**ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΑ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ**

***Μικροβιακές αλλοιώσεις καλλυντικών***

Ένας μεγάλος αριθμός από τις ουσίες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή καλλυντικών προϊόντων είναι ευαίσθητες σε βιολογική αποσύνθεση.

Οι πιθανές αλλοιώσεις, που είναι δυνατό να υποστούν τα καλλυντικά εξαιτίας της παρουσίας μικροοργανισμών, είναι οι εξής:

* δημιουργία δυσάρεστης οσμής,
* αλλαγή του αρώματος,
* αλλαγή του χρώματος,
* δημιουργία θολώματος σε διαυγή προϊόντα (π.χ. λοσιόν)
* μεταβολή του ιξώδους,
* μεταβολή του pH,
* διαχωρισμός ή αναστροφή των φάσεων των γαλακτωμάτων
* τάγγιση του προϊόντος, εξαιτίας της οξείδωσης των λιπαρών υλών του.
* δημιουργία μούχλας στην επιφάνεια του προϊόντος, εξαιτίας της επαφής με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας.

***Παράγοντες που προκαλούν μικροβιακή αλλοίωση των καλλυντικών***

Οι παράγοντες εκείνοι που προκαλούν την εμφάνιση ή την αύξηση του μικροβιακού πληθυσμού σε ένα καλλυντικό προϊόν και κατ’ επέκταση την αλλοίωσή του είναι οι παρακάτω:

* η κακή ποιότητα των πρώτων υλών (νερό κ.α.)
* η μη επαρκής απολύμανση των χώρων και των μηχανημάτων-εξαρτημάτων παραγωγής ενός καλλυντικού προϊόντος,
* η μη τήρηση των κανόνων υγιεινής από το προσωπικό που εμπλέκεται στην παρασκευή καλλυντικών.
* τα επιμολυσμένα υλικά συσκευασίας
* η αποθήκευση πρώτων υλών ή και προϊόντων καλλυντικών σε συνθήκες, που ευνοούν την ανάπτυξη μικροοργανισμών, π.χ. σε υψηλή θερμοκρασία και υγρασία.
* η χρήση καλλυντικών προϊόντων αποθηκευμένων σε βαζάκια, εξαιτίας της συχνής επαφής του προϊόντος με τα χέρια και της έκθεσης στον ατμοσφαιρικό αέρα, που ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών.

***Μικροοργανισμοί στα καλλυντικά***

Οι κυριότεροι μικροοργανισμοί που απαντώνται στα διάφορα καλλυντικά είναι οι ακόλουθοι:

* **Ευρωτομύκητες ή μούχλες**. Είναι πολυκύτταροι οργανισμοί με νηματοειδή μορφή. Οι υφές τους δημιουργούν διακλαδώσεις, τα μυκητίλλια. Έχουν χρώμα μαύρο, καφέ, πράσινο, κίτρινο. Η ανάπτυξή τους ευνοείται α) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, β) σε pH 2-5,5, γ) σε περιβάλλον αποσύνθεσης και δ) από την μεγάλη ωσμωτική πίεση. Μερικοί ευρωτομύκητες είναι παθογόνοι. Στα καλλυντικά βρίσκονται κυρίως τα παρακάτω γένη:
* Πενικίλλια
* Ασπέργιλλοι (π.χ Aspergillus Niger)
* Ριζόποδα και Μουκόρια
* **Ζυμομύκητες ή ζύμες**. Η βλαστική μορφή τους είναι κατά κανόνα μονοκυτταρική (κύρια διαφορά από τους ευρωτομύκητες). Απαντούν σε μορφές ωοειδείς, λεμονιοειδείς, πυραμιδοειδείς. Πολλαπλασιάζονται σε θερμοκρασίες από 22 μέχρι 47°C. Το άριστο pH καλλιέργειας είναι μεταξύ 4 και 4,5, αλλά και μέχρι το 2,2. Επίσης αναπτύσσονται σε ενεργό υγρασία 0,62-0,94. Τα κυριότερα γένη είναι οι:
* Σακχαρομύκητες.
* Κρυπτόκοκκοι
* Κάντιτες.

Ο Candida albicans είναι παθογόνος και εξαιρετικά επικίνδυνος μικροοργανισμός.

* **Βακτήρια**. Είναι μονοκύτταροι φυτικοί οργανισμοί. Συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξή τους είναι η υγρασία, η θερμοκρασία των 37°C και το pH από 7,2 έως 7,6. Τα σπόρια των βακτηρίων είναι ανθεκτικότερα από εκείνα των μυκήτων. Παράγοντες που ασκούν αντιβακτηριακή δράση είναι η θέρμανση σε θερμοκρασία υψηλότερη των 70°C, η ελάττωση της υγρασίας, κάποιες χημικές ουσίες, οι ακτινοβολίες και οι υπέρηχοι.

Τα κυριότερα γένη βακτηρίων είναι:

* Τα κολοβακτηριοειδή, με κύριο εκπρόσωπο τον Escherichia coli (E.coli)
* Οι σταφυλόκοκκοι. O Staphylococcus aureus είναι ιδιαίτερα τοξικός και παθογόνος.
* Οι ψευδομονάδες.

Οι μικροοργανισμοί πολλαπλασιάζονται και αναπτύσσονται χρησιμοποιώντας συστατικά του άμεσου περιβάλλοντός τους, προκαλώντας αλλαγές σ’ αυτό, όπως αφυδάτωση, οξείδωση, αναγωγή, υδρόλυση, αποκαρβοξυλίωση και απαμίνωση.

***Ποια μέτρα πρέπει να λαμβάνονται για την προστασία των καλλυντικών από τη μικροβιακή αλλοίωση;***

* Το νερό ως πρώτη ύλη πρέπει να είναι απιονισμένο ή αποσταγμένο και απαλλαγμένο από μικροοργανισμούς. Πρέπει να μην αποθηκεύεται σε δεξαμενές, διότι μπορεί εύκολα να μολυνθεί από μικροοργανισμούς που υπάρχουν μέσα σ’ αυτές.
* Οι υπόλοιπες πρώτες ύλες να είναι απαλλαγμένες από μικροοργανισμούς. Τα έλαια πρέπει να είναι εξευγενισμένα (ραφιναρισμένα).
* Τήρηση όλων των κανόνων υγιεινής και καθαριότητας από το προσωπικό.
* Οι εγκαταστάσεις (μηχανικός εξοπλισμός) παραγωγής καλλυντικών πρέπει να είναι έτσι σχεδιασμένες, ώστε όλα τα τμήματά τους να καθαρίζονται και να απολυμαίνονται εύκολα (με φορμαλδεΰδη, ζεστό νερό ή ατμό). Επίσης οι χώροι παραγωγής πρέπει να καθαρίζονται σχολαστικά και συχνά.
* Οι περιέκτες και τα πώματά τους πρέπει να είναι απαλλαγμένοι από μικροοργανισμούς και να κλείνουν ερμητικά.
* Η αποθήκευση πρώτων υλών και προϊόντων πρέπει να γίνεται στις προβλεπόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας.
* Η προσθήκη του σωστού συνδυασμού και της κατάλληλης συγκέντρωσης **συντηρητικών** κατά την παρασκευή του καλλυντικού προϊόντος, ούτως ώστε να διατηρηθεί αναλλοίωτο μέχρι την κατανάλωσή του.

***Τι είναι τα συντηρητικά;***

***Συντηρητικά*** *ονομάζονται οι χημικές ουσίες, οι οποίες, προστιθέμενες σε μικρές συγκεντρώσεις σε ένα προϊόν, εμποδίζουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών σ’ αυτό, προστατεύοντάς το από τη μικροβιακή αλλοίωση.*

Η περιεκτικότητα των συντηρητικών σ’ ένα προϊόν κυμαίνεται μεταξύ 0,001 και 1% w/w. Στα καλλυντικά χρησιμοποιούνται συντηρητικά λιποδιαλυτά και υδατοδιαλυτά, για την προστασία τόσο της λιπαρής, όσο και της υδατικής φάσης, αντίστοιχα.

Συχνά χρησιμοποιούνται συνδυασμοί συντηρητικών για την καταπολέμηση μεγαλύτερου φάσματος μικροοργανισμών και για αποτελεσματικότερη δράση σε όσο το δυνατό μεγαλύτερο εύρος pH.

Τα συντηρητικά διαλύονται και δρουν περισσότερο στην υδατική φάση ενός καλλυντικού προϊόντος, επειδή σ’ αυτήν κυρίως αναπτύσσονται μικροοργανισμοί.

***Απαιτούμενες ιδιότητες συντηρητικών***

Ένα ιδανικό συντηρητικό πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

* να έχει μεγάλο αντιμικροβιακό φάσμα σε μικρές συγκεντρώσεις,
* να έχει συνεχή δράση για μεγάλο χρονικό διάστημα,
* να μην επηρεάζεται από τις καιρικές συνθήκες ή τις συνθήκες φύλαξης του προϊόντος,
* να είναι χημικά συμβατό, δηλαδή να μην αντιδράει με τα συστατικά του καλλυντικού παρασκευάσματος και τα υλικά της συσκευασίας,
* να μην είναι τοξικό και ερεθιστικό,
* να είναι ευδιάλυτο (στη λιπαρή ή υδατική φάση) και μη πτητικό,
* να διατηρεί τη δραστικότητά του σε μεγάλη περιοχή pH,
* να μην αλλοιώνει το χρώμα, την οσμή και γενικά τις ιδιότητες του προϊόντος.
* να είναι οικονομικό.

***Ταξινόμηση συντηρητικών***

Τα πλέον χρησιμοποιούμενα καλλυντικά στην παραγωγή καλλυντικών προϊόντων διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

* **Οργανικά οξέα**, όπως βενζοϊκό, σορβικό, προπανικό οξύ. Δρουν σε ορισμένη περιοχή pH, γι’ αυτό και μειονεκτούν.
* **Αλκοόλες**, όπως η αιθυλική αλκοόλη 15-20%.
* **Αλδεΰδες**, όπως η φορμαλδεΰδη, η χρήση της οποίας θεωρείται ξεπερασμένη, εξαιτίας της δριμείας οσμής και της πτητικότητάς της.
* **Φαινολικά παράγωγα**. Κύριοι εκπρόσωποι αυτών είναι:
* **ο π-υδροξυβενζοϊκός μεθυλεστέρας ή methylparaben ή Nipagin.** Είναι υδατοδιαλυτός, γι’ αυτό και χρησιμοποιείται στην υδατική φάση.
* **ο π-υδροξυβενζοϊκός προπυλεστέρας ή propylparaben ή Nipasol.** Είναι λιποδιαλυτός, γι’ αυτό και χρησιμοποιείται στην λιπαρή φάση.

Τα δύο παραπάνω είναι από τα σημαντικότερα συντηρητικά καλλυντικών. Η δραστικότητά τους αυξάνεται όσο μικραίνει η αλυσίδα των ατόμων άνθρακα στο μόριό τους. Είναι σταθερά, δρουν σε μεγάλο φάσμα pH και έχουν μεγάλο αντιμικροβιακό φάσμα. Πολλές φορές χρησιμοποιούνται μαζί σε καλλυντικά προϊόντα.

* **Επιφανειοδραστικές ουσίες**. Επιφανειοδραστικές ουσίες με αντιμικροβιακές ιδιότητες χρησιμοποιούνται κυρίως σε συνδυασμό με άλλα συντηρητικά, αυξάνοντας τη δραστικότητα αυτών (συνεργιστική δράση). Παραδείγματα αποτελούν η chlorexidine, το benzalkonium chloride, το βρωμιούχο άλας του τεταρτοταγούς αμμωνίου (cetrimide), το εξαχλωροφαίνιο κ.α.
* **Ανόργανες ενώσεις**, όπως π.χ. το βορικό οξύ, ο βόρακας, το NaCl.
* **Φυσικής προέλευσης συντηρητικά**. Είναι κυρίως αιθέρια έλαια φυτών και άλλων φυσικών προϊόντων, όπως τα αιθέρια έλαια του δενδρολίβανου, της ρίγανης, του φασκόμηλου, της λεβάντας κ.α. (φυτά της οικογένειας Lamiaceae), του ευκαλύπτου, του γαρύφαλλου (γαρυφαλλέλαιο), το neem oil κ.α. Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει η τάση να αντικαθίστανται μερικώς τα συμβατικά συντηρητικά στα καλλυντικά από φυσικής προέλευσης συντηρητικά, τα οποία έχουν περίπου την ίδια δράση.

***Ανίχνευση συντηρητικών***

Τα κύρια συντηρητικά που χρησιμοποιούνται στην κοσμητολογία είναι ο π-υδροξυβενζοϊκός μεθυλεστέρας (methylparaben ή Nipagin) και ο π-υδροξυβενζοϊκός προπυλεστέρας (propylparaben ή Nipasol).

 

Methylparaben Propylparaben

Ένα αντιδραστήριο που ανιχνεύει την παρουσία φαινολικού δακτυλίου και επομένως και την παρουσία των methlparaben και propylparaben (κ.α. εστέρων του π-υδροξυβενζοϊκού οξέος) σε ένα προϊόν είναι το **αντιδραστήριο Millon**.

Το αντιδραστήριο Millon είναι ένα διάλυμα Hg2+ σε πυκνό νιτρικό οξύ και αραιωμένο με απιονισμένο νερό. Όταν προστεθούν λίγες σταγόνες από το αντιδραστήριο Millon σε κάποιο διάλυμα που περιέχει φαινολική ένωση, και μετά από θέρμανση του μίγματος, προκύπτει σύμπλοκο προϊόν Hg2+ με χαρακτηριστικό **ροδέρυθρο χρώμα**.



Πάντως, το αντιδραστήριο Millon δεν είναι εκλεκτικό στην ανίχνευση μόνο των παραπάνω συντηρητικών, μιας και ανιχνεύει επίσης και πρωτεΐνες (περιέχουν σχεδόν πάντα τυροσίνη που έχει φαινολικό δακτύλιο), το σαλικυλικό οξύ κ.α.

Τα παραπάνω συντηρητικά (Nipagin, Nipasol) μπορούν να ανιχνευτούν και με το **αντιδραστήριο Denigés**, το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας 5 g ΗgΟ σε 20 mL πυκνού διαλύματος H2SO4 και αραιώνοντας το διάλυμα μέχρι τα 100 mL με απιονισμένο νερό.

Σε ένα διάλυμα του προϊόντος όγκου 5 mL προστίθενται 5 mL από το αντιδραστήριο Denigés. Θερμαίνεται το μίγμα για 5 λεπτά σε υδρόλουτρο με νερό που βράζει. Το μίγμα ψύχεται και έπειτα προστίθενται σ’ αυτό 5 σταγόνες προσφάτως παρασκευασμένου διαλύματος NaNO2 2% w/v. To τελικό μίγμα αφήνεται για 45 λεπτά. Εμφάνιση **ερυθροϊώδους χρώματος** στο μίγμα δείχνει την παρουσία των παραπάνω εστέρων στο διάλυμα.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των διαφόρων συντηρητικών γίνεται με εφαρμογή διαφόρων χρωματογραφικών τεχνικών.