

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΑ

ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να γνωρίζεις ποιες ουσίες λέγονται συντηρητικά.
- Να εξηγείς το ρόλο προσθήκης τους στα καλλυντικά προϊόντα.
- Να ταξινομείς σε ομάδες τα μικρόβια και τις πηγές μόλυνσης που αλλοιώνουν ένα προϊόν.
- Να αναφέρεις τους παράγοντες που επηρεάζουν τη δραστικότητα των συντηρητικών.
- Να προτείνεις προληπτικά μέτρα κατά τη χρήση των συντηρητικών.

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη φαρμακευτική, την κοσμητολογία, όπως και στη χημεία τροφίμων, χρησιμοποιούνται διάφορες χημικές ουσίες σε μικρή περιεκτικότητα για τη συντήρηση των προϊόντων αυτών.

Η συντήρηση αποβλέπει στην παρεμπόδιση της αλλοίωσης του προϊόντος κατά το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από το χρόνο παρασκευής του μέχρι το χρόνο κατανάλωσής του.

Οι αλλοιώσεις αυτές αποδίδονται με μεταβολή της σύστασης του προϊόντος, π.χ. για τα καλλυντικά μπορεί να μεταβληθεί το pH, το ιξώδες, να παρατηρηθεί τάγγιση, αναστροφή, δυσοσμία, θολερότητα, αλλαγή χρώματος. Η δημιουργία υπεροξειδικών ριζών είναι αποτέλεσμα της δράσης των ελεύθερων ριζών κατά το μηχανισμό της τάγγισης.

5.2 ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ

Κατά την αλλοίωση ενός καλλυντικού προϊόντος παρατηρείται η εμφάνιση ή η αύξηση μικροβιακού πληθυσμού που μπορεί να προέλθει από τη μεταβολή του pH, την κακή ποιότητα των πρώτων υλών, τη μη απολύμανση των χώρων και των μηχανημάτων παραγωγής κ.λ.π..

Τα συντηρητικά, που δεν πρέπει να συγχέονται με τα αντισηπτικά και τα βακτηριοκτόνα μέσα, είναι ουσίες που καταστρέφουν ή εμποδίζουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών, που είναι δυνατό να βλάψουν ένα προϊόν.

Οι κυριότεροι μικροοργανισμοί που μπορεί να ανευρεθούν στα καλλυντικά προϊόντα είναι:

• **Ευρωτομύκητες ή μούχλες**, οι οποίοι είναι πολυκύτταροι οργανισμοί και έχουν μορφή νηματοειδή. Οι υφές τους σχηματίζουν διακλαδώσεις, τα καλούμενα μυκητίλλια. Έχουν χρώμα μαύρο, καφέ, πράσινο, κίτρινο.

Η αναπαραγωγή τους γίνεται με σπόρους ή εκβλάστηση και οι συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξή τους είναι:

1. Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος.
2. Το pH: 2 - 5,5.
3. Η οσμωτική πίεση (οσμόφιλα), τα οποία μπορεί άλλοτε να είναι γλυκόφιλα (διαλύματα σακχάρων) και άλλοτε αλόφιλα (διαλύματα αλάτων).
4. Το περιβάλλον αποσύνθεσης (φυτικό ή ζωικό).

Μερικοί είναι παθογόνοι για τον άνθρωπο. Αυτοί που κυρίως βρίσκονται στα καλλυντικά είναι:

1. Πενικίλλια (penicilli)

Το γένος αυτό διακρίνεται από τις διακλαδώσεις των οργάνων του που μοιάζουν με πινέλο, απ' όπου πήραν και την ονομασία τους (στα ιταλικά τα πινέλα λέγονται penicilli). Προκαλούν ευρωτιάσεις στα τρόφιμα και καλλυντικά, δρουν σε όξινο περιβάλλον, έχουν χρώμα κυρίως πράσινο-κυανοπράσινο και είναι ικανά να αποσυνθέσουν πρωτεΐνες, λίπη και σάκχαρα.



2. Ασπέργιλλοι (aspergillus)

Εκπρόσωποι του γένους αυτού προκαλούν τοξικώσεις στον άνθρωπο. Σοβαρή μυκοτοξίκωση προκαλεί η παραγόμενη αφλατοξίνη (ο A. Flavus). Ο A. Niger προκαλεί μαύρη μούχλα στο ψωμί και φλεγμονή του δέρματος. Έχουν χρώμα μαύρο ή πράσινο ή κίτρινο και απαιτούν θερμότερες συνθήκες και αυξημένες θρεπτικές ύλες συγκριτικά με τα penicilli.

3. Ριζοπόδα και Μουχορόγα (Rhizopus, mucor)

Αναπτύσσονται σε υγρασία, προκαλούν μούχλιασμα και υδρολύουν το άμυλο σε γλυκά σάκχαρα. Χαρακτηριστικό τους τα σφαιρικά σποριαγγεία.

Ζεωμογόμητες ή ζύμες: Η βλαστική μορφή τους είναι κατά κανόνα μονοκυτταρική και τους διακρίνει από τους ευρωτομύκητες με τους οποίους έχουν πολλά κοινά χαρακτηριστικά. Απαντούν σε μορφές ωσειδείς, λεμονιοειδείς, πυραμιδοειδείς. Αναπαράγονται κυρίως με εκβλάστηση και μερικά με διχοτόμηση.

Διακρίνονται σε:

1. **ομοζύμες**, οι οποίες αναπτύσσονται απουσία O_2 και δρουν στη μάζα του υποστρώματος.
2. **ετεροζυμωτικές ζύμες**, οι οποίες είναι αερόβιοι μικροοργανισμοί και δρουν στην επιφάνεια.

Οι συνθήκες ανάπτυξής τους είναι:

- α) Έχουν την ίδια συμπεριφορά με εκείνη των ευρωτομύκητων στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Έχουν άριστη θερμοκρασία πολλαπλασιασμού με χαμηλότερη τιμή τους 22° με 25° C και μέγιστη τιμή τους 35° με 47° C.
- β) Το άριστο pH καλλιέργειας είναι η τιμή μεταξύ 4 και 4,5 αλλά και χαμηλότερο έως 2,2. Σε αλκαλικό περιβάλλον είναι ευπαθείς.
- γ) Η ενεργός υγρασία κυμαίνεται από 0,62 - 0,94 ανάλογα με τα θρεπτικά συστατικά, το pH, τη θερμοκρασία και την παρουσία ή όχι οξυγόνου.

Τα κυριότερα γένη είναι:

1. **Οι Σακχαρομύκητες:** Είναι το σημαντικότερο γένος και το σπουδαιότερο είδος του είναι ο *Saccharomyces Ellipsoidens* (ζύμωση μούστου, μπίρας, ψωμιού κ.λ.π). Μερικά στελέχη ομοζυμωτικά εξαντλούν την καλλιεργητική τους δραστηριότητα στην επιφάνεια σχηματίζοντας συσσωματώματα. Άλλα δραστηριοποιούνται ετεροζυμωτικά στο βυθό, ζυμώνουν τη λακτόζη (οξίνιση), αλλοιώνουν τα σιρόπια (σακχαρώδη διαλύματα) παρέχοντας αλδεύδες και κετόνες.
2. **Οι Κρυπτοκόκκοι:** Το γένος *neofarmans* (*Torula*) είναι παθογόνο και προκαλεί την κρυπτοκοκκίαση που προσβάλλει το δέρμα, τους πνεύμονες και τον εγκέφαλο. Η προσβολή του δέρματος εμφανίζεται ως φλεγμονή που ομοιάζει με την ακμή. Πολλαπλασιάζεται με εκβλάστηση. Διασπά τη λακτόζη.
3. **Οι Κέντιπες:** Είναι οσμώφιλες και οξεάντοχες που προκαλούν αλλοιώσεις και είναι παθογόνοι για τον άνθρωπο. Βρίσκονται στα καλλυντικά προϊόντα, πα-

ράγουν αλκοολικά γαλακτοκομικά προϊόντα π.χ. το κεφύρι, αλλοιώνουν τις κρέμες (οσμή όξινη και τάγγιση). Προκαλούν ασθένειες, όπως οι καντιάσεις. Οι πιο σπουδαίες απ' αυτές είναι δερματίτιδα, στοματίτιδα, κολπίτιδα, σηψαιμία.

• **Βακτήρια ή μικρόβια ή σχιζομύκητες:** Η τρίτη κατηγορία μικροοργανισμών που ενδιαφέρουν τα καλλυντικά προϊόντα και μπορούν να αναπτυχθούν σ' αυτά ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν είναι τα βακτήρια.

Για την εξακρίβωση μικροβίων θα πρέπει κατ' αρχή να καθορίσουμε τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους (σχήμα, μέγεθος, διάταξη και συμπεριφορά με συγκεκριμένες χρωστικές ουσίες).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των βακτηρίων είναι η υγρασία, η θερμοκρασία, το pH, οι συνθήκες αεροβίωσης ή αναεροβίωσης και η οσμωτική πίεση ή τροφή. Κάποιες ουσίες όπως τα μεταλλοκατιόντα, παρεμποδίζουν την ανάπτυξη αυτών. Η άριστη θερμοκρασία για την ανάπτυξή τους είναι οι 37° C και η άριστη περιοχή pH από 7,2 μέχρι 7,6.

Τα κυριότερα γένη είναι:

1. **Τα Κολοβακτηριοειδή:** Το γένος *Escherichia* και ειδικά το είδος *E. Coli* η παρουσία των οποίων είναι ανεπιθύμητη, είναι αερόβιοι αρνητικοί κατά Gram μικροβίακιλλοι και υποδηλώνουν κοπρομόλυνση. Ζυμώνουν τη λακτόζη και παράγουν αέρια, αναπτύσσονται σε θερμοκρασία που κυμαίνεται από 10° - 46° C. Προκαλούν στο προϊόν αλλοιώσεις «ιξώδεις» ή «γλοιώδεις» στην εμφάνιση και δυσοσμίες.
2. **Οι Σταφυλόκοκκοι:** Ο *S. Aureus* ο χρυσίζων έχει διάταξη τσαμπού σταφυλιού, είναι αερόβιος θετικός κατά Gram και παράγει τοξίνες, π.χ. εντεροτοξίνη, αιμολυσίνη. Προκαλεί δερματικές σταφυλοκοκκιάσεις (ακμή, ψευδάρθακα κ.λπ.), ασθένειες εσωτερικών οργάνων και τροφοδηλητηριάσεις.
3. **Οι Ψευδομονάδες:** Η ψευδομονάδα *Pseudomonas* ή κυανίζουσα, αρνητικός κατά Gram βάκιλλος με λιπολυτική δράση, είναι ανθεκτική στα περισσότερα χρησιμοποιούμενα συντηρητικά των καλλυντικών προϊόντων και έχει αυξημένες απαιτήσεις υγρασίας, ενώ σε ξηρό περιβάλλον καταστρέφεται.

5.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΩΝ

Τα συντηρητικά που ανήκουν στα πρόσθετα χημικά μέσα διακρίνονται σε:

- οργανικά,
- ανόργανα και
- φυσικά ή αναπτυσσόμενα.

Ένα καλό συντηρητικό ποιοτικό θα πρέπει να είναι ακίνδυνο, δραστικό και αποτελεσματικό και να πληροί τους παρακάτω όρους:

1. Να μην είναι τοξικό.
2. Να είναι σταθερό και να έχει δραστικότητα σε μεγάλη περιοχή pH.
3. Να μην είναι ασυμβίβαστο με άλλα συστατικά.
4. Να είναι ευδιάλυτο και μη πτητικό.
5. Να είναι οικονομικό, άοσμο και άχρωμο.

Οι περιεκτικότητες των συντηρητικών κυμαίνονται ανάλογα με τη δραστικότητα τους από 0,001 – 1%. Για καλύτερα αποτελέσματα πολλές φορές χρησιμοποιούνται συνδυασμοί συντηρητικών. Τα συντηρητικά διαλύονται και δρουν περισσότερο στην υδάτινη φάση (σ' αυτήν αναπτύσσονται μικρόβια).

Τη δραστικότητα του συντηρητικού επηρεάζουν:

1. **Η συγκέντρωσή του στο προϊόν.** Η μεγάλη ποσότητα συντηρητικού το καθιστά περισσότερο δραστικό αλλά και επικίνδυνο για την αύξηση της τοξικότητας του καλλυντικού προϊόντος.
2. **Το pH του προϊόντος.** Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των H^+ , δηλαδή όσο μικραίνει η τιμή του pH, τόσο μεγαλώνει η συγκέντρωση του αδιάστατου μορίου του συντηρητικού και έτσι καθίσταται περισσότερο δραστικό, π.χ οι φαινόλες που είναι ασθενή οξέα, πρακτικά μπορούν να δρουν σε όλες τις τιμές pH που απαιτούνται στα καλλυντικά.
3. **Οι επιφανειοδραστικές ουσίες** έχουν αντιβακτηριακές ιδιότητες και μαζί με τα συντηρητικά αυξάνουν τη δραστικότητά τους.
4. **Οι μη διαλυτές ενώσεις** π.χ. το ZnO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ο καολίνης κ.τ.λ. ελαττώνουν τη δραστικότητα του συντηρητικού λόγω προσρόφησης αυτού στην επιφάνειά τους.

5.4 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΩΝ

Τα πλέον χρησιμοποιούμενα συντηρητικά στην παραγωγή καλλυντικών προϊόντων διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- α. Οργανικά οξέα**, π.χ. βενζοϊκό, σορβικό, προπιονικό οξύ κ.τ.λ. δρουν σε ορισμένη περιοχή pH γι' αυτό και θεωρούνται ως μειονεκτικά.

β. Αλκοόλες, π.χ. αιθυλική αλκοόλη 15-20 %.

γ. Αλδεΐδες, π.χ. φορμαλδεΐδη, η χρήση της οποίας θεωρείται ξεπερασμένη λόγω της δριμείας οσμής και της πτητικότητάς της.

δ. Τα φαινολικά παράγωγα, όπως το Μεθύλ, Προπύλ, Βουτύλ, parabens (εστέρες του υδροξυ-βενζοϊκού οξέος) και ο συνδυασμός αυτών. Τα συντηρητικά αυτά χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως, είναι σταθερά, δρουν σε μεγάλη κλίμακα pH, δεν είναι τοξικά και τέλος έχουν ευρύ αντιμικροβιακό φάσμα.

ε. Τέλος, οι διάφορες **επιφανειοδραστικές ουσίες**, που έχουν αντιμικροβιακές ιδιότητες χρησιμοποιούνται κυρίως ως συνεργιστικές ουσίες με άλλα συντηρητικά και αυξάνουν τη δραστηριότητα αυτών. Τέτοιες ουσίες είναι το Cetrimide (βρωμιούχο άλας του τεταρτοταγούς αμμωνίου), το εξαχλωροφαίνιο, η βρωμονιτρο-προπανοδιόλη κ.ά.

5.5 ΠΗΓΕΣ ΜΟΛΥΝΣΗΣ

Για τον όσο το δυνατό μεγαλύτερο περιορισμό της επιμόλυνσης του προϊόντος από εξωτερικούς παράγοντες και παράγοντες ή συνθήκες παρασκευής του προϊόντος πρέπει να γνωρίζουμε:

1. Το νερό ως πρώτη ύλη να είναι αποιονισμένο και απαλλαγμένο μικροοργανισμών.
2. Τα βασικά συστατικά του καλλυντικού προϊόντος π.χ. λιπαρές ύλες, γαλακτωματοποιητές, να είναι καθαρά και να έχουν υποστεί την επεξεργασία του εξευγενισμού.
3. Ο εξοπλισμός και τα υλικά του εργαστηρίου παραγωγής καθώς και οι χώροι να είναι απαλλαγμένα από την παρουσία εστιών μόλυνσης.
4. Η κατάλληλη συσκευασία αλλά και ο ίδιος ο χρήστης του καλλυντικού μπορεί να αποτελέσει πηγή μόλυνσης από λανθασμένους χειρισμούς κατά τη χρήση του προϊόντος.

5.6 ΑΝΙΧΝΕΥΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΩΝ

Τα κύρια συντηρητικά που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά προϊόντα είναι ο μεθυλικός εστέρας του πάρα-υδροξυβενζοϊκού οξέος και ο προπυλικός εστέρας (parabens).

Ένα γενικό αντιδραστήριο που ανιχνεύει και άλλες ενώσεις (π.χ. σαλικυλικό οξύ) είναι το αντιδραστήριο Millon, με το οποίο εμφανίζεται ροδερυθρό χρώμα.

Τα παραπάνω συντηρητικά μπορούν να ανιχνευτούν με το αντιδραστήριο Degines:

α) διάλυμα 5 gr HgO σε 20 mL H₂SO₄ και 100 ml H₂O και

β) πρόσφατο διάλυμα NaNO₂ 2%.

Παρουσία των εστέρων το διάλυμα χρωματίζεται ερυθροιώδες. Ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται χρωματογραφικά εφαρμόζοντας διάφορες τεχνικές μεθόδους.

ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ

1. Τα συντηρητικά εμποδίζουν ή καταστρέφουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που μπορεί να προκαλέσουν αλλοίωση του προϊόντος, η οποία γίνεται φανερή με τη μεταβολή της σύστασης, του pH, του ιξώδους, του χρώματος κ.λ.π
2. Στις αλλοιώσεις συμβάλλουν και οι τρεις κατηγορίες των μικροοργανισμών, δηλαδή οι μούχλες, οι ζυμομύκητες και τα βακτήρια.
3. Ένα ιδανικό συντηρητικό πρέπει να είναι μη τοξικό, σταθερό, ευδιάλυτο, οικονομικό, δραστικό και συμβατό με τα υπόλοιπα συστατικά του προϊόντος.
4. Τα σπουδαιότερα συντηρητικά που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι εστέρες του βενζοϊκού οξέος, π.χ. Methylparaben, Propylparaben, ή συνδυασμοί αυτών.
5. Το νερό, οι πρώτες ύλες, ο χώρος παραγωγής, ο εξοπλισμός και η συσκευασία συχνά είναι παράγοντες υπεύθυνοι για την μόλυνση των καλλυντικών προϊόντων.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές (Σ) και ποιες είναι λανθασμένες (Λ);
- α. Τα συντηρητικά είναι ουσίες που καταστρέφουν ή εμποδίζουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών στα καλλυντικά προϊόντα.
 - β. Τα συντηρητικά είναι ίδιες ουσίες με τα αντισηπτικά.
 - γ. Τα συντηρητικά είναι ίδιες ουσίες με τα βακτηριοκτόνα μέσα.

2. Να συμπληρώσετε τις παρακάτω προτάσεις:

- α. Από τους ευρωτομύκητες, αυτοί που ανευρίσκονται κυρίως στα καλλυντικά προϊόντα είναι τα _____, οι _____ και τα _____.
- β. Η αναπαραγωγή των ευρωτομυκήτων γίνεται με _____ ή _____.
- γ. Τα πενικίλλια δρουν σε _____ περιβάλλον.
- δ. Οι ασπέργιλλοι προκαλούν στον άνθρωπο _____.

3. Να αντιστοιχίσετε την πρώτη στήλη με τη δεύτερη (μικροοργανισμοί που ανευρίσκονται στα καλλυντικά και ιδανικές συνθήκες ανάπτυξής τους).

Μικροοργανισμοί

Ιδανικές συνθήκες ανάπτυξής τους

- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1. Ευρωτομύκητες ή μούχλες | α. $\theta = 37^\circ \text{C}$ και $\text{pH} = 7,2 - 7,6$ |
| 2. Ζυμομύκητες ή ζύμες | β. $\theta =$ περιβάλλοντος $\text{pH} = 2 - 5,5$ |
| 3. Βακτήρια ή μικρόβια ή σχιζομύκητες | γ. $\theta = 22^\circ - 25^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 4 - 4,5$ ίσως έως 2,2 |

4. Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές (Σ) και ποιες είναι λάθος (Λ);
- α. Τα συντηρητικά διαλύονται και δρουν περισσότερο στην υδατική φάση, γιατί σ' αυτή αναπτύσσονται μικρόβια.
 - β. Όσο μικραίνει το pH τόσο μικραίνει και η δραστηριότητα του συντηρητικού.
 - γ. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες αυξάνουν τη δραστηριότητα των συντηρητικών.
 - δ. Οι μη διαλυτές ενώσεις αυξάνουν τη δραστηριότητα των συντηρητικών.

5. Αναφέρατε τα σπουδαιότερα μέλη των κατηγοριών των συντηρητικών μέσων.

6. Τι γνωρίζετε για το είδος των μικροβίων E. coli;
7. Πώς αποδίδεται συνήθως η αλλοίωση ενός καλλυντικού προϊόντος;
8. Ποιους όρους πρέπει να πληρεί ένα καλό συντηρητικό για τη χρησιμοποίησή του στα καλλυντικά προϊόντα;
9. Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές μόλυνσης των καλλυντικών προϊόντων;