

UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNO-HUMANISTYCZNY
im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu
Wydział Inżynierii Chemicznej i Towaroznawstwa

mgr inż. Ilona Podkowa-Zawadzka
Nr albumu - 225

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Kształtowanie jakości
bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny*

**Praca doktorska wykonana w Katedrze Chemii Przemysłowej
pod kierunkiem dr hab. inż. Tomasza Wasilewskiego, prof. UTH**

Radom 2021

Składam serdeczne podziękowania:
Panu dr hab. inż. Tomaszowi Wasilewskiemu, prof. UTH
za zaangażowanie i zainspirowanie do zgłębiania
zagadnień naukowych, wyrozumiałość oraz wszechstronną
pomoc udzieloną w trakcie realizacji niniejszej pracy,
Pani dr hab. inż. Małgorzacie Ziębie, prof. UTH
za życzliwość, cenne wskazówki i poświęcony czas,
Mojej Rodzinie, w szczególności Mężowi,
za wielką cierpliwość, wsparcie i wiarę we mnie.

Mojemu Synowi, który rósł razem z tą pracą

Spis treści

<i>Streszczenie</i>	9
<i>Wykaz używanych skrótów</i>	15
<i>Wstęp</i>	16
I CZĘŚĆ LITERATUROWA	20
1. CHARAKTERYSTYKA, PODZIAŁ I KRYTERIA OCENY JAKOŚCI KOSMETYKÓW PRZEZNACZONYCH DO HIGIENY	20
1.1. <i>Podstawy prawne</i>	21
1.2. <i>Formy wodne</i>	24
1.3. <i>Formy bezwodne</i>	34
1.4. <i>Wybrane wyróżniki jakości kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała</i>	42
2. NOWE STRATEGIE W KSZTAŁTOWANIU JAKOŚCI KOSMETYKÓW PRZEZNACZONYCH DO HIGIENY	46
2.1. <i>Jakość produktów kosmetycznych a zrównoważony rozwój</i>	47
2.2. <i>Nowe technologie kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała w aspekcie bezpieczeństwa stosowania</i>	66
II CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	87
3. CEL I ZAKRES PRACY	87
3.1. <i>Teza i hipotezy pracy</i>	88
3.2. <i>Schemat programu badań</i>	89
4. MATERIAŁ DOŚWIADCZALNY	90
4.1. <i>Charakterystyka wykorzystywanych surowców</i>	90
4.2. <i>Prototypy kosmetyków w postaci proszku i tabletki opracowane na potrzeby realizacji pracy</i>	98
5. METODYKI BADAWCZE	106
5.1. <i>Wyróżniki jakości kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie proszku</i>	106
5.1.1. <i>Roztworzalność proszków w wodzie</i>	106
5.1.2. <i>Właściwości pianotwórcze</i>	106
5.1.3. <i>Ocena kolorymetryczna</i>	107
5.1.4. <i>Badanie zmywalności makijażu</i>	109
5.1.5. <i>Zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych</i>	110
5.1.6. <i>Ocena stopnia wysuszenia skóry po procesie mycia</i>	110
5.1.7. <i>Ocena tewametryczna</i>	111
5.1.9. <i>Analiza tekstury</i>	112
5.2. <i>Konsumencka ocena atrakcyjności sensorycznej</i>	113

5.3. <i>Analiza statystyczna</i>	117
III WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA	118
6. ANALIZA JAKOŚCIOWA BEZWODNYCH KOSMETYKÓW PRZEZNACZONYCH DO HIGIENY CIAŁA Z RÓŻNYMI KOMPOZYCJAMI ANIONOWYCH SURFAKTANTÓW NA BAZIE AMINOKWASÓW	118
6.1. <i>Właściwości preparatów związane z funkcjonalnością</i>	122
6.2. <i>Właściwości preparatów związane z bezpieczeństwem</i>	130
6.3. <i>Konsumencka ocena atrakcyjności sensorycznej</i>	133
7. ANALIZA JAKOŚCIOWA KOSMETYKÓW PRZEZNACZONYCH DO HIGIENY CIAŁA Z RÓŻNYMI KOMPOZYCJAMI POLIMERÓW POCHODZENIA NATURALNEGO NA BAZIE POLISACHARYDÓW	135
7.1. <i>Właściwości preparatów związane z funkcjonalnością</i>	138
7.2. <i>Właściwości preparatów związane z bezpieczeństwem</i>	147
7.3. <i>Konsumencka ocena atrakcyjności sensorycznej</i>	150
8. ANALIZA JAKOŚCIOWA BEZWODNYCH KOSMETYKÓW PRZEZNACZONYCH DO HIGIENY CIAŁA Z RÓŻNYMI KOMPOZYCJAMI SUROWCÓW HYDROFILOWYCH I HYDROFOBOWYCH	152
8.1. <i>Właściwości preparatów związane z funkcjonalnością</i>	155
8.2. <i>Właściwości preparatów związane z bezpieczeństwem</i>	163
8.3. <i>Konsumencka ocena atrakcyjności sensorycznej</i>	165
9. PODSUMOWANIE, DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI	168
Bibliografia	175
Spis tabel	201
Spis rysunków	202

Streszczenie

Praca stanowi studium towaroznawczych aspektów związanych z projektowaniem, wytwarzaniem i oceną jakości bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała. Szczególną uwagę zwrócono na właściwości związane z funkcjonalnością oraz z bezpieczeństwem stosowania wytworzonych na podstawie oryginalnych receptur prototypów produktów. Istotną część opracowania stanowią badania literaturowe, gdzie przedstawiono ogólną charakterystykę kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała, z zachowaniem informacji dotyczących składu, form oraz kryteriów oceny jakości. Osobny rozdział poświęcono na zagadnienia związane z nowymi strategiami w kształtowaniu jakości zgodnie z koncepcją zrównoważonego rozwoju. Zaprezentowano również nowe technologie w produkcji kosmetyków przeznaczonych do mycia ciała dotyczące poprawy bezpieczeństwa w kontekście oddziaływania na skórę.

Postawiono tezę badawczą, że istnieje możliwość wytworzenia nowoczesnych bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała charakteryzujących się wysokim bezpieczeństwem stosowania bez znaczącego zmniejszenia ich użyteczności. Na potrzeby realizacji pracy, przedstawiono trzy hipotezy badawcze w których zaproponowano rozwiązania recepturowe, które mogą wpływać na poprawę bezpieczeństwa, bez znaczącego wpływu na właściwości funkcjonalne. Pierwsza z nich zakładała, że zastosowanie anionowych surfaktantów na bazie aminokwasów jako podstawowych związków myjących w bezwodnych kosmetykach przeznaczonych do higieny ciała może pozwolić na uzyskanie bezpiecznych produktów o odpowiednich właściwościach użytkowych. W drugiej hipotezie założono, że zastosowanie hydrofilowych polimerów pochodzenia naturalnego jako substancji wypełniających w bezwodnych kosmetykach przeznaczonych do higieny ciała może przyczynić się do otrzymania bezpiecznych produktów przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniego poziomu użyteczności. Z kolei w trzeciej hipotezie przyjęto, że istnieje możliwość wytworzenia bezpiecznych kosmetyków

przeznaczonych do higieny ciała z udziałem substancji hydrofobowych, bez negatywnego wpływu na ich właściwości użytkowe. W celu weryfikacji hipotez, zaplanowano i zrealizowano program badań empirycznych. Obejmował on opracowanie, wykonanie i szczegółowe badania serii modelowych preparatów o ściśle złożonym składzie. Zaproponowano nowoczesne rozwiązania związane z opracowaniem, wykazaniem zasadności w doborze składu i technologii na drodze badań towaroznawczych. W oparciu o rezultaty badań określono wpływ składu produktu oraz formy (tabletki, proszek) na poszczególne cechy związane z bezpieczeństwem i funkcjonalnością.

Potwierdzono, że związki myjące z grupy surfaktantów aminokwasowych zastosowane jako główne związki myjące i pianotwórcze w bezwodnych kosmetykach przeznaczonych do higieny nieznacznie wpływają na uszkodzenie funkcji barierowych skóry. Badane preparaty w niewielkim stopniu zwiększają przezskórną utratę wody oraz wywołują nieznaczne wysuszenie skóry, przy czym w miarę wzrostu stężenia metylokokoilotaurynianu sodu odnotowywano coraz to mniejsze wartości tych parametrów. Na podstawie wyników badań użytkowych tj. roztwarzalność w wodzie stwierdzono, że miarę wzrostu zawartości metylokokoilotaurynianu sodu preparaty zarówno w formie proszku jak i tabletki roztwarzały się szybciej. Z kolei najkorzystniejszymi zdolnościami usuwania makijażu, emulgowania zabrudzeń tłuszczowych ze skóry oraz właściwościami pianotwórczymi charakteryzowały się preparaty z największym udziałem lauroilosarkozynianu sodu. Również w miarę wzrostu zawartości lauroilosarkozynianu sodu zaobserwowano wzrost twardości tabletek.

Przeprowadzone badania właściwości użytkowych wykazały, że rodzaj polimeru pełniącego funkcję wypełniacza w bezwodnych kosmetykach do mycia ciała w istotny sposób wpływa na jakość produktu. Potwierdzono, że włączenie polimeru skutkuje poprawą bezpieczeństwa produktu w kontekście oddziaływania na skórę. Na podstawie badań roztwarzalności w wodzie, stwierdzono, że preparaty

zawierające różne rodzaje skrobi jako substancje wypełniające roztwarzają się wolniej niż preparaty z mikrokrystaliczną celulozą. Najwyższe zdolności pianotwórcze odnotowano dla preparatu z mikrokrystaliczną celulozą, natomiast najniższe dla preparatu ze skrobią z manioku. Wszystkie badane preparaty zawierające w swoim składzie polimery na bazie polisacharydów wykazywały wysoką skuteczność zmywania makijażu oraz emulgowania zabrudzeń tłuszczowych, przy czym najkorzystniejszymi zdolnościami usuwania makijażu ze skóry charakteryzowały się preparaty, w których jako substancje wypełniające zastosowano skrobię z manioku oraz ryżową. Tabletki ze skrobią wykazywały zdecydowanie większą kruchość, łatwiej ulegały rozpadowi, natomiast w próbce z mikrokrystaliczną celulozą odnotowano najwyższy wynik.

Z badań przeprowadzonych w ramach pracy wynika, że dodatek substancji hydrofobowych wpływa w niewielkim stopniu na wyznaczone w badaniach wartości odnoszące się do działania detergencyjnego oraz właściwości pianotwórczych produktu. Stwierdzono jednak, że wzrost stężenia talku prowadzi do zmniejszenia zdolności do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych a co za tym idzie, wpływa na ograniczenie wysuszenia skóry po procesie mycia. Wysoka zawartość talku nie wpływa w sposób znaczący na zmniejszenie zdolności do tworzenia piany, a nawet obecność talku powoduje poprawę stabilności wygenerowanej piany. Warto zaznaczyć, że dodatek hydrofobowego talku ma również nieznaczący wpływ na pozostałe określone w pracy parametry związane z funkcjonalnością, to jest roztwarzalność w wodzie. Wyniki badań potwierdziły słuszność postawionych hipotez.

Summary

The thesis is a commodity science-oriented study of aspects involved in the formulation, production, and quality evaluation of anhydrous cosmetics designed for personal hygiene. A special emphasis has been placed on the properties related to the functionality and safety of use of prototypical products developed on the basis of original formulations. An important part of the study is a literature review presenting general characteristics of cosmetics designed for personal hygiene purposes, including information on their composition, product forms, and quality assessment criteria. A separate chapter addresses problems related to new strategies in quality design ensuring conformity with the concept of sustainable development. In addition, the study contains an overview of new technologies in the production of body wash cosmetics, oriented towards safety improvement in the context of skin impact.

A research thesis was put forward that it would be feasible to formulate modern anhydrous cosmetics for personal hygiene characterised by a high level of use safety without a significant impairment to their functionality. For the purpose of the study, three research hypotheses were put forth, involving proposed formulations that might contribute to an improvement in safety without a significant impairment to functional properties. According to one hypothesis, the application of amino acid-based anionic surfactants as the main washing compounds in anhydrous cosmetics for personal hygiene might be a way to obtain safe products with desirable functional characteristics. Under the second hypothesis, it was anticipated that using hydrophilic polymers of natural origin as fillers in anhydrous personal hygiene cosmetics might contribute to the formulation of safe products while maintaining an appropriate level of functionality. In the third hypothesis, it was assumed that it might be possible to produce safe cosmetics for personal hygiene based on hydrophobic substances, without any adverse effect on their functional properties. In order to verify the hypotheses, an empirical study programme was elaborated and carried out. The

programme consisted of the development, production, and comprehensive testing of a series of model formulations with strictly defined compositions. Modern solutions were proposed for developing the formulations and demonstrating the suitability of selected compositions and technologies from the perspective of commodity science. Based on the study results, the effect of product composition and form (tablet, powder) on different safety-related and functional characteristics was evaluated.

It was shown that washing compounds selected from the group of amino acid surfactants, used as the main washing and foaming agents in anhydrous personal hygiene cosmetics, had a minor contributory effect on damage to the skin's barrier functions. The formulations under study were shown to cause a mild increase in transepidermal water loss and produce a minor skin-drying effect. Of note, the values of these parameters were found to decrease along with increasing concentrations of sodium methyl cocoyl taurate. Based on the results of functional tests (i.e. assessment of water solubility), it was determined that an increase in the content of sodium methyl cocoyl taurate was linked to an improvement in solubility both for powder and tablet formulations. On the other hand, the best performance in terms of make-up removal, emulsification of fatty soiling from the skin and foaming ability was noted for the formulations with the highest proportion of sodium lauroyl sarcosinate. Also, a rise in the content of sodium lauroyl sarcosinate was associated with an increase in tablet hardness.

Tests performed to evaluate functional properties demonstrated that the type of polymer used as a filler in anhydrous body wash cosmetics had a significant impact on the quality of the product. The addition of a polymer was shown to improve the safety of the product in terms of skin effects. Based on water solubility tests, it was found that formulations containing different types of starch as fillers dissolved more slowly than those formulated with microcrystalline cellulose. The highest foaming ability was noted for the formulation with microcrystalline cellulose, and the

lowest for the formulation containing cassava starch. All the test formulations with polysaccharide-based polymers were highly effective in removing make-up and emulsifying fatty impurities, however the most suitable properties in terms of make-up removal were shown for the formulations in which cassava and rice starch were used as fillers. The starch-containing tablets were characterised by far greater friability, and tended to disintegrate more readily, while the highest result was recorded in the sample formulated with microcrystalline cellulose.

The tests conducted for the purpose of the study showed that the addition of hydrophobic substances had only a minor effect on the detergent properties and foaming ability of the product. An increase in the concentration of talc was found to reduce the ability of the formulations to emulsify fatty soils and, as a result, contribute to decreasing the skin-drying effect after the process of washing. Another finding is that a high content of talc does not significantly reduce the foaming ability, and the presence of talc in fact improves the stability of generated foam. It is worth noting that the addition of hydrophobic talc also has a slight effect on other functionality-related parameters determined in the study, namely water solubility. The test results corroborated the validity of the initial hypotheses.

Wykaz używanych skrótów

GMP (*ang. Good Manufacturing Practice*) – dobra praktyka produkcyjna

CPNP (*ang. Cosmetic Products Notification Portal*) – portal zgłaszania produktów kosmetycznych

SCCS (*ang. Scientific Committee on Consumer Safety*) – Komitet Naukowy ds. Bezpieczeństwa Konsumentów

INCI (*ang. International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*) – międzynarodowe nazewnictwo składników kosmetyków

ZPC – związki powierzchniowo czynne

SLS – laurylosiarczan sodu

SLES – oksyetylenowany laurylosiarczan sodu

APG – alkilopoliglukozydy

NMF (*ang. Natural Moisturizing Factor*) – naturalny czynnik nawilżający

TEWL (*ang. Transepidermal Water Loss*) – transepidermalna utrata wody

CMC (*ang. Critical Micelle Concentration*) – krytyczne stężenie micelizacji

SC (*ang. stratum corneum*) – warstwa rogową naskórka

PCA – kwas piroglutaminowy

SMCT – metylokokoilotaurynian sodu

SLSar – lauroilosarkozynian sodu

MCC – mikrokrystaliczna celuloza

Wstęp

Obecne trendy w zakresie kosmetyków do higieny, których siłą napędową są wciąż zmieniające się oczekiwania konsumentów, w coraz większym stopniu dotyczą produktów opartych na: surowcach pochodzenia naturalnego, na składnikach wykazujących wyższe bezpieczeństwo stosowania oraz na stosowaniu form produktów i opakowań redukujących negatywne oddziaływanie na środowisko naturalne [Bom i współ., 2019, 270; Amberg i Fogarassy, 2019, 137; Ananthapadmanabhan i współ., 2019, 80]. Jednym z podstawowych wyróżników jakości produktów myjących staje się w szczególności brak niekorzystnego oddziaływania z mytą i oczyszczaną skórą [Draelos, 2014, 809]. Wynika to głównie z coraz większej świadomości konsumentów związanej z bezpieczeństwem produktów w stosunku do użytkownika [Philippe i współ., 2012, 952; Klaschka, 2017, 31; Hauthal, 2014, 1; Wang, 2015, 503].

Niezwykle istotnym przy opracowaniu receptur kosmetyków przeznaczonych do higieny jest wybór delikatnych i bezpiecznych surowców. Niewłaściwy dobór jakościowy i ilościowy składników kosmetyków myjących może w trakcie procesu mycia powodować denaturację białek oraz uszkodzenie cementu międzykomórkowego w warstwie rogowej naskórka. W konsekwencji może to prowadzić między innymi do obniżenia funkcji barierowej skóry oraz nadmiernego jej wysuszenia i podrażnienia. Skóra, w której nastąpiło uszkodzenie naturalnej bariery ochronnej jest w mniejszym stopniu odporna na działanie czynników zewnętrznych takich jak na przykład promieniowanie słoneczne lub patogeny [Morris i współ., 2019, 55; Seweryn, 2018, 242; Ananthapadmanabhan i współ., 2004, 16; Ananthapadmanabhan i współ., 2013, 337; Walters i współ., 2012, 1]. Za podrażnienia skóry odpowiedzialne są w głównej mierze anionowe związki powierzchniowo czynne, natomiast do najczęściej występujących w tego typu produktach alergenów należą: metale, substancje zapachowe, konserwanty oraz barwniki. W literaturze przedmiotu zwraca się szczególną uwagę na określenie

negatywnego oddziaływania na skórę niektórych anionowych surfaktantów np. SLS. Potencjał drażniący kosmetyków do kąpieli jest ściśle związany z tworzeniem w fazie objętościowej wolnych monomerów surfaktantów. Pojedyncze cząsteczki surfaktantów mogą oddziaływać ze strukturami białkowymi skóry człowieka, prowadząc do niekorzystnych zmian [Imokawa i współ., 1975, 484; Effendy i Maibach, 1996, 15; Okasaka i współ., 2018, 99; Lemery i współ., 2015, 424; Purohit i współ., 2014, 379].

Zwiększanie bezpieczeństwa stosowania kosmetyków do higieny ciała jest realizowane poprzez: stosowanie surowców pochodzenia naturalnego [Nizioł-Łukaszewska i współ., 2018, 767; Klimaszewska i współ., 2019, 180; Tran i współ., 2020, 2495], eliminowanie niebezpiecznych składników typu konserwanty [Halla i współ., 2018, 1571; Biebl i Warsaw, 2006, 215; Kohl i współ., 2002, 334; Ortiz i Yiannias, 2004, 264, Nowak i współ., 2020; Groot, 1987, 26; Zaragoza-Ninet i współ., 2016, 329], wytwarzanie kosmetyków w nowoczesnych formach (tabletki, pasty, proszki itp.) [Nanbu, 2009; Shubhangini, 2015; Calduk, 2006; Bergquist, 2004; Petritsch, 1998; Zięba, 2017, 169; Zięba i współ., 2019, 125]. Bezpieczeństwo kosmetyków do kąpieli poprawiane jest również poprzez stosowanie różnego rodzaju dodatków takich jak: hydrolizaty protein [Teglia i współ., 1994, 235; Secchi, 2008, 321; Klimaszewska i współ., 2017, 146], wyciągi i ekstrakty roślinne, surowce hydrofobowe [Nizioł-Łukaszewska i współ., 2017, 320].

Przy opracowywaniu bezpiecznych kosmetyków szczególną uwagę zwraca się zwłaszcza na dobór surfaktantów charakteryzujących się niskim potencjałem drażniącym. Stosowane są głównie anionowe surfaktanty z grupy glutaminianów, sulfobursztynianów, sarkozynianów, taurynianów [Ananthapadmanabhan i współ., 2019, 396; Bordes i współ., 2015, 79; Tripathy i współ., 2018; Lukic i współ., 2016, 7] lub niejonowe surfaktanty z grupy alkilopoliglukozydów i ich pochodnych [Seweryn i Bujak, 2018, 17294]. Ze względu na niską toksyczność, biodegradowalność oraz biokompatybilność ciekawą alternatywą w stosunku

do syntetycznych surfaktantów wydają się być biosurfaktanty, otrzymywane w procesach syntezy mikrobiologicznej np. surfaktyna [Lee i współ., 2017; Lukic i współ., 2016,7; Bockmuhl i współ., 2012, 196; Varvaressou i współ., 2015, 212; Santos i współ., 2016, 401].

Kolejną metodą stosowaną w praktyce przemysłowej w celu zmniejszenia potencjału drażniącego surfaktantów jest wprowadzeniu do formulacji kosmetyków polimerów. Dodatek makrocząsteczek wpływa na zwiększenie rozmiaru miceli, jej stabilizację oraz zmniejszenie liczby wolnych monomerów surfaktanów [Bujak i współ., 2015, 497; Bujak i współ., 2018, 96; Draelos i współ., 2013, 314; Fevola i współ., 2010, 220, Walters i współ., 2012; 1]. W wyniku interakcji związków powierzchniowo czynnych z makrocząsteczkami, tworzące się kompleksy polimer-surfaktant są zbyt duże, a przez to mniej zdolne do penetracji warstwy rogowej naskórka [Holmberg i współ. 2002, Moore i współ. 29,2003; Fowler i współ. 2013, 25].

Szczególną rolę przypisuje się również dodatkom hydrofobowym, z racji ich pozytywnego wpływu na redukcję potencjału drażniącego oraz ograniczenie wysuszania skóry [Wasilewski i współ., 2018, 419; Wasilewski i współ., 2016, 113; Wasilewski i współ., 2016, 1316; Seweryn 2019,1; Ananthapadmanabhan i współ., 2009, 307]. Preparaty do utrzymywania higieny (np. produkty do kąpieli) zawierające dodatki hydrofobowe po wprowadzeniu do wody tworzą układ zdyspergowany. Najczęściej jest to emulsja. W przypadku hydrofobowych minerałów lub substancji których temperatura krzepnięcia jest zdecydowanie wyższa od temperatury kąpieli (np. woski), kąpiel stanowi dyspersję ciała stałego w cieczy. Wytworzona w fazie objętościowej kąpieli granica faz substancja hydrofobowa/woda jest miejscem, gdzie monomery surfaktantów mogą ulegać adsorpcji, przez co znacząco zmniejsza się ich oddziaływanie na skórę. Dodatkowo, hydrofobowe substancje obniżają działanie detergencyjne preparatu, co także wpływa na redukcję ich zdolności do wmywania

lipidów ze skóry [Ananthapadmanabhan i współ., 2005, 405; Ananthapadmanabhan i współ., 2009, 307; Förster i współ., 2000, 345].

W procesie kształtowania jakości kosmetyków przeznaczonych do mycia i higieny ciała, na etapie projektowania składu produktu, należy uwzględnić zmieniające się oczekiwania konsumentów. Obecnie, coraz częściej zwraca się uwagę na ograniczenie negatywnego wpływu preparatu na skórę, przy jednoczesnym optymalnym działaniu detergencyjnym. Osiągnięcie dobrze wyważonego produktu jest możliwe poprzez odpowiedni dobór składu, co w konsekwencji powinno przyczynić się do poprawy bezpieczeństwa użytkowania, pod względem wpływu produktu na konsumenta, bez znaczącego pogorszenia właściwości funkcjonalnych, które są jednakowe ważne dla użytkowników.

I CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. CHARAKTERYSTYKA, PODZIAŁ I KRYTERIA OCENY JAKOŚCI KOSMETYKÓW PRZEZNACZONYCH DO HIGIENY

Prawidłowa pielęgnacja skóry opiera się na schemacie oczyszczania, nawilżania i ochrony bariery skórnej. Produkty do pielęgnacji skóry składają się ze składników, które są niezbędne do sformułowania produktu, zapewnienia skuteczności oraz bezpieczeństwa (np. woda, oleje, związki powierzchniowo czynne), a także składniki poprawiające właściwości sensoryczne kosmetyków (np. kompozycje zapachowe). Składniki są wymienione na produkcie lub opakowaniu w kolejności malejącej koncentracji [Benson i współ., 2019].

Od wieków kąpiel wykonywana była nie tylko w celu oczyszczenia skóry, ale również ze względu na terapeutyczne właściwości gorącej wody i pary, szczególnie jeśli woda ta zawierała rozpuszczone minerały. Pierwszym używanym detergentem było mydło, jednakże wynalezienie nowoczesnych związków powierzchniowo czynnych wpłynęło na bardzo znaczący rozwój produktów przeznaczonych do higieny [Benson i współ., 2019; Wolf i współ., 2001; Willcox, 2000].

Kosmetyki do mycia i higieny ciała należą do najpopularniejszych i najliczniejszych grup produktów kosmetycznych. Na rynku produkty te można spotkać w postaci bezwodnej (kostka, proszek, tabletki) oraz wodnej (roztwory, emulsje) [Benson i współ. 2019; Bulter 2000, Hauthal, 2014, 1; Sakamoto, 2017].

Wymagania stawiane tej grupie produktów to przede wszystkim dobre właściwości pianotwórcze oraz odporność na twardą wodę. Ponadto powinny dobrze zwilżać cząstki zanieczyszczeń znajdujące się na skórze oraz posiadać zdolności dyspergowania w kąpieli myjącej zemulgowanych cząstek zanieczyszczeń. Nie powinny natomiast nadmiernie wysuszać skóry oraz nie powodować podrażnień

oczu i błon śluzowych. W składzie tego typu produktów powinny się znaleźć substancje kondycjonujące skórę po kąpieli oraz kompozycje nadające przyjemny i świeży zapach [Benson i współ.,2019; Bulter, 2000; Hauthal 2014; Syed Abbas, 2004].

W rozdziale pierwszym zostały zaprezentowane obecnie obowiązujące przepisy dotyczące produktów kosmetycznych. Następnie omówiono i scharakteryzowano kosmetyki przeznaczone do kąpieli w formie wodnej: szampony, płyny do kąpieli, mydła w płynie, żele pod prysznic, olejki myjące oraz w formie bezwodnej: mydła w kostce, sole do kąpieli, proszki, piaski do kąpieli, pastylki, szampony suche. Zaprezentowano także wybrane kryteria oceny jakości wymienionych form produktów.

1.1. Podstawy prawne

Kosmetyki w Unii Europejskiej reguluje **Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 dotyczące produktów kosmetycznych**. Drugim aktem prawnym obowiązującym w Polsce jest **Ustawa o produktach kosmetycznych z 4 października 2018 r.** (Dz.U. 2018 poz. 2227), która z dniem 1 stycznia 2019 r. zastąpiła obowiązującą dotąd Ustawę z 30 marca 2001 r. o kosmetykach. Ustawa ta dostosowuje przepisy do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczącego produktów kosmetycznych. Znacząca część nowej ustawy odnosi się bezpośrednio do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z 30 listopada 2009 roku dotyczącego produktów kosmetycznych, które jest bezpośrednio stosowanym prawem w porządku krajowym w zakresie obrotu produktami kosmetycznymi. Celem Rozporządzenia jest zapewnienie wysokiego stopnia bezpieczeństwa kosmetyków wprowadzanych do obrotu na terenie Unii Europejskiej, jak również sprawne funkcjonowanie rynku

wewnętrznego oraz stworzenie warunków do rozwoju konkurencyjności i innowacyjności w branży kosmetycznej. Rozporządzenie WE 1223/2009 w art. 2 pkt 1 definiuje: *„produkt kosmetyczny” jako każdą substancję lub mieszaninę przeznaczoną do kontaktu z zewnętrznymi częściami ciała ludzkiego (naskórkiem, 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* [Art. 2 Rozporządzenia nr 1223/2009]. Kosmetyk wprowadzony do obrotu nie może zagrażać zdrowiu ludzi. Zgodnie z ustawą nie może zawierać tkanek oraz innych substancji lub ich ekstraktów pochodzących z ciała ludzkiego, środków kancerogennych i mutagennych. Zakazane jest wprowadzenie do obrotu kosmetyków testowanych na zwierzętach, zawierających składniki lub ich kombinacje testowane na zwierzętach [Art. 18 pkt 1 Rozporządzenia nr 1223/2009]. Określony jest skład chemiczny substancji, barwników, konserwantów i substancji promieniochronnych, a także ocena ich zagrożenia dla bezpieczeństwa zdrowia ludzi. Zdefiniowana jest również lista substancji dozwolonych do stosowania w kosmetykach oraz lista substancji dozwolonych do stosowania wyłącznie w ograniczonych ilościach [Art. 14 Rozporządzenia nr 1223/2009]. Produkt kosmetyczny przede wszystkim nie może szkodzić, a bezpieczeństwo jego stosowania stawiane jest ponad jego skuteczność. Regulacje zawarte w Rozporządzeniu były stosowane przez przedsiębiorców już od dłuższego czasu, jednakże Ustawa z dnia 4 października 2018 r. o produktach kosmetycznych dostosowuje do niego system nadzoru monitorowania odnośnie przestrzegania zasad dobrej praktyki produkcji. Są to zatem takie obszary jak: prawidłowość składu, oznakowanie i dokumentacja, która potwierdza bezpieczeństwo samego produktu. Ponadto nowa ustawa, doprecyzowuje obowiązki podmiotów oraz właściwości organów w zakresie wykonywania Rozporządzenia. Ustawa reguluje przede wszystkim kwestię odpowiedzialności producentów i dystrybutorów

produktów kosmetycznych. Pojawia się w niej także zdefiniowane w Rozporządzeniu pojęcie osoby odpowiedzialnej [Art. 4 Rozporządzenia nr 1223/2009]. Osoba odpowiedzialna przed wprowadzeniem kosmetyku do obrotu zapewnia, że:

- produkt został wytworzony zgodnie z zasadami Dobrej Praktyki Produkcyjnej (GMP),
- deklarowane właściwości produktu są prawdziwe,
- przeprowadzono ocenę bezpieczeństwa i produkt jest bezpieczny,
- skompletowano dokumentację produktu, w tym sporządzono raport bezpieczeństwa produktu kosmetycznego,
- zgłoszono kosmetyk do europejskiej bazy internetowej – Cosmetics Products Notification Portal (CPNP),
- prawidłowo oznakowano produkt kosmetyczny, w tym również w języku obowiązującym w danym kraju,
- przestrzegano zakazu testowania produktu gotowego i składników na zwierzętach,
- istnieje publiczny dostęp do informacji o składzie produktu i przypadkach niepożądanych,
- zgłoszono odpowiednim organom informacji o ciężkich działaniach niepożądanych wywołanych użyciem produktów kosmetycznych,
- jest dostęp organów kontroli do odpowiednich informacji i dokumentów.

Ważny dokument stanowi również „Wytyczne dotyczące testowania składników kosmetyków i ich bezpieczeństwa (ang. „*Notes of Guidance for the Testing of Cosmetic Ingredients*”) opracowany przez członków Naukowego Komitetu ds. Konsumentów (SCCS)¹. Dokument zawiera istotne informacje na temat różnych aspektów testowania i oceny bezpieczeństwa substancji kosmetycznych w Europie, co do których istnieją pewne obawy dla zdrowia ludzkiego (konserwanty, filtry UV,

¹ *SCCS Notes of Guidance for the Testing of Cosmetic Ingredients and their Safety Evaluation, 9th revision, SCCS/1564/15, revision of 25 April 2016*

barwniki, farby do włosów). Dotyczą głównie składników kosmetycznych, jak również podano wskazówki dotyczące bezpieczeństwa i oceny gotowych produktów. Dokument ma na celu dostarczenie wskazówek władzom publicznym oraz dla przemysłu kosmetycznego w celu poprawy zharmonizowanej zgodności z obecnym prawodawstwem UE dotyczącego kosmetyków. „Wytyczne” są regularnie aktualizowane w celu uwzględnienia ogólnego postępu wiedzy naukowej oraz zdobytych doświadczeń, w szczególności w dziedzinie badań i oceny bezpieczeństwa składników kosmetyków. Przy ocenie bezpieczeństwa składników kosmetycznych pod uwagę brane są wszystkie dostępne dane naukowe oraz zakazy wprowadzania do obrotu obowiązujące na mocy rozporządzenia (WE) nr 1223/2009 (substancje te są uwzględnione w załącznikach do rozporządzenia (WE) nr 1223/2009). Badane są właściwości fizyczne i chemiczne określonych surowców. Ponadto brane są pod uwagę dane kliniczne, badania epidemiologiczne, informacje pochodzące z wypadków, dane z nadzoru po wprowadzeniu do obrotu. „Wytycznych” nie należy postrzegać jako procedury nakazowej, ale raczej jako podejście, które może wymagać dostosowania w poszczególnych przypadkach przy ocenie bezpieczeństwa substancji.

1.2. Formy wodne

Charakterystyka i podział kosmetyków w formie wodnej

✚ Szampony

Szampony są obecnie podstawowym segmentem rynku kosmetyków przeznaczonych do mycia i pielęgnacji włosów. Najczęściej są to płynne roztwory związków powierzchniowo czynnych, zawierające ponadto szereg substancji wspomagających działanie myjące i pianotwórcze oraz nadające specjalne właściwości kosmetyczne typu substancje zagęszczające, środki perlutowe, konserwanty, kompozycje zapachowe [Klein, 2007; Wolf i Tüzün, 2001, 393].

Podstawowa definicja szamponu obejmuje, że są to produkty powszechnego użytku stosowane podczas zabiegu oczyszczania włosów i skóry głowy. Jednakże ze względu na obecne oczekiwania konsumentów w zakresie pielęgnacji włosów wymagania stawiane tej grupie produktów to oprócz podstawowej funkcji mycia również korzyści kosmetyczne. Włosy po umyciu powinny być błyszczące, gładkie, miękkie w dotyku, sprężyste, łatwe do rozczesania, ze zwiększoną objętością oraz nie powinny się elektryzować [Bouillon, 1996, 113; Flick, 2001; 217; Yang, 2017, 601]. Ponadto technolog podczas projektowania składu szamponu powinien wziąć pod uwagę rodzaj włosów: suche, cienkie, łamliwe, przetłuszczające się, krótkie, długie, farbowane, a także schorzenia skóry głowy (łupież, łojotok) oraz styl życia (częstotliwość mycia włosów, stosowanie odżywek, kosmetyków do stylizacji włosów) [Marsh i współ., 2017].

Surowce wchodzące w skład szamponów do włosów:

- *Główne związki powierzchniowo czynne* – najczęściej stosowane są anionowe surfaktanty charakteryzujące się wysoką zdolnością myjącą oraz dobrymi zdolnościami pianotwórczymi, odpowiednią rozpuszczalnością w wodzie, a także łatwością w zagęszczaniu wodnych roztworów np. siarczan alkoholi tłuszczowych (laurylosiarczan sodu - SLS) lub ich oksyetylenowane pochodne (oksyetylenowany laurylo siarczan sodu - SLES), sulfonowane α – olefiny, sulfobursztyniany. Istotnym wyjątkiem są szampony dla dzieci, które zwykle bazują na amfoterycznych (np. alkiloamidobetainy, sulfobetainy) bądź niejonowych związkach powierzchniowo czynnych (np. alkanoloamidy, alkilopoliglukozydy) [Bulter, 2000; Klein 2007, 277; Klimaszewska i współ. 2017, 146].
- *Pomocnicze związki powierzchniowo czynne* - stosowane w celu polepszenia właściwości myjących, zwiększenia objętości wytworzonej piany oraz jej stabilizacji. Ponadto stosowane w celu obniżenia działania drażniącego głównych

surfaktantów np. sarkozyniany, tauryniany, alkanoloamidy, betainy [Bulter, 2000; Klein 2007, 277, Zięba i współ., 2019,1, Klimaszewska i współ. 2017, 146].

- *Modyfikatory reologii* – stosowane w celu poprawy konsystencji, uzyskania produktu o lepkości odpowiedniej do wymagań technicznych i handlowych, zapewnienia trwałości produktu podczas przechowywania, utrzymania substancji stałych w fazie rozproszonej, zapobiegania koalescencji. Zwiększenie lepkości i zmianę reologii szamponu można uzyskać przez wprowadzenie elektrolitów (np. chlorek sodu) do wodnych roztworów surfaktantów [Wasilewski i Sułek, 2005, 1]. Drugim sposobem jest przez wprowadzenie związków powierzchniowo czynnych zwiększających stopień organizacji roztworu przez tworzenie dużych miceli i układów ciekłokrystalicznych np. alkanoloamidy. Kolejnym jest użycie polimerów pochodzenia naturalnego (np. guma ksantanowa) bądź syntetycznego (np. polimery akrylowe), które po wprowadzeniu do wodnego roztworu tworzą układy koloidalne [Gräbner i Hoffmann, 2017, 471; Klimaszewska i współ., 2017, 146].
- *Związki nadające perłowy odcień* – służą głównie do maskowania substancji nierozpuszczalnych, tworzących zawiesinę, lub do maskowania niewielkiego braku zdolności mieszania się związków powierzchniowo czynnych, nie są one stosowane regularnie np. distearyniany glikolu etylenowego [Benson i współ., 2019; Bulter, 2000; Klimaszewska i współ., 2017, 146].
- *Związki kondycjonujące* – stosowane w celu zwiększenia podatności włosów na rozczesywanie, nadaniu połysku, sprężystości, ułatwieniu modelowania i układania fryzury, zmniejszeniu elektryzowania się włosów, ochroną włosów przed działaniem czynników amfoterycznych. Substancje spełniające tę funkcję to zwykle lipidy, hydrolizaty protein, silikon, czwartorzędowe sole amoniowe [Klimaszewska i współ., 2017, 146].
- *Związki lecznicze* – substancje, te w zależności od przeznaczenia szamponu mają za zadanie zmniejszyć wydzielanie łoju, wykazują działanie keratolityczne

przeciwgrzybicze i przeciwbakteryjne np. ketokonazol, oktopiroks, pirytionian cynku, siarka, kwas salicylowy [Al Badi i Khan, 2014, 301; Schmidt-Rose i współ., 2011, 276].

- *Regulatory pH* – przyjmuje się, że pH szamponów powinno być zbliżone do pH skóry (pH = 5,5) [Klein, 2007; Wolf i Tüzün, 2001, 393; Bouillon, 1996, 113; Flick, 2001; 217; Yang, 2017, 601].
- *Konserwanty* - dodawane do kosmetyku specjalnie w celu zapewnienia jego stabilności mikrobiologicznej. Działanie konserwantów w kosmetyku związane jest z utrzymywaniem preparatów kosmetycznych w stanie pozbawionym zanieczyszczeń zarówno podczas ich wytwarzania i pakowania, jak również podczas całego okresu ich stosowania, co jest szczególnie istotne dla preparatów dla dzieci, mających kontakt z oczami np. kwas benzoesowy i jego sole, parabeny [Klein, 2007; Wolf i Tüzün, 2001, 393; Bouillon, 1996, 113; Flick, 2001; 217; Yang, 2017, 601].
- *Barwniki, kompozycje zapachowe* – składniki podwyższające walory estetyczne produktu, pełniące funkcję najczęściej marketingową. Kompozycje zapachowe są mieszaniną naturalnych (pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego) lub syntetycznych substancji zapachowych, stosowane również w celu niwelowania zapachu surowców [Klein, 2007; Wolf i Tüzün, 2001, 393; Bouillon, 1996, 113; Flick, 2001; 217; Yang, 2017, 601].

Tabela 1. Przykładowa receptura szamponu z kompozycją anionowych, amfoterycznych i niejonowych surfaktantów [Zięba, 2018, 1]

<i>Nazwa składnika według INCI</i>	<i>Funkcja</i>	<i>Zawartość procentowa [%]</i>
Aqua	rozpuszczalnik	do 100
Sodium Laureth Sulfate	anionowy surfaktant, związek o działaniu myjącym i pianotwórczym	6,5
Cocoamide DEA	niejonowy surfaktant, związek o działaniu myjącym i pianotwórczym	3,0
Coco-Glucosides	niejonowy surfaktant, związek o działaniu myjącym i pianotwórczym	1,0
Cocamidopropyl Betaine	amfoteryczny surfaktant, związek o działaniu myjącym i pianotwórczym	2,0
Lactic Acid	regulator pH	do pH=5,5
Sodium Benzoate and Potassium Sorbate	konserwant	0,5
Sodium Chloride	modyfikator lepkości	1,0

✚ Mydła w płynie

Obecnie obok tradycyjnego mydła w kostce, mydło w płynie stanowi jeden z najważniejszych powszechnie produkowanych wyrobów kosmetycznych przeznaczonych do utrzymania higieny. Tradycyjne mydło w kostce w kontakcie z wodą ulega reakcji hydrolizy, zwiększając pH skóry do 10–11 [Wolfrum i współ., 2016]. Naturalne pH zdrowej skóry jest lekko kwaśne, stąd silnie zasadowe pH może uszkodzić kwaśny płaszcz działający jako bariera antybakteryjna, a w konsekwencji umożliwić wnikanie czynników drażniących oraz alergenów. Stosowanie mydeł o wysokim pH zwiększa transepidermalną utratę wody dlatego może dochodzić do wysuszenia skóry, jej swędzenia oraz szybszego starzenia [Mendes i współ., 2016, 290, Bulter, 2000]. Produkty sprzedawane jako mydła w płynie z chemicznego punktu widzenia nie są mydłami, ponieważ termin "mydło" odnosi się do soli

sodowych lub potasowych wyższych kwasów tłuszczowych powstałych w wyniku hydrolitycznego zmydlania trójacylogliceroli z wodorotlenkami. Mydła w płynie zostały wprowadzone na rynek w latach 80-tych XX wieku. Pod względem składu produkty te są ściśle związane z płynami do kąpieli, żelami pod prysznic oraz szamponami. Są to wodne roztwory surfaktantów zawierające szereg dodatków między innymi: substancje renatłuszczające, regulujące lepkość, kondycjonujące, konserwujące, regulatory pH, kompozycje zapachowe oraz barwniki. W celu przeciwdziałania działaniu wysuszającemu skórę spowodowanym częstym, codziennym stosowaniem tego typu produktów są one wzbogacane o dodatkowe surowce nawilżające oraz biologicznie czynne [Willcox, 2000, 453; Gatti i współ., 2014, 56]. Mydła w płynie mają pH bliższe fizjologicznemu zakresowi (pH około 5) są zatem bardziej odpowiednie do codziennego użytku [Mendes i współ., 2016, 290]. Ponadto zmniejszają napięcie powierzchniowe wody oraz wykazują dobrą zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych. Zdecydowanymi zaletami stosowania mydeł w płynie jest łatwość aplikacji i higieniczne użytkowanie. Te dwie cechy doskonale sprawdzają się w miejscach publicznych i instytucjach takich jak przedszkola, biurowce, fabryki, restauracje czy szpitale [Klimaszewska i współ., 2018, 439; Yao i współ., 2019].

Żele pod prysznic

Nowoczesne produkty pod prysznic służą przede wszystkim do oczyszczania włosów i ciała, jak również zmiękczenia wody. Pod względem chemicznym są to najczęściej wodne (10-20%) roztwory anionowych związków powierzchniowo czynnych z dodatkiem wielu substancji takich jak modyfikatory reologii, konserwanty, kompozycje zapachowe. Wymagania stawiane tej grupie produktów to odpowiednia lepkość, odporność na twardą wodę, zdolność do wytworzenia gęstej piany oraz przyjemny zapach pozostający na skórze po kąpieli [Bulter, 2000; Sułek i Pytlas, 2010, 46]. Bardzo ważnym parametrem brany pod uwagę przez konsumentów jest pozostawienie skóry w odpowiedniej kondycji – gładkiej

i nawilżonej. W odniesieniu do kosmetyków, które mają częsty kontakt ze skórą, jedną z największych wad związków powierzchniowo czynnych jest ich zdolność do podrażniania skóry i alergię [Seweryn, 2018, 242; Ananthapadmanabhan i współ., 2004, 16]. W celu zmniejszenia działania drażniącego, w składzie tego typu produktów znajdują dodatki pielęgnujące skórę typu emolienty [Wasilewski i Klimaszewska, 2007, 62], polimery [Bujak i współ., 2020, 973; Bujak i współ., 2015, 497], hydrolizaty protein [Klimaszewska i współ., 2019, 102], wyciągi ziołowe, ekstrakty roślinne [Nizioł-Łukaszewska i Bujak, 767; Nizioł-Łukaszewska i współ., 2017, 320; Tran i współ., 2020, 2495], aminokwasy [Bujak i współ., 2020, 1433]. Ponieważ produkty te nakłada się bezpośrednio na ciało w tym również delikatny obszar płciowy, stężenie związków powierzchniowo czynnych powinno być znacznie niższe niż w przypadku płynów przeznaczonych do kąpieli w wannie oraz powinny być starannie dobrane pod względem dermatologicznym. Ważne jest, aby żele pod prysznic miały odczyn lekko kwaśny, zbliżony do naturalnego pH skóry oraz nie podrażniały skóry. Dlatego też coraz częściej powszechnie stosowane alkiloetrosiarczany zastępowane są łagodniejszymi w stosunku do skóry związkami np. alkilopoliglukozydami, betainami lub surfaktantami aminokwasowymi [Seweryn i Bujak, 2018, 17294; Sułek i współ., 2008,325; Regan i współ., 2013, 23].

Tabela 2. Przykładowa receptura żelu do mycia ciała z hydrolizowanymi proteinami pszenicy [Bujak i współ., 2015, 497]

<i>Nazwa składnika według INCI</i>	<i>Funkcja</i>	<i>Zawartość procentowa [%]</i>
Aqua	rozpuszczalnik	do 100
Sodium Laureth Sulfate	anionowy surfaktant, związek o działaniu myjącym i pianotwórczym	10
Cocamidopropyl Betaine	amfoteryczny surfaktant, związek o działaniu myjącym i pianotwórczym	0,5
Hydrolysed Wheat Protein	humektant	0,5
Citric Acid	regulator pH	1
Sodium Benzoate and Potassium Sorbate	konserwant	0,13
Sodium Chloride	modyfikator lepkości	3,5

Płyny do kąpieli

Płyny do kąpieli są to produkty, które po dodaniu do wody tworzą obfitą, gęstą, kremową pianę. Elementarną funkcją tego typu produktów jest oczyszczanie ciała z zanieczyszczeń typu sebum, pot oraz środowiskowych, poprzez odpowiednie zdyspergowanie tych zabrudzeń w wodzie tak, aby nie osadzały się one ponownie na powierzchni ciała. W odróżnieniu od mydeł, zaletą stosowania płynów do kąpieli jest odporność na twardą wodę, a to z kolei wpływa na brak osadu powstającego na powierzchni wanny po kąpieli. Bardzo ważnym aspektem brany pod uwagę przez konsumentów jest również zapach, musi być przyjemny oraz dawać uczucie czystości [Benson i współ., 2019; Bulter, 2000]. Kosmetyki te powinny się charakteryzować bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie oraz odpowiednią lepkością. W podstawowym składzie zawarte są surfaktanty, modyfikatory reologii (najczęściej chlorek sodu), kompozycje zapachowe, barwniki oraz konserwanty.

Lepkość płynów do kąpieli jest niezwykle ważna z punktu widzenia aplikacji jak również łatwości dozowania z opakowania. Dużą uwagę zwraca się również na dodatki pielęgnujące skórę typu emolienty, związki nawilżające, tak aby pozostawić skórę miękką w dotyku po kąpieli. Płyny do kąpieli powinny być bezpieczne, łagodne dla skóry, przy jednoczesnym zachowaniu cech związanych z ich funkcjonalnością takich jak odpowiednia rozpuszczalność w wodzie, odpowiednia zdolność pianotwórcza, konsystencja oraz skuteczność działania [Klimaszewska i współ., 2017, 2509; Klimaszewska i współ., 2021, 106; Małysa i współ., 2017, 154].

Tabela 3. Przykładowa receptura płynu do kąpieli dla dzieci [Klimaszewska, 2017, 2509]

<i>Nazwa składnika według INCI</i>	<i>Funkcja</i>	<i>Zawartość procentowa [%]</i>
Aqua	rozpuszczalnik	do 100
Sodium Laureth Sulfate	anionowy surfaktant, związek o działaniu myjącym i pianotwórczym	3,0
Sodium Cocoyl Sarcosinate	anionowy surfaktant, związek o działaniu myjącym i pianotwórczym	3,0
Cocamidopropyl Betaine	amfoteryczny surfaktant, związek o działaniu myjącym i pianotwórczym,	2,0
Glyceryl Oleate, Coco-Glucoside	niejonowy związek powierzchniowo czynny	0,5
Glycerin	humektant	2,0
Xanthan Gum	modyfikator lepkości	0,5
Citric Acid	regulator pH	do pH ok. 5,5
Sodium Benzoate and Potassium Sorbate	konserwant	0,5

✚ Olejki myjące

Olejki do kąpieli i pod prysznic pomagają w pielęgnacji suchej, wrażliwej skóry, tworząc tłustą ochronną warstwę na skórze w trakcie lub po oczyszczeniu. „Olejki” do kąpieli to zmiękczone, silnie pachnące produkty o zdecydowanie mniejszej zdolności do tworzenia piany niż w przypadku żeli pod prysznic czy płynów do kąpieli. Pod względem chemicznym, produkty te mają niewiele wspólnego z klasycznym olejem, czyli ciekłym tójglicydem. Nazwa handlowa wynika z dużej zawartości substancji hydrofobowych w składzie preparatu [Benson, 2019, Lodén i współ., 2004, 1142; Hill i Edwards, 2002; Stanfield i współ., 1981, 458]. Wyróżnia się trzy typy olejków do kąpieli:

- *Olejki pływające po powierzchni wody* składają się głównie z oleistej substancji nierozpuszczalnej w wodzie oraz niewielkiej ilości środka powierzchniowo czynnego, który umożliwia rozprowadzenie hydrofobowego filmu olejowego po powierzchni wody w kąpieli myjącej. Najczęściej stosowanym surowcem hydrofobowym jest olej mineralny, który tworzy warstwę okluzyjną na skórze i włosach, zapobiegając w ten sposób utracie wilgoci, a zatem działa jako środek nawilżający (dlatego niektórzy określają często te produkty mianem nawilżających). Stosowane są również hydrofobowe estry np. mirystynian izopropylu, palmitynian izopropylu, jak również naturalne emolienty np. lanolina. Ponadto w składzie znajdują się również substancje amfifilowe (np. estry hydrofilowe), które mogą wykazywać działanie emoliencyjne, ale także pełnią rolę solubilizatorów olejków perfumeryjnych m.in. polisorbaty, oksyetylenowane estry sorbitanu, oksyetylenowane glicerydy [Stanfield i współ., 1981, 458].

- *Olejki dyspergowalne w wodzie* – zawierają duże ilości substancji zapachowych, zmiękczone olejków i związków powierzchniowo czynnych, które są zdolne do tworzenia emulsji. Wybór środka emulgującego zależy od fazy olejowej (zwykle olej mineralny) i kompozycji zapachowej. W składzie tego typu produktów znajdują się głównie niejonowe związki powierzchniowo czynne, które posiadają niewielkie

właściwości pianotwórcze, ale wykazują za to delikatne działanie na skórę, dobrze dyspergują kompozycje zapachowe oraz są odporne na twardą wodę.

- *Olejki całkowicie rozpuszczalne w wodzie* – zazwyczaj stanowią mieszaninę niejonowych związków powierzchniowo czynnych z niewielką ilością emolientów [Benson, 2019, Lodén i współ., 2004, 1142; Hill i Edwards, 2002; Stanfield i współ., 1981, 458].

1.3. Formy bezwodne

Charakterystyka i podział kosmetyków bezwodnych

Mydła w kostce

Mydło są to sole sodowe lub potasowe wyższych kwasów tłuszczowych. Powstają w procesie zmydlania w reakcji kwasu tłuszczowego i zasady (najczęściej roztworu wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu). Mydła wykazują dwie charakterystyczne cechy: są to anionowe związki powierzchniowo czynne oraz posiadają charakter zasadowy [Wolf i współ., 2001, 393; George i Raymond, 2016, 55; Spitz, 2016, 203; Yarovoy, 2016, 241; Friedman, 2016, 73]. W swojej najprostszej formie proces produkcji mydła jest ekonomicznie zrównoważony i przyjazny dla środowiska, ponieważ nie powstają żadne odpady. Samo mydło jest biodegradowalne i proces zmydlania wymaga minimalnego wkładu energii. Praktycznie każdy rodzaj tłuszczu lub oleju można przekształcić w mydło w reakcji z wodną zasadą [Maotsela, 2019, 541; Félix i współ., 2017, 190]. Tradycyjne mydło składa się z soli wyższych kwasów tłuszczowych, pozyskiwanych zwłaszcza z łoju wołowego, oleju kokosowego i oleju palmowego, a w mniejszym stopniu z olejów takich jak pestki winogron, ze słodkich migdałów, otręby ryżowe. Odmiany mydła obejmują mydła przezroczyste, nieprzezroczyste i półprzezroczyste [Moaddel i Hill, 2016, 107]. Formuła kostek mydła stała się z biegiem lat bardziej złożona z powodu stale rosnącej liczby baz mydlanych, które zawierają coraz więcej dodatków. Mydła pomimo dużej efektywności usuwania zabrudzeń, posiadają szereg wad,

a mianowicie ze względu na to, iż roztwory mydeł wykazują charakter zasadowy mogą powodować podrażnienia i wysuszenie skóry [Bettley, 1963, 113;. Strube i Nicoll, 1987, 544; Thune i współ., 1988, 277; Loden i współ., 2003; 91; Barel i współ., 2001, 98]. Ponadto mydła nie są odporne na twardą wodę. W kąpielu myjącej mydło ulega hydrolizie, tworząc w nierozpuszczalne i niepieniące mydła wapniowe [Spitz, 2016, 203].

Sole do kąpeli

Sole do kąpeli stosuje się przede wszystkim w celu zmiękczenia naskórka, jednakże w zależności od składników aktywnych sole mogą dodatkowo regenerować, dezynfekować oraz wygładzać skórę. Głównymi składnikami są sole sodowe kwasów nieorganicznych np. węglan sodu, wodorowęglan sodu, chlorek sodu, wodorofosforan sodu oraz sole morskie, które otrzymuje się poprzez odparowanie wody morskiej [Ratz-Łyko, 2013, 3; Ma'or i współ., 1997, 105]. Ponadto w składzie produktu znajdują się również olejki eteryczne, barwniki oraz niewielkie ilości anionowych związków powierzchniowo czynnych. Wymagane stawiane tej grupie produktów to przede wszystkim to bardzo dobra rozpuszczalność w wodzie oraz świeży, przyjemny zapach [Adams i współ., 2017; McLean, 1999].

Proszki do kąpeli

Stosunkowo nową formą preparatów przeznaczonych do higieny stanowią kosmetyki bezwodne (proszki, pudry, pyłki). Formuła proszku w kontakcie z wodą zmienia się w delikatną piankę lub żel [Podkowa-Zawadzka i współ., 2020, 161].

Surowce wchodzące w skład proszków przeznaczonych do mycia ciała:

- *anionowe związki powierzchniowo czynne* - surowce o działaniu myjącym i pianotwórczym np. lauroilosarkozynian sodu, kokoiloizetionian sodu, mirystoilosarkozynian sodu, metylokokoilotaurynian sodu,

- *wypełniacze* – skrobie roślinne np. skrobia ziemniaczana, skrobia kukurydziana, skrobia ryżowa, tapioka, talk, glinki,
- *wodorowęglan sodu* – biały, krystaliczny proszek, w roztworach kwasów wykazuje efekt musujący i pieniający,
- *kwasy cytrynowe* – regulator pH, w mieszaninie z wodorowęglanem sodu wykazuje efekt musujący, pieniający,
- *emolienty* - surowce o działaniu pielęgnującym np. suche ekstrakty roślinne, hydrolizowane proteiny mleczne w proszku [Nanbu 2009, Podkowa-Zawadzka i współ., 2020, 161].

Tabela 4. Przykładowa receptura proszku do kąpieli [Podkowa-Zawadzka, 2020, 161]

<i>Nazwa składnika według INCI</i>	<i>Funkcja</i>	<i>Zawartość procentowa [%]</i>
Kuzu Root Starch	hydrofilowy wypełniacz	40
Sodium Starch Glycolate	surowiec przyspieszający rozтворzenie preparatu w wodzie	15
Talc	hydrofobowy wypełniacz	12
Sodium Lauroyl Sarcosinate	anionowy surfaktant, związek o działaniu myjącym i pianotwórczym	8
Sodium Methyl Cocoyl Taurate	anionowy surfaktant, związek o działaniu myjącym i pianotwórczym	6
Kaolin Clay	surowiec kondycjonujący skórę	4
Maris Linmus	surowiec kondycjonujący skórę	4
Fragaria Virginiana Fruit Extract	surowiec kondycjonujący skórę	4
Niacinamide	surowiec kondycjonujący skórę	2,5
Montmorillonite	surowiec kondycjonujący skórę	2
Sorbitol	surowiec kondycjonujący skórę	1
Aloe Vera Extract	surowiec kondycjonujący skórę	1
Spirulina Platensis Powder	surowiec kondycjonujący skórę	0,5

✚ Tabletki, kule do kąpielii

Tabletki oraz kule do kąpielii to produkty stosowane w celu uzyskania aromatycznej, nawilżającej lub pobudzającej kąpielii. W składzie tego typu preparatów znajdują się surowce, które w kontakcie będą przyspieszać rozpad tabletki (np. wodorowęglan sodu, kwas cytrynowy), jak również surowce myjące, a także szereg dodatków pielęgnacyjnych, nadających zapach np. olejki eteryczne jak również barwniki [Shubhangini 2015; Petritsch 1998; Druecke i współ., 2006].

Tabela 5. Przykładowa receptura tabletki do kąpielii [Druecke i współ., 2006]

<i>Nazwa składnika według INCI</i>	<i>Funkcja</i>	<i>Zawartość procentowa [%]</i>
Maltodextrin	wypełniacz	45
Sodium Bicarbonate	składnik przyspieszający rozpad tabletki w kontakcie z wodą	25
Citric Acid	składnik przyspieszający rozpad tabletki w kontakcie z wodą	25
Lavender Oil	kompozycja zapachowa	4
Colour	barwnik	1



Rys1. Tabletki do kąpielii firmy Thalgo

✚ Piasek myjący do twarzy

Preparat składa się z anionowych związków powierzchniowo czynnych o działaniu myjącym i pianotwórczym. Ponadto zawiera wysoką ilość emolientów wpływających na natłuszczenie i pielęgnację skóry. Głównym surowcem odpowiedzialnym za efekt piasku jest maltodekstryna, wykazująca również działanie złuszczące. W celu zapewnienia stabilnej formuły w składzie znajdują się również niewielkie ilości emulgatorów, solubilizatorów, a także kompozycje zapachowe oraz barwniki. Produkt należy do grupy kosmetyków typu „transformujące tekstury”, czyli formułacji, które zmieniają formę w trakcie aplikacji. W tym przypadku dodatek wody powoduje zmianę piasku w mleczną emulsję, która delikatnie oczyszcza i złuszcza skórę [CRODA, 2021].



Rys. 2. „Shape and Play Cleansing Sand”
firmy CRODA

Tabela 6. *Receptura musującego piasku oczyszczającego Shape and Play [Croda, 2021]*

<i>Nazwa składnika według INCI</i>	<i>Funkcja</i>	<i>Zawartość procentowa [%]</i>
Zea Mays Starch	wypełniacz	do 100
Sodium Lauroyl Sarcosinate	anionowy surfaktant, związek o działaniu myjącym i pianotwórczym	30
Sodium Bicarbonate	składnik musujący	22
Citric Acid	składnik musujący	15
Prunus Amygdalus Dulcis (Sweet Almond) Oil	emolient	1
Silica Dimethyl Silicate	związek przeciwzbrylający	1
Lavender Oil	kompozycja zapachowa	0,1

Suche szampony

Na rynku, oprócz standardowych szamponów będących w głównej mierze wodnymi roztworami surfaktantów, znajdują się także inne formy kosmetyków do oczyszczania włosów. Można do nich zaliczyć aerozole, proszki, kostki oraz szampony w kompakcie [Petritsch, 1998; Jeanjean i współ., 1996; Perfitt i Carimbocas, 2017; Hammer, 2012; Neame, 2016]. Codzienne mycie włosów klasycznym płynnym szamponem może wiązać się z uszkodzeniami ich struktury, szczególnie w przypadku włosów cienkich [Klimaszewska i współ., 2017, 146]. Stosowanie suchego szamponu pozwala zaoszczędzić czas oraz zapewnia dodatkową wygodę, nie jest konieczne spłukiwanie preparatu wodą. Suchy szampon usuwa się najczęściej z powierzchni włosów i skóry głowy za pomocą szczotki lub grzebienia.

Surowce wchodzące w skład szamponów suchych:

- *Skrobie roślinne* m.in. *skrobia ziemniaczana, skrobia kukurydziana, tapioka, skrobia ryżowa*. Skrobia jest polimerem, składającym się z pierścieni glukozy łączącej się w łańcuchy. Jest to polisacharyd, w którym wyróżnia się dwie frakcje: amylozę i amylopektynę. Stosunek amylozy do amylopektyny jest charakterystyczny

dla konkretnej rośliny i warunkuje jej właściwości fizykochemiczne. W suchych szamponach stosowana jest ze względu na zdolności absorbujące, usuwa nadmiar wilgoci i tłuszczu. Skrobia wykazuje zdolność żelowania i możliwość przedłużenia trwałości produktów, przez co wpływa na stabilizację wyrobów, oddziałuje także na sensorykę produktów [Zięba, 2017, 169; Zięba i współ., 2019, 125; Ociecek i Zięba, 2020, 14354; Chochół, 2006, 33].

- *Kaolin (biała glina)* - miękki biały proszek, posiadający zdolności absorbujące, zapobiega zlepianiu proszku. Ponadto wykazuje działanie wspomagające gojenie podrażnień i stanów zapalnych. Poprawia także mikrokrążenie skórne. W składzie kaolinu wyróżnić można: krzem, żelazo, potas, tytan, magnez, wapń, sód [Zięba, 2017, 169; Zięba i współ., 2019, 125; Ociecek i Zięba, 2020, 14354; Chochół, 2006, 33].

- *Wodorowęglan sodu* – biały proszek, wykazujący działanie oczyszczające oraz pochłaniający zapachy.

- Surowce o działaniu kondycjonującym wspomagające rozczesywanie włosów, obniżające efekt elektrostatyczny, nadające włosom objętość i sprężystość oraz ułatwiające modelowanie włosów m.in. *ekstrakt z pokrzywy, nasturcji, kory chinowca, płatków owsianych, kory mydlanej, bluszczu, rumianku, neutralnej henny, mydlnicy, orzechów włoskich, oczaru wirginijskiego i ich mieszanin* [Petritsch, 1998; Jeanjean i współ., 1996; Perfitt i Carimbocas, 2017; Hammer, 2012; Neame, 2016].

- *Propelenty* - substancje gazowe dodawane do kosmetyków znajdujących się w odpornych na ciśnienie pojemnikach w celu wydalenia zawartości, kiedy ciśnienie jest obniżane. Nośniki substancji bazowych w szamponach w postaci aerozolu m.in. butan, izobutan, propan [Perfitt i Carimbocas, 2017; Hammer, 2012; Neame, 2016].



Rys.3. Suchy szampon w kompakcie firmy STYLEDRY



Rys.4. Szampon w kostce firmy Mydlarnia Cztery Szpaki

Tabela 7. Przykładowa receptura suchego szamponu [Perfitt i Carimbocas, 2017]

<i>Nazwa składnika według INCI</i>	<i>Funkcja</i>	<i>Zawartość procentowa [%]</i>
Zea Mays Starch	wypełniacz, absorbent	45
Tapioca Starch	wypełniacz, absorbent	45
Potato Starch	wypełniacz, absorbent	6,3
Rice Starch	wypełniacz, absorbent	2
Green Clay	wypełniacz, absorbent	1
Preservative	konserwant	0,5%
Perfume	kompozycja zapachowa	0,2

1.4. Wybrane wyróżniki jakości kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała

Jakość produktów kosmetycznych najczęściej określana jest przez pryzmat stawianych im wymagań. Wymagania te określane są często przez normy, które definiują właściwości fizykochemiczne, użytkowe oraz sensoryczne.

Związane z funkcjonalnością

- *Właściwości pianotwórcze* ocenia się na podstawie normy PN-EN 12728:2001. W badaniu, z wodnego roztworu ocenianego preparatu, w szklanym cylindrze wytwarza się pianę, używając w tym celu perforowanego krążka osadzonego na metalowym drążku. Następnie po określonym czasie, odczytuje się objętość piany. Konsumenti często postrzegają dobre zdolności pianotwórcze preparatów jako wyznacznik wysokiego stężenia składników aktywnych oraz zdolności myjącej.
- *Właściwości reologiczne* można ocenić wykorzystując reometry np. reometr Brookfield PVS. Lepkość kosmetyków kąpielowych jest ważnym parametrem jakościowym. Pozwala na właściwe dozowanie produktu, a dla wielu konsumentów jest synonimem wysokiej zawartości składników aktywnych.
- *Granica płynięcia* definiuje się jako najmniejsze graniczne naprężenie styczne potrzebne do wywołania przepływu płynu. Badanie można wykonać za pomocą reometru np. Brookfield HADV-III Ultra. Wartość granicy płynięcia jest istotna z punktu widzenia użytkowania kosmetyku, jej bardzo wysoka wartość może stanowić informację o tym, że kosmetyk trudno dozować i rozsmarować na skórze.
- *Zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych* przeprowadza się zgodnie z normą PN-C-77003. Badanie polega na oznaczeniu maksymalnej masy oleju

rzepakowego, możliwej do zemulgowania przez 1 litr kąpielii myjącej, zawierającej 1% wag ocenianego preparatu.

- *Oznaczenie mętności* przeprowadza się metodą nefelometryczną przy użyciu turbidimetru np. turbidimetr TN-100 Eutech Instruments. Przejrzystość preparatu stanowi ważne kryterium oceny jakości potwierdzające jego stabilność oraz decyduje o zakwalifikowaniu preparatu do dalszych badań.
- *Testy stabilności*. Stabilność preparatu to jeden z najważniejszych parametrów decydujący w dużej mierze o jego zdolności do użytku zewnętrznego oraz możliwości wprowadzenia na rynek kosmetyczny. Podstawowymi metodami oceny stabilności formułacji są testy obciążenia temperaturą oraz testy wirówkowe. Do złożonych metod analizy stabilności kosmetyków wykorzystuje się zjawisko wielokrotnego rozpraszania światła. Badanie można przeprowadzić przy użyciu aparatu Turbiscan Lab Expert (Formulacion SA, L'Union, Francja).
- *Roztworzalność w wodzie* – badanie polega na pomiarze czasu potrzebnego do osiągnięcia całkowitego rozpuszczenia preparatu w wodzie podczas mieszania.
- *Analiza tekstury* - badanie określa się za pomocą analizatora tekstury np. Brookfield CT3. Profil tekstury pozwala ocenić twardość i adhezję preparatu, które stanowią istotne parametry z punktu widzenia zastosowania produktu, ponieważ determinują one łatwość dozowania oraz przyczepność do powierzchni skóry.

Związane z bezpieczeństwem stosowania

- *Określenie potencjału drażniącego na podstawie zmiany pH roztworu albuminy wołowej*. Badanie obejmuje ocenę stopnia denaturacji białka przez pomiar poziomu pH roztworu albuminy wołowej w roztworze badanego środka myjącego. W wyniku oddziaływania rozpuszczonej w wodzie albuminy wołowej, która budową strukturalną podobna jest do keratyny – białka budulcowego

naskórka, z molekułami anionowych surfaktantów, następuje neutralizacja kationowych ugrupowań białka. W konsekwencji zachodzi adsorpcja protonów z roztworu przez ujemnie naładowane ugrupowania albuminy. Prowadzi to do wzrostu pH roztworu. Im większa jest zmiana pH badanego roztworu, tym silniejsze działanie drażniące względem skóry.

- *Określenie potencjału drażniącego na podstawie liczby zeinowej.* Istotą tego badania jest ocena oddziaływania modelowego białka zeiny z surfaktantami, a obserwowane i określane instrumentalnie interakcje pomiędzy nimi odzwierciedlają procesy zachodzące podczas kontaktu produktu kosmetycznego ze skórą.
- *Nawilżenie skóry/ wysuszenie skóry* można wykonać za pomocą korneometru np. Corneometer CM 825. Nawet minimalne działanie czynnika drażniącego może prowadzić do spadku nawilżenia skóry. Sucha skóra charakteryzuje się przede wszystkim zaczerwienieniem, szorstkością, drobnymi pęcherzykami wypełnionymi płynem surowicznym. Zmiany te zwykle wywołują swędzenie, pieczenie, a w dalszej konsekwencji szybsze starzenie się skóry.
- *Transepidermalna utrata wody.* Do pomiaru transepidermalnej utraty wody (TEWL – Transepidermal Water Loss) wykorzystuje się tewametr np. Tewameter TM 300. Wartość TEWL odnosi się do utraty wody pod postacią pary wodnej przez naskórek na drodze biernej dyfuzji, bez udziału gruczołów potowych. Nadmierna utrata wody następuje wówczas, gdy zostaje zaburzony prawidłowy poziom nawilżenia skóry, uwarunkowany równowagą między dyfuzją a wyparowaniem, wartością przepływu i zdolnością do zatrzymywania wody w warstwie rogowej naskórka. W przypadku, gdy równowaga ta zostaje zaburzona i dochodzi do nadmiernej utraty wody ze skóry, wówczas następuje wzrost TEWL.
- *Oznaczenie pH* – badanie przeprowadza się za pomocą pehametru np. CX 505, Elmetron. Wartość pH zdrowej skóry waha się w granicach 5,5-6. Lekko

kwasowe środowisko chroni skórę przed nadmiernym rozwojem i namnażaniem chorobotwórczych patogenów. Wartość pH preparatów kosmetycznych jest bardzo istotnym parametrem, ponieważ ma wpływ na bezpieczeństwo stosowania kosmetyku na skórę. Preparaty o zbyt niskim lub zbyt wysokim odczynie pH mogą prowadzić do uszkodzenia naturalnej bariery ochronnej naskórka oraz podrażnień skóry, tym samym zwiększając ryzyko chorób skóry wywołanych przez wzmożone namnażanie się drobnoustrojów chorobotwórczych.

2. NOWE STRATEGIE W KSZTAŁTOWANIU JAKOŚCI KOSMETYKÓW PRZEZNACZONYCH DO HIGIENY

Przemysł kosmetyczny jest jednym z najszybciej rozwijających się sektorów przemysłu, wprowadzając nowe i innowacyjne technologie, ale również zrównoważone produkty [Amberg i Fogarassy, 2019, 8]. Rozwój rynku produktów kosmetycznych oraz idąca za tym konkurencyjność wyrobów zmieniły podejście do jakości produktu. Zaczęto zwracać szczególną uwagę na konsumentów i poziom ich satysfakcji. Na podstawie badań marketingowych precyzowano wymagania jakościowe produktów [Peattie i Belz, 2010,8; Kumar i współ. 2012, 482]. Obecnie uważa się, że jakość powinna być szerzej rozpatrywana. Powinna wpływać nie tylko na zadowolenie konsumenta, ale również uwzględniać zagadnienia ochrony środowiska, bezpieczeństwa oraz zdrowia [Liobikienė i Bernatoniene, 2017, 109; Philippe i współ., 2012, 952].

W ostatnich latach zrównoważony rozwój w branży kosmetycznej cieszy się coraz większym zainteresowaniem konsumentów, przemysłu i organizacji kosmetycznych, a także naukowców z różnych dziedzin [Peattie i Belz, 2010, 8; Peterson i współ., 2020]. Wzrastający obawy o bezpieczeństwo kosmetyków oraz negatywne oddziaływanie przemysłu na środowisko zwiększyły zainteresowanie tym tematem. Zrównoważony rozwój kosmetyków jest złożonym i wieloaspektowym problemem, którego nie można ocenić z uwzględnieniem pojedynczych aspektów, ale przy użyciu zintegrowanej oceny o wymiarach środowiskowych, społecznych i ekonomicznych oraz o jakości produktu końcowego i jego wydajności [Bom i współ., 2019, 270; Zhang i współ., 2020, 115508].

W rozdziale drugim niniejszej dysertacji doktorskiej zaprezentowano nowe strategie w kształtowaniu jakości kosmetyków przeznaczonych do higieny zgodnie z koncepcją zrównoważonego rozwoju uwzględniając każdy etap cyklu życia produktu. W dalszej części rozdziału przedstawiono obecne trendy w technologii kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała w aspekcie bezpieczeństwa

stosowania. Obejmują one wprowadzenie do składu łagodniejszych związków powierzchniowo czynnych, polimerów, biopolimerów, surowców nawilżających i natłuszczających, dokładniejsze zrozumienie interakcji surfaktantów z lipidami i białkami warstwy rogowej naskórka, znaczenie pH w oczyszczaniu skóry.

2.1. Jakość produktów kosmetycznych a zrównoważony rozwój

Trudno jest jednoznacznie określić termin „jakość”, jednak jest on nierozzerwalnie związany z oczekiwaniami oraz potrzebami człowieka.

"Jakość jest to pewien stopień doskonałości" Platon

„Zespół swoistych cech odróżniających dany przedmiot od innych przedmiotów tego samego rodzaju” Arystoteles

"Jakość to zgodność z wymaganiami" Crosby

„Jakość to stopień, w jakim zbiór inherentnych właściwości spełnia wymagania"

wg PN-EN 9000:2001

Jakość i bezpieczeństwo to podstawowe wymagania stawiane produktom nabywanym przez konsumentów. Wyróżniki te odgrywają znaczącą rolę w obszarach zapewniania bezpiecznego i przyjaznego środowiska naturalnego oraz pracy. Znajdują powszechną akceptację w społecznym odbiorze i świadomości konsumentów [Żuchowski, 2008, 259; Munier, 2005].

Analiza szybkości zmian jakościowych w całym cyklu życia produktu prowadzona jest przez pryzmat celów zrównoważonego rozwoju. Analizowane są przemiany jakościowe w wyniku zachodzących procesów, ich ekonomiczne zależności i skutki, a także oddziaływania środowiskowe. Badanie wspomnianych przemian jakościowych, ich spójności i wzajemnych interakcji zaczyna się od pomysłu i projektu, poprzez wykonanie, logistykę, użytkowanie,

aż po utylizację i możliwość recyklingu. Takie podejście pozwala realizować cele cząstkowe i wytaczać nowe kierunki w rozwoju zrównoważonym, gdzie znaczącą rolę odgrywa bezpieczeństwo i jakość wyrobów [Żuchowski, 2008, 259]. Realizacja strategii zrównoważonego rozwoju wydaje się stanowić najważniejszy problem, przed jakim stanęła ludzkość. Wynika to z przesłanek, że taki rozwój jest specyficzny i zróżnicowany regionalnie. Zróżnicowania te powodują czynniki wynikające z bogactwa i ubóstwa na świecie, podejścia do jakości życia, uwarunkowań kulturowych i religijnych, charakterów ludzkich, odniesień społecznych, wrażliwości na różnorakie krzywdy dotyczące człowieka, społeczeństwo czy środowisko [Munier, 2005]. Podejście do zrównoważonego rozwoju, biorąc pod uwagę powyższe uwarunkowania, jest wielokierunkowe i wiąże się z nim różne sposoby jego definiowania oraz wytaczania kierunków strategii. Taki stosunek do rozwoju zrównoważonego wynika z jego ogólnych założeń, a mianowicie realizowany jest przez ludzi z myślą o sobie i przyszłych pokoleniach oraz równoważności interesów ekonomicznych, środowiskowych i społecznych [Bom i współ., 2019, 270, Kumar i współ., 2012, 482; Peterson i współ., 2020].



Rys.5. Strategia zielonej chemii dla zrównoważonego rozwoju

Zrównoważony rozwój to proces angażujący ludzi, instytucje oraz naturalne zasoby środowiska. Jest to proces, który wiąże się ze zmianami w zachowaniu, postawach, wzorcach konsumpcji, wydatkach i nawykach zakupowych oraz tego, jak społeczeństwo postrzega i ceni środowisko [Munier, 2005]. W 1987 roku Komisja Brundtland ONZ przedstawiła definicję zrównoważonego rozwoju: „***zrównoważony rozwój to rozwój, który spełnia potrzeby teraźniejszości bez uszczerbku dla przyszłych pokoleń do realizacji własnych potrzeb***”. Od tego czasu definicja zrównoważonego rozwoju ewoluowała, według Veidermana: „***Zrównoważony rozwój to wizja przyszłości, która zapewnia nam mapę drogową i pomaga nam skupić naszą uwagę na zestawie wartości oraz zasad etycznych i moralnych, którymi kierujemy się działania***” [Munier, 2005]. Koncepcja zrównoważonego rozwoju zakłada jednocześnie współdziałanie w trzech obszarach: rozwój gospodarczy, odpowiedzialność społeczna oraz ochrona środowiska [Żuchowski, 2008, 259; Kumar i współ., 2012, 482; Zhang i współ., 2020; Peterson i współ., 2020].

Zrównoważone produkty, jak sama nazwa wskazuje, są zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju. Wynikają z procesu produkcyjnego, który ma pozytywny wpływ na środowisko, a tym samym prowadzi do korzyści społecznych i ekonomicznych. Jako zrównoważone produkty wskazuje się towary, które zaspokajają potrzeby klientów i znacznie poprawiają jakość życia społecznego oraz dobrostan środowiska podczas całego ich cyklu życia w porównaniu z konwencjonalnymi lub konkurencyjnymi ofertami produktów. Peattie i Beltz definiują ***zrównoważone produkty jako te, które w sposób satysfakcjonujący zaspokajają potrzeby konsumentów, nie przyczyniają się do podwyższonego stężenia szkodliwych substancji w ekosferze, nie zanieczyszczają środowiska materiałami toksycznymi, węglem kopalnym lub syntetycznymi materiałami i nie zwiększają degradacji ekosystemów. Zrównoważone produkty muszą być stale ulepszane w zakresie wydajności w całym cyklu życia produktu. W zrównoważonych***

produktach kładzie się szczególny nacisk na aspekty środowiskowe i społeczne [Peattie i Belz, 2010, 8].

Rozwój zrównoważonego produktu wymaga, już na etapie projektowania, przywiązywania równej wagi zarówno do właściwości funkcjonalnych i estetycznych jak również do bezpieczeństwa dla ludzi i środowiska. Konieczna jest zatem optymalizacja składu oraz zastosowanej technologii do wytwarzania zrównoważonych produktów, a następnie ocena ich jakości. Biorąc pod uwagę skończony wolumen zasobów naturalnych, a także ograniczone możliwości absorpcyjne środowiska w czasie, należy dążyć do zamykania tego cyklu w ten sposób, aby upatrywać w odpadach nie tylko źródła niszczenia środowiska, ale przede wszystkim cennego wtórnego surowca [Maxwell i van der Vorst, 2003, 883].

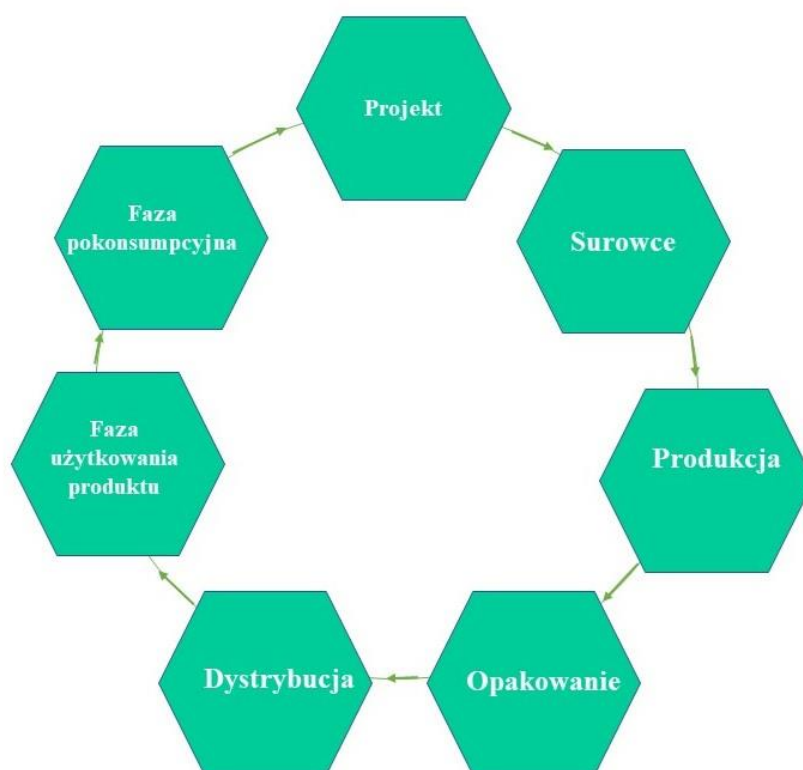
Kosmetyki odgrywają zasadniczą rolę w dzisiejszym społeczeństwie. Firmy kosmetyczne, chcąc nadążyć za oczekiwaniami konsumentów, zmieniają strategie swoich działań, tak aby w oferowanych produktach konsument znalazł zrównoważony rozwój. Jest wręcz konieczność tworzenia przez firmy innowacyjnych, zrównoważonych produktów, aby móc pozostać liderem na wysoce konkurencyjnym rynku, na którym konsument oczekuje dużego wyboru i skuteczności. Jednak w tym ewoluującym procesie firmy dostosowując się do zrównoważonych praktyk napotyka wiele trudności, szczególnie jeśli chodzi o wybór surowców, z których formułowane są produkty. Każda faza cyklu życia produktu wpływa na jego trwałość, jednakże to właśnie faza projektowania, a szczególnie rodzaj użytych surowców odgrywa istotną rolę w aspekcie zrównoważonego rozwoju. Zrównoważony rozwój i wydajność składników to dwa wymagania, które często były ze sobą sprzeczne. Wiele badań naukowych wskazywało, że stosowanie naturalnych surowców, wpływa na pogorszenie właściwości związanych z wydajnością oraz funkcjonalnością produktów [Bom

i współ., 2019, 270; Philippe i współ., 2012, 952; Amberg i Fogarassy, 2019, 137; Liobikienė i Bernatoniene, 2017, 109].

Choć nadal wśród konsumentów decyzja o zakupie produktów kosmetycznych opiera się na osobistych preferencjach, względy środowiskowe i etyczne stają się coraz ważniejsze [Liobikienė i Bernatoniene, 2017, 109]. Można również zaobserwować wyraźny wzrost liczby doniesień medialnych na temat zrównoważonego rozwoju. Zwiększona świadomość konsumentów w zakresie kwestii środowiskowych i społecznych w rezultacie wpływa na przemysł kosmetyczny, aby stał się „bardziej ekologiczny”, a jednocześnie strategie medialne i marketingowe już wprowadzone przez niektóre marki motywują innych do podjęcia odpowiednich działań w celu umocnienia swojej pozycji na rynku [Kumar i współ., 2012, 482; Zhang i współ., 2020; Peterson i współ., 2020]. Działania firm jak również strategie dotyczące aspektów środowiskowych, społecznych i ekonomicznych doprowadziły do powstania „zielonego rynku”. Kolejnym czynnikiem, który napędza przemysł kosmetyczny bardziej zrównoważonej ścieżki jest zdecydowanie rosnąca dostępność surowców korzystnych z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju. Ponadto regulacje i przepisy również odgrywają decydującą rolę jako czynniki napędzające zrównoważony rozwój. Niektóre kraje Unii Europejskiej już zakazały stosowania mikroplastików w kosmetykach spłukiwanych po tym, jak zalecił to Cosmetics Europe [Cosmetics Europe, 2015]. Niektóre kraje wymagają społecznej odpowiedzialności biznesu i sprawozdawczości w zakresie zrównoważonego rozwoju w celu poprawy przejrzystości i odpowiedzialności korporacyjnej [Cosmetics Europe, 2012].

Aspekty zrównoważonego rozwoju w głównych fazach cyklu życia produktu kosmetycznego

Przemysł kosmetyczny musi dostosować się i wprowadzić innowacje w projektach swoich produktów, które mogą poprawić zrównoważenie sektora, działając w całym łańcuchu wartości, zawsze rozważając bezpieczeństwo konsumentów i zgodność z odpowiednimi przepisami. Konieczne jest skupienie się na każdej fazie cyklu życia produktu, aby zrozumieć jakie czynniki należy wziąć pod uwagę, dążąc do zrównoważonego rozwoju [Zhang i współ, 2020]. Każdy z tych etapów powinno się odpowiednio zoptymalizować tak, aby efekt końcowy był zgodny z duchem zrównoważonego rozwoju [Maxwell i van der Vorst, 2003, 883].



Rys.6. Cykl życia produktu kosmetycznego w zrównoważonym rozwoju

➤ *Projekt*

Na etapie projektowania kosmetyku w pierwszej kolejności określa się wpływ produktu na środowisko. Działania podjęte w tej fazie są odzwierciedlone w trwałości produktu końcowego oraz ściśle związane z pozostałymi fazami. W celu ilościowej oceny emisji zużytych zasobów, jak również potencjalnego wpływu towarów i usług (produktów) na środowisko i zdrowie dla każdego produktu powinna być określona analiza cyklu życia (*Life Cycle Assessment – LCA*). LCA uwzględnia pełen cykl życia produktu: od wydobycia zasobów poprzez produkcję, konsumpcję i recykling aż po utylizację odpadów [Żuchowski, 2008, 259; Zhang i współ., 2020; Maxwell i van der Vorst, 2003, 883].

Jeśli chodzi o pozyskiwanie surowców, uznaje się, że przemysł kosmetyczny jest zmuszony rozważyć alternatywne surowce. W imię zrównoważonego rozwoju pojawiają się nowe składniki kosmetyków, szczególnie z surowców pochodzenia rolniczego i zielonej chemii [Beerling, 2014; Anastas i Eghbali, 2010, 301; Secchi i współ., 2016, 269; Saxe, 2011, 389; Saraf, 2012, 379].

Wszystkie użyte składniki muszą być zgodne z załącznikami Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczącego produktów kosmetycznych. Dobór surowców powinien szanować ich bilans środowiskowy, biorąc pod uwagę zużycie energii i wody, emisje do wody i powietrza oraz powstawanie odpadów, ale także zajmując się kwestią ograniczonych zasobów [Cosmetics Europe, 2012].

Tabela 8. Przykładowy projekt produktu kosmetycznego w koncepcji zrównoważonego rozwoju [Zhang i współ., 2020, 1]

Etap cyklu życia	Cel projektu
Surowce	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Zmniejszenie użycia złożonych polimerów i ich pochodnych ✓ Stosowanie materiałów wyprodukowanych z odnawialnych źródeł ✓ Zmniejszenie użycia rozpuszczalników organicznych ✓ Zredukowanie toksycznych i rakotwórczych materiałów
Produkcja	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Zmniejszenie liczby składników produktu oraz etapów produkcji ✓ Zwiększenie wydajności produkcji
Użytkowanie produktu	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Opracowanie wysokiej jakości i dłuższej żywotności produktu ✓ Ograniczenie stosowania materiałów nienadających się do recyklingu
Faza pokonsumpcyjna	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Stosowanie materiałów nadających się do recyklingu ✓ Zmniejszenie użycia policyklicznych węglowodorów aromatycznych ✓ Zmniejszenia użycia materiały uwalniających tlenki siarki i azotu ✓ Stosowanie biodegradowalnych materiałów

➤ *Produkcja*

Dobre praktyki produkcyjne (GMP) (ISO 22716: 2007) zawierają wytyczne dotyczące produkcji, kontrolę, przechowywanie i wysyłkę produktów kosmetycznych. Niniejsze wytyczne obejmują aspekty jakości produktu. Produkcja

powinna być ukierunkowana na wydajne technologie, które pomagają ograniczyć zużycie wody, energii oraz odpadów. Celem tych praktyk jest głównie zmniejszenie śladu środowiskowego, węglowego i wodnego. Zalecane i najczęściej używane strategie firm, które starają się osiągnąć bardziej zrównoważoną produkcję obejmują: zmianę konwencjonalnych na alternatywne źródła energii (np. energię słoneczną, wiatrową), zbieranie wody deszczowej, redukcję temperatury podczas produkcji, optymalizację czyszczenia, procedury mające na celu zmniejszenie zużycia wody do mycia i lub obniżenie jej temperatury, zmniejszenie zużycia energii na ogrzewanie i klimatyzację, optymalizację planowania produkcji [Cosmetics Europe, 2012]. Jednym z przykładów działań wprowadzonych przez firmy kosmetyczne jest produkcja emulsji kosmetycznych w zimnym procesie emulgowania. Emulgowanie na zimno ma szereg zalet w porównaniu z emulsjami przetwarzanymi na gorąco, ponieważ eliminowana jest faza nagrzewania, a następnie chłodzenia dzięki czemu kontrola nad całym procesem jest zdecydowanie łatwiejsza. Ponadto eliminując etap ogrzewania, zmniejsza się czas produkcji, co oznacza zmniejszenie zużycia energii i wody, a w konsekwencji mniejszą emisję CO₂ do środowiska [Raposo i współ., 2014, 417; Raposo i współ., 2015,1; Danila i współ., 2021, 125969].

Przykładem wielu działań na rzecz zrównoważonego rozwoju mogą być strategie firmy Procter and Gamble. Do 2030 roku firma P&G zobowiązała się do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych o 50% w całej swojej działalności oraz finansowania szeregu projektów w zakresie ochrony środowiska naturalnego między innymi poprzez ograniczenie śladu węglowego, zużycia wody oraz energii. Firma deklaruje również, że 70% wsadów maszyn jest mytych w cyklach niskoenergetycznych [P&G, 2021].

➤ *Opakowanie*

Opakowanie stosuje się w celu ochrony produktu kosmetycznego jak również w wielu produktach, gwarantuje prawidłową aplikację. Wybór opakowania ma ogromne znaczenie, ponieważ odgrywa podstawową rolę w akceptacji produktu przez konsumenta. Niestety opakowanie kosmetyku wywiera negatywny wpływ na środowisko przyczyniając się do zanieczyszczenia lądu i morza. Główne obawy dotyczące opakowań kosmetyków to użyte materiały (np. aluminium, szkło, papier, tworzywa sztuczne). Najczęściej wybieranym materiałem opakowaniowym są tworzywa sztuczne dzięki ich elastyczności i małej wadze. Jednakże materiały te nie ulegają biodegradacji, a w konsekwencji powodują zanieczyszczenie środowiska. Zmniejszenie ilości odpadów, ponowne użycie i recykling to obecnie obowiązkowe hasła wspierające cele zrównoważonego rozwoju [Sahota, 2013, 127]. Ogromny postęp w zakresie zrównoważonego rozwoju niewątpliwie dotyczy opakowań, a także firm, które stawiają zamianę szkła na 100% politereftalan etylenu (PET) oraz używają papieru, który jest częściowo wykonany z papieru pochodzącego z recyklingu.

Między innymi firma Avon deklaruje, że 100% kartonów, w które pakowane są zamówienia pochodzi z recyklingu, natomiast dzięki korzystaniu z e-faktur oraz rezygnacji z papierowych list zamówień, 1000 drzew rocznie pozostaje w lasach [Avon, 2021].

Z drugiej strony, choć mniej powszechne, wielokrotne użycie opakowania to kolejny skuteczny środek przyczyniający się do zrównoważonego rozwoju. Niektóre firmy kosmetyczne już teraz decydują się na długotrwałe opakowania, które można ponownie napełniać. Przykładem mogą być tu działania firmy Yope, która zachęca do zbierania butelek. Konsument może przynieść do sklepu firmowego Yope puste opakowanie, aby ponownie uzupełnić produktem. Dzięki temu ogranicza się produkcję plastiku, zużycie energii i emisję CO₂. Ponadto firma deklaruje, że wszystkie opakowania nadają się do recyklingu [Yope, 2021].

Podobne działania wprowadziła również marka Iossi. Wszystkie produkty tej firmy są opakowane w szklane słoiczki, które po zużyciu kosmetyku można przynieść do sklepu firmowego. Opakowania ze zwrotów zostają wykorzystywane m.in. w produkcji naturalnych świec lub trafiają do recyklingu. Konsument natomiast w zamian za przyniesienie opakowania otrzymuje w prezencie nowy kosmetyk [Iossi, 2021].

Kolejnym przykładem działań na rzecz zrównoważonego rozwoju może być nowa strategia perfumerii Sephora. W pielęgnacyjnej linii Good for skin.you.all Sephora większość produktów zawiera przynajmniej 90% naturalnych składników. Wraz z nowym projektem Good For, Sephora wprowadziła cztery zielone etykiety, którymi opatrzone zostały produkty spełniające ekologiczne kryteria. Dzięki tym działaniom Sephora chce dotrzeć do klientów poszukujących produktów „dobrych dla ciebie”, „dobrych dla planety”, „dobrych dla wegan” oraz „dobrych do recyklingu”.



Rys.7. Zielone etykiety zrównoważonych produktów firmy Sephora

➤ *Dystrybucja*

Za trwałość produktu kosmetycznego odpowiada jeszcze jeden decydujący czynnik, a mianowicie transport składników, materiałów, opakowań i produktów końcowych. Paliwo stanowi co najmniej 30% kosztów operacyjnych transportu oraz zwiększa emisję CO₂. Przy rosnącym nacisku na zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych konieczne jest rozważenie odpowiedniego wyboru rodzaju paliwa. Podstawowe metody udoskonalenia gospodarki paliwem to m.in. regularna konserwacja floty pojazdów, redukcja zbędnego obciążenia kół, wybór optymalnej trasy. Oszczędne i sprawnie funkcjonujące łańcuchy dostaw mogą przynieść korzyści zarówno w aspekcie gospodarczym, jak i środowiskowym polityki zrównoważonego rozwoju [Cosmetics Europe, Bom i współ., 2019, 270].

➤ *Faza użytkowania produktu*

To jak faza konsumpcji wpływa na zrównoważony rozwój jest bardzo dobrze widoczne pod kątem produktów przeznaczonych do higieny jak na przykład szampony, mydła, płyny do kąpieli, których stosowanie związane jest z użyciem wody. Woda zużywana jest do spłukania produktu ze skóry, również zużycie energii podczas jej podgrzewania oraz odprowadzenie produktów do kanalizacji i ich wpływ na środowisko wodne. Jednym z przykładów, który najlepiej odzwierciedla wpływ wykorzystywanych surowców w kosmetykach na środowisko jest m.in. wykorzystanie mikrocząstek np. w peelingach do ciała, które ostatecznie trafiają do siedlisk wodnych powodując zanieczyszczenie [Kozłowska i współ., 2019, 952; Cheung i Fok, 2016, 582; Eriksen i współ., 2013, 177; Rochman i współ., 2013, 1646; Cole i współ., 2013, 6646; Cosmetics Europe, 2015; Anagnosti i współ., 2021]. W przypadku produktu niespłukiwanego najważniejsze informacje, które należy przekazać konsumentom to dawkowanie odpowiedniej ilości produktu i częstotliwość użytkowania [Cosmetics Europe, 2012]. Jest to kolejna strategia mająca na celu minimalizację wpływu produktu na środowisko oraz poprawę biodegradowalności

formuł, co jest centralnym aspektem profilu zrównoważonego rozwoju i ekologiczności kosmetyków [Campion i współ., 2014; Philippe i współ., 2012 952].

➤ *Faza pokonsumpcyjna*

Do najbardziej optymalnych technik gospodarowania odpadami należą ich ponowne wykorzystanie, recykling, spalanie z odzyskiem energii lub kompostowanie [Cosmetics Europe, 2012]. Firmy powinny również wywierać wpływ na konsumentów, aby stosowali przyjazne dla środowiska praktyki utylizacji, poprzez wybór rodzaju opakowania, wagi, rozmiaru, etykietowania, a nawet inicjatywy zewnętrzne mające na celu zwiększenie recyklingu i ponownego użycia.

Przykładem gospodarowania odpadami zgodnie z koncepcją zrównoważonego rozwoju mogą być działania podejmowane przez firmę L’Oreal. Od 2001 r. w fabryce L’Oréal Warsaw Plant przetwarzane są wszystkie odpady poprodukcyjne. Firma kieruje się trzema kluczowymi zasadami: ograniczanie wytwarzania odpadów, a jeśli to możliwe całkowite unikanie ich wytwarzania oraz ich przetwarzanie. Z odpadów produkowane są pasty do zębów, cegły, płyny do spryskiwaczy, pasty BHP do czyszczenia rąk oraz płyny do szyb samochodowych. W 2018 r. fabryka L’Oréal Warsaw Plant ograniczyła o 40% generowanie odpadów (na pojedynczy produkt końcowy w odniesieniu do roku bazowego 2005 r.), przy jednoczesnym wzroście produkcji o 250% [L’Oréal, 2018].

Z kolei firma P&G deklaruje, że 100% zakładów nie produkuje odpadów produkcyjnych. Ponadto 90% opakowań produktów nadaje się do recyklingu lub istnieją programy umożliwiające ich recykling oraz 99,5% opakowań papierowych zawiera materiały pierwotne pochodzące z recyklingu lub certyfikowane przez firmy zewnętrzne. W 2017 firma odebrała Nagrodę Lighthouse Momentum for Change Award przyznaną przez Sekretariat Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu (*ang. United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC*) za pierwszą na świecie butelkę

do szamponu nadającą się do recyklingu wyprodukowaną z plastiku zbieranego z plaży [P&G, 2021].

➤ *Surowce*

Projektując skład kosmetyku należy wziąć pod uwagę wiele aspektów: bezpieczeństwo, funkcję każdego składnika, stabilność formułacji i preferencje konsumentów. Wybierając produkt zrównoważony, konsument oczekuje wysokiej jakości i skuteczności takiej samej jak w przypadku „niezrównoważonej” alternatywy [Sheehan, 2014, 289].

Choć wpływ na zrównoważony rozwój występuje na wszystkich etapach cyklu życia produktu kosmetycznego, to dobór surowców zasługuje na największą uwagę. Projektowanie kosmetyków na bazie alternatywnych składników uważanych za bardziej zrównoważone może być dość trudne ze względu na możliwy brak wydajności, niestabilność i ograniczenia estetyczne zwykle związane z ich użyciem, a także oczekiwanym działaniem [Beerling, 2014; Saxe, 2011, 389; Saraf, 2012].

Zrozumienie różnych klas składników jest ważne przy formułowaniu zrównoważonego produktu kosmetycznego. Syntetyczne, naturalne, pochodzenia naturalnego, identyczne z naturalnymi, organiczne i zielone to tylko niektóre z marketingowych zwrotów. Aby móc dokładnie przeanalizować jak dany produkt kosmetyczny może stać się bardziej zrównoważony, ważne jest określenie niektórych definicji składników [Beerling, 2014; Saxe, 2011, 389; Saraf, 2012]. Definicja składnika naturalnego oraz składnika pochodzenia naturalnego nie zawsze jest oczywista. Jeśli związek występuje w przyrodzie i jest używany w swojej pierwotnej postaci lub jeśli ekstrahowany jest z naturalnego źródła i nie jest poddawany przemianom chemicznym, określany jest jako naturalny. Natomiast jeśli zachodzi przemiana chemiczna, uznawany jest za surowiec pochodzenia naturalnego. Definicje kosmetyków naturalnych i organicznych nie są obecnie zharmonizowanym zestawem norm. Istnieją jednak wytyczne, takie jak ISO 16128, które oferują ramy

do określenia surowca naturalnego, pochodzenia naturalnego, organicznego w produktach na podstawie charakterystyki składników. Oprócz tego istnieją europejskie jednostki certyfikujące, które zajmują się normami dotyczącymi kosmetyków naturalnych i organicznych. Wyróżnić można wiodące organizacje certyfikujące: BDIH (Niemcy), Natrue (Belgia), Ecocert Greenlife (Francja) [Sulek i współ., 2015, 96; Beerling i Sahota, 2014]. W ostatnich latach podjęto próby utworzenia międzynarodowych norm opartych na harmonizacji różnych norm krajowych, które to doprowadziły do opracowania COSMOS (COSMetics Organic Standard) [COSMOS-standard, 2013; Fonseca-Santos i współ., 2015, Barros i Barros, 2020; Franca i Ueno, 2020, 133].

Ważną obecnie strategią jest koncepcja zielonych kosmetyków czyli, produktów, które zawierają naturalne i organiczne składniki pochodzenia roślinnego, natomiast eliminują syntetyczne składniki, takie jak na przykład parabeny, ftalany, laurylosiarczan sodu. ***Należy jednak podkreślić, że naturalne, organiczne czy zielone surowce niekoniecznie oznaczają surowce zrównoważone.*** Kosmetyk naturalny, organiczny i zielony odnosi się do składników produktu, które są sklasyfikowane według uprawy, pochodzenia oraz braku substancji syntetycznych. ***Kosmetyk zrównoważony natomiast uwzględnia wszystkie możliwe skutki związane z cyklem życia produktu.*** Ważne jest również wyjaśnienie co oznacza „zrównoważony” w kontekście definicji produktu kosmetycznego. Termin ten nie ma jednej, uniwersalnej definicji, ale odnosi się do produktu z atrybutami korzystnymi dla środowiska, a także odpowiedzialności etycznej, społecznej i ekonomicznej. Chociaż nie jest to możliwe, aby oficjalnie oznaczyć produkt kosmetyczny jako „zrównoważony”, istnieją etykiety sprawiedliwego handlu, oznakowania ekologiczne oraz wskaźniki zrównoważonego rozwoju i społecznej odpowiedzialności biznesu, które w tym kontekście zbliżają do klasyfikacji tego, czym jest kosmetyk zrównoważony [Fonseca-Santos i współ., 2015, Barros i Barros, 2020; Franca i Ueno, 2020, 133; Boom, 2019, 270].

Aby podjąć świadomą decyzję dotyczącą określonego składnika, zawsze należy brać pod uwagę, jaka dana substancja była syntetyzowana, ekstrahowana lub oczyszczona. W zrównoważonym rozwoju równie ważne jest źródło surowca z którego został wytworzony (tj. syntetyczny, pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego). Na rynku istnieje dużo dezinformacji, gdzie zwykle kojarzy się, że wszystkie syntetyki są złe, natomiast surowce oparte na naturze są dobre, choć nie zawsze jest to prawdą. Chociaż naturalne składniki są zawsze postrzegane jako preferowane w tego typu produktach, mogą one również wiązać się z obawami o zrównoważony rozwój. Surowce pochodzenia roślinnego mogą na przykład prowadzić do problemów z wylesianiem. Przykładem może być pozyskiwanie oleju palmowego, które doprowadziło do wylesiania obszarów tropikalnych lasów deszczowych, tym samym zagrażając wielu gatunkom zwierząt (np. orangutany, lokalna populacja) oraz przyczyniło się do zmiany klimatu poprzez zwiększenie emisji gazów cieplarnianych [Vijay i współ., 2016]. Kolejnym przykładem może być pozyskiwanie skwalenu z wątroby rekinów, które doprowadziło do nadmiernej eksploatacji gatunku, a nawet na skraj jego wyginięcia [Popa i współ., 2015]. Innym przykładem może być również pozyskiwanie wosku pszczelego. Aspekt zrównoważonego rozwoju w tym przypadku dotyczy hodowli pszczół, sposobu ich trzymania i traktowania [Heldermann, 2016]. Podsumowując, tylko wtedy, gdy dany składnik został wyhodowany, zebrany, traktowany w odpowiedni sposób można go uznać za zrównoważony.

W przypadku wielu składników syntetycznych to produkty petrochemiczne stanowią dużą grupę surowców do dalszego przetwarzania chemicznego. Pochodne petrochemiczne nie są zgodne z definicją zrównoważonych produktów, głównie ze względu na nieodnawialność zasobów ropy naftowej, emisji zanieczyszczeń do powietrza oraz emisji odpadów do oceanu i gleby [Olajire, 2014]. Silikony, które ze względu na wysoką trwałość oraz zdolność do bioakumulacji, mogą stwarzać zagrożenie dla zdrowia ludzi, organizmów wodnych i środowiska [Lassen i współ.,

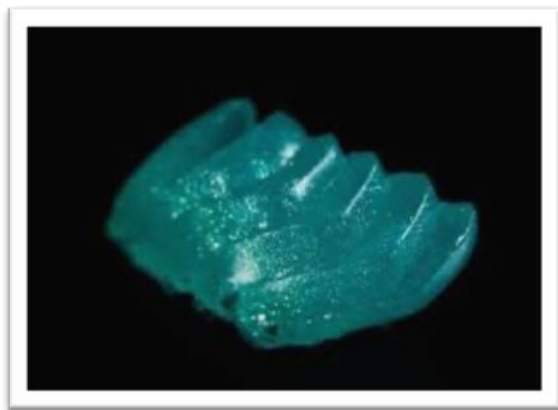
2005]. Jednakże składniki syntetyczne mogą również odgrywać ważną rolę w zrównoważonym rozwoju surowców i nie można ich automatycznie wykluczyć. Analogicznie do naturalnych składników, syntetyki mogą być zrównoważone, o ile zostały wyprodukowane zgodnie z zasadami zielonej chemii. Zielona chemia jest definiowana jako „*projektowanie produktów i procesów chemicznych w celu ograniczenia lub wyeliminowania stosowania i wytwarzania niebezpiecznych substancji*”, co można również tłumaczyć jako *efektywne wykorzystanie surowców odnawialnych, minimalizowanie zużycia energii, zapobieganie powstawania odpadów, unikanie stosowania toksycznych i niebezpiecznych odczynników, rozpuszczalników podczas produkcji, a także projektowanie biodegradowalnych produktów* [Campion i współ., 2014, 31; Anastas i Eghbali, 2010; Philippe i współ., 2012, 952].

Ciekawe wyniki badań zaprezentował Maotsela i współ., którzy przedstawili produkcję mydła w oparciu o zielone technologie. Badania polegały na wykorzystaniu materiałów odpadowych, takich jak łój wołowy i oleje jadalne, które po usmażeniu usuwane są z gospodarstw domowych i restauracji. Odpadowy olej oczyszczono roztworem solanki i nadtlenkiem wodoru. Oczyszczone zużyte oleje spożywcze i łój wołowy zmieszano w różnych proporcjach z olejem kokosowym, a następnie triglicerydy zawarte w olejach roślinnych i łoju wołowym zostały zmydlone wodorotlenkiem sodu w wyniku hydrolizy. Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że otrzymane mydło wykazało dobre właściwości fizyczne. Stwierdzono, że odpadowy olej roślinny po oczyszczeniu i w zoptymalizowanych proporcjach z łojem i innymi dodatkami może zostać z powodzeniem wykorzystany do produkcji mydła toaletowego, co może wpłynąć na ograniczenie zanieczyszczeń środowiska [Maotsela i współ., 2019, 541].

Innym przykładem może być również wykorzystanie ekstraktów z roślinnych produktów ubocznych. Łuska komosy ryżowej, uważana za odpad, bogata jest w saponiny i stanowi ok. 8% rośliny. Na podstawie doniesień o korzystnych

właściwościach nasion komosy ryżowej, a zwłaszcza wysokiej zawartości saponin w jej łuskach, opracowano przemysłową ekstrakcję łuski komosy ryżowej. Następnie taki ekstrakt został sprawdzony w wielu badaniach in vitro i in vivo pod kątem bezpieczeństwa oraz jako delikatny składnik złuszczący w produktach do pielęgnacji skóry. Stwierdzono również, że łatwo ulega biodegradacji [Hitce i współ., 2018; Ahumada i współ., 2016, 438].

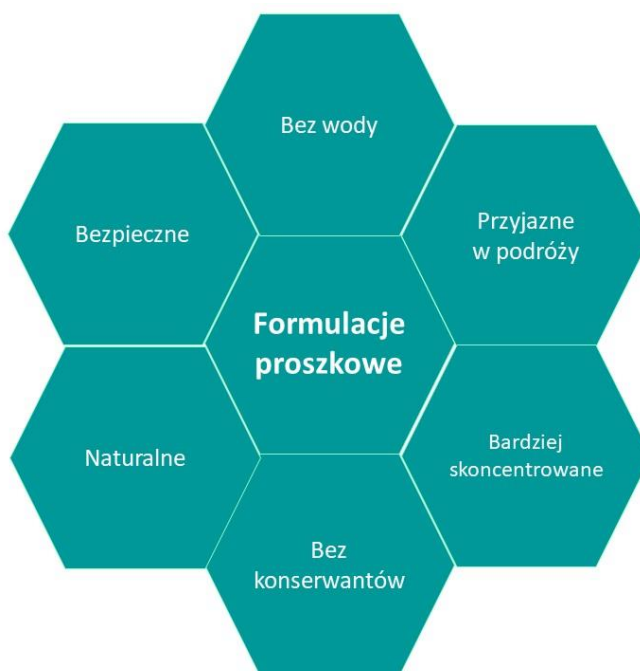
Kolejną strategią zgodną z zasadami zrównoważonego rozwoju może być produkt firmy CRODA, którego skład charakteryzuje się ograniczoną ilością wody (kosmetyk typu „waterless”). Jest to szampon „*Mermaid Jelly Shampoo*”, w skoncentrowanej formule ogona syrenki.



Rys.8. „*Mermaid Jelly Shampoo*” -
szampon typu *waterless* firmy CRODA

Formulacje proszkowe są również przykładem produktów zrównoważonych. Kosmetyki tego typu bazują na surowcach pochodzenia naturalnego, a nawet surowcach dotychczas spotykanych w produktach spożywczych, wyznaczając nowy, proekologiczny trend. Bezwodna forma produktu nie zawiera w składzie konserwantów, emulgatorów i innych substancji chemicznych uznawanych za szkodliwe. Formulacje proszkowe wykazują szereg zalet przede wszystkim łatwe przechowywanie, wygodny transport bez utraty masy produktu spowodowanej

wyciekiem. Istnieje również możliwość zastosowania mniejszych, papierowych opakowań. Innowacyjna formuła proszku w kontakcie z wodą zmienia się w delikatną piankę lub żel. Kosmetyki bezwodne projektowane są dla nowoczesnego odbiorcy z wysoko rozwiniętą świadomością ekologiczną, który poszukuje aktywnego i skutecznego produktu, a przy tym łagodnego dla skóry i przyjaznego dla środowiska [Podkowa-Zawadzka i współ., 2020, 161; Nanbu 2009; Petritsch, 1998; Perfitt i Carimbocas, 2017; Neame i współ., 2016; Zięba, Ocieczek, Czerwona, 2019, 125].



Rys.9. Formulacje proszkowe jako przykład produktów zrównoważonych

Podsumowując, każdy składnik należy ocenić indywidualnie pod kątem jego wpływu na środowisko, gospodarkę i społeczeństwo. Wszystkie kategorie składników odgrywają fundamentalną rolę w formulacji, tak aby produkt mógł spełnić stawiane mu wymagania jak np.: stabilność fizyczna, obojętność chemiczna, zadowalający profil bezpieczeństwa i skuteczności, a także utrzymanie optymalnych cech sensorycznych. Pierwsza podstawowa zasada recepturowania kosmetyków – ich zgodność z literą prawa – pozostaje obowiązująca. Poza nią istnieje pewien zasób

możliwości wykreowania kosmetyków bliższych idei zrównoważonego rozwoju. Dobierając surowce, warto zwrócić uwagę na ich stopień biodegradowalności, toksyczność dla organizmów wodnych i potencjał bioakumulacji.

2.2. Nowe technologie kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała w aspekcie bezpieczeństwa stosowania

Producenci kosmetyków nieustannie poszukują nowych rozwiązań ograniczających negatywny wpływ anionowych związków powierzchniowo czynnych na skórę. Opracowano szereg metod osiągnięcia tego efektu. Przykładowo preparaty mogą być wzbogacane dodatkowymi substancjami, takimi jak związki tłuszczowe, polimery, białka i ich hydrolizaty, aminokwasy, ekstrakty roślinne [Bujak i współ., 2020, 973; Klimaszewska i współ., 2019, 102; Nizioł-Łukaszewska i współ., 2017, 32]. Kosmetyki przeznaczone do higieny ciała służą do usuwania zanieczyszczeń, potu lub sebum jak również wspomagają proces prawidłowego złuszczenia martwych komórek naskórka. Dlatego oczyszczanie jest pierwszym krokiem w codziennej pielęgnacji skóry. Główne związki odpowiedzialne za usuwanie zanieczyszczeń to surfaktanty, stąd też obecne strategie w zakresie formułowania kosmetyków oczyszczających obejmują ograniczenie działania związków powierzchniowo czynnych tylko do usunięcia niepożądanych zanieczyszczeń, bez interakcji z warstwą rogową naskórka, gdyż jej naruszenie powoduje takie zmiany jako suchość, swędzenie, podrażnienie, a w konsekwencji szybsze starzenie się skóry [Ananthapadmanabhan i współ., 2019, 80]. Surfaktanty zawarte w kosmetykach oczyszczających mogą powodować uszkodzenia białek i lipidów skóry. Aby kosmetyki myjące były bezpieczne w kontekście oddziaływania ze skórą, w pierwszej kolejności należy zminimalizować działanie związku powierzchniowo czynnego, które prowadzi do uszkodzenia białek i lipidów skóry [Seweryn, 2018, 242; Ananthapadmanabhan i współ., 2004, 16]. Podczas gdy wszystkie związki powierzchniowo czynne mają w pewnym stopniu mają tendencję

do interakcji z lipidami, ich interakcje z białkami mogą się znacznie różnić, w zależności od charakteru ich grupy funkcyjnej. Niektóre surfaktanty z względu właśnie na zmniejszone interakcje z białkami skóry zostały sklasyfikowane jako „mniej drażniące”. Surfaktanty, które minimalnie oddziałują zarówno z lipidami i białkami skóry są szczególnie łagodne [Zięba i współ., 2019,1; Seweryn i Bujak, 2018, 17294; Klimaszewska i współ., 2021, 106; Małysa i współ., 2017, 154; Regan, Mollica i Ananthapadmanabhan, 2013, 23; Walters i współ., 2012,1]. Kolejnym czynnikiem, który może wpłynąć na pogorszenie stanu skóry jest wysokie pH kosmetyku oczyszczającego [Hawikins i Ananthapadmanabhan, 2017]. Wzmacnianie łagodności można osiągnąć również poprzez wprowadzenie do kompozycji preparatu środków natłuszczających i nawilżających jak na przykład: lipidy, środki okluzyjne i środki utrzymujące wilgoć, które minimalizują szkodliwe interakcje między związkami powierzchniowo czynnymi, a białkami i lipidami skóry. Ponadto substancje te pełnią rolę łagodzącą, uzupełniając lipidy skóry utracone podczas mycia, a tym samym zmniejszają uszkodzenia skóry [Ananthapadmanabhan i współ., 2019, 80].



Rys.10. Nowoczesne strategie w technologii łagodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny [Ananthapadmanabhan i współ., 2019, 80]

Rola związków powierzchniowo czynnych w łagodnym oczyszczaniu skóry.

Warstwa rogowa naskórka składa się z 10-15 warstw korneocytów osadzonych w macierzy lipidowej (cement międzykomórkowy). Stanowi barierę uniemożliwiającą wniknięcie zanieczyszczeń środowiskowych i patogenów do organizmu. Ponadto zapobiega nadmiernej utracie wody z głębszych warstw skóry do środowiska. Korneocyty powstają w procesie rozpadu komórek tworzących głębsze warstwy naskórka (keratynocytów). Korneocyty łączy spoiwo lipidowe, które zawiera szereg związków, w tym około 50% stanowią ceramidy, 25% cholesterol, 15% wolnych kwasów tłuszczowych i 10% estrów cholesterolu [Harding, 2004, 6]. Ważnymi składnikami warstwy rogowej naskórka są substancje obecne w korneocytach, tworzące tzw. naturalny czynnik nawilżający. NMF składa się z higroskopijnych substancji między innymi z wolnych aminokwasów (około 40%), soli sodowej kwasu piroglutaminowego (około 12%), soli kwasu mlekowego (około 12%), mocznika (około 7%), soli nieorganicznych (około 18,5%) [Fowler, 2012].

Główną funkcją naskórka jest tworzenie tzw. filmu hydrolipidowego, który stanowi warstwę ochronną znajdującą się na granicy warstwy rogowej naskórka a otoczeniem. Mieszanina zawiera głównie sebum i wydzieliny gruczołów łojowych, które nadają skórze miękkość oraz wykazuje właściwości antybakteryjne i przeciwgrzybicze. Jest to mieszanina lipidów nabłonkowych, wolnych kwasów tłuszczowych (około 5%), glicerydów (około 50%), wosków (około 20%), skwalenu (około 10%), estrów cholesterolu (około 4%), cholesterolu (około 1%), steroli (około 1%) oraz innych substancji (około 9%). Na powierzchni skóry mieszanina łączy się z pewną ilością wody oraz składnikami potu, tworząc emulsję typu W/O. Możliwe jest tworzenie emulsji dzięki obecności steroli, które służą jako emulgatory W/O. Wodna faza emulsji zawiera rozpuszczone substancje wydzielane z potem, z których większość ma właściwości higroskopijne. Przyciągają one wodę z otoczenia i utrudniają jej odparowywanie z powierzchni warstwy rogowej naskórka. Warstwa

rogowa spełnia funkcję bariery fizycznej chroniącej przed utratą wody z ustroju, ale również barierę immunologiczną oraz mikrobiologiczną [Marks, 2004, 2017; Lee i Friedman, 2016, 1047].

Surfaktanty należą do najważniejszych czynników mogących powodować podrażnienia skóry ze względu na to, iż mogą wchodzić w interakcje z białkami i lipidami warstwy rogowej naskórka. Wszystkie uszkodzenia warstwy rogowej naskórka spowodowane użyciem związków powierzchniowo czynnych mogą mieć wpływ na wiele funkcji bariery skórnej. Dane literaturowe wskazują, że występowanie podrażnień skóry związane jest głównie z obecnością wolnych monomerów cząsteczek związku powierzchniowo czynnego w roztworze wodnym [Moris i współ., 2019, 55]. Monomery zaadsorbowane na powierzchni skóry mogą wchodzić w interakcje z białkiem keratyny warstwy rogowej, powodując denaturację jego struktury α -helisy. Degradacja struktury białek ułatwia wymywanie białek ze skóry i ich solubilizację w roztworze [Ananthapadmanabhan, 2017, 319; Seweryn 2018, 242; Imokawa 1975, 484]. Powstawanie podrażnień warstwy rogowej naskórka w wyniku działania surfaktantów spowodowane jest pęcznieniem oraz zwiększoną przepuszczalnością struktur skóry, co w znacznym stopniu prowadzi do penetracji obcego materiału do głębszych warstw, powodując reakcję biochemiczną. Docierając do głębiej położonych żywych komórek, są bodźcem wywołującym odpowiedź immunologiczną, co objawia się pojawieniem miejscowych czerwonych plam na skórze, swędzeniem, podrażnieniem lub zapaleniem. Co więcej, pęczniejące białka keratynowe po odparowaniu nadmiaru wody mają mniejszą zdolność wiązania wody. W efekcie poziom nawilżenia skóry jest niższy, a naskórek mniejszy elastyczny. Ładunek związku powierzchniowo czynnego również odgrywa zasadniczą rolę w interakcjach ze skórą. Negatywny wpływ na białka przypisuje się przede wszystkim jonowym związkom powierzchniowo czynnym, które mają zdolność wiązania poprzez stosunkowo silne oddziaływania elektrostatyczne [Morris i współ., 2019, 55; Ananthapadmanabhan i współ., 2013, 337; Walters i współ., 2012, 1;

Walters i współ., 2008, 53; Effendy i Maibach, 1996, 15; Okasaka i współ., 2018, 99; Lemery i współ., 2015, 424; Purohit i współ., 2014, 379].

Interakcje między związkami powierzchniowo czynnymi a lipidami warstwy rogowej skóry dotyczą głównie procesów wymywania lipidów tworzących naskórkowy film hydrolipidowy. Dotyczy to takich aspektów jak odtłuszczenie skóry, usuwanie potu, łoju i zanieczyszczeń podczas codziennych zabiegów higienicznych. Związki powierzchniowo czynne zdolne są również do interakcji z lipidami, które tworzą cement międzykomórkowy warstwy rogowej naskórka. Dlatego ważne jest, aby podczas procesu oczyszczania skóry przez związki powierzchniowo czynne, nie zachodziła interakcja z dwuwarstwowymi lipidami warstwy rogowej naskórka, ponieważ stanowi ona główną barierę dla utraty wody ze skóry [Seweryn, 2018, 242; Ananthapadmanabhan i współ., 2004, 16; Imokawa i współ., 1975, 484].

Wiele badań eksperymentalnych wykazało, że narażenie na roztwór związków powierzchniowo czynnych, w którym przekroczone zostało CMC prowadzi do międzykomórkowej solubilizacji lipidów i ich wypłukiwania z warstwy rogowej naskórka [Rhein i współ. 1986, 125; Rhein i współ., 1990, 180; Ananthapadmanabhan i współ., 1996, 185; Imokawa i współ., 1975, 125, Moore, 2003, 143; Morris i współ., 2019, 55]. Możliwe konsekwencje to złuszczenie warstwy rogowej naskórka, upośledzenie jej funkcji barierowych i wzrost poziomu TEWL. Niektóre badania wskazują również, że monomery, które są cząsteczkami o małych rozmiarach, mogą zostać zaadsorbowane i osadzone w ciekłokrystalicznej strukturze warstwy rogowej naskórka, zaburzając jej strukturę przestrzenną i zwiększając przepuszczalność. W skrajnych przypadkach po dłuższym kontakcie między SC a roztworem środka powierzchniowo czynnego cement międzykomórkowy może ulec upłynnieniu i lipidy naskórka mogą być bardziej podatne na rozpuszczanie. W sytuacji zwiększonej przepuszczalności monomery zdolne migrować do głębiej położonych obszarów warstwy rogowej naskórka. Z kolei cząsteczki wody również mogą migrować na powierzchnię naskórka, co powoduje większe parowanie

i suchość warstwy rogówki. Skóra staje się sucha i traci elastyczność [Seweryn, 2018, 242; Ananthapadmanabhan i współ., 2004, 16; Imokawa i współ., 1975, 484; Rhein i współ. 1986, 125; Rhein i współ., 1990, 180]. Monomery obecne w strukturze cementu międzykomórkowego mogą spowodować uszkodzenie enzymów wytwarzających lipidy tworzące macierz międzykomórkową. W warstwie rogowej naskórka istnieją odpowiednie proporcje między frakcjami ceramidu, kwasu tłuszczowego i cholesterolu. Gdy jeden ze składników zostanie usunięty, cały system może zostać zdestabilizowany i uszkodzony. Usunięcie kwasów tłuszczowych z pozostałych składników może niekorzystnie wpłynąć na zachowanie pożądanej struktury cieczy, co może skutkować nadmierną sztywnością warstwy rogowej. Oprócz wzrostu TEWL, uczucie suchości skóry, pękanie, a w skrajnych przypadkach rumień oraz zaburzenie procesu keratynizacji. Eliminacja związanych lipidów macierzy międzykomórkowej zakłóca idealne warstwowe ułożenie komórek tworzących naskórek. Korneocyty mogą zbliżyć się do siebie i migrować między warstwami, agregując w większe skupiska komórek. Proces złuszczenia może przebiegać nierównomiernie. Powierzchniowe działanie związków powierzchniowo czynnych na lipidy skóry może nie prowadzić do natychmiastowych podrażnień skóry, ale może objawiać się jej wysuszeniem. Przy ciągłych uszkodzeniach taka sytuacja może się stopniowo odnawiać i skutkować naruszeniem bariery [Wilhelm i współ., 1994, 981; Wilhelm i współ., 1993, 310]. Niektóre badania wskazują, że surfaktanty mogą mieć tendencję do uszkodzania lipidów, ale za to nie wchodzą w interakcje z białkami warstwy rogowej naskórka. Przykładem mogą być niejonowe związki powierzchniowo czynne, takie jak alkilopoliglukozydy i amfoteryczne związki powierzchniowo czynne, takie jak kokoamidopropylobetainy, które wykazują minimalną tendencję do interakcji z białkami, ale za to wykazują większą skłonność do interakcji z lipidami [Ananthapadmanabhan i współ., 2004, 16; Ananthapadmanabhan i współ., 2019, 80].

Potencjalne działanie drażniące na skórę zależy również od czasu trwania kontaktu związku powierzchniowo czynnego przed osiągnięciem CMC oraz od typu i stężenia związku powierzchniowo czynnego. Po przekroczeniu CMC nasilenie działania drażniącego jest mniejsze. Anionowe surfaktanty są bardziej drażniące niż amfoteryczne i niejonowe związki powierzchniowo czynne. Również dodatek amfoterycznych związków powierzchniowo czynnych do anionowych wpływa na łagodniejsze oddziaływanie ze skórą [Ananthapadmanabhan i współ., 2009, 307; Ananthapadmanabhan i współ., 2019, 80].

Prawidłowe oczyszczenie skóry wymaga łagodności zarówno w stosunku do białek, jak i lipidów, stąd wybór odpowiednich surfaktantów jest bardzo ważny. Stosowanie łagodnych związków powierzchniowo czynnych lub mieszanin jonowych z niejonowymi może prowadzić otrzymania łagodnych produktów.

W badaniach Klimaszewskiej i współautorów stwierdzono, że płyn do kąpieli zawierający nowo zsyntetyzowaną sulfobetainę na bazie oleju ze słodkich migdałów (INCI: Oleylamidopropyl Sultaine) miał najniższą liczbę zeinową, najniższy wzrost pH roztworu albuminy bydlęcej oraz najniższą zdolność emulgowania tłustych zabrudzeń. Struktura molekularna związku powierzchniowo czynnego zastosowanego w wytwarzanych preparatach posiadała ujemnie naładowaną grupę sulfonianową oraz dodatnio naładowany czwartorzędowy atom azotu. Takie struktury molekularne sugerują, że właściwości funkcjonalne tych substancji są łagodne. Wyniki badań potwierdziły, że amfoteryczne związki powierzchniowo czynne wykazują bardzo niskie działanie drażniące, przez co stosowanie ich w tego typu wpływa na poprawę łagodności i bezpieczeństwa stosowania [Klimaszewska i współ., 2021, 106].

Alternatywnie można zastosować mieszaniny różnych rodzajów związków powierzchniowo czynnych (np. anionowe z niejonowymi, amfoterycznymi lub kationowymi). Struktury powstające w takich układach, np. kombinacje związków powierzchniowo czynnych i polimerów, czy tworzenie mieszanych miceli w układach zawierających różne rodzaje związków powierzchniowo czynnych,

zmniejszają niekorzystne skutki działania związków myjących na skórę. Często stosowaną metodą ograniczania niekorzystnych skutków dla skóry powodowanych przez anionowe związki powierzchniowo czynne jest wprowadzenie do produktu kationowego związku powierzchniowo czynnego. Przykładem mogą badania Bujaka, Nizioł-Łukaszewskiej oraz Zań, w których zaobserwowano, że chlorek hydroksypropylotrimoniowej gumy guar (*INCI: Guar Hydroxypropyltrimmonium Chloride*) jest nie tylko skutecznym składnikiem pielęgnacyjnym, ale również znacząco wpływa na poprawę bezpieczeństwa stosowania preparatów do mycia ciała na bazie anionowych związków powierzchniowo czynnych. W badaniach wykazano, że dodatek kationowego związku powierzchniowo czynnego w modelowej recepturze produktu do mycia ciała nawet w bardzo niskim stężeniu znacznie zmniejsza działanie drażniące na skórę. W produkcie zawierającym 0,5% polimeru, stężenie zeiny spadło o około 35% w porównaniu z próbką niewzbogaconą kationowym polimerem. Ponadto wykazano, że kosmetyki zawierające kationową pochodną gumy guar mają zdecydowanie mniejsze zdolności emulgowania zabrudzeń tłuszczowych co również może przyczynić się do redukcji działania drażniącego kosmetyku. Należy również zauważyć, że włączenie kationowego polimeru do preparatu nie wpłynęło na pogorszeniu właściwości funkcjonalnych produktu (lepkość, właściwości pieniające). Zaobserwowano nawet, że dodatek kationowego polimeru przyczynił się do poprawy trwałości wytworzonej piany przez modelowe preparaty. Uzyskane w badaniach wyniki wskazały bezsprzecznie, że amfifilowe polimery kationowe na bazie gumy guar to zrównoważony surowiec, który znacząco poprawia bezpieczeństwo stosowania kosmetyków przeznaczonych do mycia ciała, a jednocześnie jest przyjazny dla środowiska [Bujak, Nizioł-Łukaszewska, Zań, 2020, 973].

W świetle obecnych trendów rozwojowych w segmencie kosmetyków myjących do ciała promuje się wykorzystanie surowców naturalnych jako alternatywę dla powszechnie stosowanych anionowych związków powierzchniowo

czynnych. Przykładem może być stosowanie alkilopoliglukozydów (APG). Są to niejonowe związki powierzchniowo czynne, które produkuje się z surowców odnawialnych takich jak oleje roślinne, cukier, skrobia. Surowce te ze względu na wysoką biodegradowalność, nietoksyczność oraz brak działania drażniącego na skórę są przyjazne dla człowieka i środowiska. Ponieważ APG są łatwo dostępne i stosunkowo niedrogi w użyciu, rośnie liczba prac nad metodami otrzymywania APG i ich pochodnych zawierających m.in. grupy sulfobursztynianowe i fosforanowe, które nadają im właściwości anionowych związków powierzchniowo czynnych. Przykładem mogą być badania Seweryna i Bujaka, w których przedstawiono możliwość wytwarzania łagodnych dla skóry kosmetyków do mycia ciała przy użyciu anionowych pochodnych fosforowych alkilopoliglukozydów o różnych długościach łańcuchów alkilowych (C4; C8; C10; C12) otrzymanych z surowców pochodzenia naturalnego. Wykazano, że częściowe zastąpienie alkilosiarczanów (*INCI: Sodium Laureth Sulfate*) pochodnymi alkilopoliglukozydów: (*INCI: Sodium Dibutylglucosides Hydroxypropyl Phosphate, Sodium Didecylglucosides Hydroxypropyl Phosphate, Sodium Dilaurylglucosides Hydroxypropyl Phosphate, Sodium Dicocoglucosides Hydroxypropyl Phosphate*) wpływa na zmniejszenie działania drażniącego, stopnia wysuszenia skóry oraz znacznie zmniejsza zdolność do emulgowania tłuszczów. Wyniki badań wskazały, że pomimo anionowego charakteru, fosforowe pochodne APG są ciekawą alternatywą dla powszechnie stosowanych związków powierzchniowo czynnych tego typu i mogą być stosowane jako surowce przeznaczone do produkcji kosmetyków myjących o podwyższonym poziomie bezpieczeństwa w zakresie interakcji ze skórą [Seweryn i Bujak, 2018, 17294].

Zwiększona świadomość konsumentów w zakresie ochrony środowiska oraz zaostrzenie przepisów środowiskowych skutecznie doprowadziły do większego zainteresowania biosurfaktantami jako alternatywy dla chemicznych związków powierzchniowo czynnych. Biosurfaktanty może zdefiniować jako powierzchniowo

czynne biocząsteczki wytwarzane przez mikroorganizmy. Są to surowce przyjazne dla środowiska ze względu na nietoksyczność, biodegradowalność, biokompatybilność. Charakteryzują się łagodnością oraz wysoką wydajnością nawet w ekstremalnych warunkach temperatury i pH. Ze względu na ich wyjątkowe właściwości funkcjonalne, biosurfaktanty znalazły zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu m.in. w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym oraz środkach ochrony osobistej [Akbari i współ., 2018; Wang, 2015, 503; Bockmuhl, 2012, Varvaresou i Iakovou, 2015, 214; Santos i współ., 2016]. Przykładem mogą być badania Lee i współ. w których zsyntezowano dwa rodzaje biosurfaktantów fosfolipidowych z kwasu z oleju rzepakowego LP(A) oraz oleju rzepakowego LP(O). Otrzymane surowce zbadano pod kątem właściwości międzyfazowych, detergencyjnych, właściwości zwilżania, stabilności emulsji, zdolności pianotwórczych. Wykonano również testy biokompatybilności oraz ostrego podrażnienia skóry i oczu. Wyniki wykazały, że obydwie systemy związków powierzchniowo czynnych LP (A) i LP (O) mają doskonałe właściwości międzyfazowe takie jak niskie CMC, napięcie powierzchniowe oraz wysoką stabilność piany. Testy ostrego podrażnienia skórno i ostrego podrażniania oczu wykazały natomiast, że obydwie związki powierzchniowo czynne LP są bardzo łagodne w porównaniu z konwencjonalnymi niejonowymi i anionowymi związkami powierzchniowo czynnymi stosowanymi w kompozycjach detergentów. Zaobserwowano również, że pierwotna biodegradowalność LP (A) i LP (O) wynosi odpowiednio 96,2% i 99,3%. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że obydwie związki powierzchniowo czynne mogą być z powodzeniem stosowane w produktach kosmetycznych oraz chemii gospodarczej [Lee i współ., 2017].

Rola pH w łagodnym oczyszczaniu skóry

Właściwa regulacja pH skóry ma kluczowe znaczenie dla fizjologicznych funkcji skóry, takich jak integralność, spistość warstwy rogowej naskórka (SC), homeostaza bariery naskórkowej i ochrona przeciwbakteryjna. W ostatnich latach pojawiły się liczne badania dotyczące zmian pH głębszych warstw warstwy rogowej naskórka, a także wpływu czynników fizjologicznych i patologicznych. Na wartość pH skóry wpływa wiele czynników endogennych, np. nawilżenie skóry, pot, łój, anatomia skóry, predyspozycje genetyczne i wiek. Z kolei ważnym czynnikiem egzogennym, który może przyczynić się do uszkodzenia warstwy rogowej naskórka to pH kosmetyku oczyszczającego. Uważa się, że zmiany pH odgrywają istotną rolę w patogenezie chorób skóry, takich jak kontaktowe zapalenie skóry, atopowe zapalenie skóry, rybia łuska, trądzik pospolity oraz infekcje grzybami *Candida albicans* [Schmid-Wendtner i Korting, 2006, 296; Korting, 1995, 89; Surber i współ., 2018,132].

Powszechnie wiadomo, że klasyczne mydła mają odczyn zasadowy, natomiast syndety na bazie surfaktantów wykazują pH skorelowane z pH skóry, które mieści się w zakresie od 4,5 do 5,5. W swoich badaniach Schmid-Wendtner i Korting wykazali, że stosowanie mydeł alkalicznych prowadzi do przemijającego wzrostu pH, które po upływie czasu wraca do naturalnych wartości. Jednakże cykliczne stosowanie mydła zasadowego może prowadzić do zmiany pH, któremu towarzyszą również zmiany w mikroflorze skóry. Zaobserwowano również, że podwyższenie pH wpływa na różne choroby skóry. Przykładem mogą być osoby z atopową i suchą skórą u których stwierdzono, że pH skóry wynosi od 5,5 do 6,0 lub nawet wyższe [Schmid-Wendtner i Korting, 2006, 296].

Baranda i współ. przebadali pH oraz działanie drażniące dwudziestu dziewięciu produktów myjących przeznaczonych do skóry wrażliwej. Zauważono istotną korelację między pH a potencjałem drażniącym środków czyszczących.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że przy neutralnym oraz lekko kwasowym pH podrażnienie skóry jest najmniejsze [Baranda i współ., 2002, 494].

W wielu pracach naukowych zaobserwowano, że celowe obniżenie pH może prowadzić do poprawy wskaźnika regeneracji skóry. Przykładem mogą być badania Blaak i współautorów dla skóry starczej, które zostały poparte przez badania Behm i współautorów dla diabetyków i osób starszych. Wraz z wiekiem pH powierzchni skóry wzrasta do 6. Zwiększone pH koreluje ze zmniejszoną integralnością i spójnością bariery naskórkowej. Autorzy wykazali, że miejscowe stosowanie emulsji o pH 4,0 zwiększa integralność, spójność i regenerację warstwy rogowej naskórka [Blaak i współ., 2017, 284; Blaak i współ., 2011, 50; Behm i współ., 2015].

W przypadku chorób skóry utrzymanie lub przywracanie kwasowego pH warstwy rogowej naskórka korzystnie wpływa na funkcję bariery naskórkowej, mikroflorę skóry i zmniejszenie stanu chorobowego. Istnieje ścisły związek między pH powierzchni skóry a jej florą bakteryjną. Bakterie mogą rosnąć w dużym zakresie pH, przy czym większość jednak lepiej rozwija się przy pH zbliżonym do neutralnego, kwasowe pH może być bakteriostatyczne tylko dla niektórych szczepów. Przykładem mogą być badania Korting i współautorów, którzy zbadali wpływ regularnie stosowanego mydła i kostki syndet o kwasowym pH u pacjentów z trądzikiem. Po upływie 4 tygodni zaobserwowano zmniejszenie liczby zapalnych zmian trądzikowych, tj. grudkowo-krostkowych. W grupie używającej mydła średnia liczba zmian zapalnych wzrosła z 14,6 do 15,3, podczas gdy w drugiej grupie pacjentów, którzy stosowali kostki syndet o pH kwasowym, spadła z 13,4 do 10,4. Ponadto podwyższenie pH skóry tworzy sprzyjające środowisko dla rozwoju bakterii, zwłaszcza *Staphylococcus aureus*. Autorzy doszli do wniosku, że środki czyszczące o kwasowym pH powinny być preferowane do pielęgnacji skóry u nastolatków oraz pacjentów z chorobami łojotokowymi (trądzik pospolity, trądzik różowaty), atopowym zapaleniem skóry oraz kontaktowym zapaleniem skóry [Korting, 1995, 89].

Z drugiej jednak strony Hawikins i Ananthapadmanabhan w swoich badaniach testowali dwa identyczne żele do mycia ciała, w których jeden wykazywał pH o wartości 7, a drugi niskie w zakresie 5,5. Wyniki wykazały, że oczyszczanie przy neutralnym pH jest łagodniejsze dla skóry dzięki mniejszej przelnaskórkowej utracie wody (TEWL). Zaobserwowano, że w warunkach niskiego pH następuje zwiększona zdolność wiązania anionowych związków powierzchniowo czynnych przez białka skóry. Badania pokazały, oczyszczanie skóry zarówno łagodnym środkiem o obojętnym pH jak i o niskim pH powoduje przejściową zmianę pH, które wraca do normy w przeciągu godziny. W przeciwieństwie do stosowanie preparatów o pH zasadowym, stosowanie preparatów o pH obojętnym nie powoduje żadnej szkody dla warstwy rogowej naskórka [Hawikins i Ananthapadmanabhan, 2017].

Oczyszczanie skóry jest dziś rutynowym, codziennym zabiegiem higienicznym, stąd wybór właściwego środka czyszczącego jest ważny nie tylko dla pacjentów z chorobami skóry, ale także dla konsumentów ze zdrową skórą. Dlatego racjonalne wydaje się zalecanie środków czyszczących o pH około 5,5 do neutralnego dla „normalnej”, zdrowej skóry oraz stosowanie produktów o obniżonym pH, w przypadku specyficznych stanów chorobowych skóry (np. atopowe zapalenie skóry, cukrzyca, trądzik), charakteryzujących się zaburzeniem zakwaszenia warstwy rogowej naskórka.

Rola związków tłuszczowych w łagodnych kosmetykach przeznaczonych do higieny

W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono stosowaniu związków hydrofobowych w produktach do mycia ciała, gdzie pełnią rolę dodatków zapobiegających podrażnieniom skóry. Badania w tej dziedzinie koncentrują się na stosowaniu olejów roślinnych, hydrofobowych ekstraktów i kwasów tłuszczowych. Najnowsze osiągnięcia naukowe sugerują, że stosowanie surowców o składzie ilościowym i jakościowym zbliżonym do składników naturalnie

występujących w cemencie międzykomórkowym warstwy rogowej naskórka kompensują straty tych składników wymywanych w procesie mycia. Ostatnie prace pokazują również, że technologie łagodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała rozwijają się w kierunku pomagania skórze w budowaniu lepszej bariery oraz naprawie uszkodzeń poprzez zaopatrzenie jej w substancje czynne takie jak kwasy tłuszczowe, lipidy [Ananthapadmanabhan i współ., 2019, 80].

Surowce tłuszczowe minimalizują uszkodzenie bariery na dwa podstawowe sposoby: po pierwsze, poprzez zmniejszenie interakcji między czyszczącymi związkami powierzchniowo czynnymi a proteinami i lipidami skóry; a po drugie, przywracając te, które są nieuchronnie tracone podczas procesu oczyszczania skóry. Substancje natłuszczające, które również określa się jako składniki odbudowujące barierę ochronną skóry zdolne są do zmniejszania interakcji surfaktantów z płaszczem hydrolipidowym i lipidami międzykomórkowymi. Ich działanie polega na tworzeniu na skórze okluzyjnego filmu ograniczając dostęp monomeru do powierzchni skóry. Ponadto wprowadzenie do składu preparatu składników tłuszczowych zmniejsza skłonność związków powierzchniowo czynnych do usuwania lipidów z powierzchni skóry, a w konsekwencji minimalizuje suchość skóry. Wymaga to jednak wielokrotnego stosowania produktu zawierającego substancje hydrofobowe. Förster i współautorzy wykazali, że dodatek związków lipidowych wraz z zastosowaniem łagodnych kombinacji związków powierzchniowo czynnych nie tylko przeciwdziała negatywnym skutkom ubocznym związków powierzchniowo czynnych, ale także wywiera pozytywny wpływ na skórę. Na podstawie badań konsumenckich, analizy lipidów skóry oraz pomiaru TEWL stwierdzono, że żel pod prysznic z dodatkiem oleinianu glicerylu i kokoglukozydu wykazał najmniej reakcji skórnych, nie powodował rumienia oraz łuszczenia skóry w porównaniu do preparatu zawierającym 10% laurylosiarczanu sodu. Jednym z powodów wyjaśniających ten wynik może być fakt, że ciekłokrystaliczne struktury oleinianu glicerylu i kokoglukozydu wnikają głębiej w zrogowaciałe warstwy

naskórka i zwiększają integrację lipidów międzykomórkowych. Poprawa struktury lipidów zapobiega wysychaniu i łuszczeniu korneocytów, a tym samym zmniejsza szorstkość skóry. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że produkty do oczyszczania skóry zawierające składniki lipidowe oprócz ich podstawowego działania oczyszczającego wykazują również właściwości pielęgnacyjne [Förster i współ., 2000, 345].

Z kolei Ananthapadmanabhan i współautorzy w swoich badaniach opracowali płyn do mycia ciała, w którym jako główny związek powierzchniowo czynny zastosowali kokoilozetionian sodu (*INCI: Sodium Cocoyl Isethionate*), natomiast jako surowce nawilżające i zmiękczone wprowadzili różne kombinacje kwasów tłuszczowych i olei trójglicerydowych. Na podstawie przeprowadzonych testów potencjału drażniącego stwierdzono, że badane preparaty są łagodne dla skóry, natomiast badania kliniczne normalnego użytkowania potwierdziły zmniejszenie widocznych oznak suchości skóry oraz wzmocniły jej nawilżenie. W badaniach wykazano, że dodatek długołańcuchowych kwasów tłuszczowych obniża tendencję układu związków powierzchniowo czynnych do uszkodzenia lipidów. Ponadto zaobserwowano, że polarne oleje nawilżające, takie jak oleje trójglicerydowe, również zmniejszają wiązanie surfaktantów z białkami, co z kolei sprawia, że środki myjące są łagodniejszy dla skóry. Osadzanie i dostarczanie środków utrzymujących wilgoć, trójglicerydów i środków okluzyjnych może dodatkowo wzmocnić nawilżenie [Ananthapadmanabhan i współ., 2009, 307].

Rola ekstraktów roślinnych, aminokwasów i polimerów w łagodnym oczyszczaniu skóry

Substancje czynne pozyskiwane z roślin ugruntowały swoją pozycję jako cenny materiał do produkcji kosmetyków. Produkty lecznicze i kosmetyczne są formułowane ze składników zawierających całe kompleksy związków zawartych w roślinach lub pojedyncze substancje uznane za składniki aktywne [Aburjai

i Natsheh, 2003, 987; Chanchal i Swarnlata, 2008, 89]. Substancje pochodzenia naturalnego zawarte w preparatach kosmetycznych mogą znacząco przyczynić się do poprawy kondycji stanu skóry. Wykazują wiele korzystnych właściwości, takich jak: działanie przeciwsłoneczne, przeciwdziałające efektom starzenia, nawilżające, przeciwutleniające, przeciwbakteryjne. Ponadto mogą być używane jako substancje pomocnicze zwiększające stabilność lub biodostępność preparatów kosmetycznych. Aby skorzystać z prozdrowotnych właściwości substancji aktywnych, poszukuje się głównie składników zawierających przeciwutleniacze i właściwości przeciwzapalne, które są bezpieczne w użyciu [Gau i współ., 2008, 367; Lintner i współ., 2009, 461; Draelos, 2014, 137; Milam i Rieder, 2016, 452].

Ekstrakty roślinne są cennym źródłem naturalnych przeciwutleniaczy, które neutralizując wolne rodniki, mogą opóźnić proces rozkładu zawartych w cemencie międzykomórkowym nienasyconych lipidów i w ten sposób chronić ostatecznie przed uszkodzeniem bariery naskórkowej zmniejszając prawdopodobieństwo podrażnień skóry. Ponadto składniki aktywne zawarte w ekstraktach zdolne są do ochrony enzymów występujących w skórze przed denaturacją wywołaną przez środki powierzchniowo czynne [Kim i współ., 1997, 299; Katsarou i współ., 2000, 42].

Przykładem mogą być badania Nizioł-Łukaszewskiej, która w swojej pracy badała wpływ hydrofilowych ekstraktów z derenia na potencjał drażniący żeli do mycia ciała. Ekstrakty roślinne i substancje pochodzące z tej rośliny (łacińska nazwa: *Cornus mas* L.) wykazują nie tylko silne właściwości przeciwbakteryjne, ale także przeciwutleniające i tonizujące, skutecznie zapobiegając rozwojowi stanów zapalnych w organizmach żywych. Potencjał podrażnienia skóry każdego produktu oceniano przez oznaczenie liczby zeiny i współczynnika wzrostu poziomu pH roztworu albuminy surowicy bydłowej (BSA). Oba testy określały interakcję zachodzącą pomiędzy badanymi kosmetykami a białkami skóry. Badanie wykazało, że dodanie ekstraktu z derenia do preparatów żelowych do mycia ciała znacząco wpłynęło na zmniejszenie potencjału drażniącego żelu do mycia ciała i poprawę

bezpieczeństwa produktu. Ponadto badane ekstrakty nie tylko zmniejszyły potencjał drażniący żeli do mycia na bazie anionowych związków powierzchniowo czynnych, ale zawierały również wysoką zawartość związków bioaktywnych m.in. związki fenolowe, witaminę C, irydoidy, flawonoidy oraz antocyjany. Wyniki pokazały, że badane ekstrakty mogą być wykorzystywane jako innowacyjne i wielofunkcyjne surowce w przemyśle kosmetycznym [Nizioł-Łukaszewska i współ., 2017]. W innej pracy Nizioł-Łukaszewska i Bujak zbadali wpływ dodatku saponin na bezpieczeństwo stosowania żelu do mycia ciała. Ekstrakty roślinne bogate w saponiny mają zastosowanie jako składniki aktywne w kosmetykach, głównie ze względu na ich właściwości przeciwutleniające, regenerujące, przeciwstarzeniowe, przeciwzapalne oraz antybakteryjne. Stosowane w technologii produkcji kosmetyków myjących wykazują wysokie zdolności do obniżania napięcia powierzchniowego oraz bardzo dobre właściwości pianotwórcze emulgujące. Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że dodatek saponin zmniejszył potencjał drażniący żelu do mycia ciała o około 40-50% w odniesieniu do próbki bez ekstraktu [Nizioł-Łukaszewska, Bujak, 2018, 767].

Z kolei Klimaszewska i Ogorzałek podjęły próbę zminimalizowania działania drażniącego, wywołanego przez anionowy związek powierzchniowo czynny (*INCI: Sodium Laureth Sulfate*), poprzez wprowadzenie do receptur kosmetyków myjących dla skóry wrażliwej ekstraktu z szanty zwyczajnej. Ekstrakt z szanty zwyczajnej wykazuje działanie przeciwzapalne, przeciwbakteryjne i przeciwutleniające oraz tzw. *działanie antipollution*, czyli przeciwdziałania zanieczyszczeniom środowiska (takim jak: dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, tlenki azotu, lotne związki organiczne, ozon i cząstki stałe). Zanieczyszczenia te wpływają szkodliwie na ludzką skórę, powodując przedwczesne starzenie się skóry, pojawienie się wysypki skórnej czy wyprysków, tworzenie plam pigmentowych, mogą także pogorszyć się niektóre stany skóry, takie jak atopowe zapalenie skóry. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że wzrost stężenia ekstraktu z szanty zwyczajnej w kosmetykach myjących

doprowadził do zmniejszenia zmian pH roztworu albuminy wołowej w porównaniu z preparatem referencyjnym bez udziału ekstraktu. Zaobserwowano także, że wzrost stężenia ekstraktu w kosmetykach myjących prowadzi do znacznego wzrostu nawilżenia skóry oraz spadku transepidermalnej utraty wody. Zastosowanie ekstraktu w produktach zmniejsza również ich zdolność do emulgowania tłuszczów. Wyniki te wskazują na znaczne ograniczenie działania drażniącego kosmetyków myjących [Klimaszewska i Ogorzałek, 2020, 48].

Bujak natomiast przeanalizował wpływ aminokwasu - ektoiny na właściwości anionowych związków powierzchniowo czynnych. W oparciu o modelowe układy zeli pod prysznic przeprowadzono analizę wpływu ektoiny na działanie drażniące czterech anionowych związków powierzchniowo czynnych oraz ich zdolności do solubilizacji modelowego łożu. Oceniono również aktywność przeciwutleniającą i przeprowadzono badania cytotoksyczne na hodowlach komórkowych. Wykazano, że dodatek ektoiny do roztworów anionowych związków powierzchniowo czynnych poprawia bezpieczeństwo ich stosowania. Po wprowadzeniu ektoiny do roztworu surfaktantu odnotowano spadek potencjału drażniącego (o około 20%) i zmniejszenie zdolności rozpuszczania modelowego łożu (o około 10-20%). Dodatek ektoiny do roztworów związków powierzchniowo czynnych również zmniejszył ich cytotoksyczność nawet o 60%. Uzyskane wyniki wskazują, że ektoina może być nowoczesnym składnikiem poprawiającym bezpieczeństwo kosmetyków myjących [Bujak i współ., 2020, 1].

Hydrolizaty białkowe pochodzenia zwierzęcego i roślinnego mają szerokie zastosowanie w preparatach kosmetycznych. Zainteresowanie tymi związkami wynika z faktu, że są one głównymi składnikami wszystkich organizmów żywych. Odpowiadają za właściwości błonotwórcze, wygładzające, nawilżające, regenerujące i zmiękczające skórę, włosy i paznokcie. Wprowadzenie polimerów do kosmetyków przeznaczonych do higieny może wpływać na poprawę bezpieczeństwa poprzez ograniczenie działania wysuszającego oraz drażniącego. Wytłumaczeniem tego

zjawiska mogą być oddziaływania polimeru/biopolimeru z surfaktantami obecnymi w roztworze na przykład oddziaływania elektrostatyczne, dipol dipol oraz hydrofobowe. Wprowadzenie do roztworu surfaktantów tego typu makrocząsteczek powoduje, że obecne w roztworze monomery zyskują dodatkową granicę faz, na której następuje ich adsorpcja. Oddziaływania pomiędzy surfaktantami, a polimerami/biopolimerami przekładają się na zmniejszenie wolnych monomerów w układzie oraz wzrost i stabilizację powstających agregatów, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia ich działania drażniącego względem skóry [Seweryn, 2018, 256].

Przykładem mogą być badania Klimaszewskiej i współ., którzy wprowadzili różne hydrolizaty protein do receptur żeli pod prysznic dla dzieci w celu poprawy bezpieczeństwa ich stosowania. Zastosowano hydrolizowane proteiny ze słodkich migdałów (*INCI: Hydrolyzed Sweet Almond Protein*), hydrolizowane białka pszenicy (*INCI: Hydrolyzed Wheat Protein*) oraz hydrolizowane proteiny z nasion bawełny (*INCI: Hydrolyzed Cottonseed Protein*). Na podstawie testu z albuminą wołową stwierdzono znaczny spadek potencjału drażniącego kompozycji myjącej po wprowadzeniu proponowanych dodatków w porównaniu z preparatem referencyjnym bez udziału hydrolizatów. Zaobserwowano również wzrost nawilżenia skóry oraz spadek transpidermalnej utraty wody po zastosowaniu wszystkich żeli z hydrolizatami protein w porównaniu z rezultatem uzyskanym po użyciu żelu referencyjnego [Klimaszewska, Ogorzałek, Zaporowska, 2019, 102]. Z kolei wykorzystując hydrolizowane proteiny ze słodkich migdałów w szamponach do włosów na bazie glikozydów Klimaszewska zaobserwowała, że wraz ze wzrostem stężenia hydrolizatów protein następuje spadek potencjału drażniącego preparatów. Ponadto na podstawie badania topografii powierzchni włosa za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego zaobserwowano również, że po zastosowaniu szamponu z proteinami ze słodkich migdałów struktura powierzchni włosa uległa wyraźnej poprawie w stosunku do włosa przed procesem

mycia [Klimaszewska i współ., 2017, 146]. Poprawę bezpieczeństwa kosmetyków przeznaczonych do kąpieli stwierdzono również wprowadzając różne typy kolagenu morskiego. Zastosowano aminokwasy kolagenu (150Da), hydrolizowany kolagen (1200Da) oraz rozpuszczalny kolagen (300000 Da). Określono potencjał drażniący kosmetyków do kąpieli dla dzieci na podstawie wartości liczby zeinowej oraz zmian pH roztworu albuminy bydlęcej. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wprowadzenie kolagenu o najwyższej masie cząsteczkowej wpływa na spadek liczby zeinowej nawet o 65% w odniesieniu do próbki referencyjnej niezawierającej kolagenu. Z kolei włączenie różnych form kolagenu morskiego do płynów do kąpieli dla dzieci spowodowało obniżenie wartości pH testów BSA o około 12% - 30% w porównaniu z preparatem odniesienia [Klimaszewska i współ., 2019, 180].

Z kolei w pracy Bujaka i współ. wykazano, że dodatek makrocząsteczek w postaci poliwinylpirolidnu (PVP), hydrolizowanego białka pszenicy (HWP) oraz krosopolimeru PVP/HWP do preparatów przeznaczonych do mycia i higieny ciała stanowiło ważny czynnik wpływający na ich jakość. Włączenie polimeru skutkowało poprawą zdolności pianotwórczych oraz wskaźnika stabilności piany. Ponadto zawartość polimerów znacząco wpłynęła na poprawę bezpieczeństwa stosowania produktu poprzez zmniejszenie potencjału drażniącego [Bujak i współ., 2015, 497].

II CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy jest wykazanie na drodze empirycznej, możliwości wytwarzania nowoczesnych kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie stałej charakteryzujących się oczekiwanym przez konsumenta wysokim bezpieczeństwem stosowania, z uwzględnieniem kluczowych parametrów związanych z ich funkcjonalnością.

Realizacja celu pracy wymagać będzie „przeprowadzenia” programu badawczego obejmującego:

- analizę literatury fachowej w zakresie form, technologii, oceny jakości kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała,
- opracowanie receptur i technologii wytwarzania nowoczesnych bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała, ze szczególnym uwzględnieniem aspektów związanych z bezpieczeństwem ich stosowania,
- empiryczną weryfikację parametrów jakościowych (zwłaszcza wyróżników jakości) prototypów kosmetyków wytworzonych według opracowanych receptur i technologii.

3.1. Teza i hipotezy pracy

Teza badawcza

Istnieje możliwość wytworzenia nowoczesnych, bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała, charakteryzujących się wysokim bezpieczeństwem stosowania bez znaczącego zmniejszenia ich funkcjonalności.

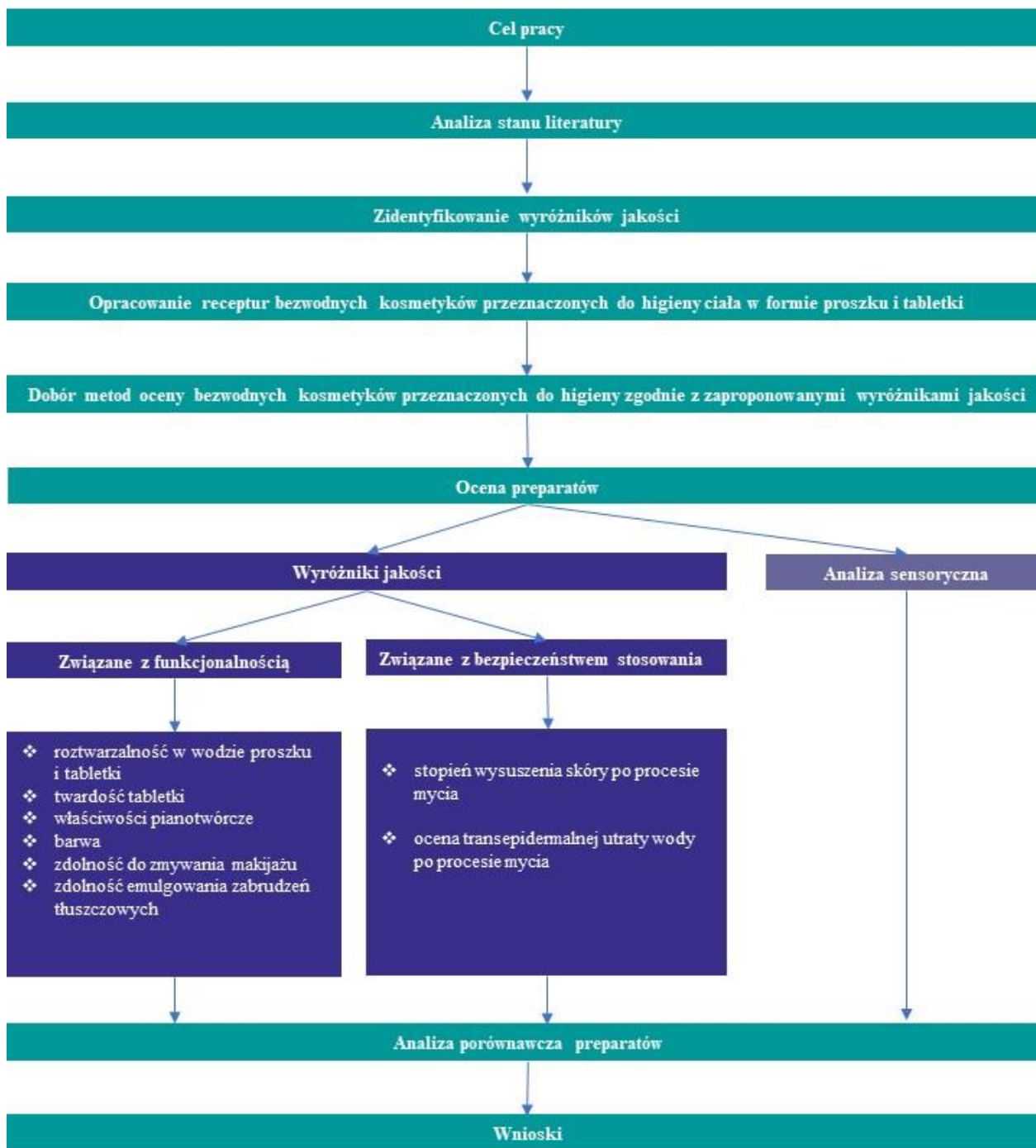
Hipotezy badawcze

H1. Zastosowanie anionowych surfaktantów na bazie aminokwasów jako podstawowych związków myjących w bezwodnych kosmetykach przeznaczonych do higieny ciała może pozwolić na uzyskanie bezpiecznych produktów o odpowiednich właściwościach użytkowych.

H2. Zastosowanie hydrofilowych polimerów pochodzenia naturalnego jako substancji wypełniających w bezwodnych kosmetykach przeznaczonych do higieny ciała może przyczynić się do otrzymania bezpiecznych produktów przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniego poziomu użyteczności.

H3. Istnieje możliwość wytworzenia bezpiecznych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała z udziałem substancji hydrofobowych, bez negatywnego wpływu na ich właściwości użytkowe.

3.2. Schemat programu badań



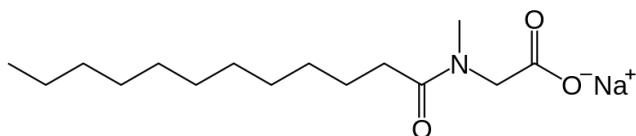
Rysunek 11. Program badań

4. MATERIAŁ DOŚWIADCZALNY

W rozdziale 4 przedstawiono charakterystykę surowców wchodzących w skład oryginalnych, bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała. W ramach realizacji niniejszej pracy opracowano receptury i technologie wytwarzania kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie proszku i tabletki.

4.1. Charakterystyka wykorzystywanych surowców

- **lauroilosarkozynian sodu (INCI: Sodium Lauroyl Sarcosinate)**



Rysunek 12. Wzór strukturalny lauroilosarkozynianu sodu

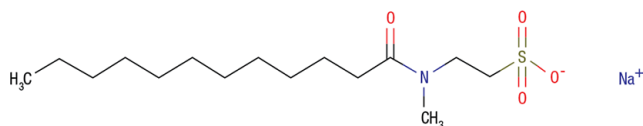
Charakterystyka

Biały proszek o 95% zawartości substancji aktywnej. Anionowy związek powierzchniowo czynny, w formie soli sodowej wytwarzany z naturalnego kwasu tłuszczowego i aminokwasu sarkozyny. Związek o delikatnym działaniu na skórę i oczy, odporny na twardą wodę, posiadający doskonałe właściwości pianotwórcze. Wykazuje właściwości bakteriobójcze. Surowiec szczególnie efektywny w zakresie pH 4-7, czyli pH skóry i włosów [Ananthapadmanabhan, 2019, 378; Lukic i współ., 2016, 7; Lanigan, 2001,1].

Nazwa handlowa: *Crodasinic LS95*

Producent: *Croda, Anglia*

- **metylokokoilotaurynian sodu (INCI: Sodium Methyl Cocoyl Taurate)**



Rysunek 13. Wzór strukturalny metylokokoilotaurynianu sodu

Charakterystyka

Metylokokoilotaurynian sodu (SMCT) posiada hydrofilową głowę składającą się z N-metylotauryny (kwas 2-metyloaminoetanosulfonowy) i lipofilowej grupy składającej się z kwasów tłuszczowych pozyskiwanych z oleju z orzecha kokosowego, które są połączone wiązaniem amidowym. SMCT jest najczęściej stosowanym taurynianem w kosmetykach przeznaczonych do higieny. Biały proszek o 90% zawartości substancji aktywnej, anionowy związek powierzchniowo czynny odporny na twardą wodę, wykazuje delikatne oddziaływanie na skórę i oczy, łatwo ulega biodegradacji, stabilny w środowisku kwaśnym i zasadowym [Bahadur i Narasimhan, 2020].

Nazwa handlowa: *Adinol C90*;

Producent: *Croda, Anglia*

- **mikrokrystaliczna celuloza (INCI: Microcrystalline Cellulose)**

Charakterystyka

Celuloza jest biopolimerem, polisacharydem zbudowanym z cząsteczek D-glukozy, połączonych wiązaniem β -1,4-glikozydowym. Celuloza jest twardym polimerem o dużej wytrzymałości na rozciąganie. Drobnny biały, krystaliczny, sypki proszek, bez zapachu, obojętny chemicznie. Ze względu na wysoką czystość mikrobiologiczną, mikrokrystaliczna celuloza stosowana jest jako substancja pomocnicza, wypełniająca w wielu produktach farmaceutycznych (tabletkach). Bardzo wysoka zdolność płynięcia mikrokrystalicznej celulozy umożliwia bezpośrednie tabletkowanie produktów farmaceutycznych, a dzięki wysokiej sorpcji

wody pozwala wprowadzić do receptury związki wysoce higroskopijne [Thoorens i współ., 2015, 47; Thoorens i współ., 2014, 64; Sobczak i współ., 2007, 411; Zgoda i współ., 2009].

Nazwa handlowa: Heweten 101

Producent: JRS, Niemcy

- **glikolan sodowy skrobi (INCI: Sodium Starch Glycolate)**

Charakterystyka

Sól sodowa poprzecznie usieciowanej skrobi ziemniaczanej. Biały, sypki, higroskopijny proszek stosowany jako substancja rozsadzająca (superdezintegrator) w tabletkach wytwarzanych w procesie bezpośredniego prasowania [Edge i współ., 2002, 989; Kibbe i współ., 2000, 501].

Nazwa handlowa: Vivastar P

Producent: JRS, Niemcy

- **talk (INCI: Talc)**

Charakterystyka

Uwodniony krzemian magnezu o wzorze chemicznym $3\text{MgO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Występuje we Włoszech, Francji, Norwegii, Indiach, Hiszpanii, USA, Australii, Chinach, Egipcie i Japonii. Gatunki talku należy oceniać na podstawie poślizgu, gładkości, miałkości, gysu, gęstości, koloru i zapachu. Jest jeden z najbardziej miękkich i gładkich minerałów, naturalnie występujący w przyrodzie. Wielkość cząstek talku może znacznie wpływać na wygląd i odczucie gotowej formułacji. Im mniejsze cząsteczki, tym gładszy produkt. W przemyśle kosmetycznym talk wykorzystywany jest do wytwarzania pudru, maści, jako dodatek do mydeł, środków wypełniający, obniżający koszty gotowego produktu. W niektórych produktach może stanowić nawet do 75% zawartości preparatu. Ponadto pełni funkcję substancji rozjaśniającej (nadającej biały kolor). Talk jest używany głównie ze względu

na doskonałą smarowność (poślizg) i małe krycie (transparentność) [Zazenski i współ., 1995; Macias, 2013; Dail 2008; Schmit i współ., 2007, Schulze i Treu, 2001, Wasilewski i współ., 2017; Rohl i współ., 1976, 255; Mohiuddin, 2019, 1].

Nazwa handlowa: Mondanta 35HT;

Producent: Elementis, USA

▪ **skrobia ziemniaczana (INCI: *Potato Starch*)**

Charakterystyka

Skrobia jest głównym składnikiem bulwy ziemniaka zawierającym ok. 84% jego całkowitej masy. Ma postać białego, sypkiego proszku, bez smaku i zapachu. Proces otrzymywania skrobi ziemniaczanej obejmuje: przyjęcie surowca (analiza zawartości skrobi), mycie i usuwanie kamieni, rozdrabianie, oddzielenie soku z miazgi bulw, wymywanie skrobi (ekstrakcja), rafinacja, odwadnianie i suszenie. Spośród wszystkich skrobi, skrobia ziemniaczana jest bardzo duża, okrągła lub owalna, ma największy rozmiar granulki (25–100 μm). Skrobia ziemniaczana ma znacznie większą siłę pęcznienia niż inne skrobie. Zastosowanie skrobi jest bardzo szerokie, zarówno w produktach spożywczych jak również farmaceutykach czy kosmetykach. Stosowana jako środek wypełniający oraz powodujący rozpad tabletek, również jako środek zagęszczający dzięki czemu produkty uzyskują wymaganą teksturę, wygląd i gęstość oraz stabilność podczas przechowywania [Przetaczek-Rożnowska i współ., 2018; Wang i współ., 2020, 324; Yassaroh, i współ., 2019, 1; Zhu i Cui, 2020].

Producent: Bio Planet, Polska

▪ **skrobia kukurydziana (INCI: *Zea Mays Starch*)**

Charakterystyka

Surowiec pozyskiwany z kukurydzy składa się z liniowej amylozy i silnie rozgałęzionej amylopektyny. Występuje w postaci drobnych, półkrystalicznych granulek o różnych rozmiarach. Granulki skrobi kukurydzianej wykazują kształt

nieregularny, wielościenny, sferyczny o wymiarach 5–20 μ m. Skrobia kukurydziana wykorzystywana jest w przemyśle spożywczym, kosmetycznym czy farmaceutycznym jako stabilizator, zagęszczacz, substancja wypełniająca, pomocnicza oraz poprawiająca teksturę [Agama-Acevedo, 2019, 71; Sushil i współ., 2010, 480; Dhital i współ., 2011, 10151; Cai i współ., 2014, 11711; Wang i współ., 2018, 2132].

Producent: Bio Planet, Polska

▪ **tapioka (INCI: *Manihot Utilissima Starch*)**

Charakterystyka

Tapioka (*Manihot Esculenta Crantz*), zwana również maniokiem, jest wieloletnim krzewem o bulwiastych korzeniach, znana przede wszystkim ze swoich zdolności do rozwoju w trudnych warunkach klimatycznych. Uprawiana głównie w Azji, Południowej Ameryce oraz Afryce. Maniok ma ogromne znaczenie dla przemysłu spożywczego ze względu na wysoką zawartość węglowodanów, jak również niski koszt uprawy i właściwości funkcjonalne mąki i skrobi. Korzeń manioku zawiera około 85% zawartości skrobi. Produkcja rodzimej skrobi z korzenia manioku składa się z siedmiu etapów, które obejmują mycie korzeni, siekanie, mielenie, separacja pozostałości włóknistych, odwadnianie i separacja białek, odwodnienie, suszenie i pakowanie. Składniki molekularne amyloza i amylopektyna są naturalnie łączone w postaci półkryształicznych granulek. Zawartość amylozy wynosi od 0-30,3%. Kształt granulek skrobi z manioku jest owalny, ścięty i zaokrąglony, o wymiarach 3–32 μ m, ponadto ma zdecydowanie gładszą powierzchnię niż skrobia ziemniaczana. Skrobia z manioku wykazuje dużą siłę pęcznienia w porównaniu do skrobi zbożowych oraz zawiera znacznie mniej lipidów niż skrobie zbożowe. Granulki wody chłoną wodę, a następnie po podgrzaniu pęcznieją. Tapioka jest stosowana głównie w przemyśle spożywczym, papierniczym, kosmetycznym oraz farmaceutycznym jako zagęszczacz, substancja wypełniająca

i pomocnicza [Zhu, 2015, 456; Chavalparit i Ongwandee, 2009, 105; Li i współ., 2020, 106082; Dudu i współ., 2019, 1056; Chitedze i współ., 2012, 4].

Producent: Bio Planet, Polska

▪ **skrobia ryżowa (INCI: Rice Starch)**

Charakterystyka

Skrobia jest głównym składnikiem ziarna ryżu zawierającym ok 90% jego całkowitej masy. Granulat skrobi ryżowej jest jednym z najmniejszych granulek skrobi (od 2 do 7 μ m). Skrobia ryżowa składa się głównie z amylozy i amylopektyny, jest nierozpuszczalna w zimnej wodzie, ale po podgrzaniu w obecności wody granulki skrobi pęcznią. W zależności od odmiany ryżu, skrobia wykazuje różne cechy morfologiczne, fizykochemiczne oraz termiczne [Mun i Shin, 2018]. Skrobia ryżowa znajduje zastosowanie zarówno w przemyśle spożywczym, jak również kosmetycznym i farmaceutycznym. Stosowana jest jako środek zagęszczający, żelujący, a także stabilizator. W tabletkach farmaceutycznych pełni funkcję substancji pomocniczej poprawiającej teksturę, natomiast w kosmetykach stosowana jako substancja wypełniająca np. pudrach do twarzy. Wśród konsumentów skrobia ryżowa jest opisywana jako kremowa, o łagodnym smaku i gładkiej konsystencji [Wani i współ., 2012, 417; Anurukvorakun, 2020].

Producent: Terrasana, Polska

▪ **kaolin (INCI: Kaolin)**

Charakterystyka

Kaolin to glina, która zawiera 85-95% mineralnego kaolinitu, jest to biały, szarobiały lub lekko zabarwiony proszek. Składa się z malutkich, cienkich, pseudoheksagonalnych, elastycznych arkuszy trójskośnego kryształu o średnicy 0,2–12 μ m. Kaolin jest bogaty w minerały takie jak krzemionka, glin, żelazo, magnez, cynk i wapń. Inne ważne cechy to krycie, miękkość i nieścieralność. Surowiec

stosowany w kosmetykach, produktach do pielęgnacji ciała i higieny osobistej, najczęściej w formie pudru, kremu, maści. Posiada zdolności absorpcyjne, dobrze przylega do skóry tworząc warstwę okluzyjną, która chroni ją mechanicznie przed czynnikami zewnętrznymi. Kaolin absorbuje nadmiar oleju, zanieczyszczeń i toksyn ze skóry, jednocześnie złuszcza, oczyszcza i poprawia krążenie skóry. Surowiec jest odpowiedni dla każdego rodzaju skóry, zarówno tłustej, skłonnej do wyprysków, normalnej, skóry wrażliwej, suchej czy dojrzałej. Ponadto wchłaniając wydzieliny skórę wykazuje działanie odświeżające, antyseptyczne. Glinka kaolinowa jest jedną z najbardziej wszechstronnych i jednocześnie najłagodniejszych ze wszystkich glin kosmetycznych [Silva i współ., 2011, 145; Carretero, 2002, 155; Carretero i Pozo, 2009].

Producent: PHH Standard, Polska

▪ **glinka zielona (INCI: Green Clay)**

Charakterystyka

Illite (zielona glinka) pochodzi ze skał krzemionkowo-aluminiowych, zawiera wiele śladowych ilości minerałów, takich jak: krzem, magnez, wapń, żelazo, fosfor, sód, potas, miedź, cynk, selen, kobalt, mangan, fosfor. Posiada silne własności odłuszczające, matujące, oczyszczające i lekko złuszczające skórę. Działa przeciwzapalne, przyspiesza gojenie skóry. Glinka zielona znajduje zastosowanie przede wszystkim w pielęgnacji cery tłustej i trądzikowej. Illite znajduje zastosowanie w medycynie i przemyśle kosmetycznym. W kosmetykach powoduje efekt matowienia, absorbuje nadmierną produkcję łoju. Glinkę zieloną można używać jako surowiec do produkcji kremów, mleczek i toników. Stosowana w takich problemach skórnych jak: trądzik, przebarwienia, alergie i rozszerzone naczynia włosowate [Moraes i współ 2017, 213; Malinowska, 2012, 46].

Producent: ECOSPA s.c., Polska

▪ **stearynian magnezu $C_{36}H_{70}MgO_4$ (INCI: *Magnesium Stearate*)**

Charakterystyka

Biały proszek o charakterystycznym zapachu, nierozpuszczalny w wodzie. Surowiec stosowany w kosmetykach stałych w formie proszku lub pudru. Stearynian magnezu zwiększa poślizg, przyczepność oraz poprawia aplikację kosmetyku zamieszczając jego pylistość.

Producent: PHH Standard, Polska

▪ **sorbitol (INCI: *Sorbitol*)**

Charakterystyka

Sorbitol $C_6H_8(OH)_6$ – organiczny związek chemiczny, alkohol heksahydroksylowy. Bezbarwna substancja krystaliczna o słodkim smaku, dobrze rozpuszczalna w wodzie. Otrzymywany jest poprzez redukcję glukozy. Występuje naturalnie w wielu owocach. Wykorzystywany w przemyśle kosmetycznym środek utrzymujący wilgoć, zmiękczejący, poprawiający teksturę, humektant [Silveira i Jonas, 2002, 400].

Producent: PoCh S.A. Gliwice, Polska

▪ **kwasy cytrynowy (INCI: *Citric Acid*)**

Charakterystyka

Kwas cytrynowy bezwodny należy do grupy kwasów AHA. Kwas cytrynowy występuje w postaci białego, sypkiego proszku. W kosmetykach stosowany jako regulator pH.

Producent: PoCh S.A. Gliwice, Polska

4.2. Prototypy kosmetyków w postaci proszku i tabletki opracowane na potrzeby realizacji pracy

❖ **Prototypy bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie proszku i tabletki z różnymi kompozycjami związków powierzchniowo czynnych na bazie aminokwasów**

Recepturę bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała w formie proszku i tabletki, różniące się zawartością anionowych związków powierzchniowo czynnych przedstawiono w tabeli nr 9. Zastosowano dwa anionowe surfaktanty o delikatnych działaniu myjącym i pianotwórczym: lauroilosarkozynian sodu (INCI: Sodium Lauroyl Sarcosinate) oraz metylokokoilotaurynian sodu (INCI: Sodium Methyl Cocoyl Taurate) [Ananthapadmanabhan 2019; Bordes i Holmberg 2015; Lukic, Pantelic i Savic 2016; Tripathy 2017]. Jako związki wypełniające wprowadzono talk oraz mikrokrystaliczną celulozę [Zazenski, 1995, 218, Macias, 2013; Dail, 2008; Schmit i współ., 2007; Schulze i współ., 2001; Wasilewski i współ., 2017; Sobczak i współ., 2007, 411]. W celu szybszego roztworzenia preparatu w wodzie do receptury wprowadzono sodowy glikolan skrobi (INCI: Sodium Starch Glycolate). Dodano również związki kondycjonujące i pielęgnujące skórę: sorbitol (INCI: sorbitol), glinę białą (INCI: Kaolin), glinę zieloną (INCI: Green Clay) [Moraes i współ., 213; Carretero i Pozo, 2010, 171; López-Galindo i Viseras, 2004, 267]. Aby preparat wykazywał lepszą adhezję do skóry dodano stearynian magnezu (INCI: Magnesium Stearate). Jako regulator pH zastosowano kwas cytrynowy (INCI: Citric Acid). Prototypy proszków wykonano następujący sposób: poszczególne komponenty stałe umieszczano w zamykanym pojemniku. Następnie, mieszaninę mieszano ręcznie przez okres 3 minut, poprzez wykonywanie obrotów pojemnika o 180° (1 obrót na 1 s). Powstałą mieszaninę przesiewano przez sito o wielkości oczka 0,25mm. W przypadku, gdy na sicie pozostawały cząstki, kruszono je w młynku i procedurę mieszania powtarzano. Efektem końcowym był

jednorodny proszek. W celu otrzymania tabletek, wytworzone proszki poddano tabletkowaniu za pomocą prasy hydraulicznej PH-10 firmy Urliński następujący sposób: równomiernie rozprowadzono proszek w gniazda matrycy, opuszczono płytę zamykającą i zaryglowano zamek matrycy. Ustawiono ciśnienie 96 MPa, a następnie przesunięto dźwignię w pozycję praca. Po upływie 1,5 minuty przesunięto dźwignię w pozycję luz, otworzono zamek matrycy. Ponownie przesunięto dźwignię w pozycję praca, zsunięto napełnione miseczki na specjalną szufelkę, a następnie sprasowane tabletki ułożono na kratkę zsypową.



Rysunek 14. Prasa hydrauliczna PH-10 firmy Urliński

Tabela 9. Receptury bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych

Nazwa składnika według INCI	Zawartość w % wag				
	P_30SMCT	P_10SLSar_20SMCT	P_15SLSar_15SMCT	P_20SLSar_10SMCT	P_30SLSar
<i>Sodium Lauroyl Sarcosinate</i>	0	10	15	20	30
<i>Sodium Methyl Cocoyl Taurate</i>	30	20	15	10	0
<i>Microcrystalline Cellulose</i>			37		
<i>Sodium Starch Glycolate</i>			8		
<i>Talc</i>			5		
<i>Green Clay</i>			5		
<i>Kaolin</i>			5		
<i>Magnesium Stearate</i>			5		
<i>Sorbitol</i>			4,5		
<i>Citric Acid</i>			0,5		



Rysunek 15. Prototypy kosmetyków myjących w formie proszku z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych



Rysunek 16. Prototypy kosmetyków myjących w formie tabletki z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych

❖ **Prototypy bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie proszku i tabletki z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego na bazie polisacharydów**

Recepturę bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała w formie proszku i tabletki z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego przedstawiono w tabeli nr 10. Opracowano pięć oryginalnych receptur, w których jako substancje wypełniające zastosowano polisacharydy mi.in. skrobię ziemniaczaną, skrobię kukurydzianą, skrobię ryżową, tapiokę oraz mikrokrystaliczną celulozę. Wprowadzono dwa anionowe surfaktanty o działaniu myjącym i pianotwórczym: lauroilosarkozynian sodu (INCI: Sodium Lauroyl Sarcosinate) oraz metylokokoilotaurynian sodu (INCI: Sodium Methyl Cocoyl Taurate) [Ananthapadmanabhan 2019; Bordes i Holmberg 2015; Lukic, Pantelic i Savic 2016; Tripathy 2017]. W celu szybszego rozтворzenia preparatu w wodzie dodano sodowy glikolan skrobi (INCI: Sodium Starch Glycolate), natomiast dla poprawy adhezji do skóry wprowadzono stearynian magnezu (INCI: Magnesium Stearate). Jako regulator pH zastosowano kwas cytrynowy (INCI: Citric Acid). Na koniec dodano związki pielęgnujące i kondycjonujące: kaolin, glinę zieloną, sorbitol oraz talk [Malinowska, 2012]. Prototypy produktów wykonano następujący sposób:

poszczególne komponenty stałe umieszczano w zamykanym pojemniku. Następnie, mieszaninę mieszano ręcznie przez okres 3 minut, poprzez wykonywanie obrotów pojemnika o 180° (1 obrót na 1 s). Powstałą mieszaninę przesiewano przez sito o wielkości oczka 0,25mm. W przypadku, gdy na sicie pozostawały cząstki, kruszono je w moździerzu i procedurę mieszania powtarzano. Efektem końcowym był jednorodny proszek. W celu otrzymania tabletek, wytworzone proszki poddano tabletkowaniu za pomocą prasy hydraulicznej PH-10 firmy Urliński w następujący sposób: równomiernie rozprowadzono proszek w gniazda matrycy, opuszczono płytę zamykającą i zaryglowano zamek matrycy. Ustawiono ciśnienie 96 MPa, a następnie przesunięto dźwignię w pozycję praca. Po upływie 1,5 minuty przesunięto dźwignię w pozycję luz, otworzono zamek matrycy. Ponownie przesunięto dźwignię w pozycję praca, zsunięto napełnione miseczki na specjalną szufelkę, a następnie sprasowane tabletki ułożono na kratkę zsypową.

Tabela 10. Receptury bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego

<i>Nazwa składnika według INCI</i>	<i>Zawartość w % wag</i>				
	<i>P_37MC</i>	<i>P_37PS</i>	<i>P_37ZMS</i>	<i>P_37MUS</i>	<i>P_37RS</i>
<i>Microcrystalline Cellulose</i>	37				
<i>Potato Starch</i>		37			
<i>Zea Mays Starch</i>			37		
<i>Manihot Utilissima (Tapioca) Starch</i>				37	
<i>Rice Starch</i>					37
<i>Sodium Lauroyl Sarcosinate</i>			15		
<i>Sodium Methyl Cocoyl Taurate</i>			15		
<i>Sodium Starch Glycolate</i>			8		
<i>Talc</i>			5		
<i>Kaolin</i>			5		
<i>Green Clay</i>			5		
<i>Magnesium Stearate</i>			5		
<i>Sorbitol</i>			4,5		
<i>Citric Acid</i>			0,5		



Rysunek 17. Prototypy kosmetyków myjących w formie proszku z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego



Rysunek 18. Prototypy kosmetyków myjących w formie tabletki z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego

❖ Prototypy bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie proszku i tabletki z różnymi kompozycjami hydrofobowych i hydrofilowych surowców

W tabeli nr 11 przedstawiono receptury bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała w formie proszku i tabletki z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców. W recepturze zastosowano dwa związki: talk oraz mikrokrystaliczną celulozę, które powszechnie używane są jako związki wypełniające w wielu produktach kosmetycznych

[Zazenski, 1995, 218, Macias, 2013; Dail, 2008; Schmit i współ., 2007; Schulze i współ., 2001; Wasilewski i współ., 2017; Sobczak i współ., 2007, 411]. Wprowadzono dwa anionowe surfaktanty: lauroilosarkozynian sodu (INCI: Sodium Lauroyl Sarcosinate) oraz metylokokoilotaurynian sodu (INCI: Sodium Methyl Cocoyl Taurate) [Ananthapadmanabhan i współ., 2019, 396; Bordes i współ., 2015, 79]. Do receptury wprowadzono również związki kondycjonujące i pielęgnujące skórę: sorbitol (INCI: sorbitol), glinę białą (INCI: Kaolin), glinę zieloną (INCI: Green Clay) [Moraes i współ., 213; Carretero i Pozo, 2010, 171; López-Galindo i Viseras, 2004, 267]. W celu szybszego roztworzenia preparatu w wodzie zastosowano sodowy glikolan skrobi (INCI: Sodium Starch Glycolate), natomiast dla poprawy adhezji do skóry dodano stearynian magnezu (INCI: Magnesium Stearate). Jako regulator pH zastosowano kwas cytrynowy (INCI: Citric Acid). Prototypy produktów wykonano następujący sposób: poszczególne komponenty stałe umieszczano w zamykanym pojemniku. Następnie, mieszaninę mieszano ręcznie przez okres 3 minut, poprzez wykonywania obrotów pojemnika o 180° (1 obrót na 1s). Powstałą mieszaninę przesiewano przez sito o wielkości oczka 0,25mm. W przypadku, gdy na sicie pozostawały cząstki, kruszono je w młynku i procedurę mieszania powtarzano. Efektem końcowym był jednorodny proszek. W celu otrzymania tabletek, wytworzone proszki poddano tabletkowaniu bezpośredniemu za pomocą prasy hydraulicznej PH-10 firmy Urliński w następujący sposób: równomiernie rozprowadzono proszek w gniazda matrycy, opuszczono płytę zamykającą i zaryglowano zamek matrycy. Ustawiono ciśnienie 96 MPa, a następnie przesunięto dźwignię w pozycję praca. Po upływie 1,5 minuty przesunięto dźwignię w pozycję luz, otworzono zamek matrycy. Ponownie przesunięto dźwignię w pozycję praca, zsunięto napełnione miseczki na specjalną szufelkę, a następnie sprasowane tabletki ułożono na kratce zsykowej.

Tabela 11. Receptury bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców

Nazwa składnika według INCI	Zawartość w % wag				
	P_42MC	P_5T_37MC	P_21T_21MC	P_37T_5MC	P_42T
<i>Talc</i>	0	5	21	37	42
<i>Microcrystalline cellulose</i>	42	37	21	5	0
<i>Sodium Lauroyl Sarcosinate</i>			15		
<i>Sodium Methyl Cocoyl Taurate</i>			15		
<i>Sodium Starch Glycolate</i>			8		
<i>Kaolin</i>			5		
<i>Green Clay</i>			5		
<i>Magnesium Stearate</i>			5		
<i>Sorbitol</i>			4,5		
<i>Citric Acid</i>			0,5		



Rysunek 19. Prototypy kosmetyków myjących w formie proszku z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców



Rysunek 20. Prototypy kosmetyków myjących w formie tabletki z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców

5. METODYKI BADAWCZE

W rozdziale 5. przedstawiono metody badań związane z właściwościami użytkowymi i oceną bezpieczeństwa stosowania bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny jak również metody oceny analizy sensorycznej.

5.1. Wyróżniki jakości kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie proszku

5.1.1. Roztworzalność proszków w wodzie

W celu dokonania oceny roztworzalności badanych proszków w zlewce o pojemności 250cm³ odmierzone 2g badanego preparatu z dokładnością 0,005g i uzupełniono wodą do objętości 200cm³. Zlewkę z mieszaniną umieszczono na mieszadle magnetycznym. Określono czas niezbędny do całkowitego roztworzenia preparatu przy ciągłym mieszaniu roztworu z prędkością 200 obr./min. Do pomiaru wykorzystano wodę destylowaną o temp. 20°C. Ostatecznym wynikiem była średnia arytmetyczna z trzech pomiarów. Metodyka testu została opisana przez Klimaszewską i współautorów [Klimaszewska i współ., 2017,146].

5.1.2. Właściwości pianotwórcze

Ocenę zdolności pianotwórczych przeprowadzono zgodnie z Polską normą PN-EN 12728:2001. Na zdolność pianotwórczą składają się zdolność do wytwarzania piany oraz wskaźnik trwałości piany. Pomiar zdolności pianotwórczych i trwałości utworzonej piany prowadzono dla 1% wodnych roztworów preparatów proszkowych. W cylindrze miarowym o pojemności 1000 ml umieszczono 200g roztworu kosmetyku o stężeniu 1%. Następnie wytworzono pianę poprzez ubijanie roztworu z częstotliwością 60 uderzeń w czasie 60s za pomocą perforowanego krążka osadzonego na metalowym drążku. Po wytworzeniu piany odczytano objętość po 10

sekundach, 1 i 10 minutach. Ostatecznym wynikiem była średnia arytmetyczna z pięciu pomiarów objętości piany. Pomiarzy przeprowadzono w 20°C w wodzie destylowanej oraz o twardości 21,5°n. Za zdolność pianotwórczą przyjmowano objętość piany wytworzoną przez roztwór preparatu po 10 sekundach od zakończenia procesu generowania piany. Wskaźnik trwałości piany jest to wielkość obliczona w wyniku podzielenia objętości piany mierzonej po upływie 10 min do objętości piany zmierzonej po upływie 1 min., licząc od chwili jej wytworzenia. Wskaźnik trwałości piany (WTP) obliczono na podstawie równania:

$$\text{WTP} = \frac{V_2}{V_1} \cdot 100\%$$

gdzie V_1 to objętość piany zmierzona po 1 min (cm^3), V_2 to objętość piany zmierzona po 10 minutach (cm^3). Metodologia testu została opisana przez Wasilewskiego i współautorów [Wasilewski i współ., 2018, 419].

5.1.3. Ocena kolorymetryczna

Ocenę barwy proszków kosmetycznych wykonano za pomocą kolorymetru firmy Konica Minolta model CR-400 na podstawie metodyki opisanej przez Wasilewskiego i współautorów [Wasilewski, Czerwonka i Piotrowska, 2016] oraz Klimaszewskiej i współautorów [Klimaszewska i in. 2016; Klimaszewska i in. 2017].

Pomiary przeprowadzono w systemie CIE opartym na pomiarze trzech składowych trójchromatycznych L^* , a^* , b^* . Składowa L^* oznaczała jasność (intensywność jaskrawości koloru) z rozróżnieniem kolorów jasnych lub ciemnych mierzona w skali 100-punktowej (od 0 – czarny do 100 – biały). Chromatyczność określa się za pomocą parametrów a^* i b^* w 240 – punktowym przedziale. Składowa a^* oznaczała rozróżnienie barwy między barwą czerwoną i zieloną (od -60 – zielony do +60 – czerwony), składowa b^* oznaczała rozróżnienie między barwą żółtą a niebieską (od -60 – niebieski do +60 – żółty). Urządzenie przed badaniem

kalibrowano. Każdą próbkę mierzono 5-krotnie, po czym wyznaczono średnie parametry barwy z wykonanych pomiarów, a następnie wyznaczono całkowitą różnicę barwy korzystając ze wzoru:

$$\Delta E_{P_1} = \sqrt{(L_{P_1})^2 + (a_{P_1})^2 + (b_{P_1})^2}$$

$$\Delta E_{P_x} = \sqrt{(L_{P_x})^2 + (a_{P_x})^2 + (b_{P_x})^2}$$

W opracowaniu wyników posłużono się kryterium, według którego przyjęto, że standardowy obserwator:

- $0 < \Delta E < 1$ – różnice w barwie są nierozpoznawalne (odchylenie niewidoczne)
- $1 < \Delta E < 2$ – zauważa różnicę jedynie doświadczony obserwator (niewielkie odchylenie)
- $2 < \Delta E < 3,5$ – zauważa różnicę również niedoświadczony obserwator (średnie odchylenie)
- $3,5 \Delta E < 5$ – wyraźna różnica barwy (wyraźne odchylenie)
- $5 < \Delta E$ - wrażenie dwóch różnych barw (duże odchylenie barwy).



Rysunek 21. Kolorymetr Konica Minolta Cr-400

5.1.4. Badanie zmywalności makijażu

Ocenę zdolności bezwodnych kosmetyków do zmywania makijażu ze skóry wykonano za pomocą kolorymetru firmy Konica Minolta model CR-400 na podstawie metodyki opisanej przez Regan i współautorów [Regan i współ., 2013, 23]. Badanie polegało na określeniu skuteczności zmywania makijażu przez modelowy preparat. Pomiary wykonano w następujący sposób: przed aplikacją kosmetyków do makijażu na zewnętrznej stronie dłoni probantów wyznaczono obszary o powierzchni z 2cm x 3,5cm, a następnie dokonano oceny kolorymetrycznej określając dla nich parametr L (dla skóry nie potraktowanej kosmetykiem przyjęto oznaczenie L_0). Następnie na obszar badawczy aplikowano 0,5g kosmetyku do makijażu (wodoodporny podkład do twarzy, czarna kredka do oczu, wodoodporna szminka do ust). Preparat delikatnie rozarto i pozostawiono do wyschnięcia. Po upływie 10 minut dokonano pomiaru parametru L (oznaczenie L_k). W dalszej kolejności wykonano demakijaż skóry za pomocą płatków kosmetycznych nasączonych roztworem modelowych preparatów. Każde pole testowe poddano 5 pomiarom, dwa ekstremalne wyniki odrzucono, a następnie na podstawie pozostałych wyników obliczono średnią arytmetyczną.

Pomiary kolorymetrem wykonano na początku badania (po myciu wstępnym) po nałożeniu makijażu i jego wyschnięciu, a następnie po wykonanym demakijażu. Procent pozostałości kosmetyków do makijażu obliczono według następującego wzoru:

$$S = \frac{(L - L_k)}{(L_0 - L_k)} \cdot 100\%$$

gdzie:

L – wartość uzyskana dla skóry po zmyciu kosmetyków kolorowych za pomocą proszku myjącego [-],

L_k – wartość uzyskana dla skóry po nałożeniu kosmetyku kolorowego [-],

L_0 – wartość uzyskana dla czystej skóry przed zabrudzeniem [-].

5.1.5. Zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych

Ocenę zdolności emulgowania zabrudzenia tłuszczowego imitującego sebum przez preparaty wykonano według metodyki opracowanej przez Wasilewskiego [Wasilewski i współ., 2010, 513] na podstawie polskiej normy PN-C-77003. Badanie polega na oznaczeniu maksymalnej masy oleju rzepakowego, możliwej do zemulgowania przez 1 litr kąpieli myjącej, zawierającej 1% ocenianego preparatu. Końcowy wynik zdolności emulgowania zabrudzenia tłuszczowego przez badany preparat był podawany w g oleju/litr badanego roztworu o stężeniu 1%. Badanie powtórzono trzy razy, a wyniki zaokrąglono do najbliższej liczby całkowitej.

5.1.6. Ocena stopnia wysuszenia skóry po procesie mycia

Badanie stopnia wysuszenia skóry po procesie mycia wykonano według metodologii opracowanej przez Wasilewskiego i współautorów [Wasilewski i współ., 2016, 1316]. Test przeprowadzono korneometrem CM 825 firmy Courage-Khazaka (Köln, Niemcy) podłączonym do adapteru Cutometr MPA 850. Badanie polegało na pomiarze nawilżenia wybranych obszarów skóry (pole badane i pole kontrolne), a następnie przeprowadzeniu modelowego procesu mycia. Po ściśle określonym czasie ponownie zmierzono nawilżenie skóry w obszarze badanym i kontrolnym. Przyjęto, że działanie wysuszające jest to wielkość obniżenia nawilżenia skóry po 2 godzinach od aplikacji preparatu, wyrażona w procentach. Wyniki badania stanowią wartość średnią pomiarów wykonanych na 10 probantach. Działanie wysuszające obliczono według poniższego wzoru:

$$DW = \left(\frac{(N_{K1} - N_{K0})}{N_{K0}} - \frac{(N_{B1} - N_{B0})}{N_{B0}} \right) \cdot 100\%$$

gdzie:

DW- działanie wysuszające (zmiana nawilżenia skóry), [%],

N_{K1} - średnie nawilżenie skóry po czasie 1 godziny od modelowego mycia skóry w obecności wody destylowanej (pole kontrolne), [a.u.],

N_{K0} - średnie nawilżenie skóry na obszarze poddawanych badaniu, przed rozpoczęciem mycia skóry w obecności wody destylowanej (pole kontrolne), [a.u.],

N_{B1} - średnie nawilżenie skóry po czasie 1 godziny od modelowego mycia skóry w obecności ocenianego preparatu (pole badane), [a.u.],

N_{B0} - średnie nawilżenie skóry na obszarze poddawanych badaniu, przed rozpoczęciem modelowego mycia skóry (pole badane), [a.u.].

5.1.7. Ocena tewametryczna

Stopień uszkodzenia bariery naskórkowej oceniono poprzez określenie TEWL (*transepidermal water loss*), który jest powszechnie akceptowanym, nieinwazyjnym wskaźnikiem zakłóceń w naskórkowej barierze lipidowej [Wilhelm i współ., 1994, 981; Wilhelm i współ., 1993, 310; Fujimura i współ., 2016, 97; Darlenski i współ., 2009, 295; Rogiers, 2001, 117; Gardien i współ., 2016, 1455, Alexander i współ., 2018, 2295]. Badanie przeprowadzono tewametrem TM 300 firmy Courage-Khazaka (Köln, Niemcy) podłączonym do adapteru Cutometr MPA 850. Głowica Tewametru jest zaopatrzona w dwie pary czujników (temperatury i wilgotności) i dokonywany jest pomiar gradientu pomiędzy nimi. Badanie wykonano w następujący sposób: przed aplikacją preparatów na skórze probantów zaznaczono kwadraty o wielkości 2 cm x 2cm (pole testowe). Dokonano oceny tewametrycznej punktu kontrolnego, następnie na obszar badawczy aplikowano 0,5g produktu. Preparat delikatnie roz tarto i spłukano wodą destylowaną w temp. 40°C. Po upływie czterech godzin wykonano pomiary tewametryczne. Każde pole testowe poddano 10 pomiarom, dwa ekstremalne wyniki odrzucono, a następnie na podstawie pozostałych wyników obliczono średnią arytmetyczną. Wyniki badania stanowią wartość średnią pomiarów

wykonanych na 10 probantach. Przed rozpoczęciem testu każdy probant otrzymał instrukcję opisującą niedopuszczalne procedury (mycie lub wycieranie obszarów testowych i kontrolnych, aktywność fizyczna itp.). Test został przeprowadzony między godziną 11:00 i 13:00, aby wykluczyć potencjalną zmienność w ciągu 24 godzin. Pomiary przeprowadzono po 10 minutowym okresie aklimatyzacji. Metodologia testu była opisana przez Wasilewskiego i współautorów [Wasilewski i współ., 2016, 1316].



Rysunek 22. Stanowisko do diagnozowania stanu skóry (w tym testów korneometrycznych i tewametrycznych)

5.1.9. Analiza tekstury

Badanie konsystencji wykonano za pomocą analizatora tekstury Brookfield CT3. Dzięki pomiarom własności teksturometrycznych można szacować i porównywać w sposób obiektywny cechy, które zwykle określa się jedynie subiektywnie i za pomocą zmysłów. Analiza profilu teksturometrycznych jest realizowana przez kompresję próbki z rejestracją siły, dystansu i wymiarów próbki. Do pomiarów konsystencji tabletek wykorzystano konsystometr Brookfield CT3 1.5 (Brookfield Engineering, USA). Przed wykonaniem badania ustawiono parametry:

prędkość 0,2mm/s, dystans 2mm, wrzeciono TA39. Pomiar rozpoczął się w momencie dotknięcia przez sondę powierzchni tabletki, a zakończył w chwili gdy tabletkę uległa całkowitemu rozpadowi, co skutkowało gwałtownym wzrostem obciążenia. Profile rozpadu rejestrowano jako krzywą obciążenia (g) w funkcji czasu (s) przy użyciu oprogramowania TexturePro CT 1.5 (Brookfield Engineering, USA). Wyniki pomiarów przedstawiają maksymalne obciążenie [g] jakie zostało przyłożone w celu wywołania rozpadu tabletki i stanowią średnią arytmetyczną rozpadu pięciu próbek [Bourne, 2002, 293; Casian i współ., 2018, 47; Tai i współ., 2014, 291; Jones i współ., 1996, 2229; Szakonyi i Zelkó, 2013, 346].



Rysunek 23. Analizator Tekstury Brookfield CT3

5.2. *Konsumencka ocena atrakcyjności sensorycznej*

Uzupełnieniem oceny jakości bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała są badania sensoryczne. **„Analiza sensoryczna polega na ocenie jakości, dokonywanej przez zespół probantów o sprawdzonej, wysokiej wrażliwości sensorycznej, za pomocą zmysłów wzroku, węchu, smaku słuchu i czucia, z zastosowaniem metod odpowiednich dla danego zadania oraz z zachowaniem określonych warunków zewnętrznych zapewniających precyzję, powtarzalność i odtwarzalność wyników”** [Gawęcka, Jędryka, 2001; Jędryka, 2001]. Badania sensoryczne stanowią decydujące kryterium kontroli jakości, rozwoju produktu

oraz akceptacji konsumentów [Huber, 2017, 617]. Aby zminimalizować subiektywizm oceny, każdy z parametrów, oceniany jest w skali liczbowej. Oceny sensorycznej przeprowadzonej metodą skalowania na skali trzypunktowej (0 – 3 pkt.) sporządzonych preparatów dokonował zespół złożony z 30 oceniających. Dobór parametrów sensorycznych dokonano w oparciu o dane literaturowe [Baryłko-Pikielna, Matuszewska, 2009; Płocica, Tal-Figiel, Figiel, 2014, 68; Płocica, Tal-Figiel, Figiel, Turek, 2015, 2133] oraz normy [212-216]. Dokonano oceny zapachu, barwy, przyczepności, jednolitości, rozprowadzania na skórze oraz wygładzenia.

Parametry, podlegające ocenie sensorycznej podczas badania preparatów kosmetycznych zostały zdefiniowane w tabeli nr 12.

Tabela 12. Kryteria oceny sensorycznej

Parametr	Definicja	Wynik	Opis procedury badawczej	Opis kryterium oceny
Zapach	Określa zapach preparatu	Bardzo dobry (3pkt)	50cm ³ preparatu umieścić w zlewce. Oceniać zapach trzymając naczynie w odległości ok. 5-10 cm od nosa.	Intensywny zapach.
		Dobry (2pkt)		Dobrze wyczuwalny zapach
		Wystarczający (1pkt)		Delikatnie wyczuwalny zapach.
		Zły (0pkt)		Brak wyczuwalnego zapachu.
Barwa	Określa barwę danego preparatu	Bardzo dobra (3pkt)	50cm ³ preparatu umieścić w zlewce. Ocenic preparat w świetle dziennym	Barwa całkowicie współgrająca z zapachem preparatu.
		Dobra (2pkt)		Barwa dobrze współgrająca z zapachem preparatu
		Wystarczająca (1pkt)		Barwa współgrająca w niewielkim stopniu z zapachem preparatu.
		Zła (0pkt)		Barwa niewspółgrająca z zapachem preparatu.
Przyczepność	Określa możliwość aplikacji preparatu. Preparat o dobrej przyczepności łatwo się nabiera, nie spływa, nie rozlewa się.	Bardzo dobra (3pkt)	Ok. 20 ml preparatu, pobrać za pomocą gąbki. Preparat o dobrej przyczepności łatwo się nabiera, nie spływa, nie rozlewa się.	Preparat łatwo nabiera się z próbki, nie spływa z palca, ale się na nim utrzymuje
		Dobra (2pkt)		Preparat łatwo się nabiera, ale widoczne jest powolne spływanie w przypadku zbyt rzadkiej konsystencji lub trudność aplikacji w przypadku zbyt gęstej konsystencji
		Wystarczająca (1pkt)		Preparat jest zbyt gęsty by z łatwością mógł być nabrany, ale nabranie preparatu jest możliwe bądź też preparat jest zbyt rzadki by utrzymać się na palcu, spływa z niego, ale nabranie jest możliwe
		Zła (0pkt)		Preparatu nie można nabrać, gdyż jest zbyt rzadki lub zbyt gęsty

Jednolitość	Preparat powinien być jednorodny, o gładkiej powierzchni, bez widocznych pęcherzyków powietrza i grudek na powierzchni i w objętości	Bardzo dobra (3pkt)	Ocenić gładkość i jednolitość powierzchni w zlewce, następnie nanieść 0,5 ml preparatu na gąbkę i rozsmarować ruchem kolistym na powierzchni, oceniając obecność grudek, pęcherzyków powietrza.	Jednolitość bardzo dobra, brak widocznych lub wyczuwalnych grudek ani pęcherzyków powietrza
		Dobra (2pkt)		Jednolitość dobra, brak widocznych lub wyczuwalnych grudek, dopuszczalne pęcherzyki powietrza
		Wystarczająca (1pkt)		Jednolitość średnia, możliwe widoczne warstwy lub wyczuwalne grudki lub pęcherzyki powietrza
		Zła (0pkt)		Preparat niejednorodny lub/i grudkowaty, zapowietrzony
Rozprowadzanie na skórze	Określa miarę zdolności do rozprowadzania preparatu na powierzchni skóry	Bardzo dobra (3pkt)	Nanieść 0,5 ml badanego preparatu na gąbkę, rozprowadzić na powierzchni skóry.	Preparat doskonale się rozprowadza, pokrywa powierzchnię skóry
		Dobra (2pkt)		Preparat dobrze się rozprowadza, ale nie pokrywa całej powierzchni skóry
		Wystarczająca (1pkt)		Preparat rozprowadza się z trudem bądź „rozlewa” się
		Zła (0pkt)		Preparat jest nierozprowadzalny, zbyt gęsty bądź też zbyt rzadki
Wygładzenie	określa stopień wygładzenia skóry po zastosowaniu preparatu	Bardzo dobra (3pkt)	Nanieść 0,5 ml badanego preparatu na gąbkę, rozprowadzić na powierzchni skóry	Skóra doskonale wygładzona
		Dobra (2pkt)		Skóra dobrze wygładzona
		Wystarczająca (1pkt)		Skóra niezbyt wygładzona
		Zła (0pkt)		Brak wygładzenia

5.3. *Analiza statystyczna*

Do analizy i prezentacji danych wykorzystano oprogramowanie statystyczne IBM SPSS Statistics. Na zaprezentowanych w pracy wykresach, poszczególne punkty przedstawiają średnie wartości z serii trzech lub pięciu niezależnych pomiarów. Do wyznaczenia przedziałów ufności średniej oraz oceny błędu pomiaru zastosowano rozkład t-Studenta. Słupki błędów określono dla poziomu ufności: 0,9. Do zbadania związku pomiędzy zmiennymi wykorzystano test parametryczny – korelację Pearsona. Natomiast w celu sprawdzenia, czy występują różnice pomiędzy poszczególnymi preparatami (zmienna jakościowa) pod względem zmiennej ilościowej zastosowano test parametryczny t-Studenta oraz Jednoczynnikową Analizę Wariancji (ANOVA) wraz z porównaniami wielokrotnymi (test Tukey'a) lub w przypadku niespełnienia założeń testów parametrycznych, jakimi są test t-Studenta i ANOVA – test nieparametryczny Kruskala-Wallisa. Testowanie hipotez wykonano na poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

III WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

6. ANALIZA JAKOŚCIOWA BEZWODNYCH KOSMETYKÓW PRZEZNACZONYCH DO HIGIENY CIAŁA Z RÓŻNYMI KOMPOZYCJAMI ANIONOWYCH SURFAKTANTÓW NA BAZIE AMINOKWASÓW

Anionowe surfaktanty to główne surowce stosowane w kosmetykach przeznaczonych do higieny ze względu na silne właściwości powierzchniowo czynne i pieniące, stąd też związki te poddawane szczególnej kontroli oraz badaniom. Zdecydowaną większość tej grupy surowców dostępnych obecnie na rynku stanowią produkty na bazie petrochemii. Ich ogromne zużycie na całym świecie wymaga zrównoważonej produkcji z naturalnych odnawialnych źródeł w celu zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko. Dlatego istnieje pilna potrzeba do opracowywania nowych przyjaznych dla środowiska związków powierzchniowo czynnych o niskiej toksyczności za pomocą czystych i zrównoważonych technologii [Bhadani i współ., 2020]. Konsumenci preferują produkty na bazie surowców ekologicznych, zrównoważonych i łagodnych dla skóry. Panuje trend na kosmetyki „bezsiareszanowe” i „naturalne” [Bom i współ., 2019, 270; Philippe i współ., 2012, 952; Peattie i współ., 2010, 8; Amberg i Fogarassy 2019, 8, 137].

Wśród naturalnych surfaktantów znaczną uwagę przyciągają związki powierzchniowo czynne na bazie aminokwasów. Ich struktura składa się z hydrofobowego ogona i hydrofilowej głowy pochodzącej z aminokwasu. Są klasyfikowane jako naturalne związki powierzchniowo czynne, ponieważ jeden z bloków budulcowych pochodzi z naturalnego źródła. Badania wykazały, że ta klasa związków powierzchniowo czynnych posiada doskonałe właściwości adsorpcyjne i agregacyjne, niską toksyczność, wysoką biodegradowalność, szeroką aktywność biologiczną i łagodność dla skóry. Surowce te są szczególnie efektywne w zakresie pH 4-

7, a zatem wartości odpowiadające pH skóry i włosów [Pinheiro i Faustino, 2017; Ananthapadmanabhan 2019, 378; Bordes i Holmberg, 2015, 79; Clapés i Infante, 2002, 215; Tripathy i współ., 2018, 1].

Anionowe związki powierzchniowo czynne, które stanowią podstawowe surowce w kosmetykach przeznaczonych do higieny ciała powodują niekorzystne konsekwencje dla skóry takie jak suchość, zwiększona przesnaskórkowa utrata wody (TEWL), pękanie, łuszczenie czy swędzenie, a w dalszym rezultacie szybsze starzenie się skóry. Pomimo silnej funkcji barierowej skóry anionowe surfaktanty mogą ją poważnie uszkodzić, ze względu na interakcje z białkami i lipidami warstwy rogowej naskórka (SC) [Morris i współ., 2019,55; Seweryn, 2018, 242; Ananthapadmanabhan i współ., 2004,16; Ananthapadmanabhan i współ., 2013; 337; Walters i współ., 2012; 1; Baranda i współ., 2002, 494; Hall-Manning i współ., 1988, 233].

Związki powierzchniowo czynne na bazie aminokwasów są na ogół łagodniejsze dla skóry niż powszechnie stosowane alkilosiarczany i karboksylany. Przykładem szeroko stosowanych w oczyszczaniu ciała mogą być acyloglutaminiany, glicyniany, sarkozyniany oraz tauryniany [Okasaka i współ., 2018, 1; Lukic i współ., 2016, 7; Ananthapadmanabhan, 2019, 378; Bordes i Holmberg, 2015, 79].

W wielu pracach naukowych podjęto próby formułowania kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała z zastosowaniem łagodnych surowców w tym również surfaktantów aminokwasowych, które w mniejszym stopniu wywierają negatywny wpływ na skórę. Przykładem mogą być badania prowadzone przez Regan, Mollica oraz Ananthapadmanabhan, w których stwierdzono, że żele do mycia ciała na bazie N-kokoiloglicynianu sodu wykazywały niski potencjał uszkodzenia warstwy rogowej naskórka. Zauważono również, że pomimo mniejszych właściwości detergencyjnych N-kokoiloglicynianu sodu, preparaty charakteryzowały się zadowalającymi właściwościami użytkowymi takimi jak zdolność do zmywania kosmetyków do makijażu czy zdolnością do wytwarzania obfitej, kremowej piany, tak pożądanej przez konsumentów. Przeprowadzone badania wskazały, że kosmetyki przeznaczone do higieny

z udziałem surfaktantów aminokwasowych mogą być z powodzeniem stosowane u osób ze skórą wrażliwą lub chorą, u których bariera skórna została upośledzona np. w przypadku łuszczycy czy atopowego zapalenia skóry [Regan i współ., 2013,23].

Z kolei w pracy Klimaszewskiej i współ. zauważono, że częściowe zastąpienie soli sodowej siarczanu oksyetylenowanego alkoholu laurylowego (SLES) łagodnymi anionowymi surfaktantami na bazie aminokwasów tj. solą sodową N- metyloglicynianu kwasów tłuszczowych z oleju kokosowego (SCS), solą sodową kondensatu kwasu glutaminowego i kwasów tłuszczowych z oleju kokosowego (SCG) oraz solą sodową N-metyloglicynianu kwasu mirystynowego (SMG) w płynach do kąpieli dla dzieci minimalizuje działanie drażniące względem skóry. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że badane płyny do kąpieli charakteryzowały się o ok. 20 – 40% niższymi wartościami liczby zainowej w stosunku do płynu referencyjnego (zawierającego wyłącznie SLES). Ponadto, nie odnotowano negatywnego wpływu na właściwości związane z funkcjonalnością produktu (zdolność emulgowania, zdolność pianotwórcza, zależność lepkości od szybkości ścinania) [Klimaszewska i współ., 2017, 2509].

Pomimo wielu zalet tych związków wprowadzenie ich do kompozycji klasycznego płynnego preparatu nie jest łatwe. Wyzwania techniczne w ich szerszym zastosowaniu obejmują trudności w zagęszczaniu płynnych roztworów. W tradycyjnych mieszankach związków powierzchniowo czynnych na bazie siarczanów, lepkość zwiększana jest przez dodanie soli lub połączenie z kosurfaktantem (np. surfaktantem amfoterycznym INCI: Cocaminopropyl Betaine) [Parker i Fieber, 2013, 1203; 1; Lu i współ., 2015, 589; Penfield i współ, 2008].

W pracy Vu i współ. zauważono, że dodanie NaCl do systemu SLSar prowadzi do odwrotnej sytuacji, a mianowicie spadku lepkości. Wzrost lepkości zaobserwowano dopiero przy stężeniu soli powyżej 16%, jednakże tak duże stężenie NaCl powodowało ograniczoną rozpuszczalność SLSar, a nawet wytrącenie z roztworu. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że preparat na bazie lauroilosarkozynian sodu nie

może być skutecznie zagęszczony tylko poprzez dodanie odpowiedniej ilości chlorku sodu [Vu i współ., 2020].

Kosmetyki bezwodne w formie tabletki lub proszku pozwalają na wprowadzenie surfaktantów aminokwasowych jako głównych związków powierzchniowo czynnych z ominięciem problemów technologicznych związanych z odpowiednią reologią.

W rozdziale szóstym przedstawiono wpływ rodzaju i stężenia anionowych związków powierzchniowo czynnych w bezwodnych preparatach przeznaczonych do higieny na ich właściwości użytkowe oraz bezpieczeństwo stosowania.

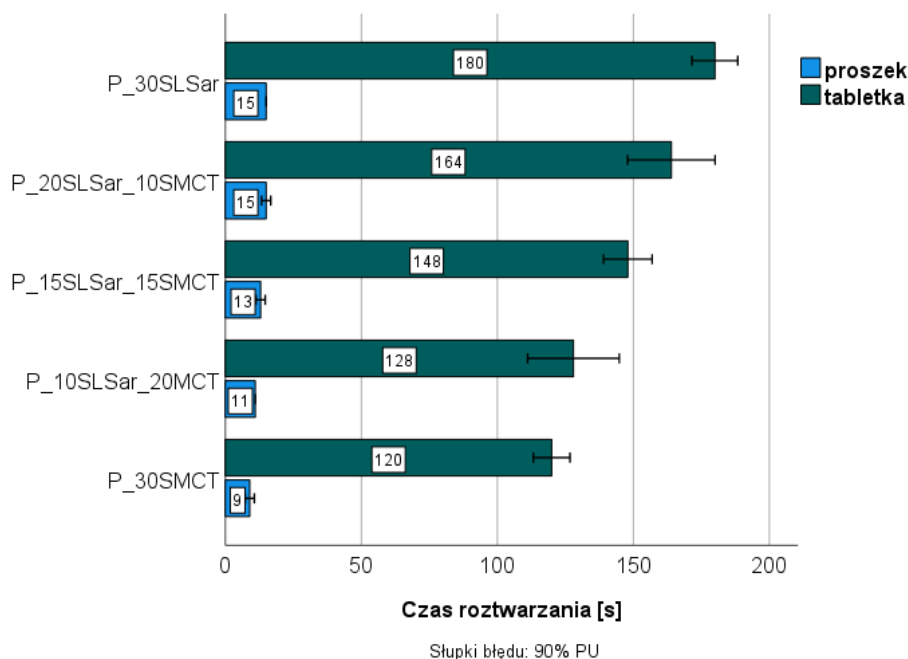
Oryginalność proponowanego kosmetyku polegała również na tym, iż stanowił on suchą bazę, przez co nie podlegał procesom destabilizacji i nie wymagał stosowania konserwantu. Tabletki lub proszek to produkt skoncentrowany, który zawiera tylko główne surowce odpowiedzialne za właściwości myjące i pianotwórcze, surowce pielęgnujące oraz związki wypełniające. Badanie rozpuszczalności w wodzie przeprowadzono dla produktów z wyszczególnieniem formy (proszek, tabletki), z kolei badanie teksturometryczne wykonano tylko dla tabletek. Wszystkie pozostałe testy związane z właściwościami użytkowymi, bezpieczeństwem stosowania oraz oceną sensoryczną przeprowadzono już dla roztworzonych w wodzie i gotowych do aplikacji na skórę produktów bez podziału na formę. Zastosowano dwa surfaktanty na bazie aminokwasów: lauroilosarkozynian sodu oraz metylokokoilotaurynian sodu.

Postawiono hipotezę, w której założono, że *zastosowanie anionowych surfaktantów na bazie aminokwasów jako podstawowych związków myjących w bezwodnych kosmetykach przeznaczonych do higieny ciała może pozwolić na uzyskanie bezpiecznych produktów o odpowiednich właściwościach użytkowych.*

6.1. Właściwości preparatów związane z funkcjonalnością

❖ *Roztworzalność w wodzie*

Kosmetyki w formie stałej (proszek lub tabletki), bezpośrednio przed nałożeniem ich na skórę, powinny zostać wymieszane przez konsumenta z niewielką ilością wody. Dlatego ważnym jest, aby preparaty posiadały stosunkowo dużą zdolność roztwarzania w wodzie, porównywalną do ich płynnych odpowiedników. Wyniki badań określających szybkość roztwarzania preparatów w formie proszku i tabletki z różnymi kompozycjami związków powierzchniowo czynnych w wodzie destylowanej przedstawiono na rys. 24.



Rysunek 24. Czas roztwarzania bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie proszku i tabletki z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych

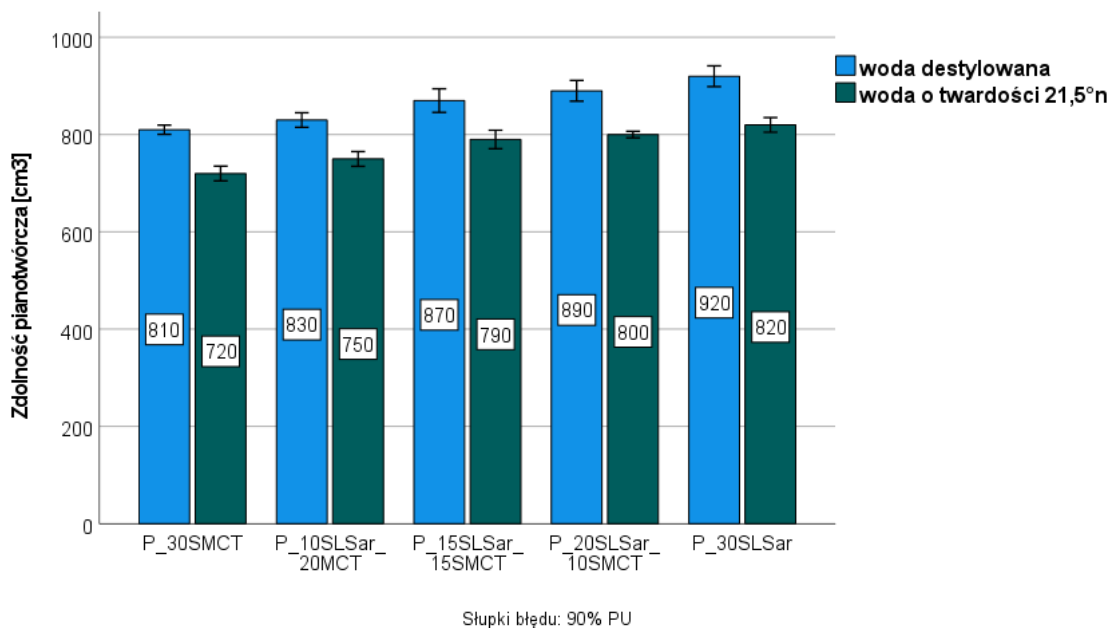
Czas roztwarzania proszków w wodzie destylowanej oscyluje w granicach kilkunastu sekund, natomiast w przypadku tabletek mieści się w zakresie do 2 do 3 min. Najdłuższy czas roztwarzania w wodzie zaobserwowano dla preparatu P_30SLSar oraz dla P_20SLSar_10SMCT, natomiast najkrótszy dla preparatu P_30SMCT. Na podstawie

przeprowadzonych badań stwierdzono, że w miarę wzrostu zawartości metylokoilotaurynianu sodu preparaty zarówno w formie proszku jak i tabletki roztwarzały się szybciej.

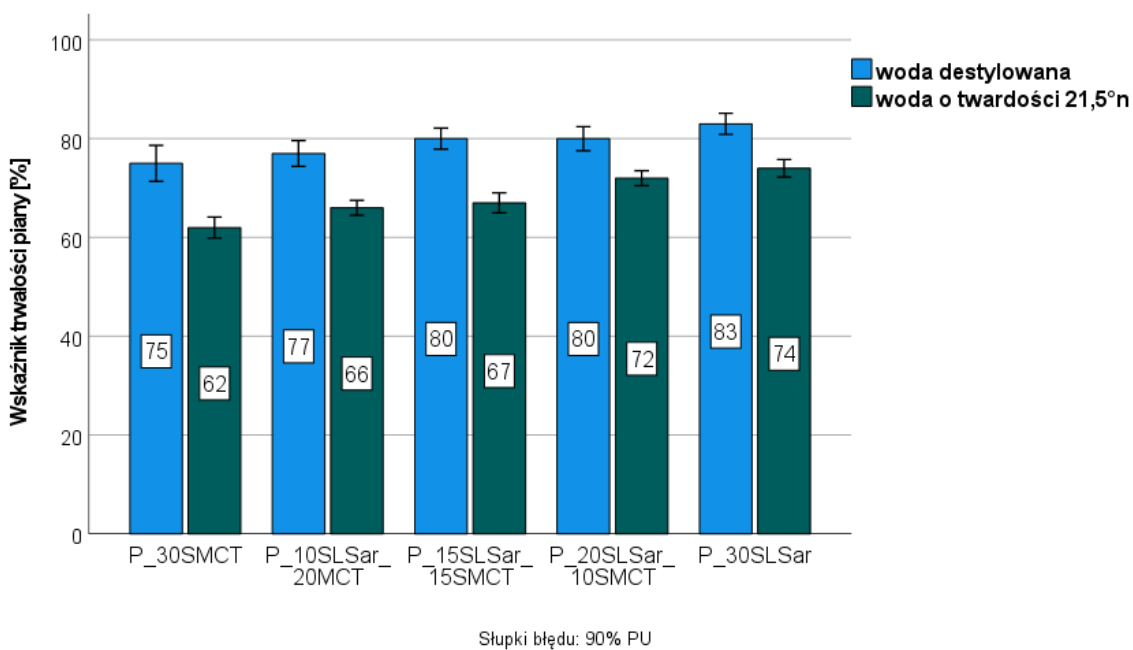
❖ *Właściwości pianotwórcze*

Za wysokie zdolności pianotwórcze, tak pożądane przez konsumentów, odpowiedzialne są anionowe związki powierzchniowo czynne. Silnie działające związki powierzchniowo czynne zawarte w kosmetykach przeznaczonych do higieny mogą powodować uszkodzenia białek i lipidów skóry, co prowadzi do wysuszenia, uszkodzenia bariery skórnej, podrażnienia i nawet swędzenia. Wszystkie środki powierzchniowo czynne wykazują tendencję do interakcji w pewnym stopniu z lipidami skóry, jednakże ich interakcje z białkami mogą się znacznie różnić, w zależności od charakteru chemicznego związku. Technolodzy produktów kosmetycznych często stają przed trudnym zadaniem związanym z opracowaniem produktu o maksymalnej wydajności i atrakcyjności dla konsumentów przy jednoczesnym zachowaniu łagodności produktu względem skóry. Często kluczowe atrybuty związane z funkcjonalnością takie jak piana czy zdolność do usuwania zabrudzeń zostają obniżone w celu poprawy bezpieczeństwa. Na podstawie interakcji surfaktantów z białkami i lipidami skóry zostały one podzielone na bardziej bądź mniej drażniące [Barel i współ., 2001, 98]. Surfaktanty, które minimalnie oddziałują z lipidami i białkami skóry są szczególnie łagodne, jednakże właściwości pianotwórcze często są mniejsze niż oczekiwania konsumentów w tym zakresie.

Na rysunku nr 25 i 26 przedstawiono wyniki badań pianotwórczych 1% roztworów preparatów przeznaczonych do higieny ciała z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych na bazie aminokwasów.



Rysunek 25. Zdolność pianotwórcza 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych w wodzie destylowanej oraz twardej



Rysunek 26. Wskaźnik trwałości piany 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych w wodzie destylowanej oraz twardej

Wszystkie badane preparaty wykazują bardzo dobre właściwości pianotwórcze. Objętość wytwarzanej piany przez 1% wodne roztwory wynosi od 810 do 920 cm³ w wodzie destylowanej oraz od 720 do 820cm³ w wodzie twardej.

Najwyższą zdolnością pianotwórczą bezpośrednio po pomiarze zarówno w wodzie destylowanej (920cm³) jak i w twardej (820cm³) wykazał preparat z największym udziałem lauroilosarkozynianu sodu P_30SLSar. Najmniejszą wartość objętości piany odnotowano dla roztworu P_30SMCT (810cm³ w wodzie destylowanej, 720cm³ w wodzie twardej). Wskaźnik trwałości piany określony dla roztworów w wodzie destylowanej mieści się w zakresie 75-83%, natomiast w wodzie twardej 62-74%. Stwierdzono, że rosnące stężenie lauroilosarkozynianu sodu wpływa na zwiększenie objętości generowanej piany zarówno w wodzie destylowanej jak i twardej oraz jej stabilność.

Zastosowane związki myjące z grupy surfaktantów aminokwasowych wykazują wysoką tolerancję na jony wapnia i magnezu w wodzie [Ohki and Tokiwa, 1970, 897; Tripathy i współ., 2018, 1; Ananthapadmanabhan, 2019, 378]. Woda o twardości 21,5°n w niewielkim stopniu (około 10%) zredukowała objętość generowanej piany, natomiast wskaźnik trwałości piany średnio o 11%.

❖ **Barwa**

Barwa stanowi jeden z najistotniejszych elementów wizerunku produktu kosmetycznego. Wpływa na pierwsze wrażenie o produkcie oraz podejmowanie decyzji zakupowych przez konsumenta. Barwa obok zapachu może być również wskaźnikiem jakości produktu. Wyniki oceny kolorymetrycznej wykonanych preparatów przedstawiono w tabeli 13.

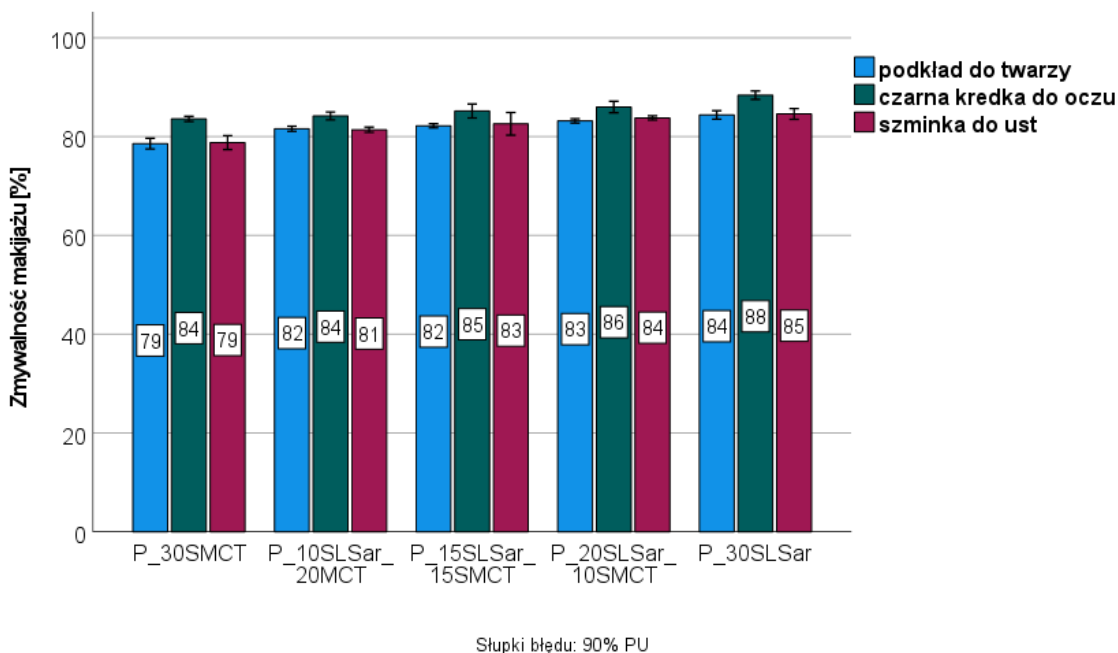
Tabela 13. Wyniki kolorymetrycznych pomiarów preparatów z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych

Nr próbki	wartość							
	L*	a*	b*	ΔE				
				P_30SMCT	P_10SLSar _20SMCT	P_15SLSar _15SMCT	P_20SLSar _10SMCT	P_30SLSar
P_30SMCT	96,89	-0,51	3,65	-	0,62	0,78	1,01	1,56
P_10SLSar _20SMCT	96,25	-0,52	4,05	0,62	-	0,16	0,39	0,94
P_15SLSar _15SMCT	96,09	-0,53	4,24	0,78	0,16	-	0,23	0,78
P_20SLSar _10SMCT	95,85	-0,54	4,31	1,01	0,39	0,23	-	0,55
P_30SLSar	95,29	-0,61	4,52	1,56	0,94	0,78	0,55	-

W badanych kosmetykach w formie proszku wartość parametru L*, określającego jasność, kształtowała się w zakresie od 95,29-96,89. Najwyższą wartość, czyli najjaśniejszą barwę zanotowano dla preparatu P_30SMCT, natomiast najniższą i tym samym najciemniejszą barwę dla preparatu P_30SLSar. Parametr a* (zmiana barwy od zieleni do czerwieni) przyjmował wartości ujemne dla wszystkich badanych próbek, co świadczy o większym udziale składowej barwy zielonej. Wartości te, kształtowały się od -0,51 do -0,61. Wartość parametru b* rejestrująca zmiany barwy od niebieskiej do żółtej pozostawała w zakresie od 3,65 do 4,52, co świadczy o większym udziale składowej barwy żółtej. Różnice ΔL^* wahają się w granicach od 0,16-1,56 w skali 100-punktowej co świadczy o niewielkiej różnicy w jasności produktu. Ponadto parametry a* i b* zawarte w przedziale 240-punktowym również wykazują niewielkie różnice – odpowiednio Δa^* - 0,01 do -0,1 i Δb^* od 0,07 do 0,87. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w badanych próbkach różnice w barwie były nierozpoznawalne lub zauważalne jedynie dla doświadczonego obserwatora.

❖ Zmywalność makijażu

Zaawansowane badania prowadzące do sformułowania wodoodpornych produktów do makijażu przyczyniają się do ich doskonałej trwałości, odporności na pot i sebum nawet podczas ćwiczeń na słowni czy pływania. Te preferowane przez konsumentów cechy produktów do makijażu sprawiają z kolei, że trudno je zmyć z powierzchni skóry [Parnsamut i współ., 2017, 189]. Na rysunku 27 przedstawiano wyniki badań zmywalności makijażu przez modelowe preparaty różniące się kompozycją anionowych związków powierzchniowo czynnych na bazie aminokwasów.



Rysunek 27. Ocena zdolności do zmywania makijażu przez preparaty z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych

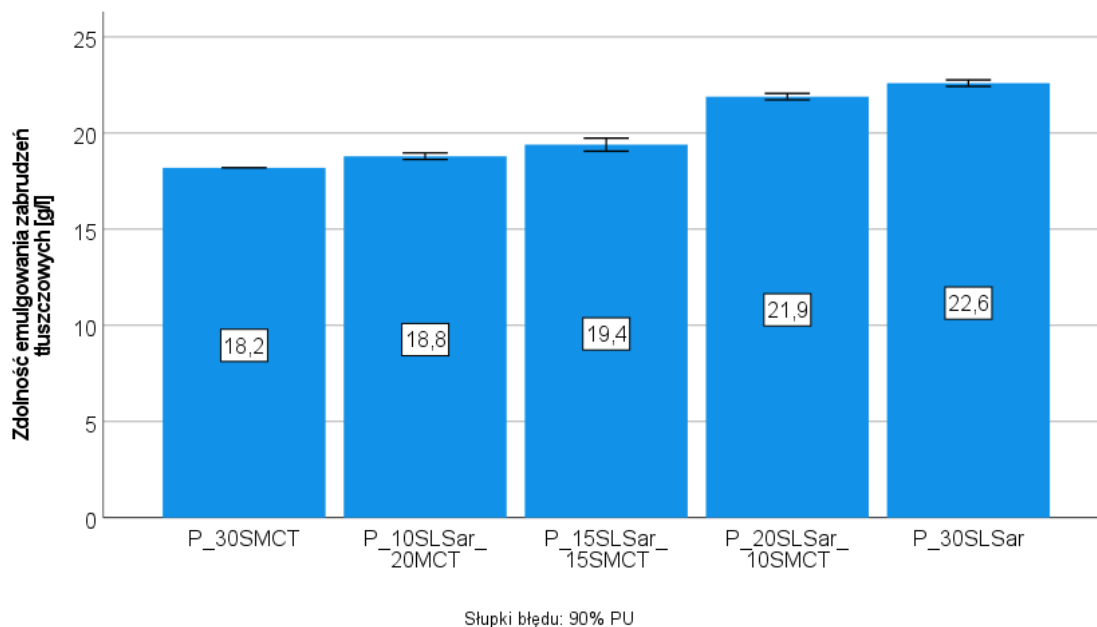
Rezultaty badań wskazują, że najkorzystniejszymi zdolnościami usuwania makijażu ze skóry charakteryzowały się preparaty z największą zawartością lauroilosarkozynianu sodu (P_30SLSar). Najmniejszą efektywność działania wykazał preparat z największym udziałem metylokokoilotaurynianu sodu (P_30SMCT), w tym przypadku zmywalność dla podkładu wynosiła tylko 79%, dla czarnej kredki 84%, dla szminki 79%. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wzrost zawartości

lauroilosarkozynianu sodu w preparacie wpływa na zwiększenie zdolności do zmywania kosmetyków do makijażu twarzy.

❖ *Zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych*

Kosmetyki przeznaczone do higieny i mycia ciała powinny zapewnić trwałe i skuteczne usuwanie zanieczyszczeń z powierzchni skóry, pomagając utrzymać odpowiednio wysoki poziom higieny. Kluczowym elementem procesu mycia skóry jest emulgowanie zabrudzeń w kąpielii myjącej. Jednakże zbyt duża zdolność do emulgowania tłustych zabrudzeń może prowadzić do nadmiernego usuwania cennych lipidów naskórka odpowiedzialnych za utrzymanie odpowiedniego poziomu nawilżenia. Lipidy te stanowią barierę, chroniąc przed przenikaniem do głębszych warstw skóry zanieczyszczeń ze środowiska [Imokawa i Hattori, 1985, 282; Larson, 2001, 225; Ananthapadmanabhan i współ., 2013, 337]. W konsekwencji może dochodzić do zakłócenia struktury cementu międzykomórkowego w warstwie rogowej naskórka. Wszystkie te procesy mogą powodować nieprawidłowe złuszczenie naskórka, swędzenie, pękanie skóry. Kolejnym aspektem jest możliwość niekontrolowanego usunięcia naturalnej flory bakteryjnej występującej na powierzchni skóry z powodu wysokich właściwości myjących kosmetyku co może być przyczyną zmiany wartości pH skóry [Seweryn i Bujak, 2018, 17294; Seweryn, 2018, 242; Ananthapadmanabhan i współ., 2004, 16; Walters i współ., 2012, 1; Walters i współ., 2008, 53; Loden i współ., 2003, 91; Imokawa i współ., 1975, 484; Effendy i Maibach, 1996, 15]. Kosmetyki przeznaczone do higieny ciała nie wymagają nadmiernej zdolności do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych, ponieważ zanieczyszczenia skórne nie są szczególnie trudne do usunięcia. Zatem skład powinien być zoptymalizowany, aby z jednej strony zapewnić odpowiednią zdolność mycia, a z drugiej nie powodować zaburzeń płaszcza hydrofobowego skóry [Ananthapadmanabhan i współ., 2005, 405; Ananthapadmanabhan i współ., 2009, 307; Förster i współ., 2000, 345; Mukherjee i współ., 2015, 371]. Wyniki badań określających

zdolność prototypowych produktów do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przedstawiono na rysunku 28.

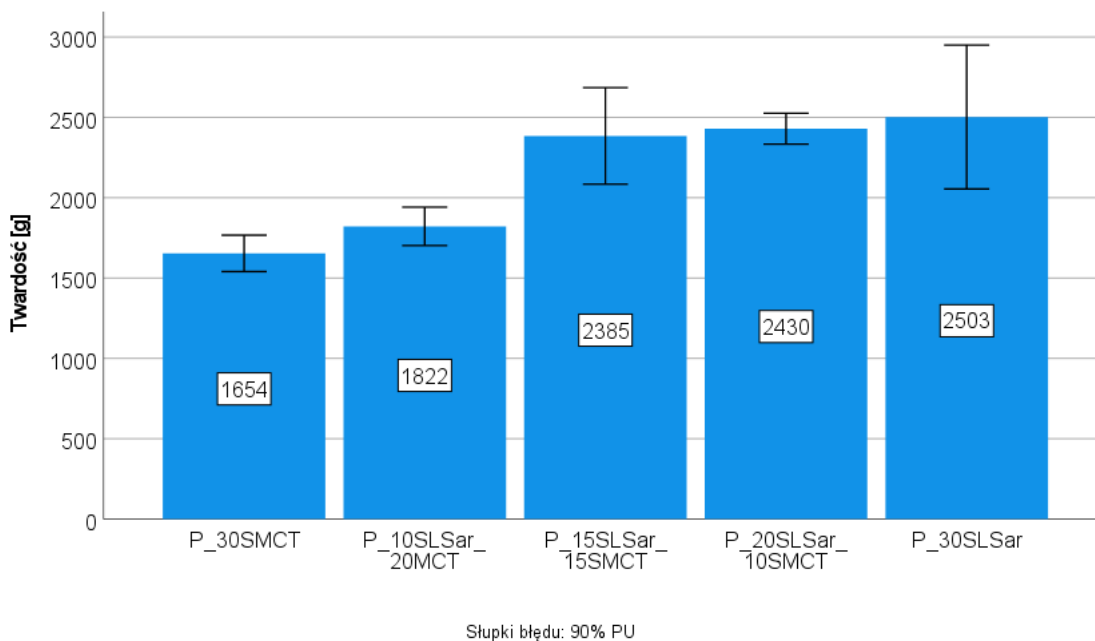


Rysunek 28. Zdolność emulgowania zabrudzenia tłuszczowego przez preparaty z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych

Najlepszą zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych odnotowano dla preparatów P_30SLSar (22,6 g/l), natomiast najmniejszą dla preparatu P_30SMCT (18,2 g/l). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w miarę wzrostu stężenia lauroilosarkozynianu sodu wzrasta zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych.

❖ Analiza tekstury

Kosmetyki w formie tabletki powinny charakteryzować się optymalną twardością. Z jednej strony nie powinny zbyt łatwo ulegać rozpadowi, tak aby można było je łatwo przechowywać w opakowaniu, a także aby nie kruszyły się na przykład podczas transportu. Z drugiej jednak strony zbyt duża twardość może powodować trudności z roztwarzaniem tabletki w procesie mycia. Na rysunku 29 przedstawiono maksymalne obciążenie [g] przyłożone do tabletki w celu wywołania jej rozpadu w zależności od rodzaju i stężenia anionowego związku powierzchniowo czynnego.



Rysunek 29. Maksymalne obciążenie [g] przyłożone do powierzchni tabletki w celu wywołania jej rozpadu w zależności od rodzaju i stężenia anionowego surfaktantu

Maksymalne obciążenie [g] jakie należało przyłożyć w celu wywołania rozpadu tabletek mieści się w zakresie od 1654 [g] do 2503 [g]. Na podstawie badania stwierdzono, że miarę wzrostu zawartości lauroilosarkozynianu sodu odnotowano wzrost twardości.

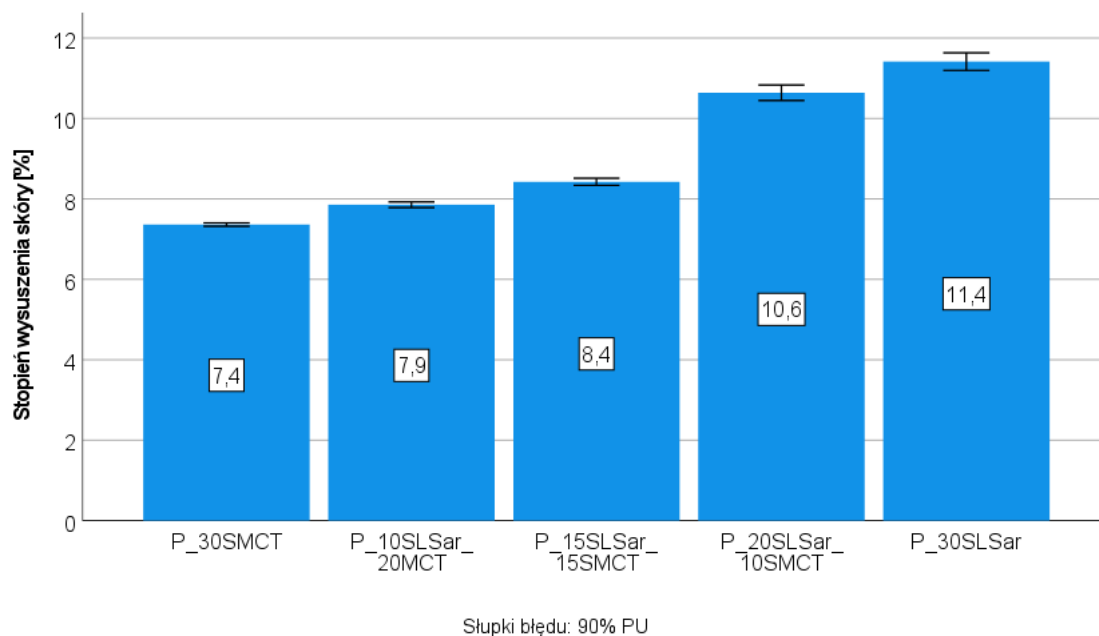
6.2. Właściwości preparatów związane z bezpieczeństwem

❖ *Stopień wysuszenia skóry po procesie mycia*

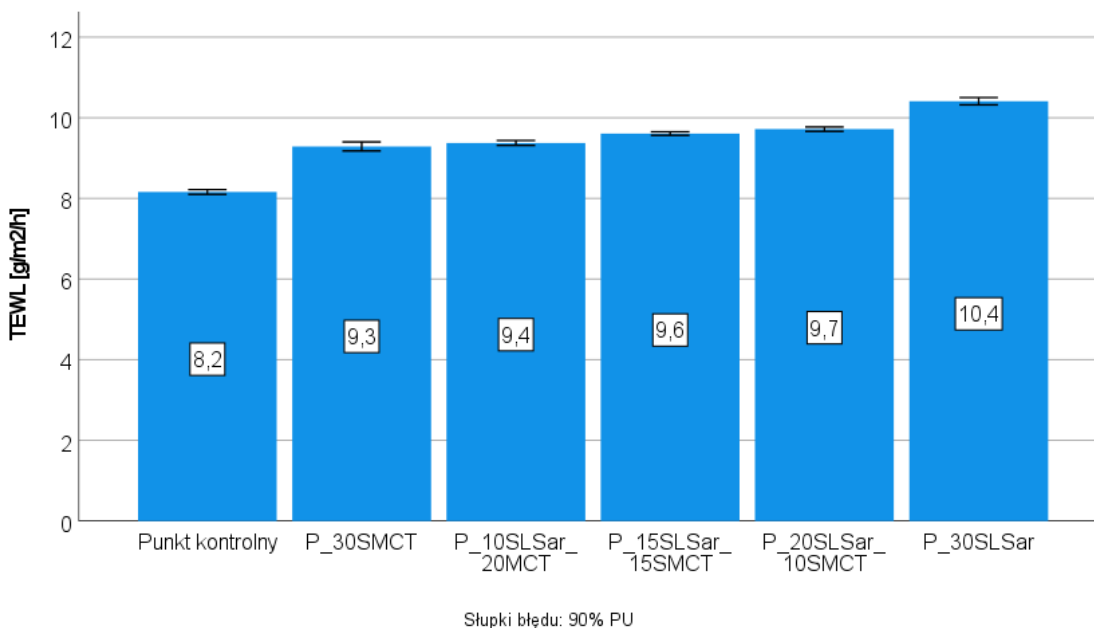
Kosmetyki przeznaczone do higieny ciała formułowane są w taki sposób, aby osiągały odpowiednią wydajność w procesie mycia. Szczególnie anionowe i niejonowe środki powierzchniowo czynne są bardzo skuteczne w zmniejszaniu napięcia międzyfazowego i wytwarzaniu efektu emulgującego [Seweryn i Bujak, 2018, 17294; Seweryn i Wasilewski 2019, 1]. Jednakże związki te mogą wmywać z korneocytów naturalny czynnik nawilżający (NMF). Proces mycia może obejmować również nadmierne

usuwanie składników hydrofobowych (zarówno zanieczyszczeń jak również „cennych” lipidów naskórka naturalnie występujących na skórze). Kliniczne objawy interakcji między produktami do mycia ciała, a skórą obejmują obniżenie poziomu nawilżenia skóry, zwiększoną transepidermalną utratę wody (TEWL), zaczerwienienie skóry, zmiany w jej elastyczności, uczucie pieczenia i swędzenia, a także powstanie rumienia [Mukherjee i współ., 2015, 371; Seweryn, 2018, 242; Ananthapadmanabhan i współ., 2004, 16; Walters i współ., 2008, 53; Loden i współ., 2003, 91; Imokawa i współ., 1975, 484; Effendy i Maibach, 1996, 15; Ananthapadmanabhan i współ., 2009, 307; Förster i współ., 2000, 345; Morris i współ., 2019, 3640].

Ocena emulgowania zabrudzeń tłuszczowych wykazała, że wzrost stężenia metylokokoilotaurynianu sodu w prototypowych preparatach wpływa na pogorszenie tych zdolności (rys. 17). W kolejnym etapie zbadano, czy obniżony parametr emulgowania zabrudzeń tłuszczowych wpłynął na stan skóry po procesie mycia. W tym celu przeprowadzono ocenę kondycji skóry poprzez wykonanie testów korneometrycznych oraz tewametrycznych, których wyniki zaprezentowano na rysunku 30 i 31.



Rysunek 30. Stopień wysuszenia skóry po procesie mycia dla bezwodnych preparatów przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych



Rysunek 31. Ocena transepidermalnej utraty wody po procesie mycia dla bezwodnych preparatów przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych

Analiza TEWL jest uważana za najbardziej popularną metodę oceny parametrów biofizycznych skóry, w której woda biernie dyfunduje z bardziej nawodnionych warstw skóry do mniej nawodnionego naskórka. Zakłócenie bariery naskórkowej prowadzi do zwiększonej utraty wody, podczas gdy niższy TEWL wskazuje na nienaruszoną funkcję bariery skórnej [Darlenski i współ., 2009, 295; Rogiers, 2001, 117; Gardien i współ., 2016, 1455, Alexander i współ., 2018, 2295]. Testy tewametryczne potwierdziły, że badane preparaty nieznacznie wpływają na uszkodzenie funkcji barierowych skóry, tym samym w niewielkim stopniu zwiększając przezskórną utratę wody. Dla punktu kontrolnego skóry, który nie miał kontaktu ze środkami myjącymi wartość parametru TEWL wynosiła 8,2g/m²/h. Najwyższy wzrost parametru określono w próbce P_30SLSar (10,4 g/m²/h). Niższe wartości TEWL odnotowano w preparatach ze wzrastającym udziałem metylokokoilotaurynianu sodu. Wartość ocenianego parametru w próbce przy maksymalnym stężeniu lauroilosarkozynianu sodu (P_30SLSar) była o 12,5% wyższa niż w preparacie P_30SMCT.

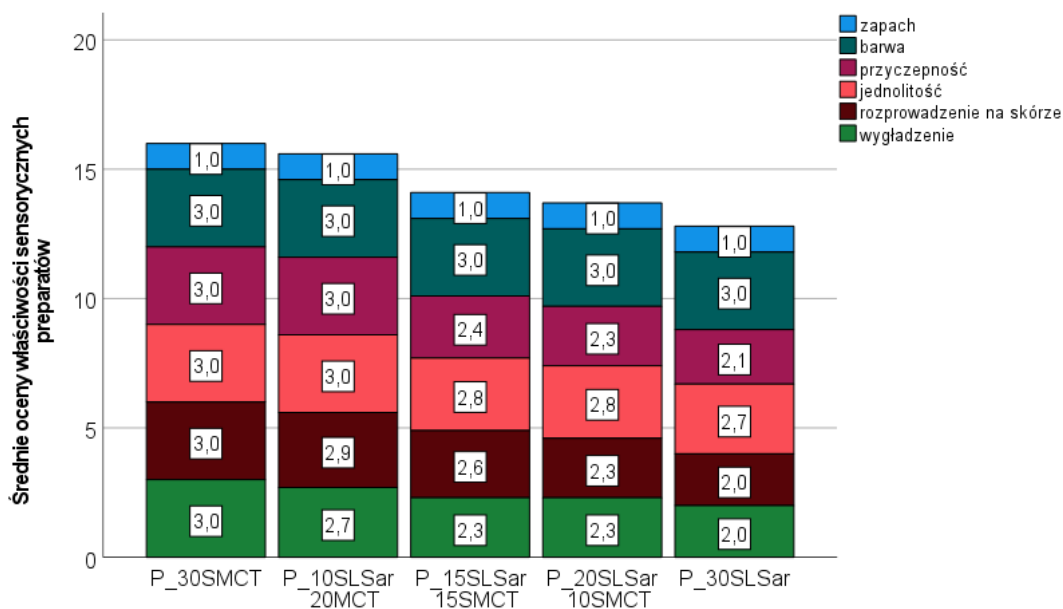
W wyniku badań korneometrycznych zaobserwowano, że wszystkie badane preparaty wywołują niewielkie wysuszenie skóry. Preparat P_30SMCT (30% zawartości metylokokoilotaurynianu sodu) wykazał najniższy stopień wysuszenia skóry o wartości 7%. Dla preparatu P_30LSar zawierającego 30% lauroilosarkozynianu sodu zaobserwowano największy stopień wysuszenia skóry na poziomie 11%. W miarę wzrostu stężenia lauroilosarkozynianu sodu odnotowano wzrost stopnia wysuszenia skóry.

6.3. Konsumencka ocena atrakcyjności sensorycznej

W procesie opracowania receptury preparatu kosmetycznego można wyróżnić dwa etapy, a mianowicie optymalizację skuteczności działania kosmetycznego oraz optymalizację właściwości użytkowych. W przypadku właściwości użytkowych preparatu najczęściej pod uwagę bierze się sposób i wygodę aplikacji, łatwość rozprowadzania, wrażenia organoleptyczne po aplikacji. Optymalizacja formy preparatu kosmetycznego po tym kątem jest ważnym elementem przygotowania produktu do wprowadzenia na rynek. O powodzeniu danego produktu, oraz jego wyborze przez konsumentów decyduje w dużym stopniu „przyjemność” stosowania [Moussour i współ., 2016, 1; Timm i współ., 2012 458; Timm i współ., 2011, 126].

W badaniach sensorycznych, porównując różne właściwości użytkowe preparatów poddano ocenie szereg parametrów o ściśle określonych definicjach, które przedstawiono w Rozdz. 5.2. Ocenę sensoryczną dla wykonanych preparatów różniących się rodzajem oraz zawartością anionowych związków powierzchniowo czynnych przeprowadzono metodą skalowania na skali czteropunktowej (0 – 3 pkt.). Każdy parametr oceniono w skali liczbowej od 0 do 3 (0 – wartość „najgorsza”, 3 – wartość „najlepsza”).

Rysunek 32 przedstawia profile sensoryczne preparatów ze zmienną zawartością kompozycji anionowych związków powierzchniowo czynnych.



Rysunek 32. Profile sensoryczne bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych

Nie zaobserwowano różnic w barwie poszczególnych preparatów w zależności od rodzaju i stężenia surfaktantu. Analizując wyniki oceny sensorycznej można stwierdzić, że wszystkie oceniane preparaty wykazują bardzo dobrą jednolitość, brak jest widocznych i wyczuwalnych grudek. Parametr ten został oceniony wysoko od 2,7-3,0. Rozprowadzanie preparatów na skórze oraz przyczepność ukształtowały się na dosyć zróżnicowanym poziomie (2,0-3,0). Najniższą wartość ocenianych parametrów odnotowano dla preparatu P_30SLSar, natomiast najwyższą dla P_30SMCT. Stwierdzono, że w miarę wzrostu zawartości lauroilosarkozynianu sodu preparat trudniej rozprowadza się na skórze oraz do niej przylega. Oceniając parametr wygładzenia skóry po procesie mycia, probanci zauważyli, że skóra jest bardziej wygładzona po zastosowaniu preparatów z większym udziałem metylkokoilotauryńnianu sodu. Do wszystkich badanych preparatów celowo nie dodano kompozycji zapachowych, wyczuwalny był tylko delikatny zapach surowców, stąd też parametr ten według probantów został oceniony najniżej (1,0).

7. ANALIZA JAKOŚCIOWA KOSMETYKÓW PRZEZNACZONYCH DO HIGIENY CIAŁA Z RÓŻNYMI KOMPOZYCJAMI POLIMERÓW POCHODZENIA NATURALNEGO NA BAZIE POLISACHARYDÓW

Polimery pochodzenia naturalnego są to powszechnie stosowane surowce w kosmetykach, produktach farmaceutycznych oraz żywności. Pełnią funkcję modyfikatorów reologii, zagęszczaczy, stabilizatorów, związków błonotwórczych, a także składników aktywnych np. o działaniu nawilżającym [Saha i współ., 2020, 197; Savary i współ., 2016, 219; Kouhi i współ., 2020, 248; Babu i współ., 2013, 2; Gawade i współ., 2020, 545]. Surowce te stanowią atrakcyjną alternatywę dla powszechnie stosowanych polimerów syntetycznych ze względu na biodegradowalność oraz biokompatybilność. Stosując polimery naturalne istnieje możliwość recyklingu, a także ogranicza się zanieczyszczenia środowiska. Wytwarzane produkty są przyjazne dla środowiska zgodnie z ideą zrównoważonego rozwoju [Shit i Shah, 2014, 1; Zhu, 2020, 363].

Wśród polisacharydów najczęściej wykorzystywane są związki takie jak skrobia, celuloza i jej pochodne, chitozan, pektyna, alginian, karagen, pullulan itp. Składniki te wprowadzane są w celu zwiększenia stabilności dyspersji oraz poprawy tekstury i właściwości sensorycznych, pełnią również funkcję wypełniaczy [Gruber, 1999, 339; Lochhead, 2017, 171].

Skrobia ze względu na swoją wszechstronność i stosunkowo niską cenę jest często stosowanym związkiem wypełniącym w produktach farmaceutycznych jak również kosmetykach. Jest to główny polisacharyd w nasionach, łodygach, korzeniach roślin takich jak kukurydza, pszenica, maniok, ryż czy ziemniak [Wang i współ., 2020]. W roślinach występuje w postaci granulek składających się z dwóch rodzajów cząsteczek amylozy i amylopektyny. Stężenie każdej z nich zmienia się w zależności od źródła i rodzaju skrobi, jednak zwykle jest to w pobliżu 20-25% amylozy i 75-80% amylopektyny [Schmiele 2019, 1]. W czystej postaci to bezwonny, bez smaku biały proszek. Skrobia jest obojętna chemicznie i silnymi właściwościami higroskopijnymi.

Na ogół jest nierozpuszczalna w wodzie i alkoholu, jednak w obecności ciepła i wody może zostać nieodwracalnie rozpuszczona w wodzie w procesie znanym jako żelatynizacja [Whistler i współ., 2009; Khalid i współ., 2017, 1; Wang i współ., 2020, 324]. Stosowana jest przede wszystkim w celu nadania produktom odpowiedniej tekstury i konsystencji. Skrobia jest substancją o właściwościach chłonących oraz osłaniających, dlatego znajduje zastosowanie w produkcji pudrów, tabletek, zasypek oraz wchodzi w skład preparatów dietetycznych i odżywczych [Mohiuddin, 2019, 1; Jarupinthusophon i Anurukvorakun, 2021].

Wśród wielu rodzajów skrobi największy udział w światowej produkcji mają skrobia kukurydziana, pszenna i ziemniaczana. Ze względu na istotne zróżnicowanie właściwości amylozy i amylopektyny, ich wzajemne proporcje w granuli skrobiowej decydują o właściwościach fizykochemicznych i przydatności technologicznej określonego rodzaju skrobi. Właściwości strukturalne, fizykochemiczne i użytkowe, jak również zawartość amylozy i amylopektyny zależą przede wszystkim od pochodzenia botanicznego skrobi. Pochodzenie determinuje także zastosowanie skrobi. Skrobia wykazuje zdolność żelowania i możliwość przedłużenia trwałości produktów, przez co wpływa na stabilizację wyrobów, oddziałuje także na sensorykę produktów [Waterschoot i współ., 2014,14; Wang i współ., 2018, 2132; Sandhu i współ., 2004, 119; Wani i współ., 2012, 417; Hsieh i współ., 2018; Dickinson, 2017, 219].

Drugim powszechnie stosowanym polisacharydem pełniącym funkcję wypełniacza w formulacjach kosmetycznych i farmaceutycznych jest celuloza mikrokrystaliczna. MCC to oczyszczona, częściowo zdepolimeryzowana celuloza wytworzona w wyniku obróbki chemicznej kwasami mineralnymi alfacelulozy otrzymanej z pulpy włóknistego surowca roślinnego. Istotną uniwersalność mikrokrystalicznej celulozy, a także przewagę nad innymi powszechnie stosowanymi związkami wypełniającymi stanowi jej bardzo wysoka zdolność płynięcia oraz właściwości wiążące umożliwiające wykorzystanie mikrocelulozy do bezpośredniego tabletkowania. Dzięki wysokiej sorpcji wody wspomaga i przyspiesza rozpad tabletki oraz pozwala na wprowadzenie bardzo

higroskopijnych środków leczniczych. Ponadto mikrokrystaliczna celuloza jest obojętna chemicznie oraz charakteryzuje się bardzo wysoką czystością mikrobiologiczną [Thoorens i współ., 2014, 64; Thoorens i współ., 2015, 47].

W swojej pracy Kozłowska i współ. zauważyły, że zastosowanie mieszaniny alignianu sodu i skrobi w postaci mikrocząstek pełniących funkcję surowców ścierających naskórek w peelingu, pozytywnie wpływa na stan skóry po procesie mycia. W badaniach tewametrycznych odnotowano najmniejszą ilość przesnaskórkowej utraty wody w porównaniu z peelingiem na bazie polimerów syntetycznych. Natomiast wyniki korneometryczne wykazały najwyższy wzrost nawilżenia skóry zaraz po procesie mycia. Ponadto zaobserwowano również, że ze względu na regularny i kulisty kształt mikrocząstki nie wywoływały zaczerwienienia, swędzenia oraz podrażnia skóry po zabiegu złuszczenia naskórka [Kozłowska i współ., 2019, 952].

Z kolei De Paepe na podstawie badań przesnaskórkowej utraty wody (TEWL) zaobserwował korzystny efekt poprawy uszkodzonej skóry poprzez dodatek do kąpieli skrobi ryżowej. Skrobia ryżowa została zbadana pod kątem jej możliwego korzystnego wpływu na upośledzoną funkcję bariery. Skóra przedramienia zdrowych ochotników została podrażniona laurylosiarczanem sodu. Następnie w wyniku ekspozycji podrażnionej skóry na kąpiel myjącą zawierającą skrobię ryżową stwierdzono do 20% poprawy jej zdolności gojenia. Korzystne wyniki funkcji barierowych skóry odnotowano również u pacjentów z atopowym zapaleniem skóry. Stwierdzono, że skrobia ryżowa w proszku lub w postaci preparatu do kąpieli może być zatem zalecana jako regenerujący dodatek do kąpieli [De Paepe i współ., 2002, 184].

W rozdziale siódmym przedstawiono wpływ rodzaju hydrofilowych polimerów pochodzenia naturalnego pełniących funkcję wypełniaczy w bezwodnych kosmetykach przeznaczonych do higieny na ich właściwości użytkowe oraz bezpieczeństwo stosowania. Zastosowano mikrokrystaliczną celulozę oraz różnego rodzaju skrobie (ziemniaczaną, kukurydzianą, ryżową, tapiokę).

Badanie roztrwalności w wodzie przeprowadzono dla produktów

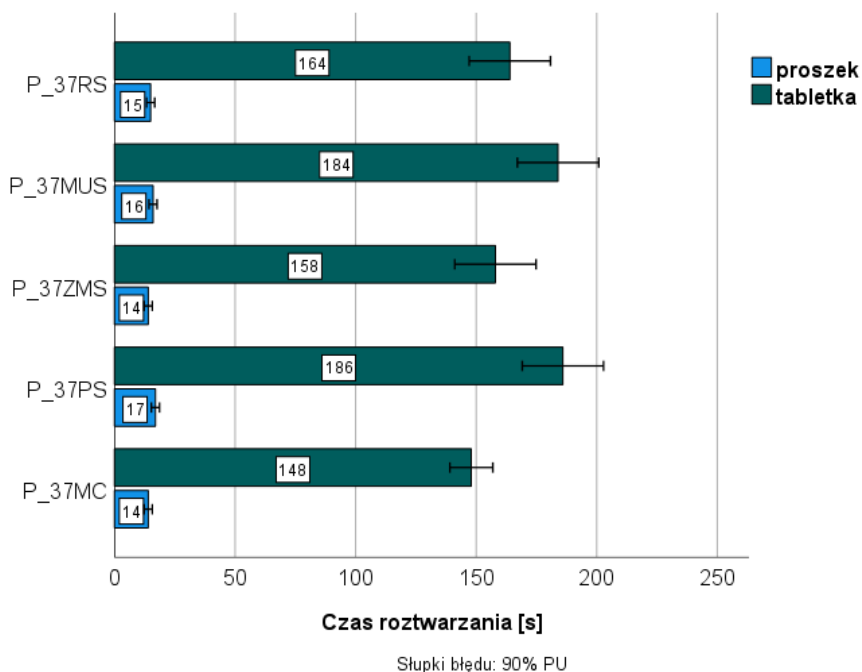
z wyszczególnieniem formy (proszek, tabletki), z kolei badanie teksturometryczne wykonano tylko dla tabletek. Wszystkie pozostałe testy związane z właściwościami użytkowymi, bezpieczeństwem stosowania oraz oceną sensoryczną przeprowadzono już dla gotowych do aplikacji, roztworzonych w wodzie produktów bez podziału na formę.

Postawiono hipotezę II w której założono, że *zastosowanie hydrofilowych polimerów pochodzenia naturalnego jako substancji wypełniających w bezwodnych kosmetykach przeznaczonych do higieny ciała może przyczynić się do otrzymania bezpiecznych produktów przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniego poziomu użyteczności.*

7.1. Właściwości preparatów związane z funkcjonalnością

❖ *Roztworzalność w wodzie*

Wyniki badań określających szybkość roztwarzania preparatów w formie proszku i tabletki z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego przedstawiono na rysunku 33.



Rysunek 33. Czas roztwarzania w wodzie bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie proszku i tabletki w różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego

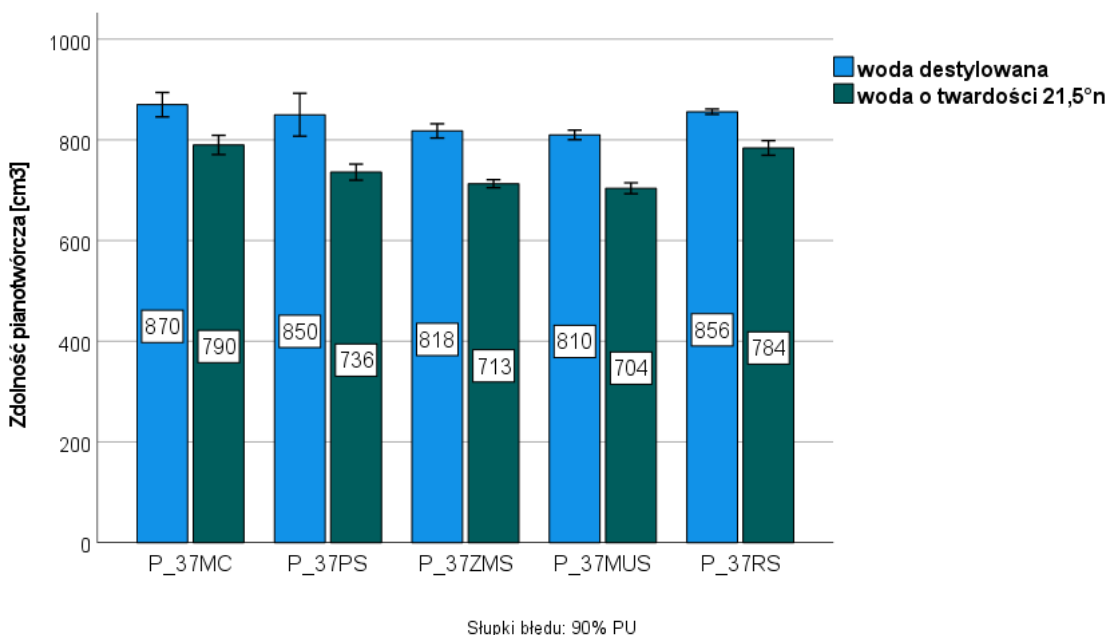
Czas roztwarzania proszków w wodzie destylowanej oscyluje w granicach kilkunastu sekund, natomiast tabletek około 2,5–3 minut. Najdłuższy czas roztwarzania w wodzie zaobserwowano dla preparatu w którym jako związek wypełniający zastosowano skrobię z manioku (P_37MUS) oraz skrobię ziemniaczaną (P_37PS), natomiast najkrótszy dla preparatu z mikrokrystaliczną celulozą (P_37MC). Na podstawie przeprowadzonego badania stwierdzono, że preparaty zawierające różne rodzaje skrobi roztwarzają się wolniej niż z mikrokrystaliczną celulozą.

❖ *Właściwości pianotwórcze*

Bardzo ważnym aspektem w procesie formułowania kosmetyków jest dobór składników, tak, aby użycie danego składnika w celu polepszenia określonej właściwości produktu nie wpłynęło negatywnie na inne właściwości użytkowe. Podstawowym parametrem brany pod uwagę przy ocenie funkcjonalności kosmetyków myjących są właściwości pianotwórcze (zdolność do wytworzenia piany oraz jej stabilność). Oczekiwania konsumentów w tym zakresie koncentrują się na produktach wykazujących bardzo wysokie wartości do tworzenia gęstej i aksamitnej piany w kąpieli myjącej. Piana wytworzona w procesie mycia jest utożsamiana przez konsumentów z dużą zawartością związków powierzchniowo czynnych, a przez to z wysoką zdolnością do usuwania zabrudzeń [Arzhavitina i Steckel, 2010, 1; Martin, 2012, 459]. W badaniu oceniono możliwość włączenia polimerów pochodzenia naturalnego do składu modelowych preparatów przeznaczonych do higieny ciała jako wypełniaczy zwiększających bezpieczeństwo stosowania produktu, uwzględniając wpływ na inne aspekty związane z użytkowaniem produktu tj. właściwościami pianotwórczymi.

Zdolność pianotwórcza

Na rysunku 34 przedstawiono zależność objętości piany 1% roztworu preparatu od rodzaju użytego polimeru pochodzenia naturalnego.

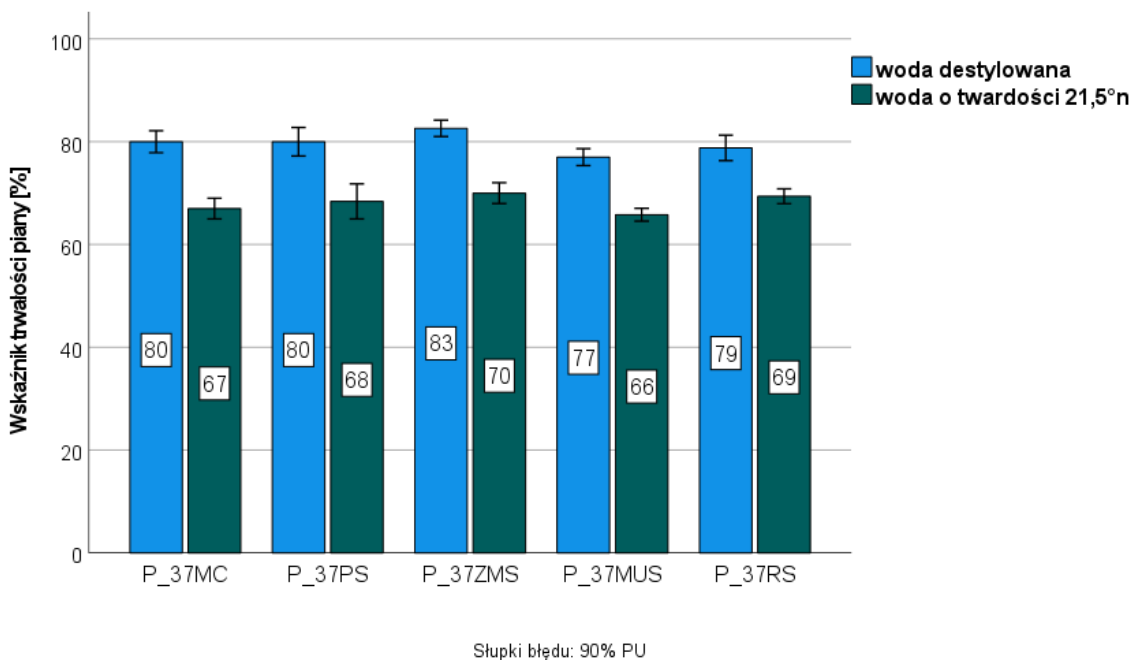


Rysunek 34. Zdolność pianotwórcza 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego w wodzie destylowanej oraz twardej

Zdolności pianotwórcze 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami hydrofilowych wypełniaczy mieszczą się w zakresie od 810 cm³ do 870 cm³ w wodzie destylowanej oraz od 704 cm³ do 790 cm³ w wodzie twardej. Najwyższą wartość bezpośrednio po pomiarze zarówno w wodzie destylowanej (870 cm³) jak i w twardej (790 cm³) odnotowano dla preparatu 37% zawartością mikrokrystalicznej celulozy (P_37MC). Najmniejszą wartość objętości piany zaobserwowano dla roztworu z 37% zawartością skrobi z manioku (P_37MUS) – 810 cm³ w wodzie destylowanej, 704 cm³ w wodzie twardej. Woda o twardości 21,5°n zredukowała zdolność do wytworzenia piany przez badane preparaty średnio o 11%.

Wskaźnik trwałości piany

Uzyskane wyniki wskaźnika trwałości preparatów zaprezentowano na rysunku 35.



Rysunek 35. Wskaźnik trwałości piany 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego w wodzie destylowanej oraz twardej

Wartości wskaźnika piany plasowały się w zakresie od 77% do 83% w wodzie destylowanej oraz od 66% do 70% w wodzie twardej. Najwyższą wartość tego parametru odnotowano dla preparatu z 37% zawartością skrobi kukurydzianej (P_37ZMS), a najniższą w preparacie dla preparatu z 35% zawartością skrobi z manioku (P_37MUS) w wodzie destylowanej i twardej, przy czym różnice z pozostałymi próbkami pozostają niewielkie.

❖ Barwa

Wyniki oceny kolorymetrycznej wykonanych preparatów przedstawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Wyniki kolorymetrycznych pomiarów bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego

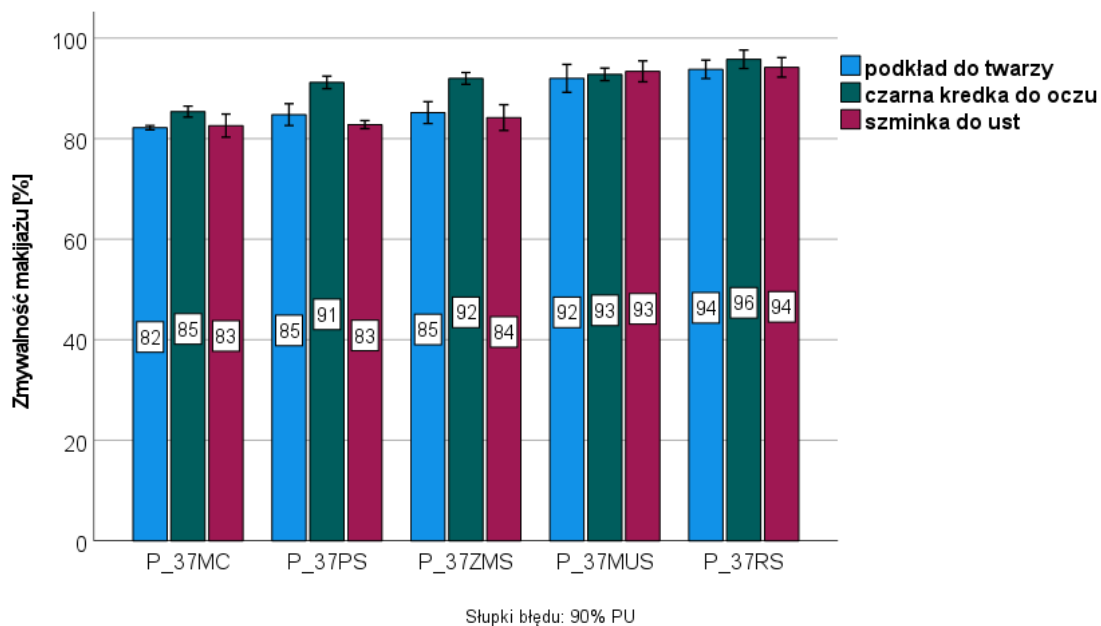
Nr próbki	wartość							
	L*	a*	b*	ΔE				
				P_37MC	P_37PS	P_37ZMS	P_7MUS	P_37RS
P_37MC	96,09	-0,53	4,24	-	0,44	1,20	0,56	0,50
P_37PS	95,65	-0,29	3,64	0,44	-	0,76	0,12	0,94
P_37ZMS	94,89	-0,53	4,14	1,20	0,76	-	0,64	1,70
P_37MUS	95,53	-0,28	3,75	0,56	0,12	0,64	-	1,06
P_37RS	95,89	-0,23	3,56	0,50	0,94	1,70	1,06	-

W badanych preparatach wartość parametru L*, określającego jasność, kształtowała się w zakresie od 94,89-96,09. Najwyższą wartość, czyli najjaśniejszą barwę zanotowano dla preparatu P_37MC, natomiast najniższą i tym samym najciemniejszą barwę dla preparatu P_37ZMS. Parametr a* (zmiana barwy od zieleni do czerwieni) przyjmował wartości ujemne dla wszystkich badanych próbek proszków co świadczy o większym udziale składowej barwy zielonej. Wartości te, kształtowały się od -0,23 do -0,53. Wartość parametru b* rejestrująca zmiany barwy od niebieskiej do żółtej pozostawała w zakresie od 3,56 do 4,24, co świadczy o większym udziale składowej barwy żółtej. Różnice ΔL* wahają się w granicach od 0,12 do 1,70 w skali 100-punktowej co świadczy o niewielkiej różnicy w jasności produktu. Ponadto parametry a* i b* zawarte w przedziale 240-punktowym również wykazują niewielkie różnice – odpowiednio Δa*-0,01 do -0,30 i Δb* od 0,08 do 0,68. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w badanych próbkach różnice w barwie były nierozpoznawalne lub zauważalne jedynie dla doświadczonego obserwatora.

❖ *Zmywalność makijażu*

Oczyszczanie skóry twarzy jest integralną częścią higieny osobistej. Ze względu na formę produkty do oczyszczania twarzy możemy podzielić na preparaty „pieniące się” (zawierające znaczną ilość środka powierzchniowo czynnego), niepieniące (o niskiej zawartości środka powierzchniowo czynnego do niewystępujących) i tkaniny (np. chusteczki oczyszczające) [Draelos, 2018, 10]. Pieniące się środki czyszczące obejmują płyny, kremy i żele, aerozole i peelingi. Produkty te wydają się być najbardziej przyjemne pod względem estetycznym, ponieważ zapewniają konsumentowi poczucie czystości i higieny. Wymagania stawiane produktom przeznaczonym do zmywania makijażu (w tym również kontaktu z delikatną skórą wokół oczu) to przede wszystkim delikatne działanie względem skóry jak również efektywność działania. Preparat powinien skutecznie oczyścić skórę z resztek kosmetyków kolorowych, nie wywołując podrażnień skóry. Jednym z przykładów poprawy bezpieczeństwa stosowania produktu jest wprowadzenie polimerów do kompozycji związków powierzchniowo czynnych [Bujak i współ., 2015, 497; Fevola i współ. 2010, 221].

Zdolność do zmywania makijażu preparatów z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego przedstawiono na rysunku 36.

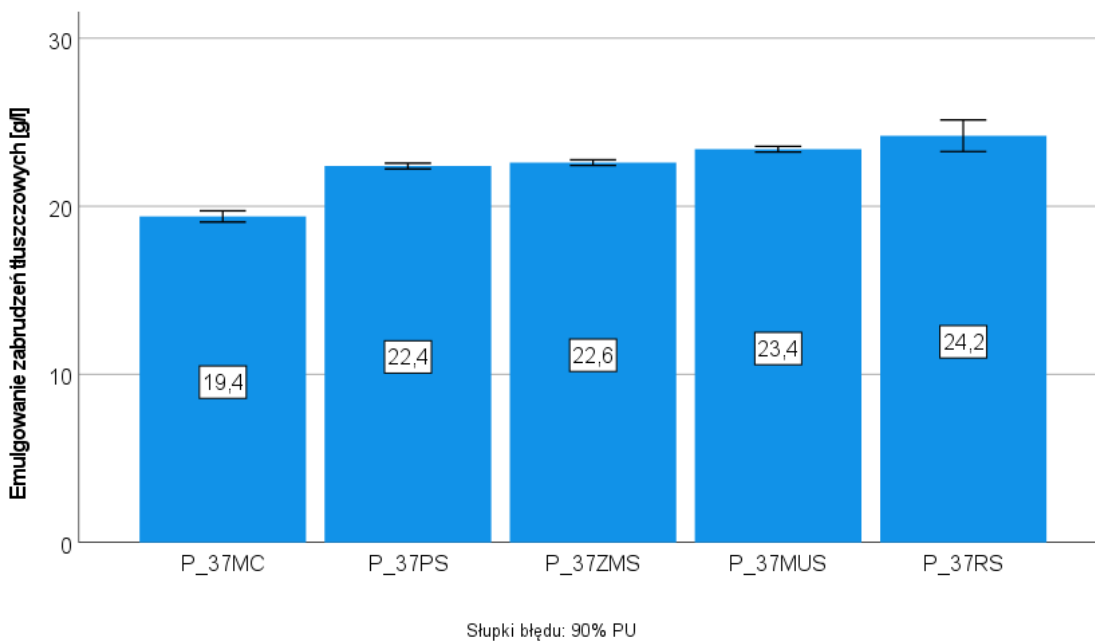


Rysunek 36. Zdolność do zmywania makijażu za pomocą preparatów z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego

Rezultaty badań wskazują, że najkorzystniejszymi zdolnościami usuwania makijażu ze skóry charakteryzowały się preparaty P_37MUS oraz P_37RS. Najmniejszą efektywność działania wykazał preparat P_37MC, w tym przypadku zmywalność dla podkładu wynosiła 82%, dla czarnej kredki 85%, dla szminki 83%. Pozostałe preparaty wykazywały skuteczność zmywania makijażu na poziomie od 88-96%.

❖ **Zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych**

Zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych poszczególnych preparatów bezwodnych z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego przedstawiono na rysunku 37.



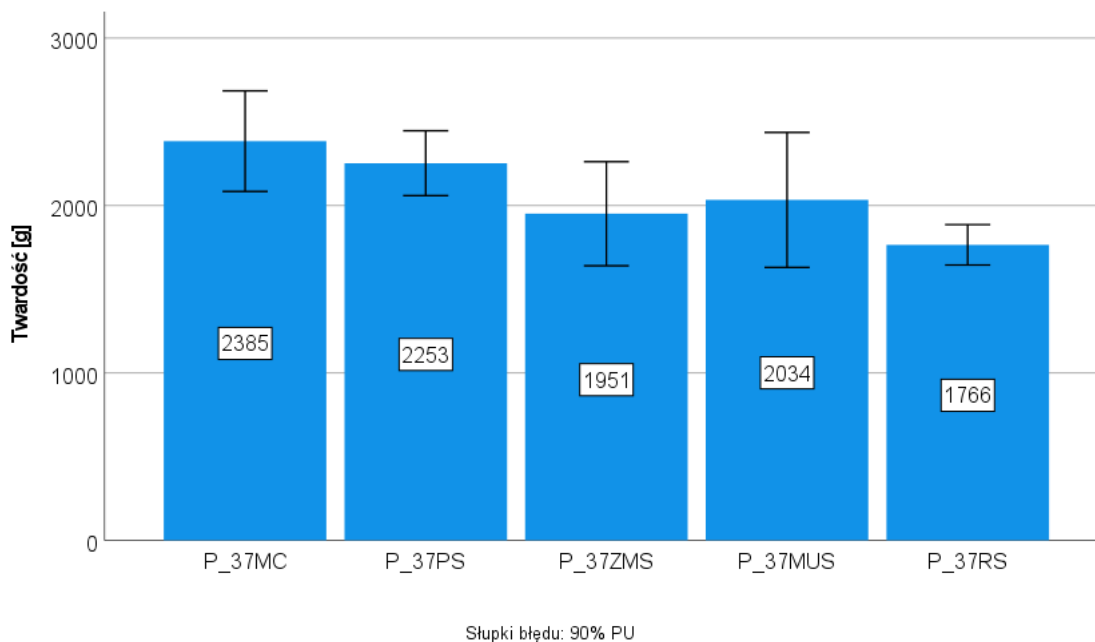
Rysunek 37. Zdolność emulgowania zabrudzenia tłuszczowego przez preparaty z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego

Na rysunku 37 przedstawiono wyniki oznaczenia zdolności emulgowania zabrudzeń tłuszczowych dla badanych prototypów produktów z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego. Rodzaj zastosowanych związków wypełniających w znaczącym stopniu wpłynął na zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych. Największą masę zemulgowanego oleju odnotowano dla proszku P_37RS (24,2g/l), natomiast najmniejszą dla preparatu P_37MC (19,4g/l).

❖ *Analiza tekstury*

Polimery pochodzenia naturalnego są powszechnie wykorzystywane jako substancje wypełniające, które nadają tabletkom określone cechy takie jak kruchość, dezintegracja, rozpuszczanie, jednolitość [Gawade, 2020, 545; Gruber, 1999, 339; Lochhead, 2017, 171; Khalid, 2017]. Duża zawartość mikrokrystalicznej celulozy może służyć do poprawy twardości tabletek, natomiast rozpad w kontakcie z wodą można modyfikować poprzez dodanie superdezintegratorów np. glikolanu sodowego skrobi. Skrobie stosowane są jako spoiwo, a także środki wiążące czy rozsadzające [Schmiele, 2019; Khalid, 2017].

W zależności od zawartości amylopektyny i amylozy w skrobi można otrzymać tabletki o różnej twardości. Na rysunku nr 38 przedstawiono wpływ rodzaju polimeru pochodzenia naturalnego na twardość tabletki przeznaczonej do higieny ciała.



Rysunek 38. Maksymalne obciążenie [g] przyłożone do powierzchni tabletki w celu wywołania jej rozpadu w zależności od rodzaju zastosowanego polimeru pochodzenia naturalnego

Maksymalne obciążenie [g] jakie należało przyłożyć w celu wywołania rozpadu tabletek mieści się w zakresie od 1832g do 2385 g. Na podstawie badania stwierdzono, że rodzaj polisacharydu pełniącego funkcję wypełniacza istotnie wpływa na twardość tabletki. Tabletki ze skrobią wykazywały większą kruchość, zdecydowanie łatwiej ulegały rozpadowi, natomiast w próbce z mikrokrystaliczną celulozą odnotowano najwyższy wynik. Porównywalny wynik twardości do preparatu P_37MC (37% zawartości mikrokrystalicznej celulozy) odnotowano w próbce P_37PS (37% zawartości skrobi ziemniaczanej) może to wynikać z wielkości granulek skrobi ziemniaczanej, które są największe w porównaniu z pozostałymi próbkami.

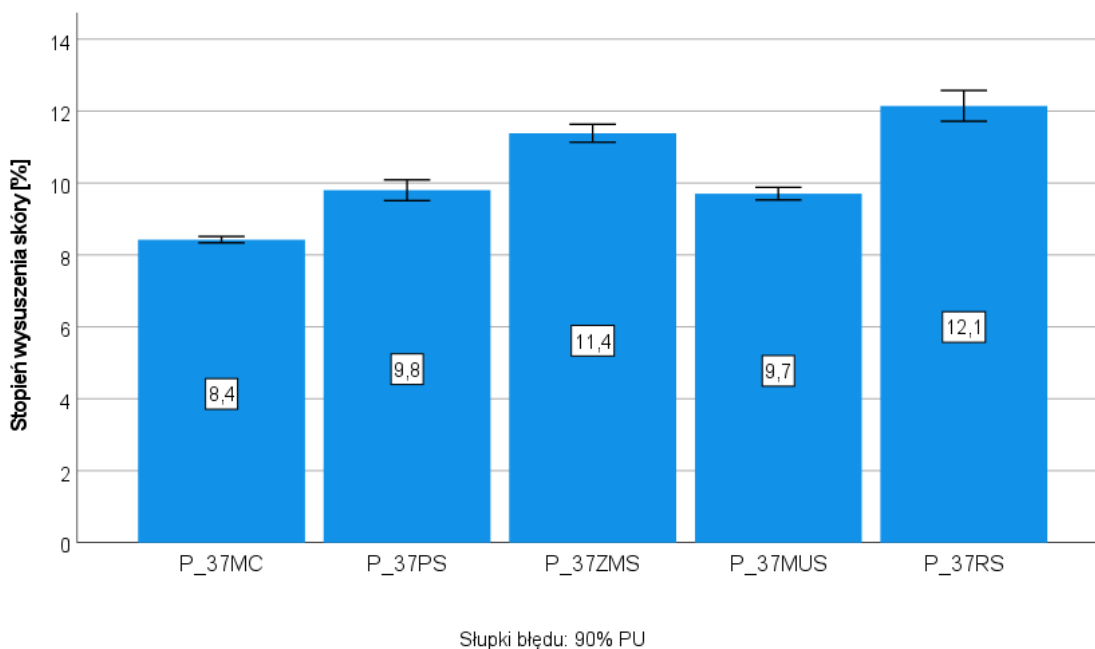
7.2. Właściwości preparatów związane z bezpieczeństwem

Unikalne interakcje zachodzące między polimerami i środkami powierzchniowo czynnymi mogą prowadzić do zmniejszenia potencjału podrażnienia skóry. Badania w tym zakresie wskazują, że efekt ten jest charakterystyczny zarówno dla polimerów syntetycznych (poliwinylpirolidon, glikole polietylenowe, pochodne akrylowe) jak i biopolimerów (białka i ich zhydrolizowane pochodne oraz kauczuki) [Bujak i współ., 2015, 497; Bujak i współ., 2018, 96; Bujak i współ., Klimaszewska i współ., 2019, 102; Klimaszewska i współ., 2019, 180]. Mechanizmy odpowiedzialne za oddziaływanie surfaktantu i polimeru w roztworze wodnym to złożone procesy, które nadają takiemu układowi inne właściwości niż w układach bez polimerów.

Wprowadzenie do roztworu surfaktantów polimerów powoduje, że obecne w roztworze monomery zyskują dodatkową granicę faz, na której następuje ich adsorpcja. W efekcie zostają one trwale związane z łańcuchem polimeru, tworząc kompleks polimer-surfaktant, co prowadzi do zmniejszenia ich stężenia w roztworze. Łańcuchy polimeru mogą także wnikać do wnętrza micel, w efekcie czego ograniczona zostaje ruchliwość agregatów surfaktantów, następuje wzrost ich stabilności i rozmiarów. Specyficzne interakcje zachodzące między polimerami i środkami powierzchniowo czynnymi mogą prowadzić do spadku podrażnienia skóry i wysuszenia skóry [Holmberg i współ., 2002].

❖ *Stopień wysuszenia skóry po procesie mycia*

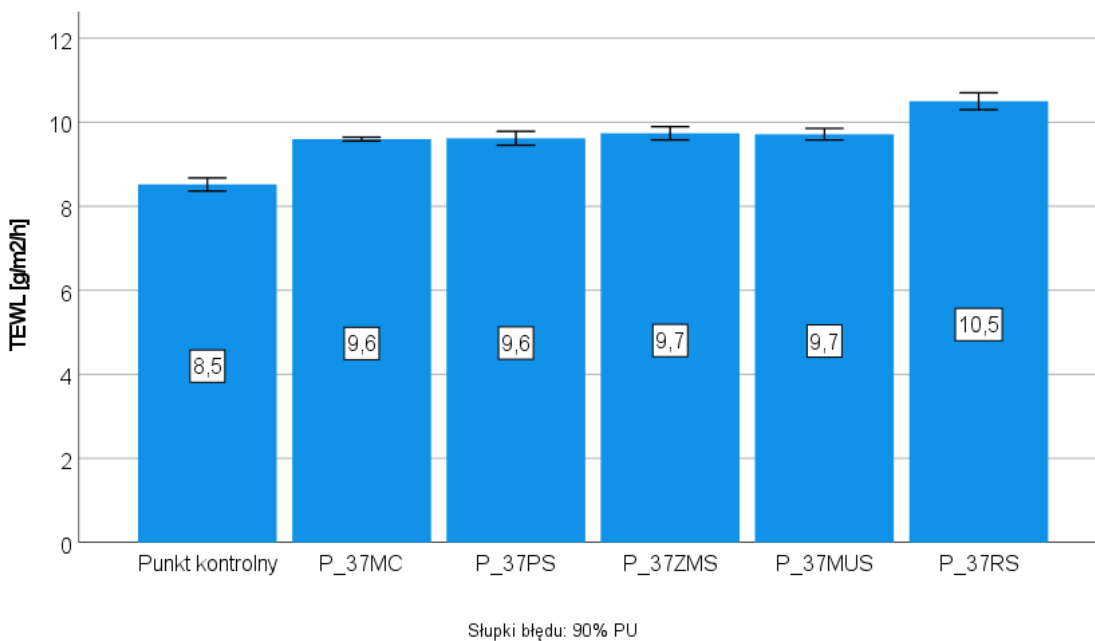
Wyniki badania stopnia wysuszenia skóry po aplikacji kąpieli myjącej wytworzonej z poszczególnych preparatów myjących z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego przedstawiono na rysunku 39.



Rysunek 39. Stopień wysuszenia skóry po procesie mycia dla bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego

Wszystkie badane prototypy produktów z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego pełniących funkcję wypełniaczy powodują niewielkie wysuszenie skóry po procesie mycia, przy czym najwyższą wartość 12% odnotowano dla prototypu P_37RS (37% skrobi ryżowej), a najniższą 8% dla próbki P_37MC (37% mikrokrystalicznej celulozy). Pozostałe preparaty wykazują średnie wysuszenie skóry na poziomie około 10%.

Na rysunku 40 przedstawiono wpływ rodzaju hydrofilowego polimeru pochodzenia naturalnego w preparacie przeznaczonym do higieny na transepidermalną utratę wody.



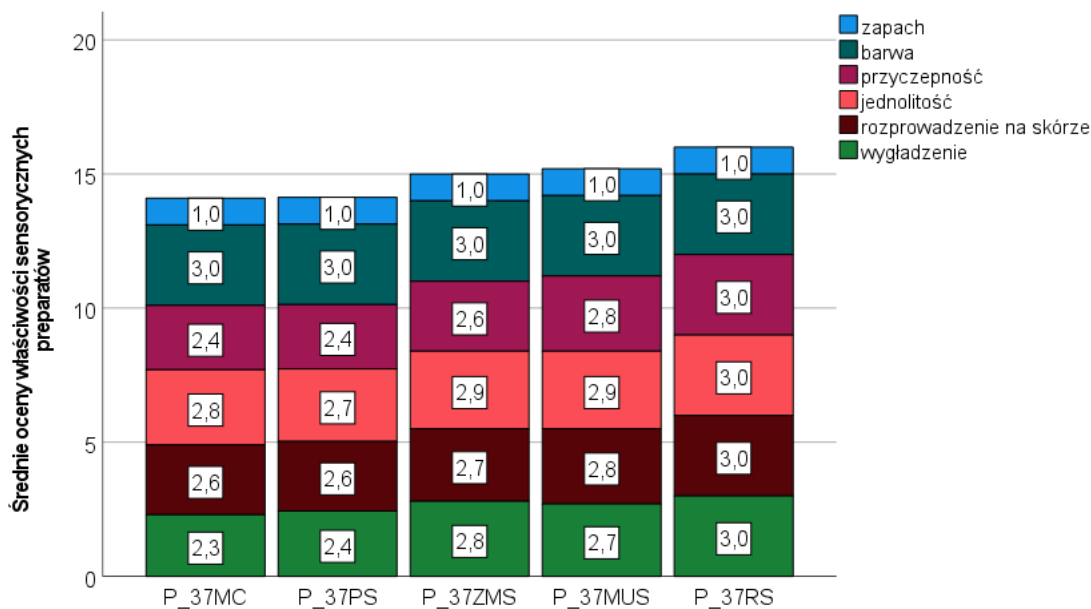
Rysunek 40. Ocena transepidermalnej utraty wody po procesie mycia dla bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny zastosowaniu preparatów z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego

W badaniu wyznaczono wartości TEWL (transepidermalnej utraty wody) przed oraz po procesie mycia. Zaraz po umyciu skóry badanymi preparatami zaobserwowano znaczny wzrost transepidermalnej utraty wody. Po upływie 1h oraz 4h od procesu mycia wartość TEWL była porównywalna jak przed procesem mycia co świadczy o niskiej utracie wody z naskórka i przekłada się na delikatne działanie kosmetyku na skórę. Dla punktu kontrolnego, który nie miał kontaktu ze środkami myjącymi wartość parametru TEWL wynosiła 8,5g/m²/h. Najwyższy wzrost parametru określono w próbce P_37RS (10,5g/m²/h), natomiast w pozostałych preparatach wartości TEWL były porównywalne i mieściły się w zakresie 9,6-9,7 g/m²/h.

7.3. Konsumentcka ocena atrakcyjności sensorycznej

W przemyśle kosmetycznym do najważniejszych parametrów oceny należą odczucia sensoryczne, które bardzo często decydują o tym, czy konsument zaakceptuje produkt i zdecyduje się na jego zakup. Ocena cech produktu kosmetycznego przy pomocy zmysłów (wzrok, węch oraz dotyk) jest podstawą do określenia wrażeń, jakie powstają po ich zastosowaniu, budują postrzeganie jakości danego produktu. Kolor i zapach najsilniej oddziałują na preferowanie jednego produktu nad innym. Za pomocą dotyku można ocenić takie właściwości jak twardość, konsystencja, lepkość, wygładzenie. Ocena sensoryczna wskazuje dzięki jakim cechom lub ich natężeniu produkty cieszą się dużym powodzeniem oraz dlaczego dane produkty konsumenci preferują bardziej lub mniej. Dane dotyczące oceny sensorycznej mogą zostać wykorzystane do określenia akceptacji danego produktu oraz w celu jego optymalizacji [Huber, P. 2017, 617; Moussour i współ., 2016, 1; Timm i współ., 2012 458; Timm i współ., 2011, 126].

W badaniach sensorycznych, porównując różne właściwości użytkowe preparatów poddano ocenie szereg parametrów o ściśle określonych definicjach, które przedstawiono w Rozdz. 5.2. Ocenę sensoryczną dla wykonanych preparatów różniących się rodzajem polimeru naturalnego metodą skalowania na skali czteropunktowej (0 – 3 pkt.) i przedstawiono na rysunku 41. Każdy parametr oceniono w skali liczbowej od 0 do 3 (0 – wartość „najgorsza”, 3 – wartość „najlepsza”).



Rysunek 41. Profile sensoryczne bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego

Rysunek 41 przedstawia profile sensoryczne preparatów z różnymi kompozycjami hydrofilowych wypełniaczy na bazie polisacharydów.

Nie zaobserwowano różnic w barwie poszczególnych preparatów w zależności od rodzaju i stężenia surfaktantu. Jednolitość wszystkich badanych preparatów została oceniona bardzo wysoko, brak jest widocznych i wyczuwalnych grudek (2,8-3,0). Rozprowadzanie preparatów na skórze oraz wygładzenie skóry po procesie mycia ukształtowały się na dosyć zróżnicowanym poziomie (2,3-3,0). Najniższą wartość ocenianych parametrów odnotowano dla preparatu P_37MC, natomiast najwyższą dla P_37RS. Oceniając parametr wygładzenia skóry po procesie mycia, probanci zauważyli, że skóra jest najbardziej wygładzona po zastosowaniu preparatu zawierającego skrobię ryżową. Właśnie dla tego preparatu odnotowano najkorzystniejsze cechy sensoryczne. Do wszystkich badanych preparatów celowo nie dodano kompozycji zapachowych, wyczuwalny był tylko delikatny zapach surowców, stąd też parametr ten według probantów został oceniony najniżej (1,0).

8. ANALIZA JAKOŚCIOWA BEZWODNYCH KOSMETYKÓW PRZEZNACZONYCH DO HIGIENY CIAŁA Z RÓŻNYMI KOMPOZYCJAMI SUROWCÓW HYDROFILOWYCH I HYDROFOBOWYCH

Kolejnym ze sposobów poprawy bezpieczeństwa kosmetyków przeznaczonych do higieny oprócz stosowania łagodnych anionowych związków powierzchniowo czynnych czy surowców pochodzenia naturalnego jest wprowadzenie do kompozycji dodatków hydrofobowych.

Preparaty przeznaczone do higieny zawierające dodatki hydrofobowe po wprowadzeniu do wody tworzą układ zdyspergowany. Najczęściej jest to emulsja. W przypadku hydrofobowych minerałów lub substancji których temperatura krzepnięcia jest zdecydowanie wyższa od temperatury kąpeli (np. woski), kąpiel stanowi dyspersję ciała stałego w cieczy [Ren i współ., 2003, 91]. Wytworzona w fazie objętościowej kąpeli granica faz substancja hydrofobowa/woda jest miejscem, gdzie monomery surfaktantów mogą ulegać adsorpcji, przez co znacząco zmniejsza się ich stężenie w kąpeli myjącej a co za tym idzie, negatywne oddziaływanie na skórę. Dodatkowo, hydrofobowe substancje obniżają działanie detergencyjne preparatu, co także wpływa na redukcję ich zdolności do wymywania lipidów ze skóry [Ananthapadmanabhan i współ., 2005, 405; Ananthapadmanabhan i współ., 2009, 307; Förster i współ., 345, 2000].

W pracach prowadzonych przez Wasilewskiego i współautorów [Wasilewski i współ., 2016, 1315] stwierdzono, że zastosowanie 0,7% substancji hydrofobowej (hydrofobowy ekstrakt z rumianku) w płynnych detergentach powodowało zmniejszenie wysuszenia skóry o 10-15%. Na podstawie pomiarów TEWL stwierdzono, że zastosowanie hydrofobowego dodatku przyczyniło się do zmniejszenia nawet o 40% utraty wody z naskórka, co związane jest z mniejszym stopniem uszkodzenia bariery skórnej przez kąpiel myjącą. Z kolei Mukherjee i in. stwierdzili, że zastosowanie 1% oleju słonecznikowego lub 1% niepolarnego oleju mineralnego w kompozycjach preparatów myjących znacząco zmniejsza podrażnienie skóry. Autorzy wykazali istotne

różnice między rodzajem substancji hydrofobowej, a jej oddziaływaniem z białkami warstwy rogowej naskórka [Mukherjee i współ., 2015, 371]. Również w pracy Sikory i współautorów zauważono, że zastosowanie hydrofobowego ekstraktu z nasion truskawki w stężeniu 0,5-2% w delikatnych kompozycjach myjących wykazuje efekt poprawy nawilżenia i wygładzenia skóry [Sikora i współ., 2015, 574].

Wytwarzanie kosmetyków myjących na bazie wody z wysoką zawartością substancji hydrofobowych stanowi problem natury technologicznej i fizykochemicznej. Najczęściej obserwowany jest brak stabilności układów, konieczność stosowania wysokich stężeń surfaktantów, bardzo wysoka lepkość preparatów oraz względnie długi czas ich roztwarzania w wodzie [Wasilewski i współ., 2015, 741]. Wytwarzanie kosmetyków w formie stałej (kostki, proszki, tabletki) pozwala na wprowadzenie do ich składu względnie wysokich zawartości substancji hydrofobowych [Ramirez, 2000; Schuler, 1996; Scala i współ., 2016; Macias, 2013; Friedman, 2016, 73; Calduk, 2006; Wasilewski i współ., 2017]. Z drugiej jednak strony, dodatek substancji hydrofobowych wpływa na parametry związane z funkcjonalnością. W pracach Wasilewskiego i współautorów [Wasilewski i współ., 2018, 419] wykazano, że zastosowanie hydrofobowego ekstraktu z chmielu o stężeniu 0,1% w uniwersalnym preparacie myjącym powodowało zwiększenie zmętnienia preparatu oraz zmianę barwy. Zauważono również, że wraz ze wzrostem stężenia hydrofobowego ekstraktu malały właściwości pianotwórcze preparatu. Z kolei zastosowanie 0,5% hydrofobowego ekstraktu z nasion czarnej porzeczki w płynach do ręcznego mycia naczyń powodowało spadek lepkości o ponad 65% oraz zmniejszenie właściwości pianotwórczych o 40% w stosunku do próbki referencyjnej. Wykazano również, że wraz ze wzrostem stężenia hydrofobowej substancji zmniejsza się działanie detergencyjne produktu [Wasilewski i współ., 2016, 114].

W rozdziale ósmym przedstawiono wpływ stężenia hydrofobowej substancji w bezwodnych kosmetykach przeznaczonych do higieny na ich właściwości użytkowe oraz bezpieczeństwo stosowania. Jako substancję hydrofobową wykorzystano talk, który

stosowano zamiennie z hydrofilową mikrokrystaliczną celulozą [Zazenski, 1995, 218; Macias, 2013; Dail, 2008; Schmit i współ., 2007; Schulze i współ., 2001; Wasilewski i współ., 2017]. Opracowane i wytworzone kosmetyki przeznaczone do higieny ciała oceniono pod kątem różnych parametrów jakościowych. Założono, że uzyskane wyniki pozwolą na wykazanie roli substancji hydrofobowej w kształtowaniu jakości kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała.

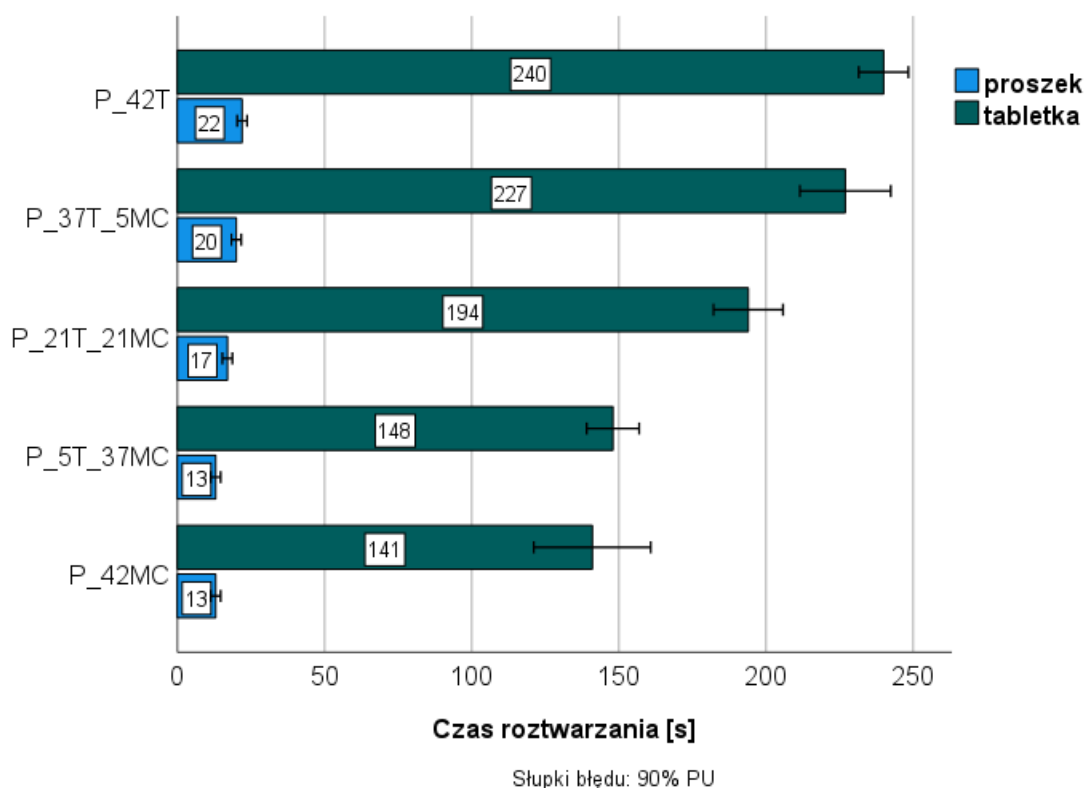
Badanie rozpuszczalności w wodzie przeprowadzono dla poszczególnych produktów z wyszczególnieniem formy (proszek, tabletki), z kolei badanie teksturometryczne wykonano tylko dla tabletek. Wszystkie pozostałe testy związane z właściwościami użytkowymi, bezpieczeństwem stosowania oraz oceną sensoryczną przeprowadzono już dla gotowych do aplikacji, rozpuszczonych w wodzie produktów bez podziału na formę.

Postawiono hipotezę III w której założono, że *istnieje możliwość wytworzenia bezpiecznych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała z udziałem substancji hydrofobowych, bez negatywnego wpływu na ich właściwości użytkowe.*

8.1. Właściwości preparatów związane z funkcjonalnością

❖ *Roztworzalność w wodzie*

Kosmetyki w formie proszku stanowią gotowe do użycia produkty, przy czym bezpośrednio przed aplikacją (nałożeniem ich na skórę), konsument powinien pewną ilość kosmetyku wymieszać z niewielką ilością wody. Ważnym jest, aby preparaty posiadały stosunkowo szybką zdolność roztwarzania w wodzie, porównywalną do ich płynnych odpowiedników. Wyniki badań określających szybkość roztwarzania preparatów w wodzie przedstawiono na rysunku 42.



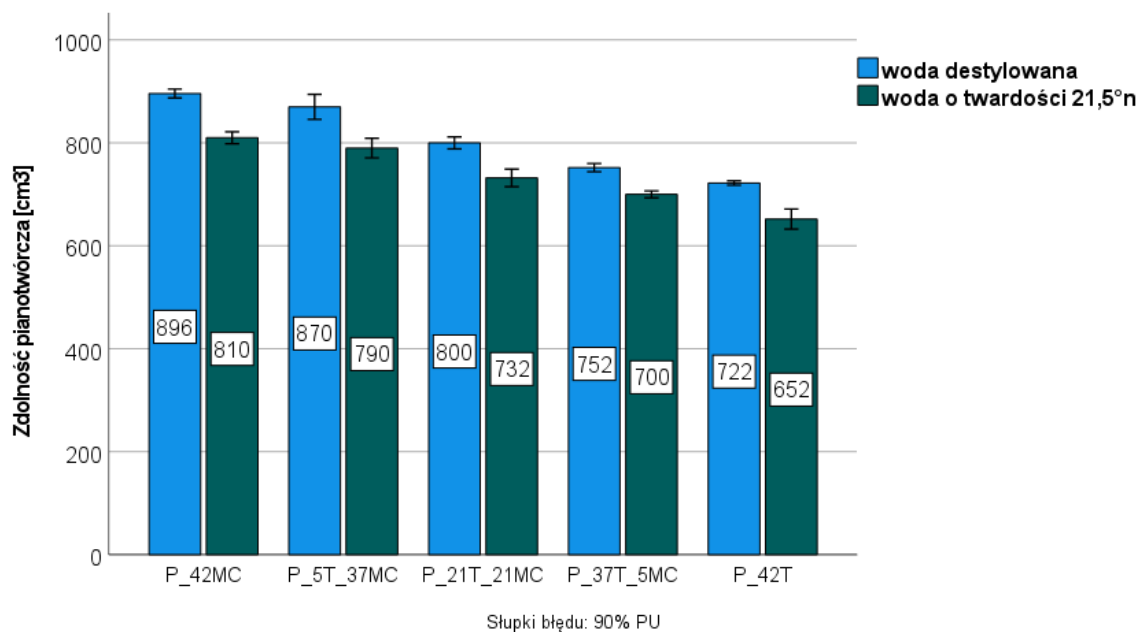
Rysunek 42. Czas roztwarzania w wodzie bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie proszku i tabletki w różnych kompozycjach hydrofilowych i hydrofobowych surowców

Czas roztwarzania proszków w wodzie destylowanej oscyluje w granicach kilkunastu sekund, natomiast tabletek w granicach od 4 do 5 minut. Najdłuższy czas roztwarzania w wodzie zaobserwowano dla preparatu P_42T (22s), natomiast najkrótszy dla preparatu

P_42MC (12s). W miarę wzrostu zawartości hydrofobowego talku wydłużał się czas roztwarzania w wodzie.

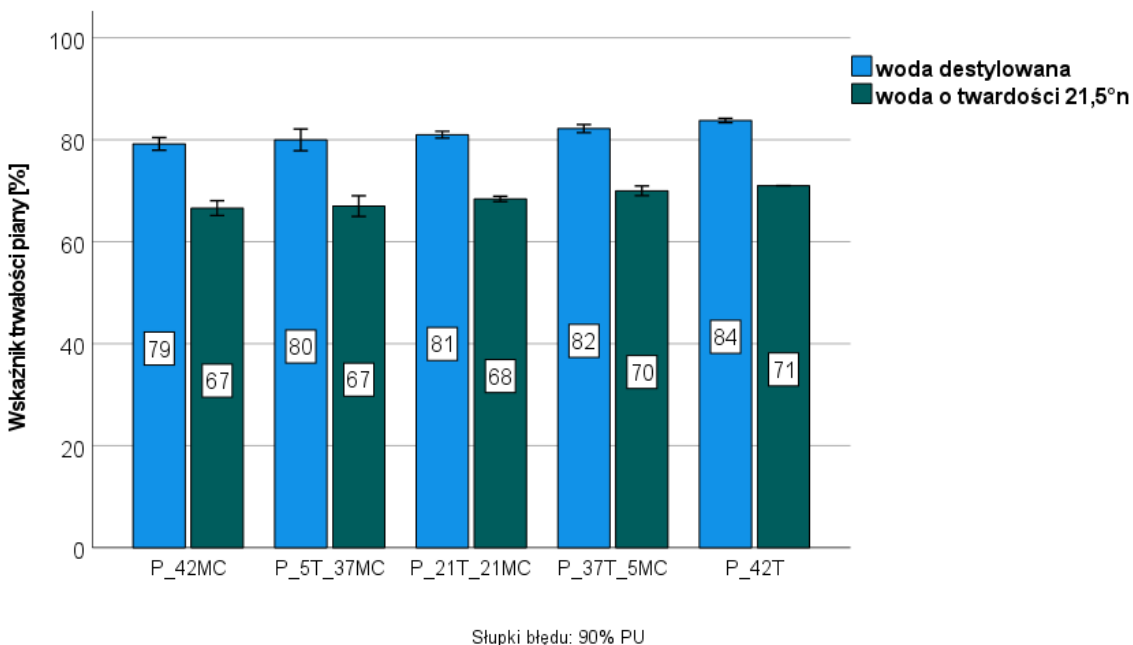
❖ *Właściwości pianotwórcze*

Na rysunku 43 przedstawiono zdolności pianotwórcze 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców.



Rysunek 43. Zdolność pianotwórcza 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami surowców hydrofilowych i hydrofobowych

Na rysunku 44 zaprezentowano wskaźnik trwałości piany 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców.



Rysunek 44. Wskaźnik trwałości piany 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami surowców hydrofilowych i hydrofobowych.

Wszystkie badane preparaty proszkowe wykazują bardzo dobre właściwości pianotwórcze. Objętość wytwarzanej piany przez 1% roztwory wodne proszków wynosi od 792 do 896 cm³ w wodzie destylowanej oraz od 652 do 810cm³ w wodzie twardej.

Najwyższą zdolnością pianotwórczą bezpośrednio po pomiarze zarówno w wodzie destylowanej (896cm³) jak i w twardej (810cm³) wykazał preparat z największym udziałem mikrokryształicznej celulozy P_42MC. Najmniejszą wartość objętości piany odnotowano dla roztworu P_42T (722cm³ w wodzie destylowanej, 652cm³ w wodzie twardej). Wskaźnik trwałości piany określony dla roztworów w wodzie destylowanej mieści się w zakresie 79-84%, natomiast w wodzie twardej 67-71%. Stwierdzono, że rosnące stężenie substancji hydrofobowej (talku) wpływa na zmniejszenie objętości generowanej piany zarówno w wodzie destylowanej jak i twardej. Wzrost udziału talku

przyczynił się jednak do poprawy wartości wskaźnika stabilności piany. Niektóre cząstki stałe mogą wraz z odpowiednim środkiem powierzchniowo czynnym stabilizować pęcherzyki gazu, zmniejszając ich koalescencję i zapadanie [Horozov, 2008, 134; Kruglyakov i współ., 2011, 108].

❖ *Barwa*

Barwa stanowi jeden z najistotniejszych elementów wizerunku produktu kosmetycznego. Wpływa na pierwsze wrażenie o produkcie oraz podejmowanie decyzji zakupowych przez konsumenta. Barwa obok zapachu może być również wskaźnikiem jakości produktu. Wyniki oceny kolorymetrycznej wykonanych preparatów przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Wyniki kolorymetrycznych pomiarów bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców

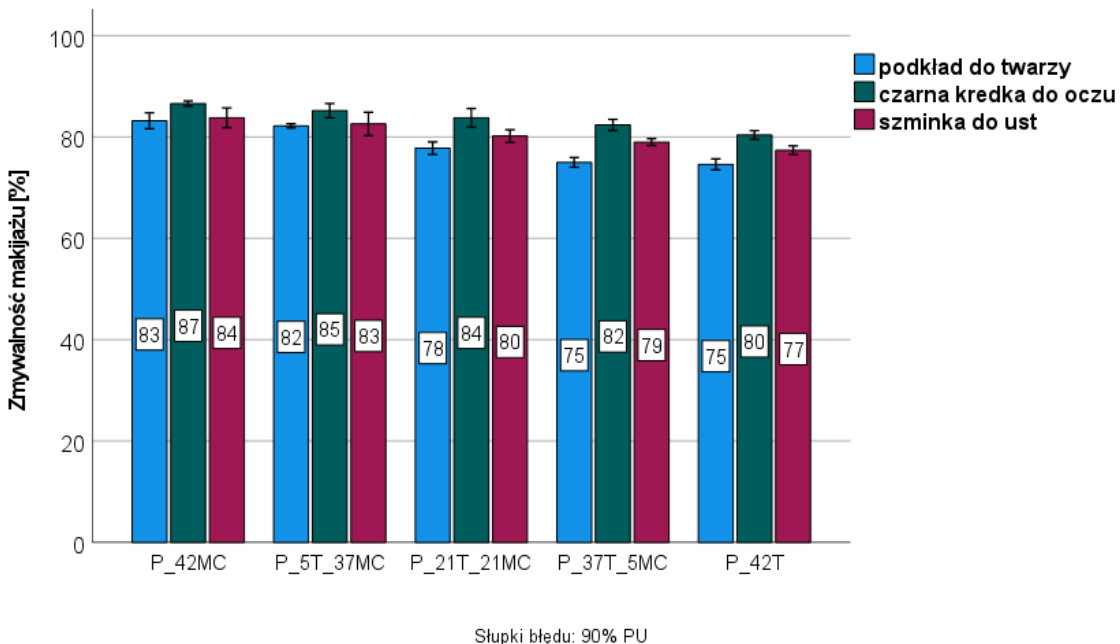
Nr próbki	wartość							
	L*	a*	b*	ΔE				
				P_42MC	P_5T_37MC	P_21T_21MC	P_37T_5MC	P_42T
P_42MC	95,85	-0,53	4,31	-	0,23	0,39	0,64	0,73
P_5T_37MC	96,09	-0,53	4,24	0,23	-	0,16	0,41	0,50
P_21T_21MC	96,25	-0,53	4,24	0,39	0,16	-	0,25	0,34
P_37T_5MC	96,50	-0,53	4,16	0,64	0,41	0,25	-	0,09
P_42T	96,59	-0,51	4,14	0,73	0,50	0,34	0,09	-

W badanych proszkach wartość parametru L*, określającego jasność, kształtowała się w zakresie od 95,85-96,59. Najwyższą wartość, czyli najjaśniejszą barwę zanotowano dla preparatu P_42T, natomiast najniższą i tym samym najciemniejszą barwę dla preparatu P_42MC. Parametr a* (zmiana barwy od zieleni do czerwieni) przyjmował wartości

ujemne dla wszystkich badanych próbek pyłków myjących w zakresie, co świadczy o większym udziale składowej barwy zielonej. Wartości te, kształtowały się od -0,51 do -0,53. Wartość parametru b^* rejestrująca zmiany barwy od niebieskiej do żółtej pozostawała w zakresie od 4,14 do 4,31, co świadczy o większym udziale składowej barwy żółtej. Różnice ΔL^* wahają się w granicach od 0,09 do 0,73 w skali 100-punktowej co świadczy o niewielkiej w jasności produktu. Ponadto parametry a^* i b^* zawarte w przedziale 240-punktowym również wykazują niewielkie różnice – odpowiednio Δa^* od 0 do -0,02 i Δb^* od 0,02 do 0,17. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w badanych próbkach różnice w barwie były nierozpoznawalne lub zauważalne jedynie dla doświadczonego obserwatora.

❖ *Zmywalność makijażu*

Konsekwencją wprowadzenia do składu kosmetyku hydrofobowych surowców, a tym samym osiągnięcie wyższego bezpieczeństwa stosowania może być utrata skuteczności oczyszczania skóry. Na rysunku 45 przedstawiono wyniki badań określające wpływ stężenie kompozycji hydrofilowych i hydrofobowych wypełniaczy w modelowych produktach przeznaczonych do higieny ciała na zdolność do zmywania makijażu.

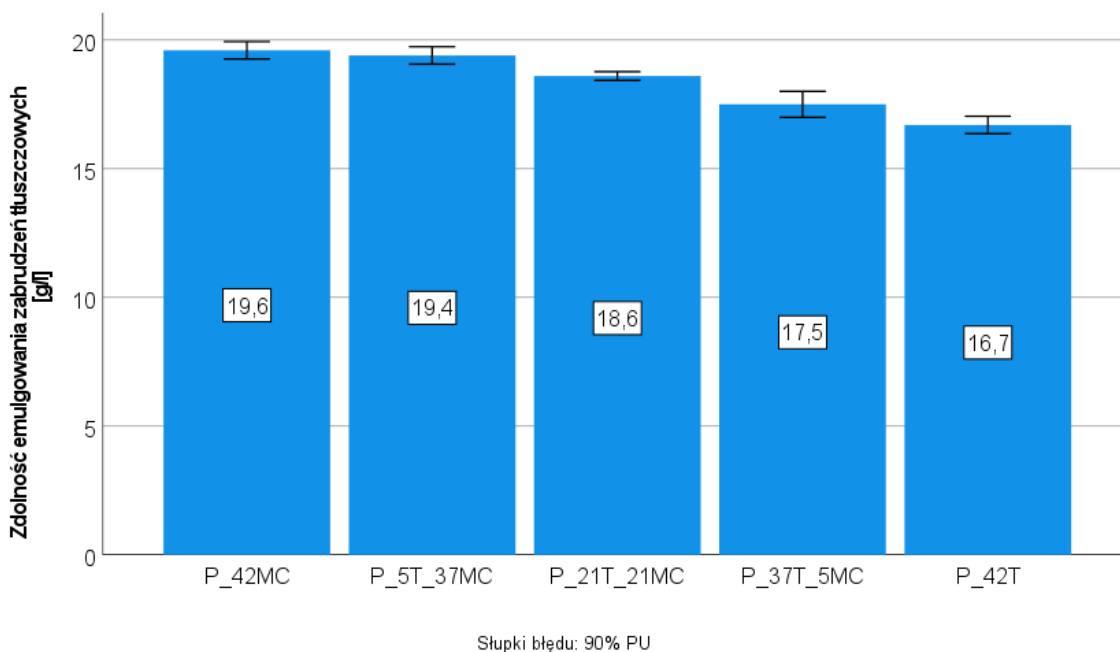


Rysunek 45. Zdolność do zmywania makijażu za pomocą preparatów z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców

Rezultaty badań wskazują, że najkorzystniejszymi zdolnościami usuwania makijażu ze skóry charakteryzował się preparat z największym udziałem mikrokrystalicznej celulozy (P_42MC), natomiast najmniejszą efektywność wykazał preparat P_42T. W miarę wzrostu zawartości hydrofobowego wypełniacza malała zdolność do usuwania makijażu. Dodatek surowców hydrofobowych może prowadzić do zmniejszenia działania detergencyjnego preparatów myjących, a w konsekwencji zmniejszenia zdolności do zmywania kosmetyków przeznaczonych do makijażu.

❖ *Zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych*

Wyniki badań określających zdolność prototypowych produktów do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przedstawiono na rysunku 46.



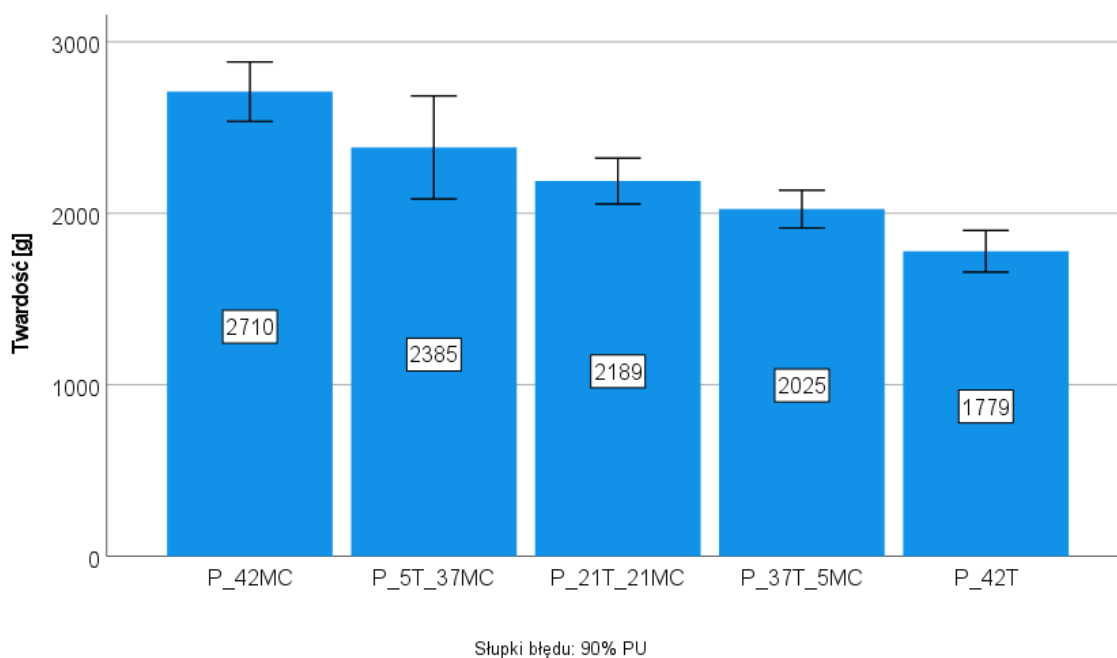
Rysunek 46. Zdolność emulgowania zabrudzenia tłuszczowego przez preparaty z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych wypełniaczy

Najlepszą zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych odnotowano dla preparatów P_42MC (19,6g/l). W preparacie P_42T odnotowano najmniejszą zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych (16,7g/l). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wzrost zawartości talku w preparacie wpływa na zmniejszenie zdolności emulgowania zabrudzeń tłuszczowych.

Ze względu na hydrofobowy charakter talku, w kąpieli myjącej pewna część surfaktantów może być zużyta w procesie jego dyspergowania, co przekłada się na ograniczenie zdolności emulgowania zabrudzeń tłuszczowych, a w konsekwencji zwiększa bezpieczeństwo produktu względem jego wpływu na skórę.

❖ Analiza tekstury

Na rysunku 47 przedstawiono wpływ kompozycji hydrofilowego i hydrofobowego wypełniacza na twardość tabletki przeznaczonej do higieny ciała.



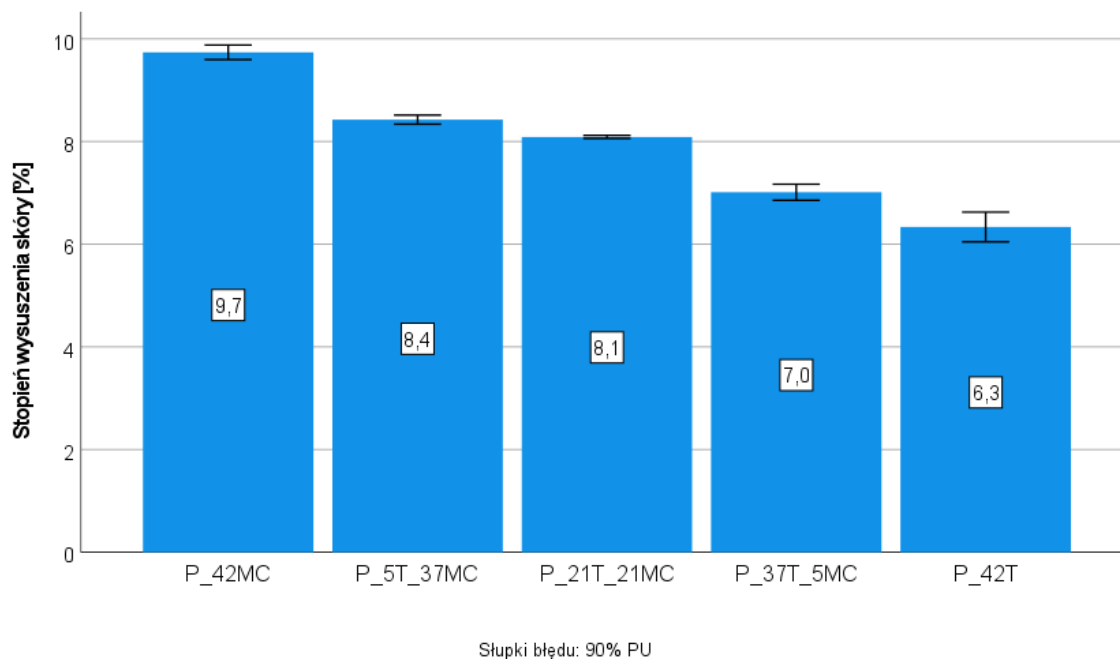
Rysunek 47. Maksymalne obciążenie [g] przyłożone do powierzchni tabletki w celu wywołania jej rozpadu w zależności od rodzaju hydrofilowych i hydrofobowych surowców

Maksymalne obciążenie [g] jakie należało przyłożyć w celu wywołania rozpadu tabletek z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych wypełniaczy mieści się w zakresie od 1779 g do 2503 g. Najwyższą wartość odnotowano dla preparatu P_42MC, a najniższą dla P_42T. Na podstawie przeprowadzonego badania stwierdzono, że im wyższa zawartość mikrokrystalicznej celulozy tym większe obciążenie należy przyłożyć, aby spowodować rozpad tabletki.

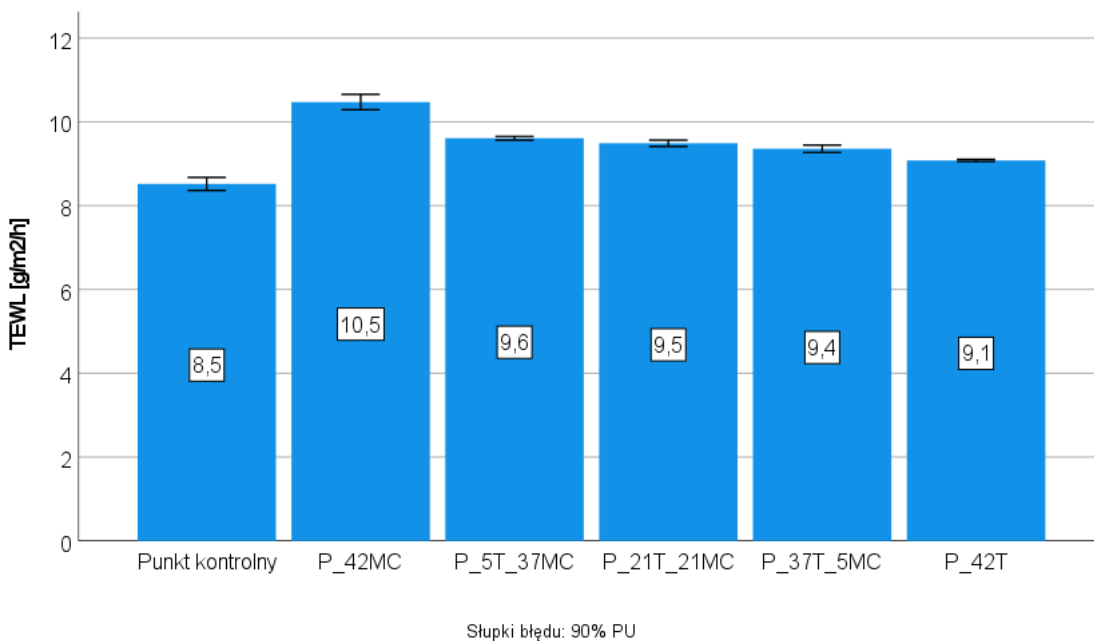
8.2. Właściwości preparatów związane z bezpieczeństwem

❖ *Stopień wysuszenia skóry po procesie mycia*

Ocena emulgowania zabrudzeń tłuszczowych wykazała, że wzrost stężenia hydrofobowego talku w prototypowych preparatach wpływa na pogorszenie tych zdolności (rys. 48). W kolejnym etapie zbadano, czy obniżony parametr emulgowania zabrudzeń tłuszczowych wpłynął na stan skóry po procesie mycia. W tym celu przeprowadzono ocenę kondycji skóry poprzez wykonanie testów korneometrycznych oraz tewametrycznych, których wyniki zaprezentowano na rysunku 48 i 49.



Rysunek 48. Stopień wysuszenia skóry po procesie mycia dla bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców



Rysunek 49. Ocena transepidermalnej utraty wody po procesie mycia dla bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców

Testy tewametryczne potwierdziły, że badane preparaty nieznacznie wpływają na uszkodzenie funkcji barierowych skóry, tym samym w niewielkim stopniu zwiększając przezskórną utratę wody. Dla punktu kontrolnego, który nie miał kontaktu ze środkami myjącymi wartość parametru TEWL wynosiła 8,5 g/m²/h. Najwyższy wzrost parametru określono w próbce P_42MC (10,5 g/m²/h). Niższe wartości TEWL odnotowano w preparatach z udziałem hydrofobowego wypełniacza. Wartość ocenianego parametru w próbce przy maksymalnym stężeniu talku (P_42T) była o 14% niższa niż w preparacie P_42MC.

W wyniku badań korneometrycznych zaobserwowano, że wszystkie badane preparaty wywołują niewielkie wysuszenie skóry. Preparat P_42MC (42% zawartości mikrokrystalicznej celulozy) wykazał największy stopień wysuszenia skóry 10,5%. Dla preparatu P_42T zawierającego 42% talku zaobserwowano najmniejszy stopień wysuszenia skóry na poziomie 6%. W miarę wzrostu stężenia talku odnotowano spadek stopnia wysuszenia skóry.

Obecność substancji hydrofobowych w składzie modelowych preparatów zmniejsza właściwości detergencyjne surfaktanów. Ponadto dodatki hydrofobowe w kosmetykach myjących mogą również osadzać się na powierzchni skóry i zmniejszać TEWL [Mukherjee i współ., 2010, 202]. W efekcie uszkodzenie bariery naskórkowej jest mniejsze co przekłada się na ograniczenie transepidermalnej utraty wody oraz stopnia wysuszenia skóry.

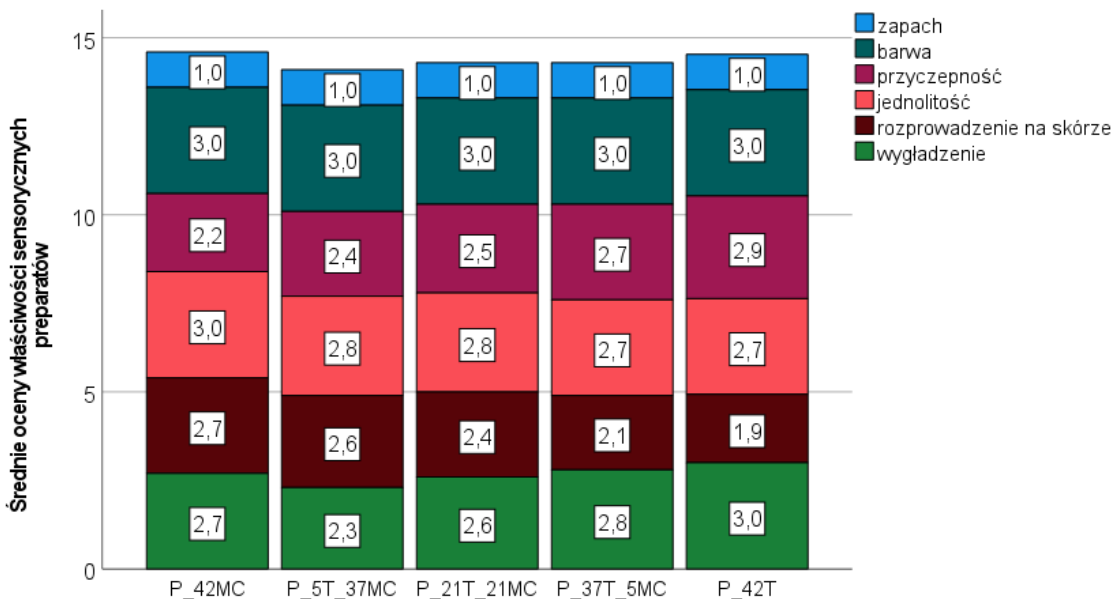
8.3. Konsumencka ocena atrakcyjności sensorycznej

Właściwości sensoryczne mają ogromne znaczenie dla kosmetyku, ponieważ są one bezpośrednio związane z akceptacją konsumentów. Wpływają na podniesienie konkurencyjności produktu poprzez podwyższenie jego atrakcyjności oraz pomagają przy wyborze preparatu o najwyższej jakości z grupy oferowanych. Produkty o najwyższej jakości sensorycznej, czyli te najbardziej akceptowalne przez konsumentów, zapewniają rynkowy sukces [Huber, 2017, 617]. Zapach i kolor kosmetyku są często elementem determinującym jego zakup. Jednakże tekstura produktu wchodzi w interakcje z najbardziej intymną częścią ciała konsumenta, a mianowicie skórą. Produkt nakładany na skórę stymuluje jej mechaniczne i termiczne receptory, które mogą skutkować poczuciem komfortu lub dyskomfortu. Produkt kosmetyczny składa się z mieszaniny różnych składników, gdzie każdy z ich wpływa na końcowy profil sensoryczny. Skład i zawartość tych składników, wraz z ich wielkością cząstek i właściwościami fizycznymi (np. przyczepność, śliskość, wodoodporność) wpływa na jakość techniczną końcowego produktu. Rozpoznanie cech sensorycznych jest ważne, aby uprościć projektowanie produktu kosmetycznego.

Talk jest powszechnie stosowany jest w wielu proszkach kosmetycznych ze względu na doskonałą gładkość, przyczepność, w celu zapewniania odpowiedniego wygładzenia skóry. Z kolei mikrokrystaliczna celuloza tworzy układ wykazujący właściwości reologiczne zbliżone do układu jaki tworzy emulsja typu olej w wodzie.

Tiksotropowe cechy żelu, jaki tworzy mikrokrystaliczna celuloza w produktach kosmetycznych wpływają na stabilność, łatwiejszą aplikację, rozprowadzanie oraz przyczepność. Ponadto mikrokrystaliczna celuloza nadaje produktom kremową i gładką strukturę [Tuason i współ., 2009; Maksimowicz i współ., 2006, 198].

Głównym celem badania była ocena cech sensorycznych bezwodnych kosmetyków w zależności od kompozycji hydrofilowych i hydrofobowych wypełniaczy [Vieira i współ. 2020, 156].] W badaniu dokonano oceny następujących parametrów: zapach, barwa, jednolitość, konsystencja, rozprowadzania na skórze oraz wygładzenie skóry po procesie mycia. W badaniach sensorycznych, porównując różne właściwości użytkowe preparatów poddano ocenie szereg parametrów o ściśle określonych definicjach, które przedstawiono w Rozdz. 5.2. Ocenę sensoryczną dla wykonanych preparatów różniących się kompozycją hydrofilowych i hydrofobowych surowców pełniących funkcję wypełniaczy przeprowadzono metodą skalowania na skali czteropunktowej (0 – 3 pkt.) i przedstawiono na rysunku 50. Każdy parametr oceniono w skali liczbowej od 0 do 3 (0 – wartość „najgorsza”, 3 – wartość „najlepsza”) [Moussour i współ., 2016, 1; Timm i współ., 2012 458; Timm i współ., 2011, 126].



Rysunek 50. Profile sensoryczne bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców

Rysunek 50 przedstawia profile sensoryczne preparatów z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców, pełniących funkcję wypełniaczy.

Jednolitość wszystkich badanych preparatów została oceniona bardzo wysoko, brak jest widocznych i wyczuwalnych grudek (2,7-3,0). Rozprowadzanie preparatów na skórze ukształtowało się na dosyć zróżnicowanym poziomie (1,9-2,7). Najniższą wartość ocenianego parametru odnotowano dla preparatu P_42T, natomiast najwyższą dla P_42MC. Stwierdzono, że w miarę wzrostu zawartości talku preparaty rozprowadzają się trudniej na skórze. Bardzo dobrą przyczepność oraz wygładzenie skóry po procesie mycia dostrzeżono dla preparatu P_42T, natomiast najslabiej parametr ten oceniono dla preparatu P_42MC. Zauważono, że wraz rosnącym udziałem talku w preparacie, następuje lepsze przyleganie i wygładzanie skóry. Do wszystkich badanych preparatów celowo nie dodano kompozycji zapachowych, wyczuwalny był tylko delikatny zapach surowców, jednakże według probantów parametr ten został oceniony najniżej (1,0).

9. PODSUMOWANIE, DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Celem dysertacji było wykazanie na drodze empirycznej, możliwości wytwarzania nowoczesnych bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie proszku i tabletki, charakteryzujących się oczekiwanym przez konsumenta wysokim bezpieczeństwem stosowania, z uwzględnieniem kluczowych parametrów związanych z ich funkcjonalnością.

Wybór determinantów jakości (Rozdz.4.) był następstwem analizy danych literaturowych, własnych doświadczeń, preferencji konsumenckich oraz empirycznej weryfikacji licznych metodyk badawczych. Do wyróżników jakości związanych z właściwościami użytkowymi należały: roztwarzalność preparatu w wodzie, zdolność do tworzenia piany i jej trwałość, zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych, zdolność do usuwania makijażu, a także twardość próbek w formie kostki. Natomiast związane z bezpieczeństwem stosowania w kontekście oddziaływania na skórę to stopień wysuszenia skóry oraz transepidermalna utrata wody po procesie mycia.

Na potrzeby realizacji pracy opracowano receptury oraz technologie wytwarzania, a na ich podstawie sporządzono prototypy bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała. Opracowano trzy serie produktów, a w każdej z nich zaproponowano nowoczesne strategie w projektowaniu receptury z uwzględnieniem głównych aspektów związanych z bezpieczeństwem stosowania i właściwościami użytkowymi. Dotyczyły one:

- ✓ zastosowanie łagodnych anionowych związków powierzchniowo czynnych na bazie aminokwasów jako głównych związków o działaniu myjącym i pianotwórczym,
- ✓ zastosowanie kompozycji hydrofilowych polimerów pochodzenia naturalnego jako substancji wypełniających,
- ✓ zastosowanie dodatków hydrofobowych jako związków wypełniających.

Na podstawie literatury z zakresu kosmetyków przeznaczonych do higieny oraz opisów dostępnych w patentach zaplanowano i wykonano badania opracowanych prototypów produktów. Dla udowodnienia przedstawionych hipotez badawczych

oraz osiągnięcia założonego celu pracy wykorzystano różne metody badań związane z oceną jakości kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała, a w szczególności:

- metody badań pozwalające określić stopień bezpieczeństwa produktów w kontekście oddziaływania na skórę. Wykonano badania korneometryczne oraz tewametryczne określające działanie wysuszające produktów na skórę po procesie mycia.
- metody badań pozwalające określić cechy jakościowe bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała w aspekcie ich funkcjonalności:
 - ✓ metodę określającą działanie detergencyjne produktów. Wykonano test według polskiej normy PN-C-77003 pozwalający na ocenę zdolności emulgowania zabrudzeń tłuszczowych oraz badanie kolorymetrem (Konica Minolta model CR-400) pozwalające na określenie zdolności do zmywania kosmetyków przeznaczonych do makijażu
 - ✓ metodę służącą do określenia właściwości pianotwórczych. Wykonano badanie na podstawie opisu przedstawionego w normie PN-EN 12728: 2001 pozwalającego określić zdolność pianotwórczą oraz wskaźnik trwałości piany wodnych roztworów kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała
 - ✓ metodę określającą roztwarzalność preparatów w wodzie. Badania te miały na celu uzyskanie informacji o zachowaniu wodnych roztworów proszków i tabletek oraz w jaki sposób zaproponowana forma i składniki wpływają na zachowanie preparatu w momencie aplikacji
 - ✓ metodę służącą do określenia konsystencji w tym twardości tabletek (analyzer tekstury Brookfield CT3)

Zaprezentowane rezultaty przeprowadzonych badań stanowiły podstawę do weryfikacji postawionej tezy, która zakładała, że *istnieje możliwość wytworzenia nowoczesnych bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała charakteryzujących się wysokim bezpieczeństwem stosowania bez znaczącego zmniejszenia ich funkcjonalności*. Rozważania w tym zakresie wymagały analizy

towaroznawczej na kilku płaszczyznach. Na podstawie dogłębnej analizy literatury z zakresu technologii, form oraz kryteriów oceny jakości kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała, a także zagadnień związanych z bezpieczeństwem stosowania produktów w kontekście oddziaływania na skórę opracowano i wytworzono trzy grupy preparatów.

W pierwszej grupie bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny szczególną uwagę poświęcono na dobór rodzaju i stężenia anionowych surfaktantów jako głównych związków odpowiedzialnych za właściwości użytkowe w tym właściwości myjące i pianotwórcze. W weryfikowanej hipotezie niniejszej pracy, założono, że ***zastosowanie anionowych surfaktantów na bazie aminokwasów jako podstawowych związków myjących w bezwodnych kosmetykach przeznaczonych do higieny ciała może pozwolić na uzyskanie bezpiecznych produktów o odpowiednich właściwościach użytkowych.*** Weryfikacji tego założenia dokonano poprzez wykonanie dla nich licznych badań właściwości cech użytkowych (Rozdział 6). Pierwszymi z wykonywanych badań odnoszących się do właściwości funkcjonalnych były badania roztwarzalności bezwodnych kosmetyków w wodzie, na podstawie których stwierdzono, że miarę wzrostu zawartości metylokokoilotaurynianu sodu preparaty zarówno w formie proszku jak i tabletki roztwarzały się szybciej. W badaniach pianotwórczości zaobserwowano, że rosnące stężenie lauroilosarkozynianu sodu wpływa na zwiększenie objętości generowanej piany zarówno oraz jej stabilność. Potwierdzono również, że związki myjące z grupy surfaktantów aminokwasowych wykazują wysoką odporność na twardą wodę. Na podstawie przeprowadzonych badań kolorymetrycznych stwierdzono, że w badanych próbkach różnice w barwie były nierozpoznawalne lub zauważalne jedynie dla doświadczonego obserwatora. Najkorzystniejszymi zdolnościami usuwania makijażu oraz emulgowania zabrudzeń tłuszczowych ze skóry charakteryzowały się preparaty z największym udziałem lauroilosarkozynianu sodu. W badaniu teksturometrycznym zaobserwowano, iż w miarę wzrostu zawartości lauroilosarkozynianu sodu wzrasta twardość tabletek. Testy oceniające bezpieczeństwo stosowania bezwodnych kosmetyków

przeznaczonych do higieny ciała potwierdziły, że badane preparaty nieznacznie wpływają na uszkodzenie funkcji barierowych skóry. Badane preparaty w niewielkim stopniu zwiększają przezskórną utratę wody oraz wywołują nieznaczne wysuszenie skóry, przy czym w miarę wzrostu stężenia metylokokoilotaurynianu sodu odnotowywano coraz to mniejsze wartości tych parametrów. Na podstawie wyników oceny sensorycznej stwierdzono, że w miarę wzrostu zawartości lauroilosarkozynianu sodu preparat trudniej rozprowadza się na skórze oraz do niej przylega. Z kolei większe wygładzenie skóry zaobserwowano dla preparatów z wyższym udziałem metylkokokoilotaurynianu sodu. Wyniki badań dla bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała potwierdzają słuszność założonej hipotezy I, ***że zastosowanie anionowych surfaktantów na bazie aminokwasów jako podstawowych związków myjących przyczynia się do znacznego zminimalizowania działania wysuszającego względem skóry przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniego poziomu użyteczności produktu.***

Drugą grupę produktów stanowiły bezwodne kosmetyki przeznaczone do higieny w formie proszku i tabletki z różnymi kompozycjami hydrofilowych polimerów pochodzenia naturalnego, pełniących funkcję wypełniaczy. Postawiono hipotezę II, w której założono, że ***zastosowanie hydrofilowych polimerów pochodzenia naturalnego jako substancji wypełniających w bezwodnych kosmetykach przeznaczonych do higieny ciała może przyczynić się do otrzymania bezpiecznych produktów przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniego poziomu użyteczności.*** Weryfikacji tego założenia dokonano poprzez wykonanie dla nich licznych badań właściwości cech użytkowych oraz związanych z bezpieczeństwem stosowania (Rozdział 7). Badania wykazały, że włączenie do składu kosmetyku przeznaczonego do higieny ciała polimerów jest ważnym czynnikiem wpływającym na ich jakość. Wprowadzenie do roztworu surfaktantów polimerów powoduje, że obecne w roztworze monomery zyskują dodatkową granicę faz, na której następuje ich adsorpcja. W efekcie zostają one trwale związane z łańcuchem polimeru, tworząc kompleks polimer-surfaktant, co prowadzi do zmniejszenia ich stężenia w roztworze. Łańcuchy polimeru mogą także wnikać

do wnętrza micel, w efekcie czego ograniczona zostaje ruchliwość agregatów surfaktantów, następuje wzrost ich stabilności i rozmiarów. Specyficzne interakcje zachodzące między polimerami i związkami powierzchniowo czynnymi mogą prowadzić do spadku podrażnienia skóry i wysuszenia skóry. W badaniach korneometrycznych potwierdzono, że bezwodne kosmetyki przeznaczone do higieny ciała z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego pełniących funkcję wypełniaczy powodują niewielkie wysuszenie skóry po procesie mycia na poziomie od 8-12% oraz nieznaczny wzrost wartości TEWL. Włączenie polimeru skutkuje poprawą bezpieczeństwa produktu w kontekście oddziaływania na skórę. Przeprowadzone badania właściwości użytkowych wykazały, że rodzaj polimeru pełniącego funkcję wypełniacza w bezwodnych kosmetykach do mycia ciała w istotny sposób wpływa na jakość produktu. Na podstawie badań roztwarzalności w wodzie, stwierdzono, że preparaty zawierające różne rodzaje skrobi jako substancje wypełniające roztwarzają się wolniej niż preparaty z mikrokrystaliczną celulozą. Najwyższe zdolności pianotwórcze odnotowano dla preparatu z mikrokrystaliczną celulozą, natomiast najniższe dla preparatu ze skrobią z manioku. Wszystkie badane preparaty wykazywały wysoką skuteczność zmywania makijażu na poziomie od 88-96%, przy czym najkorzystniejszymi zdolnościami usuwania makijażu ze skóry charakteryzowały się preparaty, w których jako substancje wypełniające zastosowano skrobię z manioku oraz ryżową. Najmniejszą efektywność działania wykazał natomiast preparat z mikrokrystaliczną celulozą. Badane produkty wykazały wysokie zdolności emulgowania zabrudzeń tłuszczowych, przy czym największą masę zemulgowanego oleju odnotowano dla preparatu ze skrobią ryżową, natomiast najmniejszą dla preparatu z mikrokrystaliczną celulozą. Tabletki ze skrobią wykazywały zdecydowanie większą kruchość, łatwiej ulegały rozpadowi, natomiast w próbcie z mikrokrystaliczną celulożą odnotowano najwyższy wynik. Na podstawie wyników badań oceny sensorycznej stwierdzono, że najkorzystniejsze cechy sensoryczne odnotowano dla preparatu zawierającego skrobię ryżową. Podsumowując, przedstawione rezultaty badań pozwalają potwierdzić hipotezę II, że **wprowadzenie hydrofilowych**

polimerów pochodzenia naturalnego jako substancji wypełniających w bezwodnych kosmetykach przeznaczonych do higieny ciała może przyczynić się do otrzymania bezpiecznych produktów o odpowiednich właściwościach użytkowych.

W trzeciej grupie produktów do receptury wprowadzono kompozycje związków hydrofobowych i hydrofilowych pełniących funkcję substancji wypełniających. W hipotezie III założono, że ***istnieje możliwość wytworzenia bezpiecznych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała z udziałem substancji hydrofobowych, bez negatywnego wpływu na ich właściwości użytkowe.*** Weryfikacji tego założenia dokonano poprzez wykonanie dla nich licznych badań właściwości cech użytkowych oraz związanych z bezpieczeństwem stosowania (Rozdział 8). Uzyskanie wysokiego bezpieczeństwa stosowania bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny poprzez zastosowanie wysokich stężeń substancji hydrofobowych jako wypełniaczy niesie za sobą niebezpieczeństwo w postaci pogorszenia ich właściwości związanych z funkcjonalnością. Jest to spowodowane zaangażowaniem części surfaktantów w proces dyspergowania substancji hydrofobowej. Z badań przeprowadzonych w ramach pracy wynika, że dodatek tego typu substancji wpływa w niewielkim stopniu na wyznaczone w badaniach wartości odnoszące się do działania detergencyjnego oraz właściwości pianotwórczych produktu. W przypadku zdolności emulgowania zabrudzeń tłuszczowych czy zdolności do zmywania makijażu odnotowano niewielkie spadki wartości wyznaczanych parametrów w porównaniu do preparatu bez substancji hydrofobowej. Z kolei w przypadku określonych objętości wytwarzanej przez preparaty piany obserwowano spadek na poziomie około 11%. Warto zaznaczyć, że dodatek hydrofobowego talku ma również nieznaczny wpływ na pozostałe określone w pracy parametry związane z funkcjonalnością, to jest roztworzalność w wodzie. Wprowadzenie surowców hydrofobowych jest wyjątkowo korzystne, ponieważ oprócz funkcji myjącej kosmetyk wykazuje także działanie pielęgnacyjne, regenerujące i natłuszczające skórę. Na podstawie badań oceny sensorycznej stwierdzono, że wraz rosnącym udziałem talku preparat lepiej przylega oraz wygładza skórę. Potwierdzono tym samym słuszność

postawionej hipotezy III, że *istnieje możliwość wytworzenia bezpiecznych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała z udziałem substancji hydrofobowych przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniego poziomu użyteczności.*

W pracy zaproponowano nowoczesne rozwiązania związane z opracowaniem, wykazaniem zasadności w doborze składu i technologii na drodze badań towaroznawczych, a następnie wytworzeniu prototypów bezwodnych kosmetyków do higieny ciała w formie proszku i tabletki. Na podstawie przedstawionych wyników towaroznawczej oceny zaprojektowanych i wytworzonych bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała w formie proszku i tabletki można stwierdzić, że cel pracy o możliwości wytworzenia nowoczesnych bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała charakteryzujących się wysokim bezpieczeństwem stosowania bez znaczącego zmniejszenia ich funkcjonalności został osiągnięty. Otrzymane wyniki badań porównano z dostępnymi w literaturze wynikami badań właściwości użytkowych oraz związanych z bezpieczeństwem stosowania tradycyjnych kosmetyków przeznaczonych do higieny ciała (prototypami oraz produktami handlowymi) [Sulek i Pytlas, 2010, 46; Zięba i współ., 2019, 59; Zięba i współ., 2016, 174; Małyśa i współ., 2017, 154; Seweryn i Bujak, 2018, 17294]. Stwierdzono, że bezwodne kosmetyki przeznaczone do higieny ciała wykazują podobne właściwości użytkowe oraz wysokie bezpieczeństwo stosowania w porównaniu do prototypów jak i preparatów handlowych. Wytworzone kosmetyki stanowią istotną alternatywę dla obecnie występujących na rynku płynnych produktów, z uwagi na znaczne zwiększenie bezpieczeństwa stosowania kosmetyków poprzez odpowiedni dobór jakościowy i ilościowy składników kosmetyków, przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniego poziomu użyteczności. Ponadto, do korzyści związanych z opracowaniem receptur kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie stałej należą zmniejszenie masy i objętości produktu, eliminacja wody co wpływa na redukcję kosztów transportu oraz zmniejszenie nakładów materiałowych na opakowania, w tym również redukcja plastikowych opakowań lub ich całkowita zamiana na papierowe.

Bibliografia

1. Abbas S., Goldberg J.W., Massaro M.: *Personal cleanser technology and clinical performance*, Dermatologic Therapy, 2004, 17, 35–42. doi:10.1111/j.1396-0296.2004.04s1004.x
2. Aburjai T, Natsheh F.M.: *Plants used in cosmetics*. Phytother Res 2003; 9: 987–1000
3. Adams V., Ponchateau M., Peachey A., Scott J.: *Bath salt composition*, United States Patent 9572755B2, Feb. 21. 2017
4. Agama-Acevedo E.: *Starches for Food Application*, Cereal Starch Production for Food Applications., 2019, 71–102. doi:10.1016/B978-0-12-809440-2.00003-4
5. Ahumada A., Ortega A., Chito D., Benítez R.: *Saponinas de quinua (Chenopodium quinoa Willd.): un subproducto con alto potencial biológico*. Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas, 2016 45(3), 438–469. doi:10.15446/rcciquifa.v45n3.62043
6. Akbari S.,Abdurahman N.H., Yunus R.M., Fayaz F., Alara O.R.: *Biosurfactants—A new frontier for social and environmental safety: A mini review*. Biotechnol. Res. Innov. 2018, 2, 81–90 doi: <https://doi.org/10.1016/j.biori.2018.09.001>
7. Al Badi K., Khan, S. A.: *Formulation, evaluation and comparison of the herbal shampoo with the commercial shampoos*. Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences, 2014, 3(4), 301–305. doi:10.1016/j.bjbas.2014.11.005
8. Alexander H., Brown S., Danby S., Flohr C.: *Research Techniques Made Simple: Transepidermal Water Loss Measurement as a Research Tool*. Journal of Investigative Dermatology, 2018, 138(11), 2295–2300.e1. doi:10.1016/j.jid.2018.09.001
9. Amberg N., Fogarassy C.: *Green Consumer Behavior in the Cosmetics Market*, Resources 2019, 8, 137, doi.org/10.3390/resources8030137
10. Ananthapadmanabhan K.P. *Amino-Acid Surfactants in Personal Cleansing (Review)*, Tenside Surf. Det. Volume 56,5, 2019, 378-386. DOI 10.3139/113.110641
11. Ananthapadmanabhan K.P.: *Protein-surfactant interactions*. In: Interactions of surfactants with polymers and proteins. CRC Press, 2017, 319-366
12. Ananthapadmanabhan KP, Leyden J., Stacy S. Hawkins J.: *Recent Advances in Mild and Moisturizing Cleansers*, Journal of Drugs in Dermatology, 2019, 18, 80-88 PMID: 30681816
13. Ananthapadmanabhan K.P., Moore D.J., Subramanyan K., Misra M., Meyer F.: *Cleansing without compromise: the impact of cleansers on the skin barrier and the technology of mild cleansing*. „Dermatologic Therapy”, 2004, 17, 16-25, doi.org/10.1111/j.1396-0296.2004.04S
14. Ananthapadmanabhan KP, Mukherjee S, Chandar P.: *Stratum corneum fatty acids: their critical role in preserving barrier integrity during cleansing*. Int J Cosmet Sci. 2013, 35(4), 337–345

15. Ananthapadmanabhan K.P., Subramanyan K., Nole G.: *Moisturizing cleansers*. In: *Dry Skin and Moisturizers* 2nd edn. (Marie L., Howard, M.eds), Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2005, 405-428
16. Ananthapadmanabhan K. P., Yang L., Vincent C., Tsaur L., Vetro K., Foy V., Zhang S., Ashkenazi A., Pashkovski E., Subramanian V.: *A novel technology in mild and moisturizing cleansing liquids*, *Quadrant* 22(6), 2009, 307-316
17. Ananthapadmanabhan K.P., Yu K.K., Meyers C.L., Aronson M.P.: *Binding of surfactants to stratum corneum*. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 47, 185–200 (1996).
18. Anastas P., Eghbali N.: *Green chemistry: principles and practice*. *Chem. Soc.Rev.*, 2010, 39, 301-312
19. Anurukvorakun O; Jarupinthusophon S. *Formulation and development process of rice flour with PEG-50 shea butter to replace talcum for compact powders*. Th. Patent PT 073182, 14 September 2020.
20. Arzhavitina A., Steckel H.: *Foams for pharmaceutical and cosmetic application*. *International Journal of Pharmaceutics*, 2010, 394(1-2), 1–17
21. Babu R.P., O'Connor K., Seeram R.: *Current progress on bio-based polymers and their future trends*, *Progress in Biomaterials* 2013, 2-8
22. Bahadur P., Narasimhan: *Sodium Methyl Cocoyl Taurate: Biosurfactant in Action*, *Cosmetics & Toiletries* - July/August 2020
23. Baranda L., González-Amaro R., Torres-Alvarez B., Alvarez C., Ramírez V.: *Correlation between pH and irritant effect of cleansers marketed for dry skin*, *International Journal of Dermatology* 2002, 41, 494–499
24. Barel A. O., Lambrecht R., Clarys P., Morrison B. M., Paye M: *A comparative study of the effects on the skin of a classical bar soap and a syndet cleansing bar in normal use conditions and in the soap chamber test*. *Skin Research and Technology*, 2001, 7(2), 98–104, doi:10.1034/j.1600-0846.2001.70208.x
25. Barros C., Barros, R.B.G.: *Natural and Organic Cosmetics: Definition and Concepts*. Preprints 2020, doi: 10.20944/preprints202005.0374.v2
26. Baryłko-Pikielna N., Matuszewska I., 2009. *Sensoryczne badania żywności. Podstawy – Metody – Zastosowanie*. Wyd. Naukowe PTTŻ, Kraków
27. Beerling J.: *Green formulations and ingredients*. In: *Sahota, A. (Ed.), Sustainability: How the Cosmetics Industry Is Greening up*, 2014, John Wiley & Sons, London.
28. Beerling J., Sahota A.: *Green standards, certification and indices*. In: *Sahota, A. (Ed.), Sustainability: How the Cosmetics Industry Is Greening up*, 2014, John Wiley & Sons, London.

29. Behm B., Kemper M., Babilas P., Abels C., Schreml S.: *Impact of a Glycolic Acid-Containing pH 4 Water-in-Oil Emulsion on Skin pH*, 2015, doi:10.1159/000439030
30. Benson H.A.E., Roberts M.S., Leite-Silva V.R., Walters K.A.. *Cosmetic Formulation: Principles and Practice* (1st ed.). CRC Press, 2019. <https://doi.org/10.1201/9780429190674>
31. Bergquist P.R.: *Powdered composition for cosmetic effervescent cleansing pillow*, US Patent 6,723,330 B2, Apr. 20, 9 2004
32. Bettley F.R.: *The irritant effect of soap in relation to epidermal permeability*. Br. J. Dermatol., 1963, 75, 113–6
33. Bhadani A., Kafle A., Ogura T., Akamatsu M., Sakai K., Sakai H., Abe M., *Current Perspective of Sustainable Surfactants Based on Renewable Building Blocks*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.01.002>
34. Biebl K.A., Warshaw, E. M.: *Allergic Contact Dermatitis to Cosmetics*, Dermatologic Clinics, 2006, 24(2), 215–232. doi:10.1016/j.det.2006.01.006
35. Blaak J., Dähnhardt D., Dähnhardt-Pfeiffer S., Bielfeldt S., Wilhelm K.P., Wohlfart R., Staib P.: *A plant oil-containing pH 4 emulsion improves epidermal barrier structure and enhances ceramide levels in aged skin*, Int J Cosmet Sci. 2017 Jun, 39(3), 284-291. doi: 10.1111/ics.12374. Epub 2016 Nov 9. PMID: 27731889.
36. Blaak J., Wohlfart R., Schürer N.Y.: *Treatment of Aged Skin with a pH 4 Skin Care Product Normalizes Increased Skin Surface pH and Improves Barrier Function: Results of a Pilot Study*, Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications, 2011, 1, 50-58 doi:10.4236/jcdsa.2011.13009
37. Bockmuhl D.: *Biosurfactants as antimicrobial ingredients for cleaning products and cosmetics*. Tenside, Surfactants, Deterg, 2012, 49, 196–198.
38. Bom S., Jorge J., Ribeiro H. M., Marto J.: *A Step Forward on Sustainability in the Cosmetics Industry: a review*. Journal of Cleaner Production, 2019, 225, 270-290 doi:10.1016/j.jclepro.2019.03.255
39. Bordes R., Holmberg K.: *Amino acid-based surfactants – do they deserve more attention?* Adv. Colloid Interface Sci., 2015, 222, 79 – 91. PMid:25846628; DOI:10.1016/j.cis.2014.10.013
40. Bouillon C.: *Shampoos*, Clinics in Dermatology, 1996, 14(1), 113–121. doi:10.1016/0738-081x(95)00118-y
41. Bourne M.C.: *Correlation Between Physical Measurements and Sensory Assessments of Texture and Viscosity*. Food Texture and Viscosity, 2002, 293–323.
42. Bujak T., Nizioł-Łukaszewska Z., Wasilewski T.: *Effect of molecular weight of polymers on the properties of delicate facial foams*, Tenside Surfactants Detergents, 2018, 55(2), 96 – 102.

43. Bujak T., Nizioł-Łukaszewska Z., Zań.: *Amphiphilic cationic polymers as effective substances improving the safety of use of body wash gel*. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 15, 973–979
44. Bujak T., Wasilewski T., Nizioł-Łukaszewska Z.: *Role of macromolecules in the safety of use of body wash cosmetics*, Colloids Surf. Biointerfaces, 2015, 135, 497 – 503 DOI: 10.1016/j.colsurfb.2015.07.051
45. Bujak T., Zagórska-Dziok M., Nizioł-Łukaszewska Z.: *Complexes of ectoine with the anionic surfactants as an active ingredients of cleansing cosmetics with reduced irritating potential*. Molecules, 2020, 25(6), 1433, 1-14
46. Bulter H.: *Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps*. 10th Edition, Kluwer Academic Publishers, London, 2000
47. Cai C., Lin L., Man J., Zhao L., Wang Z., Wei C.: *Different Structural Properties of High-Amylose Maize Starch Fractions Varying in Granule Size*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(48), 11711–11721. doi:10.1021/jf503865e
48. Calduk A.: *Solid cosmetic cleansing composition*, European Patent EP1685876A1, Jan 03, 2006
49. Champion J.-F., Barre R., Gilbert L.: *Innovating to reduce the environmental footprint, the L'Oreal example*. In: Sahota, A. (Ed.), Sustainability: How the Cosmetics Industry Is Greening up. John Wiley & Sons, London, 2014
50. Carretero M.I.: *Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review*. Applied Clay Science, 2002, 21(3-4), 155–163. doi:10.1016/s0169-1317(01)00085-0
51. Carretero M.I., Pozo M.: *Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications*, 2009, 46(1), 0–80. doi:10.1016/j.clay.2009.07.017
52. Carretero M.I., Pozo M.: *Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients*. Appl. Clay Sci., 2010, 47, 171-181.
53. Casian T., Bogdan C., Tarta D., Moldovan M., Tomuta I., Iurian S.: *Assessment of oral formulation-dependent characteristics of orodispersible tablets using texture profiles and multivariate data analysis*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2018, 152, 47–56. doi:10.1016/j.jpba.2018.01.040
54. Chanchal D., Swarnlata S.: *Novel approaches in herbal cosmetics*, 2008, 7(2), 89–95. doi:10.1111/j.1473-2165.2008.00369.x
55. Chavalparit O., Ongwandee M.: *Clean technology for the tapioca starch industry in Thailand.*, 1 2009, 7(2), 105–110. doi:10.1016/j.jclepro.2008.03.001
56. Cheung P.K., Fok L.: *Evidence of microbeads from personal care product contaminating the sea*, Mar. Pollut. Bull. 2016, 109, 582–585

57. Chitedze J., Monjerezi M., Saka J.K., Steenkamp J.: *Binding Effect of Cassava Starches on the Compression and Mechanical Properties of Ibuprofen Tablets*. Journal of applied pharmaceutical science, 2012, 04-10
58. Chochół A.: *Wyroby kosmetyczne w świetle nowych uregulowań prawnych ze szczególnym uwzględnieniem obowiązującej nomenklatury surowców kosmetycznych i instytucji zajmujących się ich jakością*. Zeszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej w Krakowie, 2006, nr 718, 33-48
59. Clapés P., Rosa Infante M.: *Amino Acid-based Surfactants: Enzymatic Synthesis, Properties and Potential Applications*. Biocatalysis and Biotransformation, 2002, 20(4), 215–233. DOI: 10.1080/10242420290004947
60. Cole M., Lindeque P., Fileman E., Halsband C., Goodhead R., Moger J., Galloway T.S., *Microplastic ingestion by zooplankton*, Environ. Sci. Technol., 2013, 47, 6646–6655.
61. Cosmetics Europe - The Personal Care Association, 2012 Ten Steps to Sustainability. https://www.cosmeticseurope.eu/files/6814/6521/4336/10_steps_sustainability.pdf, data dostępu: 06.05.2021
62. Cosmetics Europe - The Personal Care Association, 2012. Good Sustainability Practice (GSP) for the Cosmetics Industry. https://www.cosmeticseurope.eu/files/4214/6521/4452/GSP_Brochure.pdf data dostępu: 06.05.2021
63. Cosmetics Europe - Environmental sustainability in the cosmetics industry, The European Cosmetics Industry's Contribution 2017-2019, https://cosmeticseurope.eu/files/3715/6023/8402/Environmental_Sustainability_Report_2019.pdf, data dostępu 05.05.2021
64. Cosmetics Europe: *All about plastic microbead*, <https://cosmeticseurope.eu/how-we-take-action/leading-voluntary-actions/all-about-plastic-microbeads>, data dostępu 05.05.21
65. Cosmetics Europe Recommendation on Solid Plastic Particles (Plastic Micro Particles), 2015
66. COSMOS-standard Cosmetics organic and natural standard Version 2.0 – 21st October 2013
67. Dail R.: *Personal cleansing composition with enhanced skin feel characteristics*, US Patent US 2008/0125340 A1, May 29, 2008
68. Danila A., Ibanescu S.A., Carmen Zaharia C., Muresan E.I., Popescu A., dMaricel Danu M., Rotaru V.: *Eco-friendly O/W emulsions with potential application in skincare products*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v612, 2021, 125969, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125969>
69. Darlenski R., Sassning S., Tsankov N., Fluhr J.W.: *Non-invasive in vivo methods for investigation of the skin barrier physical properties*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2009, 72(2), 295–303. doi:10.1016/j.ejpb.2008.11.013

70. De Paepe K, Hachem JP, Vanpee E, Roseeuw D, Rogiers V.: *Effect of rice starch as a bath additive on the barrier function of healthy but SLS-damaged skin and skin of atopic patients*. Acta Derm. Venereol., 2002, 82(3):184–6
71. Dhital S., Shrestha A.K, Gidley M.J.: *Relationship between granule size and in vitro digestibility of maize and potato starches*, 2010, 82(2), 480–488. doi:10.1016/j.carbpol.2010.05.018
72. Dhital S., Shrestha A.K., Hasjim J., Gidley M.J.: *Physicochemical and Structural Properties of Maize and Potato Starches as a Function of Granule Size*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(18), 10151–10161
73. Dickinson E.: *Biopolymer-based particles as stabilizing agents for emulsions and foams*. Food Hydrocolloids, 2017, 68, 219–231. doi:10.1016/j.foodhyd.2016.06.024
74. Draelos Z. D.: *Cosmeceuticals. What's Real, What's Not*, Dermatologic Clinics, 2018, 107-115 doi:10.1016/j.det.2018.07.001
75. Draelos Z.D.: *Cosmeceuticals: efficacy and influence on skin tone*. Dermatol Clin., 2014, 32(2):137-43. doi: 10.1016/j.det.2013.12.002. PMID: 24680000.
76. Draelos Z.D.: *Facial skin care products and cosmetics*, Clinics in Dermatology, 2014, 32(6), 809–812. doi:10.1016/j.clindermatol.2014.02.020
77. Draelos Z.D., Hornby S., Walters R.M., Appa, Y.: *Hydrophobically modified polymers can minimize skin irritation potential caused by surfactant based cleansers*, J. Cosmet. Dermatol. 12, 4 (2013) 314 – 321. DOI:10.1111/jocd.12061 37.
78. Druecke F., O'connor A., Sojka M.: *Multiphase bathing tablets*, European Patent Office EP2068944A2, 2006
79. Dudu O.E., Oyedeji A.B., Oyeyinka S.A., Ma Y.: *Impact of steam-heat-moisture treatment on structural and functional properties of cassava flour and starch*, International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 1056-1064, doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.12.210
80. Edge S., Steele D.F., Staniforth J. N., Chen A., Woodcock P. M.: *Powder Compaction Properties of Sodium Starch Glycolate Disintegrants*, Drug Development and Industrial Pharmacy, 2002, 28(8), 989–999.
81. Effendy I., Maibach H. *Detergent and Skin Irritation*. Clin. Dermatol. 1996, 14(1), 15-21. DOI: 10.1016/0738-081X(95)00103-M
82. Engasser P.G.: *Cosmetics and Contact Dermatitis*. Dermatologic Clinics, 1991, 9 (1), 69–80
83. Eriksen M., S. Mason S., S. Wilson S.: *Microplastic pollution in the surface Waters of the Laurentian Great Lakes*, Mar. Pollut. Bull., 2013, 77, 177–182.

84. Félix S., Araújo J., Pires A. M., Sousa A. C.: *Soap production: A green prospective*, Waste Management, 2017, 66, 190–195. doi:10.1016/j.wasman.2017.04.036
85. Fevola M.J., Walters R.M., Librizzi J.J.: *A New Approach to Formulating Mild Cleansers: Hydrophobically – Modified Polymers for Irritation Mitigation Polymeric delivery of therapeutics*. American Chemical Society, ACS Symposium Series, 2010, vol 1053, 221, Chapter 12, Oxford University Press.
86. Flick E. W.: *Shampoos. Cosmetic and Toiletry Formulations*, 2001, 217–258. doi:10.1016/b978-0-8155-1454-1.50013-1
87. Fonseca-Santos B., Corrêa M. A., Chorilli, M.: *Sustainability, natural and organic cosmetics: consumer, products, efficacy, toxicological and regulatory considerations*. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2015, 51(1), 17–26. doi:10.1590/s1984-82502015000100002
88. Fowler J. *Understanding the role of natural moisturizing factor in skin hydration*. Prac Dermatol. July 2012, 36-40
89. Fowler JF, Eichenfield LF, Elias PM, Horowitz P, McLeod RP: *The chemistry of skin cleansers: an overview for clinicians*. Semin Cutan Med Surg, 2013, 32(2 suppl 2), 5-7,
90. Förster Th., Issberner U., Hensen H.T.: *Lipid/surfactant compounds as a new tool to optimize skin-care properties of personal-cleansing product*, Journal of Surfactant and Detergents, 2000, 3(3), 345-352
91. Franca C.C.V, Ueno H.M.: *Green cosmetics: perspectives and challenges in the context of green chemistry*, Desenvolvimento e Meio Ambiente, 2020, 53, 133-150, DOI: 10.5380/dma.v53i0.62322. e-ISSN 2176-9109
92. Friedman M.: *Chemistry, Formulation, and Performance of Syndet and Combo Bars*. In Soap Manufacturing Technology, AOCS Press, 2016, 73-106
93. Fujimura T., Shimotoyodome Y., Nishijima T., Sugata K., Taguchi H., Moriwaki S.: *Changes in hydration of the stratum corneum are the most suitable indicator to evaluate the irritation of surfactants on the skin*. Skin Research and Technology, 2016, 23(1), 97–103. doi:10.1111/srt.12307
94. Gardien K.L.M., Baas D.C., de Vet H.C.W., Middelkoop E.: *Transepidermal water loss measured with the Tewameter TM300 in burn scars*. Burns, 2016, 42(7), 1455–1462. doi:10.1016/j.burns.2016.04.018
95. Gatti E., Bordegoni M., Spence Ch.: *Investigating the influence of colour, weight, and fragrance intensity on the perception of liquid bath soap: An experimental study*. Food Quality and Preference, 2014, 31, 56–64. doi:10.1016/j.foodqual.2013.08.004

96. Gawade R.P., Chinke S.P., Prashant S. Alegaonkar P.S.: *Polymers in cosmetics*, Polymer Science and Innovative Applications, 1st Edition, 2020, 545-560
97. Gawęcka J., Jędryka T.: *Analiza sensoryczna. Wybrane metody i przykłady zastosowań*. Wyd. Akad. Ekonom., 2001, Poznań
98. Gau X. H., Zang L., Wei H., Chen, H. D.: *Efficacy and safety of innovative of cosmeceuticals*. Clinics in Dermatology, 2008, 26, 367–374.
99. George E. D., Raymond D. J.: *Formulation of Traditional Soap Cleansing Systems*, Soap Manufacturing Technology, 2016, 55–72. doi:10.1016/b978-1-63067-065-8.50003-7
100. Gräbner D., Hoffmann H.: *Rheology of Cosmetic Formulations. Cosmetic Science and Technology*, 2017, 471–488. doi:10.1016/b978-0-12-802005-0.00027-6
101. Groot A.C: *Contact allergy to cosmetics: causative ingredients*, Contact Dermatitis, 1987, 17(1), 26-34. DOI: 10.1111/j.1600-0536.1987.tb02640.x
102. Gruber J.V.: *Polysaccharide-based polymers in cosmetics*. In: In: Goddard ED, Gruber JV (ed) Principles of polymer science and technology in cosmetics and personal care. Cosmetic science and technology series, 1999, vol 22. Marcel Dekker, 339–403
103. Halla N., Fernandes I., Heleno S., Costa P., Boucherit-Otmani Z., Boucherit K., Barreiro M.: *Cosmetics Preservation: A Review on Present Strategies*. Molecules, 2018, 23(7), 1571, doi:10.3390/molecules23071571
104. Hall-Manning T.J., Holland G.H., Rennie G., Revell P., Hines J., Barrat M.D., Basketter D.A.: *Skin irritation potential of mixed surfactant systems*, Food and Chemical Toxicology, 1998, 36, 233 – 238
105. Hamilton T., Gillian C de Gannes: *Allergic contact dermatitis to preservatives and fragrances in cosmetics, 2011*, Skin therapy letter 16(4), 1-4
106. Hammer J.D: *Compositions, methods and kits comprising a dry shampoo composition*, US 2012/0282190 A1, Nov. 8, 2012
107. Harding C.R.: *The stratum corneum: structure and function in health and disease*, 17(Supplement s1), 2004, 6–15. doi:10.1111/j.1396-0296.2004.04s1001.x
108. Hauthal HG: *Emulsions and Dispersions, Trends in Detergency, Cleaning and Hygiene, Sustainability and Product Safety, Forum for Innovations*, Tenside Surf. Det. 2014, 51, 1
109. Hawikins S., Ananthapadmanabhan KP.: *Impact of cleanser pH on maintaining a healthy skin barrier*, Journal of the American Academy of Dermatology, 2017, 76(6), doi:10.1016/j.jaad.2017.06.060
110. Heldermaun M.: *How sustainable are natural waxes?* Pharm. Cosmet. Rev., 2016, 43, 20

111. Hill S., Edwards C.: *A comparison of the effects of bath additives on the barrier function of skin in normal volunteer subjects*, J Dermatolog Treat., 2002, 13(1), 15-8. doi:10.1080/09546630252775199. PMID: 12006133
112. Hitce J., Xu J., Brossat M., Frantz M.C., Dublanchet A.C., Philippe M., Dalko-Csiba M.: *UN sustainable development goals: How can sustainable/green chemistry contribute? Green chemistry as a source of sustainable innovations in the cosmetic industry*, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2018, 13, 164-169, <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.06.019>
113. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B.: *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons, 2002 ISBN: 0-471-49883-1
114. Horozov T.: *Foams and foam films stabilised by solid particles*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 13(3), 2008 134–140. doi:10.1016/j.cocis.2007.11.009
115. Hsieh C.F., Liu W., Whaley J.K., Shi Y.C.: *Structure, properties, and potential applications of waxy tapioca starches – A review*. Trends in Food Science & Technology, 2018
116. Huber P.: *Cosmetic Science and Technology, Sensory Measurement—Evaluation and Testing of Cosmetic Products.*, 2017, 617–633. doi:10.1016/B978-0-12-802005-0.00037-9
117. Imokawa G., Hattori, M.: *A Possible Function of Structural Lipids in the Water-Holding Properties of the Stratum Corneum*. Journal of Investigative Dermatology, 1985, 84(4), 282–284. doi:10.1111/1523-1747.ep12265365
118. Imokawa G., Sumura K., Katsumi, M.: *Study on skin roughness caused by surfactants: II. Correlation between protein denaturation and skin roughness*, J. Am. Oil Chem. Soc. 52, 12 (1975) 484 – 489. DOI:10.1007/BF02640737
119. ISO 6658:2017. *Sensory analysis. Methodology. General guidance*, ISO, Geneva.
120. Jarupinthusophon S., Anurukvorakun O.: *Development of Jasmine Rice Flour Properties as a Safe and Efficient Ingredient for Compact Powder*, Appl. Sci. 2021, 11(1), 248; doi: 10.3390/app11010248
121. Jeanjean M., Senegas N., Fabre B.: *Phytogenic dry shampoo* WO1996000563A1, 11.01.1996
122. Jędryka T., *Metody sensoryczne*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie, Kraków 2001
123. Jones D.S., Woolfson A.D., Djokic J.: *Texture profile analysis of bioadhesive polymeric semisolids: Mechanical characterization and investigation of interactions between formulation components*. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61(12), 2229–2234
124. Katsarou A., Davoy E., Xenos K., Armenaka M., Theoharides T.C.: *Effect of an antioxidant (quercetin) on sodium-lauryl-sulfate-induced skin irritation*, Contact Dermatitis. 2000, 42(2), 85-9, doi: 10.1034/j.1600-0536.2000.042002085.x. PMID: 10703630

125. Khalid G.M.: *Modified Starch and Its Potentials as Excipient in Pharmaceutical Formulations*. Nov Appro Drug Des Dev. 2017, 1(1)
126. Kibbe A.H.: *Sodium Starch Glycolate*. In Handbook of Pharmaceutical Excipients, 3rd Ed.; Kibbe, A.H., Ed., Pharmaceutical Press: London, 2000; 501–504
127. Kim B.J., Kim J.H., Heo M.Y.: *Biological screening of 100 plant extracts for cosmetic use (III): Anti-oxidative activity and free radical scavenging activity*. International Journal of Cosmetics Science, 1997, 19:299–307
128. Klaschka U.: *Trust, but verify! Personal care products in the rapid alert system database RAPEX*, Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2017 Volume 5, 30-41, DOI: 10.1016/j.scp.2017.01.002
129. Klein K.: *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces, Shampoo Formulation*, 2007, 277–304. doi:10.1016/B978-044451664-0/50008-5
130. Klimaszewska E., Bocho-Janiszewska A., Ogorzałek M., Bujak T., Szmuc E., Podkowa I.: *Application of sweet almond protein hydrolysates in glucosides-based shampoos*, Pol J Cosmetol 2017, 20(2), 146-152
131. Klimaszewska E, Małysa A, Zięba M, Rój E, Wasilewski T: *Use of the hydrophobic blackberry extract obtained by extraction with supercritical carbon dioxide for the preparation of cosmetic masks*, Przemysł Chemiczny 95/6, 2016, 1151-1156
132. Klimaszewska E., Ogorzałek M.: *Zastosowanie ekstraktu z szanty zwyczajnej w celu poprawy bezpieczeństwa stosowania kosmetyków myjących dla skóry wrażliwej*, Innowacje w kształtowaniu jakości wyrobów i usług, monografia naukowa pod redakcją Marzenny PopekGdynia 2020, 48-61
133. Klimaszewska E., Ogorzałek M., Zaporowska A., *Improvement of the safety in use of shower gels for children through the addition various types of protein hydrolysates*, Polish Journal of Commodity Science 2, 59, 2019, 102-112
134. Klimaszewska E., Seweryn A., Czerwonka D., Piotrowska U., Ogorzałek M., *Poprawa bezpieczeństwa stosowania kosmetyków dla dzieci poprzez dobór składników o działaniu myjącym*, Przemysł Chemiczny 96, 12, 2017, 2509-2513; DOI: 10.15199/62.2017
135. Klimaszewska E., Seweryn A., Małysa A., Zięba M., Lipińska J., *The effect of chamomile extract obtained in supercritical carbon dioxide conditions on physicochemical and usable properties of pharmaceutical ointments*, Pharmaceutical Development and Technology, 2017, 1-7
136. Klimaszewska E., Seweryn A., Ogorzałek M., Nizioł-Łukaszewska Z., Wasilewski T: *Reduction of Irritation Potential Caused by Anionic Surfactants in the Use of Various Forms of Collagen Derived from Marine Sources in Cosmetics for Children*, Tenside Surf. Det. 56, 2019, 180-186, DOI: 10.3139/113.110616

137. Klimaszewska E., Wieczorek D., Seweryn A., Ogorzałek M.: *Application of Newly Synthesized Sulfobetaine Based on Sweet Almond Oil in Bath Liquids for Sensitive Skin*, Tenside Surfactants Detergents, 58, 2, 2021, 106-113. <https://doi.org/10.1515/tsd-2020-2291>
138. Klimaszewska E., Wieczorek D., Zięba M., Małyś A., Staszak K., Kwaśniewska D., Adamczyk K., Drzymala K., Dobrowolski A.: *Effect of N-dodecyl-N- (propylpiperidinium-3-sulfonate) on usage properties of liquid soaps for sensitive skin*, Tenside Surfactants Detergents, 2018 55, 6, 439-446, DOI:10.3139/113.110585
139. Kohl L., Blondeel A., Song M.: *Allergic Contact Dermatitis from Cosmetics*. Dermatology, 2002, 204(4), 334–337. doi:10.1159/000063379
140. Korting HC, Ponce-Pöschl E, Klövekorn W.: *The influence of the regular use of a soap or an acidic syndet bar on pre-acne*. Infection 1995, 23, 89–93
141. Kouhi M., Prabhakaran M.P., Ramakrishna S.: *Edible polymers: An insight into its application in food, biomedicine and cosmetics*. Trends in Food Science & Technology, 2020, 248-263, doi:10.1016/j.tifs.2020.05.025
142. Kozłowska J., Prus W., Stachowiak N.: *Microparticles based on natural and synthetic polymers for cosmetic applications*. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 952-956, doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.02.091
143. Kruglyakov P.M., Elaneva S.I.,Vilkova N.G.: *About mechanism of foam stabilization by solid particles*, Advances in Colloid and Interface Sci. 165 (2011)108-118
144. Kumar V., Rahman Z., Kazmi A.A., Goyal P.: *Evolution of Sustainability as Marketing Strategy: Beginning of New Era. Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 2012, 37, 482–489 doi:10.1016/j.sbspro.2012.03.313
145. Lamprini Anagnosti L., Varvaresou A., Pavlou P., Protopapa E., Carayanni W.: *Worldwide actions against plastic pollution from microbeads and microplastics in cosmetics focusing on European policies. Has the issue been handled effectively?*, Marine Pollution Bulletin, 2021, 162, 111883
146. Lanigan R.S., Final Report on the Safety Assessment of Cocoyl Sarcosine, Lauroyl Sarcosine, Myristoyl Sarcosine, Oleoyl Sarcosine, Stearoyl Sarcosine, Sodium Cocoyl Sarcosinate, Sodium Lauroyl Sarcosinate, Sodium Myristoyl Sarcosinate, Ammonium Cocoyl Sarcosinate and Ammonium Lauroyl Sarcosinate, Int. J. Toxicol. 20 (Suppl. 1) (2001) 1–14. Published by Informa Healthcare
147. Larson E.: *Hygiene of the skin: when is clean too clean?* Emerg Infect Dis. 2001;7(2):225. doi: 10.3201/eid0702.010215

148. Lassen C., Libak Hansen C., Hagen Mikkelsen S., Maag J., 2005: *Siloxanes - Consumption, Toxicity and Alternatives*
149. Lee S.M, JuYeon Lee, HyonPil Yu, JongChoo Lim: *Synthesis of environment friendly biosurfactants and characterization of interfacial properties for cosmetic and household products formulations*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering, 2017 DOI:10.1016/j.colsurfa.2017.05.001
150. Lee T, Friedman A.: *Skin Barrier Health: Regulation and Repair of the Stratum Corneum and the Role of Over-the-Counter Skin Care*, Journal of Drugs in Dermatology, JDD, 2016, 15(9), 1047-1051
151. Lemery E., Briçon S., Chevalier Y., Oddos T., Gohier A., Boyron O., Bolzinger MA: *Surfactants have multi-fold effects on skin barrier function*. Eur J Dermatol, 25(5): 424-435, 2015 PMID: 26109150
152. Lintner K, Mas-Chamberlin C, Mondon P, Peschard O, Lamy L: *Cosmeceuticals and active ingredients*. Clin Dermatol., 2009, 27(5), 461-8. doi: 10.1016/j.clindermatol.2009.05.009. PMID: 19695477
153. Liobikienė G., Bernatoniene J.: *Why determinants of green purchase cannot be treated equally? The case of green cosmetics: Literature review*. Journal of Cleaner Production, 2017, 162, 109–120. doi:10.1016/j.jclepro.2017.05.204
154. Lochhead R.Y.: *Cosmetic Science and Technology, The Use of Polymers in Cosmetic Products, 2017*, 171–221. doi:10.1016/B978-0-12-802005-0.00013-6
155. Lodén M., Buraczewska I., Edlund F.: *Irritation potential of bath and shower oils before and after use: a double-blind randomized study*, 2004, 150(6), 1142–1147. doi:10.1111/j.0007-0963.2004.05923.x
156. Loden M., Buraczewska I., Edlund F.: *The irritation potential and reservoir effect of mild soaps*, Contact Dermatitis, 2003, 49, 91–96
157. López-Galindo A., Viseras C.: *Pharmaceutical and cosmetic applications of clays*. In: Clay Surfaces: Fundamentals and Applications. Elsevier, Amsterdam, 2004, 267–289
158. Lu H., Yuan M., Fang B., Wang J., Guo Y.: *Wormlike Micelles in Mixed Amino Acid-Based Anionic Surfactant and Zwitterionic Surfactant Systems*. Journal of Surfactants and Detergents, 2015, 18(4), 589–596. doi:10.1007/s11743-015-1683-9
159. Lukic M., Pantelic I., Savic S.: *An Overview of Novel Surfactants for Formulation of Cosmetics with Certain Emphasis on Acidic Active Substances*, Tenside Surf. Det. 53, 2016, 7-19. DOI: 10.3139/113.110405

160. Macias J.: *High quality bar soap incorporating triclinic talc*, US Patent 8,546,315 B2, Oct. 1, 2013
161. Maksimowicz K., Grodzka K., Krygier K.: *Ocena wpływu dodatku mikrokrystalicznej celulozy jako stabilizatora do owocowych lodów wodnych*, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, 2 (47), 198-205
162. Malinowska P.: *Clays – mineral ingredients of cosmetics*, *Polish Journal of Commodity Science*, 1 (30), 2012, 46-54
163. Małysa A., Klimaszewska E., Jagiełło O., Gruszczyńska M., Gajowiak M., Majchrzak B., Dudziak K., Włodarczyk K., *The role of amphoteric surfactants in the quality control of selected usable properties of bath liquids*, *Polish Journal of Commodity Science* 1, 50, 2017, 154-163, DOI: 10.19202/j.cs.2017.01.15
164. Maotsela T., Danha G., Muzenda E.: *Utilization of Waste Cooking Oil and Tallow for Production of Toilet “Bath” Soap*, *Procedia Manufacturing*, 2019, 35, 541–545 doi:10.1016/j.promfg.2019.07.008
165. Ma’or Z, Yehuda S, Voss W. *Skin smoothing effects of Dead Sea minerals: comparative profilometric evaluation of skin surface*. *International Journal of Cosmetic Science*, 1997, 19, 105–110
166. Marks R.: *Bariera Stratum Corneum: The Final Frontier*. *The Journal of Nutrition*, 2004, 134 (8), 2017–2021. doi: 10.1093 / jn / 134.8.2017s
167. Marsh J.M., Brown M., Felts T., Hutton H., Vatter M., Whitaker S., Wireko F., Styczynski P., Li Ch., Henry I.: *Gel Network Shampoo Formulation and Hair Health Benefits*, *International Journal of Cosmetic Science*, 2017, doi:10.1111/ics.12409
168. Martin P.J.: *Foams in Consumer Products*. *Foam Engineering*, 2012, 459–475, doi:10.1002/9781119954620.ch18
169. Materiały szkoleniowe firmy Croda “*Powders. Modern formulations and natural ingredients*” dostęp z dnia 29.01.2021
170. Maxwell D., van der Vorst R.: *Developing sustainable products and services*, *Journal of Cleaner Production*, 2003, 11(8), 883–895. doi:10.1016/s0959-6526(02)00164-6
171. McLean L.: *Therapeutic bath salts and method of use*, United States Patent 5,958,462, Sep. 28. 1999
172. Mendes B.R., Shimabukuro D.M., Uber M., Abagge K.T.: *Critical assessment of the pH of children's soap*. *J Pediatr (Rio J)*, 2016, 92, 290–295
173. Milam E.C., Rieder E.A.: *An Approach to Cosmeceuticals*. *J Drugs Dermatol*. 2016; 15(4), 452-6. PMID: 27050700

174. Moaddel T., Hill M. I.: *Transparent and Translucent Soaps, Soap Manufacturing Technology, 2016, 107–116.* doi:10.1016/b978-1-63067-065-8.50005-0
175. Mohiuddin A.K.: *An extensive review of face powders: Functional uses and formulations.* *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2019, 1, 1–12.
176. Moore P., Puvvada S., Blankschtein D.: *Challenging the surfactant monomer skin penetration model: penetration of sodium dodecyl sulfate micelles into the epidermis.* *J Cosmet Sci*, 54(1):29–46, 2003, PMID: 12644857
177. Moore P.N., Shiloach A., Puvvada S., Blankschtein D.: *Penetration of mixed micelles into the epidermis: effect of mixing Sodium dodecyl sulfate with dodecyl hexa(ethylene oxide),* *J. Cosmet. Sci.*, 2003, 54, 143–159
178. Morán C., Pinazo A., Pèrez L., Clapés P., Angelet M., García T., Vinardell P., Infante R.: *Green amino acid-based surfactants,* *Green Chemistry*, 2004, 6(5), 233–240. doi:10.1039/B400293H
179. Moraes J.D.D., Bertolino S.R.A., Cuffini S.L., Ducart D.F., Bretzke P.E., Leonardi G.R.: *Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes—A review.* *International Journal of Pharmaceutics*, 2017, 534(1–2), 213–219. doi:10.1016/j.ijpharm.2017.10.031
180. Morris S.A.V., Ananthapadmanabhan K.P., Kasting G.B.: *Anionic surfactant-induced changes in skin permeability.* *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2019, 3640–3648, doi: 10.1016/j.xphs.2019.06.030
181. Morris, S. A. V., Thompson, R. T., Glenn, R. W., Ananthapadmanabhan, K. P., Kasting, G. B.: *Mechanisms of anionic surfactant penetration into human skin: Investigating monomer, micelle, and submicellar aggregate penetration theories,* 2019, 41, 55–66 *International Journal of Cosmetic Science.* doi:10.1111/ics.12511
182. Moussour M., Lavarde M., Pensé-Lhéritier A.-M., Bouton F.: *Sensory analysis of cosmetic powders: personal care ingredients and emulsions.* *International Journal of Cosmetic Science*, 2017, 39, 83–89 doi:10.1111/ics.12352
183. Moussour M., Lavarde M., Pensé-Lhéritier A.M., Bouton F.: *Sensory analysis of cosmetic powders: personal care ingredients and emulsions.* *Internat. J Cosmetic Science*, 2016, 1–7
184. Mukherjee S., Edmunds M., Lei X., Ottaviani M. F., Ananthapadmanabhan K. P., Turro N.J.: *Stearic acid delivery to corneum from a mild and moisturizing cleanser.* *Journal of Cosmetic Dermatology*, 2010, 9(3), 202–210. doi:10.1111/j.1473-2165.2010.00510.x
185. Mukherjee S., Yang L., Vincent C., Lei X., Ottaviani M.F., Ananthapadmanabhan K. P.: *A comparison between interactions of triglyceride oil and mineral oil with proteins and their ability to*

- reduce cleanser surfactant-induced irritation. International Journal of Cosmetic Science, 2015, 37(4), 371–378. doi:10.1111/ics.12205*
186. Munier N.: *Introduction to sustainability: road to a better future*. Springer Netherlands, 2005
 187. Mun S., Shin M.: *Molecular structures of rice starch to investigate the differences in the processing quality of rice flours*. Food Science and Biotechnology. 2018 Aug;27(4): 1007-1014. DOI: 10.1007/s10068-018-0330-4.
 188. Nanbu T.: *Facial cleansing powder composition*, US Patent 2009/0099050 A1, Apr. 16, 2009
 189. Neame E.: *Dry shampoo composition for hair*, US Patent US 2016/0287484 A1, Oct. 6, 2016
 190. Nizioł-Łukaszewska Z., Bujak T.: *Saponins as natural raw materials for increasing the safety of body wash cosmetic use*, Journal of Surfactants and Detergents, 2018, 21(6), 767 – 776
 191. Nizioł-Łukaszewska Z., Osika P., Wasilewski T., Bujak T.: *Hydrophilic dogwood extracts as materials for reducing the skin irritation potential of body wash cosmetics*, Molecules, 2017, 22(2), 320 – 335
 192. Nowak K., Jabłońska E., Ratajczak-Wrona W.: *Controversy around parabens: alternative strategies for preservative use in cosmetics and personal care products*, Environmental Research, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110488>.
 193. Ocieczek A., Zięba M.: *Comparison of the Sorption Properties of Fruit Powder Shampoos Using the BET, GAB, and Peleg Models*, ACS Omega, 2020, 5, 14354–14359
 194. Ohki K., Tokiwa F.: *Some Physicochemical Properties of a Series of Sodium N-Alkylolyl Sarcosinates*, J. Jpn. Oil Chem. Soc, 1970, 19, 897–901
 195. Okasaka M., Kubota K., Yamasaki E., Yang J., Takata S.: *Evaluation of anionic surfactants effects on the skin barrier function based on skin permeability*. Pharmaceutical Development and Technology, 2018, 24(1):99-104 DOI: 10.1080/10837450.2018.1425885
 196. Olajire A.A.: *The petroleum industry and environmental challenges*. J. Pet. Environ. Biotechnol., 2014, 5, 1-19. <https://doi.org/10.4172/2157-7463.1000186>
 197. Ortiz K.J., Yiannias J.A.: *Contact dermatitis to cosmetics, fragrances, and botanicals*. Dermatologic Therapy, 2004, 17(3), 264–271. doi: 10.1111 / j.1396-0296.2004.04027.x
 198. Parnsamut N., Kanlayavattanakul M., Lourith, N.: *Development and efficacy assessments of tea seed oil makeup remover*. Annales Pharmaceutiques Françaises, 2017, 75(3), 189–195. doi:10.1016/j.pharma.2016.11.001
 199. Parker A., Fieber W.: *Viscoelasticity of anionic wormlike micelles: effects of ionic strength and small hydrophobic molecules*. Soft Matter, 2013, 9(4), 1203–1213. doi:10.1039/c2sm27078a
 200. Peattie K., Belz F.M.: *Sustainability marketing – An innovative conception of marketing*. Marketing Review St. Gallen 2010, 27(5), 8 – 15. DOI: 10.1007/s11621-010-0085-7

201. Penfield K., Co A., Leal G. L., Colby R. H., Giacomini A.J.: *A Look Behind the Salt Curve: An Examination of Thickening Mechanisms in Shampoo Formulations*. AIP Conference, 2008
202. Perfitt R.J., Carimbocas C. A.: *Dry shampoo composition*, US Patent 9 , 801 , 793 B2, Oct.31, 2017
203. Peterson M., Minton E. A., Liu R. L., Bartholomew D. E.: *Sustainable Marketing and Consumer Support for Sustainable Businesses*. Sustainable Production and Consumption, 2020, doi:10.1016/j.spc.2020.10.018
204. Petritsch E.: *Effervescent hair cleansing and care tablets*, US Patent 5,824,629, Oct. 20, 1998
205. Philippe M., Didillon B., Gilbert L.: *Industrial commitment to green and sustainable chemistry: using renewable materials & developing eco-friendly processes and ingredients in cosmetics*. Green Chem. 2012, 14(4), 952 – 956. DOI: 10.1039/C2GC16341A
206. Pinheiro L., Faustino C.: *Amino Acid-Based Surfactants for Biomedical Applications. Application and Characterization of Surfactants*, 2017
207. Płocica J., Tal-Figiel B., Figiel W.: *Badania reologiczne i sensoryczne stosowane do oceny preparatów kosmetycznych*. Świat Przem. Kosm., 2014, Nr. 1, 68-73
208. Płocica J., Tal-Figiel B., Figiel W.: *Znaczenie analizy sensorycznej i pomiarów reologicznych w ocenie preparatów kosmetycznych*, „Inżynieria i Aparatura Chemiczna”, 2015, nr 2
209. Płocica J., Tal-Figiel B., Figiel W., Turek P.: *Badania reometryczne i analiza sensoryczna wybranych kosmetyków*. Przemysł chemiczny, 2015, T.94 nr 12, 2133-2137
210. PN– C–77003 Wyroby chemii gospodarczej – płynne środki do ręcznego mycia naczyń – wymagania i badania
211. PN – EN 12728 Środki powierzchniowo czynne. Oznaczanie zdolności pianotwórczych, Metoda wytwarzania piany perforowanym krążkiem
212. PN-EN ISO 5492:2009 Analiza sensoryczna. Terminologia
213. PN-EN ISO 8586:2014-03 *Analiza sensoryczna. Ogólne wytyczne wyboru, szkolenia i monitorowania wybranych oceniających i ekspertów oceny sensorycznej*
214. PN-ISO 5496:1997 *Analiza sensoryczna. Metodologia. Wprowadzenie i szkolenie oceniających w wykrywaniu i rozpoznawaniu zapachów*
215. PN-ISO 11036:1999 *Analiza sensoryczna. Metodologia. Profilowanie tekstury*
216. PN-EN ISO 11136:2017-08 *Analiza sensoryczna. Metodologia. Ogólne wytyczne przeprowadzania testów hedonicznych z konsumentami na obszarze kontrolowanym*
217. Podkowa-Zawadzka I., Wasilewski T., Zięba M.: *Zastosowanie komponentów spożywczych jako wypełniaczy w bezwodnych kosmetykach do mycia twarzy*, Innowacje w kształtowaniu jakości wyrobów i usług, monografia naukowa pod redakcją Marzenny Popek, Gdynia 2020, 161-175

218. Popa O., Babeanu N.E., Popa I., Nit S., Dinu-Parvu, C.E.: *Methods for obtaining and determination of squalene from natural sources*, BioMed Res. Int., 2015, DOI: 10.1155/2015/367202
219. Przetaczek-Rożnowska I., Fortuna T., Wodniak M., Łabanowska M., Pająk P., Królikowska K.: *Properties of potato starch treated with microwave radiation and enriched with mineral additives*. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.11.153
220. Purohit P., Chandar P., Vilinska A., Ananthapadmanabhan KP, Somasundaran P.: *Effect of mixed surfactants on stratum corneum: a drying stress and Raman spectroscopy study*. International Journal of Cosmetic Science, 2014, 36(4):379-385 DOI: 10.1111/ics.12139
221. Ramirez J.: *Cleansing bar with high level of emollients and particulate silica*, US Patent 6,054,425, Apr. 25, 2000
222. Raport 2018 Zaangażowanie L'Oréal w zrównoważony rozwój, <https://docplayer.pl/151390632-Raport-2018-zaangazowanie-l-oreal-w-zrownowazony-rozwoj.html>, dostęp z dnia 05.05.2021
223. Raposo S., Salgado A., Eccleston G., Urbano M., Ribeiro H.M.: *Cold processed oil-in-water emulsions for dermatological purpose: formulation design and structure analysis*. Pharm. Dev. Technol., 2014, 19, 417-429. <https://doi.org/10.3109/10837450.2013.788516>
224. Raposo S., Urbano M., Ribeiro H.: *Scale up of a low energy process for the production of oil in water emulsions*. Athens J. Heal., 2015, 2, 1-10
225. Ratz-Łyko A.: *Surowce pochodzenia morskiego jako składniki kosmetyków*, Cosmetology Today: Patents and Inventions, 2013, 4, 3-7
226. Regan J., Mollica L.M., Ananthapadmanabhan K.P.: *A Novel Glycinate-based Body Wash: Clinical Investigation Into Ultra-mildness, effective conditioning, and improved consumer benefits*. J Clin Aesthet Dermatol., 2013, 6(6), 23-30, PMID: 23882306
227. Ren J., Wang W., Lu S., Shen J., Tang F.: *Characteristics of dispersion behavior of fine particles in different liquid media*. Powder Technology, 2003, 137(1-2), 91-94. doi:10.1016/j.powtec.2003.08.057
228. Rhein L., Robbins C., Fernee K.: *Surfactant structure effects on swelling of isolated human stratum corneum*. J. Soc. Cosmet. Chem. 37, 125-139 (1986)
229. Rhein L.D., Simion F.A., Hill R.L., Cagan R.H., Mattai J., Maibach H.I. *Human cutaneous response to a mixed surfactant system: role of solution phenomena in controlling surfactant irritation*, Dermatologica. 180, 18-23 (1990)
230. Rochman S.M., Hoh E., Hentschel B.T., Kaye S.: *Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: implications for plastic marine debris*, Environ. Sci. Technol., 2013, 47, 1646-1654

231. Rogiers V.: *EEMCO Guidance for the Assessment of Transepidermal Water Loss in Cosmetic Sciences*. *Skin Pharmacology and Physiology*, 2001, 14(2), 117–128. doi:10.1159/000056341
232. Rohl A., Langer A., Selikoff I., Tordini A., Klimentidis R., Bowes D., Skinner D.L.: *Consumer talcums and powders: mineral and chemical characterization*, *Journal of toxicology and environmental health*, 1976, 22, 255-84
233. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych
234. Saehun Mun S., Shin M.: *Molecular structures of rice starch to investigate the differences in the processing quality of rice flours*. *Food Science and Biotechnology*, 2018, DOI:10.1007/s10068-018-0330-4
235. Saha T., Hoque M.E., Mahbub T.: *Biopolymers for Sustainable Packaging in Food, Cosmetics, and Pharmaceuticals*. *Advanced Processing, Properties, and Applications of Starch and Other Bio-Based Polymers*, 2020, 197–214. doi:10.1016/b978-0-12-819661-8.00013-5
236. Sahota A.: *Sustainability: How the Cosmetics Industry is Greening Up (Sahota/Sustainability)*, *Sustainable Packaging*, 2013, 127–154, doi:10.1002/9781118676516.ch6
237. Sakamoto, K., Lochhead, R.Y., Maibach, H.I., Yamashita, Y., 2017. *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*. John Fedor, Amsterdam
238. Sandhu K. S., Singh N., Kaur M.: *Characteristics of the different corn types and their grain fractions: physicochemical, thermal, morphological, and rheological properties of starches*. *Journal of Food Engineering*, 2004, 64(1), 119–127. doi:10.1016/j.jfoodeng.2003.09.023
239. Santos D., Rufino R., Luna J., Santos V., Sarubbo L.: *Biosurfactants: Multifunctional Biomolecules of the 21st Century*. *International Journal of Molecular Sciences*, 2016, 17 (3), 401. doi: 10.3390 / ijms17030401
240. Saraf S.: *Formulating moisturizers using natural raw materials*. In: *Loden, M., Maibach, H.I. (Eds.), Treatment of Dry Skin Syndrome - the Art and Science of Moisturizers*. Springer, Berlin, 2012, 379-398
241. Savary G., Grisel M., Picard C.: *Cosmetics and Personal Care Products*. In *Natural Polymers; Olatunji, O., Ed.; Springer International Publishing: Basilea, Switzerland, 2016, 219–261*
242. Saxe J.: *Biodegradability evaluation for cosmetic ingredients and finished products*. In: *Dayan, N., Kromidas, L. (Eds.), Formulating, Packaging, and Marketing of Natural Cosmetic Products*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2011, 389-410
243. Scala D., Hall-Puzio P., Amofo M., Cai P., Liang J.: *Soap Bar*, US Patent 9.433,566 B2, Sep. 6, 2016

244. SCCS Notes of Guidance for the Testing of Cosmetic Ingredients and their Safety Evaluation, 9th revision, SCCS/1564/15, revision of 25 April 2016
245. Schmid-Wendtner M.-H., Korting H.C.: *The pH of the Skin Surface and Its Impact on the Barrier Function*, *Skin Pharmacology and Physiology*, 2006, 19(6), 296–302. doi:10.1159/000094670
246. Schmidt-Rose T., Braren S., Fölster H., Hillemann T., Oltrogge B., Philipp P., Weets G., Fey S.: *Efficacy of a piroctone olamine/climbazol shampoo in comparison with a zinc pyrithione shampoo in subjects with moderate to severe dandruff*. 2011, 33(3), 276–282. doi:10.1111/j.1468-2494.2010.00623.x
247. Schmiele M.: *Starches for Food Application, Basic Principles Basic Principles Composition and Properties of Starch*, 2019, 1-22 doi:10.1016/B978-0-12-809440-2.00001-0
248. Schmit C., Dalton J., Rosenberg C., Myers G.: *Personal cleansing bar with increased talc levels*, US Patent US 2007/0042920 A1, Feb. 22, 2007
249. Schuler W.: *Moisturizing soap bar*, US Patent 5,547,602 Aug. 20, 1996
250. Schulze M., Treu J.: *Soap bar comprising talc, alkali fatty acid and nonionic surfactant, but not comprising alkyl oligoglycosides*, European Patent 01116511.5, 07.07.2001
251. Secchi G.: *Role of protein in cosmetics*. *Clinics in Dermatology*, 2008, 26(4), 321–325. doi:10.1016/j.clindermatol.2008.04.004
252. Secchi M., Castellani V., Collina E., Mirabella N., Sala S.: *Assessing ecoinnovations in green chemistry: life Cycle Assessment (LCA) of a cosmetic product with a bio-based ingredient*. *J. Clean. Prod.*, 2016, 129, 269e281. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.073>
253. Seweryn, A. *Interactions between surfactants and the skin—theory and practice*, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018, 256, 242 – 255. DOI: 10.1016/j.cis.2018.04.002
254. Seweryn A., Bujak T.: *Application of anionic phosphorus derivatives of alkyl polyglucosides for the production of sustainable and mild body wash cosmetics*, *ACS Sustainable Chem.Eng.*, 2018, 6, 12, 17294-17301, DOI:10.1021/acssuschemeng.8b04711
255. Seweryn A., Wasilewski T.: *Detergents in the coacervate form with plant extracts obtained under supercritical carbon dioxide conditions as examples of sustainable products*, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2019, 90, 1-12. DOI: 10.1080/01932691.2019.1611446
256. Sharma G.K., Gadiya J., Dhanawat M.: *Evaluation of powders*. In *Textbook of Cosmetic Formulations*, 2018, 38–39. Available online: <https://www.researchgate.net/publication/325023106> (dostęp z dnia 13.01.2021)
257. Sheehan K: *Targeting the green consumer*. In: Sahota, A. (Ed.), *Sustainability: How the Cosmetics Industry Is Greening up*. John Wiley & Sons, London, 2014

258. Shit S.C., Shah P.M.: *Edible Polymers: Challenges and Opportunities*. Journal of Polymers, 2014, 1–13. doi:10.1155/2014/427259
259. Shubhangini P.: *Facial cleanser comprised of natural ingredients in a convenient tablet form*, WO 2015/031102 A2, 05.03.2015
260. Sikora E., Michorczyk P., Olszańska M., Ogonowski J.: *Supercritical CO₂ extract from strawberry seeds as a valuable component of mild cleansing compositions*. International Journal of Cosmetic Science, 2015, 37(6), 574–578. doi:10.1111/ics.12234
261. Silva P.S.C., Oliveira S.M.B., Farias L., Fávoro D.I.T., Mazzilli B.P.: *Chemical and radiological characterization of clay minerals used in pharmaceuticals and cosmetics*. Applied Clay Science, 2011, 52(1-2), 145–149. doi:10.1016/j.clay.2011.02.013
262. Silveira M., Jonas R.: *The biotechnological production of sorbitol.*, 2002, 59(4-5), 400–408. doi:10.1007/s00253-002-1046-0
263. Sobczak M., Olędzka E., Kołodziejcki W.L., Kuźmicz R.: *Polimery do zastosowań farmaceutycznych*, Polimery 2007, 52, nr 6, 411-420
264. Spitz L.: *Soap Manufacturing Technology, Soap/Synthetic and Synthetic Laundry Bars*, 2016, 203–219, doi:10.1016/B978-1-63067-065-8.50009-8
265. Stanfield J.W., Levy J., Kyriakopoulos A.A., Waldman P.M.: *A new technique for evaluating bath oil in the treatment of dry skin*. Cutis. 1981, 28(4):458-60. PMID: 7307569
266. Strona internetowa Avon, <https://www.avonworldwide.com/responsible-business>, dostęp z dnia 05.05.2021
267. Strona internetowa CRODA, <https://www.crodapersonalcare.com/en-gb/technical-library/formulation-finder/formulation/5273/Mermaid%20Jelly%20Shampoo>, dostęp z dnia 05.05.2021
268. Strona internetowa CRODA, <https://www.crodapersonalcare.com/en-gb/discovery-zone/trends/beauty-undefined/shape-and-play-cleansing-sand>, dostęp z dnia 05.05.2021
269. Strona internetowa Iossi, <https://www.iossi.eu/strona/zero-waste-by-iossi>, dostęp z dnia 05.05.2021
270. Strona internetowa P&G, <https://pl.pg.com/zrownowazony-rozwoj/>, dostęp z dnia 06.05.2021
271. Strona internetowa Yope, <https://yope.me/lista-punktow-wymiany-opakowan>, dostęp z dnia 05.05.2021
272. Strube D.D., Nicoll G.: *The irritancy of soaps and syndets*. Cutis, 1987, 39(6), 544–5
273. Sulek M.W., Mirkowska B., Kalicka A.: *Kosmetyki certyfikowane naturalne i organiczne - obowiązujące standardy*, Towaroznawcze Problemy Jakości 2015, 1, 96-103

274. Sułek M.W., Pytlas K.: *Kształtowanie jakości żeli pod prysznic*, Towaroznawcze Problemy Jakości 3(24), 2010, 46
275. Sułek M. W., Wasilewski T., Klimaszewska E.: *Towaroznawcze aspekty stosowania trójmetyloglicyny (betaine) w żelach pod prysznic*, Jakość i bezpieczeństwo w zrównoważonym rozwoju, Politechnika Radomska, 2008, 325-330
276. Surber Ch., Abels Ch., Maibach H.: (2018). [Current Problems in Dermatology] pH of the Skin: Issues and Challenges, The Relation of pH and Skin Cleansing, 2018, 54, 132–142, doi:10.1159/000489527
277. Sweeta A., Nour Hamid A.; Rosli Mohd Y., Fahim F., Ruth O.: *Biosurfactants—a new frontier for social and environmental safety: a mini review*. Biotechnology Research and Innovation, 2018, doi:10.1016/j.biori.2018.09.001
278. Szakonyi G., Zelkó R.: *Prediction of oral disintegration time of fast disintegrating tablets using texture analyzer and computational optimization*. International Journal of Pharmaceutics, 2013, 448(2), 346–353. doi:10.1016/j.ijpharm.2013.03.047
279. Tai A., Bianchini R., Jachowicz J.: *Texture analysis of cosmetic/pharmaceutical raw materials and formulations*. International Journal of Cosmetic Science, 2014, 36(4), 291–304
280. Teglia A., Secchi G.: *New protein ingredients for skin detergency: native wheat protein: surfactant complexes*. International Journal of Cosmetic Science, 1994, 16(6), 235–246. doi:10.1111/j.1467-2494.1994.tb00100.x
281. Thoorens G., Krier F., Rozet E., Carlin B., Evrard B.: *Understanding the impact of microcrystalline cellulose physicochemical properties on tabletability*. International Journal of Pharmaceutics, 2015, 490, (1-2), 47–54. doi:10.1016/j.ijpharm.2015.05.026
282. Thoorens G., Krier F., Leclercq B., Carlin B., Evrard B.: *Microcrystalline cellulose, a direct compression binder in a quality by design environment—A review*. International Journal of Pharmaceutics, 2014, 473(1-2), 64–72. doi:10.1016/j.ijpharm.2014.06.055
283. Tripathy D.B., Mishra A., Clark J., Farmer T.: *Synthesis, chemistry, physicochemical properties and industrial applications of amino acid surfactants: A review*. Comptes Rendus Chimie, 21(2), 2018, 1-19
284. Thune P., Nilsen T., Hanstad I.K., Gustavsen T., Lövig Dahl H.: *The water barrier function of the skin in relation to the water content of stratum corneum, pH and skin lipids. The effect of alkaline soap and syndet on dry skin in elderly, non-atopic patients*. Acta Derm. Venereol. 1988, 68(4), 277–83

285. Timm K., Myant C., Nuguid H., Spikes H.A., Grunze M.: *Investigation of friction and perceived skin feel after application of suspensions of various cosmetic powders*. International Journal of Cosmetic Science, 2012, 34(5), 458–465. doi:10.1111/j.1468-2494.2012.00734.x
286. Timm K., Myant C., Spikes H.A., Schneider M., Ladnorg T., Grunze, M.: *Cosmetic powder suspensions in compliant, fingerprintlike contacts*. Biointerphases, 2011, 6(3), 126–134. doi:10.1116/1.3640042
287. Tran T., Ngan T., Quyen N., Pham T., Anh P., Nhan L.: *Formulation of an Essential Oil-Based Body Wash: Selection of Components and their Effects on Product Foamability and Emulsion Durability*, Asian Journal of Chemistry, 2020, 32, 10, 2495- 2501 10.14233/ajchem.2020.22614
288. Tuason D.C., Amundarain J., Krawczyk G.R., Selinger E., Blakemore W.R., Modliszewski J.J., Lee J., Messick F.: *Microcrystalline Cellulose Compositions*, United States Patent, US20090130287A1, May 21, 2009
289. Walters RM, Mao G, Gunn ET, Hornby S.: *Cleansing formulations that respect skin barrier integrity*. Dermatol Res Pract., 2012, 1–9. Doi: 10.1155/2012/495917
290. Walters R. M., Fevola M. J., LiBrizzi J. J., Martin K.: *Designing cleansers for the unique needs of baby skin*, Cosmet. Toil., 2008, 123, 12, 53– 60
291. Wang P.: *Application of Green Surfactants Developing Environment Friendly Foam Extinguishing Agent*. Fire Technol, 2015, 51, 503–511, <https://doi.org/10.1007/s10694-014-0422-5>
292. Wang J., Guo K., Fan X., Feng G., Wei C.: *Physicochemical Properties of C-Type Starch from Root Tuber of Apios fortunei in Comparison with Maize, Potato, and Pea Starches*. Molecules, 2018, 23(9), 2132
293. Wang H., Yang O., Gao L., Gong X., Ou Y., Feng B.: *Functional and physicochemical properties of flours and starches from different tuber crops*, International Journal of Biological Macromolecules 148, April 2020, 324-332
294. Wang X., Huang L., Zhang C., Deng Y., Xie P., Liu L., Cheng, J.: *Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: A review*. Carbohydrate Polymers, 2020, 116292. doi:10.1016/j.carbpol.2020.116292
295. Wani A.A., Singh P., Shah M.A., Schweiggert-Weisz U., Gul K., Wani, I.A.: *Rice Starch Diversity: Effects on Structural, Morphological, Thermal, and Physicochemical Properties-A Review*. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2012, 11(5), 417–436
296. Wasilewski T. *Coacervates as a modern delivery system of hand dishwashing liquids*. J Surfact Deterg 2010, 13(4), 513-520

297. Wasilewski T., Arct J., Pytkowska K., Bocho-Janiszewska A., Krajewski M., Bujak T.: *Technologiczne i fizykochemiczne aspekty wytwarzania koncentratów kosmetyków myjących*, Przemysł chemiczny, 2015, nr 5, 741-747. DOI 10.15199/62.2015.5.16
298. Wasilewski T., Czerwonka D., Piotrowska U.: *Effect of the Concentration of Hop Cone Extract on the Antibacterial, Physico-Chemical and Functional Properties of Adhesive Toilet Cleaners*. TSD. 2016, 53, 368–374
299. Wasilewski T., Czerwonka D., Piotrowska U., Seweryn A., Nizioł-Łukaszewska Z., Sobczak M.: *Use of hop cone extract obtained under supercritical CO₂ conditions for producing antibacterial all-purpose cleaners*. Green Chemistry Letters and Reviews, 2018, 11(4), 419–428. doi:10.1080/17518253.2018.1526975
300. Wasilewski T., Klimaszewska E.: *Znaczenie składników o działaniu nawilżającym w kształtowaniu jakości żeli pod prysznic*, Towaroznawcze Problemy Jakości 1(10), 2007, 62
301. Wasilewski T., Sarna K., Seweryn A., Mano De Barros Sanches, Kanios A., *Effect of Talc on the Properties of Washing Baths Containing Sodium Soaps*. Current Trends in commodity Science, Poznań 2017
302. Wasilewski T., Seweryn A., Bujak T.: *Supercritical carbon dioxide blackcurrant seed extract as an anti-irritant additive for hand dishwashing liquids*, Green Chemistry Letters and Reviews, 2016, 9(2), 114–121. doi:10.1080/17518253.2016.1180432
303. Wasilewski T., Seweryn A., Krajewski M.: *Improvement in the safety of use of hand dishwashing liquids through the addition of hydrophobic plant extracts*. J. Surfactants Deterg. 2016, 19(6), 1316 – 1326. DOI: 10.1007/s11743-016-1868-x
304. Wasilewski T., Sułek M.W.: *Wpływ kształtu, rozmiaru i uporządkowania micel na lepkość kosmetyków przeznaczonych do mycia włosów i skóry*, Proceedings- All For Cosmetics, 22-23.11.2005, Wyd. WSKiP Warszawa, 2005, 1-7
305. Waterschoot J., Gomand S.V., Fierens E., Delcour J.A.: *Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches*. Starch - Stärke, 2014, 67(1-2), 14–29. doi:10.1002/star.201300238
306. Whistler R., Be Miller J.: *Starch chemistry and Technology* (3rd edn), Academic Press, New York, USA, 2009
307. Wilhelm K.P., Cua A.B., Wolff H.H., Maibach, H.I.: *Surfactant-Induced Stratum Corneum Hydration In Vivo: Prediction of the Irritation Potential of Anionic Surfactants*. Journal of Investigative Dermatology, 1993, 101(3), 310–315. doi:10.1111/1523-1747.ep12365467

308. Wilhelm K.P., Freitag,G., Wolff, H. H.: *Surfactant-induced skin irritation and skin repair: Evaluation of a cumulative human irritation model by noninvasive techniques*. Journal of the American Academy of Dermatology, 1994, 31(6), 981–987. doi:10.1016/s0190-9622(94)70268-3
309. Willcox M.: *Soap. Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps*, 2000, 453–465. doi:10.1007/978-94-017-2734-1_15
310. Wolf R., Wolf D., Tüzün B., Tüzün, Y.: *Soaps, shampoos, and detergents*, Clinics in Dermatology, 2001, 19(4), 393–397. doi:10.1016/s0738-081x(01)00193-6
311. Wolfrum S.; Marcus J., Touraud D.; Kunz W.: *A renaissance of soaps? — How to make clear and stable solutions at neutral pH and room temperature*, Adv Colloid Interface Sci, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2016.07.002>
312. Varvaresou A., Iakovou K.: *Biosurfactants in cosmetic and biopharmaceutical*. Lett. Appl. Microbiol. in press, 2015, 214–223. DOI:10.1111/lam.12440
313. Vieira G.S., Lavarde M., Fréville V., Rocha-Filho P.A., Pensé-Lhéritier A.: *Combining sensory and texturometer parameters to characterize different type of cosmetic ingredients*. International Journal of Cosmetic Science, 2020, 42(2), 156–166. doi:10.1111/ics.12598
314. Vijay V., Pimm S.L., Jenkins C.N., Smith S.J.: *The Impacts of Oil Palm on Recent Deforestation and Biodiversity Loss*, Public Libr. Sci. 2016, 11, DOI: 10.1371/journal.pone.0159668
315. Vu T., Koenig P., Cochran B.M., Ananthapadmanabhan K.P., Weaver M., Reeder B., Kasting G.B.: *Thickening mechanisms for an amino acid-derived surfactant composition*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 124424. doi:10.1016/j.colsurfa.2020.124424
316. Ustawa z dnia 4 października 2018 r. o produktach kosmetycznych, Dz.U. 2018 poz. 2227
317. Xuxu L., Mingcong F., Qilin H., Siming Z., Shanbai X., Zhang B., Tao Y.: *Effect of wet-media milling on the physicochemical properties of tapioca starch and their relationship with the texture of myofibrillar protein gel*. Food Hydrocolloids, 2020, doi:10.1016/j.foodhyd.2020.106082
318. Yang J.: *Cosmetic Science and Technology, Hair Care Cosmetics*, 2017, 601–615. doi:10.1016/B978-0-12-802005-0.00036-7
319. Yao R.T., Langer, E.R., Leckie A., Tremblay L.A.: *Household preferences when purchasing handwashing liquid soap: A choice experiment application*. Journal of Cleaner Production, 2019, doi:10.1016/j.jclepro.2019.07.002
320. Yarovoy Y.: *Soap Manufacturing Technology, Soap Bar Performance Evaluation Methods*, 2016, 247–266. doi:10.1016/B978-1-63067-065-8.50011-6
321. Yassaroh Y., Woortman A.J., Loos K.: *A new way to improve physicochemical properties of potato starch*. Carbohydrate Polymers, 2019, 204, 1–8. doi:10.1016/j.carbpol.2018.09.082

322. Zaragoza-Ninet V., Blasco Encinas R., Vilata-Corell J., Pérez-Ferriols A., Sierra-Talamantes C., Esteve-Martínez A, et al. *Dermatitis alérgica de contacto a cosméticos, estudio clínico-epidemiológico en un hospital terciario*. *Actas Dermosifiliogr.* 2016, 107, 329–336
323. Zazenski R., Ashton W.H., Briggs D., Chudkowski M., Kelse J.W., Maceachern L., Gettings S.D.: *Talc: Occurrence, Characterization, and Consumer Applications*. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1995, 21(2), 218–229. doi:10.1006/rtph.1995.103
324. Zgoda M., Nachajski M.J., Kołodziejczyk M.K.: *Celuloza mikrokrystaliczna i jej granulometryczno-morfologiczne modyfikacje, jako efektywne substancje pomocnicze w technologii tabletkowania środków leczniczych o ustalonej strukturze krystalograficznej, a także suchych mianowanych ekstraktów roślinnych*, *Polimery w Medycynie*, 2009, 9, nr 1.
325. Zhang X., Zhang L., Yip Fung K., Bakshi B. R., Ming Ng, K.: *Sustainable Product Design: A Life-Cycle Approach*. *Chemical Engineering Science*, 2020, 115508. doi:10.1016/j.ces.2020.115508
- Zhu F.: *Underutilized and unconventional starches: Why should we care?* *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 363-373, doi:10.1016/j.tifs.2020.04.018
326. Zhu F., Cui R.: *Comparison of physicochemical properties of oca (Oxalis tuberosa), potato, and maize starches*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.01.028
327. Zhu F.: *Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch*. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 122, 456–480. doi:10.1016/j.carbpol.2014.10.063
328. Zięba M.: *Wybrane charakterystyki fizykochemiczne baz szamponów suchych*, in: *Towaroznawstwo w badaniach i praktyce. Jakość kosmetyków i wyrobów chemii gospodarczej*. Edited by: Tomasz Lech, Renata Salerno-Kochan, Kraków 2017, 169-180
329. Zięba M., Klimaszewska E., Gajowiak M., Majchrzak, Jagiełło O., Gruszczynska M., Dudziak K., Włodarczyk K., *Assesment of the quality of facial cleansing gels with the addition of amphoteric surfactants*, *Polish Journal of Commodity Science* 4, 49, 2016, 174-184
330. Zięba M., Ocieczek A., Czerwona D.: *Application of selected methods for evaluating the quality of powdery products as stability indicators of cosmetics in powder form on the example of dry shampoos*, *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 2019, 2(59), 125-134, DOI: 10.19202/j.cs.2019.02.12
331. Zięba, M., Wiczorek, D., Klimaszewska, E., Malysa, A., & Kwasniewska, D.: *Application of new synthesized zwitterionic surfactants as hair shampoo components*. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2019, 1–8. doi:10.1080/01932691.2018.1503545
332. Zięba M., Tomaczyk A.M.: *Micellar Shampoos as a New form of Cosmetics for Washing Hair*, *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 2019, nr 4, 59-68

333. Żuchowski J.: *Towaroznawstwo w realizacji strategii zrównoważonego rozwoju*, Jakość i bezpieczeństwo produktów w zrównoważonym rozwoju / red. J. Żuchowski, wyd. Politechniki Radomskiej, 2008, 259-270

Spis tabel

1.	<i>Przykładowa receptura szamponu z kompozycją anionowych, amfoterycznych i niejonowych surfaktantów</i>	28
2.	<i>Przykładowa receptura żelu do mycia ciała z hydrolizowanymi proteinami pszenicy</i> ...	31
3.	<i>Przykładowa receptura płynu do kąpieli dla dzieci</i>	32
4.	<i>Przykładowa receptura proszku do kąpieli</i>	36
5.	<i>Przykładowa receptura tabletki do kąpieli</i>	37
6.	<i>Receptura musującego piasku oczyszczającego Shape and Play</i>	39
7.	<i>Przykładowa receptura suchego szamponu</i>	41
8.	<i>Przykładowy projekt produktu kosmetycznego w koncepcji zrównoważonego rozwoju</i> ..	54
9.	<i>Receptury bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych</i>	100
10.	<i>Receptury bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego</i>	102
11.	<i>Receptury bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców</i>	105
12.	<i>Kryteria oceny sensorycznej</i>	115
13.	<i>Wyniki kolorymetrycznych pomiarów bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych</i> ...	126
14.	<i>Wyniki kolorymetrycznych pomiarów bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego</i>	142
15.	<i>Wyniki kolorymetrycznych pomiarów bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców</i>	158

Spis rysunków

Rys. 1.	Tabletki do kąpieli firmy Thalgo.....	37
Rys. 2.	Shape and Play Cleansing Sand firmy CRODA.....	38
Rys. 3.	Suchy szampon w kompakcie firmy STYLEDRY.....	41
Rys. 4.	Szampon w kostce firmy Mydlarnia cztery Szpaki.....	41
Rys. 5.	Strategia zielonej chemii dla zrównoważonego rozwoju.....	48
Rys. 6.	Cykl życia produktu kosmetycznego w zrównoważonym rozwoju.....	52
Rys. 7.	Zielone etykiety zrównoważonych produktów firmy Sephora.....	57
Rys. 8.	„Mermaid Jelly Shampoo”, szampon typu waterless firmy CRODA.....	64
Rys. 9.	Formulacje proszkowe jako przykład zrównoważonych produktów.....	65
Rys. 10.	Nowoczesne strategie w technologii łagodnych kosmetyków przeznaczonych do kąpieli.....	68
Rys. 11.	Program badań.....	89
Rys. 12.	Wzór strukturalny lauroilosarkozynianu sodu.....	90
Rys. 13.	Wzór strukturalny metylokokoilotaurynianu sodu.....	91
Rys. 14.	Prasa hydrauliczna PH-10 firmy Urliński.....	99
Rys. 15.	Prototypy kosmetyków myjących w formie proszku z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych.....	100
Rys. 16.	Prototypy kosmetyków myjących w formie tabletki z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych.....	101
Rys. 17.	Prototypy kosmetyków myjących w formie proszku z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego.....	103
Rys. 18.	Prototypy kosmetyków myjących w formie tabletki z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego.....	103
Rys. 19.	Prototypy kosmetyków myjących w formie proszku z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców.....	105
Rys. 20.	Prototypy kosmetyków myjących w formie tabletki z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców.....	105
Rys. 21.	Kolorymetr Konica Minolta Cr-400.....	108
Rys. 22.	Stanowisko do diagnozowania stanu skóry (w tym testów korneometrycznych i tewametrycznych).....	112
Rys. 23.	Analizator Tekstury Brookfield CT3.....	113
Rys. 24.	Czas roztwarzania bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie proszku i tabletki z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych.....	122
Rys. 25.	Zdolność pianotwórcza 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych w wodzie destylowanej oraz twardej.....	124
Rys. 26.	Wskaźnik trwałości piany 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych w wodzie destylowanej oraz twardej.....	124
Rys. 27.	Ocena zdolności do zmywania makijażu przez preparaty z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych.....	127
Rys. 28.	Zdolność emulgowania zabrudzenia tłuszczowego przez preparaty z	

	<i>różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych..</i>	129
Rys. 29.	<i>Maksymalne obciążenie [g] przyłożone do powierzchni tabletki w celu wywołania jej rozpadu w zależności od rodzaju i stężenia anionowego surfaktantu.....</i>	130
Rys. 30.	<i>Stopień wysuszenia skóry po procesie mycia dla bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych.....</i>	131
Rys. 31.	<i>Ocena transepidermalnej utraty wody po procesie mycia dla bezwodnych preparatów przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych.....</i>	132
Rys. 32.	<i>Profile sensoryczne bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami anionowych związków powierzchniowo czynnych..</i>	134
Rys. 33.	<i>Czas roztwarzania w wodzie bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie proszku i tabletki z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego.....</i>	138
Rys. 34.	<i>Zdolność pianotwórcza 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego w wodzie destylowanej oraz twardej.....</i>	140
Rys. 35.	<i>Wskaźnik trwałości piany 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego w wodzie destylowanej oraz twardej.....</i>	141
Rys. 36.	<i>Zdolność do zmywania makijażu za pomocą preparatów z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego.....</i>	144
Rys. 37.	<i>Zdolność emulgowania zabrudzenia tłuszczowego przez preparaty z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego.....</i>	145
Rys. 38.	<i>Maksymalne obciążenie przyłożone do powierzchni tabletki w celu wywołania jej rozpadu w zależności od rodzaju polimeru pochodzenia naturalnego.....</i>	146
Rys. 39.	<i>Stopień wysuszenia skóry po procesie mycia dla bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego.....</i>	148
Rys. 40.	<i>Ocena transepidermalnej utraty wody po procesie mycia dla bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego.....</i>	149
Rys. 41.	<i>Profile sensoryczne bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami polimerów pochodzenia naturalnego.....</i>	152
Rys. 42.	<i>Czas roztwarzania w wodzie bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny w formie proszku i tabletki z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców.....</i>	155
Rys. 43.	<i>Zdolność pianotwórcza 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami surowców hydrofilowych i hydrofobowych.....</i>	156
Rys. 44.	<i>Wskaźnik trwałości piany 1% roztworów preparatów z różnymi kompozycjami surowców hydrofilowych i hydrofobowych.....</i>	157
Rys. 45.	<i>Zdolność do zmywania makijażu za pomocą preparatów z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców.....</i>	160
Rys. 46.	<i>Zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przez preparaty z różnymi</i>	

	<i>kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców.....</i>	<i>161</i>
<i>Rys. 47.</i>	<i>Maksymalne obciążenie [g] przyłożone do powierzchni tabletki w cel wywołania jej rozpadu w zależności od rodzaju i stężenie hydrofilowych i hydrofobowych surowców.....</i>	<i>162</i>
<i>Rys. 48.</i>	<i>Stopień wysuszenia skóry po procesie mycia dla bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców.....</i>	<i>163</i>
<i>Rys. 49.</i>	<i>Ocena transepidermalnej utraty wody po procesie mycia dla bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców.....</i>	<i>164</i>
<i>Rys. 50.</i>	<i>Profile sensoryczne bezwodnych kosmetyków przeznaczonych do higieny z różnymi kompozycjami hydrofilowych i hydrofobowych surowców.....</i>	<i>167</i>