 5.6.4



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert und unbehandelt

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
Na1s	1069.60	526.98	3.82	2264.39	1.10	1
O1s	529.82	5753.75	4.16	24946.06	20.12	1
N1s	397.89	1698.66	3.91	6893.57	8.22	1
Ca2p	346.64	98.18	7.37	688.11	0.28	1
C1s	283.20	6791.67	4.48	32340.54	64.43	1
S2p	162.26	440.05	3.79	2902.03	3.22	1
Si2p	100.25	281.71	4.09	1197.52	2.62	1

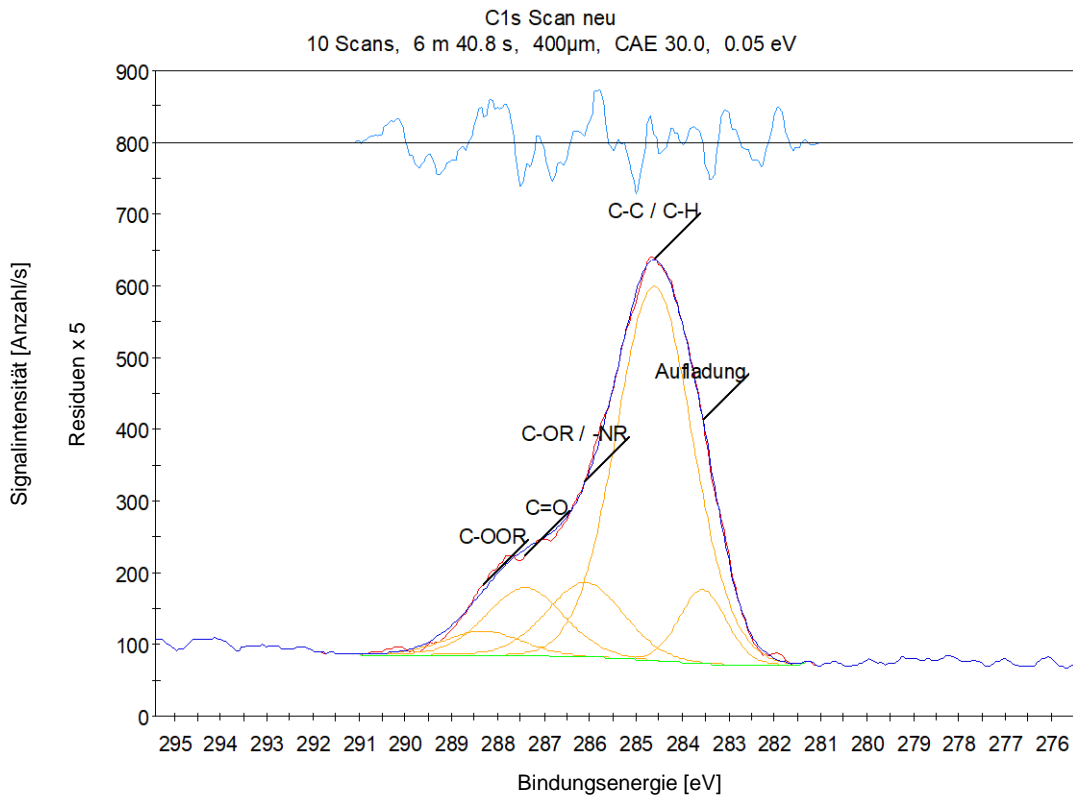
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1:diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert und unbehandelt

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
C=O	287.40	94.54	1.95	200.28	12.56	1
C-OR / -NR	286.10	103.53	1.95	219.31	13.75	1
C-OOR	288.30	33.41	1.95	70.78	4.44	1
C-C / C-H	284.60	521.61	1.95	1105.00	69.24	1

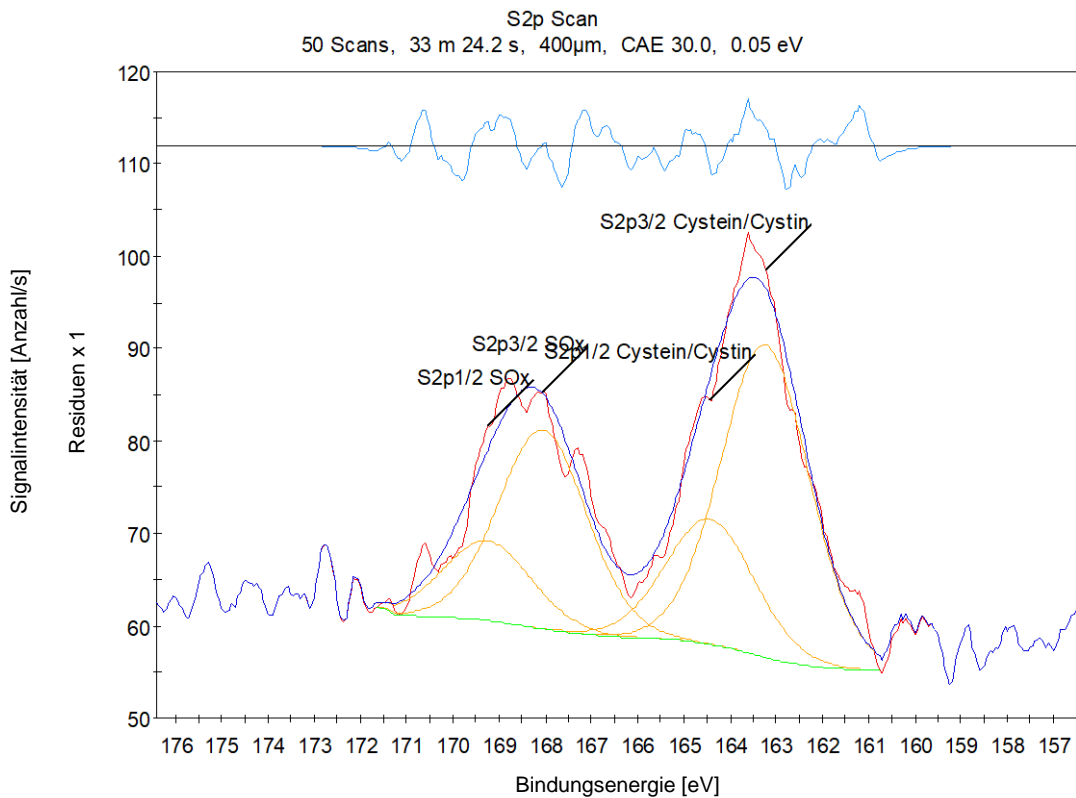
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert und unbehandelt

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
S2p3/2 Cystein/Cystin	163.23	33.82	2.24	82.15	61.10	1
S2p3/2 SOx	168.05	21.52	2.24	52.26	38.90	1

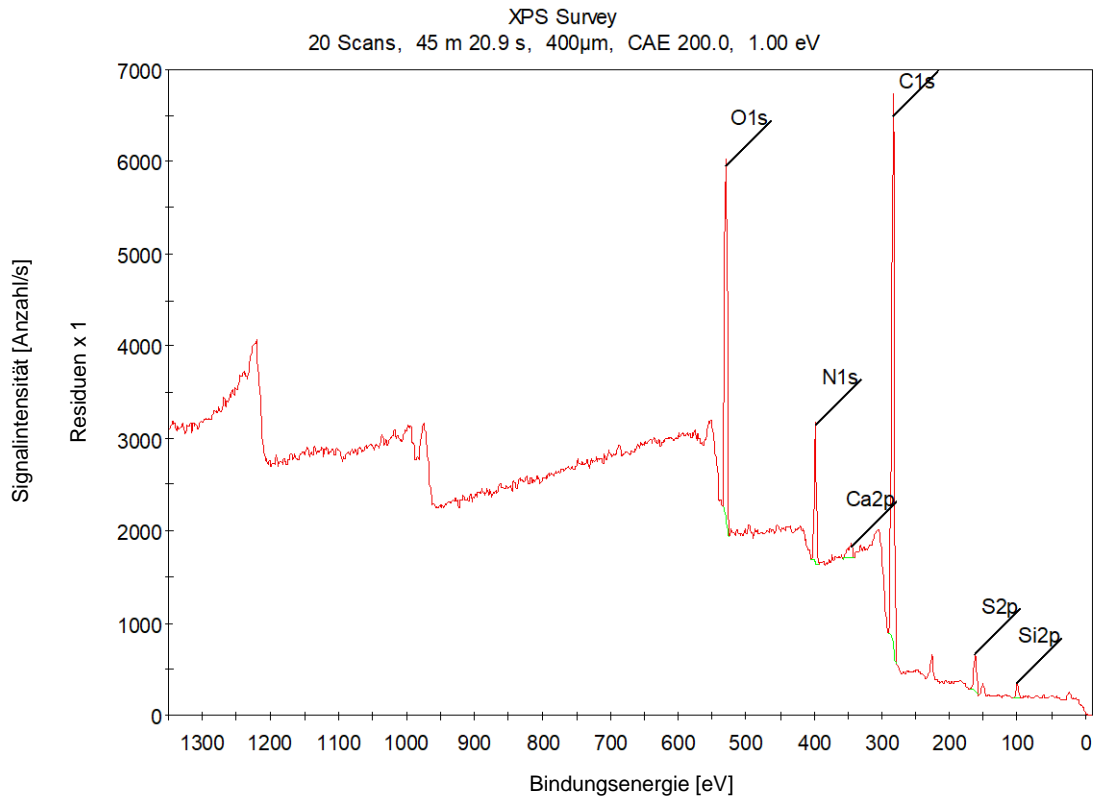
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1:diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert 1 Gew.-% Matcha

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
O1s	529.68	3840.16	4.19	16889.33	16.11	1
N1s	397.80	1488.75	4.09	6280.89	9.05	1
Ca2p	345.27	139.45	4.83	1223.24	0.61	1
C1s	283.02	5893.97	4.58	28529.89	69.79	1
S2p	161.96	406.22	4.28	1924.67	2.67	1
Si2p	100.24	150.61	4.16	641.64	1.77	1

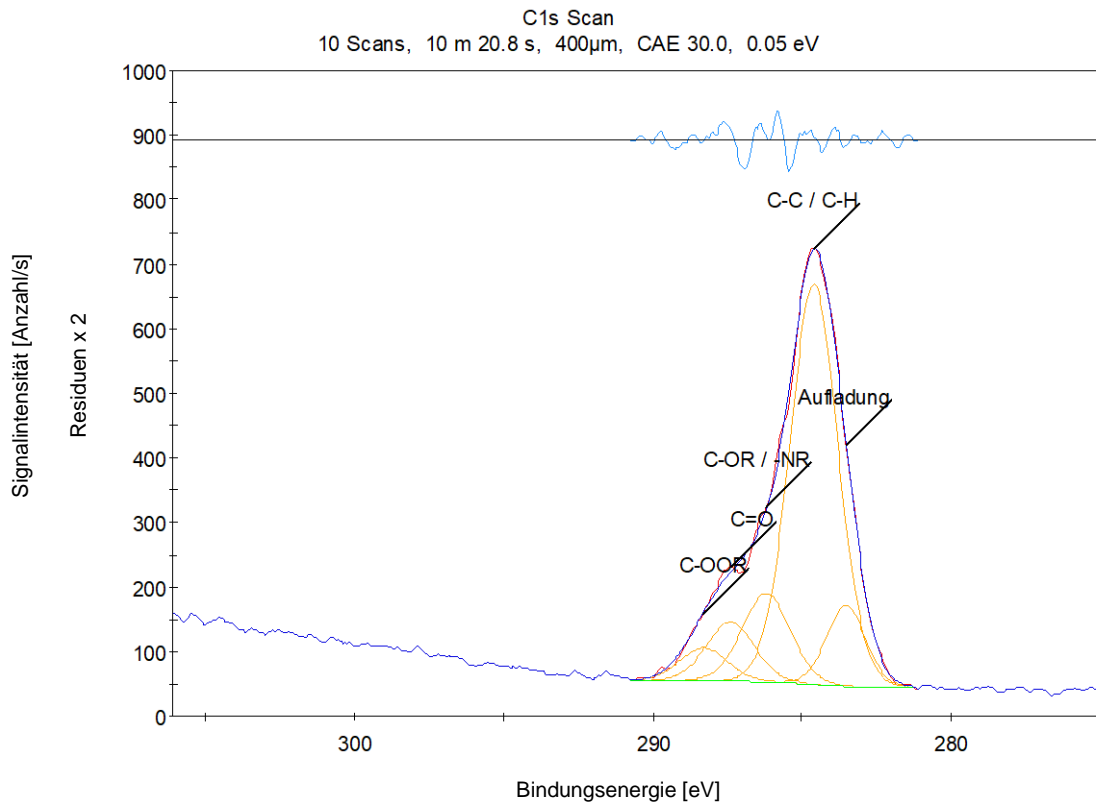
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert 1 Gew.-% Matcha

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
C-C / C-H	284.60	619.32	1.89	1269.90	68.81	1
C-OR / -NR	286.20	137.41	1.89	281.74	15.28	1
C=O	287.40	91.88	1.89	188.41	10.22	1
C-OOR	288.30	51.14	1.89	104.85	5.69	1

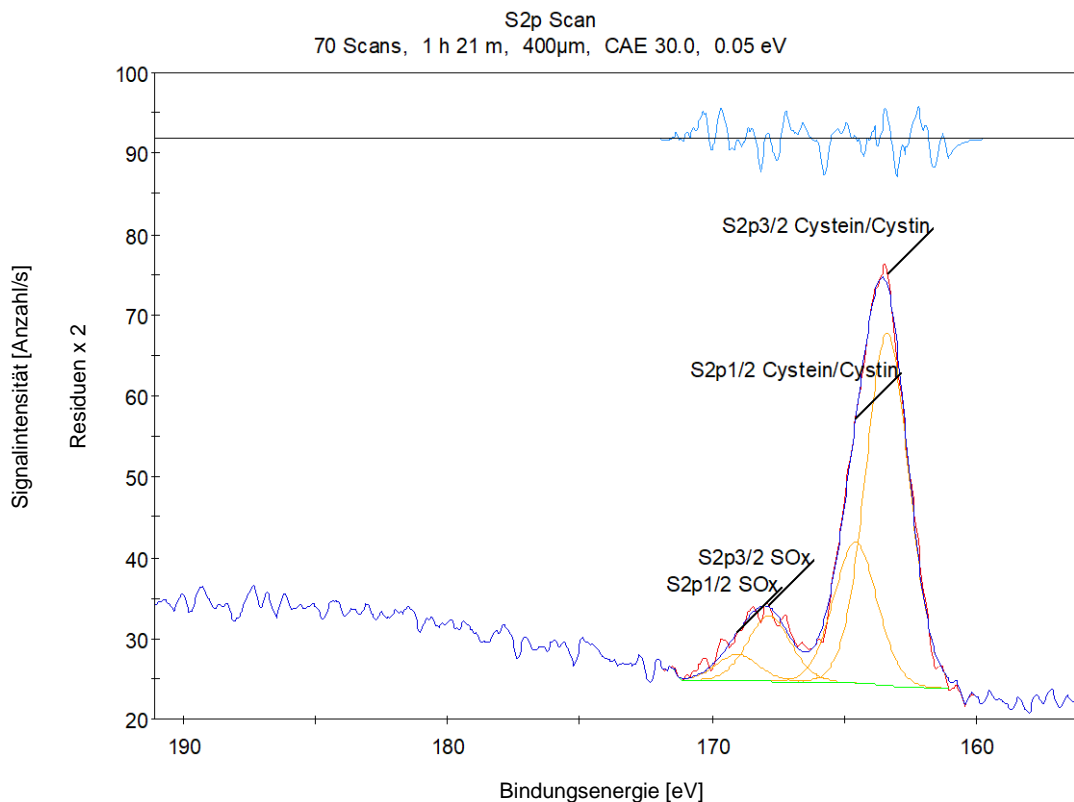
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert 1 Gew.-% Matcha

<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>Height CPS</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Atomic %</i>	<i>Q</i>
S2p3/2 Cystein/Cystin	163.37	43.57	1.92	90.74	84.36	1
S2p3/2 SOx	167.84	8.07	1.92	16.81	15.64	1

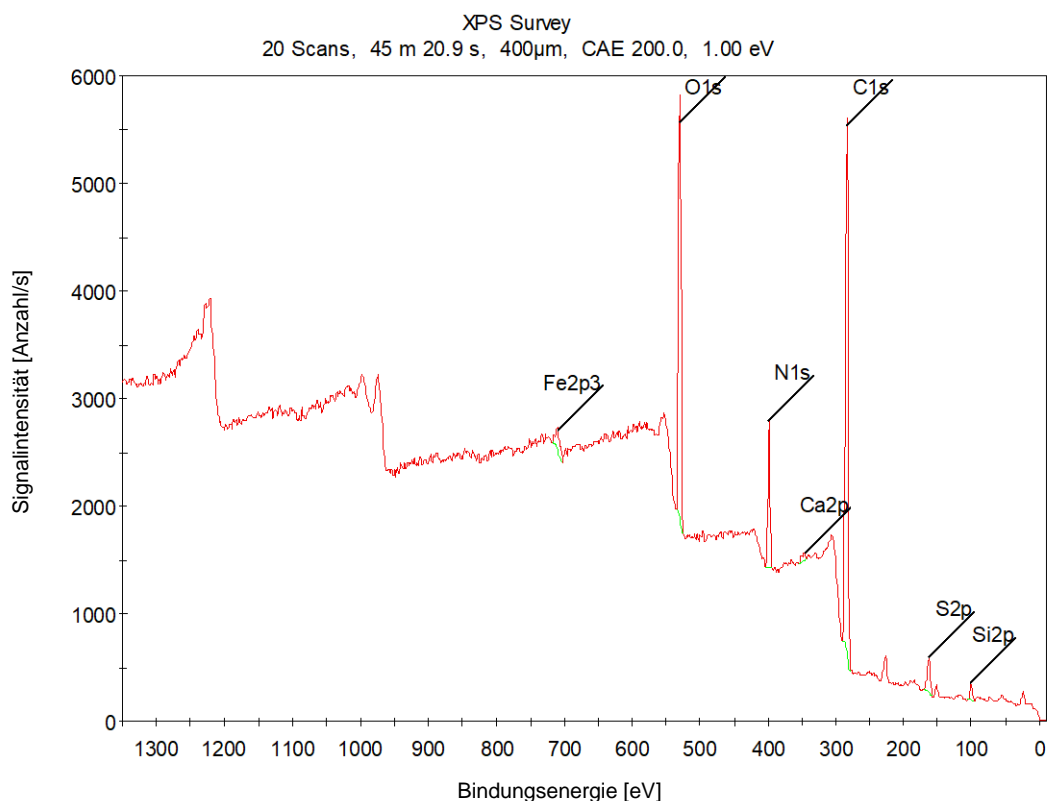
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
O1s	529.88	3853.43	4.06	16449.38	18.06	1
N1s	398.11	1348.98	3.91	5469.56	9.07	1
Ca2p	345.91	70.90	4.11	488.36	0.28	1
C1s	283.31	4973.23	4.50	23940.79	67.41	1
S2p	162.27	334.99	4.37	1681.24	2.68	1
Si2p	100.45	148.02	4.00	614.68	1.95	1
Fe2p3	709.18	196.18	8.28	1632.59	0.55	1

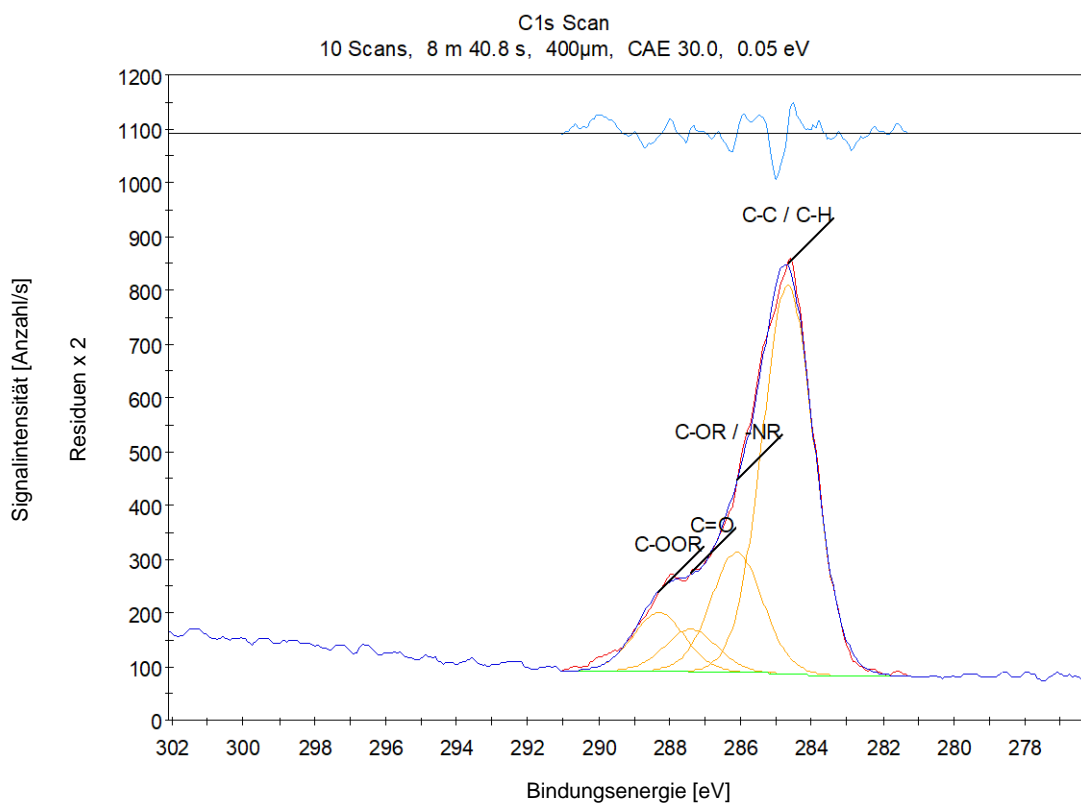
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
C-C / C-H	284.67	723.01	1.71	1337.76	63.70	1
C-OR / -NR	286.10	223.39	1.71	413.33	19.69	1
C=O	287.40	79.06	1.71	146.28	6.97	1
C-OOR	288.30	109.17	1.71	201.99	9.63	1

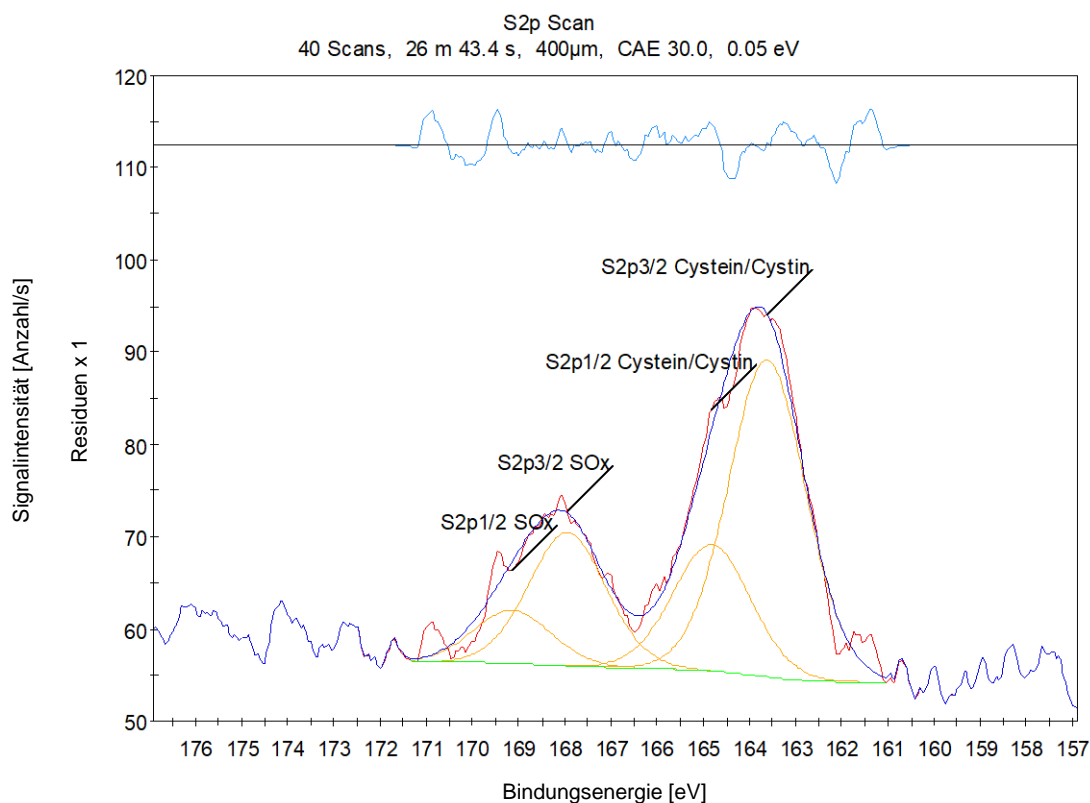
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
S2p3/2 Cystein/Cystin	163.62	34.34	1.97	73.17	70.39	1
S2p3/2 SOx	167.94	14.43	1.97	30.75	29.61	1

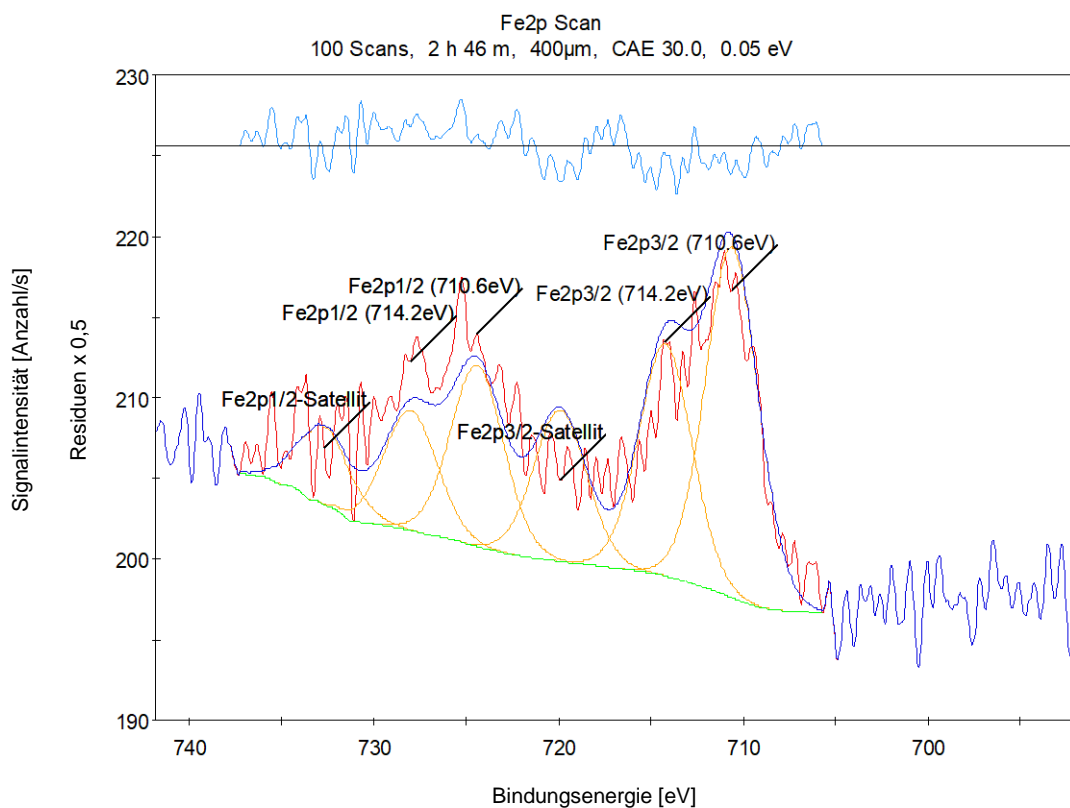
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
Fe2p3/2 (710.6eV)	710.60	21.72	3.36	79.20	60.10	1
Fe2p3/2 (714.2eV)	714.20	14.39	3.36	52.49	39.90	1

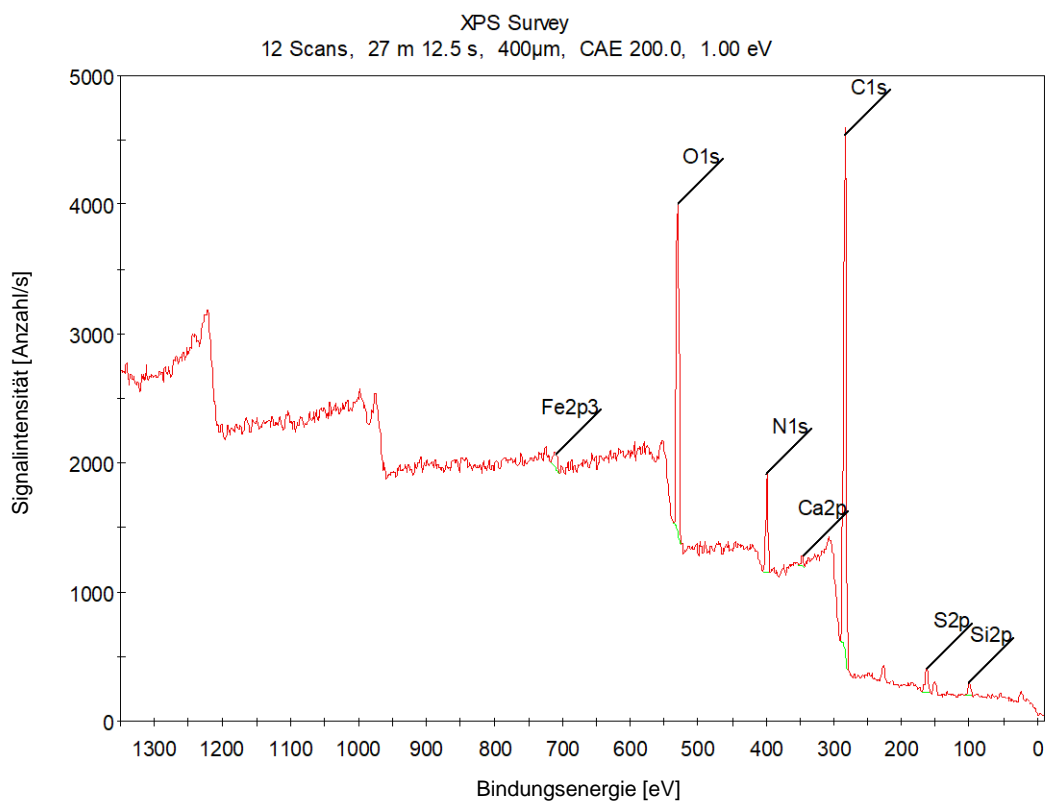
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert 1 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
O1s	529.98	2498.25	4.37	11356.58	16.36	1
N1s	398.18	759.28	4.09	3236.22	7.04	1
Ca2p	345.40	78.65	1.97	276.55	0.21	1
C1s	283.19	4028.45	4.53	19419.25	71.73	1
S2p	162.64	192.10	4.50	1018.65	2.13	1
Si2p	100.39	105.88	4.94	519.15	2.16	1
Fe2p3	709.16	121.61	7.76	851.94	0.37	1

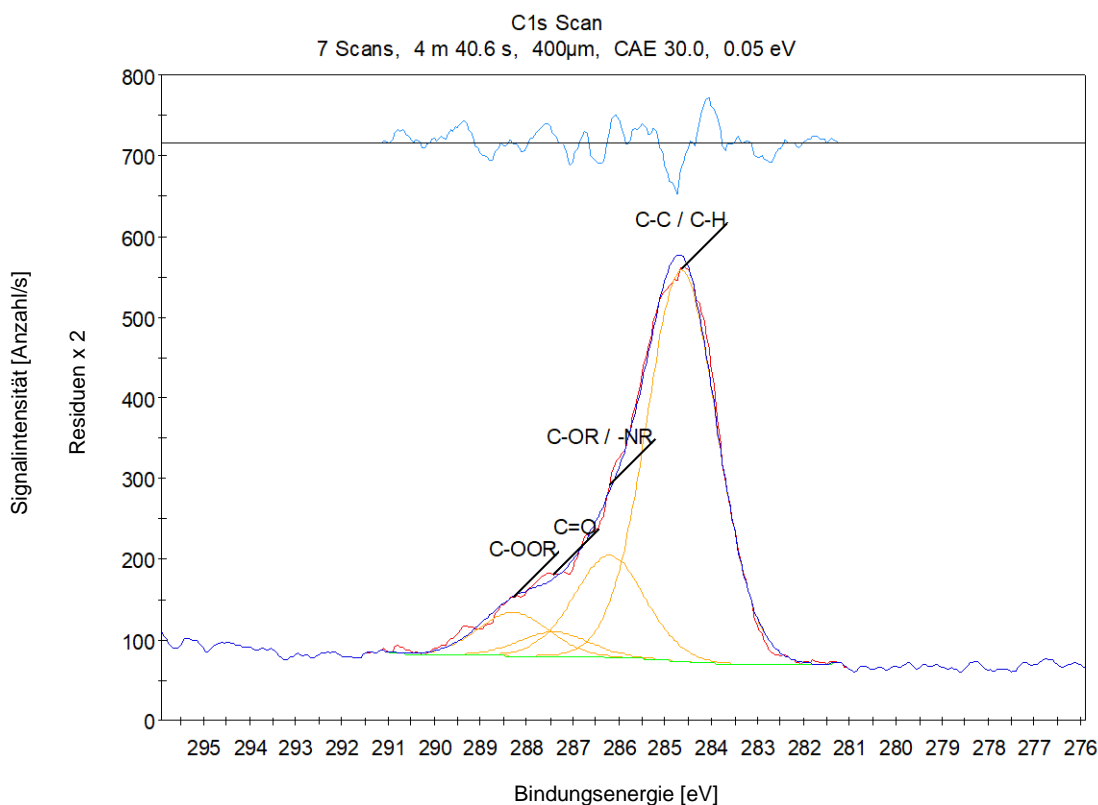
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert 1 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
C-C / C-H	284.67	284.64	485.17	1.80	948.50	1
C-OR / -NR	286.20	126.05	1.80	246.42	18.17	1
C=O	287.40	29.66	1.80	57.98	4.28	1
C-OOR	288.30	53.20	1.80	104.01	7.67	1

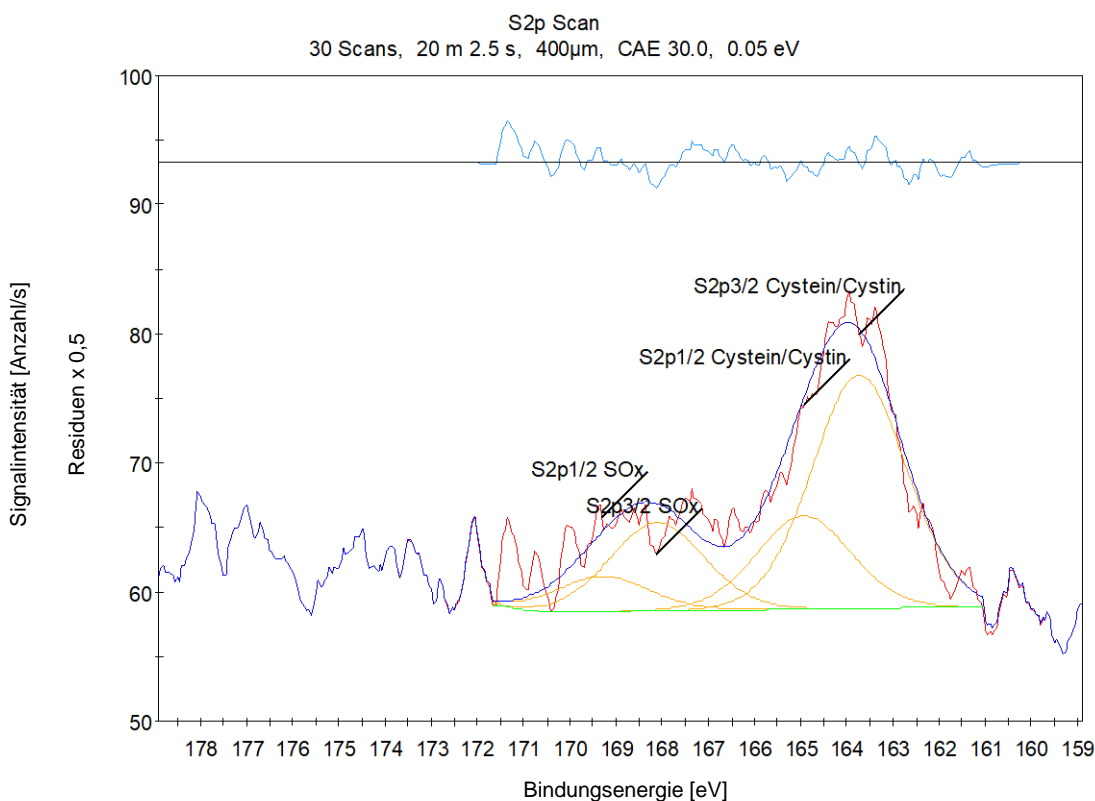
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert 1 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
S2p3/2 Cystein/Cystin	163.73	18.06	2.40	46.95	72.52	1
S2p3/2 SOx	168.11	6.84	2.40	17.77	27.48	1

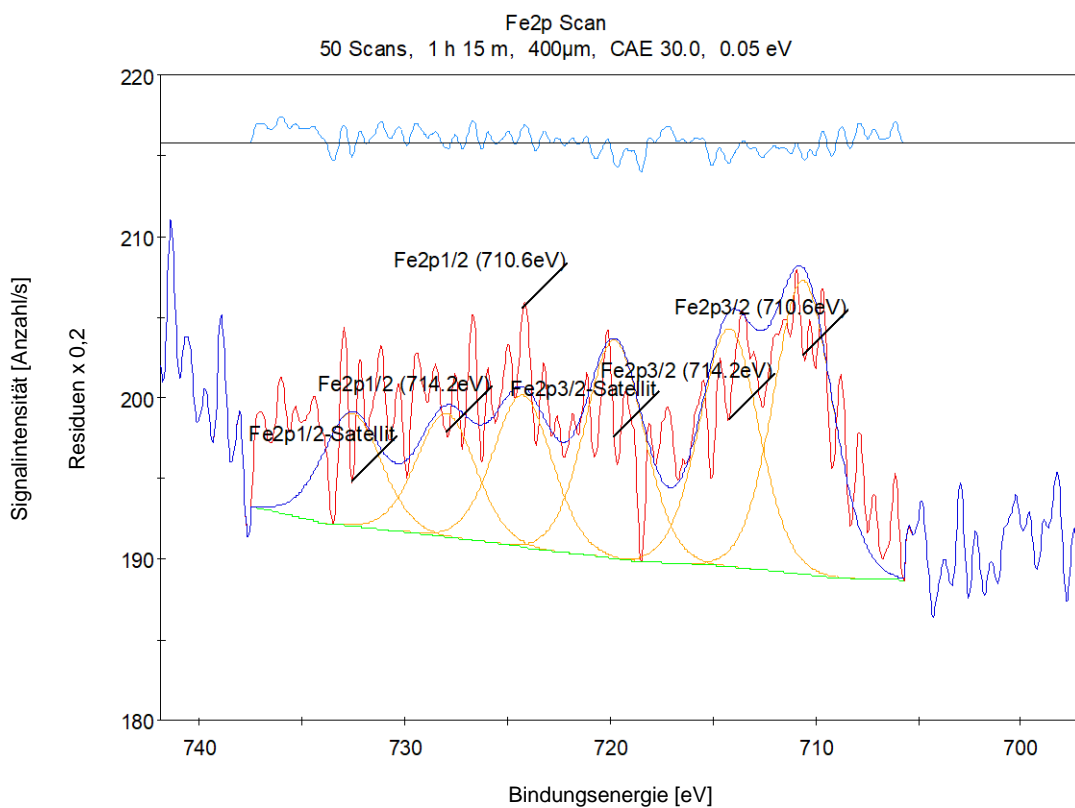
Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt



Element ID und Quantifikation von Haartresse unpigmentiert 1 Gew.-% Matcha und 1 Gew.-% Eisen(II)-laktat

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
Fe2p3/2 (710.6eV)	710.60	18.19	3.36	66.32	55.13	1
Fe2p3/2 (714.2eV)	714.20	14.78	3.36	53.89	44.87	1

Peak BE: ermitteltes Peakmaximum in Bindungsenergie (BE)

Height CPS: Peakhöhe in Anzahl pro Sekunde (counts per seconds; gemessene Signalintensität)

FWHM eV: Halbwertsbreite des Peaks in Elektronenvolt (eV) „Area (P) CPS.eV“: Peakfläche in counts per seconds * Elektronenvolt (eV)

Atomic %: ermittelter Gehalt in Atomprozent

Q: Quantity 1: diese Zeile wurde in der Quantifizierung berücksichtigt

Anhang A 5.6.5 Statistische Ergebnisse

Ergebnisse des Post-Hoc Tests der Haartressen in rot markiert signifikante Unterschiede ($p \leq 0,05$)

Tukey HSD Test; Variable L-Werte (Tabelle1) Approximierte Wahrscheinlichkeiten für Post-hoc-Tests Fehler: MQ(Zwischen) = ,77886, FG = 16,000				
Behandlung	{1}	{2}	{3}	{4}
	37,520	38,570	41,396	44,692
UNB		0,274563	0,000196	0,000185
DUN	0,274563		0,000749	0,000185
FEN	0,000196	0,000749		0,000288
UV	0,000185	0,000185	0,000288	

Eidesstattliche Erklärung

„Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.“

Datum, Unterschrift