

dr KATARZYNA MIRANOWICZ-DZIERŻAWSKA

Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Kontakt: kamir@ciop.pl

DOI: 10.5604/01.3001.0010.5790

Substancje konserwujące stosowane w przemyśle kosmetycznym

Fot. avemario/Bigstockphoto



Jednym z problemów współczesnego przemysłu kosmetycznego jest zapewnienie wymaganej czystości mikrobiologicznej kosmetyków, a co za tym idzie konieczność uwzględniania w recepturach kosmetycznych substancji konserwujących. W artykule przedstawiono najczęściej stosowane konserwanty i mechanizmy ich działania, a także uregulowania prawne odnoszące się do środków konserwujących w kosmetykach. Omówiono także działania niepożądane substancji konserwujących, które mogą stanowić zagrożenie nie tylko dla pracowników zatrudnionych przy produkcji kosmetyków, ale także dla ich użytkowników, a więc niemal całej populacji.

Słowa kluczowe: kosmetyki, środki konserwujące, przepisy prawne, działania niepożądane

Preservative substances used in the cosmetic industry

One of the problems of the modern cosmetic industry consists in the need to ensure the required microbiological purity of cosmetics, and consequently the need to include preservatives in cosmetic formulas. This article discusses the most commonly used preservatives and mechanisms of their action, as well as the legal provisions on preservatives in cosmetics. It also reports on the adverse effects of preservatives, which may pose a hazard not only to workers involved in manufacturing cosmetics, but also to their users, which means practically the whole population.

Keywords: cosmetics, preservatives, legal regulations, adverse effects

Wstęp

Stosowanie kosmetyków jest jednym z przejawów dbałości o ciało, którego początków nie sposób ustalić. Słowo „kosmetyk” wywodzi się od greckiego *kosmetikos*, które dla starożytnych Greków oznaczało sztukę upiększania. Kosmetyka wydaje się równie stara, co sama

kultura. Zawsze należało – o czym przeczytać można zarówno w dziełach historycznych, jak i w etnograficznych opowieściach o ludach pierwotnych – podkreślić swoją nieprzynależność do świata natury, odmienność od zwierzęcia [1].

We współczesnym świecie stosowanie kosmetyków, zarówno do ukrywania czy usuwania

zmian skórnych, hamowania lub maskowania efektów procesów starzenia się, jak i do upiększania oraz pielęgnowania ciała, stało się powszechne. Ich dostępność zaś (nie tylko w drogeriach, ale i w aptekach, supermarketach czy małych sklepikach) sprawia, że nie tylko dobrodziejstwa, ale i niebezpieczeństwa związane z ich stosowaniem dotyczą niemal całej populacji.

Zgodnie z ustawą o kosmetykach *kosmetykiem jest każda substancja chemiczna lub mieszanina, przeznaczona do zewnętrznego kontaktu z ciałem człowieka: skórą, włosami, wargami, paznokciami, zewnętrznymi narządami płciowymi, zębami i błonami śluzowymi jamy ustnej, których wyłącznym lub podstawowym celem jest utrzymanie ich w czystości, pielęgnowanie, ochrona, perfumowanie, zmiana wyglądu ciała lub ulepszenie jego zapachu* [2].

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego definiuje z kolei, iż *produkt kosmetyczny oznacza każdą substancję lub mieszaninę przeznaczoną do kontaktu z zewnętrznymi częściami ciała ludzkiego (naskórką, owłosieniem, paznokciami, wargami oraz zewnętrznymi narządami płciowymi) lub z zębami oraz błonami śluzowymi jamy ustnej, którego wyłącznym lub głównym celem jest utrzymywanie ich w czystości, perfumowanie, zmiana ich wyglądu, ochrona, utrzymywanie w dobrej kondycji lub korygowanie zapachu ciała* [3].

Jednym z niezwykle istotnych problemów współczesnego przemysłu kosmetycznego jest zapewnienie wymaganej czystości mikrobiologicznej kosmetyków, a co za tym idzie konieczność uwzględniania w recepturach kosmetycznych substancji konserwujących. To wiąże się z kolei z możliwością narażenia na ich działanie zatrudnionych przy produkcji pracowników przemysłu kosmetycznego, pracowników sektora usług (salonów fryzjerskich i kosmetycznych), a także wszystkich użytkowników środków kosmetycznych zawierających takie substancje.

W artykule przedstawiono charakterystykę konserwantów najczęściej stosowanych w przemyśle kosmetycznym, uregulowań prawnych dotyczących środków konserwujących w kosmetykach oraz możliwych działań niepożądanych, mogących wystąpić zarówno w wyniku narażenia

zawodowego, jak i podczas stosowania kosmetyków w życiu codziennym.

Rozporządzenie Ministra Zdrowia stanowi, że zadaniem środków konserwujących jest zapobieganie zanieczyszczeniom mikrobiologicznym w czasie normalnego i możliwego do przewidzenia stosowania kosmetyku i podkreśla, że środki konserwujące nie powinny być stosowane zamiast utrzymania na właściwym poziomie higieny produkcji [4]. Dla zapewnienia bezpiecznego stanu mikrobiologicznego wytwarzanych kosmetyków zasadnicze znaczenie ma zachowanie czystości: linii technologicznej, powietrza, wody i jakości surowca. W miarę możliwości powinno się tworzyć receptury, w których zastosowane surowce nie wspomagają wzrostu drobnoustrojów, jeśli jednak użycie środka konserwującego jest konieczne, to powinien on być wybrany na początku opracowywania wyrobu i traktowany jako integralna część receptury.

Środki konserwujące

Nazwa „konserwanty” pochodzi od łacińskiego słowa *conservo*, czyli „zachowywać” – zastosowanie konserwantów ma na celu zachowanie kosmetyków w stanie pozbawionym zanieczyszczeń mikrobiologicznych na etapie ich produkcji oraz użytkowania. Kosmetyki należą bowiem do układów podatnych na zakażenie drobnoustrojami. Zainfekowane powodują nie tylko obniżenie jakości wyrobu, ale mogą stać się także przyczyną problemów zdrowotnych u użytkowników. Szczególnie niebezpieczne są zakażenia bakteriami Gram-ujemnymi, które posiadają wyjątkową zdolność do przystosowywania się do zmieniających się warunków środowiskowych [5].

Konserwant powinien być:

- efektywny w niskim stężeniu, zwykle poniżej 1%, wobec wielu grup mikroorganizmów
- ochronny w odniesieniu do naturalnej flory bakteryjnej skóry
- niedrażniący skóry i nieuczulający
- nietoksyczny
- niereagujący z innymi komponentami kosmetyku oraz z opakowaniem
- trwały w szerokim zakresie pH
- rozpuszczalny w wodzie i nieulegający hydrolizie
- odporny na działanie światła, tlenu i podwyższonej temperatury
- pozbawiony smaku, zapachu i barwy.

W praktyce zwykle stosuje się mieszaninę konserwantów, dobraną tak, aby zapewnić działanie przeciwdrobnoustrojowe w jak najszerszym zakresie [6].

Ponieważ preparaty kosmetyczne stanowią złożone środowisko dla mikroorganizmów, przy doborze surowców należy brać pod uwagę różnorodne oddziaływania między składnikami wyrobu, w tym także środkami lub środkami konserwującymi. Muszą one być dostosowane do składu całego preparatu, rodzaju opakowania oraz jego przewidywanego okresu trwałości. Do prawidłowej oceny skuteczności konser-



Fot. 1. Kwas salicylowy
Photo 1. Salicylic acid

wowania konieczna jest szczegółowa analiza kosmetyk – środek konserwujący¹. Na wybór i skuteczność działania środków konserwujących wpływa pH preparatu. Środki konserwujące, oprócz formaldehydu i związków go wydzielających, działają efektywniej przy niskiej wartości 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 synergistycznie i rozszerzać ich zakres działania. Obecność innych składników, np. alkoholi polihydroksylowych (polioli) może zwiększać rozpuszczalność konserwantów w wodzie, przez co wzmacnia ich działanie. Anionowe lub niejonowe związki powierzchniowo czynne zwiększają z kolei zdolność przenikania konserwantów przez błony komórkowe komórek bakteryjnych, zwiększając skuteczność konserwantu [5].

Uregulowania prawne dotyczące stosowania środków konserwujących w kosmetykach

Substancje konserwujące stanowią niezbędny składnik receptur kosmetycznych. Ich stosowanie podlega ścisłym regulacjom prawnym w formie listy substancji konserwujących, dozwolonych do stosowania w produktach kosmetycznych. Wykaz takich substancji stanowi załącznik V do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 [3], obowiązującego na terenie całej Unii Europejskiej od 11 lipca 2013 r. [7].

Lista substancji konserwujących dozwolonych do stosowania w kosmetykach, z podaniem ich ilości, zakresu i warunków stosowania, została zamieszczona również w załączniku do rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 30 marca 2005 r. [8].

¹ Należy przez to rozumieć sprawdzenie, jaki konserwant można dać do danego kosmetyku, żeby był skuteczny, a jednocześnie nie występowały żadne niezgodności.

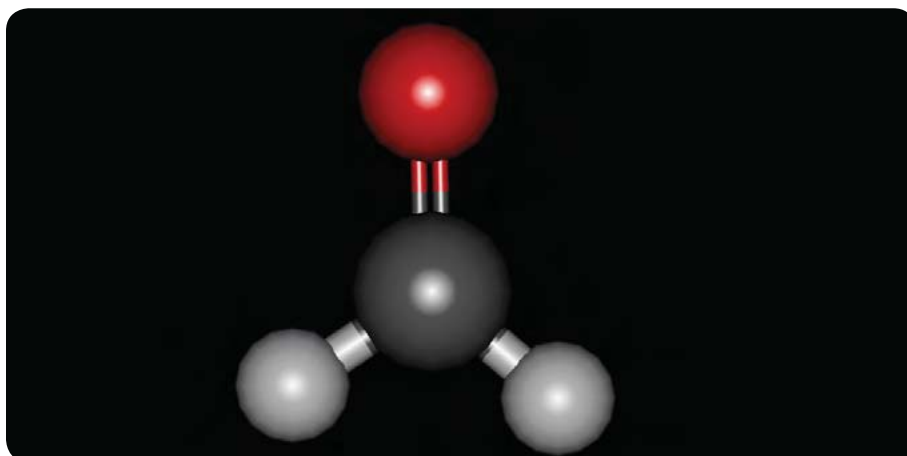
Najczęściej stosowane w kosmetykach substancje konserwujące

Związki bakterio- i grzybobójcze są stosowane zarówno jako konserwanty kosmetyków, jak i aktywne składniki preparatów kosmetycznych. Do najczęściej pojawiających się w recepturach preparatów kosmetycznych konserwantów należą [9,10]:

- kwas p-hydroksybenzoesowy i jego estry (parabeny)
- formaldehyd i wyzwalacze formaliny – substancje te znajdują się m.in. w szamponach, żelach pod prysznic i dodatkach do kąpeli
- czwartorzędowe zasady amoniowe, które reagują w słabym środowisku zasadowym, dlatego najlepiej sprawdzają się do konserwowania środków do pielęgnacji i dezynfekcji skóry
- alkohole (np. benzylowy, fenoksyetanol, glikol propylenowy), które konserwują preparaty oparte na wodzie i kosmetyki do makijażu oczu
- chloroheksydyna i jej sole – są dobrze tolerowane przez skórę i z tego powodu stosuje się je do kosmetyków dla niemowląt, preparatów do higieny intymnej i jamy ustnej
- kwas sorbowy
- kwas salicylowy (fot. 1.)
- metylochlorozotiazolinon/metyloizotiazolinon.

Estry kwasu p-hydroksybenzoesowego, czyli parabeny (inaczej nipaginy) należą do najczęściej stosowanych środków konserwujących, ze względu na ich szerokie spektrum działania przeciwdrobnoustrojowego. Parabeny różnią się rodzajem grupy alkilowej, a co za tym idzie występują między nimi różnice w rozpuszczalności oraz sile działania przeciwdrobnoustrojowego (ta zwiększa się wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego i zwiększeniem współczynnika podziału oktanol/woda). Najczęściej stosuje się mieszaniny parabenów, a w szczególności metyl- i propylparabenu z uwagi na synergizm ich działania.

Parabeny znajdują się w bardzo wielu produktach kosmetycznych – prawie wszystkie kosmetyki (99%) typu *leave on* (do pozosta-



Fot. 2. Formaldehyd
Photo 2. Formaldehyde

wienia na skórze: kremy, balsamy, pomadki do ust, podkłady, maseczki) są konserwowane za ich pomocą. Bardzo często (77%) spotyka się je także w wyrobach typu *rinse off* (do spłukiwania: szampony, mydła, odżywki do włosów). Stężenie pojedynczego parabenu w kosmetykach nie może być wyższe niż 0,4%, natomiast maksymalna dopuszczalna zawartość mieszaniny parabenów to 0,8%. Najczęściej stosowaną mieszaniną konserwującą jest połączenie 0,2% metylparabenu z 0,1% propylparabenu. Zastosowanie estrów kwasu p-hydroksybenzoesowego w kosmetykach może wynikać również z innych właściwości, niż tylko działanie przeciwdrobnoustrojowe – np. w mydłach pełnią one rolę także środków przeciw poceniu się, a w szamponach są używane również jako substancje przeciwłupieżowe [11].

Działanie kwasów organicznych jako konserwantów związane jest z obniżeniem pH środowiska do wartości niesprzyjających rozwojowi mikroorganizmów, dla których optymalny zakres służący rozwojowi zamyka się w przedziale pH od 4,5 do 9,0. Cechą wspólną wszystkich kwasów organicznych i ich pochodnych jest skuteczność przeciwdrobnoustrojowa jedynie w formie niezdysojowanej. Do kwasów alifatycznych, które znalazły zastosowanie jako konserwanty, zalicza się kwas mrówkowy, propionowy, 10-undecylenowy i sorbowy (2,4-heksadienowy). Ten ostatni, dopuszczalny w stężeniu 0,6%, jest mało toksyczny, ale ze względu na obecność w swojej strukturze sprzężonych wiązań podwójnych musi być stosowany łącznie ze środkiem antyoksydacyjnym [12].

Do kwasów aryloalifatycznych zaliczany jest również, oprócz kwasu 4-hydroksybenzoesowego, kwas fenoksyoctowy. Do tej samej grupy należy kwas benzoesowy (który razem z sorbinianem potasu stosowany jest jako preparat Euxyl K 712, znany jako układ „naturalnych konserwantów”) oraz takie jego hydroksypochodne, jak kwas 2-hydroksybenzoesowy (inaczej: salicylowy), którego maksymalne dopuszczalne stężenie w kosmetykach nie może przekraczać 0,5% i nie powinien on występować w preparatach przeznaczonych dla dzieci poniżej

3. roku życia (z wyjątkiem szamponów), [12]. Wykorzystywany jest m.in. w pudrach, mydłach, szamponach przeciwłupieżowych, wodach do twarzy i spirytusie salicylowym. Jego ester fenylowy (salol) używany jest w środkach do pielęgnacji jamy ustnej i zębów [9]. W tekście etykiety kosmetyków zawierających kwas salicylowy i jego sole powinien znaleźć się zapis: „Nie może być stosowany w kosmetykach dla dzieci poniżej 3. roku życia, niespłukiwanych ze skóry”.

Działanie bakteriobójcze aldehydów wynika z ich wysokiej reaktywności chemicznej. Łatwo reagują z wolnymi grupami aminowymi i amidowymi białek jako czynniki alkilujące, tworząc połączenia pomiędzy łańcuchami peptydowymi poprzez mostki metylenowe. W efekcie takich reakcji następuje kurczenie się błony komórkowej i wzrost ciśnienia wewnątrzkomórkowego, co prowadzi do obumierania komórek. Praktycznie jako konserwant z grupy aldehydów wykorzystywany jest tylko formaldehyd (aldehyd mrówkowy). Formaldehyd jest w handlu najczęściej oferowany w postaci 37% wodnego roztworu o nazwie formalina. W UE jest on dopuszczony do preparatów kosmetycznych jako konserwant w ilości 0,2% w przeliczeniu na wolny związek. W produktach do higieny jamy ustnej można go stosować w stężeniu 0,1%. Nie jest dopuszczony do stosowania w aerozolach. Związek ten wykazuje szerokie spektrum działania przeciwbakteryjnego w środowisku o pH 3–8, wykazuje też dobrą aktywność przeciwko grzybom [5].

W preparatach kosmetycznych formaldehyd (fot. 2.) może także występować w postaci związanej, która stopniowo uwalnia formaldehyd, co jest wygodniejsze i dużo bardziej bezpieczne. Do tego typu substancji należy m.in. DMDM Hydantoin, paraformaldehyd czy urotropina (heksametylenotetraamina). Ta ostatnia ma postać bezbarwnych, drobnych kryształów o słodkawym smaku; w środowisku wodnym łatwo rozkłada się na amoniak i wodę. Dość często stosowana pochodna urotropiny to Dowicil 200 (chlorek N-(3-chloroalilo) heksamoniowy), [9]. Dopuszczalne maksymalne stężenie w gotowym produkcie często stosowanej substancji z tej grupy: DMDM

Hydantoin [1,3-Bis (hydroksymetylo) -5,5-dimetyloimidazolidino-2,4-dion] wynosi 0,6%.

Należy zwrócić uwagę, że kosmetyk zawierający formaldehyd lub substancję go uwalniającą (np. 5-bromo-5-nitro-1,3-dioksan; 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol czyli Bronopol, heksametylenocztteroaminę, imidazolidynilomocznik, DMDM Hydantoin) w stężeniach poniżej 0,05% nie musi już zawierać na opakowaniu ostrzeżenia „zawiera formaldehyd”.

Czwartorzędowe związki amoniowe pod względem budowy chemicznej należą do związków jonowych, które zawierają w cząsteczce 4 grupy organiczne i są powiązane z atomami azotu (w tym 3 wiązania kowalencyjne i 1 koordynacyjne), [13]. Wrażliwość mikroorganizmów na działanie czwartorzędowych związków amoniowych jest zróżnicowana i zależy nie tylko od stężenia, ale również od indywidualnej wrażliwości poszczególnych drobnoustrojów. W niskich stężeniach (0,5–5 mg/l) związki te działają biostatycznie na większość bakterii, prątków i przetrwalników, grzybów i glonów. W stężeniach średnich (10–50 mg/l) wykazują działanie biobójcze na bakterie i grzyby, natomiast nawet w bardzo wysokich stężeniach nie działają biobójczo na przetrwalniki, prątki i priony [14]. Czwartorzędowe sole amoniowe działają również na wirusy z otoczką lipidową, włączając HIV (*human immunodeficiency virus*) i HBV (*hepatitis B virus*), ale nie działają na wirusy bez otoczki lipidowej. Związki te znajdują szerokie zastosowanie nie tylko w kosmetykach, ale i w rolnictwie (fungicydy, pestycydy, insektycydy), w ochronie zdrowia (leki) oraz w przemyśle (środki antykorozyjne i antyelektrostatyczne) [15]. Chlorek, bromek i sacharynian benzalkonium są dopuszczone do stosowania jako środek konserwujący w kosmetykach w stężeniu 0,1% w przeliczeniu na chlorek benzalkonium. Na opakowaniu musi być zamieszczona informacja o konieczności unikania kontaktu z oczami.

Działanie przeciwdrobnoustrojowe związków z grupy alkoholi jest związane z dehydratacją (odwodnieniem) protein bakteryjnych. Powoduje to zmiany w ich strukturze i w efekcie obniża aktywność drobnoustrojów i upośledza ich funkcje. Stwierdzono, że alkohole jednowodorotlenowe są bardziej aktywne w niszczeniu drobnoustrojów niż pozostałe [6]. Alkohole niszczą nie tylko bakterie, ale także znaczną część wirusów, nie działają jednak na formy przetrwalnikowe. Jako konserwanty kosmetyczne wykorzystuje się pochodne metanolu, etanolu i propanolu, zawierające w swojej strukturze pierścień aromatyczny lub atom chlorowca.

Chlorobutanol (1,1,1-trichloro-2-metylo-2-propanol) jest dobrze tolerowany przez skórę i błony śluzowe, w tym oczy. W środowisku lekko kwaśnym jest aktywny wobec bakterii Gram-dodatnich i pleśni. Bronopol czyli 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol to silny konserwant, bardzo skuteczny w stosunku do bakterii Gram-ujemnych i Gram-dodatnich. Szczególną efektywność wykazuje w stosunku do bakterii z rodzaju *Pseudomonas*, w tym chorobotwórc-

czej *Pseudomonas aeruginosa*, które są głównie przyczyną skażeń wyrobów o dużej zawartości wody. Jest również skuteczny w stosunku do bakterii sulforedukujących, nie stwierdza się przy tym efektu uodporniania się bakterii na jego działanie. Działanie na grzyby pleśniowe i drożdże jest nieco słabsze i dlatego też często bywa łączony z innymi biocydami, np. z parabenami, kwasem dehydrooctowym, fenoksyetanolem, fenoksypropanolem, alkoholem dwuchlorobenzylowym, imidazolidynolomocznikiem, chlorkiem benzalkoniowym.

Pochodne arylowe alkoholi to: alkohol benzylowy (działa przeciwbakteryjnie oraz hamuje rozwój drożdży i pleśni), 2-fenyltoetanol (szczególnie skuteczny przeciwko bakteriom Gram-dodatnim), 2-fenoksyetanol oraz 3-fenoksypropanol. Te dwa ostatnie są stosowane jako konserwanty w wodach do twarzy, kremach, i szamponach, zazwyczaj w kombinacji z innymi związkami konserwującymi, jako konserwanty złożone oraz jako repelenty. Maksymalne stężenie 2-fenoksyetanolu w preparacie gotowym do użycia wynosi 1,0% [12].

Działanie fenoli i ich pochodnych jest związane z denaturacją białek mikroorganizmów i zmianą ich właściwości. W procesie tym zachodzi zniszczenie wiązań wodorowych, powodujących zwijanie się łańcuchów polipeptydowych, co prowadzi do ich wyprostowania i zmiany struktury wewnętrznej białek [6]. Związkiem z tej grupy jest Triclosan [5-chloro-2-(2,4-dichlorofenoksy) fenol]. Charakteryzują go głównie właściwości przeciwbakteryjne i słabsze działanie przeciwko grzybom, jest nierozpuszczalny w wodzie, za to bardzo dobrze rozpuszcza się w tłuszczach, olejach i roztworach alkalicznych. Triclosan jest środkiem wykazującym biostatyczną oraz biobójczą skuteczność w stosunku do bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych, grzybów pleśniowych i drożdżowych, a także w stosunku do wirusów. Jest szczególnie efektywny w stosunku do mikroorganizmów występujących na skórze ludzkiej i powodujących rozkład potu, jak również szczepów chorobotwórczych występujących w gospodarstwach domowych czy przy produkcji żywności. Co ważne, może być stosowany w produktach przeznaczonych do pielęgnacji niemowląt. Stosowanie Triclosanu w wyrobach gotowych nie eliminuje konieczności użycia klasycznych środków konserwujących. Jest to następstwem jego słabej efektywności wobec bakterii z grupy *Pseudomonas*, które w większości przypadków są odpowiedzialne za skażenia detergentowych produktów kosmetycznych i chemii gospodarczej. Zależy to również od stężenia Triclosanu – jego maksymalne dopuszczalne stężenie to 0,3%. Nie należy stosować go wraz z formaldehydem i jego donorami (np. hydantoina, imidazolidynomocznik) oraz IV-rzędowymi związkami amoniowymi, gdyż związki te powodują rozkład Triclosanu [12].

Chloroheksydyna, stosowana w formie soli jako chlorowodorek, glukonian czy octan, jest najpopularniejszym związkiem w grupie pochodnych guanidyny. Skuteczne działanie tych

związków związane jest z uszkodzaniem błon cytoplazmatycznych mikroorganizmów prowadzące do zwiększenia jej przepuszczalności. W kontekście konserwowania, ale także wykorzystania jej jako związku dezynfekującego czy wręcz, w czystej postaci, jako antyseptyku w odkażaniu błon śluzowych gardła, a także do przepłukiwania pęcherza moczowego (w cytoskopii) i w leczeniu trądziku i gronkowcowym zakażeniu skóry stężenie chloroheksydyny nie może przekraczać 0,3%. Silnie działa na bakterie Gram-dodatnie słabiej na Gram-ujemne oraz na niektóre wirusy i formy przetrwalnikujące. Roztwory mydła, detergenty anionowe, jony chlorkowe i środowisko zasadowe zmniejszają aktywność chloroheksydyny [12].

Kolejną grupę konserwantów wykorzystywanych w preparatach kosmetycznych stanowi mieszanina metylochloizotiazoliny (MCI) i metyloizotiazoliny (MI), najczęściej w stosunku 3:1 5-chloro-2-metylo-3 (2H) -izotiazolonu do 2-metylo-3 (2H) -izotiazolonu. Maksymalne stężenie mieszaniny w produkcie gotowym wynosi 0,0015%. Od 12 lutego 2017 roku metyloizotiazolinon został zakazany przez Unię Europejską w produktach niespłukiwanych. Do grupy tej należy Kathon CG, stanowiący wodny roztwór mieszaniny MCI i MI stabilizowany azotanem magnezu. Produkt ten miesza się z wodą i glikolem propylenowym, nie rozpuszcza się natomiast w olejach. Jest to związek stabilny w pH do 9; wrażliwy na działanie temperatury, która po jego dodaniu nie powinna przekroczyć 50 °C. Jest to surowiec zgodny zarówno z anionowymi, jak i kationowymi związkami powierzchniowo czynnymi, skuteczny przeciw bakteriom, pleśniom i grzybom w zakresie niskich stężeń mieszczących się w granicach 0,02–0,1%. Wyjątek stanowią wyroby zawierające białka, których obecność powoduje konieczność stosowania większych jego ilości. Polecany jest on szczególnie do szamponów i emulsji O/W [16].

Szczególną grupę kosmetyków stanowią certyfikowane produkty naturalne. Istnieje bardzo ograniczona liczba konserwantów, które mogą być wykorzystywane w tego typu wyrobach. Należą do nich np. kwas dehydrooctowy (DHA), kwas benzoesowy czy olejki eteryczne (tymiankowy, goździkowy, z drzewa herbacianego, lawendowy, cynamonowy czy szafrkowy). W kosmetyce dodaje się również mieszaniny ekstraktów roślinnych, wykazujących działanie przeciwdrobnoustrojowe. W kosmetykach naturalnych jako konserwant opóźniający procesy oksydacyjne, przedłużający trwałość kosmetyku, stosowany jest także tokoferol (witamina E), [5].

Działania niepożądane substancji konserwujących

Środki konserwujące zajmują – po środkach zapachowych – drugie miejsce wśród składników kosmetyków pod względem częstości wywołanych alergii. Alergeny obecne w kosmetykach mogą być przyczyną pierwotnego uczulenia i zmian chorobowych, głównie o charakterze wyprysku. Wywołany nimi stan zapalny skóry

ułatwia przenikanie przez nią kolejnych związków chemicznych obecnych w środowisku domowym i zawodowym. Powodują one alergię wieloważną, utrudniają leczenie, pogarszają jakość życia, niekiedy również uniemożliwiają pracę zawodową. Środki odkażające, zawarte w produktach kosmetycznych, zwłaszcza te, które uwalniają formaldehyd, są ponadto nierzadko przyczyną reakcji krzyżowych z konserwantami wielu produktów przemysłowych. Alergia mieszana (zawodowa i pozazawodowa) oraz reakcje krzyżowe komplikują diagnostykę różnicową i są przyczyną trudności w orzekaniu o chorobach zawodowych skóry [17].

Właśnie ze względu na działanie uczulające metyloizotiazolinonu (MIT) na forum unijnym zapadła ostatnio decyzja dotycząca wprowadzenia zakazu jego stosowania w produktach niespłukiwanych. Komitet Naukowy ds. Bezpieczeństwa Konsumentów (SCCS) uznał bowiem, że z obecnych danych klinicznych wynika, iż stężenie metyloizotiazolinonu w produktach kosmetycznych wynoszące 100 ppm nie jest bezpieczne dla konsumentów. W przypadku niespłukiwanych produktów kosmetycznych, w tym nawilżanych chusteczek, nie wykazano należycie bezpiecznych stężeń metyloizotiazolinonu, które nie wywoływałyby alergii kontaktowej ani reakcji alergicznej. Na tej podstawie rozporządzenie Komisji (UE) 2016/1198 z dnia 22 lipca 2016 r. zmieniło pozycję nr 57 załącznika V do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 i dopuściło stosowanie metyloizotiazolinonu jako środka konserwującego w spłukiwanych produktach kosmetycznych w stężeniach nieprzekraczających 0,01% (100 ppm).

Od dnia 12 lutego 2017 r. tylko produkty kosmetyczne zgodne z tym rozporządzeniem mogą być wprowadzane do obrotu w Unii i udostępniane na rynku unijnym. Należy jednak zauważyć, że w wymienionym rozporządzeniu znalazła się informacja, iż „metyloizotiazolinon jest również uregulowany w ramach pozycji 39 załącznika V w mieszaninie z metylochloizotiazolinonem. Te dwie pozycje wykluczają się nawzajem: stosowanie mieszaniny metylochloizotiazolinonu (oraz) metyloizotiazolinonu jest niezgodne ze stosowaniem samego metyloizotiazolinonu w tym samym produkcie”. Wskazuje to na konieczność kolejnych regulacji prawnych dotyczących tego konserwantu.

Czwartorzędowe związki amoniowe, oprócz działania alergennego, odgrywają także rolę czynników o działaniu toksycznym i drażniącym na skórę i błony śluzowe (w tym także drogi oddechowe). Mogą one torować drogę alergizacji na alergeny pospolite, powszechnie obecne w środowisku, poprzez zwiększanie przepuszczalności nabłonka oskrzelowego, zaburzenia pracy rzęsek i ekspozycji receptorów czuciowych, a także ze względu na negatywny wpływ na funkcje makrofagów pęcherzykowych.

Inhalacja chlorku benzalkonium, będącego składnikiem konserwującym wielu preparatów, u pacjentów z astmą o ciężkim przebiegu, wywoływała skurcz oskrzeli w wyniku uwalniania

histaminy. Inni autorzy obserwowali także stymulację receptorów drażniących i niemielinowych czuciowych zakończeń nerwowych przez benzalkonium, co wywoływało m.in. odruchowy skurcz oskrzeli [14]. Działanie drażniące na skórę i błony śluzowe dróg oddechowych oraz oczu wykazuje też m.in. formaldehyd, metylparaben, etylparaben, propylparaben, butylparaben, fenoksyetanol oraz chlorofenezyna [3-(-4-chlorofenoksy)propan-1,2-diol], której maksymalne stężenie w preparacie gotowym do użycia nie może przekraczać 0,3% [18].

Innym niebezpieczeństwem, sygnalizowanym w odniesieniu do środków konserwujących obecnych w kosmetykach, może być ich aktywność hormonalna. Doniesienia o aktywności estrogenowej dotyczą parabenów, które jako antagoniści receptorów estrogenowych są zdolne do wiązania się z nimi. Aktywność ta wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce estru (butylparaben > propylparaben > etylparaben > metylparaben), przy czym cząsteczki z rozgałęzionymi łańcuchami bocznymi są bardziej aktywne. Wykazano jednakże, że parabeny należą do grupy związków o ekstremalnie słabej aktywności estrogenowej. Ich siła działania jest od 1×10^3 do 1×10^6 razy mniejsza niż naturalnego estrogenu, 17 β -estradiolu. Ekspozycja na te związki musiałaby być co najmniej 1000 razy większa, aby zaistniało rzeczywiste ryzyko negatywnych zmian w funkcjonowaniu organizmu człowieka [11].

Wśród zagadnień dotyczących niepożądanych działań związków konserwujących pojawia się także kwestia rakotwórczego działania formaldehydu. Stwierdzono, że długotrwałe działanie drażniące formaldehydu na komórki nabłonkowe górnych dróg oddechowych może być przyczyną ich nadmiernej proliferacji, prowadzącej do zmian rozrostowych i raka nosogardła [19]. Od 1 stycznia 2016 r., zgodnie z rozporządzeniem Komisji (UE) nr 605/2014 ze zm., formaldehyd jest klasyfikowany jako substancja rakotwórcza kategorii 1B (Carc. 1B). Nowa klasyfikacja odzwierciedla m.in. stanowisko Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC), która ocenia formaldehyd jako substancję rakotwórczą kategorii 1 [20].

Zmiana ta powoduje, że formaldehyd zostaje objęty specjalnym nadzorem w środowisku pracy (Dz.U. z 2012, nr 0, poz. 890 z późn. zm.) oraz zwiększa się częstotliwość jego pomiarów w środowisku pracy (Dz.U. z 2011, nr 33, poz. 166). Zmieniają się również produkty, dostępne dotąd bez ograniczeń dla konsumentów. Obecność formaldehydu w stężeniu > 0,1% powoduje zaklasyfikowanie całego produktu jako rakotwórczego kategorii 1B. Produkt taki może być przeznaczony wyłącznie do użytku zawodowego i powinien być opatrzony stosownym napisem „Produkt przeznaczony wyłącznie do użytku zawodowego”. Produkty konsumenckie o takim stężeniu formaldehydu powinny natomiast zostać wycofane z rynku.

Istnieją także doniesienia, że niektóre substancje konserwujące dodawane do produktów

kosmetycznych (np. parabeny czy chlorek benzalkoniowy) mogą także wpływać na proces programowanej śmierci komórki (apoptozy) [21-24], która jest bardzo ważnym procesem dla prawidłowego funkcjonowania organizmu. Jej zaburzenia powodują trudności w utrzymaniu homeostazy organizmu i równowagi pomiędzy liczbą komórek wytwarzanych a tymi, które muszą ulec zniszczeniu (ze względu na ich uszkodzenia czy zachodzące w nich mutacje), a co za tym idzie – może dochodzić do powstawania różnorodnych skutków ubocznych. Badania wpływu wybranych związków konserwujących na proces apoptozy *in vitro* będą prowadzone w ramach projektu badawczego realizowanego w ramach IV etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” w CIOP-PiB.

Podsumowanie

Kosmetyk pozbawiony substancji konserwujących jest trwały przez okres od 8 do 14 dni. W przypadku, gdy np. krem zostanie przelany do pojemnika z dozownikiem, jego trwałość można przedłużyć do 2 tygodni, a trzymany w lodówce zachowa świeżość 21 dni. Trzeba sobie zdawać sprawę, iż masowa produkcja kosmetyków pozbawionych konserwantów nie jest w praktyce możliwa ze względu na bardzo krótki czas stabilności kosmetyku oraz wysoki koszt produktu.

Obecność konserwantów w kosmetykach jest więc koniecznością, warto zatem poznać ich działanie i świadomie wybierać kosmetyki do użytku.

Należy też wiedzieć, że informacja na opakowaniu „nie zawiera konserwantów” nie świadczy rzeczywiście o ich braku, lecz o tym, że w składzie preparatu nie ma żadnego składnika znajdującego się na liście dopuszczonych w danym kraju substancji lub w produkcji pojawiają się związki, których głównym zadaniem nie jest konserwowanie, a jest to ich właściwość dodatkowa [25].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Gajewska M.A. *Nie pomoże glanc ni mydło, kiedy baba jak straszdyło – kurpiowskie sposoby wykorzystania roślin w kosmetyce*. „Rocznik Mazowiecki” 2011, 23, 197-203
- [2] Ustawa z dnia 30 marca 2001 r. o kosmetykach (Dz.U. 2001 nr 42 poz. 473, z późn. zm.)
- [3] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych (OJ L 342, 22.12.2009, p. 59-209 z późn. zm.)
- [4] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 23 grudnia 2002 r. w sprawie określenia procedur pobierania próbek kosmetyków oraz procedur przeprowadzania badań laboratoryjnych (Dz.U. z 2003, nr 9, poz. 107 z późn. zm.)
- [5] Sikora M. *Konserwanty – konieczność stosowania, kosmetyki tradycyjne, kosmetyki naturalne*. Materiały konferencyjne „Bezpieczeństwo mikrobiologiczne preparatów kosmetycznych. Nowoczesne konserwanty”, Warszawa 2011
- [6] Sarbak Z., Jachymska-Sarbak B, Sarbak A. *Chemia w kosmetyce i kosmetologii*. MedPharm Polska, Wrocław 2013
- [7] Greber K. *Środki konserwujące w kosmetykach – konieczność czy zbędny balast*; <http://laborant.pl/index.php/srodki-konserwujace-w-kosmetykach-koniecznosczy-zbedny-balast>

[8] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 marca 2005 r. w sprawie list substancji niedozwolonych lub dozwolonych z ograniczeniami do stosowania w kosmetykach oraz znaków graficznych umieszczanych na opakowaniach kosmetyków (Dz.U. Nr 72, poz. 642, z późn. zm.).

[9] Flis K., Pikul K. *Cała prawda o konserwantach*. „TH! NK. Studenckie Naukowe Czasopismo Internetowe” 2012, 11, 3:43-46

[10] Lundov M.D., Moesby L., Zachariae C., Johansen J.D. *Contamination versus preservation of cosmetics: a review on legislation, usage, infections, and contact allergy*. „Contact Dermatitis” 2009, 60:70-78

[11] Bojarowicz H., Wnuk M., Buciński A. *Efektywność i bezpieczeństwo stosowania parabenów*. „Probl. Hig. Epidemiol” 2012, 93, 4:647-653

[12] Lipiak D. *Konserwanty w kosmetyce. Krótki przegląd i tendencje rozwoju*. „Świat Przemysłu Kosmetycznego” 2009, 1:48-56

[13] Jaworska E. *Mikrobiologia w przemyśle kosmetycznym*. Laboratorium Mikrolab. <http://biotechnologia.pl/kosmetologia/mikrobiologia-w-przemysle-kosmetycznym> 2015

[14] Lipińska-Ojrzanowska A., Walusiak-Skorupa J. *Czwartorzędowe związki amoniowe – nowe zagrożenie w środowisku pracy*. „Medycyna Pracy” 2014, 65, 5:675-682

[15] Obląg E., Gamian A. *Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych*. „Postępy Hig Med Dosw” 2010, 64:201-211

[16] Sikora M. *Konserwanty w kosmetyce* <http://biotechnologia.pl/kosmetologia/artykuly/konserwanty-w-kosmetyce> 2009

[17] Kieć-Świerczyńska M., Kręcisz B., Świerczyńska-Machura D. *Uczulenie na kosmetyki. II. Środki konserwujące*. „Medycyna Pracy” 2004, 55, 3:289-291

[18] Lee E., An S., Choi D., Moon S., Chang I. *Comparison of objective and sensory skin irritations of several cosmetic preservatives*. „Contact Dermatitis”, 2007, 56:131-136

[19] Skowroń J. *Zagrożenia dla zdrowia stwarzane przez formaldehyd*. „Przemysł Chemiczny” 2013, 92, 2:181-185

[20] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 88, Formaldehyde. Summary of Data Reported and Evaluation, World Health Organization, International Agency For Research On Cancer, December 2000

[21] Dubey D., Chopra D., Singh J., Srivastav A.K., Kumari S., Verma A., Ray R.S. *Photosensitized methyl paraben induces apoptosis via caspase dependent pathway under ambient UVB exposure in human skin cells*. „Food and Chemical Toxicology”, 2017, 108 A: 171-185

[22] Szeląg S., Zabłocka A., Trzeciak K., Drozd A., Baranowska-Bosiacka I., Kolasa A., Goschorska M., Chlubek D., Gutowska I. *Propylparaben-induced disruption of energy metabolism in human HepG2 cell line leads to increased synthesis of superoxide anions and apoptosis*. „Toxicology in Vitro” 2016, 31:30-34

[23] Ulker Z., Alpsoy L. and Mihmanli A. *Assessment of cytotoxic and apoptotic effects of benzaldehyde using different assays*. „Human and Experimental Toxicology” 2013, 32, 8: 858-864

[24] Pozarowska D., Pozarowski P. *Benzalkonium chloride (BAK) induces apoptosis or necrosis, but has no major influence on the cell cycle of Jurkat cells*. „Folia Histochemica et Cytobiologica” 2011, 49, 2:225-230

[25] *Konserwanty w kosmetykach. Magia natury. Kosmetyki naturalne i ekologiczne*. Blog kosmetyczny (dostęp: 16.02.2013) <http://magia-natury.pl/konserwanty-w-kosmetykach/>

Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach IV etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.