Kosmetika a kosmetologie

Přednáška 13 – Konzervace kosmetických přípravků III

Přednáška byla připravena v rámci projektu Evropského sociálního fondu, operačního programu Vzdělávání pro konkurenceschopnost s názvem „Zvyšování exkluzivity výuky technologie tuků, kosmetiky a detergentů“, reg. č. CZ.1.07/2.2.00/28.0132.

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Mikrobiologická kvalita KP

- dvě základní kategorie KP:
- **kategorie 1.**
  - výrobky pro děti do 3 let, okolo očí, na sliznice
  - CPM 10^2 CFU / g (ml) při testování 0,5 g (ml)

- **kategorie 2.**
  - ostatní výrobky
  - CPM 10^3 CFU / g (ml) při testování 0,1 g (ml)

- **Nepřítomnost** - *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus, Candida albicans, Escherichia coli, Salmonella* sp.

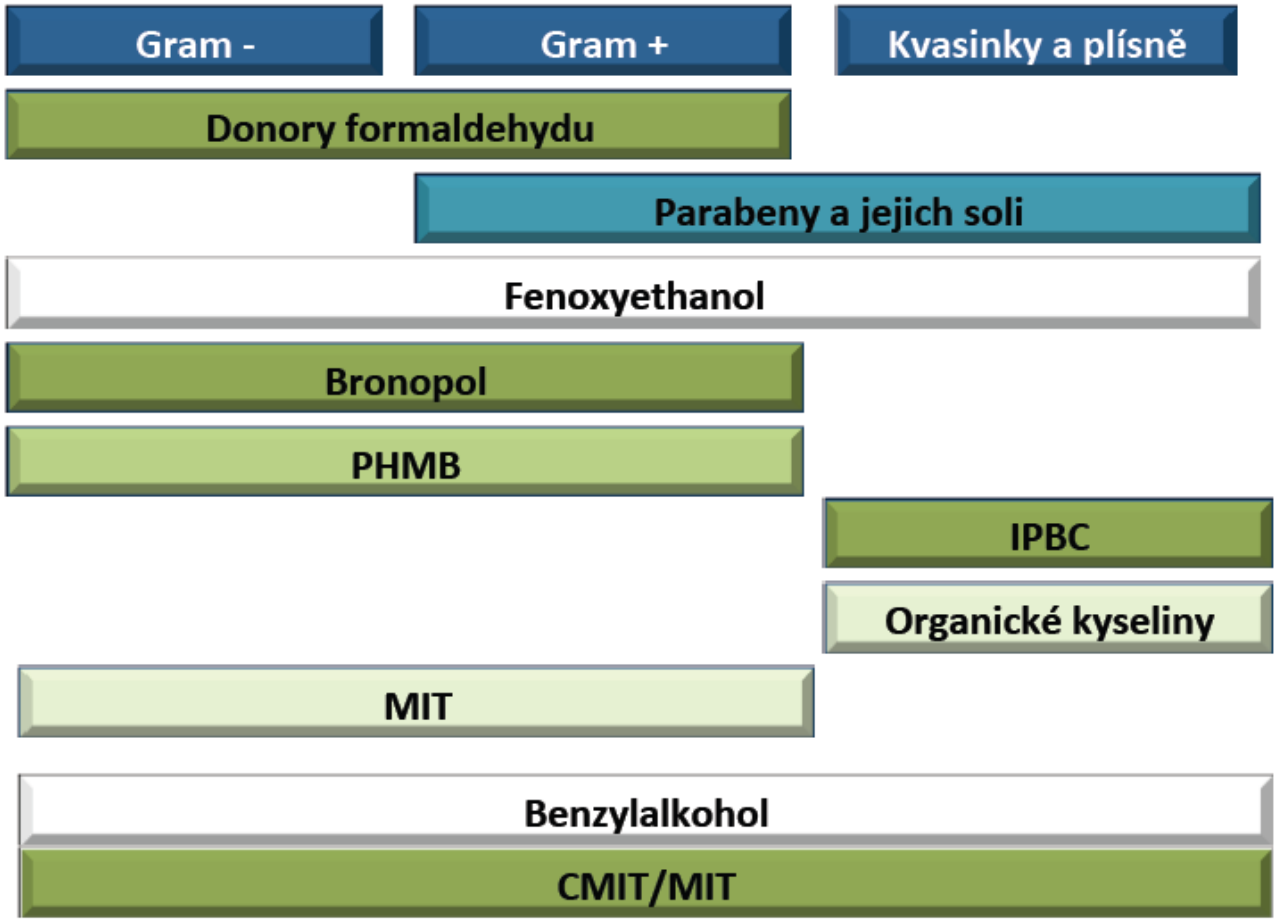
Jaké mikroorganizmy mohou KP kontaminovat?

Water Activity	pH Level	Problem Organisms	Examples
0.98 to 1.00	5 to 9	Gram-positives and -negatives	Shampoos and emulsions
0.95 to 0.97	5 to 9	Gram-positives and -negatives; *Pseudomonas* limited	Liquid make-up; eye area products
	Below 5.5	Gram-positives and -negatives; *Pseudomonas* limited	Hair conditioners
0.92 to 0.95	Above 5.5	Gram-positives; few negatives	Pressed powders
	Below 5.5	Gram-positives	
0.90 to 0.92	5 to 9	Lactobacilli and *Staphylococcus*	Rouges
0.80 to 0.90	5 to 9	*Staphylococcus*, molds, yeasts	Lipsticks
0.70 to 0.80	5 to 9	Molds, yeasts	Some talcs
0.65 to 0.70	5 to 9	Osmotolerant yeasts	Some antiperspirants
0.60 to 0.65	5 to 9	Osmotolerant molds	
Below 0.60	5 to 9	None	

Spektrum účinnosti konzervantů

Aktivní látka	Účinnost		
	Grampozitivní bakterie	Gramnegativní bakterie	Houby (kvasinky a plísně)
Dehydroacetic Acid	😐	😐	☺
Benzoic Acid	😐	😐	☺
Sorbic Acid	😐	😐	☺
Paraben Esters	☺	☺	☺
Imidizolidinyl Urea	☹	😐	☹
Diazodinyl Urea	😐	☺	☹
DMDM Hydantoin	😐	☺	☹
Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone	☺	☺	☺☺
Benzyl Alcohol	☹	😐	☹
Phenoxyethanol	😐	☹	☹
2-Bromo-2-Nitropropane-1,3-Diol	☺	☺☺	☹
Iodopropynyl Butylcarbamate	☹	☹	☺
Cationic actives (e.g. Biguanide)	☺	😐	☹
Methylisothiazolinone	😐	😐	😐

Spektrum účinku konzervantů



Omezení účinnosti konzervantů

- mikroorganizmy se množí ve vodné fázi KP, kde vyžadují:
  - dostupnou vodu
  - živiny
- pokud KP obsahuje látky, které mohou sloužit pro mo. jako zdroj uhlíku a energie může dojít k omezení účinnosti konzervantu

- rostlinné extrakty (aloe vera), cukry, celulóza, proteiny, aminokyseliny, lipidy, škroby, vitaminy, emulgátory, minerální látky…

- inaktivace konzervantu díky adsorpci na některou složku KP → nutnost zvýšit koncentraci konzervační látky (riziko senzibilizace)

Omezení účinnosti konzervantů

Active substance	Inhibition
Dehydroacetic Acid	Ineffective at pH >6.0 (recommended pH <5.5)
Benzoic Acid	Ineffective at pH >5.0 (recommended pH <4.5)
Sorbic Acid	Ineffective at pH >5.5 (recommended pH <5.0)
Paraben Esters	Ethoxylated emulsifiers may reduce the efficacy, including Sodium Laureth Sulfate. Low water solubility, may migrate in the oil phase
Imidizolidinyl Urea	Reacts with proteins Reacts with sulphite Reacts with avobenzone
Diazodinyl Urea	
DMDM Hydantoin	
Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone	Reacts with sulphite and thiosulphate. High content of magnesium ions in Kathon CG leads to precipitation or/and loss of viscosity
Benzyl Alcohol	High concentration is required if used alone
Phenoxyethanol	
2-Bromo-2-Nitropropane-1,3-Diol	Possible nitrosoamine formation with amines and diethanolamide
Iodopropynyl Butylcarbamate	Low water solubility, may migrate in the oil phase
Cationic actives	Reacts with anionic emulsifiers
Methylisothiazolinone	Reacts with sulphite and thiosulphate. In the permitted use concentration of 100 ppm often inefficient

Povolené limity pro konzervanty

PRESERVATIVE	USA	EU	JAPAN
Parabens	0.8%*	0.8%*	1%
PHMB	0.3%	0.3%	0.1%
Isothiazolinones (Rinse off / Leave on)	15ppm /7.5ppm	15ppm	15ppm***
Phenoxyethanol	5%	1.0%	1.0%
DMDM Hydantoin	1%	0.6%	0.075%**
Diazolidinyl urea	0.5%	0.5%	NO
IPBC (Rinse off / Leave on)	0.1%*****	0.02/0.01%******	0.02%*****
Bronopol	0.1%	0.1% ~	NO
Benzyl alcohol	1.0%	1.0%	5.0%
Benzoic acid (Rinse off / Leave on/ Oral care)	5%	2.5 / 0.5 /1.7%	0.2%****
Sorbic Acid	3%	0.6%	0.5%
DHA	0.7%	0.6%*****	0.5%

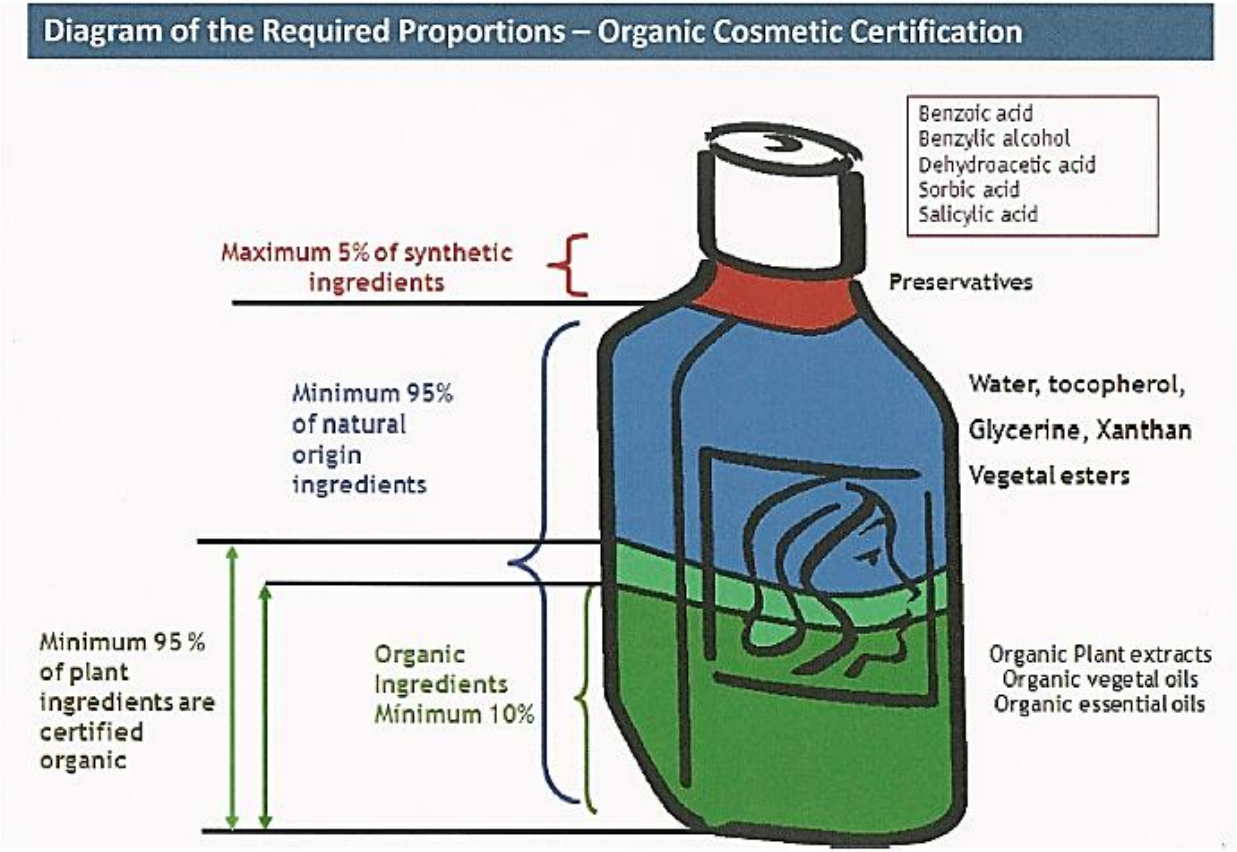
* *samotný paraben 0,4%* **** *1% jako sodná sůl* ~ *pozor na tvorbu notrosaminů*
** *jako volný formaldehyd* ***** *ne v aerosolech*
*** *jen oplachové přípravky* ****** *ne pro děti pod 3 roky*

Kosmetologická společnost ČR

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Konzervace přírodní kosmetiky

Standard Ekocert



Konzervace přírodní kosmetiky

Standard COSMOS

What you can't use-

No GMO's, parabens,paraffin, petroleum products, synthetic colors or fragrances.

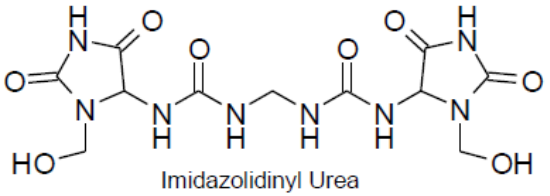
Some synthetically-derived natural preservatives are permitted, if proven not harmful and clearly labeled in trace amounts, and they are the following :

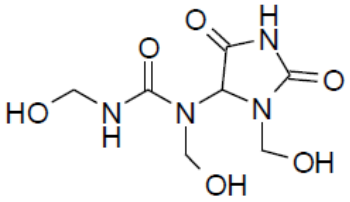
Ingredient	***Specific use and condition***
Benzoic acid and its salts	Preservative
Benzyl alcohol	Preservative
Dehydroacetic acid and its salts	Preservative
Salicylic acid and its salts	Preservative
Sorbic acid and its salts	Preservative

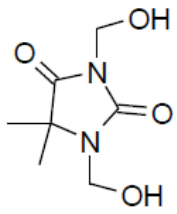
Hydrofilita/lipofilita konzervantu

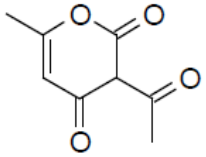
- **Hydrofilita-lipofilita**
  - tedy analogie hodnoty HLB
  - důležité pro **emulzní systémy** → bude konzervační látka obsažena ve **vodné fázi** nebo v **olejové fázi.**

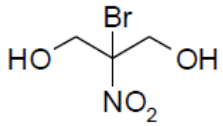
Hydrofilní konzervanty **Lipofilní konzervanty**

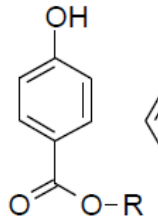

Imidazolidinyl Urea

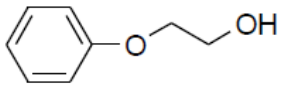

Diazolidinyl Urea

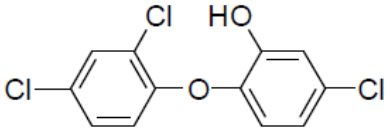

DMDM Hydantoin

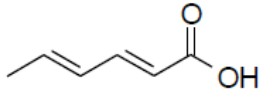

Dehydroacetic Acid


2-Bromo-2.nitro-propane-1,3-diol


Parabeny

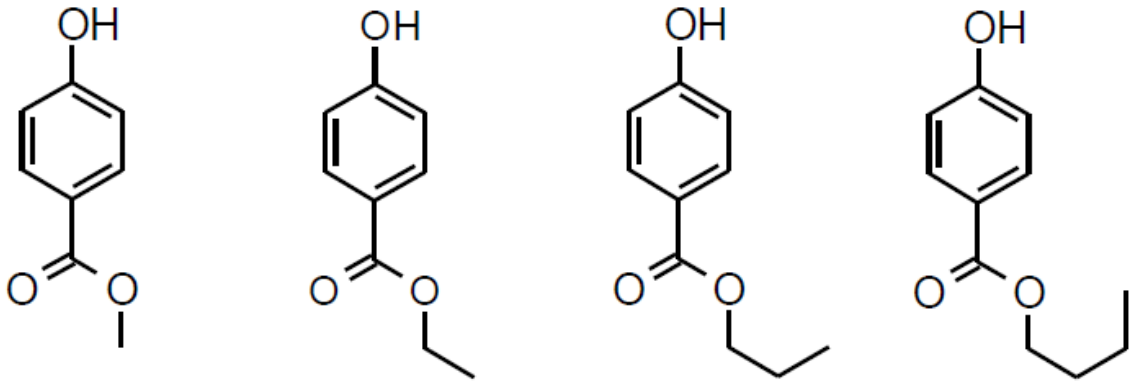

Phenoxyethanol

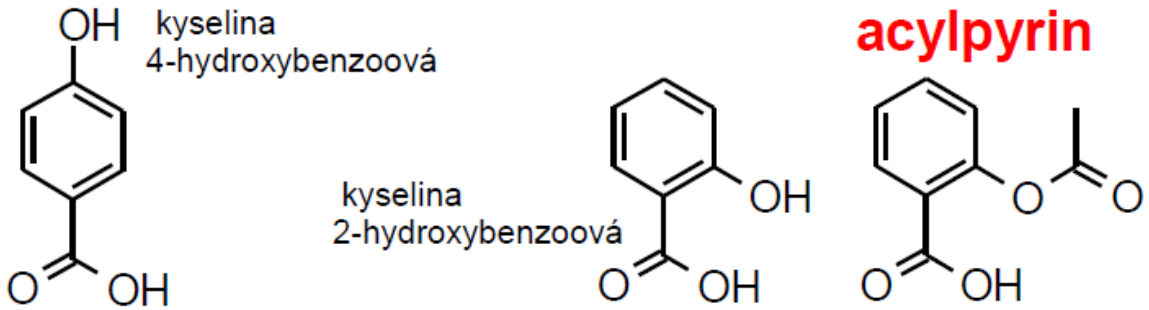

Triclosan


Sorbic Acid

Hydrofilita/lipofilita konzervantu

Parabeny





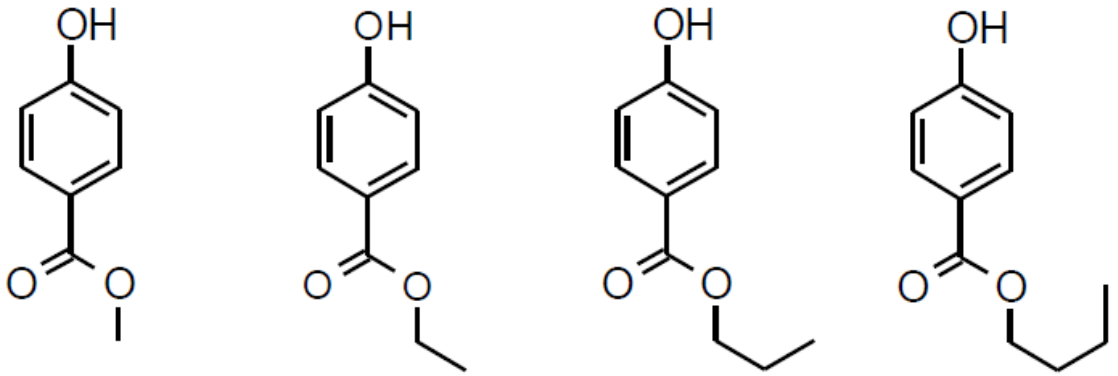
evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Hydrofilita/lipofilita konzervantu

Parabeny

Hydrofilita

Lipofilita



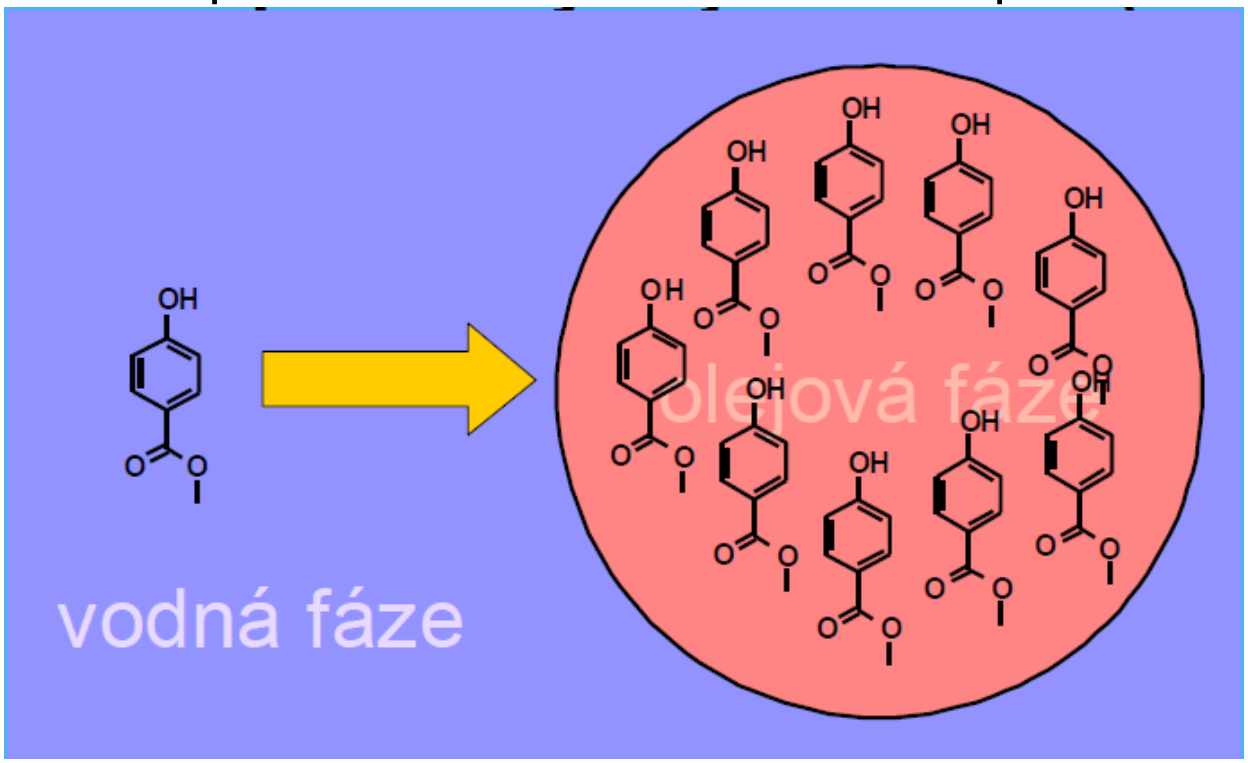
Methylparaben | Ethylparaben | Propylparaben | Butylparaben

rozpustnost ve vodě [g/100 g H_2O]			
0,25	0,17	0,05	0,02

Při výrobě emulze se parabeny dávkují do vodné fáze.

Co se děje s parabeny v emulzi o/w?

- extrakce parabenů z vodné do olejové fáze
- extrakce proběhne už při výrobě emulze a dokončí se během skladování
- snížení koncentrace parabenů ve vodné fázi až 10 x oproti receptuře



Teplotní stabilita konzervantů

Aktivní látky	Maximální teplota během zpracování
Dehydroacetic Acid	<80°C
Benzoic Acid	<80°C
Sorbic Acid	<80°C (zamezit oxidaci)
Paraben Esters	<80°C
Imidizolidinyl Urea	<60°C
Diazodinyl Urea	<60°C
DMDM Hydantoin	<60°C
Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone	<40°C
Benzyl Alcohol	stabilní (zamezit oxidaci)
Phenoxyethanol	stabilní
2-Bromo-2-Nitropropane-1,3-Diol	<40°C
Iodopropynyl Butylcarbamate	<40°C
Cationic actives	stabilní
Methylisothiazolinone	<80°C

Konzervace KP - příklady

Table 7.3 2005 Label Survey: Preservation Systems of Selected Major Brands

Product Category/Preservative Systems
Shampoo
DMDM hydantoin, methyl paraben, EDTA
DMDM hydantoin, MI/MCI/EDTA
Diazolidinyl urea, benzyl alcohol, IPBC, EDTA
MI/MCI, sodium benzoate, EDTA
Conditioner
MI/MCI, benzyl alcohol
Methyl paraben, chlorhexidine
DMDM hydantoin, MI/MCI, EDTA
MI/MCI, benzyl alcohol, EDTA
Body wash
DMDM hydantoin, EDTA
DMDM hydantoin, sodium benzoate, EDTA
MI/MCI, EDTA
Quaternium 15, EDTA
Lotion
DMDM hydantoin, IPBC, EDTA
Benzyl alcohol, phenoxyethanol
DMDM hydantoin, methyl paraben, EDTA
Benzyl alcohol

Product Category/Preservative Systems
Mascara
Methyl paraben, propyl paraben
Diazolidinyl urea, methyl paraben, propyl paraben
Parabens (methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl), phenoxyethanol, EDTA, sodium
Dehydroacetic acid
Diazolidinyl urea, methyl paraben
Mousse
DMDM hydantoin
Diazolidinyl urea
Phenoxyethanol, methyl parabens
Sodium benzoate
Make-up powder
Sorbic acid, parabens (methyl, propyl, butyl), EDTA
Methyl paraben, propyl paraben
Phenoxyethanol, parabens (methyl, propyl, butyl)
Sorbic acid, methyl parabens, propyl parabens

Konzervace a kontaktní dermatitidy

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Kontaktní dermatitida

- zánětlivý stav kůže po kontaktu s cizí látkou
- projevy:
  - zarudnutí
  - deskvamace s viditelným ohraničením
  - svědivé kožní léze
- dva druhy kontaktní dermatitidy:
  - **iritační** - způsobena neimunitně modulovaným podrážděním kůže cizí látkou → změny na kůži
  - **alergická** - opožděná hypersenzitivní reakce, při které se cizí látka dostane do kontaktu s kůží → změny kůže se objevují po opětovném vystavení kůže této látce

Kontaktní dermatitida

- KP jsou příčinou kontaktního ekzému asi u 10 % vyšetřovaných pacientů
- kontaktní přecitlivělost na KP vyvolána dlouhodobým a opakovaným používáním kosmetických přípravků
- může být vyvolána účinnou látkou i látkami pomocnými
- alergické reakce způsobují deodoranty a parfémy, tělové přípravky, vlasová kosmetika, pěstící i dekorativní kosmetika, přípravky na nehty

- nejčastější příčinou jsou konzervační látky a vonné složky

- kontaktní alergen – iniciace, „spuštění“ alergické reakce
- aktivace zánětu imunologickými mechanismy

Kontaktní alergeny v KP

- kontaktní alergeny většinou malé molekuly do 500 Da → **penetrace přes kožní bariéru** → schopnost aktivace imunologické kaskády
- vazba alergeny na antigen-prezentující buňky v kůži (Langerhansovy b.)

  → aktivace T-lymfocytů (indukce senzitizace)
- **vznik paměťových T-buněk specifických pro antigen**
- při dalším kontaktu s alergenem rychlý nástup imunitní reakce
- produkce cytokinů imunitními buňkami → klinický obraz alergické kontaktní dermatitidy

- trvání přecitlivělosti: často doživotní
  - přežívání paměťových T-buněk
  - záleží na charakteru antigenu
- lokalizace kontaktního ekzému:

Kontaktní ekzém

- **lokalizace kontaktního ekzému:**
  - síla rohové vrstvy a sekrece potu
  - snadněji se vyvíjí v oblasti obličeje
    - na očních víčkách, na krku, dorsech rukou, a volárních stranách předloktí
  - méně vnímavá – kůže hlavy, plosek, dlaní
  - intenzivnější ekzémové reakce bývají v místě původního kontaktu
- **diagnostika:**
  - anamnéza
  - klinický obraz, průběh
  - epikutánní testy
    - rutinní - standardní evropská sada
    - speciální - alergeny domácího nebo pracovního prostředí
    - součásti KP
  - pro terapii nutné odhalení kontaktního alergenu

Kdy lze očekávat vznik senzibilizace?

- **poškození kožní bariéry**
  - **primární** - dáno geneticky (př. atopický ekzém) → usnadněný průnik alergenů
  - **sekundární** - vlivy vnějšího prostředí
    - pracoviště
    - mytí a čištění kůže (mýdla, tenzidy, dezinfekce)
    - klimatické vlivy

    → iritační dermatitida → usnadněný průnik alergenů

  - kombinace vlivů

Epikutánní testy - rutinní

	Alergen	Koncentrace %	Vehikulum
1.	Kaliumdichromát	0,5	vaz.
2.	Neomycinsulfát	20,0	vaz.
3.	Tiuram-mix	1,0	vaz.
4.	**Parafenylendiamin**	1,0	vaz.
5.	Kobaltchlorid	1,0	vaz.
6.	Benzokain	5,0	vaz.
7.	Formaldehyd	1,0	aqua
8.	Kalafuna	20,0	vaz.
9.	Clioquinol	5,0	vaz.
10.	**Peruánský balzám**	25,0	vaz.
11.	N-fenyl-N-izopropyl-parafenylendiamin	0,1	vaz.

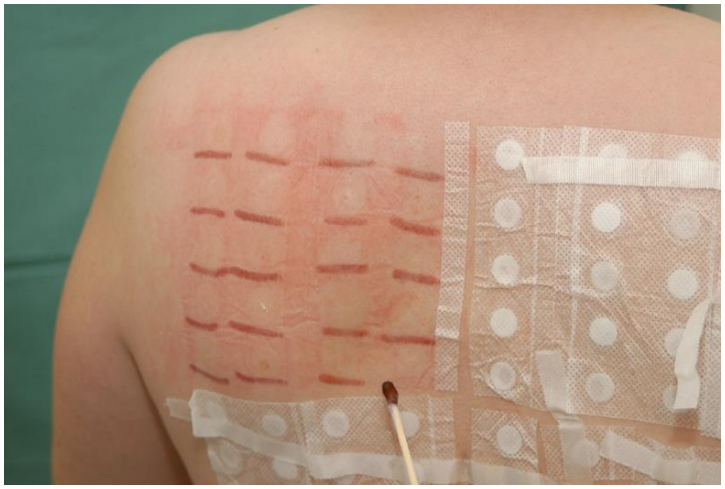
	Alergen	Koncentrace %	Vehikulum
12.	**Alcoholes adipis lanae**	30,0	vaz.
13.	Merkapto-mix	2,0	vaz.
14.	Epoxidová pryskyřice	1,0	vaz.
15.	**Parabeny-mix**	16,0	vaz.
16.	Paratertiarybutyl-fenolformaldehydová pr.	1,0	vaz.
17.	**Fragrance-mix**	8,0	vaz.
18.	**Quaternium-15**	1,0	vaz.
19.	Niklsulfát	5,0	vaz.
20.	Kathon CG	0,01	vaz.
21.	Merkaptobenzotiazol	2,0	vaz.
22.	**Sesquiterpenolaktony-mix**	0,1	vaz.
23.	Primin	0,01	vaz.

	Alergen	Koncentrace %	Vehikulum
24.	Budesonid	0,01	vaz.
25.	Tixocortol-21-pivalát	0,1	vaz.
26.	Dibromdicyanobutan	0,1	vaz.
27.	**Fragrance-mix II**	14,0	vaz.
28.	**Lyral**	5,0	vaz.

Epikutánní testy

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Epikutánní testy



- hodnocení testu za 48 a 72 hodin

evropský sociální fond v ČR
EVROPSKÁ UNIE
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY
OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Epikutánní testy

Eczema contactum – Tea tree oil (čajovníkový olej) (kosmetický krém)

Nejčastější alergeny v KP

- především fragrance a konzervanty, aktivní látky barviv

TABLE 18-1
Cosmetic Implications of Top Allergens 2001–2002[54]

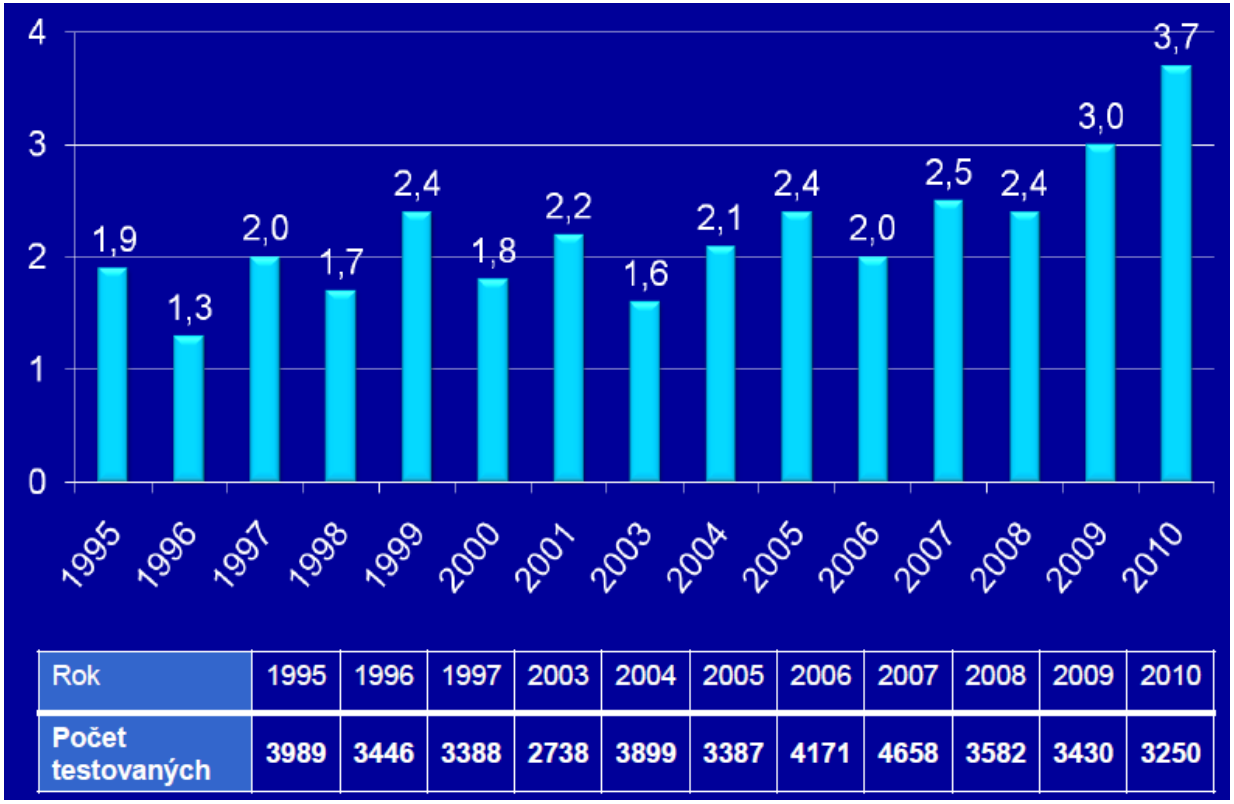
Order	Substance	Positive Reactions (%)	Potential Cosmetic Implications
1	Nickel sulfate (2.5%)	16.7	Metal: eyelash curlers, razors, tweezers, mineral makeup
2	Neomycin (20%)	11.6	Antibiotic
3	Balsam of Peru (25%)	11.6	Fragrance & Flavorant—perfume, cosmetics, lotions, makeup removers
4	Fragrance mix (8%) (α-amyl cinnamic aldehyde, cinnamic alcohol, cinnamic aldehyde, eugenol, geraniol, hydroxycitronellal, isoeugenol, oak moss absolute)	10.4	Fragrance & Flavorant
5	Thimerosal (0.1%)	10.2	Preservative—mascara
6	Sodium gold thiosulfate (0.5%)	10.2	Metal: Secondary effect, titanium dioxide and zinc oxide abrade gold jewelry during make up application, resulting in gold particle transfer to face
7	Quaternium-15 (2%)	9.3	Preservative—mascara, foundation, eye shadow, blush, cleansers
8	Formaldehyde (1% aqs)	8.4	Preservative—cleansers, cosmetics
9	Bacitracin (20%)	7.9	Antibiotic—Obagi Nuderm step 7
10	Cobalt chloride (1%)	7.4	Metal—eyelash curlers, razors, tweezers, mineral make up

TABLE 18-2
Fragrance-Based Allergens[3,54–57]

Allergen Mix	Allergen	Estimated Sensitization Rates
Balsam of Peru[a,d]		11.6%[54]
Fragrance Mix 1[b,d]		11.4%[55]–10.4%[54]
Fragrance Mix 2[c,d]		
	Cinnamic alcohol[a,b]	7.6%[3]
	Eugenol[a,b]	5.4%[3]
	Cinnamic aldehyde[a,b]	4.9%[3]
	Isoeugenol[a,b]	3.1%[3]
	Geraniol[b]	2.8%[3]
	Lyral[c]	2.7%[57]–0.4%[56]
	Ylang-ylang	2.6%[55]
	Hydroxycitronellal[b]	2.1%[3]
	Oak moss absolute[b]	1.8%[3]
	Benzyl Alcohol[a,d]	1.3%[3]
	Narcissus	1.3%[55]
	Jasmine[d]	1.2%[55]–0.4%[56]
	Citral[c]	1.1%[57]
	Sandalwood	0.9%[55]
	Farnesol[c]	0.5%[57]
	Citronellol[c]	0.4%[57]
	Tea tree[d]	0.3%[56]
	a-Hexyl-cinnamic aldehyde[c]	0.3%[57]
	Coumarin[c]	0.3%[57]
	α-amyl cinnamic aldehyde[b]	0.2%[3]

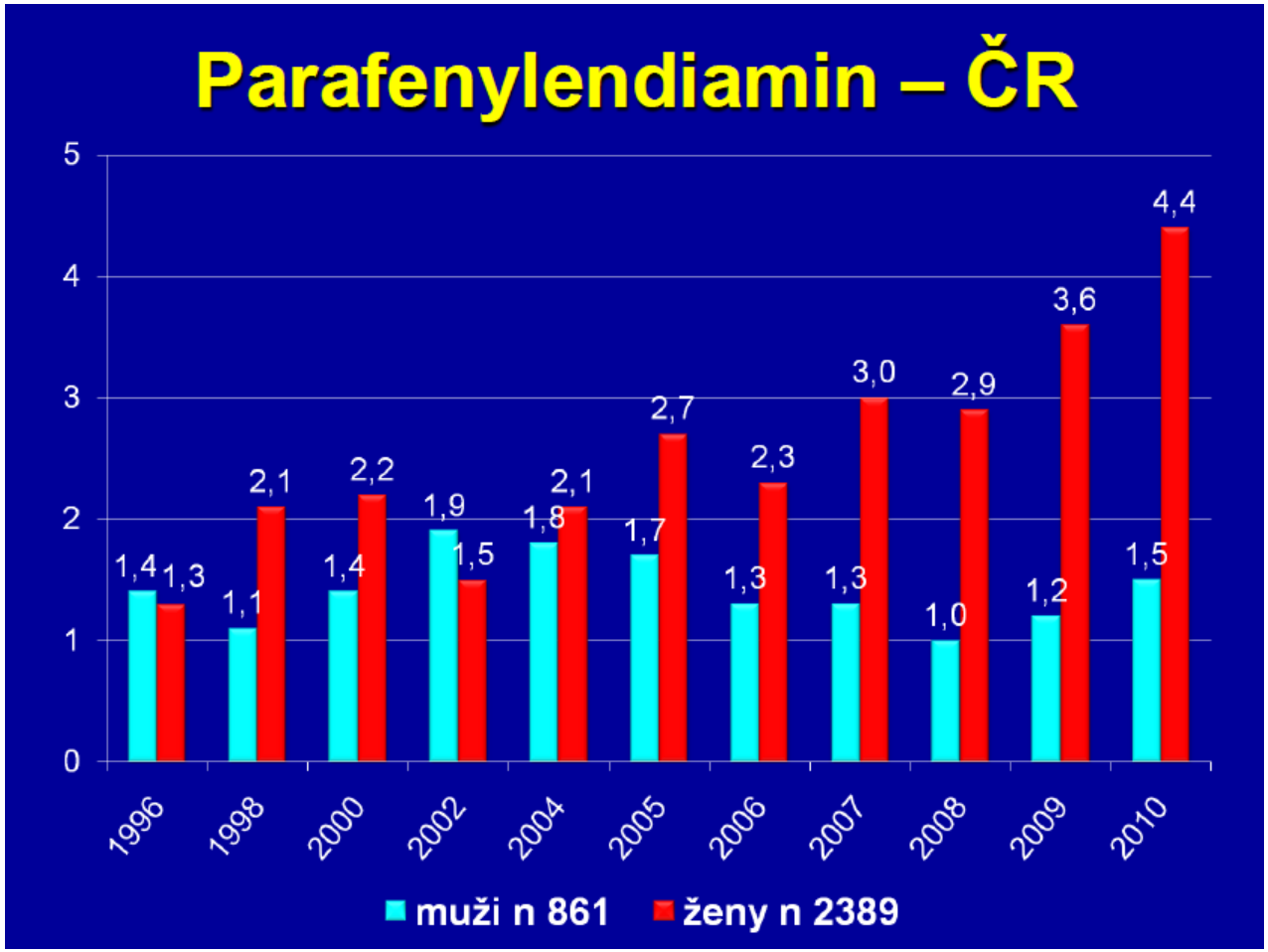
Nejčastější alergeny v KP

- barvy na vlasy - účinné látky (parafenylendiamin, 4-toluendiamin, 4-aminofenol, 3-aminofenol)
- frekvence senzibilizace v ČR - parafenylendiamin



Rok	1995	1996	1997	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Počet testovaných	3989	3446	3388	2738	3899	3387	4171	4658	3582	3430	3250

Nejčastější alergeny v KP



Konzervační látky - senzibilizace

Konzervační látky - senzibilizace