



# Alternatywne i nowoczesne rozwiązania w konserwacji kosmetyków

**Magdalena Krulikowska**

Wyższa Szkoła Zawodowa Kosmetyki i Pielęgnacji Zdrowia;  
Scientific & Regulatory Manager, Henkel Polska

## Konserwanty wciąż „na cenzurowanym”

- Komitet Naukowy ds. Bezpieczeństwa Konsumentów (SCCS) coraz częściej poddaje w wątpliwość bezpieczeństwo wielu konserwantów znajdujących się w wykazie substancji konserwujących dozwolonych w produktach kosmetycznych.
- Publikowane są kolejne rozporządzenia ograniczające stosowanie konserwantów i ich mieszanin w kosmetykach.
- W ciągu ostatnich 2 lat ponad 10 konserwantów zostało ograniczonych w zakresie stosowania lub całkowicie wykluczonych z załącznika V Rozporządzenia 1223/2009.

## Komisja Europejska podkreśla...

- specyfikacja mikrobiologiczna powinna być „szczególnie” rozpatrzona w przypadku:
  - kosmetyków stosowanych w okolicach oczu,
  - na błony śluzowe, na skórę uszkodzona,
  - u dzieci w wieku poniżej trzech lat,
  - u osób starszych i osób,
  - u których obserwuje się nieprawidłowe reakcje immunologiczne.

Oznacza to nie tylko konieczność utrzymania jakości mikrobiologicznej produktów, ale również dokonanie oceny narażenia konsumenta na użyte w kosmetyku konserwanty.

## Mikrobiologiczna trwałość kosmetyków

- Większość kosmetyków stanowi dobrą pożywkę dla mikroorganizmów
- Produkcja kosmetyków w warunkach całkowicie sterylnych jest trudna i kosztowna
- Każdy kosmetyk w czasie produkcji lub stosowania może ulec zakażeniu mikroorganizmami
- **Receptura kosmetyku powinna w jak największym stopniu utrudniać rozwój mikroorganizmów wprowadzonych na etapie produkcji i w czasie stosowania**

## Systemy konserwujące

- Zespół czynników fizykochemicznych ograniczających rozwój mikroorganizmów w gotowym wyrobie
  - Substancje bakterio- i grzybobójcze (konserwanty)
  - **Substancje wspomagające działanie konserwantów**
  - **Skład i parametry fizykochemiczne układu**



## Preservative Booster

- **Formalne**
  - Substancje bakterio- i grzybostatyczne (-bójcze), znajdujące się na liście konserwantów, dopuszczone do stosowania w kosmetykach
- **Nieformalne**
  - Substancje bakterio- i grzybostatyczne (-bójcze), nie znajdujące się na liście konserwantów, powszechnie stosowane w kosmetykach
  - Kojarzone z takimi funkcjami jak nawilżenie skóry czy kondycjonowanie włosów.
  - Użyte w odpowiednich stężeniach lub kombinacji wykazują działanie bakteriostatyczne.

## Preservative Booster

- **Antyutleniacze**
  - Mikroorganizmy tlenowe (+)
  - Beztlenowce (-)
- **Sekwestranty**
  - Dostępność metali dla grup prostetycznych enzymów
- **Mydła i inne anionowe spc**
- **Niejonowe spc**
  - Struktura – stężenie
- **Alkohole i poliole**
- **Czwartorzędowe sole amoniowe nie klasyfikowane jako biocydy**
- **Estry i etery gliceryny**
- **Kompozycje zapachowe**
  - Monoterpeny , diterpeny
- **Ekstrakty roślinne**
  - Szałwia, rumianek, tymianek, rozmaryn itd. (Flawonoidy, Fenolokwasy, Fenole)

## Alkohole

- **Niskocząsteczkowe alkohole: izopropanol oraz etanol**
  - zastosowanie etanolu w odpowiednim stężeniu, przy jednoczesnej regulacji pH układu może skutecznie hamować rozwój bakterii
  - obniżenie aktywności wody
  - System konserwujący może być skuteczny nawet powyżej 0,8
- **Alkohol Fenetylowy**
  - Gwałtowne przerwanie ciągłości błony i zwiększenie przepuszczalności komórki
  - Świetne efekty w kombinacji z glikolem kaprylowym
  - Stosowany w ilościach 0,6-1,5% zarówno dla W/O jak i O/W



## Aktywność wody

- stosunek ciśnienia pary wodnej nad powierzchnią mieszaniny do ciśnienia nad powierzchnią czystej chemicznie wody
- poniżej wartości aktywności minimalnej wzrost drobnoustrojów zostaje zahamowany
- większość drobnoustrojów może rosnąć w środowiskach, których aktywność wody wynosi minimalne 0,91 (bakterie Gram +) lub 0,95 (bakterie Gram -), w przypadku drożdży i grzybów wartość minimalna to 0,75–0,60
- **Aktywność wody możemy być obniżana poprzez dodatek surowców kosmetycznych**

## Aktywność wody

- polialkohole i węglowodany
- hydrolizaty protein
- poliwęglowodany
- związki zdolne do tworzenia soli ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NH}_2$ )
- polimery hydrofilowe, zagęstniki
- elektrolity nieorganiczne

**Uwaga!** spora część z nich może być jednocześnie dobrą pożywką dla bakterii

## Polialkohole

- Wraz ze wzrostem łańcucha alkilowego siła działania przeciwbakteryjnego glikoli rośnie.
- Działanie konserwujące **gliceryny** i **sorbitolu** powyżej **20%-40%**,
- Dla **glikolu propylenowego** czy **metylopropanodiolu** już nieco powyżej **15-20%** - skutek uboczny: wzrasta lepkość formy
- **Glikol butylenowy** aktywny przeciwbakteryjnie przy **10%** stężeniu,
- **Glikol pentylenowy** i **heksanodiol** wykazują to samo działanie przy **4-5%**,
- Podczas gdy **glikol kaprylowy** nieco **powyżej 1%**.

## Glikol Kapryłowy / INCI: Caprylyl Glycol

- Ma właściwości emoliencyjne
- Wpływa na reologię i lepkość produktu – szczególnie w przypadku emulsji W/O
- Podobne właściwości wykazuje **1,2-Octandiol**
- 0,3% GK z 1/2 zalecanej dawki rynkowo stosowanej mieszanki Phenonip lub Euxyl K702 pozwala osiągnąć lepszą aktywność przeciwdrobnoustrojową
- Ponadto Euxyl K702 nie był samodzielnie skuteczny wobec *E. coli* and *Aspergillus niger*

## Monoestry gliceryny i kwasów tłuszczowych

- Warunek - powyżej 90-95% czystości
- Monoestry kwasów **laurynowego, kaprynowego, kaprylowego, undecylowego** z gliceryną (również **glikolem propylenowym**)
- Decydująca dla skuteczności jest równowaga lipofilowo-hydrofilowa (log P)
  - Poniżej C8 i powyżej C12 znaczący spadek aktywności
  - di- i triglicerydy są nieaktywne
- Najpewniej uszkadzają błonę komórkową bakterii – ta teoria potwierdza najwyższą skuteczność dla C12
- W formulacjach o/w, żelach pod prysznic, szamponach aktywność już przy 0,5-1%

## Etyloheksylogliceryna/ INCI: Ethylhexylglycerine

- monoalkilowy eter gliceryny stosowany jako emolient, humektant, substancja dezodorująca, wspomagająca solubilizację
- Aktywna **jedynie wobec Gram (+)**
- HLB w okolicy 7,5 pozwala na zmianę napięcia powierzchniowego błon komórkowych bakterii **ułatwiając działanie** innych konserwantów
- Sama jest nieskuteczna – **działa tylko jako preservative booster**
- Skuteczna również z innymi alternatywnymi konserwantami – np. 0,5% etyloheksylorliceryny z 3% 1,2-pentanodiolem stanowi skuteczny self-preserving system

## Substancje chelatujące

- **EDTA, kwas mlekowy, kwas cytrynowy i kwas fitynowy**
- ograniczają dostępność metali dla grup prostetycznych enzymów
- zwiększają przepuszczalność błon komórkowych pozostawiając je bardziej wrażliwe na „formalne lub nieformalne” konserwanty
- Synergistyczne działanie z alternatywnymi substancjami konserwującymi – **preservative booster**
- Ze względu na złą biodegradowalność EDTA jest zastępowane kwasem fitynowym



## Antyoksydanty Fenolowe

- Głównym celem stosowania jest ochrona nienasyconych kwasów tłuszczowych przed utlenianiem
- Galusan propylu (**Propyl Gallate**) wykazuje działanie antyoksydacyjne i przeciwmikrobowe już przy koncentracji 0,5%
- Podobne działanie wykazuje kofeina, kwas ferulowy czy kumaryna



## olejki eteryczne i ekstrakty pochodzenia roślinnego

- *Thymus vulgaris* (tymianek) – zawiera dużo fenoli i terpenów (**tymol**, **karwakrol**). Stężenie spełniające kryteria A i B testu obciążeniowego wg farmakopei wynosi 3%.
- *Artemista Arta oil* i *Pteronia incana oil* – zawierają **eukaliptol**, **pinen** i **kamforę** – stężenie graniczne 1,5%
- *Calamintha officinalis* (kalaminta lekarska) – zawiera **karwon** – stężenie graniczne 2%
- **Ekstrakt z wiciokrzewu zwyczajnego i japońskiego** – stężenie graniczne 0,1-0,2%. 0,2% ekstraktu z 1% GK całkowicie spełnia kryteria A
- Olejek eteryczny z drzewa herbacianego – zawiera **terpinenol**, **eukaliptol**, **p-cymen** – skuteczne przy wysokich stężeniach 15-30% - potencjał alergiczny

## olejki eteryczne i ekstrakty pochodzenia roślinnego

- Mieszanka Chitozanu i sproszkowany Oman wielki (*Inula helenium*) w stosunku 1:3 wykazywała skuteczność przeciwbakteryjną w stężeniu 5-10%.
  - Układ tracił aktywność w opakowaniach polimerowych - **ADSORBCJA!**
- **Totarol** – diterpen wykorzystywany w pastach do zębów i płynach do płukania ust ze względu na silne działanie przeciwbakteryjne dzięki czemu sprawdza się również skutecznie jako alternatywny konserwant
- **Kwas usnisowy** – pochodna dibenzofuranu – otrzymywany z porostów tj. żółtlica chropowata czy chrobotek reniferowy. Aktywny wobec Gram + oraz mykobakterii.
  - Działa przeciwpróchniczo
  - Działanie graniczne 2,5%, przy 10% całkowicie eliminuje Gram+ i 40% grzybów

## Kompozycje zapachowe

- Zawierają aromatyczne i alifatyczne aldehydy i alkohole, terpeny i kwasy organiczne
- Dodatek kompozycji zapachowych w ilości 0,3% w/w pozwalają znacząco poprawić właściwości konserwujące użytego systemu
- główne składniki aktywne to linalol, octan benzylu, kwas anyżowy, kwas lewulinowy
- **UWAGA!** Większość z nich to potencjalne alergeny

## Antybiotyki peptydowe

- Grupa obejmująca proste peptydy liniowe, peptydy cykliczne, glikopeptydy i lipopeptydy
- Proste peptydy antydrobnoustrojowe (PDA) nazywane bakteriocynami – wytwarzane są przez liczne bakterie Gram- oraz Gram+, zdolne do zahamowania wzrostu organizmów pokrewnych
- Zwykle hamują one wzrost niewielkiej liczby gatunków, podczas gdy antybiotyki niszczą wiele grup bakterii
- **kolicyna** produkowana przez *Escherichia coli*
- **nizyna** wytwarzana przez bakterie kwasu mlekowego (*Lactococcus lactis*) - **GRAS** (generally recognized as safe)

## Dobór formy fizykochemicznej

- Emulsje typu w/o, ze względu na niewielką ilość „środowiska wodnego” są łatwiejsze do konserwowania niż formułacje typu o/w
- Kontrola pH – kwaśne formy są łatwiejsze do utrzymania czystości mikrobiologicznej niż formy o pH obojętnym. Również formy zasadowe (powyżej 10) nie ulegają kontaminacji bakteryjnej np. farby do włosów

## Good Manufacturing Practice (GMP)

- Filtracja wody
- Systemy radiacyjne
- Ocena mikrobiologiczna surowców
- Dezynfekcja sprzętu i instalacji
- Odpowiednio przeszkolony i ubrany personel .....

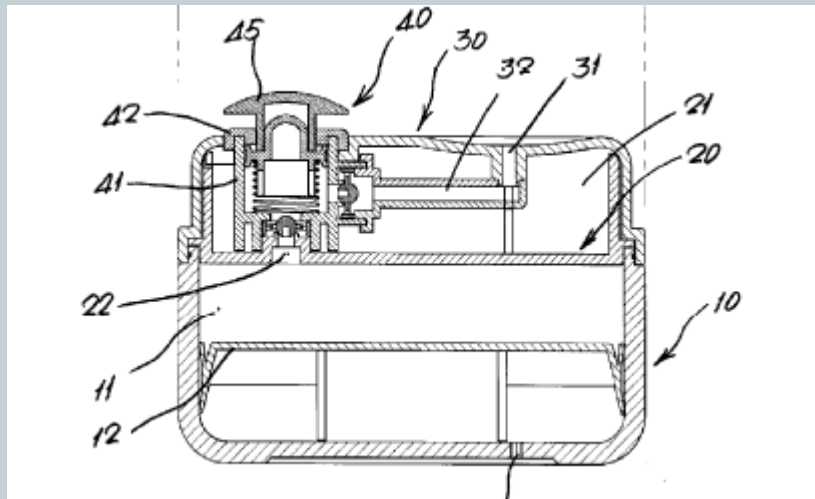
.....może znacznie zmniejszyć niebezpieczeństwo zakażenia szarży

## Odpowiednie Opakowanie

- Ochrona przed środowiskiem zewnętrznym
  - Opakowania jednorazowego użytku
  - Opakowania ograniczające dostęp powietrza i wilgoci

## Patent US20120006853

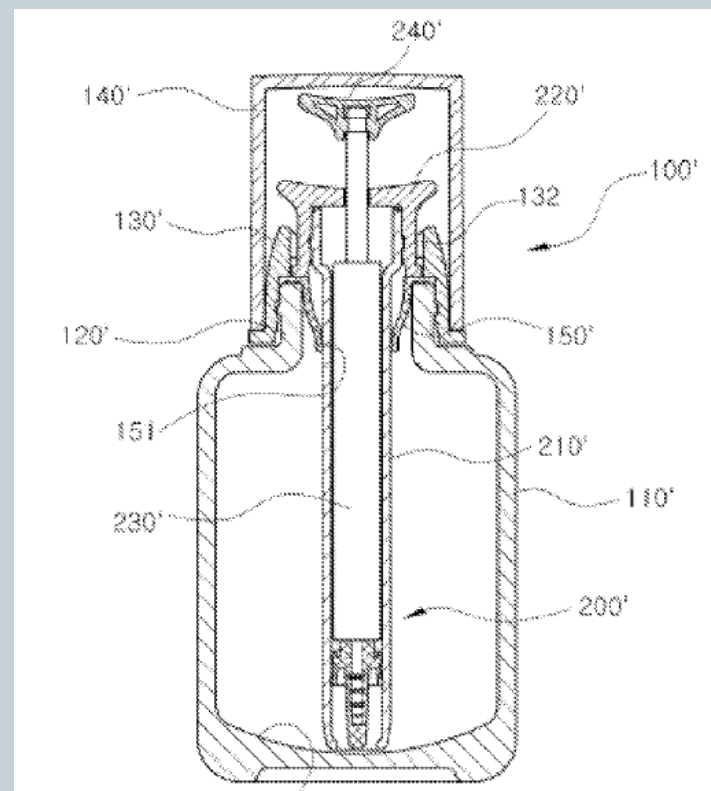
- Pompka bezpowietrzna umożliwia dozowanie bez wtłaczania powietrza do opakowania
- Równe porcje kosmetyku





## Patent US20120261029

- Innowacyjność w dozowaniu preparatu
- Zasysanie przez wewnętrzną „strzykawkę” pozwala ograniczyć kontakt kosmetyku z powietrzem i samodzielnie dobierać ilość dawki





### Phase A

Deionized water	28.43
Propylene glycol	8.00
Glycerin	1.00
Endisil FS-193 (PEG-12 dimethicone)	5.00
Endicare DP-530S (Polyethyloxazoline)	0.20
Dissolvine NA-2S (Disodium EDTA)	0.05

### Phase B

Endicare TN (C12-15 alkyl benzoate)	3.00
Endicare AB (Butyl methoxydibenzoylmethane)	3.00
Endicare HMS (Homosalate)	15.00
Endicare OS (Ethylhexyl salicylate)	5.00
Endimate OTX (Octocrylene)	10.00
Uvasorb MET (Benzophenone-3)	6.00

### Phase C

Beeswax (Beeswax)	1.00
Endimulse 165V (Glyceryl stearate and PEG-100 stearate)	3.00

### Phase D

Endisil SCP-5511 (Cyclopentasiloxane (and) dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer)	1.00
--	------

### Phase E

Luxscreen TR 14 AF 50 (Titanium dioxide (and) hydrogenated polydecene (and) styrene/acrylates copolymer)	15.00
Creasperse Fe 3 AF 25 (Hydrogenated polydecene (and) iron oxides (and) hydroxystearic acid)	0.02

### Phase F

Vitamin E Acetate (Tocopherol acetate)	0.50
Sharomix DMP (Diazolidinyl urea (and) methylparaben (and) propylparaben (and) propylene glycol)	0.80



Dziękuję za uwagę