

## "Konserwanty - konieczność stosowania, kosmetyki tradycyjne, kosmetyki naturalne"

Czystość mikrobiologiczna preparatów stanowi jeden z ważniejszych problemów przemysłu kosmetycznego. Kosmetyki należą bowiem do układów podatnych na zakażenie drobnoustrojami. Zainfekowane powodują nie tylko obniżenie jakości wyrobu, ale mogą stać się także przyczyną poważnych infekcji u użytkowników. Szczególnie niebezpieczne są zakażenia bakteriami Gram ujemnymi, które posiadają wyjątkową zdolność przystosowywania się do zmieniających się warunków środowiskowych.

Odporność kosmetyku na rozwój mikroorganizmów zależy w dużej mierze od jego składu recepturalnego, w tym zawartości i jakości wody, a także obecności substancji stanowiących pożywkę dla drobnoustrojów (np. kolagenu). Wpływ na nią wywierają także: wartości pH układu, typ, oraz wielkość opakowania, jak również zawartość inhibitorów ograniczających rozwój mikroorganizmów. Bardzo ważną grupę stanowią ostatnie z wymienionych składników. Komponenty te można podzielić na trzy grupy:

- ✓ składniki kosmetyków, które oprócz swoich podstawowych własności wykazują mniejsze lub większe działanie bakteriobójcze,
- ✓ surowce o zamierzonym działaniu mikrobiologicznym, stosowane jako środki dezynfekujące w preparatach dezodoryzujących,
- ✓ związki chemiczne dodawane specjalnie w celu zapewnienia stabilności mikrobiologicznej produktu, czyli właściwe środki konserwujące (SK).

Stosowanie konserwantów ma na celu zachowanie kosmetyków w stanie pozbawionym zanieczyszczeń podczas ich wytwarzania i pakowania, ale głównie w trakcie całego okresu użytkowania.

Pomimo faktu, iż środki konserwujące są nieodzownymi składnikami receptur to związki te obok barwników i związków zapachowych są jednymi z najbardziej kontrowersyjnych surowców kosmetycznych. Wprowadzone do kosmetyku muszą spełniać określone kryteria. Dobry środek powinien być aktywny wobec szerokiego spektrum mikroorganizmów, efektywny w niskich stężeniach i szerokim zakresie pH, rozpuszczalny w wodzie. Ważne jest także, aby był nietoksyczny, niedrażniący, nieuczulający, pozbawiony smaku, zapachu i koloru. Musi być on obojętny chemicznie, odporny na działanie światła, tlenu, podwyższonej temperatury oraz zgodny z innymi składnikami receptury i opakowania. Konserwant nie powinien natomiast być lotny i ulegać hydrolizie.

Ponieważ preparaty kosmetyczne stanowią złożone środowisko dla mikroorganizmów, przy doborze surowców tego segmentu należy brać pod uwagę wielorakie oddziaływanie między składnikami wyrobu, w tym także środkiem konserwującym. Muszą one być dostosowane do: składu preparatu, rodzaju opakowania, oraz jego przewidywanego okresu trwałości. Dla prawidłowej oceny skuteczności konserwowania konieczna jest szczegółowa analiza kosmetyk - środek konserwujący.

Jak już wspomniano, na wybór i skuteczność działania środków konserwujących wpływa pH preparatu. Przy ich doborze należy pamiętać, iż bakterie wolą środowisko słabo alkaliczne, natomiast drożdże i pleśnie lekko kwaśne. Środki konserwujące, oprócz formaldehydu i związków go wydzielających, działają efektywniej w kwaśnym niż alkalicznym pH. Reguła ta dotyczy zarówno kwasów, jak i estrów, gdyż czynne są one tylko w postaci cząsteczek niezdisocjowanych. Ich jony nie mają bowiem zdolności wnikania do komórki bakteryjnej, przez co nie mogą jej dezaktywować. Kombinacje różnych środków konserwujących mogą działać synergicznie i rozszerzać ich zakres działania. Obecność niektórych surowców np. polioli podwyższa rozpuszczalność konserwantów w wodzie przez co wzmacnia ich działanie.

Również inne składniki mogą wywierać wpływ na efektywność konserwantów. I tak na przykład małe ilości anionowych lub niejonowych ZPC podwyższają na ogół ich skuteczność, gdyż zwiększają ich zdolność przenikania przez błony komórkowe komórki bakteryjnej. Natomiast wysokie stężenia środków powierzchniowo czynnych skuteczność tę na ogół obniżają. Na zwiększenie przenikalności ściany komórkowej mikroorganizmów wpływa również dodatek EDTA. Działanie to jest to szczególnie widoczne w przypadku bakterii G (-), których struktury stabilizowane są przez jony Ca i Mg. Układy sekwestrujące powodują bowiem destrukcję bariery ochronnej i w konsekwencji wzmocnienie aktywności konserwantu.

Dla przemysłu kosmetycznego wprowadzone są listy różnorodnych substancji, w tym konserwantów dozwolonych do stosowania w kosmetykach w ograniczonych ilościach, zakresie i warunkach stosowania.

Do najczęściej pojawiających się w recepturach preparatów kosmetycznych związków tego segmentu należą parabeny czyli estry kwasu p-hydroksybenzoesowego. Oferowane są one w postaci: estru metylowego (paraben M), estru etylowego (paraben A), estru propylowego (paraben P). Pojawiają się również inne ich analogi: butyloparaben, izopropyloparaben, izobutyloparaben, benzyloparaben. Surowce te znajdują powszechne zastosowanie nie tylko w przemyśle kosmetycznym ale także spożywcym, farmaceutycznym i innych.

Parbeny są to ciała stałe, słabo rozpuszczalne w wodzie, szczególnie w temperaturze pokojowej. Dobrze natomiast rozpuszczają się one w glikolu propylenowym.

Składniki te wykazują zgodność zarówno ze związkami anionowymi jak i kationowymi w zakresie pH od 3 do 8, przy czym za optymalną uznaje się wartość 6. Górna granica aktywności może się obniżyć w obecności jonów żelaza.

Pochodne metylowa i etylowa charakteryzują się umiarkowaną aktywnością przeciwdrobnoustrojową. Ich propylowy analog jest skuteczny w stosunku do bakterii Gram (+) i pleśni, natomiast jest średnio skuteczny w stosunku do bakterii Gram (-) i drożdży. Parabeny są niezbyt efektywne, gdy wyrób zawiera układy mogące stanowić dobra pożywkę dla mikroorganizmów. Ich mieszaniny stosowane są z pozytywnym skutkiem w wyrobach mało podatnych na zakażenie. Pomimo dobrych właściwości przeciwgrzybiczych mogą okazać się one jednak mało skuteczne przy zakażeniu surowców pleśniami. Z tego też powodu chętnie łączy się je z innymi konserwantami, z którymi wykazują efekt synergiczny.

Przy wprowadzaniu parabenów do receptury należy pamiętać, że częściowa lub całkowita ich inaktywacja może nastąpić w obecności związków etoksylogowanych typu polysorbate, pochodnych celulozy, protein, lecytyn. Związki te mogą być także absorbowane przez różne glinki, jak również opakowania polietylenowe.

Kolejnym konserwantem, na który warto zwrócić uwagę jest formaldehyd. Związek ten najczęściej w handlu oferowany jest w postaci 37% roztworu w wodzie, znanego jako formalina. W Unii Europejskiej dopuszczony jest on do preparatów kosmetycznych w ilości 0,2 % w przeliczeniu na wolny związek. W produktach do higieny jamy ustnej można go stosować w stężeniu 0,1 %, zaś w utwardzaczach do paznokci 5%. Nie jest dopuszczony do stosowania w aerozolach. Związek ten jest bardzo aktywny przeciwko bakteriom, wykazuje także dobrą aktywność przeciwko grzybom. Mogą go jednak dezaktywować proteiny i żelatyna. Zaliczany jest on do układów stabilnych w zakresie od pH 3 do 9. Ponieważ jest to układ lotny może ulatniać się z produktu końcowego poprzez otwarte lub nieuszczelnione opakowanie. Z tego też powodu do receptur powinien być wprowadzany na zimno.

Formaldehyd to związek reaktywny o ostrym, charakterystycznym zapachu. Może reagować ze składnikami substancji zapachowych, amoniakiem, żelazem. Zaliczany jest do związków uczulający i drażniących skórę. Przy zawartości w kosmetyku przekraczającej

500 ppm na etykiecie preparatu powinno się pojawić ostrzeżenie: zawiera formaldehyd. Praktyczne zastosowanie znajduje tylko w wyrobach sflukiwanych.

W kosmetyce wykorzystywane są natomiast związki go wydzielające. Należy do nich między innymi DMDM Hydantoina, która może być traktowana jako bezwonna forma formaldehydu. W Unii Europejskiej konserwant ten dopuszczony jest do wszystkich wyrobów, przy czym jego maksymalna zawartość w produkcie końcowym nie może przekroczyć 0,6 % aktywnego składnika. Związku tego nie powinno stosować się w przypadku niemowląt i małych dzieci, oraz osób wrażliwych na formaldehyd.

DMDM Hydantoina to surowiec rozpuszczalny w wodzie i glikolu propylenowym, stabilny w zakresie pH 3-9. Jest on bardzo efektywny wobec bakterii, słabo wobec grzybów. Jego aktywność może zostać ograniczona w obecności bisiarczynów. Związek ten jest stabilny w temperaturze nie przekraczającej 80°C.

Szczególną grupę kosmetyków stanowią certyfikowane produkty naturalne. Istnieje ograniczona, zawierająca tylko kilka składników, lista konserwantów, które mogą być wykorzystywane w tego typu wyrobach.

Do konserwantów dopuszczonych do wyrobów naturalnych zaliczany jest kwas dehydrooctowy (DHA). Jego maksymalne stężenie w kosmetykach wynosi 0,6 %. Wyjątek stanowią tu aerozole, w których nie może on być stosowany. Jest to układ wyjątkowo efektywny przeciwko grzybom. Wykazuje pewną aktywność przeciwbakteryjną, jest natomiast nieefektywny w stosunku do bakterii *Pseudomonas*.

Kolejnym konserwantem, który może się pojawiać w segmencie kosmetyków naturalnych jest kwas benzoesowy. Związek ten stosowany w zakresie pH 2 – 5,5 w stężeniach 0,2 – 0,4 % jest aktywny wobec drożdży i pleśni, średnio aktywny w przypadku bakterii, w tym słabo w stosunku do rodzaju *Pseudomonas*. Surowiec ten zaliczany jest do układów odpornych zarówno na temperaturę, jak i działanie promieni UV. Charakteryzuje się on ponadto niską toksycznością, nie drażni skóry, ani błon śluzowych. Ograniczeniem w stosowaniu kwasu benzoesowego może być jego słaba rozpuszczalność w wodzie, która wynosi 0,2%. Można ją jednak podwyższyć poprzez dodatek do receptury niektórych rozpuszczalników np. glikolu propylenowego.

W tego typu preparatach może być także wykorzystywany kwas sorbowy. Jest to związek bezzapachowy, dobrze rozpuszczalny w wodzie. Jego maksymalne stężenie w produktach kosmetycznych wynosi 0,6%. Przy pH 4,5 hamuje rozwój pleśni i drożdży. Nieco mniej aktywny jest w stosunku do bakterii. Zaliczany jest do surowców podatnych na procesy oksydacyjne, jak i na działanie światła UV. W białych emulsjach może powodować żółknięcie wyrobu.

Kolejnym stosowanym w produktach naturalnych związkiem jest kwas salicylowy. Jego maksymalne stężenie w preparatach kosmetycznych wynosi 0,5%. Zgodnie z wytycznymi Ustawy kosmetycznej nie może on być jednak wprowadzany do wyrobów przeznaczonych dla dzieci do 3 lat, z wyjątkiem produktów sflukiwanych. Związek ten jest słabo rozpuszczalny w wodzie, dobrze zaś w etanolu, tłuszczach i olejach. Postrzegany jest on jako niezbyt efektywny środek konserwujący, jest jednak bardziej skuteczny w stosunku do bakterii niż kwas benzoesowy. Najwyższą aktywność wykazuje przeciwko grzybom. Zaliczany jest do układów wrażliwych na działanie promieni UV, niestabilnych w obecności soli żelaza.

Ponieważ popyt na produkty wolne od syntetycznych konserwantów systematycznie rośnie, nie ustają poszukiwania nowych sposobów rozwiązania problemu czystości mikrobiologicznej kosmetyków. Swoistą alternatywę może tu stanowić obecność składników, które nie znajdują się na liście konserwantów, a wykazują mniejsze, lub większe działanie przeciwdrobnoustrojowe.

Bardzo ważną grupę surowców pozwalających ograniczyć lub wyeliminować je z receptur kosmetycznych stanowią glikole m in. propylenowy czy butylenowy, które w niskich stężeniach pełnią w preparacie rolę silnych środków nawilżających. Zastosowane natomiast w wyższych stężeniach zabezpieczają wyrób również pod względem mikrobiologicznym.

Zawartość środków konserwujących można także w znaczący sposób zmniejszyć poprzez dodatek olejków eterycznych, pod pojęciem których rozumiemy wieloskładnikowe mieszaniny związków, stanowiące wtórne metabolity roślin. Pozyskiwane są one z różnych ich części, najczęściej na drodze destylacji z parą wodną. Układy te charakteryzują się szerokim spektrum właściwości biologicznych w tym farmakologicznych, stąd często zalicza się je do grupy fitoncydów.

Mikrobójcze działanie tych surowców oraz niektórych ich składników obejmuje zarówno bakterie Gram (-) i Gram (+), jak i drożdże i pleśnie. Obok informacji pochodzących z przekazów ludowych mówiących o wykorzystaniu olejków eterycznych, jako konserwantów różnych produktów, dostępna jest również literatura naukowa dotycząca aktywności przeciwdrobnoustrojowej tego typu układów.

Najwyższą efektywność wykazują olejki zawierające jako składniki fenole (karwakrol, tymol, eugenol). Głównymi przedstawicielami tej grupy znajdującymi zastosowanie w kosmetyce są olejki tymiankowy (*Thymus vulgaris*) i goździkowy (*Syngium aromaticum*). Znany jest również cały szereg olejków nie zawierających w układzie tych związków, a wykazujących silne działanie przeciwmikrobowe. Należą do nich: olejek drzewa herbacianego (*Melaleuca alternifolia*), męczennicy (*Passiflora incarnata*), lawendowy (*Lavandula officinalis*), cynamonowy (*Cinnamomum ceylanicum*), szałwii muskatołowej (*Salvia sclarea*), oczaru wirginijskiego (*Hamamelis Virginiana* L.), czy mała u nas popularne olejki manuka (*Leptospermum scoparium*) i kanuka (*Kunzea ericoides*).

W kosmetyce jako alternatywę konserwantów wykorzystuje się także mieszaniny różnych ekstraktów roślinnych m in. tymianku (*Thymus Vulgaris*), gorzknika kanadyjskiego (*Hydrastis Canadensis*), cytryny (*Medica Limonum*), lawendy (*Lavandula Augustifolia*), cynamonu (*Cinnamomum Zeylanicum* Bark), rozmarynu (*Rosmarinus Officinalis*), oliwki (*Olea Europaea*), oregano (*Origanum Vulgare*), mięty (*Mentha Piperita*). Odpowiednio dobrane, stosowane w stężeniach 0,5 – 2,5% wykazują wysoką zdolność przeciwdrobnoustrojową.

Wymienione układy roślinne mogą pełnić rolę czynnika zapachowego, jak również składnika o określonej aktywności biologicznej. Wszystko to powoduje, że stają się one coraz bardziej cenionymi składnikami preparatów kosmetycznych.

Opracowała dr inż. Magdalena Sikora