



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΝΟΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

**«Προχωρημένη Αισθητική και Κοσμητολογία: Ανάπτυξη,
Ποιοτικός Έλεγχος και Ασφάλεια νέων καλλυντικών
προϊόντων»**

**Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία
Ανάπτυξη άνυδρων καλλυντικών προϊόντων**

της

Λαμπρινή Αναγνώστη

ΑΜ: ΑΚ202124

Παρουσιάστηκε για τη μερική εκπλήρωση των υποχρεώσεων για την απονομή του
Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών στο Τμήμα Βιοϊατρικών Επιστημών του Πανεπιστημίου
Δυτικής Αττικής

Επιβλέπουσα: Αθανασία Βαρβαρέσου, Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ, 2023



**UNIVERSITY OF WEST ATTICA
SCHOOL OF HEALTH AND CARE SCIENCES
DEPARTMENT OF BIOMEDICAL SCIENCES**

**Master of Science in
«Advanced Aesthetics and Cosmetic Science: Development-
Quality Control and Safety of new cosmetic products»**

**Master Thesis
Development of Anhydrous Cosmetic Products**

by

Lamprini Anagnosti

Registration Number: AK202124

Presented for the partial fulfillment of the obligations for the award of the Master's Degree in
the Department of Biomedical Sciences of the University of West Attica

Supervisor: Athanasia Varvaresou, Professor

ATHENS, 2023

Ανάπτυξη Ανυδρων Καλλυντικών Προϊόντων

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

Η μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι
Εξεταστική Επιτροπή

A/A	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ / ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1	ΑΘΑΝΑΣΙΑ ΒΑΡΒΑΡΕΣΟΥ	Καθηγήτρια Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών Πα.Δ.Α	
2	ΣΠΥΡΙΔΩΝ ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ	Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών Πα.Δ.Α	
3	ΠΑΝΑΓΟΥΛΑ ΠΑΥΛΟΥ	Φαρμακοποιός, MSc, PhD, Ακαδημαϊκός υπότροφος Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών Πα.Δ.Α	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Λαμπρινή Αναγνώστη του Γιάννη, με αριθμό μητρώου ΑΚ202124 φοιτήτρια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Προχωρημένη Αισθητική και Κοσμητολογία: Ανάπτυξη, Ποιοτικός Έλεγχος και Ασφάλεια νέων καλλυντικών προϊόντων του Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών της Σχολής Επιστημών Υγείας και Πρόνοιας του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, δηλώνω ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της, είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος»

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου.

Επιθυμώ την απαγόρευση πρόσβασης στο πλήρες κείμενο της εργασίας μου μέχρι και έπειτα από αίτηση μου στη Βιβλιοθήκη και έγκριση του επιβλέποντα καθηγητή

Όνοματεπώνυμο / Ιδιότητα

Η Δηλούσα

Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ανάπτυξη Άνδρων Καλλυντικών Προϊόντων

Λαμπρινή Αναγνώστη

Τμήμα Βιοϊατρικών Επιστημών

Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, 2023

Η παρουσία άνδρων καλλυντικών αυξάνεται εκθετικά τα τελευταία χρόνια, καταλαμβάνοντας ολοένα και μεγαλύτερο μερίδιο στην αγορά προϊόντων ομορφιάς. Η παραπάνω τάση οφείλεται σε ένα συνδυασμό της παγκόσμιας κρίσης του νερού και της ευρύτερης περιβαλλοντικής ευαισθητοποίησης των καταναλωτών που αναζητούν βιώσιμα προϊόντα, με αποτέλεσμα την αύξηση της δημοτικότητας των καλλυντικών προϊόντων που περιλαμβάνουν ισχυρισμούς "χωρίς νερό", "άνυδρο" (waterless). Οι εταιρείες καλλυντικών αναζητούν ολοένα και περισσότερο συστατικά, ύλες, τρόπους παρασκευής, συσκευασίας, διανομής και απόρριψης που θα μειώνουν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα νερού (water footprint) των προϊόντων τους σε έναν πλήρη κύκλο ζωής (full life-cycle).

Στα πλαίσια της παρούσης εργασίας αναπτύχθηκε βιώσιμο καινοτόμο άνδρο καθαριστικό προσώπου σε μορφή ελεύθερης σκόνης, χωρίς συντηρητικά και άρωμα, απαλλαγμένο από «ενοχοποιημένα» συστατικά όπως τα σουλφίδια, το οποίο προσφέρει ήπιο καθαρισμό και είναι εύκολο στη χρήση. Τα συστατικά του προϊόντος επιλέχθηκαν με βάση τη φυσικότητα και τη βιωσιμότητά τους, όπως και η μορφή του (άνυδρη), καθώς τα άνυδρα προϊόντα εμφανίζουν ελάχιστο περιβαλλοντικό αποτύπωμα νερού. Από τα αποτελέσματα των δοκιμών προέκυψε ένα 100% φυσικής προέλευσης και κατά 13% upcycled προϊόν ασφαλές στη χρήση, χωρίς ένδειξη μικροβιακού φορτίου ή ερεθισμών. Προτείνεται να συσκευάζεται σε επαναχρησιμοποιούμενους και ανακυκλώσιμους περιέκτες που θα βελτιώνουν τη βιωσιμότητά του σε έναν πλήρη κύκλο ζωής

Λέξεις κλειδιά: άνυδρο, σκόνη / πούδρα, καθαριστικό, καλλυντικό, βιωσιμότητα, κύκλος ζωής, upcycled, επαναγεμιζόμενο, φυσικής προέλευσης, sulfate free

ABSTRACT

Development of Anhydrous Cosmetic Products

Lamprini Anagnosti

Department of Biomedical Sciences

University of West Attica, 2023

The presence of waterless (anhydrous) cosmetics has been growing exponentially in recent years, taking an increasingly large share of the beauty market. The above trend is due to a combination of the global water crisis and the wider environmental awareness of consumers looking for sustainable products, resulting in a popularity increase of cosmetic products that include "waterless" claims. Thus, cosmetic industries' show growing interest for ingredients, materials, manufacturing techniques, packaging, distribution, and disposal methods that shall reduce the environmental water footprint of their products over a full life-cycle.

Current paper presents a sustainable innovative anhydrous (waterless) facial cleanser, developed in the form of loose powder, free of preservatives and fragrance. The product's ingredients were selected on the basis of their naturalness and sustainability, as was its form (anhydrous), as anhydrous products have minimum environmental water footprint. The final product is 100% natural origin and 13% upcycled, safe to use, with no indication of microbial load or irritation. It is proposed to be packaged in reusable and recyclable containers that will improve its sustainability over a complete life cycle.

Keywords: anhydrous, waterless, powder, cleanser, cosmetic, sustainability, life cycle, upcycled, refillable, natural origin, sulfate free

Αφιέρωση

Στο σύντροφό μου Μάνο και στην οικογένειά μου

Ευχαριστίες

Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου και διευθύντρια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών, κ. Αθανασία Βαρβαρέσου, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και στήριξη που μου παρείχε καθόλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσης διπλωματικής.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρία ΚΟΡΡΕΣ Α.Ε. στα εργαστήρια της οποίας εκπονήθηκε το πειραματικό μέρος της εργασίας, καθώς και μια σειρά στελεχών της εταιρείας που συνέβαλαν ο καθένας με τον τρόπο του στην πραγματοποίηση της συγκεκριμένης ανάπτυξης καλλυντικού. Πιο συγκεκριμένα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κυρία Αλεξίου Λήδα (Head of RnD Category), χωρίς την πολύτιμη βοήθεια, στήριξη και καθοδήγησή της, δεν θα ήταν εφικτή η υλοποίηση του ερευνητικού μέρους της παρούσης εργασίας, καθώς και την κυρία Σταματογιάννη Χρυσούλα (RnD Director) για την αμέριστη εμπιστοσύνη και στήριξη του εγχειρήματος.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Κερίμη Δημήτριο (RnD/QC Microbiology Dept. Supervisor), την κυρία Λασκαράτου Βασιλική (Lab Analyst Quality) και την κυρία Μαρούδα Βερονίκη (MicroLab Analyst Quality) για την εξαιρετική συνεργασία και βοήθειά τους στον μικροβιολογικό έλεγχο του προϊόντος.

Βιβλιογραφικό CV

Λαμπρινή Αναγνώστη

Μεταπτυχιακός Τίτλος Σπουδών

«Προχωρημένη Αισθητική και Κοσμητολογία: Ανάπτυξη, Ποιοτικός Έλεγχος και Ασφάλεια νέων καλλυντικών προϊόντων»

Τίτλος: Ανάπτυξη Ανυδρών Καλλυντικών Προϊόντων

Επιστημονικό Πεδίο: Αισθητική & Κοσμητολογία

Βιογραφικά Στοιχεία: Research and Development (RnD) Καλλυντικών Προϊόντων

Προσωπικά Στοιχεία: lanagnosti@hotmail.com

Εκπαίδευση: BSc, ΑΤΕΙ Αθήνας, ΣΕΥΠ, Τμήμα Αισθητικής & Κοσμητολογίας

MSc Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (ΕΚΠΑ), Ιατρική Σχολή, ΠΜΣ Περιβάλλον & Υγεία, Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις στην Υγεία

Εκπλήρωσε τις απαιτήσεις για το Μεταπτυχιακό Τίτλο Σπουδών «Προχωρημένη Αισθητική και Κοσμητολογία: Ανάπτυξη, Ποιοτικός Έλεγχος και Ασφάλεια νέων καλλυντικών προϊόντων» στο Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Σχολή Επιστημών Υγείας και Πρόνοιας, Τμήμα Βιοϊατρικών Επιστημών, τον Μάρτιο, 2023

ΕΓΚΡΙΣΗ ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΟΣ: Αθανασία Βαρβαρέσου

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	6
Αφιέρωση.....	7
Ευχαριστίες.....	8
Βιβλιογραφικό CV.....	9
Κατάλογος Πινάκων.....	14
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	16
Κατάλογος Σχημάτων.....	16
Εικόνες.....	18
1. Εισαγωγή και Σκοπός της Εργασίας.....	19
2. Επιφανειοδραστικές Ουσίες ή Επιφανειοδραστικοί Παράγοντες (Surfactants).....	22
2.1 Ετυμολογία και Ιστορική αναδρομή.....	23
2.2 Χρήσεις.....	25
2.3 Ιδιότητες Επιφανειοδραστικών Ουσιών.....	26
2.3.1 Μικκυλίωση (Micellization).....	26
2.3.2 Σχηματισμός Μικτών Μικκυλίων (Mixed Micelle Formation).....	29
2.3.3 Μικκυλιακή Κατάλυση (Micellar Catalysis).....	29
2.3.4 Επιφανειοδραστικοί Υγροί Κρύσταλλοι (Surfactant Liquid Crystals).....	30
2.3.5 Προσρόφηση Επιφανειοδραστικών Ουσιών.....	31
2.3.6 Πολυμερή (polymers) και επιφανειοδραστικές ουσίες.....	32
2.3.7 Προσρόφηση επιφανειοδραστικών ουσιών σε διεπιφάνειες υγρών – στερεών.....	33
2.4 Κατηγοριοποίηση επιφανειοδραστικών ουσιών.....	34
2.4.1 Επιφανειοδραστικές ουσίες συνθετικής προέλευσης.....	34
2.4.2 Επιφανειοδραστικές ουσίες φυσικής προέλευσης (Natural Surfactants).....	48

2.5 Επιλογή κατάλληλων επιφανειοδραστικών ουσιών για καλλυντικά	64
2.5.1 Ικανότητα καθαρισμού.....	64
2.5.2 Ισορροπία μεταξύ απόδοσης επιφανειοδραστικών και κόστους.....	68
2.5.3 Σχηματισμός αφρού	68
2.5.4 Ασφάλεια, καθαρότητα και καταναλωτικές τάσεις.....	69
3. Βιώσιμα καλλυντικά.....	71
3.1 Ο όρος βιώσιμη ανάπτυξη.....	71
3.2 Βιώσιμη ανάπτυξη και καλλυντικά	72
3.3 Ανάπτυξη καλλυντικών με βιώσιμες πρώτες ύλες	74
3.3.1 Περιβαλλοντικό αποτύπωμα	75
3.3.2 Βιώσιμη συσκευασία καλλυντικών (Sustainable packaging καλλυντικών) ..	80
3.3.3 Επαναγεμιζόμενα (Refillable) καλλυντικά	81
3.3.4 Αναβαθμιστική ανακύκλωση συστατικών (Upcycled ingredients).....	86
3.3.5 Προϊόντα απαλλαγμένα από «ενοχοποιημένα» συστατικά (free from-cosmetics).....	90
3.4 Πιστοποιήσεις βιωσιμότητας	94
3.4.1 Πρότυπα για τον σεβασμό των φυσικών πόρων και οικοσυστημάτων	94
3.4.2 Πιστοποιήσεις Φυσικών – Βιολογικών καλλυντικών.....	97
3.5 Συμπεράσματα για τη βιωσιμότητα καλλυντικών σε ένα κύκλο ζωής (Environmental Life-cycle Assessment).....	105
4. Άνυδρα Καλλυντικά (Anhydrous – Waterless Cosmetics)	107
4.1 Γενικά στοιχεία.....	107
4.2 Πλεονεκτήματα άνυδρων καλλυντικών.....	109
4.3 Η τάση για άνυδρα (anhydrous ή waterless) καλλυντικά	109
4.4 Καλλυντικά σε μορφή σκόνης (Cosmetic Powders)	112
4.4.1 Πούδρες σε σκόνη (Loose Powders)	114
4.4.2 Συμπυκνωμένες ή Συμπιεσμένες Πούδρες (Compact ή Pressed Powders) .	115
5. Σύνθεση βιώσιμων άνυδρων καλλυντικών για το δέρμα	117

5.1 Βιώσιμη ανάπτυξη άνδρων καλλυντικών	117
5.1.1 Σχεδιασμός φόρμουλας	117
5.2 Θέματα ασφαλείας.....	119
5.2.1 Κανονισμοί για την ασφάλεια powder καλλυντικών.....	119
5.2.2 Μικροβιακή μόλυνση.....	119
5.2.3 Συντήρηση.....	121
5.2.4 Ενδεχόμενο εισπνοής.....	121
6. Πειραματικό μέρος.....	124
6.1 Επιλογή πρώτων υλών	125
6.1.1 Επιφανειοδραστικοί παράγοντες	125
6.1.2 Συνδετικοί παράγοντες (binding), ρυθμιστές ιξώδους, υφής.....	136
6.1.3 Αντιοξειδωτικοί παράγοντες	138
6.1.4 Πρεβιοτικά (Prebiotics).....	139
6.1.5 Ενυδατικά, πηκτωματοποιητές (πηκτικά) και καταπραϋντικά μέσα.....	145
6.2 Διαδικασία παρασκευής καθαριστικού προσώπου σε σκόνη	149
6.2.1 Εργαστηριακός εξοπλισμός.....	149
6.2.2 Διαδικασία παρασκευής.....	149
6.2.3 Δραστική ύλη (Active matter).....	152
6.2.4 Αναγραφή συστατικών (Ingredients).....	154
6.2.5 Ποσοστό φυσικής προέλευσης - Upcycled	155
7. Ποιοτικός έλεγχος άνδρου καλλυντικού.....	156
7.1 Μέτρηση ενεργότητας νερού	156
7.1.1 Μέθοδος	156
7.1.2 Αποτελέσματα	156
7.2 Μικροβιολογικός έλεγχος	157
7.2.1 Μέτρηση ολικού μικροβιακού φορτίου.....	157
7.2.2 Έλεγχος για απουσία παθογόνων μικροοργανισμών.....	158

7.2.3 Αποτελέσματα μικροβιολογικού ελέγχου	159
7.3 Patch test – Δερμοεπιδερμική δοκιμασία.....	160
7.3.1 Μέθοδος Patch test	160
7.3.2 Αποτελέσματα Patch test.....	162
8. Υλικά συσκευασίας	167
9. Χρήση	169
Συμπεράσματα	170
Βιβλιογραφία	173

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 – Κύριες και δευτερεύουσες χρήσεις επιφανειοδραστικών ουσιών.....	25
Πίνακας 2 - Κοινές υδρόφιλες ομάδες ιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών.....	35
Πίνακας 3 - Στερεοχημικοί τύποι κυριότερων αμφοτερικών επιφανειοδραστικών με χρήση σε καλλυντικά.....	36
Πίνακας 4 - Ανιονικά επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιούνται ως ενεργά συστατικά σε μπάρες καθαρισμού.....	39
Πίνακας 5 - Δράση σοφορολιπιδίων και αντίστοιχη χρησιμότητά τους σε καλλυντικά	53
Πίνακας 6 – Προέλευση, ιδιότητες/δράσεις και τοξικότητα γλυκολιπιδικών βιο-επιφανειοδραστικών.....	56
Πίνακας 7 - Προέλευση, δράσεις και τοξικότητα λιποπεπτιδίων και λιποπρωτεϊνών....	59
Πίνακας 8 - Κατηγοριοποίηση επιφανειοδραστικών ουσιών με βάση τη χρήση και την πολικότητα.....	64
Πίνακας 9 - Επιδράσεις στην κρίσιμη μικυλιακή συγκέντρωση (CMC).....	66
Πίνακας 10 - Σχήματα μικυλίων.....	67
Πίνακας 11 – Βαθμός συσσώρευσης (aggregation).....	67
Πίνακας 12 - Μορφές επαναγεμιζόμενης συσκευασίας (refillable packaging).....	83
Πίνακας 13 - Σύγκριση των προτύπων COSMOS και NaTrue ως προς τα απαιτούμενα συστατικά.....	98
Πίνακας 14 - Κατηγοριοποίηση συστατικών σύμφωνα με το ISO 16128-1.....	100
Πίνακας 15 - Επιτρεπόμενες διεργασίες για την παρασκευή συστατικών που θα θεωρούνται παράγωγα φυσικών, βιολογικών και μετάλλων κατά το ISO 16128-1.....	102
Πίνακας 16 - Ευρετήριο για τον καθορισμό συστατικού ως φυσικό, φυσικής προέλευσης, βιολογικό, βιολογικής προέλευσης.....	103
Πίνακας 17 - Θέματα που χειρίζεται το ISO-16128, θέματα εκτός σκοπού και προβληματισμοί.....	104
Πίνακας 18 - Είδη άνυδρων καλλυντικών.....	107
Πίνακας 19 - Μορφές άνυδρων καλλυντικών.....	108
Πίνακας 20 - Σύγκριση συνθέσεων πούδρας με και χωρίς διοξείδιο του τιτανίου το 1947.....	112
Πίνακας 21 - Στρατηγικές βιώσιμης ανάπτυξης καλλυντικού.....	118

Πίνακας 22 - Τιμές ενεργότητας νερού και πιθανότητα ανάπτυξη μικροοργανισμών .	120
Πίνακας 23 - Λίστα επιφανειοδραστικών ουσιών	129
Πίνακας 24 - Σύνθεση powder face cleanser	150
Πίνακας 25 - Primary stability test (1 μήνας).....	151
Πίνακας 26 - Active matter συνθέσεων Α και Β	153
Πίνακας 27 - Ποσοστό συστατικών φυσικής προέλευσης - upcycled	155
Πίνακας 28 - Αποτελέσματα Μικροβιολογικού Ελέγχου	159
Πίνακας 29 - Ταξινόμηση ερεθιστικής ικανότητας	161
Πίνακας 30 - Χαρακτηριστικά υγιών εθελοντών.....	162
Πίνακας 31 – Δείκτης ερεθισμού - Εθελοντές με κανονικό δέρμα	163
Πίνακας 32 - Patch Test Report 22 24 02788 – Εθελοντές με κανονικό δέρμα.....	164
Πίνακας 33 – Χαρακτηριστικά εθελοντών με ευαίσθητο δέρμα.....	164
Πίνακας 34 – Δείκτης ερεθισμού - Εθελοντές με ευαίσθητο δέρμα.....	165
Πίνακας 35 - Patch Test Report 22 24 02789 - Εθελοντές με ευαίσθητο δέρμα.....	166

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 - Επιλογή κατάλληλης επιφανειοδραστικής ουσίας με βάση την υδρόφιλη-λιποφιλική ισορροπία (HLB balance	65
Διάγραμμα 2 - Αριθμός sulfate-free προϊόντων καθαρισμού στις Ηνωμένες Πολιτείες τα έτη 2011-2015.....	93
Διάγραμμα 3 - Περιβαλλοντική αξιολόγηση (environmental assessment) ενός καλλυντικού με βάση τον κύκλο ζωής ενός καλλυντικού.....	105
Διάγραμμα 4 - Σύγκριση επιθυμητών χαρακτηριστικών καλλυντικών μεταξύ πελατών φυσικών και online καταστημάτων - στοιχεία 2020.....	110
Διάγραμμα 5 - Εξέλιξη προϊόντων καθαρισμού για το πρόσωπο και το σώμα σε μορφή σκόνης (έτη 2016-2020).....	111
Διάγραμμα 6 - Αριθμός καλλυντικών καθαρισμού σε σκόνη ανά περιοχή (στοιχεία 2020)	111
Διάγραμμα 7 - Περιβαλλοντική αξιολόγηση (environmental assessment) ενός καλλυντικού με βάση τον κύκλο ζωής ενός καλλυντικού.....	127
Διάγραμμα 8 - Μέτρηση τραχύτητας sodium lauroyl glutamate σε σχέση με άλλα διαφόρων ανιονικών επιφανειοδραστικών	133

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1 - Μείωση της επιφανειακής τάσης σταγονιδίου νερού με τη χρήση επιφανειοδραστικών παραγόντων.....	22
Σχήμα 2 - Σχεδιάγραμμα επιφανειοδραστικής ουσίας.....	26
Σχήμα 3 - Μόριο επιφανειοδραστικής ουσίας.....	27
Σχήμα 4 - Αμφίφιλη δομή επιφανειοδραστικής ουσίας	28
Σχήμα 5 - Παράδειγμα συντακτικού τύπου αμφοτερικών επιφανειοδραστικών ουσιών.....	35
Σχήμα 6 - Συντακτικοί τύποι αλκυλοποκατεστημένων αμινοξέων	37
Σχήμα 7 - Αντίδραση Schotten-Baumann για τον σχηματισμό N-αλκυλο-ιμιδαζολιδινυλο-καρβοξυλικού οξέος.....	38
Σχήμα 8 - Παράδειγμα συντακτικού τύπου ανιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών	38
Σχήμα 9 - Σαπωνοποίηση λιπαρών οξέων για την παραγωγή ανιονικού καθαριστικού (σαπουνιού).....	40

Σχήμα 10 - Μοριακός και στερεοχημικός τύπος στεατικού νατρίου (sodium stearate) .41	41
Σχήμα 11 - Sodium methyl oleoyl taurate (R=C17H33).....41	41
Σχήμα 12 - Sodium lauroyl isethionate (R=C11H23).....42	42
Σχήμα 13 - Sodium dodecylbenzene sulfonate (R=C12H25).....42	42
Σχήμα 14 - Sodium alkene sulfonate.....42	42
Σχήμα 15 - Dioctyl sulfosuccinate (R=C8H17).....43	43
Σχήμα 16 - Sodium C12-15 parenth-7 sulfonate (R=C13H27, n=7)43	43
Σχήμα 17 - Sodium cocomonoglyceride sulfonate (R=C11H23)44	44
Σχήμα 18 - Ammonium Lauryl Sulfate (R=C12H25).....44	44
Σχήμα 19 - Sodium C12-13 Pareth Sulfate.....45	45
Σχήμα 20 - DEA-Oleth-3 Phosphate (R=C12H33).....45	45
Σχήμα 21 - Lecithin.....46	46
Σχήμα 22 - Παράδειγμα συντακτικού τύπου κατιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών.46	46
Σχήμα 23 - Παράδειγμα συντακτικού τύπου μη ιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών .47	47
Σχήμα 24 - Στερεοχημικοί τύποι σοφορολιπιδίων.....53	53
Σχήμα 25 - Στερεοχημικοί τύποι ραμνολιπιδίων54	54
Σχήμα 26 - Γενικός στερεοχημικός τύπος λιπιδίων μαννοσυλερυθριτόλης.....55	55
Σχήμα 27 - Στερεοχημικοί τύποι μαννοσυλερυθριτόλης MEL-A, MEL-B, MEL-C55	55
Σχήμα 28 - Στερεοχημικός τύπος σουρφακτίνης (surfactin)57	57
Σχήμα 29 - Στερεοχημικός τύπος αλκυλο-πολυγλυκοζιτών (APGs).....60	60
Σχήμα 30 - Σχηματισμός εστέρα σακχαρόζης (σουκρόζης - sucrose).....61	61
Σχήμα 31 - Μοριακός τύπος TEA lauroyl sarcosinate.....62	62
Σχήμα 32 - Σύγκριση κεφαλών ανιονικών, κατιονικών και αμφοτερικών επιφανειοδραστικών.....65	65
Σχήμα 33 - Σύνθεση του κοκόυλο ισοθειονικού νατρίου (sodium cocoyl isethionate) ..68	68
Σχήμα 34 - Στερεοχημικός τύπος disodium 2-sulfolaurate 130	130
Σχήμα 35 - Συντακτικός τύπος sodium lauroyl glutamate 132	132
Σχήμα 36 - Στερεοχημικός τύπος sodium lauroyl glutamate..... 132	132
Σχήμα 37 - Στερεοχημικός τύπος betaine..... 134	134
Σχήμα 38 - Στερεοχημικοί τύποι αμυλόζης (amyloze) και αμυλοπηκτίνης (amylopectin) 136	136
Σχήμα 39 - Στερεοχημικός τύπος citrus aurantium dulcis..... 138	138
Σχήμα 40 - Στερεοχημικός τύπος inulin 140	140
Σχήμα 41 - Στερεοχημικός τύπος Alpha-Glucan Oligosaccharide-1 141	141

Σχήμα 42 - Στερεοχημικός τύπος β-1,3 γλουκάνης και β-1,4 γλουκάνης από βρώμη .	145
Σχήμα 43 - Στερεοχημικός τύπος πηκτίνης	146

Εικόνες

Εικόνα 1 - Σχήματα μικκυλίων	31
Εικόνα 2 - Πιθανά οφέλη των γλυκολιπιδικών και λιποπεπτιδικών μικροβιακών βιοεπιφανειοδραστικών στο ανθρώπινο δέρμα και στο μικροβίωμα του	51
Εικόνα 3 - Επίδραση της συγκέντρωσης στη δομή επιφανειοδραστικών ουσιών που σχηματίζονται σε διάλυμα νερού και λαδιού.....	66
Εικόνα 4 - Ιεράρχηση της διαχείρισης απορριμμάτων σύμφωνα με τις οδηγίες 2008/98/EK, 2018/851/EK και τον Ν.4819/2021	82
Εικόνα 5 – Σήμα Προτύπου (Standard) Natrue	97
Εικόνα 6 - COSMOS Standard και φορείς πιστοποίησης που το χρησιμοποιούν.....	97
Εικόνα 7 – Ισχυρισμός (claim) προϊόντος 98% φυσικού με βάση το ISO 16128	99
Εικόνα 8 - Διαφήμιση για κοσμητική πούδρα (loose powder) του 1896.....	113
Εικόνα 9 - Πατέντα του 1917 για clip που συγκρατεί συμπιεσμένη πούδρα (compressed powder).....	116
Εικόνα 10 - Εναπόθεση και αυτοκαθαρισμός σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα	122
Εικόνα 11 - Μέτρηση pH	151
Εικόνα 12 - Φωτογραφία τελικής σύνθεσης μετά από τεστ σταθερότητας ενός μήνα σε διάφορες θερμοκρασίες	152
Εικόνα 13 – Σύγκριση αφρισμού με 10 και 13% active matter - αρχή και μετά από 30 λεπτά.....	153
Εικόνα 14 - Μετρητής ενεργότητας νερού – Labtouch-aw της εταιρείας Novasina	156
Εικόνα 15 - Έλεγχος TAMC - TYMC	157
Εικόνα 16 - Έλεγχος για παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών	158
Εικόνα 17 - Περιέκτης αλουμινίου	167
Εικόνα 18 - Κομποστοποιήσιμες χάρτινες συσκευασίες.....	168

1. Εισαγωγή και Σκοπός της Εργασίας

Παρόλο που οι άνθρωποι στους προϊστορικούς χρόνους χρησιμοποιούσαν λάδι για καθαρισμό του σώματος, η ανάγκη για καθαρισμό δεν ήταν διαχρονική στην ανθρώπινη ιστορία. Μάλιστα παρατηρείται μία αντιστρόφως ανάλογη σχέση της ανάγκης για καθαριότητα με την ανάγκη για επιβίωση. Η καθαριότητα και υγιεινή του δέρματος δε φαίνεται επίσης να αποτελεί έμφυτη τάση του ανθρώπου όπως σε κάποια θηλαστικά, αλλά επίκτητη, καθώς τα παιδιά μόλις μετά την ηλικία των τεσσάρων ετών αρχίζουν να αντιλαμβάνονται τις έννοιες της βρωμιάς και της κακοσμίας όπως οι ενήλικες (1).

Αν και το σαπούνι ανακαλύφθηκε το 2800 πΧ στην Αρχαία Βαβυλωνία και η πρώτη συνταγή για τη δημιουργία σαπουνιού βρέθηκε σκαλισμένη σε πηλό και χρονολογείται στα 2200 πΧ στην Αρχαία Μεσοποταμία (2), το σαπούνι χρησιμοποιούνταν για καθαρισμό του σώματος μόνο από ευγενείς και η χρήση του ήταν περισσότερο για το διαχωρισμό του μαλλιού για πλέξιμο (2), (3), κάτι που συνεχίστηκε ως παράδοση και στην Αρχαία Αίγυπτο (3), (4). Πολύ αργότερα οι Αρχαίοι Έλληνες διατύπωσαν την ανάγκη αρμονίας σώματος και πνεύματος με τη φράση: «...νοῦς ὑγιής ἐν σώματι ὑγιεῖ...», το οποίο υιοθετήθηκε από την Αρχαία Ρώμη ως: «...*mens sana in corpore sano*...», εκφράζοντας την ανάγκη για σωματική υγιεινή, την οποία και οι δύο λαοί θεωρούσαν απαραίτητη για τη διατήρηση και την αύξηση του προσδόκιμου ζωής, όπως και για τον εξαγνισμό της ψυχής. Η σωματική υγιεινή είναι μάλιστα ελληνικός όρος που διατηρείται στις περισσότερες γλώσσες του κόσμου σήμερα (*hygiene* στα αγγλικά, *hygiène* στα Γαλλικά, *igiene* στα Ιταλικά, *higiene* στα Ισπανικά κα) (1).

Η αντίληψη αυτή της καθαριότητας ως μίας έννοιας συνυφασμένης με την ομορφιά, την αρμονία και την τάξη, έχει τις ρίζες της, να μεν στην Αρχαία Ελλάδα όπου η λέξη «κόσμος» σήμαινε αρμονία, τάξη και «κοσμώ», σήμαινε ομορφαίνω, στολίζω (εξού και «κοσμητολογία»), αλλά για περισσότερο από 2000 χρόνια αποτελούσε προνόμιο της άρχουσας τάξης. Η ανάγκη για καθαρισμό του δέρματος έγινε επιδίωξη όλων των ανθρώπων όλων των κοινωνικών τάξεων στα χριστιανικά τάγματα που αναπτύχθηκαν κυρίως στη Βρετανία και τις αποικίες τους στις Ηνωμένες Πολιτείες τον 18^ο αιώνα (μετά το 1750), συνδέοντας την επιβολή της καθαριότητας του σώματος με τη χριστιανική θρησκεία και κυρίως με τον πουριτανικό χριστιανισμό (1).

Ενώ τον 18^ο και 19^ο αιώνα ο καθαρισμός του δέρματος γινόταν για τη διατήρηση της τάξης, και στις αρχές του 20^{ου} αιώνα κυρίως για καλλωπισμό (1), η πρόοδος στην ιατρική επιστήμη έχει αναδείξει ότι ο συστηματικός καθαρισμός είναι πολύ σημαντικός για τη διατήρηση της ομοιόστασης του δέρματος. Στο ανθρώπινο δέρμα αναπόφευκτα συγκεντρώνονται ακαθαρσίες και επιμολυντές από το περιβάλλον. Επιπροσθέτως το ανθρώπινο δέρμα, σε μία διαδικασία αυτοσυντήρησης ενάντια σε παθογόνα, εκκρίνει ιδρώτα και σμήγμα. Η συσσώρευση των παραπάνω ουσιών μπορεί να επηρεάσει την υγεία και να επιταχύνει τη γήρανση του δέρματος (4).

Η χρήση ουσιών για τον καθαρισμό του δέρματος θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη ότι ενώ η εξωτερική επιδερμίδα είναι όξινη με pH 4,5 έως 5,5, το χόριο είναι αλκαλικό με pH 7,4 και σε κατώτερα στρώματα το δέρμα γίνεται ακόμα πιο αλκαλικό. Η διαταραχή του pH της επιδερμίδας προκαλεί ανεπιθύμητες ενέργειες ιδίως σε ευαίσθητα δέρματα (4). Για αυτό το λόγο το απολύτως «φυσικό» σαπούνι, που προκύπτει από την σαπωνοποίηση των λιπών, εγκαταλείφθηκε, γιατί είναι ιδιαίτερα αλκαλικό και μπορεί να προκαλέσει σοβαρούς ερεθισμούς. Από την άλλη το νερό από μόνο του δεν μπορεί να καθαρίσει κάθε είδους ακαθαρσία ή λιπαρότητα καθώς η επιφανειακή τάση δεν επιτρέπει τη διασπορά πάνω στο δέρμα (5).

Τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται σήμερα για καθαρισμό του δέρματος περιέχουν συνθετικές ουσίες οι οποίες μειώνουν την επιφανειακή τάση επιτρέποντας έτσι την ανάμειξη νερού και ελαίου και αποκαλούνται επιφανειοδραστικοί παράγοντες οι οποίοι κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την πολικότητα του μορίου τους. Στην αγορά επικράτησαν ως αποτελεσματικότερα επιφανειοδραστικά τα παράγωγα των σουλφομάδων, όμως η σταδιακή στροφή των καταναλωτών προς φυσικά ασφαλή συστατικά, απαλλαγμένα από επιβαρυντικές ουσίες για την υγεία και το περιβάλλον, οδήγησε στην τάση για προϊόντα απαλλαγμένα από ενοχοποιημένες ουσίες όπως είναι τα σουλφίδια (*sulfate-free*). Απαίτηση των καταναλωτών είναι να είναι το ίδιο αποτελεσματικά με τα συμβατικά, με παρόμοιο κόστος, ασφαλή (*safety awareness*) και όσο το δυνατόν πιο φυσικά (*the green movement*), με τη χρήση όσο το δυνατόν λιγότερων συντηρητικών ουσιών απαραίτητων για τη διατήρηση του προϊόντος (6)–(8).

Σύμφωνα με εκτεταμένη πρόσφατη έρευνα της Euromonitor, η οποία είχε ως στόχο την καταγραφή του τρόπου ζωής (*lifestyle*) των καταναλωτών, το 67% απάντησε ότι προσπάθησε μέσα στο 2021 να μειώσει το αντίκτυπο που μπορεί να επιφέρουν στο

περιβάλλον οι καθημερινές τους συνήθειες αλλάζοντάς τες. Στη βάση αυτή, το 46% απάντησε ότι προσπάθησε να χρησιμοποιήσει προϊόντα τα οποία στηρίζονται σε βιώσιμη συσκευασία (packaging), δηλαδή επαναγεμιζόμενα (refillable) / ανακυκλώσιμα / βιοαποδομήσιμα / κομποστοποιήσιμα προϊόντα, μία τάση που αναμενόταν να ενισχυθεί τα επόμενα χρόνια, παρά την σχετική επιβράδυνση που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της πανδημίας (9). Σύμφωνα με την εταιρεία ερευνών το μεγαλύτερο μέρος των συσκευασιών καλλυντικών που διατέθηκαν το 2020 αφορούσε αφρόλουτρα και καθαριστικά σώματος (σχεδόν 35 δισεκατομμύρια συσκευασίες) με ετήσια αυξητική τάση της τάξης του 3,5% (9)

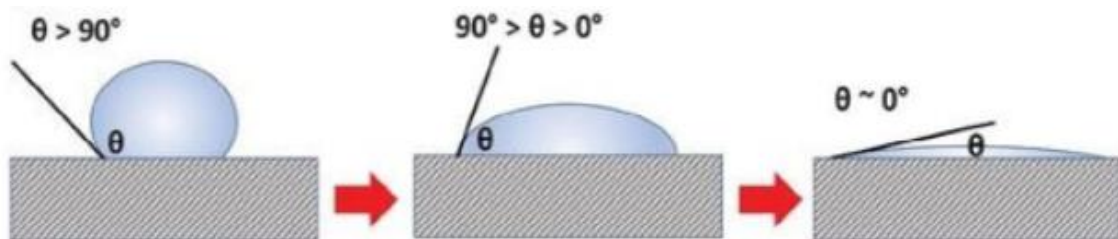
Η παρούσα έρευνα μελετά τη δυνατότητα παρασκευής ενός άνυδρου (waterless – anhydrous) προϊόντος καθαρισμού προσώπου σε μορφή σκόνης (powdered form), το οποίο με την προσθήκη νερού θα παράγει αφρό καθαρισμού και θα έχει την ίδια αποτελεσματικότητα με αυτή των αντίστοιχων προϊόντων που διατίθενται σε άλλες μορφές (κρέμες, gel ή λαδιών). Στόχος του προϊόντος είναι να είναι συμβατό με τις αρχές της βιωσιμότητας, καθώς τα προϊόντα σε μορφή σκόνης απαιτούν λιγότερα ή και καθόλου συντηρητικά, εφόσον οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται σε περιβάλλον υγρασίας, και παράλληλα η χρήση του νερού θα είναι περιορισμένη στην απολύτως απαραίτητη ποσότητα για κάθε χρήση, εκμηδενίζοντας δηλαδή το υδατικό του αποτύπωμα (water footprint) προστατεύοντας έτσι τον πολύτιμο αυτό φυσικό πόρο.

2. Επιφανειοδραστικές Ουσίες ή Επιφανειοδραστικοί Παράγοντες (Surfactants)

«Γιατί δεν επαρκεί από μόνο του το νερό για καθαρισμό;»

Η μοριακή σύνθεση του νερού και το φορτίο των ατόμων του: 1 άτομο οξυγόνου και 2 άτομα υδρογόνου, κάνει τα υδρογόνα μεταξύ τους να έχουν μία γωνία 104,5 μοιρών μεταξύ τους. Η ηλεκτροθετικότητα των ατόμων του υδρογόνου και η ηλεκτραρνητικότητα του οξυγόνου κάνουν το μόριο του νερού να είναι πολωμένο (polarized). Η πολικότητα του μορίου του νερού του δίνει μοναδικές ιδιότητες: λειτουργεί ως διαλύτης για πολλές ουσίες, για αυτό και αποκαλείται «παγκόσμιος διαλύτης» (universal solvent), διαστέλλεται όταν παγώνει (ενώ τα περισσότερα υλικά συστέλλονται) και διατηρεί τη ζωή. Βασική ιδιότητα της πολικότητας του νερού είναι ότι μπορεί να υποστεί επιφανειακή τάση, η οποία όμως σε ορισμένες επιφάνειες εμποδίζει την διασπορά του, άρα την ικανότητά του να καθαρίζει το ρύπο (10).

Ο επιφανειοδραστικός παράγοντας είναι μία ουσία η οποία ακόμα και όταν είναι σε χαμηλή συγκέντρωση, μειώνει την ελεύθερη ενέργεια επιφανείας στη διεπιφάνεια οποιουδήποτε διαφασικού συστήματος: αέριο-υγρό, υγρό-υγρό, υγρό-στερεό (5), (11).



Σχήμα 1 - Μείωση της επιφανειακής τάσης σταγονιδίου νερού με τη χρήση επιφανειοδραστικών παραγόντων

(10)

Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται αριστερά ένα σταγονίδιο καθαρού νερού. Η μεγάλη επιφανειακή τάση το κάνει να διατηρεί σφαιρική του μορφή. Στη δεξιά εικόνα είναι ένα σταγονίδιο νερού που περιέχει επιφανειοδραστικούς παράγοντες. Η επιφανειακή τάση έχει μειωθεί σημαντικά δίνοντας τη δυνατότητα στο διάλυμα να διασπείρεται σε μεγαλύτερη επιφάνεια και έτσι να επεκτείνει την επιφάνεια καθαρισμού (10).

Για να μπορέσει ένας επιφανειοδραστικός παράγοντας να μειώσει την επιφανειακή τάση θα πρέπει να διαλυθεί σε κάποια από τις δύο φάσεις, κάτι που συμβαίνει λόγω της παρουσίας δύο διακριτών ομάδων σχετικά με την λιποφιλία/υδροφοβία του στην μοριακή του δομή, η οποία του δίνει τη δυνατότητα αλλαγής προσανατολισμού του μορίου του ανάλογα με την πολικότητα δύο μη αναμιξιμων φάσεων (12). Σε ένα σύστημα που περιέχει νερό και λάδι, το ένα μέρος της επιφανειοδραστικής ουσίας διαλύεται με ευκολία στο νερό (υδρόφιλο - hydrophilic), ενώ το άλλο μέρος παραμένει αδιάλυτο στο νερό (υδρόφοβο – hydrophobic) αλλά διαλυτό στο λάδι (λιπόφιλο – lipophilic) (5), (11).

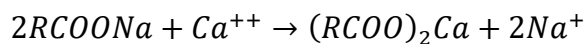
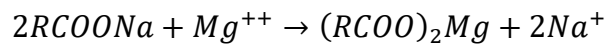
2.1 Ετυμολογία και Ιστορική αναδρομή

Ο όρος surfactant αποτελεί σύντμηση των λέξεων surface-active agent που σημαίνει επιφανειοδραστικός ή τασιενεργός παράγοντας. Αν και η λατινική ονομασία του όρου τασιενεργό είναι *tenside* (13), έχει επικρατήσει στη βιβλιογραφία η χρήση του όρου surfactant ο οποίος έχει επινοηθεί για να περιγράψει μία ουσία η οποία όταν βρίσκεται σε μικρή συγκέντρωση σε ένα σύστημα έχει την ιδιότητα τροποποίησης των ιδιοτήτων της επιφάνειας διαχωρισμού (interface) μεταξύ δύο μη αναμιξιμων φάσεων (11), (13)–(15).

Χαρακτηριστική επιφανειοδραστική ουσία αποτελεί το σαπούνι (5), (11). Το σαπούνι παράγεται από την σαπωνοποίηση (saponification) λαδιών και λιπών από αλκάλια, και στην αρχαιότερη γνωστή συνταγή του 2800 πΧ των Ακκαδαίων (11), γινόταν με το βράσιμο ζωικού λίπους μαζί με στάχτη από ξύλο (5), (11), όπου το χρησιμοποιούσαν για να καθαρίζουν το μαλλί και το βαμβάκι για την παραγωγή υφασμάτων (11). Με την σημερινή του χρήση, ως καθαριστικό των οικιακών σκευών και του ανθρωπίνου σώματος, συναντάται πρώτη φορά στην Αρχαία Μεσοποταμία, όπου θεωρούνταν ότι εκτός από καθαρισμό θεράπευε και παθήσεις του δέρματος, αλλά η χρήση του σε μεγάλη κλίμακα συνέβη πολύ αργότερα, στην ρωμαϊκή εποχή όπου το σαπούνι ήταν απαραίτητο στοιχείο των λουτρών. Μάλιστα στις ανασκαφές της Πομπηίας ανακαλύφθηκε μία ολόκληρη εγκατάσταση παραγωγής σαπουνιού (11). Επιστημονικά σαπούνι ορίζεται το αλκαλικό άλας των λιπαρών οξέων, αλλά ο όρος τείνει να λάβει μία έννοια η οποία σχετίζεται περισσότερο με τη δράση και λιγότερο με τη χημική σύνθεση, ταυτίζοντάς τη λέξη σαπούνι τον με την λέξη καθαριστικό. Στην πράξη όμως, το σαπούνι εκτός από τον καθαρισμό, προσδίδει και άλλες ιδιότητες όπως γαλακτωματοποίηση (emulsification) (5).

Το φυσικό σαπούνι, παρά το χαμηλό κόστος παραγωγής και το μεγάλο εύρος δράσης, παρουσιάζει δύο σημαντικά μειονεκτήματα καθώς:

1. Υδρολύεται στο νερό απελευθερώνοντας καυστικά αλκάλια. Ως αποτέλεσμα αυξάνει το pH του διαλύματος επηρεάζοντας τον όξινο χαρακτήρα του μανδύα του δέρματος. Παρόλο που η τιμή του pH του δέρματος επανέρχεται στα φυσιολογικά πλαίσια αμέσως μετά την έκπλυση του δέρματος.
2. Όταν το νερό περιέχει μεγάλη ποσότητα ηλεκτρολυτών, όπως το θαλασσινό νερό, μειώνεται τόσο η αφριστική όσο και η καθαριστική του δράση. Σε νερό με μεγάλη σκληρότητα (hard water), το φυσικό σαπούνι σχηματίζει ανενεργά και αδιάλυτα άλατα, λόγω της παρουσίας ιόντων μαγνησίου και ασβεστίου:



Τα αδιάλυτα άλατα τα οποία σχηματίζονται έχουν την τάση να παραμένουν τόσο στο δέρμα όσο και στους νεροχύτες και τις υδραυλικές εγκαταστάσεις και να βγαίνουν με δυσκολία (5).

Για τους παραπάνω λόγους σταδιακά οι επιστήμονες και η αγορά των καλλυντικών στράφηκε στην έρευνα και παραγωγή «συνθετικών» bars σαπουνιού (soap bars) που περιέχουν συνθετικές ουσίες καθαρισμού (επιφανειοδραστικά) όπου χρησιμοποιούνται που αποκαλούνται soap-less soaps ή alkali-free cleansing bars. Τα συμβατικά συνθετικά σαπούνια που καλούνται syndet από την σύντμηση των όρων synthetic detergents αδρανοποιούνται με καυστικό αλκάλιο (καυστικό νάτριο – NaOH) και είναι αλκαλικά με pH 10 έως 11 (εταιρείες Lux, Palmolive, Camay, Ivory) ή με ηπιότερες αλκαλοαμίνες (τριαιθανολαμίνη) οπότε είναι ηπιότερα αλκαλικά με τιμές μεταξύ 8,5 με 10 (εταιρεία Neutrogena). Οι combo bars, στην περίπτωση που χρησιμοποιούν ως κύρια καθαριστική ουσία το σαπούνι έχουν pH 8,5 με 10 (εταιρεία Nivea), ενώ αν προστίθεται μικρή ποσότητα σαπουνιού έχουν τιμή κοντά στο 7,5 (εταιρεία Olay). Τα συνθετικά που δεν περιέχουν σαπούνι (soap-free syndets) έχουν τιμές pH όπως του δέρματος με 5,5 έως 7 (εταιρείες Neca 7, Eubos) επομένως είναι τα πλέον κατάλληλα για βρεφικά καλλυντικά. Ακόμα χαμηλότερο pH έχουν τα φαρμακευτικά (medicated) soap bars για ιατρικούς ή δερματολογικούς σκοπούς (εταιρεία Neca Polydine) (5).

2.2 Χρήσεις

Οι επιφανειοδραστικοί παράγοντες είναι αμφίφιλα μόρια (amphiphilic molecules) που έχουν ένα υδρόφιλο (hydrophilic) και ένα υδρόφοβο ή λιπόφιλο (hydrophobic ή lipophilic) μέρος (16), (17). Έτσι έχουν τη δυνατότητα τροποποίησης των ιδιοτήτων επιφανειών ή/και διεπαφών, με αποτέλεσμα να ενισχύουν τον καθαρισμό, τη γαλακτωματοποίηση, την υγρασία, τη διαλυτότητα, τη διασπορά, τον αφρισμό και μερικές φορές να διευκολύνουν τη διείσδυση ουσιών ή και να βελτιώνουν αντιμικροβιακές ιδιότητες προϊόντων (13), (17), (18). Η αναλογία μεταξύ υδρόφοβης και υδρόφιλης ομάδας (Hydrophilic-Lipophilic Balance, HLB) καθορίζει την εφαρμογή που θα έχει η επιφανειοδραστική ουσία (5)

Πίνακας 1 – Κύριες και δευτερεύουσες χρήσεις επιφανειοδραστικών ουσιών

ΚΥΡΙΑ ΧΡΗΣΗ	ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΥΣΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ
<ul style="list-style-type: none"> • Καθαρισμός (cleansing) • Γαλακτωματοποίηση (emulsification) • Διαλυτοποίηση (solubilization) • Αφρισμός (Foaming) (13), (17), (18) • Διασπορά (dispersion) (13), (17) 	<ul style="list-style-type: none"> • Αύξηση διαπερατότητας (penetration enhancement) • Αντιμικροβιακή προστασία (13), (17) • Conditioning

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες αποτελούν ουσίες της χημικής βιομηχανίας με πολλαπλές χρήσεις σε μία ευρεία γκάμα προϊόντων, όπως στα λάδια μηχανών, στα φαρμακευτικά ή/και παραφαρμακευτικά προϊόντα, στα καθαριστικά, σε βελτιωτικά εξόρυξης πετρελαίου και στην εξόρυξη μεταλλευμάτων. Τις τελευταίες δεκαετίες η χρήση τους επεκτάθηκε σε τεχνολογίες αιχμής όπως την ηλεκτρονική εκτύπωση, την μαγνητική εγγραφή, τη βιοτεχνολογία, την μικροηλεκτρονική και την ιολογία (11), (13), (14), (16)–(19).

Θα πρέπει να τονιστεί ότι στην παρούσα εργασία γίνεται μία προσπάθεια ενδεδειγμένης βιβλιογραφικής επισκόπησης των επιφανειοδραστικών ουσιών, δίνοντας έμφαση όμως στα επιφανειοδραστικά που προστίθεται σε καλλυντικά με σκοπό τον καθαρισμό του δέρματος

2.3 Ιδιότητες Επιφανειοδραστικών Ουσιών

Οι βασικές ιδιότητες των επιφανειοδραστικών ουσιών είναι:

1. η διαλυτότητα (solubility) και οι παράμετροί της:
 - η μικκυλίωση (micellization)
 - το σημείο θόλωσης (cloud point)
 - η ελάχιστη θερμοκρασία δημιουργίας μικκυλίωσης (Krafft point) και
2. η απορροφισιμότητα (absorptivity) (18)

2.3.1 Μικκυλίωση (Micellization)

Τα επιφανειοδραστικά είναι ουσίες οι οποίες αυτοοργανώνονται σε συστάδες μορίων που αποκαλούνται μικκύλια (micelles) σε ένα διάλυμα υδατικής ή λιπαρής φάσης (18). Σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC), μικκύλιο είναι: «...ένα σωματίδιο κολλοειδών διαστάσεων (1 έως 1000 nm) που βρίσκεται σε ισορροπία με τα μόρια ή τα ιόντα στο διάλυμα από τα οποία σχηματίζεται...» (20).

Για να έχει μία επιφανειοδραστική ουσία αυτές τις φυσικές ιδιότητες θα πρέπει να παρουσιάζει μία χημική δομή με δύο διαφορετικές ομάδες διαφορετικής συγγένειας στο ίδιο μόριο (18). Ένα μόριο επιφανειοδραστικής ουσίας απεικονίζεται σχηματικά με μία μπάλα (κεφάλι) ενωμένη με μία ράβδο (ουρά) και με X συμβολίζεται το αντίθετο ιόν, αν η ουσία είναι ιονική (counterion) (13).

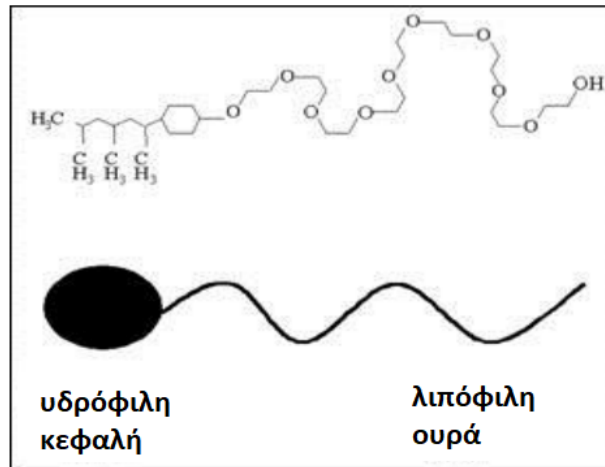


Σχήμα 2 - Σχεδιάγραμμα επιφανειοδραστικής ουσίας

(13)

Τα μόρια των επιφανειοδραστικών ουσιών συνήθως έχουν μία αλυσίδα υδρογονοανθράκων (αλκυλίων) με 8 έως 22 άνθρακες (15), (18) ή φλοράνθρακα (fluorocarbon) ή αλυσίδα σιλοξάνης αν πρόκειται για οργανοπυριτική ένωση (siloxane chain) (15), που αποκαλείται υδρόφοβη ομάδα όταν η επιφανειοδραστική ουσία χρησιμοποιείται στο νερό, ενώ καλείται λιποφιλική ομάδα όταν χρησιμοποιείται σε

λιπίδια, και μία υδρόφιλη ομάδα που είναι “συγγενής” με το νερό (18) η που μπορεί να είναι ιοντική (ανιόν ή κατιόν) ή μη ιοντική, αλλά πολική (15).

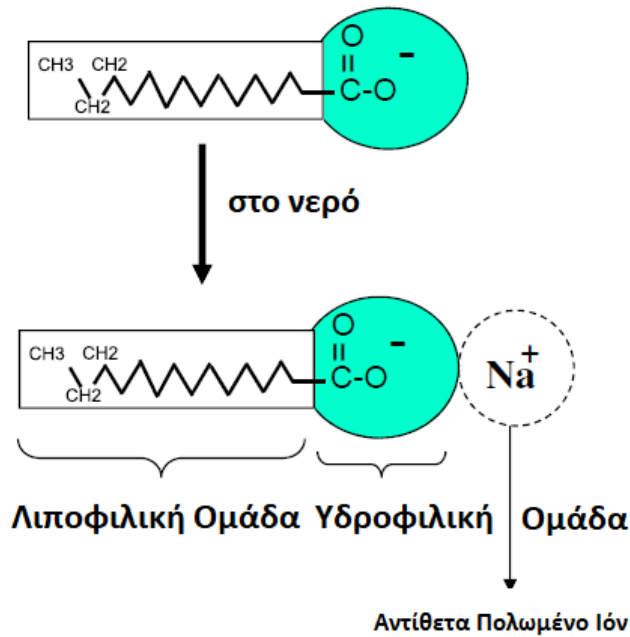


Σχήμα 3 - Μόριο επιφανειοδραστικής ουσίας

(21)

Όταν δύο διαφορετικές μη αναμιξιμες φάσεις είναι παρούσες, η επιφανειοδραστική ουσία παίρνει θέση με τέτοιο τρόπο που το υδρόφοβο κομμάτι της έρχεται σε επαφή με τον υδρόφοβο διαλύτη και το υδρόφιλο κομμάτι με τον υδρόφιλο διαλύτη (13). Αυτή ακριβώς η διττή δομή των επιφανειοδραστικών ουσιών που προσδίδει δύο αντίθετες λειτουργίες αποκαλείται αμφιφιλική (amphiphilic) δομή (18). Έτσι προκαλείται μείωση της επιφανειακής τάσης και των δύο φάσεων, όπου επιφανειακή τάση αποκαλείται η δύναμη έλξης μεταξύ των μορίων (15). Γι' αυτό το λόγο τα αμφίφιλα μόρια (amphiphiles) τοποθετούνται στη διεπιφάνεια μεταξύ των φάσεων, κάτι που μειώνει την απαιτούμενη ελεύθερη ενέργεια για την αποσύνθεσή τους (18)

Για παράδειγμα ένα μόριο σαπουνιού έχει μία υδρογονανθρακική αλυσίδα (hydrocarbon chain) ως λιποφιλική ομάδα και μία καρβοξυλομάδα ως υδρόφιλη λειτουργική ομάδα (13), (18). Σε ένα υδατικό διάλυμα το καρβοξυλικό ανιόν σχηματίζει μία δομή με αντίθετα φορτισμένα ιόντα Na^+ , K^+ , Mg^{2+} όπως αυτή στο παρακάτω σχήμα (18).



Σχήμα 4 - Αμφίφιλη δομή επιφανειοδραστικής ουσίας

(18)

Σε ένα αραιωμένο υδατικό διάλυμα σαπουνιού, η υδρόφοβη ουρά $C_{11}H_{23}$ συγκρατείται από το υδρόφιλο ιόν COO^- που η υδρόφοβη ουρά βρίσκεται σε υδρόφιλο (υδατικό) περιβάλλον. Αν το διάλυμα σαπουνιού έρθει σε επαφή με μία αέρια διεπιφάνεια, οι υδρόφοβες ουρές έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρονται στην αέρια ή γεγονός που μειώνει την επιφανειακή τάση. Η τάση του μορίου του σαπουνιού να προκαλεί αυτή τη δομή είναι τόσο έντονη που η συγκέντρωση στο επιφανειακό στρώμα είναι μεγαλύτερη από ότι στο εσωτερικό. Η εξίσωση του Gibbs παρέχει την περίσσεια επιφανειακής συγκέντρωση απορροφούμενης ουσίας Γ_2 :

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{R \cdot T} \frac{d\gamma}{d \ln c}$$

Εξίσωση 1 - Εξίσωση Gibbs

όπου:

γ = επιφανειακή τάση

R = η σταθερά των αερίων

T = η θερμοκρασία

c = η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας

(13)

Αν η συγκέντρωση του σαπουνιού αυξηθεί και το κενό αέρα είναι περιορισμένο, δύο ή περισσότερες υδροφοβικές ουρές μπορούν να συνδεθούν υδρόφοβα, δημιουργώντας έναν πυρήνα υδρογονάνθρακα που εσωκλείεται από υδρόφιλα καρβοξυλικά τμήματα τα οποία μπορούν να έρθουν σε επαφή με το νερό. Η υδρόφοβη συσσώρευση αμφίφιλων μορίων που αποκαλείται μικκυλίωση (micellization) και τα μόρια αυτά μικκύλια (micelles). Η συγκέντρωση αμφίφιλης ουσίας που απαιτείται για τη δημιουργία μικκυλίων ονομάζεται κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (Critical Micellization Concentration – CMC) (13)

2.3.2 Σχηματισμός Μικτών Μικκυλίων (Mixed Micelle Formation)

Ως μικτό μικκύλιο θεωρείται αυτό που αποτελείται από επιφανειοδραστικά που έχουν την ικανότητα από μόνα τους να σχηματίζουν μικκύλια (22). Όταν στην θέση αμφίφιλων μορίων είναι δύο ή περισσότερα επιφανειοδραστικά ικανά να σχηματίζουν μικκύλια, τότε η μικκυλίωση ενισχύεται και συμβαίνει σε τιμές κρίσιμης συγκέντρωσης (CMC) μικρότερης από αυτής που απαιτείται για τον σχηματισμό απλών αμφίφιλων μορίων (13). Η ενσωμάτωση διαλυτοποιητών σε ένα επιφανειοδραστικό μικκύλιο έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικτών μικκυλίων. Η μικτή μικκυλίωση θεωρείται μία ειδική περίπτωση διαλυτοποίησης (22).

Στον σχηματισμό μικτών μικκυλίων αποδίδεται η μείωση ερεθισμού του δέρματος όταν μία ερεθιστική ανιονική επιφανειοδραστική ουσία συνδυάζεται με ένα μη ιονικό αμφίφιλο με βάση το πολυοξυαιθυλένιο. Η υπόθεση είναι ότι ο βαθμός του, ικανού να διαπερνά το δέρμα, ερεθιστικού μειώνεται λόγω του σχηματισμού μικτού μικκυλίου με το ανιονικό. Ομοίως ο σχηματισμός μικτών μικκυλίων έχει ως αποτέλεσμα την μειωμένη αντιμικροβιακή ικανότητα εξαιτίας της παρουσίας μη ιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών (13)

2.3.3 Μικκυλιακή Κατάλυση (Micellar Catalysis)

Η μικκυλιακή κατάλυση είναι η διαδικασία στην οποία ένας καταλύτης συσσωρεύεται στο εσωτερικό μέρος του μικκυλίου. Ενώ γενικά η συσσώρευση καταλυτών έχει ως

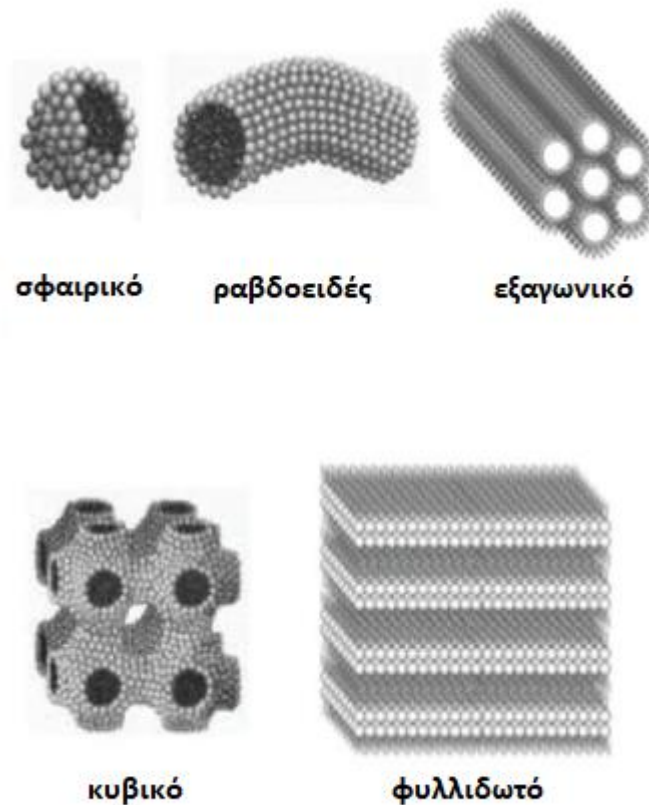
αποτέλεσμα την εξασθένηση του καταλύτη (23), στα μικκύλια έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει τον ρυθμό αντίδρασης μεταξύ της διεπιφάνειας ελαίου – νερού και στην στόχευση μορίων σε οργανικές αντιδράσεις όπως στην ηλεκτρονιοφιλική αντικατάσταση, υδρόλυση κα (15), (23).

Στα καλλυντικά η μικκυλιακή κατάλυση μειώνει την απαιτούμενη ενέργεια σε απαιτούμενες αντιδράσεις υδρόλυσης (θετική κατάλυση). Για παράδειγμα οι θεικοί αλκυλεστέρες (alkyl sulfates) είναι αρκετά ασταθείς στην όξινη υδρόλυση (acid hydrolysis). Όταν όμως ένας θεικός αλκυλεστέρας βρίσκεται μέσα σε ένα μικκύλιο υδρολύεται ταχύτερα από όταν βρίσκεται σε ένα μονομερικό μόριο. Η θετική κατάλυση επιτυγχάνεται και σε καλλυντικά με μικτά ιονικά και η ιονικά αμφίφιλα (13).

Σε φαρμακευτικά προϊόντα, ζητείται το αντίθετο, δηλαδή αύξηση της απαιτούμενης ενέργειας (αρνητική κατάλυση - negative catalysis) για την σταθεροποίηση της υδρόλυσης φαρμάκων. Γενικά όμως είναι δύσκολη η πρόβλεψη της καταλυτικής πορείας (θετική ή αρνητική) της μικκυλίωσης (13)

2.3.4 Επιφανειοδραστικοί Υγροί Κρύσταλλοι (Surfactant Liquid Crystals)

Όταν ένας επιφανειοδραστικός παράγοντας κρυσταλλώνεται από ένα διάλυμα τότε το διάλυμα μπορεί να γίνει τμήμα της εσωτερικής δομής. Για να συμβεί αυτό πρέπει η επιφανειοδραστική ουσία να είναι σε μεγάλη συγκέντρωση (13). Οι πιο συχνοί τύποι κρυστάλλων έχουν σχήμα φυλλιδωτό (lamellar), εξαγωνικό (hexagonal) και κυβικό (cubic), ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζονται σε μορφή τζελ ή νήματος (24). Στα καλλυντικά οι υγροί κρύσταλλοι δε χρησιμοποιούνται συχνά παρά μόνο όταν εσωκλείουν γαλακτωματοποιημένα σταγονίδια ελαίου (13).



Εικόνα 1 - Σχήματα μικκλίων

(21)

2.3.5 Προσρόφηση Επιφανειοδραστικών Ουσιών

Η επιθυμητή δράση των επιφανειοδραστικών ουσιών είναι στην ουσία η απορρόφησή τους στη διεπιφάνεια μίας αέριας ή υγρής διεπιφάνειας. Στην πραγματικότητα έχουν την τάση να προσκολλώνται σε κάθε είδους επιφάνεια, όπως στα κολλοειδή ή στα πολυμερή που μπορεί να περικλείονται στο διάλυμα. Ορισμένες μακρομοριακές ομάδες που μπορεί στα καλλυντικά να έχουν προστεθεί για άλλο σκοπό, όπως αυξητικά ιξώδους (thickeners) ή μαλακτικά δέρματος ή μαλλιών (skin or hair conditioners), εμφανίζουν ιδιότητες που μοιάζουν με αυτές των επιφανειοδραστικών. Ο σχηματισμός πολυμερούς επιφανειοδραστικού συμβαίνει σταδιακά, δηλαδή μόριο-μόριο ώσπου όλα τα δραστικά μέρη του πολυμερούς να έχουν καλυφθεί από επιφανειοδραστικά. Ισορροπία αναμένεται να επιτευχθεί σε κάθε περίπτωση καθώς τα απορροφώμενα επιφανειοδραστικά υπάρχουν τόσο στο πολυμερές όσο και στο διάλυμα. Η προσρόφηση εξαρτάται από τη

θερμοκρασία, τους διαλύτες, το βαθμό ιοντισμού, το pH και την παρουσία άλλων ουσιών (13)

2.3.6 Πολυμερή (polymers) και επιφανειοδραστικές ουσίες

Πολλά προϊόντα όπως καθαριστικά, καλλυντικά, μπογιές, κονιάματα, συγκολλητικές και λιπαντικές ουσίες, φωτογραφικά φιλμ και φάρμακα περιλαμβάνουν την αλληλεπίδραση μεταξύ συνθετικών ή/και φυσικών πολυμερών με επιφανειοδραστικά σε υδατικά διαλύματα μεγάλου όγκου (bulk aqueous solutions) (25), (26). Σε αυτά τα προϊόντα η επιφανειοδραστική ουσία παρέχει τη γαλακτωματοποίηση, την μεταβολή της επιφανειακής τάσης και την σταθερότητα του κolloειδούς, ενώ τα πολυμερή προσδίδουν την σταθερότητα του κolloειδούς και ειδικά χαρακτηριστικά ροής (26)

Η αλληλεπίδραση των πολυμερών με τα επιφανειοδραστικά προκαλείται από υδροφοβικές δυνάμεις (δυνάμεις Van der Waals), δυνάμεις διασποράς, υδροφιλικές τάσεις, και ηλεκτροστατικές επιδράσεις (25). Οι παράγοντες που καθορίζουν τον τρόπο δράσης τους είναι:

1. Το μήκος της αλυσίδας της επιφανειοδραστικής ουσίας
 - Αν το πολυμερές είναι μη ιονικό (nonionic polymer) τότε με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας της επιφανειοδραστικής ουσίας, μειώνονται οι δυνατότητες δεσμών των ιονικών επιφανειοδραστικών σε ομογενείς σειρές
2. Η δομή της επιφανειοδραστικής ουσίας, όπου η δομή της κεφαλής της επιφανειοδραστικής ουσίας καθορίζει τις αλληλεπιδράσεις με τα μη ιονικά υδατοδιαλυτά πολυμερή:
 - Τα μη ιονικά επιφανειοδραστικά είναι μη ενεργά απέναντι σε απλά μη ιονικά πολυμερή
 - Τα ανιονικά επιφανειοδραστικά είναι ισχυρώς ενεργά απέναντι σε κατιονικά πολυμερή
 - Τα ανιονικά επιφανειοδραστικά είναι ασθενώς ενεργά ή και ανενεργά απέναντι σε ανιονικά πολυμερή
3. Τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς όπως:
 - Το βάρος του χρησιμοποιούμενου πολυμερούς, όπου απαιτείται μία ελάχιστη τιμή για να συμβεί κάποιου είδους αλληλεπίδραση. Γενικά, τα

υδρόφοβα τροποποιημένα πολυμερή ζυγίζουν 1000 φορές περισσότερο και αντιδρούν με ευκολία με μη ιονικά επιφανειοδραστικά

- Η ποσότητα του πολυμερούς όπου πρέπει να είναι ίση με την επιφανειοδραστική ουσία ώστε η δράση τους να είναι αποτελεσματική
- Η δομή του πολυμερούς καθώς υπάρχει σημαντική διαφορά στην χημική κινητική των πολυμερών και των επιφανειοδραστικών.
- Η προσθήκη άλατος η οποία και αυτή επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιονικών επιφανειοδραστικών και πολυμερών

(25)

Έχει μελετηθεί εκτεταμένα η χρήση υδατικών διαλυμάτων μη ιονικών πολυμερών με ιονικές (ανιονικές και κατιονικές) επιφανειοδραστικές ουσίες (13), (26), η οποία εξαρτάται από τον υδρόφοβο δεσμό (13). Μετά από μία τιμή συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας, που αποκαλείται κρίσιμη συγκέντρωση συσσωμάτωσης (Critical Aggregation Concentration – CAC) (26), σχηματίζονται δεσμοί των επιφανειοδραστικών ουσιών με τα μη ιονικά πολυμερή, αλλάζοντας τη δομή του πολυμερικού υποστρώματος (13). Η απαιτούμενη συγκέντρωση είναι πολύ μικρότερη από την κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (Critical Micelle Concentration) (26). Ο υδρόφοβος δεσμός μεταξύ ενός ιονικού πολυμερούς και ενός μη ιονικού πολυμερούς προκαλεί την ηλεκτρική φόρτιση του πολυμερούς σε τέτοιο βαθμό που μπορεί να του προκαλέσει δομικές αλλαγές (13).

2.3.7 Προσρόφηση επιφανειοδραστικών ουσιών σε διεπιφάνειες υγρών – στερεών

Η προσρόφηση των επιφανειοδραστικών ουσιών κατά την στερεά/υγρή διεπιφάνεια είναι η ιδιότητά τους που βρίσκει τις περισσότερες εφαρμογές (19). Λειτουργίες όπως ο καθαρισμός (cleansing), η διαβροχή (wetting), εναιώρηση (suspending) απαιτούν προσανατολισμένη προσρόφηση σε ένα στερεό υπόστρωμα. Στα καλλυντικά αυτού του είδους η προσρόφηση συμβαίνει σε ιοντισμένες επιφάνειες όπως είναι το δέρμα, τα μαλλιά κα (13).

Η προσρόφηση μπορεί να προκαλέσει ακόμα την ενεργή διασπορά ενός στερεού σε ένα υγρό, ή να το κάνει να κροκκιδώσει (flocclulate) σε μεγάλο βαθμό, ή να προκαλέσει

τριχοειδή ροή (capillary flow) (13), (19). Ακόμα και να μειώσει ή να αυξήσει τη διαβροχή ενός στερεού (19). Η διαβροχή εξαρτάται από την γωνία επαφής μεταξύ στερεού και υγρού, τις διεπιφανειακές τάσεις και από τη φύση του στερεού. Επιφάνειες χαμηλής ενέργειας διαβρέχονται σχετικά εύκολα σε σχέση με επιφάνειες υψηλής ενέργειας. Η ιδιότητα διαβροχής των επιφανειοδραστικών ουσιών βρίσκει εφαρμογή στα καλλυντικά, καθώς διευκολύνει τη διαβροχή των χρωστικών και των πιγμέντων κατά την επεξεργασία του λιπώδους υποστρώματος από ένα βιολογικό υπόστρωμα, όπως είναι το δέρμα ή τα μαλλιά (13).

2.4 Κατηγοριοποίηση επιφανειοδραστικών ουσιών

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες ταξινομούνται σε φυσικές και συνθετικές ανάλογα με την προέλευση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους. Οι συνθετικές επιφανειοδραστικές ουσίες ταξινομούνται περαιτέρω με βάση το φορτίο τους (17), (27), ενώ οι φυσικές επιφανειοδραστικές ουσίες με βάση την προέλευση της υδρόφιλης ομάδας (16), (17).

2.4.1 Επιφανειοδραστικές ουσίες συνθετικής προέλευσης

Οι συνθετικές επιφανειοδραστικές ουσίες ταξινομούνται με βάση τις ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες, και πιο συγκεκριμένα την υδρόφιλή τους ρίζα σε (17):

1. Ιονικές (ionic) όπου με την σειρά τους χωρίζονται σε:
 - Ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες όπου η υδρόφιλη ομάδα διασπάται σε ανιόντα σε υδατικά διαλύματα
 - Κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες όπου η υδρόφιλη ομάδα διασπάται σε κατιόντα σε υδατικά διαλύματα
 - Αμφοτερικές ή επαμφοτερίζουσες (amphoteric ή zwitterionic) όπου η υδρόφιλη ομάδα διασπάται σε ανιόντα ή κατιόντα ανάλογα με pH
2. Μη ιονικές (nonionic) όπου δε διασπώνται σε ιόντα σε υδατικά διαλύματα και διαχωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με τον τύπο της υδρόφιλης ομάδας. (13), (17), (18), (28)

Οι ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες είναι υδρόφιλες ενώ οι μη ιονικές μπορεί να είναι είτε υδρόφιλες είτε λιπόφιλες ανάλογα με την ισορροπία μεταξύ της υδρόφιλης και λιπόφιλης ομάδας (13), (18), (28).

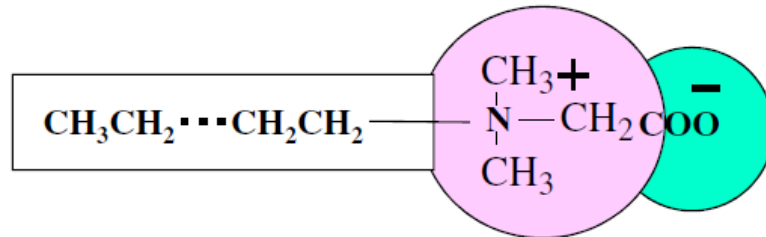
Πίνακας 2 - Κοινές υδρόφιλες ομάδες ιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών

Συντακτικός τύπος	Όνομασία
$-COO^-$	καρβοξυλομάδα (carboxylate)
OSO_3	θεική (sulfate)
SO_3	σουλφονική (sulfonate)
$-NR_2CH_2COO^-$	καρβοξυβεταϊνική (carboxybetaine)
$-N(CH_3)_2C_3H_6SO_3^-$	σουλφοβεταϊνική (sulfobetaine)
$-R_4N^+$	τεταρτοταγούς αμμωνίου (quaternary ammonium)

(18)

Στα ακόλουθα κεφάλαια παρουσιάζονται οι κυριότερες μορφές και αναλυτικότερα εκείνα τα επιφανειοδραστικά με καθαριστικές ιδιότητες.

2.4.1.1 Αμφοτερικά επιφανειοδραστικά (Amphoteric Surfactants)



Σχήμα 5 - Παράδειγμα συντακτικού τύπου αμφοτερικών επιφανειοδραστικών ουσιών

Οι αμφοτερικές ή επαμφοτερίζουσες επιφανειοδραστικές ουσίες χωρίζονται σε:

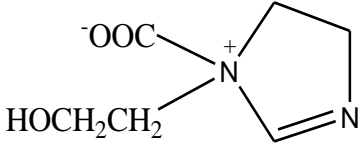
1. Πραγματικά αμφοτερικές ουσίες και
2. Αμφολύτες (29)

Τα πραγματικά αμφοτερικά επιφανειοδραστικά φορτίζονται θετικά ή αρνητικά ανάλογα με την τιμή του pH. Σε ουδέτερα διαλύματα (ουδέτερο pH) τα αμφοτερικά γίνονται διπολικά (zwitterions). Οι ιδιότητές τους επομένως επηρεάζονται σημαντικά από το αν βρίσκονται παρόντα σε όξινα ή αλκαλικά διαλύματα. Σε όξινες συνθήκες επικρατεί η κατιονική μορφή και χρησιμοποιούνται ως καθαριστικά. (17), (29). Οι αμφολύτες μπορούν να είναι κατιονικοί ή διπολικοί ανάλογα με το pH, λόγω του πλήρους τεταρτοταγούς αζώτου, αλλά όχι ανιονικοί (29)

Χρήσιμα αμφοτερικά επιφανειοδραστικά για καλλυντικά είναι:

1. Από τα πραγματικά αμφοτερικά:
 - i. αλκυλο αμιδο αλκυλαμίνες (alkylamido alkyl amines) και
 - ii. αλκυλοϋποκατάστατο αμινοξέα (alkyl-substituted amino acids)
2. Από τους αμφολύτες:
 - i. *N*-αλκυλο-ιμιδαζολιδινυλο-καρβοξυλικά οξέα

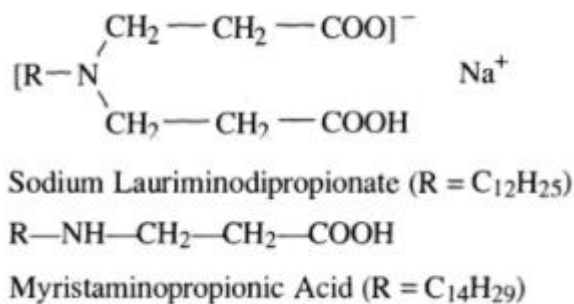
Πίνακας 3 - Στεreoχημικοί τύποι κυριότερων αμφοτερικών επιφανειοδραστικών με χρήση σε καλλυντικά

Πραγματικά αμφοτερικές	$\begin{array}{c} + \\ \text{RNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \\ + \\ \text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}$ <p>Αλκυλο-β-αμινοπροπιονικά οξέα (Αλκυλο-βεταΐνες)</p>
	$\begin{array}{c} \text{RCOCHCH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$ <p>Ακυλο-β-αμινοπροπιονικά οξέα (Ακυλο-βεταΐνες)</p>
Αμφολύτες	

Τόσο οι πραγματικά αμφοτερικές όσο και οι αμφολύτες είναι ασφαλή στην χρήση στην συγκέντρωση που χρησιμοποιούνται σε καλλυντικά (29).

2.4.1.1.1 Αλκυλο-β-αμινοπροπιονικά οξέα (Αλκυλο-βεταΐνες)

Τα Αλκυλο-β-αμινοπροπιονικά οξέα (Αλκυλο-βεταΐνες) παράγονται από την αλκυλίωση συνθετικών και φυσικών αμινοξέων (13) ή από την προσθήκη μίας αμίνης σε ένα α ή β ακόρεστο αλκανοϊκό οξύ (12). Μερικές τυπικές μορφές είναι:



Σχήμα 6 - Συντακτικοί τύποι αλκυλοποκατεστημένων αμινοξέων

(12)

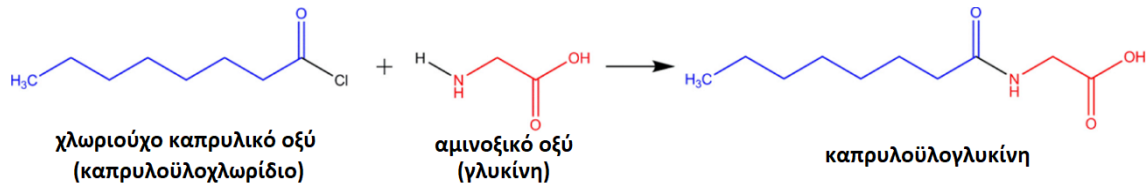
Παράγουν μεγάλες ποσότητες αφρού σε ουδέτερα ή αλκαλικά διαλύματα. Σε όξινο περιβάλλον (χαμηλό pH) λειτουργούν ως κατιονικά και δεν παράγουν αφρό. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως γαλακτωματοποιητές. Επειδή είναι αμφοτερικά χρησιμοποιούνται σε προϊόντα μαλλιών ιδίως σε conditioner (12), (29).

2.4.1.1.2 Ακυλο-β-αμινοπροπιονικά οξέα (Ακυλο- βεταΐνες)

Τα λιπαρά οξέα μπορούν να αντιδράσουν με αμινομάδες δίνοντας το αντίστοιχο N-ακύλιο. Είναι δημοφιλή επιφανειοδραστικά λόγω της χαμηλής τοξικότητάς τους και της υψηλής βιοδιασπασιμότητάς τους σε συνδυασμό με την αντιμικροβιακή τους δράση (30). Παρουσιάζουν καλύτερη αφριστική ικανότητα από ότι τα αντίστοιχα αλκυλο- παράγωγα (29)

2.4.1.1.3 N-αλκυλο-ιμιδαζολιδινυλο-καρβοξυλικά οξέα

Δημιουργούνται με την συμπύκνωση ενός λιπαρού οξέος με αμινοαιθυλική αιθανολαμίνη (aminoethyl ethanolamine - NH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂OH) για να σχηματίσουν μία κυκλική διακυλική υδροξυαιθυλική ιμιδαζόνη (2-alkyl hydroxyethyl imidazone). Στην συνέχεια η κυκλική αμίνη υδρολύεται με χλωροοξικό οξύ (chloroacetic acid) ή ακρυλικό αιθυλεστέρα (ethyl acrylate) κατά την αλκυλίωση (13). Η όλη διαδικασία είναι γνωστή ως αντίδραση Schotten-Baumann:

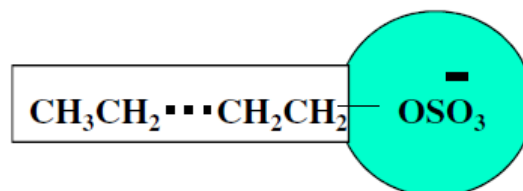


Σχήμα 7 - Αντίδραση Schotten-Baumann για τον σχηματισμό N-αλκυλο-ιμιδαζολιδινυλο-καρβοξυλικού οξέος

(31)

Η αντίδραση παράγει ως ανεπιθύμητο υποπροϊόν υδροχλωρικό οξύ το οποίο αφαιρείται με ευκολία (31). Οι αλκυλο αμιδο αλκυλαμίνες ταξινομούνται εμπορικά ως άλατα ή ελεύθερα οξέα. Χρησιμοποιούνται μαζί με ανιονικά επιφανειοδραστικά σε καθαριστικά καλλυντικά, για να μειωθεί ο ερεθισμός που προκαλούν τα ανιονικά (13), (31). Ακόμη χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά αφρισμού (foam boosters) και σε βαφές μαλλιών (13). Η ήπια δράση τους τα κάνει χρήσιμα σε βρεφικά σαμπουάν και αφρόλουτρα (29). Στην μετα-ανάλυση των Burnett et al (31) γίνεται εκτίμηση της ασφάλειας 115 αλκυλο αμιδο αλκυλαμίνων που χρησιμοποιούνται σε καλλυντικά και αποδείχθηκαν απολύτως ασφαλή.

2.4.1.2 Ανιονικά επιφανειοδραστικά (Anionic Surfactants)



Σχήμα 8 - Παράδειγμα συντακτικού τύπου ανιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών

Ανιονικά θεωρούνται τα επιφανειοδραστικά των οποίων η υδρόφιλη κεφαλή έχει αρνητικό φορτίο (12), (13). Αν στο διάλυμα είναι παρόντα κατιονικά επιφανειοδραστικά τότε τα ανιονικά παραμένουν ανενεργά ή σχηματίζουν ιζήματα αλάτων όταν αντιδράσουν μεταξύ τους σε στοιχειομετρικές ποσότητες (13). Τα σύμπλοκα αλάτων είναι διαλυτά σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν μεγάλες ποσότητες ανιονικών (12).

Το σαπούνι θεωρείται ότι είναι η απλούστερη ανιονική επιφανειοδραστική ουσία. Εφόσον η διαδικασία δημιουργίας σαπουνιού (σαπωνοποίηση) είναι μία απλή υδρόλυση φυσικών συστατικών, το σαπούνι θεωρείται φυσικό επιφανειοδραστικό. Οι περισσότερες επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται με σκοπό τον καθαρισμό σε καλλυντικές μπάρες καθαρισμού (personal cleansing bars) είναι ανιονικές (5).

Πίνακας 4 - Ανιονικά επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιούνται ως ενεργά συστατικά σε μπάρες καθαρισμού

Επιφανειοδραστική ουσία	Χημικός τύπος a
Sodium carboxylate (soap)	$\text{RCOONa}, \text{RCOOMg}$
Alkyl sulfate	$\text{ROSO}_3\text{Na}, \text{ROSO}_3\text{K}$
Alkyl sulfosuccinate	$\text{ROCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COONa}$
Amido sulfosuccinate	$\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COONa}$
Acyl isethionate	$\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
Alkyl glyceryl ether sulfonate alkoxy hydroxy propane sulfonate	$\text{ROCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
Monoglyceride sulfate	$\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$
Linear alkyl benzene sulfonate	$\text{RC}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$
α -Sulfo fatty acid esters	$\text{RCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COOCH}_3$
Acyl taurate	$\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
Alkyl sulfoacetate	$\text{ROCOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
Acyl sarcosinate	$\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COONa}$
Acyl glutamate	$\text{RCONHCH}(\text{COONa})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$
Alkyl ether sulfate	$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-3}\text{SO}_3\text{Na}$
α -Olefin sulfonate	$\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}, \text{RCHOH}(\text{CH}_2)_{2-3}\text{SO}_3\text{Na}$
Alkyl ether carboxylate	$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{COONa}$
Paraffin sulfonate	$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
Acyl lactylate	$\text{RCOO}(\text{CHCH}_3\text{COO})_{1-3}\text{Na}$

a. R = 12 έως 14 άνθρακες για ήπιο καθαρισμό και αρκετό αφρισμό, R = 16 έως 18 άνθρακες για ήπιο καθαρισμό και λιγότερο αφρισμό

(5)

Τα ανιονικά επιφανειοδραστικά χωρίζονται σε 5 βασικές κατηγορίες:

1. Καρβοξυλικά οξέα (carboxylic acids) και άλατα καρβοξυλικών οξέων (carboxylic acids salts)
 - Γαλακτυλικά ή λακτυλικά (lactylates)
2. Σουλφονικά οξέα (sulfonic acids)
 - Taurates (taurides)
 - Isothionates
 - Alkylaryl sulfonates
 - Olefin sulfonates
 - Sulfosuccinates

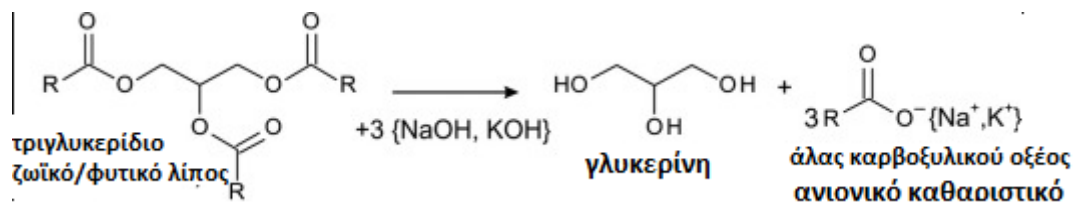
3. Παράγωγα θεικού οξέος (sulfuric acid derivatives)
 - Alkyl sulfates
 - Alkyl ether sulfates
4. Παράγωγα φωσφορικού οξέος (phosphoric acid derivatives)

2.4.1.2.1 Καρβοξυλικά οξέα (Carboxylic Acids)

Περιορισμένος αριθμός καρβοξυλικών οξέων μπορεί να παρασκευαστεί με συνθετικές μεθόδους, ενώ κάποια παράγονται με φυσικές ή χημικές μεθόδους από την υδρόλυση λιπιδίων (13). Τα καρβοξυλικά οξέα είναι λιπαρά οξέα που προκύπτουν από την υδρόλυση τριγλυκεριδίων (triglycerides), αλκοξυλιωμένων καρβοξυλικών οξέων (alkoxylated carboxylic acids) και λακτυλικών ενώσεων (lactylates).

Τα λιπαρά οξέα σε διάλυμα με *pH* μικρότερο από 6 ή 7 δεν ιονίζονται και παρουσιάζουν περιορισμένες καθαριστικές ιδιότητες, ενώ σε οργανικούς διαλύτες μπορούν να λειτουργήσουν ως γαλακτωματοποιητές. Σε διάλυμα με μειωμένο *pH* θεωρούνται ανιονικά ενώ σε αυξημένο *pH* κατατάσσονται στα κατιονικά (12). Τα άλατα με λιγότερα από 10 άτομα άνθρακα στην αλυσίδα τους δεν επιτυγχάνουν ικανοποιητικό καθαρισμό και αφρισμό (12), (13), ενώ έχουν περιορισμένες γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες (12).

Τα υδατοδιαλυτά άλατα των καρβοξυλικών οξέων με περισσότερα άτομα άνθρακα που αποκαλούνται σαπούνια (soaps) θεωρούνται πολύ χρήσιμα αμφίφιλα παράολο που έχουν *pH* αρκετά πάνω από 7, και χρησιμοποιούνται ως καθαριστικά δέρματος και μαλλιών (12) και ως γαλακτωματοποιητές. Είναι για παράδειγμα εκτεταμένη η χρήση τους σε αφρούς ξυρίσματος όπου πετυχαίνουν πλούσιο αφρισμό

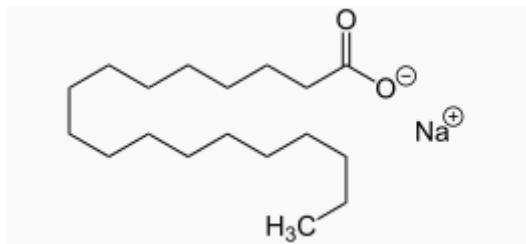
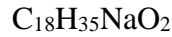


Σχήμα 9 - Σαπωνοποίηση λιπαρών οξέων για την παραγωγή ανιονικού καθαριστικού (σαπουνιού)

(32)

Τα αδιάλυτα στο νερό άλατα των καρβοξυλικών οξέων έχουν άλλες χρήσεις. Ο λαυρικός ψευδάργυρος (zinc laurate) και το στεατικό μαγνήσιο (magnesium stearate) για

παράδειγμα, χρησιμοποιούνται σε καλλυντικά ως λιπαντικά σε πούδρες (powders) και ως συνδετικοί παράγοντες, ενώ το στεατικό νάτριο (sodium stearate) διαλυμένο σε διάλυμα θερμής αλκοόλης όταν ψύχεται σχηματίζει μία ζελατώδη δομή (gel), και για αυτό χρησιμοποιείται εκτεταμένα στα αποσμητικά τύπου stick (12), (13)



Σχήμα 10 - Μοριακός και στερεοχημικός τύπος στεατικού νατρίου (sodium stearate)

(33)

Ο λαυρικός ψευδάργυρος (zinc laurate) και το στεατικό μαγνήσιο (magnesium stearate) χρησιμοποιούνται ως λιπαντικά σε καλλυντικά σε μορφή πούδρας και ως συνδετικοί παράγοντες.

2.4.1.2.2 Σουλφονικά οξέα (Sulfonic acids)

Τα σουλφονικά οξέα χωρίζονται σε 5 ομάδες:

1. Ταυρίδες (taurides): οι οποίοι αποτελούν μία ομάδα ήπιων surfactants. Σχηματίζονται από την ακυλίωση του 2-αμινοαιθανοσουλφονικού οξέος ή ταυρίνης (taurine) όπως αλλιώς ονομάζεται, ή της ν-μεθυλ-ταυρίνης (13)

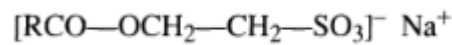


Σχήμα 11 - Sodium methyl oleoyl taurate ($R=C_{17}H_{33}$)

(12)

Σε υδατικά διαλύματα οι ταυρίδες δεν είναι σταθερές και υδρολύονται (12), (13). Αφρίζουν ικανοποιητικά και χρησιμοποιούνται σε αφρόλουτρα και προϊόντα καθαρισμού του δέρματος.

2. Ισοθειονικά οξέα (isethionates): τα οποία είναι εστέρες ισοθειονικού οξέος και λιπαρών οξέων

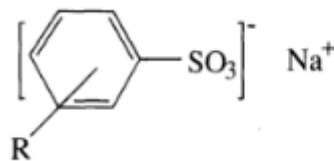


Σχήμα 12 - Sodium lauroyl isethionate (R=C11H23)

(12)

Τα isethionates όπως και τα taurates υδρολύονται στο νερό. Τα άλατά τους είναι πολύ σημαντικά για την κοσμητολογία και χρησιμοποιούνται σε ήπιες συνθετικές μπάρες (syndet bars) καθαρισμού (12), (13). Θεωρείται ότι προκαλούν πολύ ήπιο ερεθισμό (12)

3. Αλκυλ-αρυλ-σουλφονικά οξέα (Alkylaryl sulfonates): σχηματίζονται από την σουλφούρωση (sulfonation) αλκυλοϋποκατάστατων βενζολίων (alkyl substituted benzenes) ή διφαινυλαιθέρων (diphenyl ethers) (12), (13).

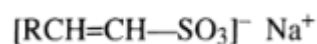


Σχήμα 13 - Sodium dodecylbenzene sulfonate (R=C12H25)

(12)

Όσα έχουν μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες έχουν πολύ καλές απορρυπαντικές ιδιότητες και προκαλούν πολύ καλό αφρισμό. Δε χρησιμοποιούνται όμως πολύ στα καθαριστικά καλλυντικά γιατί αφήνουν μία δυσάρεστη αίσθηση ξηρότητας στο δέρμα. Αυτά που έχουν μικρές ανθρακικές αλυσίδες είναι πολύ χρήσιμα hydrotropes (υδρότροπα), δηλαδή αυξάνουν τη διαλυτότητα στο νερό άλλων surfactant (12), (13)

4. Σουλφονικές ολεφίνες (Olefin sulfonates): είναι περίπλοκα μόρια που σχηματίζονται κατά την σουλφούρωση της α-ολεφίνης (α-olefin sulfonation) (12), (13)

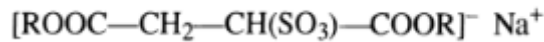


Σχήμα 14 - Sodium alkene sulfonate

(12)

Είναι ιδιαίτερα σταθερά σε χαμηλό pH (12), άρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε όξινο δέρμα (13) και προκαλούν ταχύτατο αφρισμό. Χρησιμοποιούνται και σε καθαριστικά μαλλιών (12), (13)

5. Άλατα των σουλφονυλο-ηλεκτρικών μονο- και διεστέρων (sulfosuccinates): σχηματίζονται από μονοεστέρες και διεστέρες που αντιδρούν με ένα θειώδες άλας (sulfite) (12), (13)



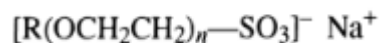
Σχήμα 15 - Dioctyl sulfosuccinate (R=C8H17)

(12)

Χρησιμοποιούνται ευρέως ως ήπια καθαριστικά μαλλιών και δέρματος. Δεν αφρίζουν καλά αλλά δεν εμποδίζουν τον αφρισμό άλλων surfactants. Μειώνουν τον ερεθισμό που προκαλείται από άλλα surfactants (12), (13)

Είναι ακόμα ορισμένα μεμονωμένα σουλφονικά οξέα που χρησιμοποιούνται ως surfactants σε καλλυντικά:

αλκοξυλιωμένες σουλφονικές αλκοόλες: οι οποίες είναι πολύ περίπλοκες χημικές ενώσεις (13)

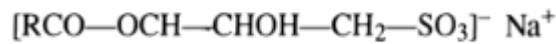


Σχήμα 16 - Sodium C12-15 parenth-7 sulfonate (R=C13H27, n=7)

(12)

Είναι ουσίες διαλυτές στο νερό που παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα και έχουν πολύ καλές καθαριστικές ιδιότητες μειώνοντας τον ερεθισμό που προκαλούν τα alkyl sulfonates (12).

Ακυλογλυκεριδικά σουλφονικά οξέα (acylglyceride sulfonates): από τα οποία μόνο το συνομονογλυκεριδικό σουλφονικό νάτριο (Sodium cocomonoglyceride sulfonate) παρουσιάζει ενδιαφέρον ως επιφανειοδραστικό.



Σχήμα 17 - Sodium cocomonoglyceride sulfonate ($R=C_{11}H_{23}$)

(12)

Χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια σε οδοντόκρεμες.

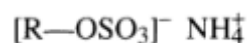
2.4.1.2.3 Εστέρες θεικού οξέος (Sulfuric acid esters)

Επειδή έχουν δεσμό άνθρακα οξυγόνου θείου η χρήση τους περιορίζεται σε προϊόντα με ουδέτερο pH. Θα πρέπει να αδρανοποιηθούν πριν τη χρήση καθώς υδρολύονται ταχύτατα στο νερό (12), (13)

Χωρίζονται σε δύο ομάδες:

1. Θεικοί αλκυλεστέρες (alkyl sulfates): σχηματίζονται μέσω της σουλφούρωσης μίας λιπαρής αλκοόλης.

Η παρουσία της αλκοόλης τα κάνει να μην έχουν καλό αφρισμό. Επίσης αν χρησιμοποιηθεί αλκοόλη με μικρή ανθρακική αλυσίδα τότε δεν έχουν και καλό καθαρισμό. Χρησιμοποιούνται σε καλλυντικά μόνο αυτοί με ανθρακικές αλυσίδες μεταξύ 12 και 16 ατόμων. Περιέχουν: χλωροσουλφονικό οξύ (chlorosulfonic acid), σουλφαμικό οξύ (sulfamic acid) και θεικό ανυδρίτη (SO_3). Μετά το πέρας της αντίδρασης χρησιμοποιείται ένα αλάτι για αδρανοποίηση που θα εμποδίσει την υδρόλυση (12), (13)



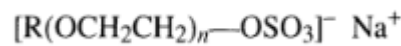
Σχήμα 18 - Ammonium Lauryl Sulfate ($R=C_{12}H_{25}$)

(12)

Εμφανίζουν αφρισμό αλλά χωρίς σταθερότητα. Στη χρήση σε καλλυντικά, ιδίως σε προϊόντα μαλλιών, απαιτείται αραιώση κατά 10-15%. Το ιξώδες του διαλύματος ρυθμίζεται με άλατα, κολλοειδή και άλλες λιπαρές ουσίες. Μπορούν να αναμειχθούν με άλλους ανιονικούς, αμφοτερικούς και μη ιονικούς surfactants, ενώ σχηματίζουν σύμπλοκα με κατιονικούς surfactants και τεταρτοταγείς ενώσεις (12), (13)

Θεωρείται ότι προκαλούν ερεθισμούς και απολιπίδωση του δέρματος καθώς απομακρύνουν τις λιπαρές ουσίες. Χρησιμοποιούνται ως καθαριστικά σε απολεπιστικά και, παρά την έντονη καθαριστική τους δράση, συνδυάζονται με άλλες ενώσεις για να παράξουν διαλυτοματοποιητές ή γαλακτώματα. Δεν θα πρέπει να παραμένουν στο ανθρώπινο δέρμα για μεγάλο χρονικό διάστημα (12), (13)

2. Θεϊκοί αλκυλαιθέρες (alkyl ether sulfates): είναι οι μονοεστέρες θεικού οξέος (sulfuric acid monoesters) που σχηματίζονται από τις alkoxyated alcohols (alkoxyated alcohols). Και πάλι στο τέλος της αντίδρασης πρέπει να γίνει εξουδετέρωση για την αποφυγή υδρόλυσης (12), (13)



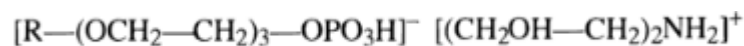
Σχήμα 19 - Sodium C12-13 Pareth Sulfate

(12)

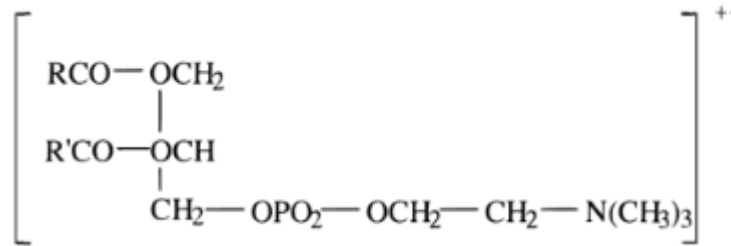
Χρησιμοποιούνται για καθαρισμό και είναι περισσότερο διαλυτοί στο νερό και προκαλούν λιγότερο ερεθισμό από ότι οι θεικοί αλκυλεστέρες (12). Στην ονοματολογία INCI αναφέρονται ως alkyl ether sulfates (13)

2.4.1.2.4 Εστέρες φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Esters)

1. Ενώσεις μονοεστέρων (monoesters) ή διεστέρων (diesters) φωσφορικού οξέος (phosphoric acid) και μίας αιθοξυλιωμένης αλκοόλης (ethoxylated alcohol). Για τη χρήση τους στα καλλυντικά αδρανοποιείται το φωσφορικό οξύ. Είναι λιγότερο ευαίσθητοι σε όξινα διαλύματα και προκαλούν ηπιότερο καθαρισμό από ότι τα σουλφίδια, ερεθίζοντας λιγότερο το δέρμα.



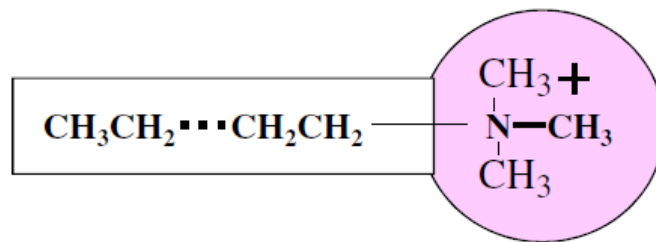
Σχήμα 20 - DEA-Oleth-3 Phosphate (R=C12H33)



Σχήμα 21 - Lecithin

(12)

2.4.1.3 Κατιονικές Επιφανειοδραστικές Ουσίες (Cationic Surfactants)



Σχήμα 22 - Παράδειγμα συντακτικού τύπου κατιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών

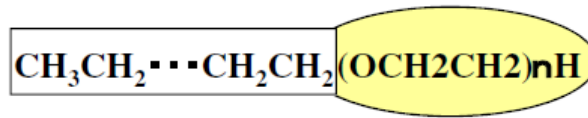
(18)

Κατιονικές είναι οι επιφανειοδραστικές ουσίες όπου η υδρόφιλη κεφαλή είναι φορτισμένη θετικά. Χωρίζονται σε:

- Αμίνες (amines)
- Αλκυμιδαζολίνες (alkymidazolines)
- Αλκοξυλιωμένες αμίνες (alkoxylated amines)
- Ενώσεις τετατοταγούς αμμωνίου (quaternary ammonium)

Οι παραπάνω ενώσεις δε βρίσκουν καθαριστική εφαρμογή σε καλλυντικά επομένως δεν παρουσιάζονται αναλυτικά. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ενώσεις τετατοταγούς αμμωνίου χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ή conditioners και μπορούν να ενταχθούν σε καθαριστικά καλλυντικά σε συνδυασμό με άλλα επιφανειοδραστικά (12), (13), (34)

2.4.1.4 Μη ιονικά επιφανειοδραστικά (Nonionic Surfactants)



Σχήμα 23 - Παράδειγμα συντακτικού τύπου μη ιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών

(18)

Στο pH που κυμαίνονται τα καλλυντικά, τα μη ιονικά επιφανειοδραστικά δεν παρουσιάζουν φορτίο. Η διαλυτότητά τους εξαρτάται από την παρουσία υδροξυλικών ομάδων. Η θερμότητα επηρεάζει σημαντικά τη διαλυτότητα όπως και τις αμφιφυλικές τους ιδιότητες (12), (13). Η υδρόφιλη ομάδα των μη ιονικών είναι συνήθως πολυοξαιθυλένια (polyoxyethylene), αλλά υπάρχουν ακόμη μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες με γλυκερύλια (glyceryls) ή σορβιτόλες (sorbitols) ανάλογα με τη χρήση (18)

Χωρίζονται σε:

- Αλκοόλες (Alcohols) χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες ως απορρυπαντικά και σε καλλυντικά ως γαλακτωματοποιητές.
- Αλκανοαμίδια (Alkanoamides): χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά αφρισμού και για τον έλεγχο του ιξώδους σε σαμπουάν αλλά και ως αποσμητικά και γαλακτωματοποιητές σε χαμηλές τιμές pH.
- Αμινοξέα (Aminoacids): χρησιμοποιούνται κυρίως σε απορρυπαντικά πιάτων
- Εστέρες (Esters): πολύ σημαντική κατηγορία επιφανειοδραστικών που χρησιμοποιούνται κυρίως ως γαλακτωματοποιητές.
- Αιθέρες (Ethers): χρησιμοποιούνται σε καλλυντικά κυρίως ως γαλακτωματοποιητές και διαλυματοποιητές. Μόνο οι alkyl glycosides χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των μαλλιών.

2.4.2 Επιφανειοδραστικές ουσίες φυσικής προέλευσης (Natural Surfactants)

Σύμφωνα με τις αρχές της «πράσινης χημείας» (green chemistry) φυσική ουσία θεωρείται αυτή που προκύπτει από έναν φυσικό πόρο (φυτικής ή ζωικής προέλευσης), μέσω μίας φυσικής διεργασίας, που μπορεί να είναι εκχύλιση (extraction), ιζηματοποίηση (precipitation) ή απόσταξη (distillation), χωρίς κάποια οργανική (καρβονική) σύνθεση ή μετεπεξεργασία (after-treatment) (16), (17), (27), (35).

Παρόλο που υπάρχουν διαθέσιμα αμφίφιλα μόρια στη φύση οι δυσκολίες αναζήτησής και ανάκτησής τους και ο δύσκολος και ακριβός διαχωρισμός τους από τις ουσίες που ενσωματώνονται, κάνει τα φυσικά επιφανειοδραστικά μη ελκυστικά (27), (35), καθώς περιλαμβάνει μία περίπλοκη διαδικασία πολλών σταδίων:

1. προεπεξεργασία (pre-treatment)
2. υδρόλυση (hydrolysis)
3. εξουδετέρωση (neutralization)
4. επεξεργασία με συντηρητικά
5. ομογενοποίηση (homogenization) και
6. σταθεροποίηση (stabilization)

(27)

Έτσι χρησιμοποιείται ένας ευρύτερος όρος φυσικών επιφανειοδραστικών ουσιών όπου ένα μέρος, είτε το υδρόφοβο είτε το υδρόφιλο, προέρχεται από μία ανανεώσιμη πηγή. Έτσι ο διαχωρισμός των επιφανειοδραστικών γίνεται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

1. Αμφίφιλα βιοτεχνολογικής προέλευσης (μέσω μηκυτίασης ή βακτηρίων) τα οποία αποκαλούνται και βιολογικά επιφανειοδραστικά ή βιο-επιφανειοδραστικά (bio-surfactants)
2. Αμφίφιλα με πολική κεφαλή φυσικής προέλευσης
3. Αμφίφιλα με υδρόφοβη ουρά φυσικής προέλευσης

(16), (17), (35), (36)

Παρά την πολύπλοκη διαδικασία παραγωγής τους, υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον των ερευνητών και των καταναλωτών για επιφανειοδραστικά φυσικής προέλευσης

κυρίως λόγω του βιοδιασπώνται με ευκολία στο περιβάλλον. Παράλληλα έχει αποδειχθεί ότι η παραγωγή τους συμβάλλει λιγότερο από ότι η παραγωγή των συνθετικών στην απελευθέρωση CO₂ που θεωρείται το κύριο αέριο υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Τέλος έχει αποδειχθεί ότι παράγουν καλύτερης ποιότητας και μεγαλύτερης σταθερότητας αφρό, με μικρότερες φυσαλίδες από ότι τα συνθετικά (27)

Από τις παραπάνω κατηγορίες φυσικών επιφανειοδραστικών εφαρμογή σε καλλυντικά βρίσκουν μόνο τα βιολογικά επιφανειοδραστικά και τα αμφίφιλα με κεφαλή φυσικής προέλευσης (17)

2.4.2.1 Βιολογικά επιφανειοδραστικά ή βιο-επιφανειοδραστικά (Bio-surfactants) ή μικροβιακά επιφανειοδραστικά (microbial surfactants)

Τα βιολογικά επιφανειοδραστικά ή βιο-επιφανειοδραστικά παράγονται από διάφορους μικροοργανισμούς (βακτήρια, μύκητες και ζυμομύκητες και μικροβιακά ένζυμα μέσω της βιοτεχνολογίας (37). Τα βιο-επιφανειοδραστικά παρουσιάζουν σημαντικά συγκριτικά πλεονεκτήματα σε σχέση με όσα συντίθενται χημικά, όπως μικρότερη τοξικότητα, καλύτερη βιοαποικοδομησιμότητα (37), μεγαλύτερη συμβατότητα σε φόρμουλες, απαίτηση για χαμηλότερη κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (CMC), σταθερότητα κατά τη μεταβολή του pH ή της θερμοκρασίας (16), (17), (37), αλλά και βιολογικά οφέλη όπως ενισχυμένη αντιμικροβιακή (38), αντιβιοτική και αιμολυτική δράση (17), μέχρι και δράση εναντίον των καρκινικών όγκων (16), βρίσκοντας πολλές εφαρμογές στις βιομηχανίες τροφίμων, καλλυντικών, φαρμάκων και στον ενεργειακό και περιβαλλοντικό τομέα (16), (37).

Εντοπίστηκαν για πρώτη φορά ως εξωκυτταρικές αμφίφιλες ενώσεις σε έρευνες για τη ζύμωση υδρογονανθράκων στα τέλη της δεκαετίας του 1960 (16), όπου οι Arima et al. (39), απομόνωσαν και χαρακτήρισαν ως «surfactin» ένα κρυσταλλικό πεπτιδολιπιδικό (peptidelipid) τασιενεργό που παρήγαγαν από το *bacillus subtilis*. Πέτυχαν να απομονώσουν το επιφανειοδραστικό σε λεπτή κρυσταλλική μορφή και παρατήρησαν ότι είχε τασιενεργή διεπιφάνεια αρκετά μεγαλύτερη του γνωστότερου τότε τασιενεργού: sodium lauryl sulfate (39).

Σύμφωνα με πρόσφατη αναζήτηση στη βάση δεδομένων καταχώρισης διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας και εμπορικών σημάτων: USPTO (United States Patent and Trademark Office), κατά τη διάρκεια συγγραφής της παρούσης εργασίας, είχαν καταχωρηθεί 673

πατέντες βιο-επιφανειοδραστικών σε καλλυντικά (40). Η χρήση τους όμως στα καλλυντικά γίνεται έπειτα από μεγάλη περίσκεψη καθώς έχουν υψηλό κόστος παραγωγής και περιορισμένη ποικιλία δομών (16), (17), (36), (41), (42).

Τα περισσότερα βιο-επιφανειοδραστικά είναι παράγωγα βιοτεχνολογίας από βακτήρια (bacteria), ζυμομύκητες (yeasts) και μύκητες (fungi) κατά τη διάρκεια καλλιέργειών υδρογονανθράκων (16). Βιο-επιφανειοδραστικά παράγονται και από παραπροϊόντα της βιομηχανίας, όπως από απόβλητα ελαιοτριβείου, ζωικά λίπη, τηγανημένα έλαια, πολτοί εξοπουδετέρωσης (soap-stocks), μελάσες, ορό γάλακτος, καλαμποκέλαιο, αμυλούχα υποστρώματα (37). Πολλά βιο-επιφανειοδραστικά δεν μπορούν να παραχθούν εύκολα με βιοχημικές διεργασίες και για τα υπόλοιπα είναι δύσκολη η παραγωγή τους σε ικανές ποσότητες, με εξαίρεση τα σοφορολιπίδια (sophorolipids) και τα λιπίδια μαννοσυλοερυθριτόλης (mannosyloerythritol lipids). Η γενετική του μικροοργανισμού από τον οποίο θα εξαχθούν καθορίζει το αν το παραγόμενο επιφανειοδραστικό θα έχει την επιθυμητή απόδοση (16), (42).

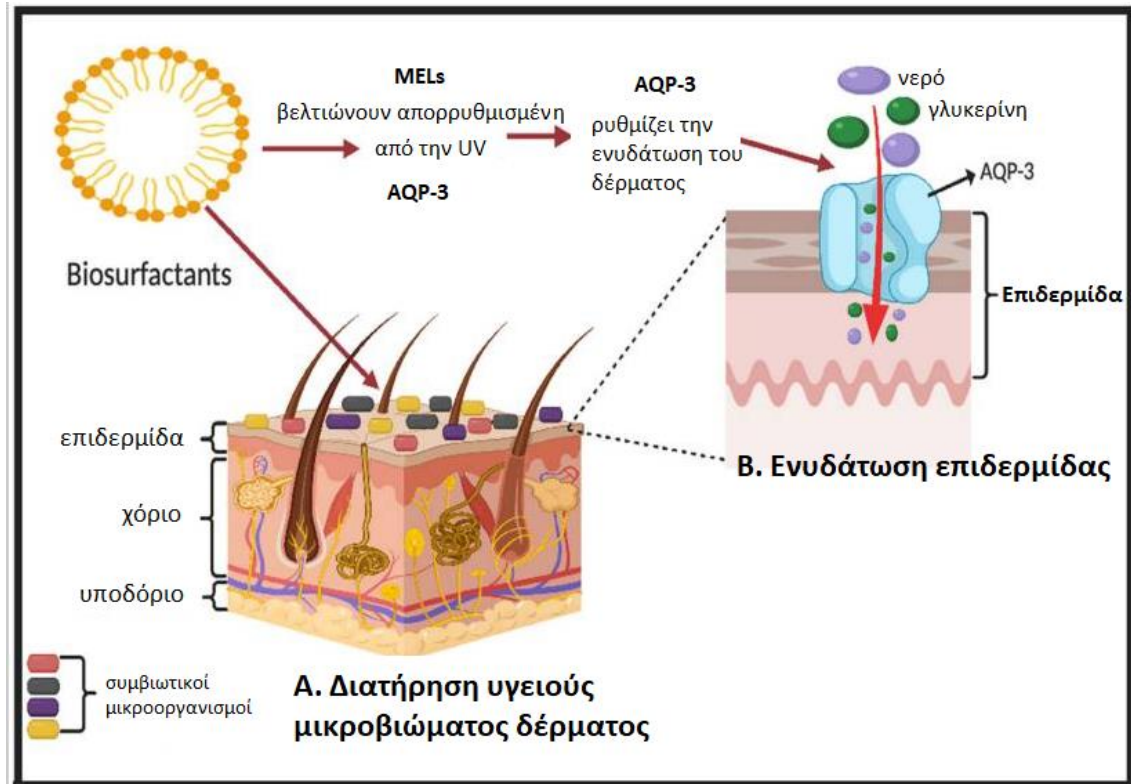
Παρόλο που μπορούν να ταξινομηθούν με πολλούς τρόπους, τα βιο-επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιούνται σε καλλυντικά συνήθως χωρίζονται με βάση τη χημική τους δομή σε:

- Γλυκολιπίδια (glycolipids) (43)
- Λιποπεπτίδια (lipopeptides)
- Λιποπρωτεΐνες (lipoproteins)
- Λιπαρά οξέα (fatty acids)
- Φωσφολιπίδια ή φωσφατίδια (phospholipids)
- Ουδέτερα λιπίδια (neutral lipids)
- Πολυμερικά επιφανειοδραστικά

(16), (17), (37). Εκτός των πολυμερικών επιφανειοδραστικών όλα τα υπόλοιπα έχουν μικρό μοριακό βάρος (44), (45)

Στα καλλυντικά έχει αποδειχθεί ότι τα επιφανειοδραστικά που προέρχονται από μικροοργανισμούς πέρα από τον καθαρισμό και τη γαλακτωματοποίηση, μπορούν να ενισχύσουν την τραχύτητα (46), (47) και να έχουν ενυδατική δράση λειτουργώντας όπως τα επιδερμικά λιπίδια που αποκαλούνται κηραμίδια (ceramides) (46), καθώς η ελάττωση

των κηραμιδίων του δέρματος έχει συνδεθεί με ασθένειες όπως την ατοπική δερματίτιδα, το έκζεμα και την ψωρίαση (48). Συνήθως χρησιμοποιείται συνδυασμός βιοεπιφανειοδραστικών σε καλλυντικά για καλύτερα αποτελέσματα (47)



Εικόνα 2 - Πιθανά οφέλη των γλυκολιπιδικών και λιποπεπτιδικών μικροβιακών βιοεπιφανειοδραστικών στο ανθρώπινο δέρμα και στο μικροβίωμα του

(48)

MELs: Mannosylerythritol lipids (Λιπίδια μαννοσυλερυθριτόλης)

AQP-3: Aquaporin 3 (ακουαπορίνη-3)

2.4.2.1.1 Γλυκολιπίδια (glycolipids)

Τα γλυκολιπίδια θεωρούνται ότι έχουν τόσα πολλά πλεονεκτήματα που ίσως δώσουν τη δυνατότητα για την μερική αντικατάσταση των συνθετικών επιφανειοδραστικών (42), (49). Δεν παρουσιάζουν πιο σημαντικές ιδιότητες από τα υπόλοιπα βιοεπιφανειοδραστικά αλλά είναι ευρέως διαθέσιμα και παράγονται από ανανεώσιμες πηγές σε μεγάλες ποσότητες (17), (49). Τα γλυκολιπίδια σε καλλυντικά προσδίδουν πολλαπλές ιδιότητες όπως ενυδάτωση, αντιβακτηριακή και αντιοξειδωτική δράση, ενεργοποίηση μακροφάγων κυττάρων, αποχρωματισμό, διέγερση της σύνθεσης της λεπτίνης (50)

Τα γλυκολιπίδια είναι πολυακόρεστα αλειφατικά (aliphatic) ή υδροξυαλειφατικά (hydroxyaliphatic) οξέα μαζί με υδατανθρακικό (carbohydrate) τμήμα. Αναλόγως του υδατανθρακικού τμήματος, χωρίζονται σε:

- λιπίδια ραμνόζης (rhamnose lipids)
- λιπίδια τρεαλόζης (trehalose lipids)
- λιπίδια της σοφορόζης (sophorose lipids)
- λιπίδια κελλοβιόζης (cellobiose lipids)
- λιπίδια μαννοσυλερυθριτόλης (mannosylerythritol lipids)
- λιπομαννοσυλ-μαννιτόλες (lipomannosyl-mannitols), λιπομαννάνες (lipomannans)
- λιποαραβινομαννάνια (lipoarabinomannanes), διγλυκοσυλικά διγλυκερίδια (diglycosyl diglycerides)
- μονοακυλογλυκερόλη (monoacylglycerol) και γαλακτοζυλο-διγλυκερίδιο (galactosyl-diglyceride)

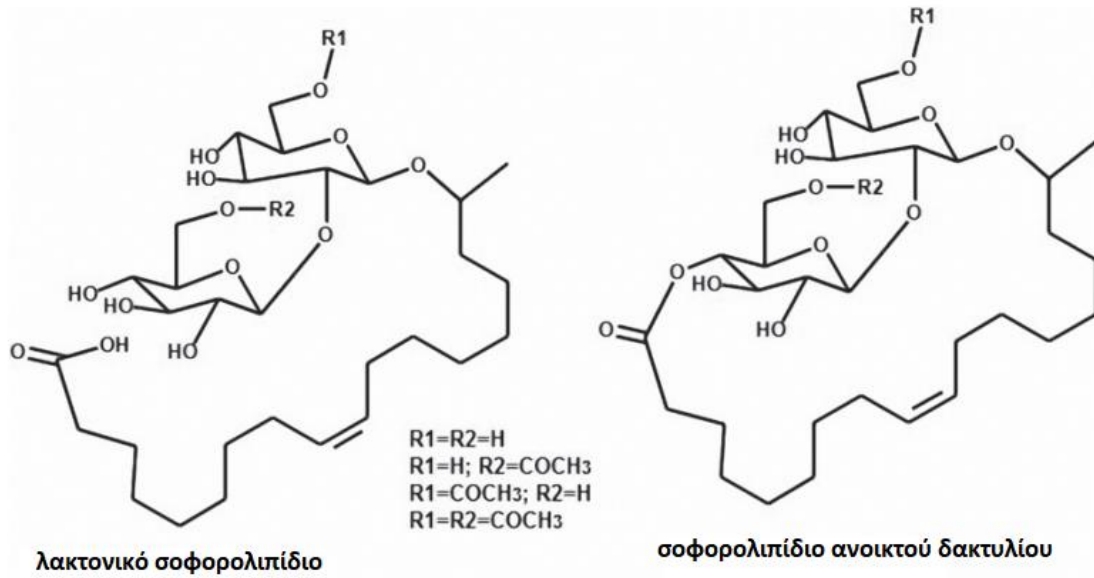
(47)

Τα γλυκολιπίδια που έχουν διερευνηθεί περισσότερο για τη χρήση ως επιφανειοδραστικά σε καλλυντικά είναι τα λιπίδια σοφορόζης, ραμνόζης και μαννοσυλερυθριτόλης (50)

Γλυκολιπίδια σοφορόζης (sophorose lipids)

Τα λιπίδια σοφορόζης είναι τα πρώτα βιο-επιφανειοδραστικά τα οποία εξετάστηκαν για τη χρήση τους σε καλλυντικά (51). Παράγονται από μη παθογόνα στελέχη διάφορων ζυμομυκήτων, όμως το στέλεχος *Candida bombicola* θεωρείται το μοναδικό από το οποίο υπάρχει παραγωγή γλυκολιπιδίων σοφορόζης για καλλυντικά σήμερα (17), (42), (52).

Κατατάσσονται στα μη ιονικά (nonionic) επιφανειοδραστικά (17). Το υδρόφιλο μέρος ενός σοφορολιπιδίου αποτελείται από δισακχαρική σοφορόζη (2-O-b-D-γλυκοπυρανοσυλ-D-γλυκοπυρανόζη) ενώ το υδρόφοβο μέρος περιλαμβάνει ένα υδροξυλιωμένο λιπαρό οξύ, το οποίο συνδέεται μέσω ενός β-γλυκοσιδικού δεσμού με το μόριο της σοφορόζης (17).



Σχήμα 24 - Στερεοχημικοί τύποι σοφορολιπιδίων

(17)

Τα σοφορολιπίδια είναι λειτουργικά σε αλατούχες συγκεντρώσεις και σε μεγάλο εύρος θερμοκρασίας (17), (53) αλλά είναι ιδιαίτερα ασταθή σε αλκαλικά περιβάλλοντα ($pH > 7.0$) όπου υδρολύονται. Σε όξινο περιβάλλον ($pH < 5$) περισσότερο διασπείρονται στο νερό αντί να διαλύονται, άρα δε χρησιμοποιούνται σε συνθέσεις καλλυντικών που περιέχουν ενεργές όξινες ουσίες (52).

Ο ακόλουθος πίνακας «συμπυκνώνει» τις σημαντικότερες δράσεις οι οποίες αντιστοιχούν και στη χρήση των σοφορολιπιδίων σε καλλυντικά:

Πίνακας 5 - Δράση σοφορολιπιδίων και αντίστοιχη χρησιμότητά τους σε καλλυντικά

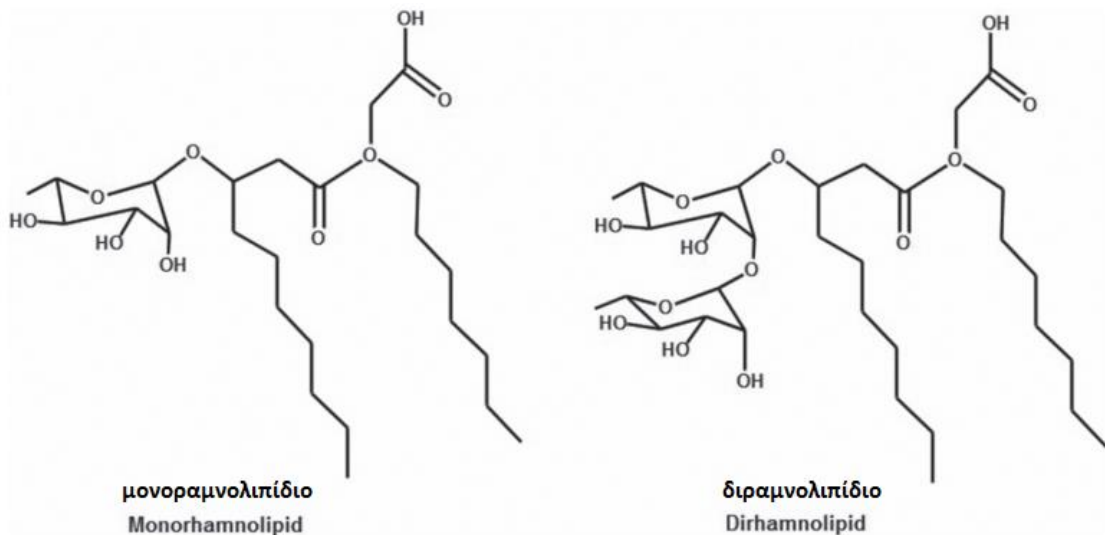
Δράση	Χρήση σε καλλυντικά
Μη μικροβιακή	<ul style="list-style-type: none"> • γαλακτωματοποίηση • διαβροχή • αφρισμός (foaming) • απορρόπηση - καθαρισμός
Μικροβιακή	<ul style="list-style-type: none"> • θεραπεία ακμής • κατά της πιτυρίδας • ως αποσμητικά σώματος
Αφαίρεση επιφανειακών στρωμάτων κεράτινης στιβάδας	<ul style="list-style-type: none"> • απολέπιση • αποχρωματισμός

Δράση	Χρήση σε καλλυντικά
διέγερση σύνθεσης λεπτίνης στα λιποκύτταρα	<ul style="list-style-type: none"> • θεραπεία κυτταρίτιδας
Διέγερση ινοβλαστικού μεταβολισμού Σύνθεση κολλαγόνου Αναστολή ελευθέρων ριζών	<ul style="list-style-type: none"> • αντιγήρανση
Διακοσμητική	<ul style="list-style-type: none"> • pencil-shaped lip rouge • κρέμα χειλιών • σκιές ματιών • πούδρες

(17), (50), (54)

Γλυκολιπίδια ραμνόζης (rhamnose lipids)

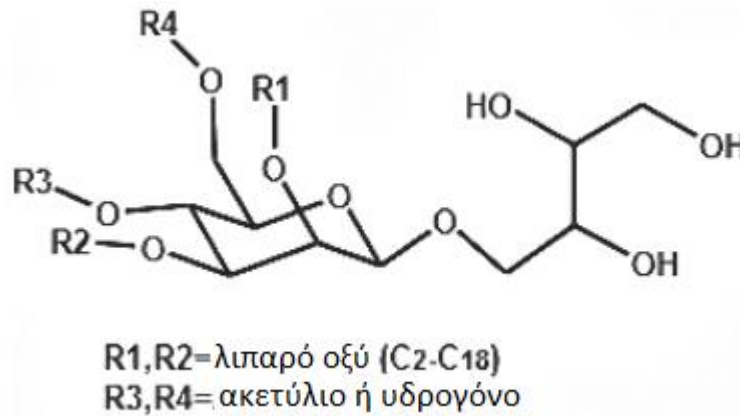
Οι περισσότερες ερευνητικές δημοσιεύσεις που αναζητούν την προσθήκη βιο-επιφανειοδραστικών σε καλλυντικά αφορούν γλυκολιπίδια ραμνόζης. Τα ραμνολιπίδια αποτελούνται από ένα ή δύο μόρια λ-ραμνόζης και ένα ή δύο μόρια β-υδροξυαλκανοϊκού οξέος (hydroxyalkanoic acid) και προέρχονται κυρίως από το βακτήριο: *Pseudomonas aeruginosa* (17). Κατατάσσονται στα ανιονικά επιφανειοδραστικά με έντονο υδρόφιλο χαρακτήρα (55). Χρησιμοποιούνται κυρίως ως γαλακτωματοποιητές (17) και αντιμικροβιακοί παράγοντες (56)



Σχήμα 25 - Στερεοχημικοί τύποι ραμνολιπιδίων

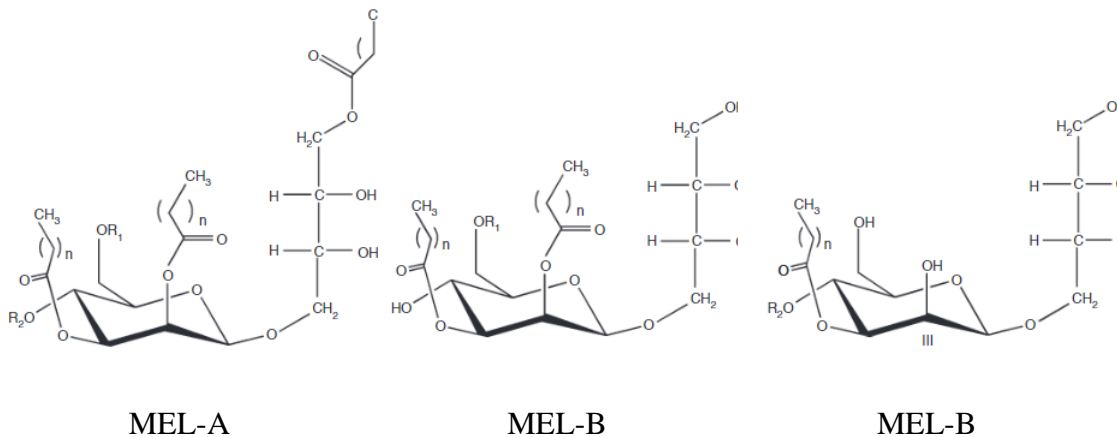
Λιπίδια μαννοσυλερυθριτόλης (Mannosylerythritol lipids - MELs)

Τα λιπίδια μαννοσυλερυθριτόλης (MELs ή ustilipides) θεωρούνται νέα τάση στην σύνθεση καλλυντικών με τασιενεργά γλυκολιπίδια. Σχηματίζονται από την 4-O-b-D-μαννοπυρανοσυλ-μεσο-ερυθριόλη (4-O-b-D-mannopyranosyl-meso-erythriol) ως υδρόφιλο τμήμα, και λιπαρά οξέα διαφορετικών αλυσίδων υδρογονάνθρακα, ως υδρόφοβο τμήμα



Σχήμα 26 - Γενικός στερεοχημικός τύπος λιπιδίων μαννοσυλερυθριτόλης

Χωρίζονται σε MEL-A, B, C και D ανάλογα με την ακετυλιωμένη ομάδα.



Σχήμα 27 - Στερεοχημικοί τύποι μαννοσυλερυθριτόλης MEL-A, MEL-B, MEL-C

Παράγονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από το μυκητιακό στέλεχος *Pseudozyma* και λιγότερο από το *Ustilago sp.* Τα MEL-A και B είναι ισχυρά υδρόφοβα και έχουν ιδιαίτερη τασιενεργή δράση με μικρή κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (CMC), κάνοντάς τα ιδιαίτερα χρήσιμα ως γαλακτωματοποιητές, μέσα διασποράς και

καθαριστικά (17), (57), όπως και ενυδατικά, λόγω παρόμοιας δομής με τα κεραμίδια και τέλος ως επανορθωτικά μαλλιών (16)

Ο παρακάτω πίνακας συγκεντρώνει τις βασικές ιδιότητες και δράσεις των βιο-επιφανειοδραστικών με γλυκολιπιδική δομή.

Πίνακας 6 – Προέλευση, ιδιότητες/δράσεις και τοξικότητα γλυκολιπιδικών βιο-επιφανειοδραστικών

Βιο-επιφανειοδραστικό (Bio-surfactant)	Παράγωγο μικροβιακό στέλεχος	Ιδιότητες / Δράσεις	Τοξικότητα
Γλυκολιπίδια σοφορόζης (sophorose lipids)	<i>Candida spp.</i>	Αμφίφιλα καθαριστικά Μη αποτελεσματικοί γαλακτωματοποιητές	Βιοδιασπώνται με ευκολία ασφαλή
Γλυκολιπίδια ραμνόζης (rhamnose lipids)	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Ανιονικά υδρόφιλα καθαριστικά	ασφαλή
Λιπίδια μαννοσυλερυθριτόλης (Mannosylerythritol lipids - MELs)	<i>Pseudozyma antarctica</i>	καθαριστικά με χαμηλή CMC Αντιμυκητιασικά αντιοξειδωτικά	Ασφαλή για το ανθρώπινο δέρμα και μάτια
Trehalose Lipids	<i>Rhodococcus erythropolis</i> <i>Actinomycetales</i>	καθαριστικά	Χαμηλή τοξικότητα Μικρότερος βαθμός ερεθισμού από το sodium dodecyl sulfate (SDS)
Κελλοβιολιπίδια (Cellobiolipids)	<i>Pseudozyma fusiformata</i> <i>Cryptococcus humicola</i> <i>Sclerotinia sclerotiorum</i> <i>Phomopsis helianthi</i> <i>Ustilago maydis</i>	καθαριστικά Αντιμυκητιασικά	Δεν έχουν μελετηθεί

(45)

2.4.2.1.2 Λιποπεπτίδια (lipopeptides) και λιποπρωτεΐνες (lipoproteins)

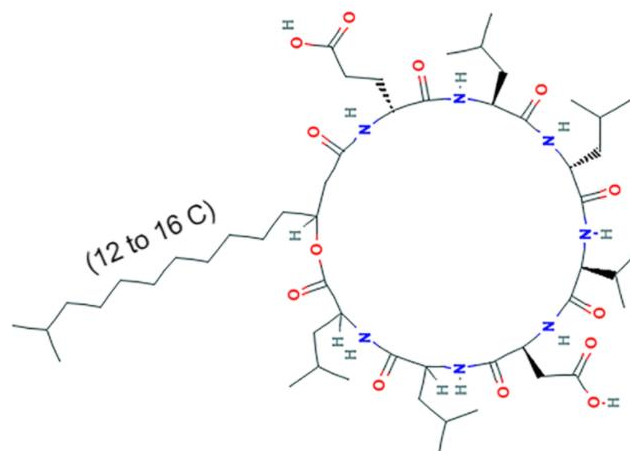
Τα λιποπεπτίδια, ή ακυλοπεπτίδια, αποτελούνται από ένα λιπαρό οξύ και μία μικρή γραμμική ή κυκλική πεπτιδική αλυσίδα. Παράγονται από διάφορους μικροοργανισμούς, όπως μανιτάρια ή άλλα γένη βακτηρίων (58), όπως *Paenibacillus sp.*, *Arthrobacter sp.* (16), *Pseudomonas sp.* (17), (58) και *Bacillus. Subtilis* όπου θεωρείται ότι είναι η πιο οικονομικά αποδοτική πηγή λιποπεπτιδίων από αμυλούχα συστατικά (16)

Τα λιποπεπτίδια ή ακυλοπεπτίδια αποτελούν μία οικογένεια ομόλογων δομών που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς:

- τον τύπο, τον αριθμό των αμινοξέων της πεπτιδικής ρίζας (7 έως 25 αμινοξέα)
- το μέγεθος και την σύνθεση της λιπαρής όξινης ανθρακικής αλυσίδας (13 έως 17 άνθρακες)
- το δεσμό μεταξύ των δύο παραπάνω στελεχών (17), (58).

Η ποικιλία της δομής των λιποπεπτιδίων συμβάλλει στην πολλαπλή τους δράση, ως καθαριστικά, γαλακτωματοποιητές, παράγοντες διασποράς, αύξησης αλλά και καταστολής αφρισμού, διαλυματοποίησης, κινητοποίησης, μεταβολής του ιξώδους και (16), (17), (58). Χρησιμοποιούνται σε καλλυντικά ως συστατικά καθαρισμού, γαλακτωματοποίησης, αντιγήρανσης, αντιρυτιδικά, λευκαντικοί παράγοντες, όπως και συντηρητικά λόγω αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων (16), (17), (41), (58), (59).

Το βιο-επιφανειοδραστικό κυκλικό λιποπεπτίδιο (cyclic lipopeptide – CLP) έχει αποδειχθεί σταθερό σε μεγάλο εύρος αλκαλικών διαλυμάτων (pH 7.0 έως 12) και σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου φαίνεται να μη χάνει καμία από τις επιφανειοδραστικές ιδιότητές του (60). Το επιφανειοδραστικό λιποπεπτίδιο που παράγεται από το *Bacillus Subtilis* καλείται σουρφακτίνη (surfactin) (16), (39), (45), (61) και θεωρείται ένα από τα πιο χρήσιμα βιο-επιφανειοδραστικά σήμερα (36), (45). Αποτελείται από 7 αμινοξέα τα οποία συνδέονται με καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες λιπαρών οξέων μακρών αλυσίδων (με 12 έως 16 άνθρακες), ώστε να σχηματίσουν μία δομή κυκλικού δακτυλίου λακτόνης (lactone) (39)



Σχήμα 28 - Στερεοχημικός τύπος σουρφακτίνης (surfactin)

(62)

Η σουρφακτίνη είναι όξινη ουσία η οποία είναι διαλυτή σε αλκαλικό νερό, σε πολλούς οργανικούς διαλύτες και μίγματα που περιέχουν υδατική και ελαιώδη φάση (45). Έχει βρεθεί ότι μπορεί να μειώσει την επιφανειακή τάση του νερού σε συγκρίσιμο βαθμό με το sodium lauryl sulfate (16), (45), (50), (59) και τον θειικό δωδεκυλεστέρα (dodecyl sulfate) (16), (63). Η σουρφακτίνη πέρα από τον καθαρισμό, έχει επιδείξει αντικολλητικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιβιοτικές, αντιβακτηριακές, αντικαρκινικές ιδιότητες και μπορεί χρησιμοποιηθεί ακόμα και σε νανοφόρμουλες τόσο για τις παραπάνω δράσεις όσο και ως σταθεροποιητικός παράγοντας (45)

Γενικότερα τα καθαριστικά καλλυντικά (cleansers) που περιλαμβάνουν λιποπεπτίδια έχουν εξαιρετικές καθαριστικές ιδιότητες προκαλώντας πολύ χαμηλό ερεθισμό (16), είναι σταθερά γενικά στην τιμή pH που παράγονται τα καλλυντικά, αλλά χρειάζεται προσθήκη συντηρητικών καθώς είναι ευαίσθητα σε μικρόβια (12).

Οι λιποπρωτεΐνες θεωρούνται επιφανειοδραστικά βιοπολυμερή. Είναι διαλυτά σύμπλοκα πρωτεϊνών και λιπιδίων που μεταφέρουν λιπίδια κατά την κυκλοφορία του αίματος σε όλα τα σπονδυλωτά και τα έντομα. Χωρίζονται με βάση την συσχέτιση πυκνότητας μεταξύ της περιεχόμενης πρωτεΐνης και λιπιδίων σε:

- Χυλομικρά (Chylomicrons – CM)
- Λιποπρωτεΐνες πολύ χαμηλής πυκνότητας (Very Low Density – VLDL)
- Λιποπρωτεΐνες χαμηλής πυκνότητας (Low Density – LDL)
- Λιποπρωτεΐνες υψηλής πυκνότητας (High Density – HDL)

(45).

Ο παρακάτω πίνακας συγκεντρώνει τις βασικές ιδιότητες και δράσεις των βιο-επιφανειοδραστικών με λιποπεπτιδική ή λιποπρωτεϊνική δομή.

Πίνακας 7 - Προέλευση, δράσεις και τοξικότητα λιποπεπτιδίων και λιποπρωτεϊνών

Βιο-επιφανειοδραστικό (Bio-surfactant)	Παράγωγο μικροβιακό στέλεχος	Δράσεις	Τοξικότητα
Σουρφακτίνη (surfactin)	<i>Bacillus subtilis</i>	καθαριστικό αντικολλητικό αντιφλεγμονώδες αντιβιοτικό αντιβακτηριακό αντικαρκινικό	Μέχρι 500 mg/Kg καμία παρενέργεια Μετά τα 1000 mg/Kg νέκρωση ηπατοκυττάρων
Ιτουρίνη (iturin)	<i>Bacillus subtilis</i>	καθαριστικό αντιμηκυτιακό αντιβακτηριακό	Πολύ χαμηλή τοξικότητα Μικρός κίνδυνος ερεθισμού
Fengycin	<i>Bacillus subtilis</i>	Καθαριστικό αντιμηκυτιακό	Μέτρια αιμολυτική δράση
Viscosin	<i>Pseudomonas viscosa</i>	Καθαριστικό αντιμυκοβακτηριακό	Δεν έχει μελετηθεί
Lichenysin	<i>Bacillus licheniformis</i>	Ανιονικό καθαριστικό Αντιμικροβιακό Αντιφλεγμονώδες αντικαρκινικό]	Δεν έχει μελετηθεί
Gramicidin	<i>Bacillus brevis</i>	καθαριστικό αντιμικροβιακό	Δεν έχει μελετηθεί
Πολυμυξίνες (Polymyxins)	<i>Bacillus polymyxa</i>	καθαριστικό αντιμικροβιακό	Δεν έχει μελετηθεί
Μεγοβαλισίνη (Megovalicin)	<i>Mycobacteria</i>	αντικολλητικό αντιβιοτικό δραστικό βακτηριοκτόνο κολλητικό σε αβιωτικό υλικό	Καμία τοξικότητα

(45)

2.4.2.2 Επιφανειοδραστικά με υδρόφιλο μέρος φυσικής προέλευσης

2.4.2.2.1 Σάκχαρο ως υδρόφιλη ομάδα

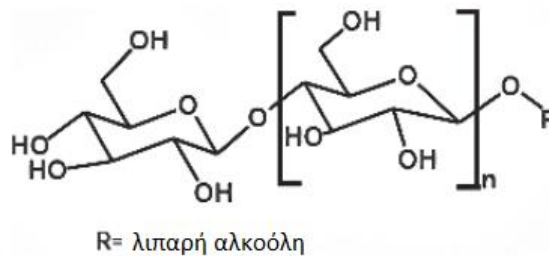
Τρεις κατηγορίες επιφανειοδραστικών που βασίζονται στη ζάχαρη εμφανίζουν ενδιαφέρον για τα καλλυντικά:

1. Αλκυλοπολυγλυκοζίτες (alkyl polyglucides - APGs)
2. Αλκυλογλυκαμίδια (Alkyl glucamides)
3. Εστέρες ζαχάρου (Sugar esters)

(17), (35)

Αλκυλοπολυγλυκοζίτες (Alkyl polyglucosides APGs)

Οι αλκυλο-πολυγλυκοζίτες είναι αποτέλεσμα γλυκοζυλίωσης, είτε μεταξύ γλυκόζης και μίας λιπαρής αλκοόλης, ή διακετυλίωση αλκυλογλυκοσιδίου με μικρή αλυσίδα και μίας αλκοόλης με μεγάλη αλυσίδα (35)



Σχήμα 29 - Στερεοχημικός τύπος αλκυλο-πολυγλυκοζιτών (APGs)

Στα καλλυντικά χρησιμοποιούνται κυρίως ως γαλακτωματοποιητές και παράγοντες καθαρισμού, είναι εξαιρετικά φιλικό τόσο προς το δέρμα, καθώς δεν προκαλούν ερεθισμούς, όσο και για το περιβάλλον (64). Στη χρήση τους σε καθαριστικά καλλυντικά παρουσιάζουν καλύτερο αφρισμό, τόσο σε όγκο όσο και σε σταθερότητα, από τις αιθοξυλικές λιπαρές αλκοόλες (fatty alcohol ethoxylates), και η καθαριστική απόδοση φαίνεται να μην επηρεάζεται από τις μεταβολές pH (65). Θεωρείται ότι τα περισσότερα καθαριστικά πρόσωπου, σώματος και μαλλιών περιέχουν APGs (17)

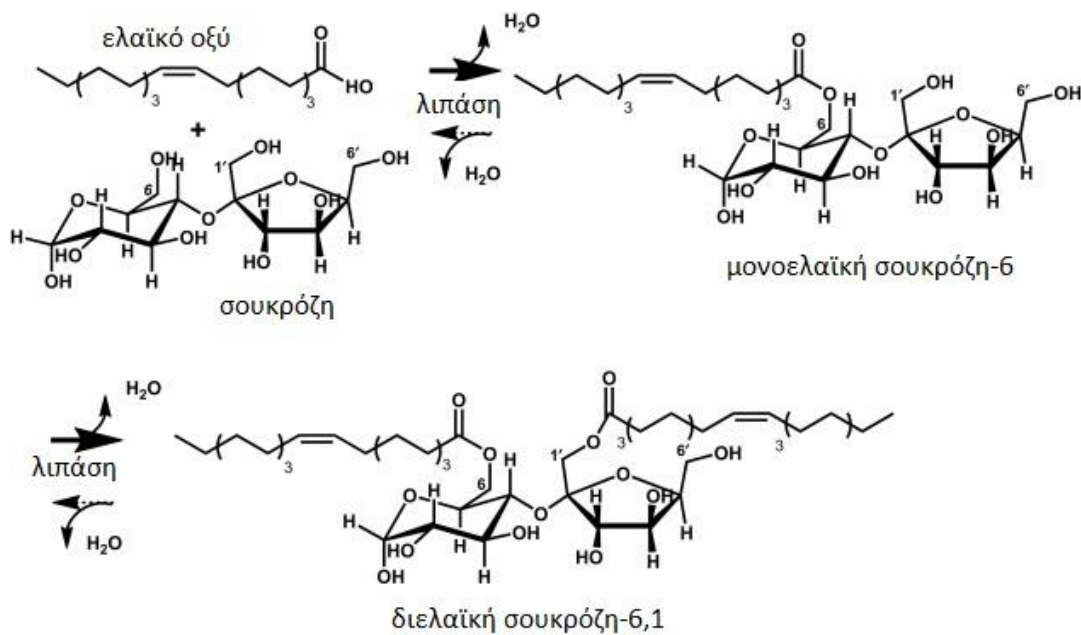
Αλκυλογλυκαμίδια (Alkyl glucamides)

Τα αλκυλογλυκαμίδια ή γλυκαμίδια λιπαρών οξέων όπως ονομάζονται αλλιώς, αποτελούνται από ένα μόριο υδατάνθρακα συνδεδεμένο με την αλυσίδα των λιπαρών οξέων. Η σύνθεσή τους γίνεται με την αντίδραση γλυκόζης με μεθυλαμίνη σε έλλειμμα ώστε να περιοριστεί ο σχηματισμός νιτροζαμινών. Η σύνθεσή τους παρουσιάζει δυσκολίες έτσι οι καλλυντικές βιομηχανίες δεν εξέφρασαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για επιφανειοδραστικά που θα προέρχονταν από αλκυλογλυκαμίδια. (66). Χρησιμοποιούνται

πάντως σε καθαριστικά προϊόντα για τη φροντίδα του σπιτιού, είτε σε μορφή σκόνης είτε σε υγρή μορφή (17)

Εστέρες σακχάρου (sugar esters)

Παρόλο που οι εστέρες σακχάρων έχουν μελετηθεί ως προς τη χρήση τους για πάνω από πενήντα (50) χρόνια (67), άρχισαν να μελετώνται συστηματικά σχετικά πρόσφατα (17). Το υδρόφιλο μέρος είναι ένας υδατάνθρακας με την μορφή μονοσακχαρίτη ή ολιγοσακχαρίτη, και η υδρόφοβη ουρά αποτελείται από ένα εστεροποιημένο λιπαρό οξύ (68). Δύσκολα βρίσκονται ελεύθεροι στη φύση και συνήθως συντίθεται χημικά ή ενζυματικά από ανανεώσιμες πηγές. Η επιλεκτική ακυλίωση των σακχάρων είναι δύσκολη λόγω της παρόμοιας αντιδραστικότητας των υδροξυλομάδων και απαιτεί προσοχή σε όλα τα στάδια για να μη σχηματιστούν παραπροϊόντα που μπορεί να επηρεάσουν το αποτέλεσμα (17).



Σχήμα 30 - Σχηματισμός εστέρα σακχαρόζης (σουκρόζης - sucrose)

(17)

Οι εστέρες σακχάρου είναι μη ιονικά βιοδιασπώμενα επιφανειοδραστικά με πολλαπλές ιδιότητες λόγω των πολλών διαφορετικών δυνατών συνδυασμών σακχάρων και λιπαρών οξέων (69). Η ομάδα εστέρων σακχάρων που έχει μελετηθεί περισσότερο με πολύ καλά αποτελέσματα είναι οι εστέρες σακχαρόζης (sucrose esters) οι οποίοι έχουν αποδειχθεί μη τοξικοί και με πολύ καλές γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες, αλλά και αρκετά

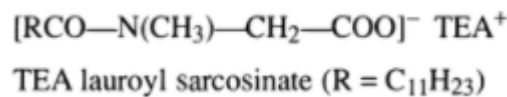
ασφαλείς για τον καθαρισμό του δέρματος. Σε πρόσφατες έρευνες έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών η δυνατότητα χρήσης τους στην νανοτεχνολογία ως μεταφορείς (nano-carriers) (17), (70).

2.4.2.2.2 Αμινοξύ ως υδρόφιλη ομάδα - Ακυλιωμένα Αμινοξέα (Acylated Amino Acids)

Η υδρόφιλη ρίζα των επιφανειοδραστικών αυτών μπορεί να αποτελείται από ένα αμινοξύ ή από ένα κοντό πεπτίδιο (17). Σχηματίζονται με την ακυλίωση αμινών ή φυσικών αμινοξέων συνήθως με ένα λιπαρό οξύ (13). Με αυτή την αντίδραση οι πρωτογενείς ομάδες αμινοξέων μετατρέπονται σε ακυλιωμένες αμινομάδες, καταργώντας το διπολικό χαρακτήρα των αμινοξέων και αυξάνοντας την οξύτητα των καρβοξυλικών οξέων. Μετά την ακυλίωση συνήθως γίνεται αδρανοποίηση των οξέων με κάποιο αλκάλιο (12)

Χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες με βάση τις δομές που μπορούν να σχηματίσουν:

1. Μονής αλυσίδας
2. Διμερή ή δίδυμα (gemini)
3. Γλυκερολιπιδικής μορφής



Σχήμα 31 - Μοριακός τύπος TEA lauroyl sarcosinate

Έχουν μελετηθεί περίπου 20 ακυλιωμένα αμινοξέα φυσικής προέλευσης εκ των οποίων τα 7 χρησιμοποιούνται ως ανιονικά επιφανειοδραστικά με σκοπό τον καθαρισμό (71). Τα ακυλιωμένα αμινοξέα που προέρχονται από την Ν-μεθυλογλυκίνη (N-methyl glycine) αποκαλούνται acyl sarcocinates και (12). Ανάλογα με το αν έχουν έναν, δύο ή τρεις άνθρακες μεταξύ των καρβοξυλομάδων καλούνται aminomalonate (sarcosinate), aspartate ή glutamate αντίστοιχα (71). Η συμπεριφορά τους είναι ακριβώς όπως των σαπουνιών, τα άλατά τους είναι υδατοδιαλυτά και είναι χρήσιμα σε pH λίγο κάτω από 7 (12), (71), (72)

Τα τελευταία χρόνια τα επιφανειοδραστικά που βασίζονται σε αμινοξέα χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε καλλυντικά και έχουν να επιδείξουν

αντίστοιχες καθαριστικές επιδόσεις με τα συνθετικά άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου (quaternary ammonium salts) μακράς αλυσίδας (13), για πολύ ήπιο καθαρισμό (12), (13), (17). Παρόλ' αυτά παράγουν ικανοποιητικές ποσότητες αφρού και δεν προκαλούν ερεθισμό του δέρματος (12), (13)

2.5 Επιλογή κατάλληλων επιφανειοδραστικών ουσιών για καλλυντικά

2.5.1 Ικανότητα καθαρισμού

Για την σύνθεση ενός προϊόντος είναι πολύ σημαντική η επιλογή των κατάλληλων βασικών και κρίσιμων συστατικών που βοηθούν την σταθερότητα (stability) της φόρμουλας (17). Η επιλογή της κατάλληλης επιφανειοδραστικής ουσίας για ένα καλλυντικό αποτελεί περίπλοκη διαδικασία η οποία εξαρτάται από την επιθυμητή χρήση του καλλυντικού (13).

Ο Reiger (13) τόνιζε περισσότερο από 20 χρόνια πριν, ότι υπήρχαν εμπορικά διαθέσιμες περισσότερες από 2000 επιφανειοδραστικές ουσίες κατάλληλες για καλλυντικά οι οποίες σύμφωνα με την ονοματολογία INCI χωρίζονταν σε έξι (6) κατηγορίες με βάση τη χρήση (function) και τέσσερις (4) με βάση τη χημική τάξη εννοώντας το φορτίο της υδρόφιλης κεφαλής του αμφίφιλου μορίου (amphiphile):

Πίνακας 8 - Κατηγοριοποίηση επιφανειοδραστικών ουσιών με βάση τη χρήση και την πολικότητα

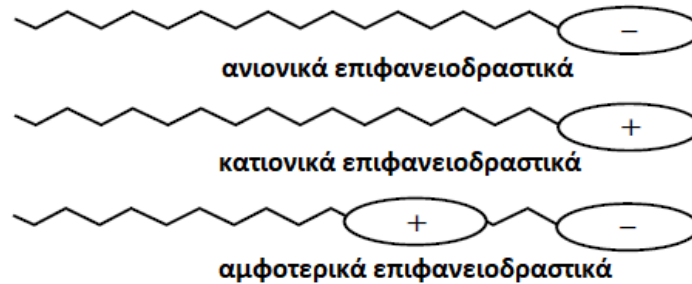
ΧΡΗΣΗ	ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑ
1. Παράγοντες καθαρισμού	1. Αμφοτερικά
2. Γαλακτωματοποιητές	2. Ανιονικά
3. Ενισχυτές αφρισμού	3. Κατιονικά
4. Υδρότροπα	4. Μη ιονικά
5. Διαλυτοποιητές	
6. Αναστολείς	

(13)

Είναι προφανές ότι μία χημική τάξη μπορεί να προσδίδει περισσότερες από μία χρήσεις σε μία επιφανειοδραστική ουσία (13). Επιπροσθέτως στα καλλυντικά είναι σπάνια η χρήση μίας μόνο επιφανειοδραστικής ουσίας. Συνήθως χρησιμοποιούνται περισσότερες οι οποίες δρουν συνεργιστικά και για να μειώσουν την πιθανή ερεθιστική τους δράση(12), (18).

Ο καθαρισμός επιτυγχάνεται κυρίως από τα ανιονικά επιφανειοδραστικά, όμως τα ανιονικά έχουν αρνητικό φορτίο που πρέπει να εξουδετερωθεί από ένα αλκαλικό διάλυμα πριν επιτευχθεί ο πλήρης καθαρισμός. Η εξουδετέρωση με ιόντα νατρίου π.χ Sodium

Laureth Sufate γίνεται για την ισοστάθμιση φορτίου και να το κάνουν πλήρως υδιατοδιαλυτό. Τα κατιονικά επιφανειοδραστικά είναι θετικά φορτισμένα επομένως θα πρέπει να εξουδετερωθούν από ισχυρά οξέα για να αποκτήσουν κάποια τασιενεργή ιδιότητα. Τα αμφοτερικά περιέχουν τόσο όξινες (φορτισμένες αρνητικά) όσο και αλκαλικές (φορτισμένες θετικά) ομάδες και τα μόριά στο σύνολό τους φορτίζονται θετικά ή αρνητικά ανάλογα με το pH του διαλύματος. Τα μη ιονικά δεν παρουσιάζουν ηλεκτρικό φορτίο (5), (12), (13).

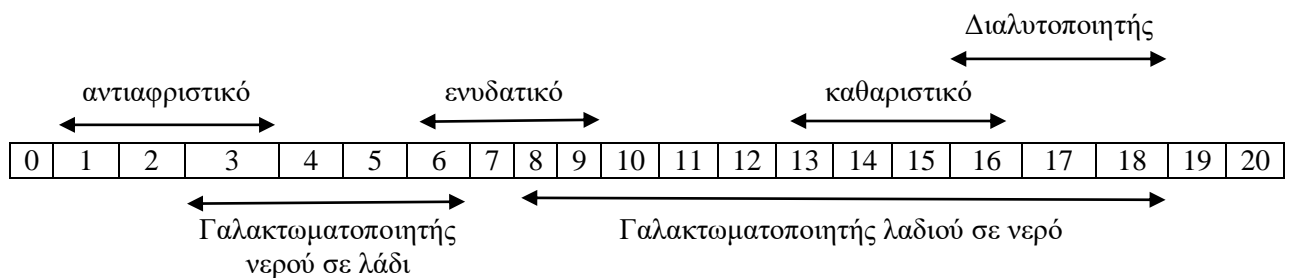


Σχήμα 32 - Σύγκριση κεφαλών ανιονικών, κατιονικών και αμφοτερικών επιφανειοδραστικών

(5)

Η εξίσωση του Gibbs (Εξίσωση 1) είναι θεμελιώδης για τον έλεγχο της συμπεριφοράς των επιφανειοδραστικών ουσιών όταν δύο ή παραπάνω φάσεις είναι παρούσες στο μίγμα (13). Η ισορροπία μεταξύ υδρόφιλης και λιπόφιλης ομάδας (Hydrophilic-Lipophilic Balance – HLB) αποτελεί ποσοτικός δείκτης της συμπεριφοράς της επιφανειοδραστικής ουσίας (18), (28). Τα υδρόφοβα επιφανειοδραστικά έχουν πολύ χαμηλή τιμή ισορροπίας HLB, σχεδόν 1, ενώ τα υδρόφιλα μόρια 40 φορές μεγαλύτερη (5).

Εφόσον οι γαλακτωματοποιητές και τα καθαριστικά αποτελούν μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες, ο δείκτης αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επιλογή της κατάλληλης ουσίας (5), (18). Για παράδειγμα τα καθαριστικά έχουν τιμή ισορροπίας μεταξύ υδρόφιλης και υδρόφοβης ομάδας από 13 έως 16, ενώ οι γαλακτωματοποιητές μεταξύ 3 και 6 (5), (18)

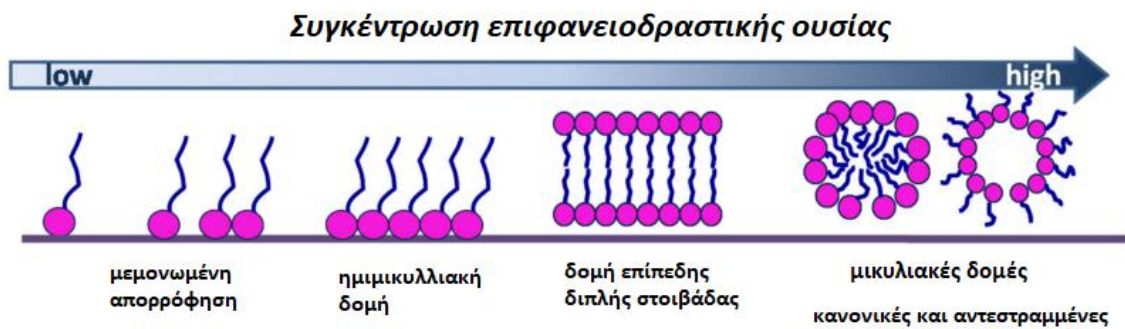


Διάγραμμα 1 - Επιλογή κατάλληλης επιφανειοδραστικής ουσίας με βάση την υδρόφιλη-λιποφιλική ισορροπία (HLB balance)

(18)

Ο σχηματισμός μικκυλίων διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση και την ασφάλεια των αμφίφιλων μορίων που χρησιμοποιούνται σε καλλυντικά. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν το σχήμα, ο ρυθμός συσσώρευσης (aggregation level) και οι επιδράσεις της κρίσιμης μικκυλιακής συγκέντρωσης (CMC) (13), (73).

Σε μικρές συγκεντρώσεις, όπου η επιφανειακή τάση μεταβάλλεται ανεπαίσθητα, τα μόρια των επιφανειοδραστικών ουσιών είναι αυτόνομα στο διάλυμα ή είναι παρατεταγμένα στη διεπιφάνεια υδατικής και ελαιώδους φάσης. Η αύξηση της συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας επιτυγχάνεται με την προσθήκη περισσότερων μορίων με παράλληλη μείωση της επιφανειακής τάσης του διαλύματος. Η διαδικασία συνεχίζεται ώσπου επέρχεται κορεσμός της επιφάνειας και αρχίζει ο σχηματισμός μικκυλίων μέχρι το σημείο όπου η επιφανειακή τάση παραμένει σταθερή (73)



Εικόνα 3 - Επίδραση της συγκέντρωσης στη δομή επιφανειοδραστικών ουσιών που σχηματίζονται σε διάλυμα νερού και λαδιού.

(73)

Πίνακας 9 - Επιδράσεις στην κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (CMC)

Μη κορεσμός υδρόφοβου	Υψηλή CMC
Υδατικά διαλύματα παρουσία ηλεκτρολυτών	Χαμηλή CMC
CMC μη ιονικών \ll CMC ιονικών	

(13)

Το σχήμα, η ακριβέστερα η γεωμετρία των μικκυλίων, επηρεάζει τον τρόπο με τον οποίο οι επιφανειοδραστικές ουσίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Με τον υπολογισμό της κρίσιμης παραμέτρου συσσωμάτωσης (πακεταρίσματος) (critical packing parameter) η

οποία συμβολίζεται με P , οι φορμουλάτορες μπορούν να προβλέψουν τη γεωμετρική δομή των σχηματιζόμενων μικκυλίων μέσω του τύπου:

$$P = \frac{v}{a_0 I_C}$$

Όπου:

V είναι ο όγκος της υδρόφοβης ουράς

a_0 είναι η ελάχιστη διεπιφάνεια που καλύπτεται από το υδρόφιλο μέρος του μορίου

I_C είναι το μήκος της υδρόφοβης ουράς που εισχωρεί στο υδατικό περιβάλλον.

Πίνακας 10 - Σχήματα μικυλίων

P	Τύπος Επιφανειοδραστικού	Σχήμα μικκυλίων	Πότε συναντάται
< 0,33	Υδρόφοβο μονής αλυσίδας με μεγάλο υδρόφιλο	Σφαιροειδή / ελλειψοειδή	Σπάνια / πολύ σπάνια (τα ελλειψοειδή)
0,33 έως 0,5	Υδρόφοβο μονής αλυσίδας με μικρό υδρόφιλο ιονικά σε ηλεκτρολύτες ή μη ιονικά	Κυλινδρικά ή ραβδοειδή (rods)	Σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις
0,5 έως 1	διπλή εύκαμπτη αλυσίδα με μεγάλο υδρόφιλο	Φυσαλίδες (vesicles) ή ελάσματα (lamellae)	Συνήθως ως διπλοστοιβάδες (διστρωματικά
Περίπου 1	διπλή άκαμπτη αλυσίδα με μικρό υδρόφιλο	Δισκοειδείς μεμβράνες	Επίπεδες διπλοστοιβάδες πολύ σπάνιες
> 1	Διπλή αλυσίδα ογκώδων υδρόφοβων με μικρό υδρόφιλο	Αντεστραμμένα μικκύλια	Σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις

(13), (74), (75)

Πίνακας 11 – Βαθμός συσσώρευσης (aggregation)

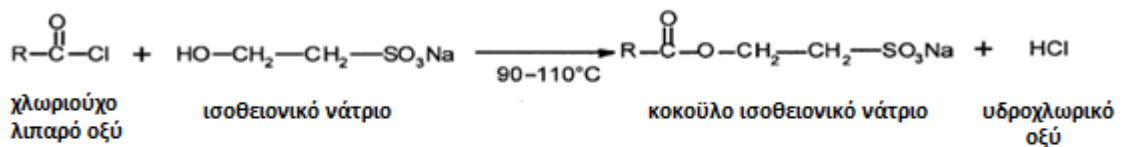
Αύξηση μήκους υδρόφοβου μορίου Αύξηση επιπέδου ηλεκτρολύτη Αύξηση θερμοκρασίας μη ιονικών, ιδίως κατά το σημείο θόλωσης (cloud point)	Αύξηση συσσώρευσης (increased aggregation)
Αύξηση θερμοκρασίας ιονικών Παρουσία υδατοδιαλυτών οργανικών διαλυτών	Μείωση συσσώρευσης (lower aggregation)
Απαιτούμενος αριθμός μορίων για τον σχηματισμό μικκυλίων	Μη ιονικά \gg τεταρτοταγή (quaternaries) \cong ανιονικά

(13)

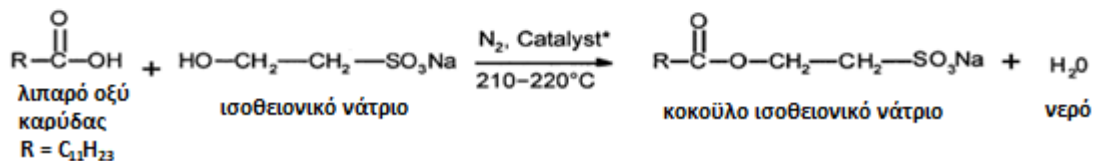
2.5.2 Ισορροπία μεταξύ απόδοσης επιφανειοδραστικών και κόστους

Ενώ η παραγωγή συνθετικών ανιονικών επιφανειοδραστικών για καθαρισμό μπορεί να γίνει με απλές διαδικασίες, οι εταιρείες καλλυντικών πρέπει να βρουν την σωστή ισορροπία μεταξύ απόδοσης των επιθυμητών ιδιοτήτων και συγκράτησης κόστους. Σύμφωνα με τον Friedman (5) χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η φόρμουλα του επιφανειοδραστικού: sodium cocoyl isethionate (SCI), μία ουσία γνωστή περισσότερο από 100 χρόνια, η οποία επανακατοχυρώθηκε το 2012 από γνωστή εταιρεία καλλυντικών: *Dove*, η οποία βελτιστοποίησε την καταλυτική αντίδραση για την παραγωγή των λιπαρών οξέων κάνοντας τη φόρμουλα πιο αποδοτική

1η μέθοδος: διαδρομή χλωριούχου λιπαρού οξέος (αντίδραση υγρού - στερεού)



2η μέθοδος: άμεση συμπύκνωση (εστεροποίηση)



Περίσσεια λιπαρών οξέων στο τελικό προϊόν

15 έως 2% στεατικό οξύ

3 έως 5% coconut acid

Καταλύτες: φωσφορικό οξύ, θειικό οξύ, PtOs, βορικό οξύ, οξείδιο του ψευδαργύρου, ψευδαργυρικό οξύ, σουλφονικό οξύ, αργίλιο, ζirkόνιο, τιτάνιο, κάδμιο, σουλφίδια, σάπωνες ζirkονίου, σάπωνες ψευδαργύρου, οξείδιο του μαγνησίου, σάπωνες μαγνησίου

Σχήμα 33 - Σύνθεση του κοκοϋλο ισοθειονικού νατρίου (sodium cocoyl isethionate)

2.5.3 Σχηματισμός αφρού

Παρόλο που η κύρια λειτουργία των surfactants σε ένα καθαριστικό καλλυντικό είναι ο καθαρισμός, συχνά οι καταναλωτές επιλέγουν ένα καθαριστικό με βάση το πόσο εύκολα προκαλεί αφρισμό (76). Η παραγωγή αφρού σε ένα καλλυντικό, για παράδειγμα σε ένα γαλακτωματοποιημένο προϊόν, είναι μία μάλλον μη ανεπιθύμητη ενέργεια ως αποτέλεσμα της μείωσης της επιφανειακής τάσης από το αμφίφιλο μόριο (13).

Γενικότερα θεωρείται ότι τα επιφανειοδραστικά με χαμηλή κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλίωσης (CMC) αφρίζουν σε ικανοποιητικό βαθμό. Όσο πιο καθαρό είναι ένα επιφανειοδραστικό, ακόμα και αν έχει ιδανική δομή, τόσο πιο δύσκολα προκαλεί

αφρισμό. Ο καλύτερος βαθμός αφρισμού επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιούνται μίγματα επιφανειοδραστικών μαζί με ενισχυτές αφρισμού (foam boosters) (76). Κατά την χημική σύνθεση καλλυντικών είναι προτιμότερη η παραγωγή πυκνών απαλών αφρών (dense cushioning foams) ή όπως αλλιώς αποκαλούνται κρεμώδης αφροί (creamy foams) επειδή δίνουν καλύτερη αίσθηση στο δέρμα (13).

Στην πραγματικότητα ο αφρός συμβάλει ελάχιστα στον καθαρισμό και πολλές φορές τον δυσχεραίνει, καθώς μάλιστα η σταθεροποίηση των αφρών απαιτεί την προσθήκη χημικών ουσιών, όπως είναι τα αλκανολαμίδια (alkanolamides), τα οποία δεν αφαιρούνται εύκολα με την έκπλυση (rinsing) (13). Παρόλα αυτά οι καταναλωτές σχεδόν απαιτούν καθαριστικά καλλυντικά που προκαλούν εύκολα κρεμώδη αφρό (76)

2.5.4 Ασφάλεια, καθαρότητα και καταναλωτικές τάσεις

Οι Rieger and Rhein (12) τονίζουν ότι πέρα από την εξέταση της αποτελεσματικότητας καθαρισμού κατά την επιλογή των κατάλληλων επιφανειοδραστικών ουσιών, ο κοσμητολόγος πρέπει να λάβει υπόψη του τις εξής παραμέτρους:

- Ασφάλεια – ανεπιθύμητες ενέργειες που μπορεί να προκαλέσει ο επιφανειοδραστικός παράγοντας στο δέρμα. Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό (EC) No. 1223/2009 τα καλλυντικά προϊόντα θα πρέπει να έχουν ελεγχθεί ότι είναι ασφαλή για χρήση στον άνθρωπο (77).
- Άρωμα και χρώμα – έντονα χρωματισμένοι επιφανειοδραστικοί παράγοντες ή/και παράγοντες με δυσάρεστο άρωμα επηρεάζουν την αισθητική του προϊόντος
- Καθαρότητα (purity) – προσμίξεις οι οποίες υπάρχουν σε ορισμένες επιφανειοδραστικές ουσίες μπορούν να τις κάνουν ακατάλληλες για τη χρήση τους σε καλλυντικά

Η ισορροπία μεταξύ των παραπάνω παραγόντων διαδράματισε σημαντικό ρόλο στη διαχρονική παρουσία των επιφανειοδραστικών σε καλλυντικά. Η 1^η μεγάλη επανάσταση συντελέστηκε στα τέλη του 1950 με τα syndet surfactant και acyl isethionate τα οποία πετύχαιναν ήπιο καθαρισμό σε αντίθεση με τον ερεθισμό που προκαλούσαν τα φυσικά σαπούνια (άλατα λιπαρών οξέων) (78). Στις αρχές της δεκαετίας του 1990 έκαναν την εμφάνισή τους τα υγρά καθαριστικά καλλυντικά που περιείχαν έναν συνδυασμό ανιονικών (συνήθως sodium lauryl ether sulfate – SLES) και αμφοτερικών (συνήθως

cocoamidopropyl betaine) και έγιναν δεκτά με μεγάλο ενθουσιασμό από την αγορά των καλλυντικών, επικρατώντας για περισσότερο από τρεις δεκαετίες (72), (79). Οι περισσότερες επιστημονικές εργασίες εστίασαν στις δύο αυτές ομάδες επιφανειοδραστικών ουσιών προσπαθώντας να αποτυπώσουν τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους. Βασική επιδίωξη παρέμενε ο καθαρισμός με όσο το δυνατόν μικρότερο ερεθισμό (72).

Σε σχέση με τις αμφοτερικές βεταΐνες (betaines) στα τέλη του 1990 αποδείχθηκε ότι προσμίξεις που μπορεί να οφείλονταν στην παρουσία αμιδοαμινών (amido amines) και αμιδο προπυλαμινών (amido propyl amines) οδηγούσαν σε ερεθισμό του δέρματος (80), (81). Γρήγορα οι γενικοί κανονισμοί προσάρμοσαν τα επίπεδα των επιτρεπόμενων προσμίξεων περιορίζοντας σημαντικά τις επιδράσεις στο δέρμα. Οι βεταΐνες συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται μέχρι και σήμερα για την εξάλειψη των ερεθισμών (72).

Όσο αφορά τους αιθέρους σουλφιδίων προέκυψαν δύο σημαντικά θέματα. Το μη αιθοξυλιωμένο μέρος τους θεωρείται ιδιαίτερα ερεθιστικό για το δέρμα (82) αλλά η κύρια ανησυχία προκύπτει από την πιθανή τοξική τους επίδραση καθώς μπορεί να περιέχουν 1,4-διοξάνιο (dioxane) το οποίο θεωρείται καρκινογόνος ουσία (83). Στις Ηνωμένες Πολιτείες μάλιστα δόθηκαν συγκεκριμένες οδηγίες για την επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σουλφιδίων σε καλλυντικά, κάτω από τις οποίες θεωρείται ότι δεν προκαλείται τοξικότητα. Παρόλα αυτά οι πιέσεις των καταναλωτών για προϊόντα περισσότερο φυσικά και απαλλαγμένα από τοξικές ουσίες, ανάγκασαν τις εταιρείες σε μία στροφή προς εναλλακτικά ανιονικά επιφανειοδραστικά φυσικής ή βιολογικής προέλευσης, όπως με την μορφή αλκυλο-αμιδίων (alkyl-amino acids) τα οποία θεωρούνται φυσικής προέλευσης (72)

Οι προκλήσεις που αντιμετωπίζονται κατά την ανάπτυξη καθαριστικών καλλυντικών προϊόντων όταν γίνεται στροφή στην μερική ή πλήρη αντικατάσταση συνθετικών συστατικών, τα οποία έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα σταθερά και αποτελεσματικά σε καθαριστικά, όπως είναι τα σουλφίδια, από όσο το δυνατόν πιο φυσικά συστατικά είναι:

- Δύσκολη επίτευξη ικανοποιητικού ιξώδους
- Χαμηλός αφρισμός
- Όχι τόσο καλή αίσθηση
- Αύξηση του κόστους (6)

3. Βιώσιμα καλλυντικά

3.1 Ο όρος βιώσιμη ανάπτυξη

Η βιωσιμότητα ως παράμετρος οικονομικής ανάπτυξης διατυπώθηκε για πρώτη φορά το 1987 σε αναφορά των Ηνωμένων Εθνών για το περιβάλλον και την ανάπτυξη. Η γραμματεία των Ηνωμένων Εθνών τόνιζε στην αναφορά ότι: «... έχει επέλθει ο καιρός να λάβουμε μέτρα που θα διασφαλίζουν τους πόρους για να συντηρήσουν (sustain) αυτή και τις επόμενες γενιές. Δεν παρέχουμε ένα αναλυτικό σχέδιο δράσης αλλά έναν δρόμο μέσα από τον οποίο οι λαοί του κόσμου θα μπορούσαν να συνεργαστούν...» (84, p. 11). Ο λόγος για τον οποίο τα Ηνωμένα Έθνη «έκρουαν» τον κώδωνα του κινδύνου ήταν γιατί: «...λαμβάνουμε αναφορές από όλο τον κόσμο ότι όλα τα μοντέλα ανάπτυξης δημιουργούν όλο και περισσότερους φτωχούς και ευάλωτους ανθρώπους και παράλληλα υποβαθμίζουν την ποιότητα του περιβάλλοντος, όχι μόνο σε υπανάπτυκτες και αναπτυσσόμενες αλλά και σε ανεπτυγμένες χώρες...» (84, p. 13).

Η βασική επισήμανση ήταν ότι η ανθρωπότητα έχει τη δυνατότητα βιώσιμης (sustainable) οικονομικής ανάπτυξης, ώστε να διασφαλίζει την παρούσα γενιά αλλά και να μην ρισκάρει το μέλλον των επόμενων γενεών. Αναγνώριζαν ότι η βιώσιμη ανάπτυξη θεωρητικά έχει άπειρες δυνατότητες και εφαρμογές, πρακτικά περιοριζόταν από τις δυνατότητες της τότε τεχνολογίας και κοινωνικής οργάνωσης. Η χρήση της τεχνολογίας όμως και η οργάνωση των παραγωγικών μονάδων των κοινωνιών θα μπορούσαν να αναδιαρθρωθούν ώστε να προκαλέσουν οικονομική ανάπτυξη. Η ιδέα όμως που διατυπώθηκε και φαίνεται να έχει την μεγαλύτερη επίδραση στην σημερινή εποχή ήταν ότι: «...βιώσιμη οικονομική ανάπτυξη σημαίνει ότι όσοι είναι πιο εύποροι πρέπει να υιοθετήσουν έναν τρόπο ζωής (lifestyle) που να σέβεται τα οικολογικά όρια του πλανήτη, στη χρήση ενέργειας για παράδειγμα...» (84, p. 16).

Ο νέος οδηγός αυτός για τη βιωσιμότητα ενέπνευσε τον Elkington το 1994 να διατυπώσει τους τρεις (πυλώνες) της βιώσιμης ανάπτυξης, ή την «triple bottom line» όπως ονομάστηκε:

1. Περιβάλλον
2. Κοινωνία
3. Οικονομία (85)

Ο Elkington ενέτασε την έννοια της βιωσιμότητας στην οικονομία και τον τομέα των επιχειρήσεων (86). Η καινοτόμος αυτή προσέγγιση καταργούσε το στερεότυπο ότι η προστασία του περιβάλλοντος και η διατήρηση της κοινωνικής συνοχής, εναντιώνονται στην παραγωγή κερδών, δηλαδή ότι η προστασία του περιβάλλοντος και η προώθηση της κοινωνικής ισότητας και ευημερίας, παρά το αρχικό οικονομικό τους αντίτιμο, μπορούν εν τέλει να οδηγήσουν σε οικονομική ανάπτυξη η οποία μάλιστα να είναι πιο εύκολα διατηρήσιμη (85), (87). Μάλιστα ο εκτελεστικός διευθυντής της μεγαλύτερης αυτοκινητοβιομηχανίας του κόσμου έλεγε: «...η δημιουργία μίας ισχυρής επιχείρησης και το χτίσιμο ενός καλύτερου κόσμου δεν είναι αντίθετες έννοιες. Αντίθετα είναι και τα δύο απαραίτητα για μακροπρόθεσμη επιτυχία...» (87). Η προσέγγιση αυτή άρχισε να γίνεται δεκτή με ενθουσιασμό στα τέλη της δεκαετίας του 1990 (85), (88).

Ερμηνεύοντας τον όρο βιωσιμότητα, μπορεί να ειπωθεί ότι στην πράξη είναι η προσπάθεια για την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ των αναγκών της κοινωνίας για αγαθά, της αύξησης του πληθυσμού και της χρήσης των φυσικών πόρων με απώτερο στόχο την προστασία του περιβάλλοντος (88). Ο Sahota (89) επισημαίνει τις τρεις διαστάσεις της βιωσιμότητας: (1) κοινωνία, (2) οικονομία, (3) περιβάλλον με την μορφή κυκλικών συνόλων, όπου στην τομή τους επιτυγχάνεται η βιωσιμότητα.

3.2 Βιώσιμη ανάπτυξη και καλλυντικά

Η παραγωγή καλλυντικών είναι μία από τις μεγαλύτερες βιομηχανίες στον κόσμο οι πωλήσεις της οποίας εκτινάχθηκαν από 38,6 δις ευρώ το 2013 σε 53,67 δις ευρώ το 2018 και συνεχίζουν να παρουσιάζουν αυξητικές τάσεις με μεγαλύτερο ρυθμό στον αναπτυσσόμενο κόσμο ιδίως στην Κίνα (90). Η αυξητική αυτή τάση φαίνεται να συνδέεται με το αποτελεσματικότερο μάρκετινγκ (marketing) των καλλυντικών προϊόντων, ιδίως στις μικρότερες ηλικίες, όπου οι εταιρείες καλλυντικών ανταγωνίζονται ώστε να καλύψουν τις νέες ανάγκες των πελατών τους (90), (91).

Πέρα από την σαφή οικονομική ανάπτυξη του κλάδου η βιομηχανία καλλυντικών είναι υπεύθυνη για μία σειρά από περιβαλλοντικές επιδράσεις λόγω:

- **Μαζικής χρήσης πλαστικών.** Η συσκευασία των καλλυντικών θεωρείται ότι έχει ως στόχο περισσότερο την ωραιοποίηση (fancyfullness) παρά την πρακτικότητα και χρησιμοποιεί κατά κόρον πλαστικές ύλες. Πλαστικό χρησιμοποιείται και στις

φόρμουλες των καλλυντικών το οποίο μπορεί να καταλήξει στα υδατικά οικοσυστήματα προκαλώντας τοξικές επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς.

- **Χρήσης πρώτων υλών που οδηγούν οικοσυστήματα σε αποψίλωση.** Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι τα καλλυντικά χρησιμοποιούν τεράστιες ποσότητες φοινικέλαιου (palm oil) και λαδιού καρύδας (coconut oil) όπου τεράστιες εκτάσεις κυρίως στην Ασία αποψιλώνονται με σκοπό την καλλιέργεια.
- **Συμβάλλουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση, την κλιματική αλλαγή και την τρύπα του όζοντος.** Τα περισσότερα καλλυντικά περιέχουν αρώματα ενώ κάποια καλλυντικά είναι σε μορφή αεροζόλ. Τα αεροζόλ αλλά και τα αρώματα περιέχουν πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds), οι οποίες όταν εκλυθούν στο περιβάλλον, δε διαφέρουν ως προς την επίδραση με τις εκπομπές αερίων των αυτοκινήτων. Παράλληλα οι πρώτες ύλες παρασκευής των καλλυντικών, όπως και τα τελικά προϊόντα, χρειάζεται να μεταφερθούν χρησιμοποιώντας μέσα που με την σειρά τους εκπέμπουν ρύπους στο περιβάλλον.
- **Θέτουν σε κίνδυνο έναν πολύτιμο φυσικό πόρο: το νερό.** Νερό χρησιμοποιείται σε τεράστιες ποσότητες τόσο για την παρασκευή καλλυντικών, των οποίων αποτελεί κύριο συστατικό, αλλά και κατά την έκπλυνσή κάποιων καλλυντικών. Τέλος τα υπόλοιπα χημικά συστατικά των καλλυντικών θα μπορούσαν να καταλήξουν στα υδατικά οικοσυστήματα υποβαθμίζοντας την ποιότητα.
- **Τα περισσότερα προϊόντα είναι μίας χρήσης** άρα παράγονται συνεχώς απορρίμματα.

(92)

Μία κυρίαρχη τάση στα καλλυντικά που δείχνει να διαμορφώνεται τα τελευταία χρόνια σχετίζεται με τη νέα γενιά (γενιά Z – όσοι έχουν γεννηθεί μετά τα μέσα του 1990) η οποία αντιπροσωπεύει το 40% των καταναλωτών προϊόντων ομορφιάς. Σύμφωνα με μετρήσεις, η γενιά αυτή θέλει η ομορφιά να είναι αποτέλεσμα ενσυναίσθησης, δηλαδή επιλέγουν καλλυντικά με βάση ένα συνδυασμό παραγόντων: το τι τους κάνει να νιώθουν αυτοπεποίθηση, το πώς εκφράζεται αυτή η ομορφιά στους άλλους και ποια είναι η επίδραση στο περιβάλλον (93). Σε εκτεταμένη έρευνα που πραγματοποιήθηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες βρέθηκε ότι η βιωσιμότητα είναι ο δεύτερος καθοριστικότερος παράγοντας για την αφοσίωση των πελατών μετά την ποιότητα, καθώς το 66% των καταναλωτών δήλωσε ότι θα αγόραζε βιώσιμα προϊόντα ακόμα και αν ήταν ακριβότερα.

Συγκεκριμένα το 35% δήλωνε ότι θα επέλεγε βιώσιμα προϊόντα ακόμα και αν ήταν 25% ακριβότερα και το 12% ακόμα και αν ήταν 50% ακριβότερα. (94).

Οι περιβαλλοντικές πιέσεις στην αγορά των καλλυντικών θεωρείται ότι διαμορφώνονται με όρους αντίστροφου marketing (δηλαδή από το κάτω προς το πάνω μέρος της εφοδιαστικής αλυσίδας) (89). Πιο συγκεκριμένα, όλο και περισσότεροι καταναλωτές προσπαθούν να ενσωματώσουν πρακτικές βιωσιμότητας στην καθημερινότητά τους γεγονός που πιέζει τους πωλητές οι οποίοι με την σειρά τους πιέζουν τις εταιρείες καλλυντικών να δημιουργήσουν καινοτόμα βιώσιμα προϊόντα και να ξεχωρίσουν σε έναν ιδιαίτερα ανταγωνιστικό τομέα όπου υπάρχει πληθώρα επιλογών (86), (89), (95).

Η ανάπτυξη καλλυντικών μέσω βιώσιμων πρακτικών φαίνεται ότι προκαλεί και το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς η αύξηση των δημοσιεύσεων για τα έτη 2000-2018 έχει γίνει με γεωμετρικούς ρυθμούς, από σχεδόν μηδενικές το 2000 σε 170 το 2018 (86).

Συνοψίζοντας τα τελευταία χρόνια η βιομηχανία καλλυντικών προσπαθεί να ενσωματώσει στην ανάπτυξη των καλλυντικών τους κυρίαρχους οδηγούς επιλογής προϊόντων:

- Βιώσιμη σχεδίαση προϊόντων σε ένα κύκλο ζωής (life-cycle): χρήση φυσικών συστατικών σε προϊόντα από ανανεώσιμες πηγές και παρασκευή προϊόντων με ορθές πρακτικές (πράσινη χημεία)
- όσο το δυνατόν πιο μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα (environmental footprint) των προϊόντων
- πιστοποίηση βιωσιμότητας (sustainability certificates)
- προϊόντα απαλλαγμένα από συστατικά που έχουν «ενοχοποιηθεί» για επιδράσεις στην υγεία ή το περιβάλλον (*free from ... products*)

(6), (25), (91), (96)

3.3 Ανάπτυξη καλλυντικών με βιώσιμες πρώτες ύλες

Δεν υπάρχει ένας καθολικός ορισμός για το τι είναι βιώσιμο καλλυντικό (86), (97), (98).

Η βιωσιμότητα σχετίζεται περισσότερο με τις περιβαλλοντικές πρακτικές που πρέπει να ενσωματώνει, δηλαδή «...να έχει αναπτυχθεί με πρακτικές ηθικής, κοινωνικής και

οικονομικής υπευθυνότητας...» (98, p. 39). Ο Srivastava (99, p. 55) προτείνει έναν άλλο πρακτικό ορισμό της βιώσιμης σχεδίασης καλλυντικών: «...ενσωμάτωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος στη διαχείριση της εφοδιαστικής αλυσίδας, ώστε να περιλαμβάνει την σχεδίαση, την επιλογή πρώτων υλών, την παρασκευή, τη διανομή σε καταναλωτές, όπως και τη διαχείριση του προϊόντος μετά το τέλος της χρήσης του...».

Δεν υπάρχει κάποια γενικώς αποδεκτή πιστοποίηση βιωσιμότητας ενός καλλυντικού (86). Δεν υπάρχουν επαρκείς επιστημονικές πληροφορίες, οδηγίες και σχετική νομοθεσία που να εναρμονίζει τις προτεινόμενες πρακτικές βιωσιμότητας (97), (98). Ενδείξεις για τη βιωσιμότητα μπορούν να αντληθούν μέσω σημάτων για θεμιτό εμπόριο (fair trade labels), οικολογικών σημάτων (eco-labels), σημάτων για εταιρική κοινωνική ευθύνη (corporate social responsibility). Με άλλα λόγια ένας καταναλωτής πρέπει να ελέγξει ένα σύνολο πρακτικών που ακολουθεί η εταιρεία που παράγει το καλλυντικό. Υπάρχει η παρανόηση ότι τα φυσικά ή/και τα βιολογικά καλλυντικά είναι αυτομάτως βιώσιμα. Στην πράξη πολλά καλλυντικά πιστοποιημένα ως φυσικά ή βιολογικά είναι αμφίβολο αν έχουν στηριχθεί για την παραγωγή τους σε βιώσιμες πρακτικές. Οι παραπάνω πιστοποιήσεις επιβεβαιώνουν τη φυσική ή βιολογική προέλευση των καλλυντικών, ενώ η βιωσιμότητα αφορά σε όλη τη διάρκεια ζωής τους (lifecycle) (86)

3.3.1 Περιβαλλοντικό αποτύπωμα

Περιβαλλοντικό αποτύπωμα (Environmental footprint) είναι η μέτρηση, με τη χρήση κατάλληλων οικονομικών, περιβαλλοντικών και κοινωνικών εργαλείων (δεικτών), της επίδρασης της ανθρώπινης δραστηριότητας στα φυσικά οικοσυστήματα τα οποία διατηρούν τη ζωή στον πλανήτη (91). Η εκτίμηση του περιβαλλοντικού «αποτυπώματος» ενός προϊόντος ή μίας υπηρεσίας, ή η αξιολόγηση περιβαλλοντικού κύκλου ζωής (Environmental Life Cycle Assessment - LCA) όπως αλλιώς λέγεται, είναι μία τυποποιημένη διαδικασία για την ποσοτικοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, εννοώντας ως επιπτώσεις την κατανάλωση φυσικών πόρων και την παραγωγή αποβλήτων (100).

Για να μπορέσει να μετρηθεί το περιβαλλοντικό αποτύπωμα έχουν προταθεί διάφοροι δείκτες. Οι περισσότεροι ερευνητές συγκλίνουν σε τέσσερις (4) βασικούς δείκτες όσο αφορά την παραγωγή ενός τελικού προϊόντος:

1. Αποτύπωμα άνθρακα (carbon footprint): δείκτης ο οποίος χρησιμοποιείται για να δείξει πόσο «συμμετέχει η παραγωγή ενός προϊόντος στην παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου (greenhouse gas), άρα και στην κλιματική αλλαγή.
2. Αποτύπωμα νερού (water footprint): δείκτης που αναπαριστά την απαιτούμενη ποσότητα νερού για την παραγωγή ή την προμήθεια ενός προϊόντος.
3. Αποτύπωμα γης (land footprint): δείκτης που αποτυπώνει τη χρήση γης για τις ανθρώπινες δραστηριότητες, εννοώντας καλλιεργήσιμες εκτάσεις, βοσκοτόπια και δάση όπου αξιοποιούνται προς χρήση για να φτάσει ένα τελικό προϊόν σε έναν καταναλωτή.
4. Αποτύπωμα υλών (materials footprint): δείκτης που δείχνει την ποσότητα των πρώτων υλών που αντλήθηκαν από τον πλανήτη όπως μεταλλεύματα, σοδιές, ορυκτά καύσιμα κα για την παραγωγή ενός προϊόντος

(101), (102)

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι τα περισσότερα καλλυντικά προκαλούν και τα τέσσερα (4) παραπάνω αποτυπώματα στο περιβάλλον, όπως και ότι οι μεταβολές σε κάθε αποτύπωμα επηρεάζουν και τα υπόλοιπα. Για παράδειγμα, όταν αυξάνεται το αποτύπωμα γης, όπως συμβαίνει κατά την αύξηση των καλλιεργήσιμων εκτάσεων, μεγαλώνει το αποτύπωμα νερού, καθώς απαιτείται περισσότερη άρδευση (102).

3.3.1.1 Αποτύπωμα άνθρακα (Carbon Footprint – CF) καλλυντικών

Αποτύπωμα άνθρακα (carbon footprint – CF) είναι ένας δείκτης συμμετοχής ενός προϊόντος σε ανθρωπογενείς εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (Greenhouse Gas Emissions), οι οποίες σύμφωνα με την επικρατούσα θεωρία είναι η κύρια αιτία της κλιματικής αλλαγής (96). Στόχος είναι η επίτευξη της ουδετερότητας άνθρακα δηλαδή ο μηδενισμός αποτυπώματος άνθρακα σε ένα κύκλο ζωής (life-cycle) ενός προϊόντος (96), (103).

Τα αέρια του θερμοκηπίου που συμβάλλουν περισσότερο στην κλιματική αλλαγή, είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το μεθάνιο (CH₄), και το υποξείδιο του αζώτου (N₂O). Σε αυτά συνυπολογίζονται και ορισμένα ψυκτικά ύγρα όπως το εξαφθοριούχο θείο (sulfur hexafluoride) (96). Για την μέτρηση του αποτυπώματος άνθρακα έχουν προταθεί

διάφορα πρότυπα όπως τα PAS 2050, PAS 2050-1 και PAS 2060 του British Standard Institution (BSI), το πρωτόκολλο GHG και το ISO 14067 (104).

3.3.1.2 Αποτύπωμα νερού (Water Footprint) καλλυντικών

Σύμφωνα με το Παγκόσμιο Οικονομικό Φόρουμ του 2015, η έλλειψη νερού, θεωρείται μία από τις μεγαλύτερες απειλές για την ανθρωπότητα για το 2030 (91), η οποία οφείλεται κυρίως:

- στην παρέμβαση του ανθρώπου στον κύκλο του νερού
- στην εξάντληση των αποθεμάτων νερού για ανθρώπινες δραστηριότητες και
- στην μόλυνση του νερού

(101)

Η βιομηχανία των καλλυντικών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το νερό το οποίο αποτελεί κύριο συστατικό σχεδόν όλων των καλλυντικών. Στην συσκευασία αναγράφεται με την ονομασία *aqua* σύμφωνα με την International Nomenclature of Cosmetic Ingredients (INCI). Πολύ συχνά η περιεκτικότητα του καλλυντικού σε νερό είναι μεγαλύτερη από όλα τα άλλα συστατικά μαζί. Σε καθαριστικά σώματος μάλιστα μπορεί να φτάνει και το 95% κατά βάρος (98).

Το νερό θεωρείται να μην φυσικό συστατικό (105) αλλά θα πρέπει να συγκεντρώνει κάποια ποιοτικά χαρακτηριστικά για να χρησιμοποιηθεί. Πριν τη χρήση ελέγχεται ως προς το ολικό οργανικό φορτίο, την αγωγιμότητα, το pH, την περιεκτικότητα σε νιτρικά, βαρέα μέταλλα και το μικροβιακό φορτίο (106). Έτσι στις περισσότερες φόρμουλες καλλυντικών δε χρησιμοποιείται πόσιμο νερό βρύσης (tap water), αλλά απεσταγμένο (distilled), απιονισμένο (deionized) ή «υπερκαθαρό» (purified) νερό, ώστε να απαλλάσσεται από προσμίξεις που μπορεί να θέτουν σε κίνδυνο την ασφάλεια του προϊόντος. Σε ειδικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται άλλες μορφές νερού για να προσδώσουν ειδικές ιδιότητες:

- Νερό από φυσικούς πόρους όπως παγετώνες, λίμνες, λιμνοθάλασσες ή ωκεανούς. Η χρήση του είναι κυρίως για σκοπούς marketing, για να προσδώσει μία αίσθηση ευεξίας και εξωτικής προέλευσης στο καλλυντικό

- Νερό από φυσικές ή θερμές πηγές γιατί θεωρείται καταπραϋντικό εναντίον των ερεθισμών, ότι ενισχύει τον φραγμό του δέρματος και γενικά ότι είναι πιο φιλικό για το «ευαίσθητο» δέρμα.
- Νερό από φυσικά συστατικά (Constitutive water). Εξαγόμενο νερό από φυτά και φρούτα μέσω φυσικών διεργασιών Χρησιμοποιείται κυρίως σε φυσικά ή βιολογικά καλλυντικά. Το νερό φυτικής προέλευσης (floral water) όπως το ροδόνερο, προέρχεται από την υδροαπόσταξη λουλουδιών και έχει αποδειχθεί ότι είναι ωφέλιμο για το δέρμα, αλλά λειτουργεί και ως αρωματοποιητής. Το νερό από φρούτα, όπως το νερό από καρύδα ή το νερό από αγγούρι έχει παρόμοιες ιδιότητες

(98)

Η κύρια χρήση του νερού στα καλλυντικά είναι ως διαλύτης υδατοδιαλυτών, υγρών ή και αέριων ουσιών. Πολλές φορές είναι το μέσο μεταφοράς δραστικών συστατικών, ή χρησιμοποιείται για να μειώσει την συγκέντρωσή τους ώστε να μην προκληθούν ανεπιθύμητες παρενέργειες. Σε γαλακτώματα (κρέμες και λοσιόν) συνυπάρχει με λιπαρά συστατικά σε μικρότερη συγκέντρωση, ή σε άλλα καλλυντικά χρησιμοποιείται ως συμπληρωματικό στοιχείο για την αύξηση του όγκου και μείωσης του κόστους. Το γεγονός ότι το νερό είναι άμεσα διαθέσιμο και σε πολύ χαμηλή τιμή σε σχέση με άλλα συστατικά που παρέχουν τα παραπάνω, συμβάλλει στο να θεωρείται λανθασμένα ως ανεξάντλητος φυσικός πόρος προς απεριόριστη χρήση (98)

Εκτός όμως από άμεση κατανάλωση νερού κατά την παρασκευή των καλλυντικών γίνεται και έμμεση χρήση κατά τον πλήρη κύκλο ζωής τους (lifecycle). Νερό χρειάστηκε για την καλλιέργεια των πρώτων υλών ή χρησιμοποιήθηκε στις εργαστηριακές διεργασίες και στον καθαρισμό και την απολύμανση του εξοπλισμού, αλλά και για τις διεργασίες της ψύξης, της θέρμανσης, ακόμα και για τις συσκευασίες (98). Επιπλέον μετά το τέλος ζωής του προϊόντος (End-of-Life ή EOL) ή όταν το καλλυντικό περάσει την ημερομηνία λήξης, το νερό που παραμένει στον περιέκτη και πρέπει να πεταχτεί, πιθανότατα έχει επιμολυνθεί από ένα πλήθος άλλων συστατικών βλαβερών για το περιβάλλον. Τα καλλυντικά περιέχουν επιφανειοδραστικές ουσίες, μικροπλαστικά, απολυμαντικά, συντηρητικά, αλλεργιογόνα, αρώματα, φίλτρα UV τα οποία καταλήγουν σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων και μπορούν να διαφύγουν στο περιβάλλον προκαλώντας σοβαρές επιπτώσεις στους οργανισμούς (7), (107), (108)

Ο συνολικός όγκος νερού που χρησιμοποιήθηκε στον κύκλο ζωής ενός καλλυντικού αποκαλείται αποτύπωμα νερού (water footprint – WFP) και περιλαμβάνει το νερό που χρειάστηκε για την παραγωγή πρώτων υλών και όλο το νερό που καταναλώθηκε κατά τη διαδικασία μέχρι την απόρριψη. Το αποτύπωμα νερού είναι περιβαλλοντικός δείκτης ενός καλλυντικού που σχετίζεται άμεσα με τη βιωσιμότητά του. Έχει τρεις (3) βασικές τιμές:

- Μπλε αποτύπωμα νερού (Blue Water Footprint – BWFP): υποδηλώνει την ποσότητα νερού που ενσωματώθηκε σε ένα προϊόν ή εξατμίστηκε κατά την παρασκευή του και προέρχεται από επιφανειακά ή/και υπόγεια ύδατα (bluewater).
- Πράσινο αποτύπωμα νερού (Green Water Footprint – GWFP): υποδηλώνει την ποσότητα του βρόχινου νερού (greenwater) που χρησιμοποιήθηκε και περιλαμβάνει και την ποσότητα του νερού που αποθηκεύτηκε στα φυτά τα οποία καλλιεργήθηκαν για την παραγωγή των πρώτων υλών.
- Γκρι αποτύπωμα νερού (Grey Water Footprint – GrWFP): είναι δείκτης υπολογισμού του βαθμού της μόλυνσης του νερού που προκλήθηκε κατά την ανάπτυξη και τη χρήση του.

(98)

Οι μεγάλες εταιρείες έχουν δεσμευτεί για την μείωση της εξάρτησής τους από το νερό με διάφορους τρόπους:

1. Χρήση βιώσιμων πρώτων υλών
2. Επιτήρηση του νερού (water stewardship) στα σημεία παραγωγής ιδίως στις περιοχές όπου η πρόσβαση σε ποιοτικό νερό είναι δύσκολη (water-stressed)
3. Με επανασχεδιασμό των συνθέσεών τους ώστε να απαιτούν λιγότερο ή και καθόλου νερό
4. Βαλτιστοποίηση των διαδικασιών κατανάλωσης νερού
5. Ένταξη διαδικασιών επεξεργασίας, ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης νερού στις εγκαταστάσεις παραγωγής (109)
6. Ανάπτυξη καινοτόμων προϊόντων που απαιτούν λιγότερο νερό κατά τη χρήση, όπως τα σαμπουάν ταχείας έκπλυσης (fast rinsing shampoo), ή τα σαμπουάν και καθαριστικά σε σκόνη (powdered shampoo και cleansers)

7. Χρήση βιοδιασπώμενων συστατικών για την προστασία των οικοσυστημάτων

Με τις παραπάνω μεθόδους μεγάλες εταιρείες καλλυντικών είχαν δηλώσει ότι είχαν πετύχει μείωση του απαιτούμενου νερού μέχρι και 50% μέσα σε 5 χρόνια, μεταξύ 2015 και 2020 (109) (98)

3.3.2 Βιώσιμη συσκευασία καλλυντικών (Sustainable packaging καλλυντικών)

Συμφωνα με την εταιρεία ανακύκλωσης Terra Cycle η βιομηχανία καλλυντικών απαιτεί ετησίως περισσότερες από 120 δισεκατομμύρια συσκευασίες, από τις οποίες οι περισσότερες είναι μη ανακυκλώσιμες (110), άρα το μεγαλύτερο μέρος μετατρέπεται σε απορρίμματα. Η κατάσταση δεν αναμένεται να βελτιωθεί καθώς είναι ένας τομέας διαρκώς αναπτυσσόμενος, άρα παράγονται ολοένα και περισσότερες συσκευασίες

Θεωρείται ότι το πρώτο κριτήριο βιωσιμότητας για τους καταναλωτές είναι η συσκευασία όπου και αναζητούν κάποια σήμανση φιλικότητας προς το περιβάλλον όπως είναι η σήμανση ECOLABEL της ΕΕ (111). Η δημοφιλέστερη στρατηγική για τη βιώσιμη συσκευασία βασίζεται στην στρατηγική 3Gs (Reduce, Re-use, Recycle) η οποία διατυπώθηκε για πρώτη φορά με νόμο το 1976 στις Ηνωμένες Πολιτείες που είχε ως σκοπό την ανάκτηση ενέργειας (energy recovery) από το πολεμικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε στον πόλεμο του Βιετνάμ. Η πρωτοβουλία αυτή θεωρείται ως η πρώτη προσπάθεια διαχείρισης απορριμμάτων, η πρώτη αναφορά στον όρο ανακύκλωση και η οποία οδήγησε στην σύσταση της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (Environmental Protection Agency – EPA) (112), (113).

Σήμερα οι μεγαλύτερες εταιρείες παραγωγής συσκευασιών, όπως η Tetrapak, συμμετέχουν σε πρωτοβουλίες 3Gs και μάλιστα τον Απρίλιο του 2022 η στρατηγική 3R νομοθετήθηκε από το επίσημο Γαλλικό κράτος με σκοπό την μείωση των απορριμμάτων πλαστικών συσκευασιών μίας χρήσης (114). Παρόλο που η παραπάνω στρατηγική ακολουθείται από τους περισσότερους κλάδους στον κόσμο, έχει αποδειχθεί ότι έχει εγγενείς αδυναμίες που σχετίζονται με δύο βασικούς παράγοντες:

1. πολλά προϊόντα δεν ανακυκλώνονται αποδοτικά

2. δεν υπάρχουν επαρκή συστήματα ανακύκλωσης σε πολλές περιοχές του κόσμου όπως συμβαίνει για παράδειγμα στις αναπτυσσόμενες ή στις υπανάπτυκτες χώρες

Η νέα πρόταση (τάση) για τη βιώσιμη συσκευασία είναι η μετάβαση από τα 3Rs στα 5Rs που ερμηνεύονται ως: *Reduce, Refill or Re-fill, Recycle, Replace, Respect* ή εναλλακτικά: *Refuse, Reduce, Re-use, Recycle, Rot* ανάλογα με τον κλάδο που εφαρμόζονται (112), (113), (115). Οι μεγαλύτερες εταιρείες καλλυντικών υιοθέτησαν με ενθουσιασμό την πρώτη (1^η) ερμηνεία, δηλαδή μείωση, επαναγέμισμα ανακύκλωση, αντικατάσταση και σεβασμό ως επαναστατική καινοτομία (95), (116).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι ευκολότερο για τις μεγαλύτερες από ότι τις μικρότερες εταιρείες να βελτιώσουν το packaging τους ώστε να μειωθούν τα παραγόμενα απορρίμματα μετά το τέλος χρήσης (EOL). Στην αγορά των καλλυντικών όμως μόνο στην ΕΕ, υπολογίζεται ότι υπάρχουν πάνω από 5900 ενεργές μικρές και μεσαίες επιχειρήσεις (Small and Medium Enterprises - SMEs) για τις οποίες ο επανασχεδιασμός της εφοδιαστικής αλυσίδας, που απαιτεί μία βιώσιμη προσέγγιση του packaging, είναι ιδιαίτερα δύσκολος, καθώς έχουν περιορισμένα μέσα και ανθρώπινο δυναμικό (95).

3.3.3 Επαναγεμιζόμενα (Refillable) καλλυντικά

3.3.3.1 Επαναχρησιμοποίηση (Re-use) καλύτερη επιλογή από την ανακύκλωση (recycling)

Μέχρι και το 2015 το 59% των απορριμμάτων στην ΕΕ αποτελούνταν από πλαστικές συσκευασίες (116)–(118). Η αποτελεσματική διαχείριση των απορριμμάτων συσκευασιών ώστε να μην καταλήγουν στο περιβάλλον αποτελεί ύψιστη προτεραιότητα για την ΕΕ. Σύμφωνα με τις οδηγίες 2008/98/ΕΚ και 2018/851 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για τη βέλτιστη διαχείριση των απορριμμάτων, η οποία ενσωματώθηκε ως νόμος στο ελληνικό δίκαιο περιβάλλοντος (Ν.4819/2021 - ΦΕΚ 129 Α/23.07.2021), η επαναχρησιμοποίηση (re-use) είναι προτιμότερη διαδικασία της ανακύκλωσης (7), (107), (108).



Εικόνα 4 - Ιεράρχηση της διαχείρισης απορριμμάτων σύμφωνα με τις οδηγίες 2008/98/ΕΚ, 2018/851/ΕΚ και τον Ν.4819/2021

(7), (107), (108), (117)

Η επαναχρησιμοποίηση οδηγεί σε μείωση των απαιτούμενων συσκευασιών άρα και των παραγόμενων απορριμμάτων (119). Εκτός από το περιβαλλοντικό όφελος υπολογίζεται ότι η αντικατάσταση του 20% των πλαστικών μίας χρήσης με επαναχρησιμοποιούμενα υλικά μπορεί να αποφέρει μέχρι και 10 δις ευρώ ετησίως (120). Σε αντίθεση με υλικά όπως το χαρτί, το γυαλί ή το μέταλλο, η επαναχρησιμοποίηση ή η ανακύκλωση για τις συσκευασίες πλαστικού που φτάνουν το όριο ζωής τους κινείται σε πολύ χαμηλά επίπεδα, καθώς μέχρι το 2019 μόλις το 30% των πλαστικών συσκευασιών κατέληγε στην ανακύκλωση, γεγονός που έχει στρέψει την έρευνα στην αντικατάστασή τους με βιοδιασπώμενα πλαστικά ή φυσικά υλικά (116).

Το βασικό πρόβλημα της επαναχρησιμοποίησης, παρόλο που αποτελεί καλύτερη επιλογή από την ανακύκλωση (7), (108), είναι ότι θα πρέπει να γίνει συλλογή των συσκευασιών που φτάνουν στο τέλος ζωής (116), μία διαδικασία στην οποία πρέπει να συμμετάσχει και ο καταναλωτής (7). Παρόλα αυτά τα παραπάνω δεν αποθαρρύνουν μεγάλες εταιρείες καλλυντικών να αρχίσουν να ενσωματώνουν στην εφοδιαστική τους αλυσίδα διαδικασίες επαναχρησιμοποίησης. Θα πρέπει βέβαια να γίνει χρήση των λεγόμενων reverse logistics, δηλαδή της αντεστραμμένης εφοδιαστικής αλυσίδας (επιστροφής του προϊόντος στους προκατόχους του) (111)

3.3.3.2 Μορφές επαναγεμίσματος (refilling)

Τα καλλυντικά όπως και τα φάρμακα αρχικά ήταν σε επαναγεμιζόμενη μορφή (121). Η ανάπτυξη της βιομηχανίας των συσκευασιών όμως, και ιδίως των πλαστικών μίας χρήσης

σε πολύ χαμηλές τιμές (7), όπως και η παγκοσμιοποίηση η οποία δημιούργησε παγκόσμιες εφοδιαστικές αλυσίδες μεταφοράς υλικών, εκτόπισαν τα επαναγεμιζόμενα εκτός αγοράς. Η «δύναμη» της καταναλωτικής τάσης για βιωσιμότητα προκάλεσε τέτοια μεταστροφή του κλίματος που οι μεγαλύτερες εταιρείες καλλυντικών έχουν ανακοινώσει ότι θα έχουν αντικαταστήσει σταδιακά μέχρι το 2025 τις συσκευασίες των προϊόντων τους με επαναγεμιζόμενα ή πλήρως ανακυκλώσιμα υλικά (95). Στην Ιαπωνία για παράδειγμα ήδη το 80% των καθαριστικών κυκλοφορεί σε επαναγεμιζόμενα σακουλάκια (111). Πολλές εταιρείες μάλιστα έχουν λανσάρει στην αγορά επαναγεμιζόμενα προϊόντα επιτυγχάνοντας μείωση μέχρι και 81% του χρησιμοποιούμενου πλαστικού σε σχέση με τα αντίστοιχα προϊόντα μίας χρήσης που διαθέτουν (122)

Θεωρείται ότι υπάρχουν τέσσερις (4) βασικές μορφές επαναγεμίσματος (refill):

Πίνακας 12 - Μορφές επαναγεμιζόμενης συσκευασίας (refillable packaging)

Τύπος reusable συσκευασίας	Διαδικασία
Refillable by bulk dispenser	Οι καταναλωτές επαναγεμίζουν την συσκευασία τους στο κατάστημα Δε χρειάζεται η αγορά κάποιας άλλης συσκευασίας για πολλά επαναγεμίσματα
Refillable parent packaging	Μπουκάλια, περιέκτες, σακουλάκια, ταμπλέτες, σκόνες (powders) Η επαναγεμιζόμενη συσκευασία παρασκευάζεται με λιγότερο υλικό από την αρχική συσκευασία Το υλικό μπορεί να χύνεται ή να διαλύεται μέσα στην αρχική συσκευασία ή να αναμιγνύεται με νερό
Dilution at home	Ο καταναλωτής προμηθεύεται ένα συμπυκνωμένο ή άνυδρο (waterless) προϊόν και το αναμιγνύει με συγκεκριμένη ποσότητα νερού βρύσης (tap water) πριν από τη χρήση
Returnable packaging	Οι καταναλωτές επιστρέφουν την συσκευασία στην εταιρεία η οποία την καθαρίζει, την επαναγεμίζει και την διαθέτει πάλι στην αγορά σε άλλους καταναλωτές

(119)

3.3.3.3 Πλεονεκτήματα επαναγεμίσματος (refilling) έναντι προϊόντων μίας χρήσης (single use)

Η επαναγέμιση, παρόλο που δεν αποτελεί επαναστατική μέθοδος, είναι από τις πλέον αποδοτικές διαδικασίες μείωσης παραγόμενων απορριμμάτων καθώς απαιτεί χρήση πολύ λιγότερων υλικών. Θεωρείται ότι μειώνει το αποτύπωμα νερού και άνθρακα όπως και το

packaging (95). Σε προϊόντα περιποίησης σώματος έχει βρεθεί ότι το refill μειώνει μέχρι και 69% τις παραγόμενες εκπομπές CO₂ (122). Σημαντικό όφελος για εταιρείες, πέρα από την μειωμένη χρήση υλικών, είναι ότι ο καταναλωτής «επαναγεμίζει» το ίδιο προϊόν, άρα αυξάνεται και η αφοσίωσή του (customer loyalty) προς την εταιρεία (111)

Στα diluted προϊόντα, στα καλλυντικά δηλαδή που γίνεται αραίωση ενός συμπυκνωμένου υγρού ή γαλακτώματος ή ενός ξηρού προϊόντος με νερό από τον καταναλωτή στο σπίτι, το περιβαλλοντικό όφελος είναι σαφώς μεγαλύτερο καθώς μειώνεται σημαντικά η χρήση συσκευασιών, η χρήση νερού αλλά και οι μετακινήσεις (119), (123)

Εκτός από την περιβαλλοντική τάση για επαναγεμιζόμενα προϊόντα, φαίνεται να δόθηκε μία ώθηση από τους περιορισμούς της πανδημίας. Πριν την πανδημία κατά την αναζήτηση προϊόντων σε ένα κατάστημα, η «ελκυστικότητα» της συσκευασίας ήταν σημαντικός παράγοντας επιλογής ενός προϊόντος. Στις διαδικτυακές αναζητήσεις όμως η συσκευασία δε φαίνεται να διαδραματίζει τόσο σημαντικό ρόλο. Ο καταναλωτής έχει περισσότερο χρόνο να ελέγξει άλλα χαρακτηριστικά, όπως το περιβαλλοντικό του αποτύπωμα για παράδειγμα, ή τις πιστοποιήσεις του, και να συγκρίνει πριν αγοράσει. Παρά την κατάργηση των περιορισμών της πανδημίας, οι διαδικτυακές αγορές εξακολουθούν να έχουν σημαντικό μερίδιο στην αγορά των καλλυντικών, άρα οι εταιρείες θα πρέπει να λαμβάνουν υπόψη τους ότι πρέπει να παρέχουν ενδεδειγμένες συνοδευτικές πληροφορίες στους διαδικτυακούς καταναλωτές (124). Παράλληλα, η πανδημία και ο επερχόμενος Ρωσο-Ουκρανικός πόλεμος έφεραν καίριο πλήγμα στις αλυσίδες εφοδιασμού των συσκευασιών, καθώς στις δύο χώρες είχαν έδρα πολλές εταιρείες παραγωγής έχοντας ως επίπτωση σημαντική αύξηση του κόστους συσκευασίας και μεταφοράς (125), κάτι που μπορεί να κάνει τα refillable προϊόντα ελκυστικότερα.

Ακόμη οικονομικά μέτρα ενάντια στις μη βιώσιμες συσκευασίες μπορούν να δώσουν ώθηση στα refillable προϊόντα. Για παράδειγμα το Ηνωμένο Βασίλειο επέβαλε τον Απρίλιο του 2022 φόρο στις πλαστικές συσκευασίες που περιέχουν λιγότερο από 30% ανακυκλώσιμο πλαστικό. Αν και ο στόχος δεν ήταν τόσο η προώθηση της επαναχρησιμοποίησης αλλά να δώσει ένα επιπλέον κίνητρο στις βιομηχανίες πλαστικών να σχεδιάζουν ανακυκλώσιμες πλαστικές συσκευασίες (124), (126). Τέλος στην ΕΕ ο στόχος της ευρωπαϊκής στρατηγικής για τα πλαστικά είναι μέχρι το 2030 όλες οι πλαστικές συσκευασίες να είναι reusable ή recyclable ειδάλλως είτε θα απαγορεύονται

είτε θα επιβάλλεται οικονομικό τέλος (117). Οι παρούσες συνθήκες επομένως ευνοούν την ανάπτυξη επαναχρησιμοποιούμενων επαναγεμιζόμενων προϊόντων.

Μέχρι στιγμής βέβαια τα περισσότερα refillable προϊόντα που διακινούνται στην αγορά είναι ακριβότερα από τα αντίστοιχα μίας χρήσης, λόγω του επιπλέον κόστους της εφοδιαστικής αλυσίδας από τα reverse logistics: κέντρα συλλογής, έκπλυση, ξαναδιάθεση στην αγορά σε μία κυκλική διαδικασία. Για να είναι αποδοτικό κοστολογικά (cost-effective) θα πρέπει να γίνει αποτελεσματικότερη η διαδικασία (111)

3.3.3.4 Θέματα ασφάλειας refillable καλλυντικών

Ανάλογα με την μορφή του refilling επηρεάζεται με διαφορετικό τρόπο η αξιολόγηση ασφαλείας (safety assessment) του τελικού προϊόντος (119). Για παράδειγμα ο καθαρισμός της συσκευασίας με νερό, ευνοεί την ανάπτυξη μικροβίων ενέχοντας κινδύνους όχι μόνο για την αποτελεσματικότητά του αλλά και για την ανθρώπινη υγεία (119), (123). Εκτός από την έκπλυση θα πρέπει να εφαρμοστεί και κάποιο είδους ξήρανση για απολύμανση. Στα refillable όπου το επαναγέμισμα γίνεται από τον καταναλωτή είναι δύσκολη η επίβλεψη της διαδικασίας έκπλυσης. Σε αυτή την περίπτωση ίσως χρειάζονται κάποια επιπλέον συντηρητικά, κάτι που θα διαφοροποιούσε την σύνθεση του προϊόντος που θα προέκυπτε από το γέμισμα από το αρχικό προϊόν πώλησης. Κάτι τέτοιο μπορεί να έχει και άλλες επιπλοκές, όπως την ανάγκη διαχωρισμού αρχικού προϊόντος και του refill του μέσω διαφορετικής σήμανσης (123). Παράλληλα πολλά αποθηκευτικά μέσα, στα οποία μπορεί να τοποθετηθεί το προϊόν, έχουν την ικανότητα απορρόφησης συντηρητικών, άρα μείωσης της αποτελεσματικότητάς τους, όπως είναι τα laminates (119). Επιπροσθέτως οι επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις έχει αποδειχθεί ότι φθείρουν κάποιους περιέκτες, όπως τους πολυκαρβονικούς (polycarbonate) πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου (polypropylene) οι οποίοι απελευθερώνουν πρόσθετα από την έκπλυση (127).

Φυσικά όλες οι προϋποθέσεις που απορρέουν από τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό για τα καλλυντικά (128) ισχύουν και για τα refillable. Χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή γιατί σε αντίθεση με το το filling σε βιομηχανικές συνθήκες παραγωγής, όπου τα καλλυντικά υπόκειται σε πολύ αυστηρά πρωτόκολλα και συνθήκες υγιεινής, στο retail refilling (επαναγέμισμα στο κατάστημα), η διαδικασία επαναγεμίματος περνά στην εφοδιαστική αλυσίδα λιανεμπορίου (129). Θα πρέπει επομένως να γίνουν από τις εταιρείες αντίστοιχοι

έλεγχοι stability, compatibility και challenge για το σύνολο του lifecycle, λαμβάνοντας υπόψη και το στάδιο refill. Ακόμη, στο γέμισμα στο σπίτι είναι πιθανή η λάθος τήρηση της διαδικασίας επαναγεμίματος από τον καταναλωτή, κυρίως ως προς την επιλογή ακατάλληλων περιεκτών και όχι των ενδεδειγμένων. Είναι μία παράμετρος που πρέπει να προβλεφθεί και να ενσωματωθεί στη διαχείριση ρίσκου (risk assessment) (119).

3.3.3.5 Θέματα marketing επαναγεμιζόμενων (refillable) καλλυντικών

Δεν αρκεί όμως μόνο να αποφασίσει μία εταιρεία να διαθέσει refillable προϊόντα. Θα πρέπει να πείσει όλη την εφοδιαστική αλυσίδα για το όφελος που θα έχουν όλα τα συμμετέχοντα μέρη και απαιτείται να αλλάξουν οι συνήθειες των καταναλωτών, καθώς όπως και με την ανακύκλωση (107), για να έχει αποτέλεσμα ως διαδικασία απαιτείται η ενεργός συμμετοχή τους. Για αυτό το σκοπό, τουλάχιστον αρχικά, μπορούν να δοθούν κίνητρα όπως οικονομικά οφέλη, εκπτώσεις ή έξτρα ποσότητα προϊόντος. Και σε αυτή την περίπτωση αναμένεται να επωφεληθούν κυρίως οι μεγάλες εταιρείες καθώς τα reverse logistics απαιτούν μεγάλη διαθεσιμότητα πόρων και ανθρωπίνου δυναμικού (95).

Παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν τους καταναλωτές στο να αγοράσουν refilled καλλυντικά είναι:

- Ο βαθμός επαναχρησιμοποίησης (πχ πόσες φορές μπορούν να ξαναγεμίσουν τον ίδιο περιέκτη)
- Η «φιλικότητα» του συστήματος επαναγεμίματος. (πχ πόσα καταστήματα θα έχουν τη δυνατότητα για επαναγέμισμα ή/και πόσα θα είναι κοντά στην κατοικία του καταναλωτή)
- Τα υλικά των συσκευασιών αν θα είναι από ανακυκλώσιμα υλικά.
- Έλλειψη διαδεδομένων προτύπων επαναχρησιμοποίησης. (95)

3.3.4 Αναβαθμιστική ανακύκλωση συστατικών (Upcycled ingredients)

Οι περισσότερες νόρμες για την προστασία του περιβάλλοντος, οι οποίες κατά κανόνα περιλαμβάνουν την σημασία της ανακύκλωσης στις προδιαγραφές τους, έχουν δώσει στον όρο μία απολύτως θετική σημασία, εκτοπίζοντας βέλτιστες επιλογές διαχείρισης απορριμμάτων όπως είναι η επαναχρησιμοποίηση (7), (107), (108). Ερευνητές ακόμη σημειώνουν ότι η υπερβολική έμφαση στην ανακύκλωση εμπεριέχει δύο (2) πολύ σημαντικούς κινδύνους:

1. Το Greenwashing, όπου κάποιες εταιρείες παρουσιάζουν στοιχεία ανακύκλωσης ή χρήσης ανακυκλώσιμων υλικών χρησιμοποιώντας παραπλανητικές πληροφορίες για ότι τα προϊόντα τους είναι περισσότερο φιλικά προς το περιβάλλον
2. Την υποβαθμιστική ανακύκλωση (downcycling), το οποίο συμβαίνει στις περισσότερες των περιπτώσεων, και σημαίνει ότι το παραγόμενο ανακυκλωμένο προϊόν είναι πολύ χαμηλότερης ποιότητας, σταθερότητας και αξίας από το αρχικό προϊόν και το οποίο μετά τη χρήση και πάλι θα καταλήξει να είναι απόβλητο.

Αντίθετα upcycling είναι η διαδικασία μετατροπής υποπροϊόντων (by-products), αποβλήτων ή πεταμένων αντικειμένων σε νέα υλικά ή προϊόντα μεγαλύτερης αξίας (130). Ο όρος επινοήθηκε από τον μηχανολόγο μηχανικό Reiner Pilz σε μία συνέντευξη το 1994 διατυπώνοντας την άποψη ότι: «...η ανακύκλωση είναι μία μορφή downcycling δηλαδή η ανακύκλωση μετατρέπει απόβλητα υλικών σε άλλα προϊόντα με μικρότερη αξία, προτιμώ το upcycling όπου παλιά προϊόντα αναβαθμίζονται, όχι χάνουν την αξία τους...» (94).

Η μείωση των τροφίμων και ποτών που καταλήγουν να χάνονται ή να είναι απόβλητα είναι ένας από τους κυριότερους στόχους των Ηνωμένων Εθνών για τη βιώσιμη ανάπτυξη. Αν και είναι δύσκολο να υπολογιστεί, το 2011 ο Οργανισμός Τροφίμων και γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών υπολόγισε ότι 1,3 τρισεκατομμύρια τόνοι φαγητού χάνονταν πριν φτάσουν στον τελικό καταναλωτή ή κατέληγαν απόβλητα, με αυξητικές τάσεις λόγω αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού και καταναλωτικών συνηθειών (131).

Τα απόβλητα τροφίμων και ποτών, λόγω των βιολογικών συστατικών που περιέχουν, είναι η κύρια πηγή υλών που μπορούν να γίνουν upcycled και να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή φυσικών και βιολογικών καλλυντικών. Έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί διάφορα απόβλητα τροφών σε καλλυντικά: απόβλητα ελαιολάδου, εκχυλίσματα εσπεριδοειδών (κυρίως φλούδες λεμονιών και πορτοκαλιών), κατακάθια και φλοίδες καφέ και κακάο, υπολείμματα από τσάι (37), ακόμα και κουκούτσια από φρούτα τα οποία με ψυχρή έκθλιψη μπορούν να παράγουν αιθέρια έλαια και αποτελούν τα κύρια ενεργά συστατικά σε πολλά φυσικά και βιολογικά καλλυντικά (130). Κάποια μάλιστα υπολείμματα από την επεξεργασία τροφίμων, είναι επικίνδυνα για την υγεία όπως είναι τα περικόρπια του κακάο (37), ή για το περιβάλλον, όπως είναι τα απόβλητα ελαιολάδου και οι φλούδες των εσπεριδοειδών που μπορούν να οδηγήσουν σε

ευτροφισμό (107). Η χρησιμοποίησή τους επομένως για την παραγωγή καλλυντικών έχει πολλαπλά οφέλη.

Η πρώτη προσπάθεια upcycling στον τομέα της ομορφιάς θεωρείται ότι έγινε από εταιρεία της Taiwan η οποία ήδη από το 2006 χρησιμοποιούσε απόβλητα καφέ για να παράγει βαφές μαλλιών. Η εταιρεία μάλιστα ισχυρίζεται ότι είναι neutron carbon, δηλαδή ότι παράγει μηδενικό αποτύπωμα άνθρακα (132). Έκδοχα από κόκκους καφέ, όπως λιπώδη κλάσματα από χρησιμοποιημένους κόκκους καφέ, καθώς και έλαιο από ελαττωματικούς κόκκους καφέ, συνδυασμένα με ανόργανα ή οργανικά φίλτρα έχουν αποδειχθεί πολύ αποτελεσματικά σε αντηλιακά, αυξάνοντας το δείκτη SPF μέχρι και 20% (37), (133). Η φλοίδα καφέ (coffee silverskin) είναι το κύριο κατάλοιπο κατά το καβούρδισμα του καφέ. Τα υδροαλκοολικά και αιθανολικά εκχυλίσματα της φλοίδας του καφέ είναι πλούσια σε φαινολικά και φλαβονοειδή συστατικά δείχνουν να είναι ασφαλή και σταθερά όταν χρησιμοποιούνται σε δερμοκαλλυντικά, με αντιοξειδωτικές ιδιότητες οι οποίες διατηρούνται στο χρόνο (37).

Το πυρηνέλαιο το οποίο προκύπτει ως απόβλητο από την παραγωγή ελαιολάδου, θεωρείται ότι είναι μία ανανεώσιμη πηγή πολυφαινολών χαμηλού κόστους η οποία χρησιμοποιείται σε αντιγηραντικά καλλυντικά (37). Πρόσφατες έρευνες όμως έχουν αναδείξει τη δυνατότητα αξιοποίησης και των φύλλων της ελιάς τα οποία συνήθως καίγονται στα χωράφια μετά την συγκομιδή. Η υδροξυτυροσόλη (hydroxytyrosol) η οποία περιέχεται στα φύλλα της ελιάς, έχει βρεθεί ότι διεγείρει τον σχηματισμό της μελανίνης στο δέρμα. Το εκχύλισμα του φύλλου της ελιάς (INCI: Olea Europaea Leaf Extract) χρησιμοποιείται ευρέως σε κρέμες σώματος (134)

Η πρόοδος όμως που σημειώθηκε στην αναβαθμιστική ανακύκλωση (upcycling) κατά τη διάρκεια των lockdown της πανδημίας ήταν πρωτοφανής. Γαλλική εταιρεία ερευνών ανέπτυξε καλλυντικά για τα μάτια από χαλασμένα avocados υιοθετώντας μία αλυσίδα εφοδιασμού από το Περού. Ελβετική εταιρεία που κατασκευάζει πρώτες ύλες αρωμάτων και ενεργών συστατικών καλλυντικών αντικατέστησε το συστατικό argan oil με συστατικό από απόβλητα κόκκων καφέ (135).

Σε πρόσφατη έρευνα οι Pan et al (136) χρησιμοποίησαν εκχύλισμα από απόβλητα φλούδας μάνγκο (mangosteen ή όπως αλλιώς λέγεται mango peel) το οποίο έχει αντιγηραντικές ιδιότητες και ελέγχει το βαθμό της μελάγχρωσης, ώστε να

δημιουργήσουν μία καινοτόμα κρέμα προσώπου, η οποία, σύμφωνα με τους ισχυρισμούς τους, επιτυγχάνει τους στόχους 3 και 12 των Ηνωμένων Εθνών για τη βιώσιμη ανάπτυξη μέχρι το 2030 (Sustainable Development Goals - SDGs), δηλαδή το προϊόν ενθάρρυνε την υγιεινή ζωή και ευεξία (στόχος 3) και διασφάλιζε τη βιώσιμη ανάπτυξη και παραγωγή (στόχος 12) (137)

Ακόμα και η Ευρωπαϊκή Ένωση χρηματοδοτεί με ενθουσιασμό προσπάθειες upcycling. Στα πλαίσια της δράσης “InGreen” που χρηματοδοτείται από το πρόγραμμα Horizon 2020 για την Έρευνα και την Καινοτομία (EU Funding Research & Innovation), Ιταλική εταιρεία καλλυντικών κατασκεύασε ένα πρωτότυπο μηχάνημα που εξάγει λακτοβιονικό οξύ (lactobionic acid – LBA) και γαλακτο-ολιγοσακχαρίτες (galacto-oligosaccharides – GOS) από τον ορό γάλακτος (υποπροϊόν της επεξεργασίας γάλακτος) με σκοπό να χρησιμοποιηθούν για τον καθαρισμό της ευαίσθητης περιοχής (intimate cleanser). Το LBA και οι GOS βοηθούν στην μικροβιακή αποκατάσταση της ευαίσθητης περιοχής και στην αποτροπή ουρογεννητικών λοιμώξεων (138).

Μέσω της χρήσης οργανικών αποβλήτων η βιομηχανία καλλυντικών συμβάλει στην κυκλική οικονομία άρα και στη βιωσιμότητα. Η ολοένα και μεγαλύτερη ενσωμάτωση της βιοτεχνολογίας στον τομέα των καλλυντικών δείχνει ότι πρακτικά οι επιλογές είναι απεριόριστες. Γενικότερα θεωρείται ότι οποιοδήποτε οργανικό απόβλητο που μπορεί να περιέχει συστατικά ωφέλιμα για την ανθρώπινη επιδερμίδα μπορεί να γίνει upcycled. Οι δυνατότητες αυτού του νέου τομέα ανάπτυξης καλλυντικών είναι συνυφασμένες με την πρόοδο που συμβαίνει στον τομέα της βιοτεχνολογίας (130).

Η τάση για upcycled καλλυντικά ενισχύθηκε και από την κρίση που αντιμετώπισαν και αντιμετωπίζουν οι εταιρείες καλλυντικών όσο αφορά την εφοδιαστική τους αλυσίδα (135). Η συλλογή και η επεξεργασία συστατικών επηρεάστηκε από έκτακτα μέτρα περιορισμού των μεταφορών από τις κυβερνήσεις. Οι μεταφορές πρώτων υλών όχι μόνο έγιναν ακριβότερες αλλά και υπήρξαν σοβαρές καθυστερήσεις οι οποίες επηρέασαν το χρονοδιάγραμμα των εταιρειών, οι οποίες με την σειρά τους άρχισαν να επικεντρώνονται περισσότερο σε τοπικούς προμηθευτές, αλλάζοντας τον σχεδιασμό τους. Έτσι τα υποπροϊόντα και τα απόβλητα τροφίμων από τοπικούς παραγωγούς, άρχισαν να γίνονται ελκυστικά για τις εταιρείες καλλυντικών, όχι μόνο για τη βελτίωση της εικόνας τους ως βιώσιμες αλλά και από οικονομική άποψη (132)

3.3.5 Προϊόντα απαλλαγμένα από «ενοχοποιημένα» συστατικά (free from- cosmetics)

3.3.5.1 Plastic Free

Οι πολλαπλές του χρήσεις και οι μοναδικές του ιδιότητες (ελαστικότητα, αντοχή, μεγάλη διάρκεια ζωής), όπως και το χαμηλό κόστος (139) μετέτρεψαν το πλαστικό σε ένα από τα δημοφιλέστερα χρησιμοποιούμενα υλικά στον κόσμο (140). Το πλαστικό θεωρείται ένα πολύτιμο υλικό σήμερα, απαραίτητο στην καθημερινή ζωή, το οποίο όμως εγείρει σοβαρές περιβαλλοντικές ανησυχίες (141). Ο τεράστιος αριθμός παραγωγής πλαστικών για διάφορους σκοπούς αναπόφευκτα οδηγεί σε τεράστιο αριθμό παραγόμενων πλαστικών απορριμμάτων (139). Πέρα από τον τεράστιο όγκο παραγωγής μεγάλο μέρος των πλαστικών (πάνω από 40%) σχεδιάζεται ώστε να είναι μίας χρήσης (single use) (142), (143), ως αποτέλεσμα της σύγχρονης καταναλωτικής κουλτούρας “use-and-throw” (144), (145). Έτσι τα πλαστικά καταλήγουν ως απορρίμματα στο περιβάλλον όπου, λόγω της μεγάλης τους αντοχής, μπορούν να παραμείνουν για δεκαετίες, καθώς είναι σχεδόν άφθαρτα κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες όπως αυτές στους ωκεανούς (146), (147)

Αν και δεν υπάρχει απόλυτη σύμπτωση μεταξύ των ερευνητών (7), (8), (107), τα πλαστικά διακρίνονται ανάλογα με το μέγεθός τους σε:

- μακροπλαστικά (διάμετρος > 25mm)
- μεσοπλαστικά (διάμετρος μεταξύ 5 και 25 mm)
- μικροπλαστικά (διάμετρος μεταξύ 100 nm και 5 mm) και
- νανοπλαστικά (διάμετρος μεταξύ 1 και 100 nm)

(148)(149)

Εικόνες μακροπλαστικών να επιπλέουν κατά εκατομμύρια σε ωκεανούς (plastic debris) προκάλεσαν τόσο μεγάλη αρνητική δημοσιότητα που τα πλαστικά μετατράπηκαν από «καινοτόμο» υλικό (το σύνθημα τη δεκαετία του 1950 ήταν: «*plastic is fantastic*») σε συστατικό τροχοπέδη για το περιβάλλον (7), (150). Ως αποτέλεσμα, η καταναλωτική τάση για έναν κόσμο απαλλαγμένο από πλαστικά (plastic free world) να θεωρηθεί ως μία από τις επιδραστικότερες τάσεις των τελευταίων δεκαετιών (151).

Θα πρέπει να τονιστεί ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής μακροπλαστικών στην ΕΕ προορίζεται για την παραγωγή συσκευασιών (40% της παραγωγής) (152) και μεγάλο μέρος των καλλυντικών διατίθεται σε πλαστικές συσκευασίες μίας χρήσης οι οποίες καταλήγουν ως απορρίμματα. Ακολουθώντας τη τάση για *plastic-free* προϊόντα οι καταναλωτές φαίνεται να είναι διατεθειμένοι να πληρώσουν περισσότερο για προϊόντα που λανσάρονται σε ανακυκλώσιμες ή επαναχρησιμοποιούμενες συσκευασίες (151). Ως αποτέλεσμα, οι εταιρείες αναγκάστηκαν να αναζητήσουν τρόπους μείωσης του χρησιμοποιούμενου πλαστικού στον κύκλο ζωής του προϊόντος, ενισχύοντας κυρίως την ανακύκλωση και την επαναχρησιμοποίηση των συσκευασιών (116), (120), (153). Στόχος μάλιστα της ΕΕ για το 2030 είναι το σύνολο των συσκευασιών να είναι ανακυκλώσιμο (117).

Τα περισσότερα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά προέρχονται από την αποδόμηση μεσοπλαστικών και μακροπλαστικών από την έκθεσή τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες και καλούνται δευτερογενή. Υπάρχουν και μικροπλαστικά που παράγονται επί σκοπού σε μικρό μέγεθος και καλούνται πρωτογενή. Σε καλλυντικά προστίθενται μικροπλαστικά ώστε να τους προσδώσουν διάφορες ιδιότητες: καθαρισμό και απολέπιση, έλεγχο διαφάνειας, απαλότητα, μεταξένια αίσθηση, λάμψη, έλεγχο ιξώδους κ.α. Εκτός από τις παραπάνω λειτουργίες τα μικροπλαστικά μπορεί να είναι μεταφορείς (carriers) για άλλα δραστικά (7), (8), (107). Ορισμένα από τα προϊόντα που περιέχουν μικροπλαστικά μπορεί να είναι απολεπιστικά, καθαριστικά προσώπου και δέρματος, οδοντόκρεμες, αφρόλουτρα, lipstick, πούδρες και γαλακτώματα, μάσκαρα η οποία περιέχει μικροπλαστικές ίνες και το γκλίτερ (7). Πολλά από τα παραπάνω προϊόντα έχουν σχεδιαστεί ώστε να είναι μίας χρήσης και να εκπλένονται μετά από αυτήν. Απορρίπτονται επομένως στα συστήματα αποχετεύσεων και καταλήγουν σε σύστημα επεξεργασίας λυμάτων από τα οποία μπορούν να διαφύγουν λόγω μικρής διαμέτρου και πλευστότητας (7), (8), (107).

Η περιβαλλοντική επίδραση των μικροπλαστικών, αν και αποτελεί σύγχρονο πεδίο επιστημονικής έρευνας, εγείρει ιδιαίτερες ανησυχίες, παρόλο που συμβάλλουν σε απειροελάχιστο ποσοστό στην περιβαλλοντική μόλυνση από πλαστικά (154)–(156). Έχει αποδειχθεί ότι τα μικροπλαστικά στο περιβάλλον καταναλώνονται από μικροοργανισμούς προκαλώντας άμεσες αλλά και έμμεσες τοξικές επιδράσεις, καθώς βιοσυσσωρεύονται μέσω της τροφικής αλυσίδας σε ανώτερους θηρευτές, όπως είναι ο

άνθρωπος, αν και με μικρή πιθανότητα τοξικότητας στις έρευνες που έχουν προκύψει μέχρι στιγμής (7), (8), (107). Πραγματική ανησυχία έχουν προκαλέσει τα νανοπλαστικά, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να διαπεράσουν στοιβάδες και ιστούς (157), (158), αλλά είναι περιορισμένες οι αποδείξεις για τοξικές επιδράσεις λόγω περιορισμένων δυνατοτήτων ανίχνευσης (159)

Τα καλλυντικά έμελλε να διαδραματίσουν καθοριστικό ρόλο στην ανάδειξη του περιβαλλοντικού προβλήματος των πρωτογενών μικροπλαστικών. Σχετικά πρόσφατα, δημιουργήθηκε μία παγκόσμια τάση ενάντια στα πλαστικά μικροσφαιρίδια (microbeads) που περιείχαν τα περισσότερα απολεπιστικά (scrubs) με σκοπό τον καθαρισμό. Περιβαλλοντολόγοι, ερευνητές και πλήθος περιβαλλοντικών οργανώσεων προκάλεσαν την κινητοποίηση των αρχών, στην αρχή σε τοπικό επίπεδο, για την καθολική απαγόρευση των microbeads σε καλλυντικά με το αιτιολογικό ότι αποτελούν μικρή μεν αλλά ταυτόχρονα μη απαραίτητη περιβαλλοντική μόλυνση, καθώς υπάρχουν διαθέσιμα επαρκή ανάλογα που θα μπορούσαν να τα αντικαταστήσουν. Ως αποτέλεσμα μία σειρά από χώρες, θέσπισαν νόμους ενάντια στα microbeads, κάτι που αναμένεται να θεσπίσει και η Ευρωπαϊκή Ένωση μέσω του ECHA, με καθυστέρηση αρκετών χρόνων σε σχέση με την αντίστοιχη αμερικανική απαγόρευση. Το επίσημο αιτιολογικό είναι ότι οι περισσότερες ευρωπαϊκές εταιρείες καλλυντικών είχαν ήδη αντικαταστήσει τα microbeads με φυσικά ή βιοδιασπώμενα συστατικά ως αποτέλεσμα των διεθνών πιέσεων από μέρος των καταναλωτών (7).

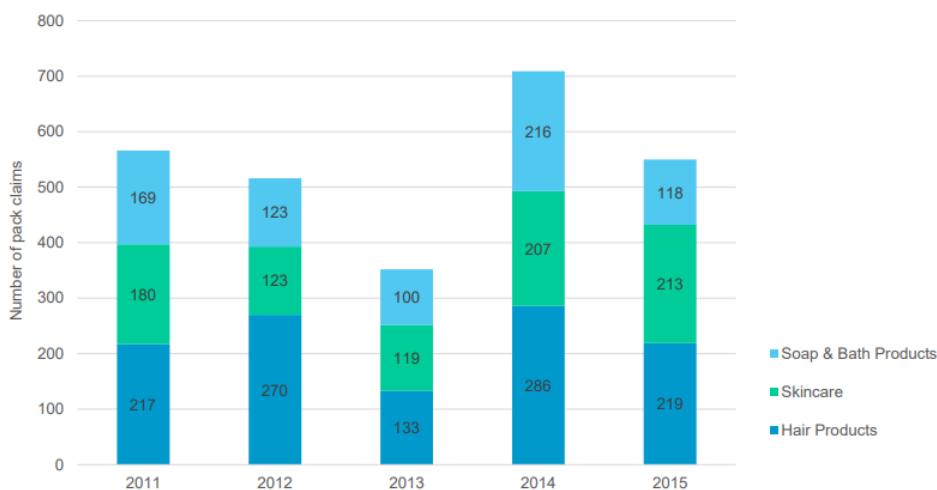
Παρόλα αυτά τα καλλυντικά περιέχουν και άλλα μικροπλαστικά πέρα από τα microbeads, κάποια από αυτά σε πολύ μεγάλες ποσότητες μάλιστα όπως είναι στα καλλυντικά leave-on. Ο ECHA (European Chemical Agency) ναι μεν εισηγήθηκε και πέτυχε την συμπερίληψη του αποκλεισμού όλων των μη βιοδιασπώμενων μικροπλαστικών από τις φόρμουλες των καλλυντικών, δόθηκε όμως μεγάλη «περίοδος χάριτος» στις εταιρείες (μετά το 2028 για κάποια leave-on καλλυντικά) καθώς συνάντησε σθεναρές αντιδράσεις από μέρος των εταιρειών (7).

3.3.5.2 Sulfate Free

Τα επιφανειοδραστικά παράγωγα των σουλφιδίων χρησιμοποιούνταν σε μεγάλο βαθμό στα καθαριστικά καλλυντικά ήδη από τα τέλη του 2^{ου} Παγκοσμίου Πολέμου. Οι θεικές αλκοόλες αντικατέστησαν τα υγρά φυσικά σαπουνία που προέρχονταν από λιπαρά οξέα

καθώς επεδείκνυαν πολύ ανώτερο αφρισμό. Αργότερα οι αιθοξυλιομένες αλκοόλες προτιμήθηκαν καθώς επεδείκνυαν μεγαλύτερη διαλυτότητα. Μέχρι πριν λίγα χρόνια οι αιθέρεις σουλφιδίων ήταν οι δημοφιλέστερες επιφανειοδραστικές ουσίες σε ένα πλήθος καλλυντικών (160). Τα περισσότερα καθαριστικά καλλυντικά περιείχαν lauryl ether sulfate (SLES) και sodium lauryl sulfate (SLS) (18). Οι καθαριστικές τους ιδιότητες έχουν αποδειχθεί εξαιρετικές, με ικανοποιητικό αφρισμό δίνοντας μία αίσθηση απαλότητας στο δέρμα (18), (160). Η συστηματική χρήση όμως καθαριστικών παράγωγων των σουλφιδίων μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό, μέχρι και πρόκληση δερματικών αλλεργιών. Οι επιδράσεις είναι πιο έντονες στο πρόσωπο και λιγότερο στο σώμα όπου φαίνεται να έχει μεγαλύτερη ανοχή απέναντι στα σουλφίδια. Τέλος έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις έξαρσης ερεθισμών, εμφάνιση αλλεργιών του στόματος όταν χρησιμοποιούνται ενώσεις του θείου σε οδοντόκρεμες ή διαλύματα καθαρισμού των δοντιών (161).

Αποδεδειγμένα μπορούν να προκαλέσουν σοβαρούς ερεθισμούς (6), (161), αλλά ιδιαίτερη ανησυχία προκάλεσαν αναφορές της δεκαετίας του 1990 ότι μπορεί να συνδέονται με καρκινογενέσεις αν και δεν υπάρχουν συστηματικές έρευνες που να το αποδεικνύουν (161). Η φημολογία όμως αρκούσε για να αναδειχθεί σε κυρίαρχη τάση η αντικατάσταση των σουλφιδίων, σε τέτοιο βαθμό, ώστε να αναγκαστούν οι εταιρείες μέσω ειδικής σήμανσης, να δηλώνουν ότι τα προϊόντα τους είναι απαλλαγμένα από σουλφίδια (sulfate free claims) (6), (18). Μεταξύ 2011 και 2015 μάλιστα υπολογιζόταν μία ετήσια αύξηση 8% των καλλυντικών προϊόντων καθαρισμού που «δήλωναν» sulfate free στις Ηνωμένες Πολιτείες:



Διάγραμμα 2 - Αριθμός sulfate-free προϊόντων καθαρισμού στις Ηνωμένες Πολιτείες τα έτη 2011-2015

(6)

Στην πραγματικότητα όμως η εκδήλωση ερεθισμού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από προϋπάρχουσες αλλεργίες και δερματικές ευαισθησίες. Πολλές εταιρίες εξακολουθούν να χρησιμοποιούν τα lauryl ether sulfate (SLES) και sodium lauryl sulfate (SLS), αλλά το κάνουν με προσοχή, προσθέτοντας αμφοτερικά επιφανειοδραστικά που μειώνουν την ευαισθησία. Υπάρχουν πάρα πολλές έρευνες για ανάπτυξη καθαριστικών καλλυντικών απαλλαγμένα από σουλφίδια και γενικά θεωρείται ότι η χαρακτηριστική τους διαφορά είναι ότι αφρίζουν σε πολύ μικρότερο βαθμό, ιδίως όταν πρόκειται για οδοντόκρεμες (161).

3.4 Πιστοποιήσεις βιωσιμότητας

3.4.1 Πρότυπα για τον σεβασμό των φυσικών πόρων και οικοσυστημάτων

3.4.1.1 Sustainable Palm Oil Certifications (RSPO – ISPO – MSPO)

Το φοινικέλαιο αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη για μία σειρά από βιομηχανικούς κλάδους του δυτικού κόσμου όπως αυτούς των τροφίμων, προϊόντων οικιακής χρήσης και καλλυντικών. Στην επεξεργασία τροφίμων μάλιστα το φοινικέλαιο αποτελεί την σημαντικότερη πρώτη ύλη (162), ενώ στη βιομηχανία καλλυντικών χρησιμοποιείται σε προϊόντα περιποίησης δέρματος, κραγιόν και σαπυνοειδή (163). Υπολογιζόταν το 2017 ότι παράχθηκαν 66 εκατομμύρια τόνοι φοινικέλαιου (162) και το 2021 82,8 εκατομμύρια ενώ μέχρι το 2026 αναμένεται να ξεπεράσουν τα 100 εκατομμύρια (163) κυρίως λόγω της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού που συμπαρασύρει τη ζήτηση για φοινικέλαιο (162), (163). Το μεγαλύτερο μέρος του φοινικέλαιου διοχετεύεται εκτός των χωρών παραγωγής, όπου οι μεγαλύτερες είναι η Ινδονησία, η Μαλαισία, οι οποίες είχαν μαζί το 53% της παγκόσμιας παραγωγής το 2014 (164), και ακολουθεί η Κολομβία (163).

Θα πρέπει να τονιστεί ότι οι φοίνικες αποτελούν την πλέον συμφέρουσα καλλιέργεια για παραγωγή φυτικών ελαίων καθώς απαιτούνται μόλις 0,23 εκτάρια γης για εξαγωγή ενός τόνου προϊόντος, ενώ για ελαιοκράμβη απαιτούνται 1,25 εκτάρια κράμβης, για ηλιέλαιο 1,43 εκτάρια ηλιοτρόπιων και για σογιέλαιο 1,6 εκτάρια σόγιας (165). Η τεράστια ζήτηση για φοινικέλαιο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ολοένα και μεγαλύτερων εκτάσεων

καλλιέργειας φοινικόδεντρων μέσω της αποψίλωσης τεράστιων εκτάσεων στις παραπάνω χώρες, με δραματικά αποτελέσματα για το περιβάλλον αλλά και για την υγεία των τοπικών πληθυσμών. Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αποτέλεσαν οι δασικές πυρκαγιές του 2015 στην Ινδονησία οι οποίες προκλήθηκαν για την ελευθέρωση εδαφών για καλλιέργεια φοινίκων. Μεταξύ Ιουνίου και Οκτωβρίου 2015 κάηκε μία έκταση 2,6 εκατομμυρίων εκταρίων (το ¼ της έκτασης της Ελλάδας) η οποία συνδέθηκε με 100.000 πρόωρους θανάτους λόγω αναπνευστικών και δερματικών παθήσεων (162).

Τα παραπάνω γεγονότα προκάλεσαν την ενεργοποίηση του δυτικού κόσμου όπου έξι (6) χώρες της Ευρώπης (Νορβηγία, Δανία, Γερμανία, Ηνωμένο Βασίλειο, Ολλανδία, Γαλλία) δεσμεύτηκαν το 2015 για προμήθεια 100% βιώσιμου φοινικέλαιου με αυξημένη ιχνηλασιμότητα (χώρα προέλευσης και μεταφορά) το αργότερο μέχρι το 2020 (Συνθήκη του Αμστερνταμ)¹. Μεγάλες πολυεθνικές μάλιστα (η μία θεωρείται η μεγαλύτερη εταιρεία παρασκευής καλλυντικών στον κόσμο) προσχώρησαν στο σύμφωνο την ίδια χρονιά (166).

Ήδη όμως από το 2003 μία ένωση ενδιαφερόμενων μερών (stakeholders) από την αλυσίδα παραγωγής φοινικέλαιου συμφώνησαν να υιοθετήσουν αρχές και κριτήρια βιωσιμότητας με την μορφή «στρογγυλής τράπεζας» (roundtable) που θα συνεδρίαζε σε ετήσια βάση για αυτό και ο σύνδεσμός τους (association) ονομάστηκε Roundtable on Responsible Palm Oil (RSPO) (164). Ο σύνδεσμος αυτός εισήγαγε για πρώτη φορά στην παγκόσμια αγορά το 2008 φοινικέλαιο με την ένδειξη CSPO (Certified Sustainable Palm Oil – Πιστοποιημένο Βιώσιμο Φοινικέλαιο) (163)–(165). Η πιστοποίηση RSPO στηρίζεται σε επτά (7) αρχές και κριτήρια έχοντας ως βασικές αξίες:

- τη διαφάνεια (transparency) στις διαδικασίες παραγωγής φοινικελαιίου
- τον σεβασμό των ανθρωπίνων δικαιωμάτων και των κανόνων ζωής στις περιοχές παραγωγής
- τη βελτίωση της ζωής των κατοίκων των περιοχών αυτών
- τις καλές συνθήκες εργασίας
- την προστασία του περιβάλλοντος και των οικοσυστημάτων

(167)

¹ Το 2017 προσχώρησε και η Ιταλία στο Σύμφωνο

Ενώ το πρότυπο RSPO είναι διεθνές και αποτελεί ένα ετερογενές μίγμα αποτελούμενο από περίπου 1000 συνεργαζόμενα μέλη από διάφορους φορείς, σταδιακά δημιουργήθηκαν και άλλες πιστοποιήσεις για βιώσιμο φοινικέλαιο που έχουν πιο έντονο τοπικό χαρακτήρα και αφορούν τις χώρες παραγωγής όπως: ISPO (Indonesian Sustainable Palm Oil) που ιδρύθηκε το 2011 από την κυβέρνηση της Ινδονησίας και MSPO (Malaysian Sustainable Palm Oil) το 2015 από την κυβέρνηση της Μαλαισίας (163).

Τα συστήματα πιστοποίησης βιωσιμότητας εισήχθησαν στη βιομηχανία φοινικελαίου ως απάντηση για την αντιμετώπιση των αρνητικών περιβαλλοντικών και κοινωνικών επιπτώσεων που συνδέονται με την ανάπτυξη αυτού του κλάδου (163). Ενώ τα αποτελέσματα κατά τα πρώτα χρόνια υιοθέτησης του προτύπου ήταν ενθαρρυντικά οδηγώντας σε σημαντική μείωση του ρυθμού αποψίλωσης των άγριων οικοσυστημάτων στην Ινδονησία και την Μαλαισία από το 2006 έως και το 2010, την περίοδο 2010-2014 παρατηρήθηκε μία σημαντική αύξηση της αποψίλωσης εδαφών (164), (168), και μάλιστα μεγαλύτερη σε περιοχές που ήταν πιστοποιημένης καλλιέργειας κατά RSPO (38,3%) σε σχέση με τις συμβατικές καλλιέργειες (34,2%) (168). Τα εθνικά πρότυπα ISPO και MSPO φάνηκε να πέτυχαν καλύτερα αποτελέσματα τα επόμενα χρόνια (168), αλλά καμία πιστοποιημένη καλλιέργεια δε φαίνεται να πετυχαίνει πλήρως τους στόχους της μέχρι σήμερα (164), (168)

3.4.2 Πιστοποιήσεις Φυσικών – Βιολογικών καλλυντικών

3.4.2.1 COSMOS και NaTRUE

Ελλείπει νομοθεσία και κανονισμών για τα φυσικά και βιολογικά καλλυντικά, καθώς δεν υπήρχαν καθολικοί ορισμοί για το θεωρείται φυσικό ή οργανικό συστατικό, οι καταναλωτές στηρίζονταν αποκλειστικά στους ισχυρισμούς (claims) των εταιρειών. Σταδιακά το νομοθετικό αυτό κενό κλήθηκαν να καλύψουν ιδιωτικοί φορείς πιστοποίησης (ICEA, Ecocert, CCPB, BDIH, Demeter κα), που κάποιες από αυτές στηρίζονται σε εναρμονισμένα πρότυπα (COSMOS, NATRUE κα), τα οποία όμως δεν τυγχάνουν καθολικής αναγνώρισης, απευθύνονται σε συγκεκριμένες αγορές και δε δραστηριοποιούνται σε όλες τις χώρες (107), (169), (170).



Εικόνα 5 – Σήμα Προτύπου (Standard) Natrue








Εικόνα 6 - COSMOS Standard και φορείς πιστοποίησης που το χρησιμοποιούν

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι σημαντικότερες διαφορές των προτύπων COSMOS και NaTrue με την σημαντική σημείωση ότι το NaTrue είναι αυστηρότερο ως προς την επιλογή των συστατικών που θα καθορίζουν πότε ένα προϊόν θεωρείται φυσικό ή βιολογικό σε σχέση με το COSMOS. Για παράδειγμα το NaTrue δε δέχεται πετροχημικά συστατικά ενώ το COSMOS επιτρέπει στις φόρμουλες των καλλυντικών συνθετικά συστατικά μέχρι ποσοστού 2%. Από την άλλη το NaTrue δεν περιέχει

αναφορές για το lifecycle του προϊόντος, για παραδειγμα στη βιωσιμότητα του packaging, κάτι που έκανε πρώτη φορά το COSMOS (171).

Πίνακας 13 - Σύγκριση των προτύπων COSMOS και NaTrue ως προς τα απαιτούμενα συστατικά

Πιστοποίηση	Φυτικά συστατικά	Χημικά συστατικά	Ποσοστό βιολογικών συστατικών στο τελικό προϊόν	Ποσοστό βιολογικών συστατικών στο φυτικό μέρος του προϊόντος
COSMOS Βιολογικό 	Λίστα απαγορευμένων ουσιών	Λίστα απαγορευμένων ουσιών	$\geq 20\%$	$\geq 95\%$
COSMOS Φυσικό 	Λίστα απαγορευμένων ουσιών	Λίστα απαγορευμένων ουσιών	Δεν απαιτείται	Δεν απαιτείται
NaTrue Φυσικό 	Πάνω από μία περιεκτικότητα ανάλογα με το είδος του καλλυντικού	Κάτω από μία περιεκτικότητα ανάλογα με το είδος του καλλυντικού	Δεν απαιτείται	Δεν απαιτείται
Natruε Φυσικό με Βιολογικά συστατικά 	$\geq 15\%$	$\leq 15\%$	Δεν απαιτείται	70%
NaTrue Βιολογικό 	$\geq 20\%$	$\leq 15\%$	Δεν απαιτείται	95%

(171)

3.4.2.2 ISO 16128

Την 01/06/2018 επισημάνθηκε στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή η ανάγκη έκδοσης ενός πανευρωπαϊκού εναρμονισμένου προτύπου που να καθορίζει πότε θα θεωρείται ένα καλλυντικό φυσικό ή βιολογικό, καθώς η ευρωπαϊκή νομοθεσία καθορίζει μόνο την ασφάλεια. Παρά την προσπάθεια ιδιωτικών φορέων πιστοποίησης για παροχή αποδεκτών προτύπων, οι Ευρωπαίοι καταναλωτές είναι πιθανόν να παραπληροφορούνται όσο αφορά το πόσο φυσικά ή βιολογικά είναι τα προϊόντα τους (172).

Η απάντηση από την αρμόδια επίτροπο ήταν ότι ναι μεν στον κανονισμό για την ασφάλεια των καλλυντικών δεν γίνεται κάποια πρόβλεψη για φυσικά ή βιολογικά συστατικά, ο κανονισμός όμως 655/2013 υποχρεώνει τις εταιρείες καλλυντικών να δικαιολογήσουν οποιοδήποτε ισχυρισμό (claim) για τα προϊόντα τους χρησιμοποιώντας έξι (6) κριτήρια:

1. Νομική συμμόρφωση (legal compliance)
2. Φιλαλήθεια (truthfulness)
3. Υποστήριξη του claim με αποδείξεις (evidential support)
4. Ειλικρίνεια (honesty)
5. Αμεροληψία (fairness)
6. Λήψη αποφάσεων με τεκμηρίωση (informed decision making)

Για την τεκμηρίωση του κατά πόσο ένα καλλυντικό θα θεωρείται φυσικό ή βιολογικό παρέπεμψε στο πρότυπο ISO 16128 (173). Ήταν στην ουσία η 1^η επίσημη αναγνώριση από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή ότι το πρότυπο ISO 16128 θα μπορούσε να λειτουργήσει ως ενοποιημένο πρότυπο ενός τέτοιου claim.



Εικόνα 7 – Ισχυρισμός (claim) προϊόντος 98% φυσικού με βάση το ISO 16128

Τα ISO 16128 θεωρείται από κάποιους ερευνητές ως η πρώτη διεθνής προσπάθεια καθορισμού του τι είναι φυσικό ή/και βιολογικό καλλυντικό, κάτω από την «ομπρέλα»

ενός διεθνώς αναγνωρισμένου οργανισμού (169). Τα ακρόνυμα ISO σημαίνουν (International Organization for Standardization) και θεωρείται ως μία παγκόσμια ομοσπονδία εθνικών προτύπων (standards) (105). Τα πρότυπα και τις τεχνικές οδηγίες των ISO, ακολουθούν βιομηχανίες για τον καθορισμό της ποιότητας και ασφάλειας στους τομείς της παραγωγής, τεχνολογίας, τροφίμων, αγροκτηνοτροφίας, υγειονομικής περίθαλψης κα. Τελικός στόχος του ISO 16128 είναι ο καθορισμός ποσοτικών κριτηρίων για το πόσο φυσικό (*naturalness*) είναι ένα συστατικό (105), και να καθορίσει ποσοτικούς δείκτες για τα φυσικά και βιολογικά συστατικά που περιέχονται σε ένα καλλυντικό (169), (174)

Το ISO 16128 δημοσιεύτηκε σε δύο (2) μέρη:

1. Το ISO 16128-1:2016 με τίτλο: *Cosmetics — Guidelines on technical definitions and criteria for natural and organic cosmetic ingredients* που παρέχει τους ορισμούς για τα συστατικά που θεωρούνται φυσικά, φυσικής προέλευσης, βιολογικά και βιολογικής προέλευσης (105)
2. Το ISO 16128-2:2017 με τίτλο: *Cosmetics — Guidelines on technical definitions and criteria for natural and organic cosmetic ingredients* που καθορίζει τα κριτήρια για τα συστατικά και τα προϊόντα, δηλαδή τις αναγνωρίσιμες αναλυτικές μεθόδους υπολογισμού του φυσικού και βιολογικού κλάσματος ενός προϊόντος (174).

Πίνακας 14 - Κατηγοριοποίηση συστατικών σύμφωνα με το ISO 16128-1

Είδος Συστατικών	Προέλευση
Φυσικά (Natural)	<ul style="list-style-type: none"> • Φυτά, συμπεριλαμβανόμενων μυκήτων και άλγης² • μικροοργανισμοί • μέταλλα³ • παράγωγα συστατικά των παραπάνω μέσω: <ul style="list-style-type: none"> • φυσικών διεργασιών (πχ άλεση, ξήρανση, απόσταξη κα) • ζυμώσεων που συμβαίνουν στη φύση και οδηγούν σε μόρια που συναντώνται στη φύση • διαδικασιών παραγωγής χωρίς σκόπιμη χημική τροποποίηση (πχ εξαγωγή με διαλύτες⁴)

² Σύμφωνα με το ISO 16-128-1 συστατικά που προέρχονται από γενετικά τροποποιημένα φυτά (Genetically Modified Organisms -GMOs) θεωρούνται σε πολλές χώρες φυσικά

³ Αποκλείονται τα συστατικά που προέρχονται από ορυκτά καύσιμα

⁴ Στο παράρτημα Annex A του ISO 16128-1 περιλαμβάνονται οι διαλύτες και οι κατηγορίες των εκδόχων

Είδος Συστατικών	Προέλευση
Φυσικά μεταλλικά (Natural mineral)	Ανόργανα συστατικά υπεδάφους με <ul style="list-style-type: none"> • Διακριτό χημικό τύπο • Σταθερό σύνολο φυσικών ιδιοτήτων (πχ κρυσταλλική δομή, σκληρότητα, χρώμα) Μη προερχόμενα από οργανικές ουσίες ή ανθρακικά άλατα
Βιολογικά (Organic)	<ul style="list-style-type: none"> • Βιολογικές καλλιέργειες • Συγκομιδή από τη φύση⁵
Παράγωγα φυσικών (Derived natural)	Αποτέλεσμα χημικών ή βιολογικών διεργασιών που οδηγούν σε χημική τροποποίηση με συστατικά <ul style="list-style-type: none"> • που είναι τουλάχιστον 50% φυσικής προέλευσης • Υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό βάρος⁶ ή • Την περιεκτικότητα σε ανανεώσιμο άνθρακα ή
Παράγωγα βιολογικών (Derived organic)	Αποτέλεσμα χημικών ή βιολογικών διεργασιών με συστατικά: <ul style="list-style-type: none"> • Βιολογικά ή • Μικτά βιολογικά και φυσικά Μπορεί να είναι και αποτέλεσμα ενζυματικών ή μικροβιολογικών διεργασιών αρκεί να προκαλείται χημική τροποποίηση
Παράγωγα μετάλλων (Derived mineral)	Αποτέλεσμα χημικής επεξεργασίας: <ul style="list-style-type: none"> • Ανόργανων ουσιών που απαντώνται φυσικά στο υπέδαφος και έχουν την ίδια χημική σύσταση με τα φυσικά ορυκτά συστατικά.
Μη φυσικά (Non natural)	Ορυκτά καύσιμα <ul style="list-style-type: none"> • Σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50% κατά μοριακό βάρος Άλλα συστατικά που δεν εμπίπτουν στις υπόλοιπες κατηγορίες

(105)

Στο παράρτημα Β (Annex B) του ISO 16128-1 δίνεται ένας πίνακας με τις επιτρεπόμενες διεργασίες για την παρασκευή συστατικών που θα θεωρούνται παράγωγα φυσικών, παράγωγα βιολογικών και παράγωγα μετάλλων. Δίνεται η ισχυρή σύσταση για προτίμηση σε διαδικασίες που προάγουν τις αρχές της «πράσινης χημείας»:

⁵ πρέπει να είναι σε συμφωνία με την εθνική νομοθεσία ή με εθνικά πρότυπα όπου αυτά υπάρχουν

⁶ Στο παράρτημα Γ (Annex C) του προτύπου ISO16128-1_1 παρατίθενται διαδικασίες υπολογισμού όταν το μοριακό βάρος είναι γνωστό ή όχι

Πίνακας 15 - Επιτρεπόμενες διεργασίες για την παρασκευή συστατικών που θα θεωρούνται παράγωγα φυσικών, βιολογικών και μετάλλων κατά το ISO 16128-1

Επιτρεπόμενες διεργασίες

Ανταλλαγή ιόντων

συμπεριλαμβανομένης και της εξουδετέρωσης

Ακυλίωση (acylation)

Συμπεριλαμβανομένης της αμίδωσης (amidosis) και της εστεροποίησης (esterification)

Αλκυλίωση C/O/N

Συμπεριλαμβανομένης της αιθεροποίησης (etherification) και της αμίνωσης (amination)

Ανθράκωση (carbonation)

Αντιμετάθεση ολεφινών (Olefin metathesis)

Ασβεστοποίηση (Calcination) / Ανθρακοποίηση (carbonisation)

Γλυκοζίωση (Glycosidation)

Ενζυματικές και βιολογικές διεργασίες

εξαιρουμένης της φυσικής ζύμωσης

Θείωση (Sulphatation) Σούλφωση (Sulphation) Σουλφούρωση (Sulfuration)

Μείωση

Οξείδωση (Oxidation)

Προσθήκη (addition)

Συμπεριλαμβανομένης της υγροποίησης (hydration)

Συμπύκνωση (condensation)

αντίδραση αλδόλης (aldol reaction)

συμπύκνωση Knoevenagel

συμπύκνωση claisen

αντίδραση guerbet

Υδρογονόλυση (Hydrogenolysis)

Υδρογόνωση (Hydrogenation)

Υδρόλυση (Hydrolysis)

συμπεριλαμβανομένης και της σαπωνοποίησης

Φωσφορυλίωση (Phosphorylation)

(105)

Στο 2^ο μέρος του ISO (174) καθορίζονται οι εξής δείκτες και:

- Φυσικό (Natural Index)
- Φυσικής Προέλευσης (Natural Origin Index)
- Βιολογικό (Organic Index)
- Βιολογικής προέλευσης (Organic Origin Index)

Για τους παραπάνω δείκτες στην περίπτωση που ικανοποιούνται οι συνθήκες που περιλαμβάνει το πρότυπο, ο δείκτης παίρνει την τιμή 1, ενώ σε άλλες περιπτώσεις την τιμή 0. Για παράδειγμα ένα φυσικό συστατικό έχει Natural Index = 1, ενώ ένα μη φυσικό έχει μηδέν 0

Πίνακας 16 - Ευρετήριο για τον καθορισμό συστατικού ως φυσικό, φυσικής προέλευσης, βιολογικό, βιολογικής προέλευσης

Είδος συστατικού	Δείκτης (Natural Index)	Δείκτης φυσικής προέλευσης (Natural origin index)	Δείκτης βιολογικού (Organic Index)	Δείκτης οργανικής προέλευσης (Organic Origin Index)
Καταστατικό νερό (constitutive water)	1	1	1: αν η πηγή είναι βιολογική 0: σε άλλες περιπτώσεις	1: αν η πηγή είναι βιολογική 0: σε άλλες περιπτώσεις
Νερό ανασύστασης (Reconstitution water)	1	1	1: αν η πηγή είναι βιολογική 0: σε άλλες περιπτώσεις	1: αν η πηγή είναι βιολογική 0: σε άλλες περιπτώσεις
Εκχύλισμα νερού (Extraction water)	1	1	0	0
Νερό σύνθεσης (Formulation water)	1	1	0	0
Φυσικό (Natural)	1	1	0	0
Φυσικό μεταλλικό (Natural mineral)	1	1	0	0
Βιολογικό (Organic)	1	1	1: αν η πηγή είναι βιολογική 0: σε άλλες περιπτώσεις	0
Φυσικής προέλευσης (Derived natural)	0	> 0,5	0	0
Βιολογικής προέλευσης (Derived organic)	0	1	0	1: αν η πηγή είναι βιολογική 0: σε άλλες περιπτώσεις
Μεταλλικής προέλευσης (Derived mineral)	0	1	0	0
Μη φυσικό (Non-natural)	0	0	0	0

(174)

Το πρότυπο έχει δεχθεί κριτική από πολλούς ερευνητές καθώς θεωρείται ότι ναι μεν αντιμετώπισε πολλές πτυχές του θέματος εστιάζοντας σε αναλυτικές μεθόδους και

συστατικά, αλλά όχι με εξαντλητικό τρόπο αφήνοντας εξίσου μεγάλο αριθμό θεμάτων εκτός σκοπού που σχετίζονταν κυρίως με την ένταξη της βιωσιμότητας στις έννοιες φυσικό και βιολογικό καλλυντικό (169), (171), (175). Σε αυτό το θέμα μάλιστα, κάποιιοι ερευνητές θεωρούν ότι ήταν μάλλον ένα βήμα πίσω σε σχέση με τα πρότυπα ιδιωτικών φορέων πιστοποίησης (171).

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα θέματα τα οποία θεωρείται ότι χειρίζεται ικανοποιητικά το πρότυπο, αυτά τα οποία είναι εκτός σκοπού και προβληματισμοί (169), (171), (175)

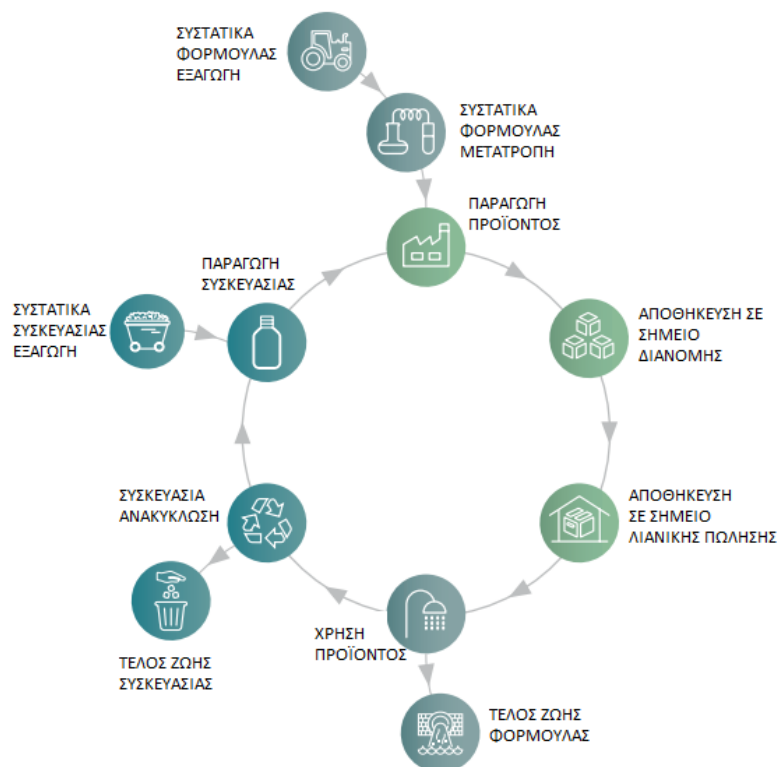
Πίνακας 17 - Θέματα που χειρίζεται το ISO-16128, θέματα εκτός σκοπού και προβληματισμοί

Πεδίο εφαρμογής (Scope)	<ul style="list-style-type: none"> • απευθύνεται αποκλειστικά στον τομέα των καλλυντικών προϊόντων • εφαρμόζει επιστημονικά κριτήρια • παρέχει βασικές αρχές που οδηγούν σε ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο φυσικών και βιολογικών καλλυντικών • ενθαρρύνει ευρύτερη χρήση φυσικών και βιολογικών συστατικών • ενθαρρύνει την καινοτομία καθώς δεν περιέχει προτεινόμενες διαδικασίες εις βάρος άλλων • δεν συνδέεται με άλλες πιστοποιήσεις ή σύστημα εγκρίσεων • δεν είναι υποχρεωτικό
Εκτός πεδίου εφαρμογής (Out of Scope)	<p>δεν καθορίζει</p> <ul style="list-style-type: none"> • πότε ένα καλλυντικό θα θεωρείται φυσικό ή βιολογικό αλλά πότε θεωρούνται τα συστατικά τους • πότε θα θεωρείται φυσικό ένα άρωμα, ένα χρώμα ή μία οσμή • την ασφάλεια του προϊόντος για τον άνθρωπο και το περιβάλλον • την σήμανση (label) και τους ισχυρισμούς (claim) για την ενημέρωση των πολιτών • την συσκευασία (packaging), μεταφορά (transport) <p>Δεν λαμβάνει υπόψη κριτήρια βιωσιμότητας του προϊόντος</p> <ul style="list-style-type: none"> • Θεμιτό εμπόριο (fair trading) • Δεν απαγορεύει δοκιμές σε ζώα
Προβληματισμοί	<p>Υπάρχει σημαντική απόκλιση μεταξύ</p> <ul style="list-style-type: none"> • των ορισμών για τα φυσικά, φυσικής προελεύσεως και βιολογικά συστατικά και της κοινής αντίληψης για τις έννοιες φυσικό ή/και βιολογικό σε πολλές χώρες του κόσμου <p>Δεν θέτει</p> <ul style="list-style-type: none"> • το χρονικό διάστημα (threshold) που θα θεωρείται ένα προϊόν φυσικό ή βιολογικό <p>Σε αντίθεση με τα ευρωπαϊκά πρότυπα</p> <ul style="list-style-type: none"> • επιτρέπονται οι γενετικά τροποποιημένοι οργανισμοί (GMOs) καθώς όπως αναφέρει το ISO πολλά συστατικά παράγωγα GMOs σε κάποιες χώρες θεωρούνται φυσικά

(105), (169), (171), (175)

3.5 Συμπεράσματα για τη βιωσιμότητα καλλυντικών σε ένα κύκλο ζωής (Environmental Life-cycle Assessment)

Στα καλλυντικά οι μεγάλες εταιρείες χρησιμοποιούν κυρίως τους δύο από τους τέσσερις δείκτες, το αποτύπωμα άνθρακα και το αποτύπωμα νερού συμπληρωματικά ώστε να υπολογίσουν το συνολικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο (96), (153). Η γενική προσέγγιση είναι ότι κατά τον σχεδιασμό ενός προϊόντος θα πρέπει να είναι επιδίωξη ο μειωμένος αντίκτυπός του όσο αφορά τον άνθρακα και το νερό (96) αλλά και την περιβαλλοντική μόλυνση με στόχευση όσο το δυνατόν την μείωση πλαστικών μίας χρήσης (153). Ένα προϊόν με μειωμένο αντίκτυπο στο περιβάλλον αποκαλείται περιβαλλοντικά ουδέτερο (96), (100), (102). Μεγάλες εταιρείες έχουν αναπτύξει μεθοδολογίες για να αξιολογήσουν την επίδραση των προϊόντων τους στο περιβάλλον. Οι περισσότερες στηρίζονται στην αξιολόγηση του κύκλου ζωής του προϊόντος (Life-Cycle Assessment). Είναι μία προσέγγιση η οποία αποκαλείται “cradle to grave”, με άλλα λόγια εντάσσει στην αξιολόγηση όλα τα στάδια ενός προϊόντος, από τη εξαγωγή των πρώτων υλών, κάθε σταδίου παραγωγής, την μεταφορά, τη χρήση έως την τελική απόρριψη (103), (153), (176).



Διάγραμμα 3 - Περιβαλλοντική αξιολόγηση (environmental assessment) ενός καλλυντικού με βάση τον κύκλο ζωής ενός καλλυντικού

(153)

Έρευνες στον τομέα των καλλυντικών έχουν δείξει ότι τα στάδια συλλογής πρώτων υλών, παραγωγής, διανομή και συσκευασίας ενός σαμπουάν ή καθαριστικού καλλυντικού συμβάλλουν σε ποσοστό μόλις 5 με 20% στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα σε ένα κύκλο ζωής (life-cycle). Το υπόλοιπο 80 με 95% των περιβαλλοντικών επιπτώσεων οφείλεται στα τελευταία δύο στάδια της χρήσης και της απόρριψης (96), (100), (176).

Οι πρόσφατες τάσεις δείχνουν ότι πάνω από το 65% των καταναλωτών ελέγχει τα συστατικά και τις σημάνσεις πριν αγοράσει ένα καλλυντικό και πάνω από τους μισούς επιλέγουν καλλυντικά με απλές φόρμουλες που περιέχουν λίγα συστατικά και απολύτως απαραίτητα. Με άλλα λόγια φαίνεται οι καταναλωτές να εγείρουν δύο νέες απαιτήσεις προς τις εταιρείες καλλυντικών: (1) διαφάνεια (transparency) και (2) απλότητα (simplicity). Οι απαιτήσεις αυτές σχετίζονται με την αυξανόμενη ευαισθητοποίηση των καταναλωτών σχετικά με την ηθική και περιβαλλοντική ευθύνη. Μάλιστα, σύμφωνα με μεγάλη έρευνα του 2020, καταναλωτές δήλωσαν ότι καλλυντικά για το πρόσωπο που έχουν την σήμανση green, organic και natural είναι αποτελεσματικότερα από ότι τα συμβατικά καλλυντικά και είναι διατεθειμένοι να πληρώσουν περισσότερα χρήματα για καλλυντικά που ενσωματώνουν πρακτικές βιωσιμότητας. Οι εταιρείες παίρνοντας το μήνυμα, ενσωματώνουν στον σχεδιασμό των καλλυντικών έννοιες όπως αυθεντική προέλευση (authentic origin), ιχνηλασιμότητα (traceability), περιορισμό των επιδράσεων στο περιβάλλον (περιβαλλοντικό αποτύπωμα), στήριξη στις τοπικές κοινωνίες μέσω στροφής σε τοπικούς μικρούς παραγωγούς και βιώσιμες καλλιέργειες (177)

Η επιδίωξη της βιωσιμότητας δεν πρέπει να είναι όμως αυτοσκοπός. Θα πρέπει να έχει διασφαλιστεί ότι πέρα από βιώσιμα τα προϊόντα θα είναι και επωφελή, δηλαδή αποτελεσματικότερα ή τουλάχιστον το ίδιο αποτελεσματικά με τα ήδη διαθέσιμα (119), (178). Επίσης, η σχεδίαση καλλυντικών προϊόντων με βιώσιμο τρόπο δεν σημαίνει ότι αυτά δεν πρέπει να ανταποκρίνονται στις προδιαγραφές τις νομοθεσίας ως προς την ασφάλεια στη χρήση, την παρασκευή, την σήμανση, αλλά και σε τυχόν επιπρόσθετες απαιτήσεις (119). Εστιάζοντας σε δερμοκαλλυντικά έχει αποδειχθεί ότι πολλά φυσικά συστατικά μπορούν να προκαλέσουν ερεθισμό, ευαισθητοποίηση, φωτοτοξικότητα και αλλεργίες, δείχνοντας ότι το να είναι ένα καλλυντικό φυσικό δεν εξυπακούεται ότι είναι και ασφαλές (37).

4. Άνυδρα Καλλυντικά (Anhydrous – Waterless Cosmetics)

4.1 Γενικά στοιχεία

Ο όρος «άνυδρη ομορφιά» (waterless beauty) εμφανίστηκε για πρώτη φορά σε προϊόντα στην Νότιο Κορέα το 2015 και από τότε κερδίζει σε δημοτικότητα διαρκώς (98). Τα άνυδρα καλλυντικά στηρίζονται στην εξής απλή ιδέα: «...μείωση της κατανάλωσης νερού ή και αφαίρεσης νερού κατά τη χρήση, ανάπτυξη και παρασκευή προϊόντων προσωπικής περιποίησης...» (177, p. 51).

Το νερό εξαλείφεται τελείως ή αντικαθίσταται από κάποιο έλαιο. Τα waterless καλλυντικά μπορεί να στηρίζονται είτε σε τελείως άνυδρες (anhydrous) φόρμουλες όπου εξαλείφεται το νερό και αντικαθίσταται με κάποια μορφή ελαίου, είτε σε συμπυκνωμένες μορφές (concentrated) όπου περιέχουν μία πολύ μικρή ποσότητα νερού ή απαιτείται κάποια ποσότητα νερού κατά τη χρήση (98), (177).

Πίνακας 18 - Είδη άνυδρων καλλυντικών

Τελείως άνυδρα καλλυντικά	Συμπυκνωμένα waterless καλλυντικά
Βάλσαμα καθαρισμού (cleansing balms)	Σαμπουάν σε μορφή μπάρας (Shampoo bars)
Βούτυρα (Butters)	Μαλακτικά σε μορφή μπάρας (Conditioner bars)
Μείγματα ελαίων (Oil blends)	Συμπυκνωμένοι οροί (Concentrated serums)
Μίγματα σκόνης (Powder mix)	Απολεπιστικά (Scrubs)
Στερεές ράβδοι σε σκόνη (Powder solid bars)	Μάσκες (Masks)
Ξηρά σαμπουάν σε σκόνη (Powder dry shampoos)	Βάσεις (Primers)
	Καλυπτικά (Foundations)
	Αποσμητικά (Deodorants)
	Οδοντόκρεμες και Στοματικά διαλύματα σε μορφή ταμπλέτας

(98), (177)

Οι διάφορες μορφές που μπορούν να έχουν τα άνυδρα καλλυντικά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 19 - Μορφές άνυδρων καλλυντικών

Φόρμουλα	Μορφή	Είδος
Solid bar		<ul style="list-style-type: none"> • Κρέμα προσώπου/σώματος • Αφρόλουτρο • Αποσμητικό • Σαμπουάν • Μαλακτικό
Solid stick		<ul style="list-style-type: none"> • Αντηλιακό • Κρέμα σώματος • Αποσμητικό • Κραγιόν/βάλσαμο για τα χείλη (lipstick/lip balm) • Highlighter • Άρωμα
Butter		<ul style="list-style-type: none"> • Βούτυρο καθαρισμού • Βούτυρο σώματος
Oil		<ul style="list-style-type: none"> • Λάδι ντεμακιγιάζ • Λάδι για το ντους • Λάδι σώματος • Λάδι μαλλιών • Αντηλιακό
Powder		<ul style="list-style-type: none"> • Μάσκες προσώπου/μαλλιών • Ξηρό σαμπουάν/ Ξηρό conditioner • Απολεπιστικό σώματος (scrub) • Αντηλιακό (sunscreen) • Πούδρα foundation/bronzing/ρουζ
Tablet		<ul style="list-style-type: none"> • Οδοντόκρεμα • Σαμπουάν/αφρόλουτρο σε ταμπλέτα

(98), (177)

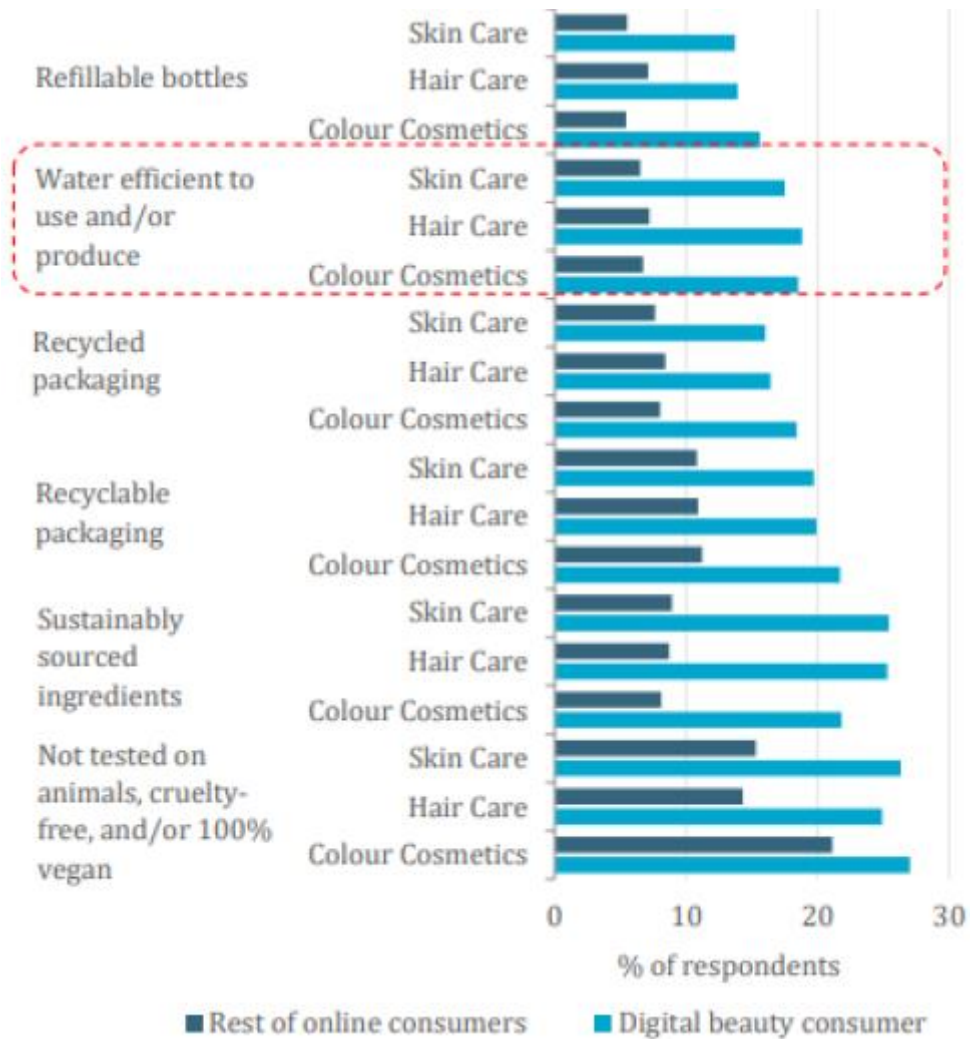
4.2 Πλεονεκτήματα άνυδρων καλλυντικών

Τα άνυδρα καλλυντικά αποτελούν απάντηση στις εκκλήσεις για προστασία του νερού ως πολύτιμου πόρου μέσω της μείωσης της άσκοπης κατανάλωσης και περιορισμού της μόλυνσής του (98), (177). Τα άνυδρα καλλυντικά όμως δεν αναπτύχθηκαν αρχικά για περιβαλλοντικούς λόγους αλλά κυρίως λόγω των πλεονεκτημάτων που σχετίζονται με την συντήρηση, καθώς είναι λιγότερο ευαίσθητα στην μικροβιακή μόλυνση, έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, χρειάζονται λιγότερο ή και καθόλου συντηρητικά και είναι περισσότερο δραστικά, κυρίως για το δέρμα, λόγω μεγαλύτερης συγκέντρωσης συστατικών (98)

Εκτός από το βασικό σκοπό της μείωσης της χρήσης νερού, προκύπτουν και άλλα περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη από την υιοθέτηση άνυδρων καλλυντικών και κυρίως αυτών με τη μορφή powder. Έχουν μειωμένο κόστος μεταφοράς και διανομής, μπορούν να τοποθετηθούν σε καινοτόμες συσκευασίες (κομποστοποιήσιμες για παράδειγμα) και γενικά έχουν απλούστερες φόρμουλες και λιγότερα συστατικά καθώς η απουσία νερού ελαχιστοποιεί την απαίτηση για συντηρητικά ή για άλλα πρόσθετα που θα βελτίωναν ιδιότητες, όπως το ιξώδες ή τη γαλακτωματοποίηση για παράδειγμα. Έτσι συμβάλλουν στην ιχνηλασιμότητα των συστατικών, στην απλούστευση της σήμανσης και συνυπολογίζοντας το περιβαλλοντικό όφελος από την μείωση του χρησιμοποιούμενου νερού, προσελκύουν περισσότερους πελάτες που είναι ευαισθητοποιημένοι σε σχέση με τη βιωσιμότητά του (98), (177)

4.3 Η τάση για άνυδρα (anhydrous ή waterless) καλλυντικά

Σύμφωνα με μεγάλη έρευνα της Euromonitor για το 2020 πάνω από το 1/5 των καταναλωτών αγοράζει δερμοκαλλυντικά διαδικτυακά (online) και το 41% των αγοραστών κάνει εξειδικευμένες αναζητήσεις ελέγχοντας προσεκτικά τις προδιαγραφές, τους ισχυρισμούς (claims) και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των καλλυντικών (179), (180)

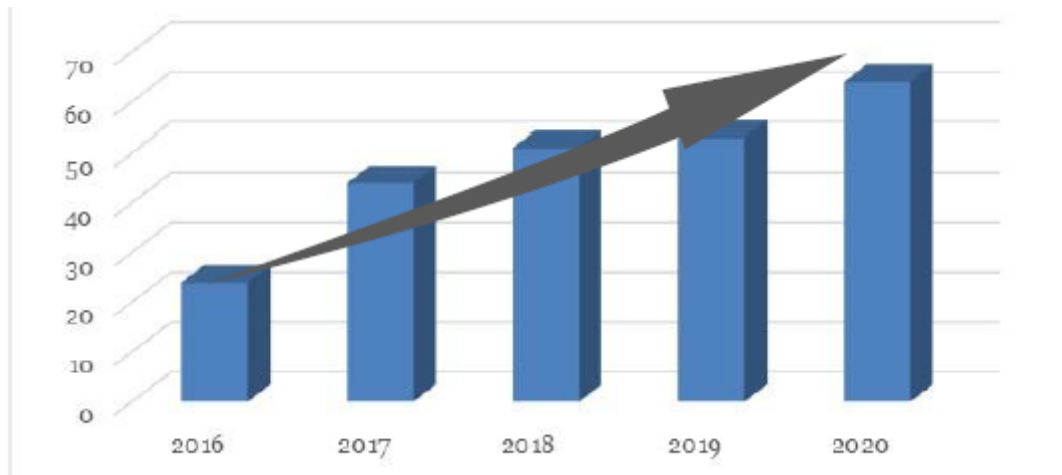


Διάγραμμα 4 - Σύγκριση επιθυμητών χαρακτηριστικών καλλυντικών μεταξύ πελατών φυσικών και online καταστημάτων - στοιχεία 2020

(180)

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα σχεδόν το 1/5 των πελατών που κάνουν διαδικτυακές αγορές δερμοκαλλυντικών και αντίστοιχα το 8% των πελατών καταστημάτων λιανικής, θεωρούν ότι τα προϊόντα πρέπει να κάνουν αποδοτική χρήση του νερού (179).

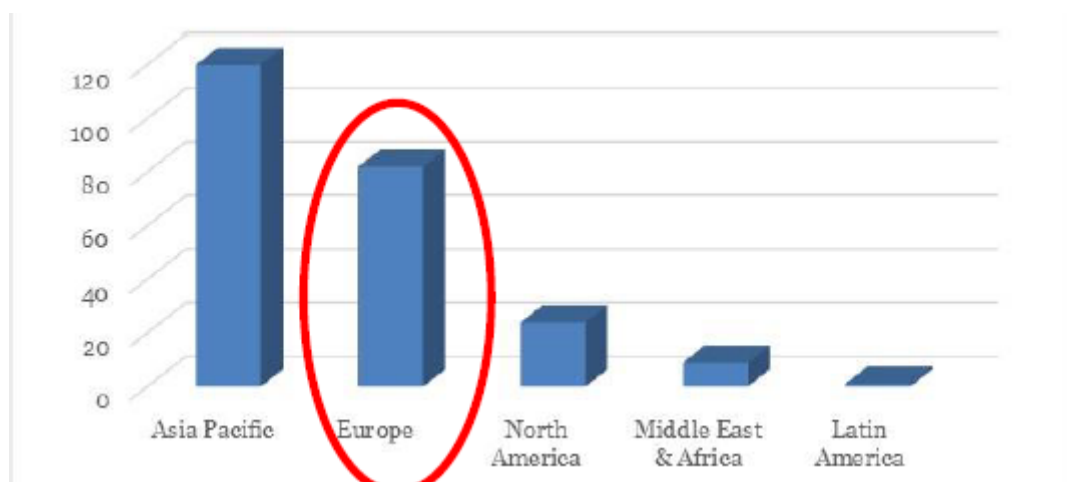
Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα οι εταιρείες φαίνεται να ανταποκρίθηκαν με τον υπερτριπλασιασμό του λανσαρίσματος νέων προϊόντων powder cleansers στα έτη μεταξύ 2016 και 2020 (179)



Διάγραμμα 5 - Εξέλιξη προϊόντων καθαρισμού για το πρόσωπο και το σώμα σε μορφή σκόνης (έτη 2016-2020)

(180)

Οδηγός της νέας τάσης προς την powdered μορφή είναι οι αγορές της Ασίας, με την Νότιο Κορέα και την Ιαπωνία να επικρατούν, και ακολουθεί η Ευρώπη. Η Βόρεια Αμερική η οποία είναι μία από τις μεγαλύτερες αγορές καλλυντικών φαίνεται ακόμη να είναι διστακτική, όπως είναι εν γένει απέναντι σε βιώσιμες πρακτικές (179)



Διάγραμμα 6 - Αριθμός καλλυντικών καθαρισμού σε σκόνη ανά περιοχή (στοιχεία 2020)

(180)

4.4 Καλλυντικά σε μορφή σκόνης (Cosmetic Powders)

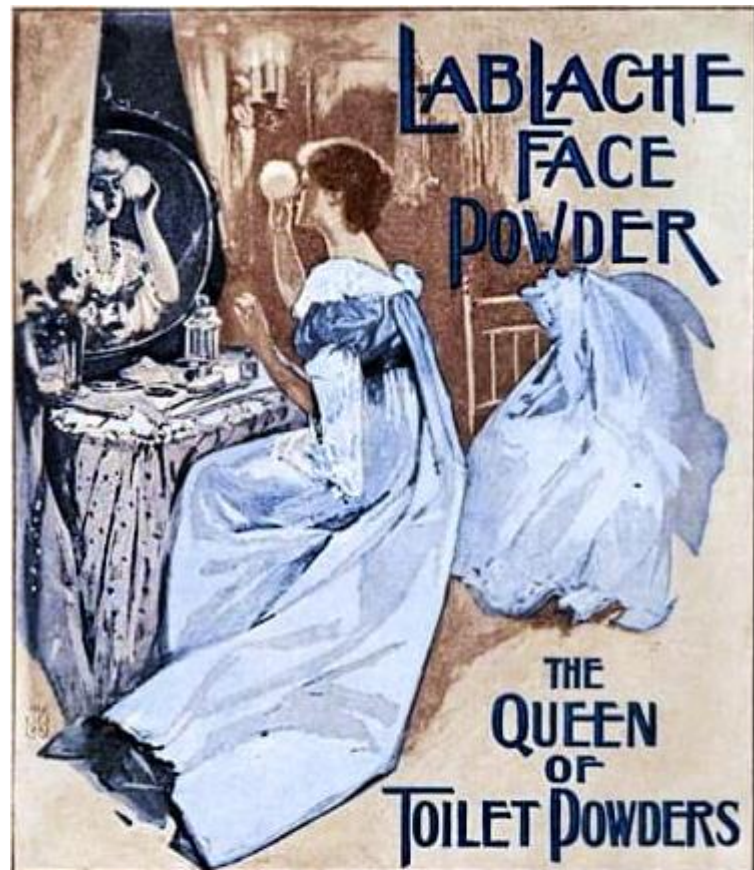
Καλλυντικά σε μορφή σκόνης ή πούδρες (powders), όπως τα make-up, χρησιμοποιούνται από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα (77), (181). Η μόδα της Βικτωριανής Εποχής ήταν οι γυναίκες να έχουν ένα χλωμό απεγάδιαστο πρόσωπο (pale flawless skin) έτσι χρησιμοποιούσαν μεγάλες ποσότητες πούδρας για να καλύψουν εγκαύματα από τον ήλιο, σπυράκια και φακίδες. Η χρήση τους στα τέλη του 19^{ου} αιώνα ήταν περιορισμένη, καθώς η πεποίθηση ήταν ότι μπλόκαραν τους πόρους του δέρματος, ή ότι περιείχαν βλαβερές ουσίες όπως μόλυβδο (182).

Γρήγορα η άποψη αυτή καταρρίφθηκε και συνταγές για αυτοσχέδιες πούδρες εμφανίστηκαν μέχρι και σε εφημερίδες ή περιοδικά της εποχής. Οι περισσότερες γυναίκες βέβαια προμηθεύονταν πούδρες από τα τοπικά φαρμακεία, τα οποία ήταν και μία πρώιμη μορφή βιοτεχνιών καλλυντικών της εποχής. Μέχρι το 1930 τα δημοφιλέστερα συστατικά των καλλυντικών σε μορφή πούδρας ήταν: οξείδιο του ψευδαργύρου (zinc oxide), καολίνη (kaolin), οξείδιο του μαγνησίου (magnesium oxide) και άμυλο (starch), ώσπου το οξείδιο του ψευδαργύρου (zinc oxide) αντικαταστάθηκε από το διοξείδιο του τιτανίου (titanium dioxide), το οποίο επιτύγχανε πολύ καλύτερη καλυπτικότητα (183)

Πίνακας 20 - Σύγκριση συνθέσεων πούδρας με και χωρίς διοξείδιο του τιτανίου το 1947

Σύνθεση πούδρας με μικρή καλυπτικότητα		Σύνθεση πούδρας με μεγάλη καλυπτικότητα	
Συστατικό	Ποσοστό	Συστατικό	Ποσοστό
Οξείδιο του ψευδαργύρου	22,83%	Οξείδιο του ψευδαργύρου	21,25%
Ταλκ	67,63%	Ταλκ	68,29%
Zinc stearate	6,25%	Zinc stearate	4,17%
Κιμωλία ή ανθρακικό μαγνήσιο	2,25%	Κιμωλία ή ανθρακικό μαγνήσιο	2,25%
Άρωμα	1,04%	Άρωμα	1,04%
		Διοξείδιο του τιτανίου	3,00%

(183)



SOCIETY WOMEN

May use LABLACHE FACE POWDER with entire freedom and safety. It is the most perfect face powder that science and skill can produce, and the greatest beautifier in the world. It imparts to the complexion a delicate softness and beauty; removes all shiny appearance and slight blemishes, and is most nourishing and refreshing to the sensitive nerves of the skin. It is absolutely harmless and invisible on closest inspection. Insist upon having LABLACHE or risk the consequences of using cheap powders. It has been the standard for excellence and superiority for twenty-five years. *It has no equal.*

Flesh, White, Pink and Cream tints. Price, 50c. per box. Of all druggists or by mail

BEN. LEVY & CO., French Perfumers, 34 West Street, BOSTON, MASS., U. S. A.

Εικόνα 8 - Διαφήμιση για κοσμητική πούδρα (loose powder) του 1896

(182)

Οι πούδρες που χρησιμοποιούνται σε καλλυντικά περιέχουν κυρίως fillers, χρώματα, συντηρητικά, αρώματα και δεσμευτικούς παράγοντες (binding agents) και διαχωρίζονται σε:

1. Πούδρες σε σκόνη (Loose powders) ή όπως αλλιώς ονομάζονται «ελεύθερες» πούδρες και
2. Συμπυκνωμένες ή συμπιεσμένες πούδρες (Compact ή pressed powders) (77), (184)

4.4.1 Πούδρες σε σκόνη (Loose Powders)

Στα τέλη της δεκαετίας του 19^{ου} αιώνα οι πούδρες καλλωπισμού για το πρόσωπο παρασκευάζονταν από τις ίδιες τις γυναίκες στο σπίτι ακολουθώντας συνταγές που έβρισκαν στα βιβλία ομορφιάς της εποχής. Σταδιακά όταν η ζήτηση έγινε μεγαλύτερη, άρχισαν να τις παρασκευάζουν φαρμακεία ή χημικά εργαστήρια της εποχής κατά παραγγελία, άρα παράγονταν μη τυποποιημένα προϊόντα από μικρά εργαστήρια και όχι εταιρείες καλλυντικών. Γενικά ήταν πολύ απλά μίγματα με τρία (3) ή περισσότερα συστατικά. Οι περισσότερες περιείχαν τάλκ, άμυλο πατάτας ή ρυζιού, ανθρακικό ασβέστιο (κιμωλία), ανθρακικό μαγνήσιο, καολίνη, υποχλωριούχο και υπονιτρικό ασβέστιο, στεατικός ψευδάργυρος και στεατικό μαγνήσιο, ρίζα ίριδας (ground iris root), οξείδιο του ψευδαργύρου (zinc oxide). Κάποια από αυτά γρήγορα εγκαταλείφθηκαν, όπως η ρίζα ίριδας και οι ενώσεις βισμούθιου, ενώ άλλα στην αρχή αντιμετωπίστηκαν με σκεπτικισμό και στην συνέχεια έγιναν τα πιο δημοφιλή, όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου (185), (186).

Οι loose powders περιλαμβάνουν

- Πούδρες φινιρίσματος (finishing powders)
- Βάσεις (foundations)
- Αρωματικές πούδρες σώματος (Perfumed body powders)
- Πούδρες για τα μάγουλα (cheek powders)
- Σκιές ματιών (Eye shadows)
- Ξηρά (άνυδρα) σαμπουάν (Dry shampoos)

(77)

Η χημική σύνθεση των loose powders θεωρείται τυποποιημένη. Για παράδειγμα ένα dry shampoo περιέχει ένα ή περισσότερα συστατικά σε σκόνη για να απορροφά το σμήγμα του τριχωτού της κεφαλής. Τα μεγέθη των σωματιδίων στις loose powders είναι γενικά μικρότερα σε σχέση με αυτά των συμπυκνωμένων powders και βοηθούν την απόδοση του προϊόντος. Οι πούδρες που χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση της υγρασίας για την αλλαγή πάνας στα μωρά θεωρούνται και αυτές loose powders. Επειδή αποθηκεύονται στο μπάνιο του σπιτιού, άρα σε συνθήκες υγρασίας, περιέχουν συνήθως ένα μικρό

ποσοστό συνδυασμού απορροφητικών και μη απορροφητικών μικροσωματιδίων πυριτίου (silica) για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση (77).

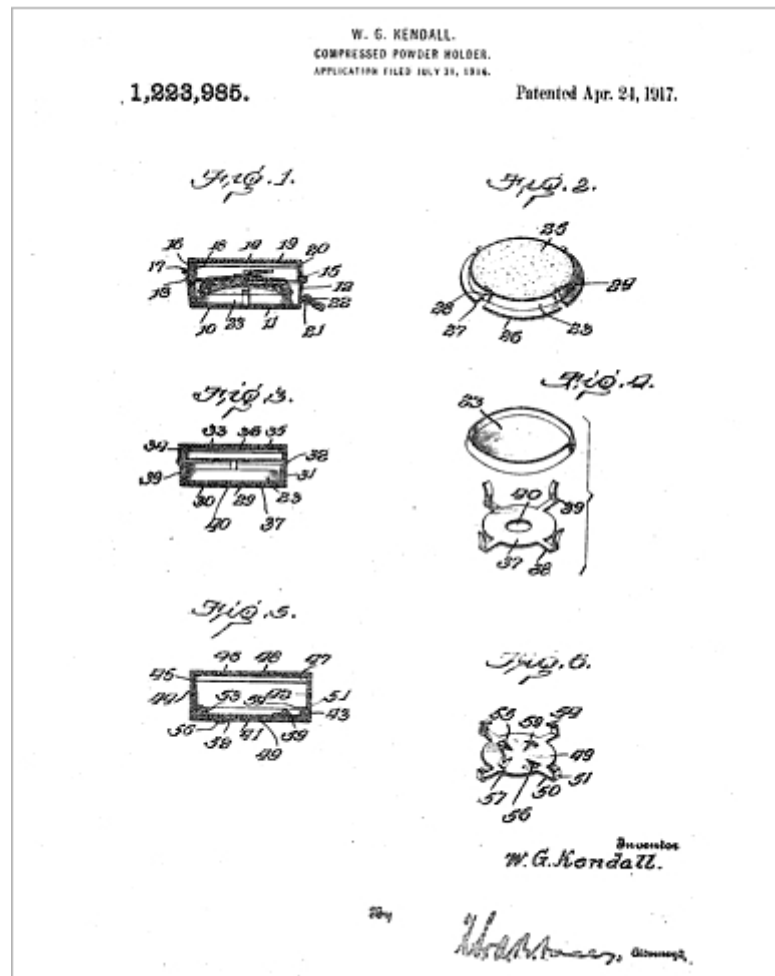
4.4.2 Συμπυκνωμένες ή Συμπιεσμένες Πούδρες (Compact ή Pressed Powders)

Οι περιέκτες των loose powders που χρησιμοποιούσαν οι γυναίκες των αρχών του 20^{ου} αιώνα για καλλωπισμό, αντιμετώπιζαν μία σειρά από προβλήματα όπως:

- Ήταν ογκώδεις (bulkiness) ενώ θα έπρεπε να χωράνε σε πολύ μικρές τσάντες και να είναι διακριτικοί καθώς τα καλλυντικά δεν ήταν απολύτως αποδεκτά
- Χρειαζόντουσαν διαρκώς γέμισμα
- Δεν έκλειναν ερμητικά

Έτσι στις αρχές της δεκαετίας του 1920, όπου το makeup έγινε απαραίτητο στους κύκλους των πλουσίων γυναικών αλλά και αυτών του θεάματος απαίτησαν από τις βιομηχανίες καλλυντικών για μία λύση στα παραπάνω προβλήματα (186).

Προέκυψαν λοιπόν οι συμπυκνωμένες ή συμπιεσμένες πούδρες (compressed powders). Δε χρησιμοποιήθηκε εξαρχής αυτός ο όρος. Αν και την πρώτη πατέντα πούδρας τέτοιου τύπου υλοποιήθηκε το 1914 ο σχεδιαστής της (Houbigant) την ονόμασε “poudre comprimée” (συμπιεσμένη σκόνη) και επικράτησε να ονομάζεται “poudre solidifiée” (στερεοποιημένη σκόνη), ή “poudre concrete” (συμπαγής σκόνη). Πολύ αργότερα ονοματίστηκε «poudre compacte» (κόμπακτ πούδρα) κυρίως στη Μεγάλη Βρετανία. Στο πέρασμα των χρόνων επικράτησε ο όρος compact (κόμπακτ) να αναφέρεται στον περιέκτη της πούδρας και όχι να ορίζει αν πρόκειται για loose ή compressed. Ακόμη οι συμπιεσμένες πούδρες όπου χρειαζόταν βρεγμένο σφουγγαράκι για εφαρμογή ονομάστηκαν cakes (186), (187)



Εικόνα 9 - Πατέντα του 1917 για clip που συγκρατεί συμπιεσμένη πούδρα (compressed powder)

(186)

Το makeup είναι η πιο γνωστή μορφή compressed powder και ταυτόχρονα και η δημοφιλέστερη μορφή καλλυντικού (77). Αν και οι compressed powders έχουν παρόμοια σύσταση με τις loose powders, περιέχουν πολύ περισσότερους συνδετικούς παράγοντες (binders) (188). Επειδή κατά την παρασκευή των compressed powders παράγονται τόσο σφαιρικά όσο και ελλειψοειδή (granular) σωματίδια, οι συνδετικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν μία ενιαία υφή στο καλλυντικό και να μειώσουν την τραχύτητα. Παράλληλα χρησιμοποιούνται για να περιορίσουν την απελευθέρωση αερομεταφερόμενων σωματιδίων, ενισχύοντας την ασφάλεια του τελικού προϊόντος (189)

5. Σύνθεση βιώσιμων άνυδρων καλλυντικών για το δέρμα

5.1 Βιώσιμη ανάπτυξη άνυδρων καλλυντικών

Η βιώσιμη σχεδίαση ενός άνυδρου καλλυντικού περιλαμβάνει όλο τον κύκλο ζωής του (Life cycle) δηλαδή όλες τις παρακάτω φάσεις ανάπτυξης και παραγωγής:

1. Αρχικός σχεδιασμός φόρμουλας και επιλογή πρώτων υλών
2. Παραγωγή
3. Συσκευασία (packaging)
4. Διανομή
5. Χρήση
6. Απόρριψη ή επαναχρησιμοποίηση (98)

5.1.1 Σχεδιασμός φόρμουλας

Η αξιολόγηση του lifecycle των καλλυντικών είναι ιδιαίτερα περίπλοκη και διαρκώς μεταβαλλόμενη διαδικασία, η οποία αυξάνει και το τελικό κόστος, κυρίως λόγω της μεγάλης διασποράς των ειδών και των συσκευασιών των καλλυντικών προϊόντων (111). Κάθε φάση της αλυσίδας εφοδιασμού ενός προϊόντος (supply chain) από την αρχική ιδέα μέχρι την απόρριψή του μετά τη χρήση (disposal), θα επηρεάσει τη βιωσιμότητά του, επομένως το βάρος πέφτει στον αρχικό σχεδιασμό (86), (178), και μάλιστα υπάρχουν μελέτες όπου έχει υπολογιστεί ότι η επίδραση του σχεδιασμού και της επιλογής των συστατικών ότι αγγίζει το 16% της τελικής βιωσιμότητας (86), (97). Στην πραγματικότητα ένα ένα τα συστατικά θα πρέπει να μελετηθούν με ολιστικό τρόπο ως προς τη βιωσιμότητά τους και πολλές φορές ακόμα και ένα συνθετικό συστατικό μπορεί να αποδειχθεί περισσότερο βιώσιμο από ένα αντίστοιχο φυσικής προέλευσης (97)

Οι γενικές στρατηγικές είναι:

Πίνακας 21 - Στρατηγικές βιώσιμης ανάπτυξης καλλυντικού

Στάδια σχεδιασμού	Πρακτικές	Πλεονεκτήματα	
1	Επιλογή βιώσιμων πρώτων υλών	<ul style="list-style-type: none"> βιώσιμα συστήματα αγροκτηνοτροφικής παραγωγής βιώσιμη διαχείριση νερού για άρδευση υποστήριξη τοπικών αγροτών βιολογικής καλλιέργειας 	<p>Μείωση του παγκόσμιου αποτυπώματος νερού</p> <p>Βιώσιμη ανάπτυξη</p>
2	Ελάχιστη ή και μηδενική χρήση νερού στην τελική φόρμουλα	<p>Αντικατάσταση νερού με συστατικά που θα παρέχουν βιταμίνες και αντιοξειδωτικά όπως:</p> <ul style="list-style-type: none"> Έκδοχα Θρεπτικά έλαια 	<p>Βελτιωμένη απόδοση και υφή με λιγότερα συστατικά</p> <p>Μικρότερη ευαισθησία σε μικροβιακά φορτία:</p> <ul style="list-style-type: none"> Λιγότερα ή και καθόλου συντηρητικά Ελαχιστοποίηση ερεθισμών <p>Απλούστερη σήμανση</p> <p>Καλύτερη σταθερότητα φόρμουλας (για παράδειγμα βιταμίνη C), μεγαλύτερη διάρκεια ζωής</p> <p>Μικρότερο κόστος</p>
3	Ανάπτυξη φόρμουλας που θα απαιτεί ελάχιστο νερό ή καθόλου νερό για έκπλυση (fast rinse-off και non-rinse αντίστοιχα)	<p>χρήση αμινοξέων ως επιφανειοδραστικά τα οποία σχηματίζουν με ευκολία και ταχύτητα αφρισμό</p>	<p>Αμινοξέα είναι επιφανειοδραστικά φυσικής προέλευσης από ανανεώσιμες πηγές</p> <p>ο καταναλωτής προσθέτει λιγότερο νερό</p>
4	Χρήση εναλλακτικών πηγών νερού	<p>Συστατικό νερό (constitutive water): νερό φυτικής προέλευσης όπως: rose water</p> <p>Συντιθέμενο νερό (composition water): νερό από λαχανικά (πχ αγγούρι) ή φρούτα (πχ λεμόνι, ανανά)</p> <p>Νερό από δένδρο σημύδας (Birch tree water)</p> <p>Νερό από ρύζι (rice water)</p>	<p>Επουλωτικές και καταπραϋντικές ιδιότητες</p> <p>Ενυδατικές, αντιοξειδωτικές ιδιότητες</p> <p>Αμινοξέα, ένζυμα και αντιοξειδωτικά ωφέλιμα για το δέρμα</p> <p>αντιγηραντικό</p>

5.2 Θέματα ασφαλείας

5.2.1 Κανονισμοί για την ασφάλεια powder καλλυντικών

Σύμφωνα με τον ευρωπαϊκό κανονισμό για τα καλλυντικά EU Cosmetic Products Regulation (EC) No. 1223/2009 η παραγωγή, διανομή και πώληση ενός καλλυντικού προϊόντος εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης θα πρέπει να περιέχει τεκμηριωμένο τεχνικό φάκελο καλλυντικού προϊόντος, που να αναφέρει τα απαραίτητα στοιχεία για:

- την ταυτότητα
- την ποιότητα
- την ασφάλεια όσο αφορά την ανθρώπινη υγεία και
- τους ισχυρισμούς σε σχέση με τα αποτελέσματά του

Ειδικότερα θα πρέπει να περιλαμβάνεται τεκμηριωμένη έκθεση εκτίμησης ασφαλείας (safety assessment) του καλλυντικού προϊόντος για την ανθρώπινη υγεία (128)

5.2.2 Μικροβιακή μόλυνση

Λόγω χημικής σύστασης τα καλλυντικά και τα φάρμακα είναι «ευαίσθητα» σε μικροβιακές μολύνσεις (190), οι οποίες πέρα από την επίδραση στην αποτελεσματικότητα των προϊόντων εγείρουν και θέματα ασφαλείας (38), (191). Ήδη από τις αρχές του 1900 η εμφανής ανάπτυξη μούχλας σε καλλυντικά προκάλεσε την ένταξη της ασφαλείας των καλλυντικών στον αμερικανικό ομοσπονδιακό νόμο του 1906 περί τροφίμων και γαλακτοκομικών προϊόντων (Food and Dairy Law). Ο νόμος αυτός μετονομάστηκε το 1938 σε Food Drug and Cosmetic Act και διατηρείται με αυτή την ονομασία μέχρι και σήμερα. Αρχικά δοκιμάστηκε η χρήση βιοκτόνων (biocides) τα οποία όμως προκαλούσαν σοβαρές δερματικές παθήσεις (190).

5.2.2.1 Ενεργότητα νερού (Water activity)

Οι μικροοργανισμοί χρειάζονται την παρουσία νερού για να μπορούν να αναπτυχθούν και να μεταβολιστούν (190)–(192). Για αυτό και στις αρχές του 20^{ου} αιώνα η διατήρηση των τροφίμων γινόταν με την αφαίρεση του διαθέσιμου νερού (ξήρανση) (190). Το διαθέσιμο νερό καλείται ενεργότητα νερού (water activity ή a_w) (38), (190), (191)

Η ενεργότητα νερού (water activity) α_w ή ισοζύγιο σχετικής υγρασίας (equilibrium relative humidity - EHR) ορίζεται ως το κλάσμα της τάσης ατμού (ναρσι pressure) ενός προϊόντος P, προς την τάση του καθαρού νερού P_0 σε σταθερή θερμοκρασία:

$$\alpha_w = \frac{P}{P_0} \text{ και ERH (\%)} = \alpha_w \cdot 100$$

Η ενεργότητα νερού προσδιορίζει το ενεργό μέρος της περιεκτικότητας σε υγρασία ή το «ελεύθερο νερό» προς την συνολική περιεκτικότητα σε υγρασία, η οποία περιέχει και το δεσμευμένο νερό (bound water). Στην ουσία υποδηλώνει την ποσότητα νερού σε ένα προϊόν που είναι διαθέσιμη για ανάπτυξη μικροοργανισμών, προς την συνολική ποσότητα νερού (38), (190). Η ενεργότητα του καθαρού νερού είναι ίση με την μονάδα όταν δεν υφίστανται τριχοειδείς ή απορροφητικές δυνάμεις (190)

5.2.2.2 Ενεργότητα νερού σε powder cosmetics

Πολλά αποσμητικά και make up σε σκόνη έχουν τόσο χαμηλή ενεργότητα νερού που δεν μπορούν να υποστηρίξουν την ανάπτυξη μικροβίων, εκτός και αν μεταφερθεί υγρασία από το δέρμα στο προϊόν κατά τη διάρκεια της χρήσης. Ως αποτέλεσμα τα challenge test για συντηρητικά για αυτά τα προϊόντα στερούνται βάσης και θα πρέπει να αντικαθίστανται με μετρήσεις για την ενεργότητα νερού (193)

Πίνακας 22 - Τιμές ενεργότητας νερού και πιθανότητα ανάπτυξη μικροοργανισμών

Ενεργότητα νερού	Επίπεδο pH	Προβληματικοί οργανισμοί	Παραδείγματα
0,98 με 1,00	5 έως 9	Θετικοί κατά Gram Αρνητικοί κατά Gram	Σαμπουάν και γαλακτώματα
0,95 έως 0,97	5 έως 9	Θετικοί κατά Gram <i>pseudomonas</i>	Υγρά make-up προϊόντα για την περιοχή του ματιού
	Κάτω από 5,5	Θετικοί κατά Gram και <i>pseudomonas</i>	Μαλακτικά μαλλιών
0,92 έως 0,95	Πάνω από 5,5	Θετικοί κατά Gram ελάχιστοι αρνητικοί κατά Gram	Συμπιεσμένες πούδρες
	Κάτω από 5,5	Θετικοί κατά Gram	
0,90 έως 0,92	5 έως 9	Γαλακτοβάκιλλοι και σταφυλόκοκκος	Ρουζ

Ενεργότητα νερού	Επίπεδο pH	Προβληματικοί οργανισμοί	Παραδείγματα
0,80 έως 0,90	5 έως 9	Σταφυλόκοκκος, μούχλα, ζυμομύκητες	Lipsticks
0,70 έως 0,80	5 έως 9	Μούχλα, ζυμομύκητες	Μερικά ταλκ
0,65 έως 0,70	5 έως 9	Οσμωτικοί ζυμομύκητες	Μερικά αποσμητικά
0,60 έως 0,65	5 έως 9	Οσμωτική μούχλα	
Κάτω από 0,60	5 έως 9	κανένας	

(193)

5.2.3 Συντήρηση

Τα συντηρητικά είναι αντιμικροβιακές χημικές ουσίες που προστίθενται στα καλλυντικά με σκοπό να τα προστατεύσουν από την επίδραση μικροβίων σε όλες τις φάσεις του καλλυντικού προϊόντος: κατά την σύνθεση, παρασκευή, τυποποίηση και χρήση (38). Τα άνυδρα (powdered) καλλυντικά περιέχουν ελάχιστα ή και καθόλου συντηρητικά (98)

5.2.4 Ενδεχόμενο εισπνοής

Τα καλλυντικά σε μορφή αεροζόλ ή πούδρας (184), πέρα από τις ανεπιθύμητες ενέργειες οι οποίες μπορεί να προκληθούν κατά την επαφή με το δέρμα, πρέπει να ελεγχθούν και για την πιθανότητα πρόκλησης επιπτώσεων στην υγεία από την εισπνοή ελεύθερων σωματιδίων (77), (184). Σύμφωνα με το ISO4225/1994 η σκόνη (dust) ορίζεται ως: μικρά στερεά σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 75 μm (μεταξύ 1μm έως και 100 μm κατά την IUPAC), τα οποία για ένα χρονικό διάστημα αιωρούνται, αλλά τελικά καθιζάνουν λόγω βαρύτητας (194).

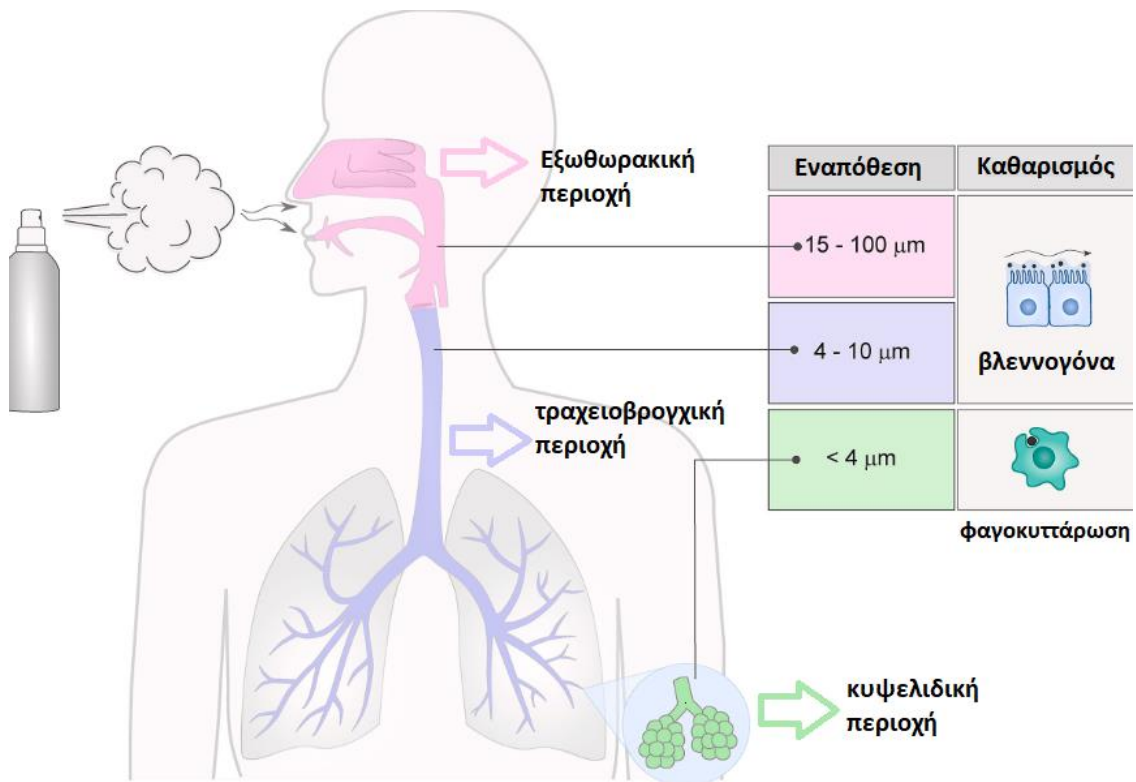
Γενικότερα θα πρέπει να εξεταστούν τρία (3) ενδεχόμενα:

1. Η σκόνη να έχει τη δυνατότητα να φτάσει μέχρι την είσοδο του αναπνευστικού συστήματος (μύτη, στόμα). Δηλαδή να έχει τη δυνατότητα να σχηματίσει σύννεφο σκόνης το οποίο να μπορεί να αιωρηθεί ατμοσφαιρικά και σε ζώνη κοντά στο ανθρώπινο πρόσωπο.
2. Τα σωματίδια της σκόνης να έχουν μέγεθος μικρότερο των 10 μm ώστε να μπορούν να εισέλθουν στο αναπνευστικό σύστημα.

3. Τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 10 μm να είναι σε συγκέντρωση ικανή (ποσότητα) ώστε να προκαλέσουν βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα.

(77)

Μόλις το 10% των σωματιδίων σκόνης με διάμετρο μικρότερη των 10 μm μπορεί να φτάσει στους πνεύμονες (194). Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι το ανθρώπινο σώμα ενσωματώνει μηχανισμούς καθαρισμού εναποτιθέμενων σωματιδίων μέσω των βλεννογόνων του ανώτερου αναπνευστικού συστήματος. Τα σωματίδια απεκκρίνονται από τον οργανισμό με μορφή βλέννας ή καταπίνονται στο γαστρεντερικό σύστημα όπου και απεκκρίνονται. Τα αδιάλυτα σωματίδια που φτάνουν λόγω μικρού μεγέθους στους κυψέλες των πνευμόνων καθαρίζονται από μακροφάγα μέσω διαδικασίας φαγοκυττάρωσης όπως φαίνεται και στην Εικόνα 10:



Εικόνα 10 - Εναπόθεση και αυτοκαθαρισμός σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα

(184)

Παρά τις φυσικές αντιδράσεις του οργανισμού, εισπνεόμενα σωματίδια μπορεί να αποδειχθούν τοξικά. Οι κύριες αναπνευστικές παθήσεις που επιδεινώνονται με την εισπνοή ελεύθερων σωματιδίων είναι η αλλεργική ρινίτιδα, το άσθμα και το σύνδρομο

αντιδραστικής δυσλειτουργίας αεραγωγών (RADS) και μπορεί να σχετίζονται με αλλεργικές και μη αλλεργικές αντιδράσεις (77), (184). Ο ECHA επεσήμει στις προτεινόμενες μεθοδολογίες για την αξιολόγηση κινδύνου ουσιών, ότι η μέτρηση της αεροδυναμικής διαμέτρου σωματιδίων σε μορφή σκόνης είναι σχεδόν αδύνατη (184), (195), οπότε η προσέγγιση ασφάλειας γινόταν με βάση επαναλαμβανόμενα εργαστηριακά πειράματα για πιθανές τοξικολογικές αντιδράσεις σε πειραματόζωα η οποία πλέον απαγορεύεται (184)

Οι συμπαγείς (compact) πούδρες είναι απίθανο να μεταφερθούν ατμοσφαιρικά και η συσσωμάτωση αυξάνει τελικά το τελικό μέγεθος των σωματιδίων, άρα είναι πιο εύκολη καθίζησή και όχι η εισπνοή τους άρα η εισπνοή τους είναι απίθανη. Οι Nilsson et al. (196) έλεγξαν την πιθανότητα εισπνοής σωματιδίων από επαγγελματίες κομμωτές που χρησιμοποιούν καθημερινά σκόνες ξανθίσματος (bleaching powders) και απέδειξαν ότι η έκθεση είναι πιθανή. Όπως είναι λογικό παρατήρησαν ότι το μεγαλύτερο μέρος της έκθεσης συμβαίνει κατά την εφαρμογή του προϊόντος

Οι loose powders σε αντίθεση με τις compact powders κατά τη χρήση μπορεί να σχηματίσουν μικρά σύννεφα σκόνης ικανά να κινηθούν στην αναπνευστική οδό (77), (184). Όταν όμως ένα προϊόν σε μορφή πούδρας έχει σχεδιαστεί να αναμιχθεί με νερό πριν τη χρήση η πιθανότητα εισπνοής της σκόνης ελαχιστοποιείται κατά πολύ μεγάλο ποσοστό. Γενικότερα δεν υπάρχει κάποια πρότυπη (standard) μέθοδος ελέγχου του επιπέδου σκονισμού (dustiness) ενός προϊόντος, καθώς είναι αδύνατη η προσομοίωση των συνθηκών έκθεσης (77).

6. Πειραματικό μέρος

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, είναι η μελέτη και ανάπτυξη ενός άνυδρου καλλυντικού προϊόντος και πιο συγκεκριμένα ενός καθαριστικού προσώπου σε μορφή σκόνης (Powder Face Cleanser) το οποίο θα είναι όσο πιο φιλικό γίνεται προς το δέρμα και το περιβάλλον.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω κεφάλαια προκύπτει το συμπέρασμα ότι η νομοθεσία και τα πρότυπα για τα καλλυντικά γίνονται ολοένα και αυστηρότερα ως προς την ασφάλειά τους για τον καταναλωτή και για το περιβάλλον, και παράλληλα οι σύγχρονες καταναλωτικές τάσεις επιβάλλουν στις εταιρείες καλλυντικών την ενσωμάτωση πολιτικών βιωσιμότητας για προσπάθεια μείωσης του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των καλλυντικών. Με βάση τα τελευταία trend οι εταιρείες θα πρέπει να αναζητήσουν συστατικά, ύλες, τρόπους παρασκευής, συσκευασίας, διανομής, διάθεσης και απόρριψης που θα μειώνουν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα σε έναν πλήρη κύκλο ζωής (life-cycle) του προϊόντος.

Η επιλογή άνυδρων προϊόντων για καθαρισμό της επιδερμίδας μοιάζει ιδανική καθώς μειώνει σημαντικά το περιβαλλοντικό αντίκτυπο.

Τα βασικά κριτήρια επομένως του τελικού προϊόντος ήταν η σύνθεση των απαιτήσεων που παρουσιάστηκαν στο θεωρητικό μέρος της εργασίας:

1. Να είναι άνυδρο (waterless) σε μορφή ελεύθερης σκόνης (free flow powder)
2. Χωρίς συντηρητικά
3. pH όρια: 5-5.5
4. Χωρίς άρωμα
5. Sulfate free (χωρίς θεικές ενώσεις)
6. Plastic free
7. Τα συστατικά του:
 - να είναι όσο το δυνατόν πιο φυσικά
 - να είναι αποτέλεσμα βιώσιμης καλλιέργειας και σεβασμού των φυσικών πόρων
 - να ακολουθούν διεθνή πρότυπα αναγνωρισμένων φορέων πιστοποίησης (RSPO, ISO 16128, COSMOS standard, NaTRUE κα)
8. Φιλική προς το περιβάλλον συσκευασία

9. Αυξημένη διαλυτότητα των συστατικών στο νερό

6.1 Επιλογή πρώτων υλών

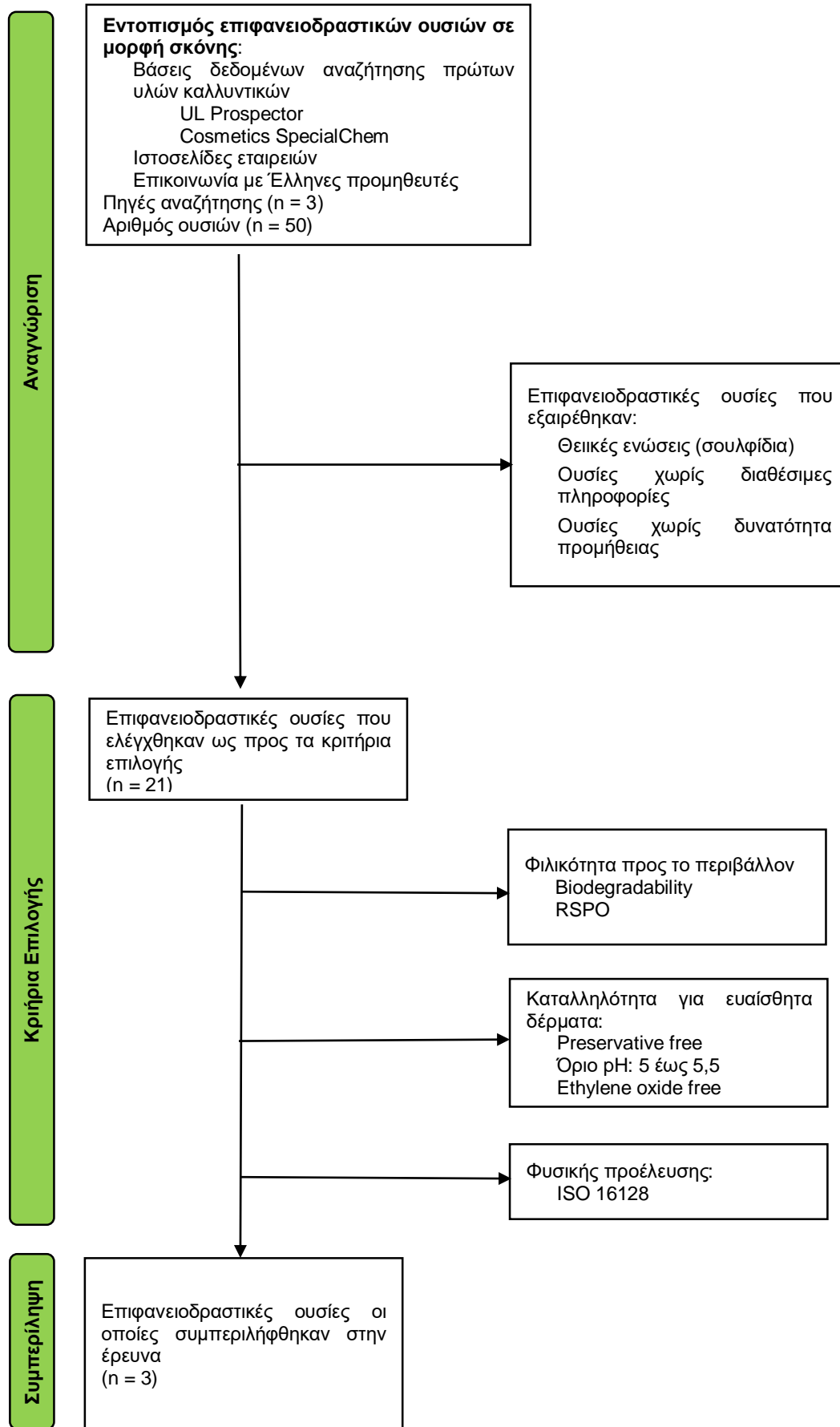
6.1.1 Επιφανειοδραστικοί παράγοντες

Πρωταρχικό ζητούμενο όμως είναι η αποτελεσματικότητα του προϊόντος, δηλαδή ο επαρκής καθαρισμός. Κατά την ανάπτυξη ενός άνυδρου καθαριστικού για το πρόσωπο είναι σημαντική η επιλογή ενός κατάλληλου μίγματος επιφανειοδραστικών ουσιών που θα εξασφαλίζουν ότι θα επιτυγχάνεται ο καθαρισμός, αλλά ταυτόχρονα να έχει ήπια δράση και κατάλληλο pH για το δέρμα του προσώπου που είναι πιο ευαίσθητο, και τέλος επαρκή αφρισμό (197). Ακόμη και αν επιλεγθούν όμως τα ηπιότερα επιφανειοδραστικά μπορεί να προκαλέσουν ενδεχομένως έναν ερεθισμό στο δέρμα. Επομένως απαιτείται η προσθήκη κάποιου είδους καταπραϊντικής ουσίας ή συνδυασμός με άλλα ηπιότερα επιφανειοδραστικά (μη ιονικά). Οι επιφανειοδραστικές ουσίες επίσης δεν παύουν να αφαιρούν ένα μέρος της πολύτιμης υγρασίας και της ωφέλιμης μικροχλωρίδας του δέρματος. Παράγοντες ενυδάτωσης, μαλακτικές αλλά και πρεβιοτικές ουσίες αντίστοιχα, μπορούν να βοηθήσουν στη γρηγορότερη ανάκτηση και των παραπάνω μεταβολών και παράλληλα να αποτρέψουν τον αποικισμό βλαβερών ουσιών.

Πρωτίστως εφόσον πρόκειται για καθαριστικό έγινε αναζήτηση επιφανειοδραστικών ουσιών σε μορφή σκόνης. Η αναζήτηση αυτή πραγματοποιήθηκε τόσο μέσω του διαδικτύου σε ιστοσελίδες οίκων με επιφανειοδραστικά αλλά και σε βάσεις δεδομένων με ύλες καλλυντικών όπως UL Prospector και Cosmetics SpecialChem όσο και σε απευθείας επικοινωνία με προμηθευτές στην Ελλάδα.

Από την αναζήτηση αυτή με μοναδικό κριτήριο αρχικά να είναι επιφανειοδραστικά σε μορφή σκόνης, βρέθηκαν περίπου 50 επιφανειοδραστικές ουσίες. Εκ των οποίων μετά από εξέταση των INCI τους απορρίφθηκαν επιφανειοδραστικά όπως το λαουρυλοθειικό νάτριο (Sodium Lauryl Sulphate) ή SLS, ο λαουρυλοθειικός αιθέρας (Sodium Laureth Sulfate) ή SLES καθώς ένα από τα κριτήρια που έχουν οριστεί είναι οι επιφανειοδραστικοί παράγοντες που θα χρησιμοποιηθούν να μην περιέχουν θεικές ενώσεις να είναι δηλαδή sulfate free. Απορρίφθηκαν επίσης κάποιες ουσίες για τις οποίες δεν μπορούσαν να ανακτηθούν επιπλέον δεδομένα ή δεν ήταν εφικτή η προμήθεια.

Με βάση λοιπόν τον παραπάνω διαχωρισμό, προέκυψαν 20 ύλες οι οποίες μελετήθηκαν πιο εξονυχιστικά με βάση τα συνοδευτικά έγγραφα των πρώτων υλών, όπως είναι τα Δελτία Δεδομένων Ασφαλείας (MSDS: Material Safety Data Sheet) και Τεχνικά Έγγραφα (TDS: Technical Data Sheets), καθώς και με επιπλέον πληροφορίες που ήταν διαθέσιμες σε βάσεις δεδομένων για πρώτες ύλες καλλυντικών ή από προμηθευτές.



Διάγραμμα 7 - Περιβαλλοντική αξιολόγηση (environmental assessment) ενός καλλυντικού με βάση τον κύκλο ζωής ενός καλλυντικού

Καταγράφηκε αρχικά το INCI name και το είδος της επιφανειοδραστικής ουσίας, αν είναι δηλαδή ανιονικό, αμφοτερικό κα. Στη συνέχεια ορίστηκαν κάποια επιπλέον κριτήρια που ενδιαφέρουν για την ανάπτυξη του συγκεκριμένου προϊόντος όπως το ποσοστό φυσικής προέλευσης, το pH, να μην έχει συντήρηση (preservative free), να μην περιέχει οξείδιο του αιθυλενίου (Ethylene Oxide - EO free) με σκοπό να είναι όσο πιο φιλικό γίνεται για το δέρμα καθώς επίσης να είναι εύκολα βιοδιασπώμενο (readily biodegradable) και αν προέρχεται από φοινικέλαιο (palm oil) να έχει πιστοποίηση κατά RSPO (Roundtable on Sustainable Palm Oil) ώστε ταυτόχρονα να είναι όσο πιο βιώσιμο και φιλικό προς το περιβάλλον.

Παρόλα αυτά σε κάποιες περιπτώσεις δεν ήταν εφικτό να ανακτηθούν πληροφορίες για όλα τα κριτήρια που είχαν οριστεί.

Επειδή στόχος ήταν το προϊόν που θα αναπτυχθεί να είναι όσο πιο φυσικό γίνεται, οι επιφανειοδραστικές ουσίες που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή του καθαριστικού προσώπου και πληρούσαν όλα τα κριτήρια ήταν το Disodium 2-Sulfolaurate, το Sodium Lauroyl Glutamate και το Betaine.

Πίνακας 23 - Λίστα επιφανειοδραστικών ουσιών

ΟΙΚΟΣ	ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΟΝΟΜΑΣΙΑ INCI	ΤΥΠΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΟΥ	ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ	ΕΝΕΡΓΟΣ ΥΛΗ (ACTIVE MATTER)	ΧΡΩΜΑ	ΧΩΡΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ	ΕΥΡΟΣ Ph	ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ RSPO	ΑΡΙΘΜΟΣ CAS	(EO FREE) ΧΩΡΙΣ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ	ΒΙΟΔΕΓΡΑΒΙΛΙΤΗΤΑ ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑ
EVONIC	TEGO BETAIN CK D	Cocamidopropyl Betaine	ΑΜΦΟΤΕΡΙΚΟ	53%	>80%	Υποκίτρινο	✓	4,5-5,5	✓	61789-40-0	-	✓
BASF	TEXAPON SFA up	Disodium 2-Sulfolaurate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	100%	57-69%	Υπόλευκο	✓	4,5-5,5	✓	38841-48-4	✓	✓
BASF	PLANTAPON SUS	Disodium Lauryl Sulfosuccinate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	95%	19-23%	Λευκό έως υποκίτρινο	✓	6,9-9,0	✓	13192-12-6 / 19040-44-9 / 26838-05-1	-	✓
COLONIAN CHEMICAL	COLA MATE LA-100 MB	Disodium Lauryl Sulfosuccinate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	66%	98%	Λευκό	-	6	✓	26838-05-1	-	✓
COLONIAN CHEMICAL	COLA DET EQ-154	Disodium Lauryl Sulfosuccinate, Sodium C14-16 Olefin Sulfonate, Lauramidopropyl Betaine	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	51%	95 - 100 %	Λευκό	-	5,5 - 7,5	-	26838-05-1, 68439-57-6, 4292-10-8	-	-
INNOSPEC	NANSA® LSS 480/H	Sodium C14-16 Olefin Sulfonate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ	80%	Υπόλευκο	✓	3,0-11,0	X	68439-57-6	✓	-
INNOSPEC	NANSA® LSS 495/H	Sodium C14-16 Olefin Sulfonate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ	95%	Υπόλευκο	✓	3,0-11,0	X	68439-57-6	✓	-
INNOSPEC	PUREACT I-78(P MB)	Sodium Cocoyl Isethionate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	86%	78%	Λευκό	✓	6,0-8,0	✓	61789-32-0	✓	✓
INNOSPEC	Pureact I-80P (MB)	Sodium Cocoyl Isethionate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	86%	80%	Λευκό	✓	6,0-8,0	✓	61789-32-0	✓	✓
CLARIANT	HOSTAPON SCI 85P	Sodium Cocoyl Isethionate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	86%	87%	Λευκό	✓	5-6,5	✓	61789-32-0	<1ppm	✓
BERG + SCHMIDT	BERGASOFT SCI 80	Sodium Cocoyl Isethionate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	83%	≥ 80%	Υπόλευκο έως υποκίτρινο	✓	4,7-7	-	61789-32-0	✓	✓
BASF	JORDAPON SCI POWDER	Sodium Cocoyl Isethionate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	86%	84%	Λευκό	✓	4,0-6,0	✓	61789-32-0	✓	✓
AJINOMOTO	AMISOFT LS 11	Sodium Lauroyl Glutamate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	100%	93-100%	Λευκό	✓	5,0-7,0	✓	29923-31-7	✓	✓
CRODA	CRODASINIC LS95 NT	Sodium Lauroyl Sarcosinate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	80%	95%	Λευκό	✓	7,5-8,5	✓	137-16-6	✓	✓
EVONIC	TEGO NATURAL BETAINE	Betaine	ΑΜΦΟΤΕΡΙΚΟ	100%	99%	Λευκό	✓	5,0-7,0	*	107-43-7	✓	✓
INNOSPEC	PUREACT WSP	Sodium Methyl Cocoyl Taurate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	85%	75%	Λευκό	✓	3,0-11,0	-	61791-42-2	✓	✓
INNOSPEC	PUREACT OCT	Sodium Methyl Cocoyl Taurate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	-	≥ 95	Υπόλευκο	-	7.0 – 9.0	-	61791-42-2	<1 ppm 1,4 dioxane	✓
CRODA	ADINOL CT95	Sodium Methyl Cocoyl Taurate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	80%	95%	Λευκό έως υπόλευκο	✓	7,0-9,0	✓	61791-42-2	-	✓
CLARIANT	HOSTAPON TPHC	Sodium Methyl Oleyl Taurate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	86%	60– 65 %	Λευκό	✓	7.0 – 8.0	✓	137-20-2	-	✓
AJINOMOTO	AMISOFT MS-11	Sodium Myristoyl Glutamate	ΑΝΙΟΝΙΚΟ	100%	93-100%	Λευκό	✓	5,0-7,0	✓	38517-37-2	✓	✓

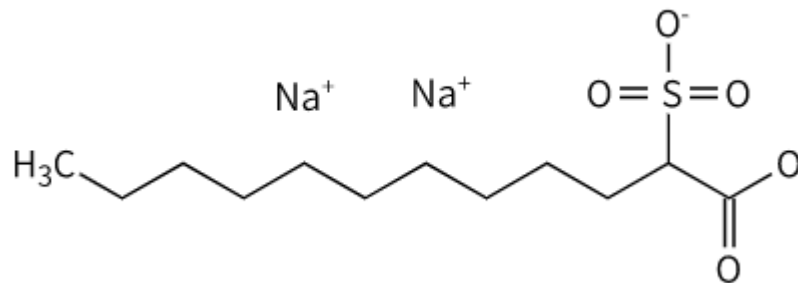
✓ Ναι × Όχι - Δεν υπάρχουν στοιχεία * δεν προέρχεται από palm oil

6.1.1.1 TEXAPON SFA UP POWDER (οίκος: BASF) - 2-Σουλφολαυρικό δινάτριο (Disodium 2-sulfolaurate)

Γενικά στοιχεία

Το σουλφολαυρικό δινάτριο (*disodium 2-sulfolaurate*) παράγεται μέσω της σουλφονίωσης (sulfonation) λιπαρών οξέων που εξάγονται από φοινικοπυρηνέλαιο (198)–(200)

Μοριακός τύπος *disodium 2-sulfolaurate*: $C_{12}H_{22}Na_2O_5S$



Σχήμα 34 - Στερεοχημικός τύπος *disodium 2-sulfolaurate*

Το *laurate* στην ονομασία του *disodium 2-sulfolaurate* αναπαριστά: (1) λιπαρό οξύ με ανθρακική αλυσίδα μήκους 12 ανθράκων, η οποία αποτελεί το 70%, και (2) λιπαρό οξύ με αλυσίδα μήκους: 14 ανθράκων η οποία αποτελεί το υπόλοιπο 30% (201). Το *disodium 2-sulfolaurate* που χρησιμοποιήθηκε έχει την μορφή υπόλευκης έως ελαφρώς κιτρινωπής, λεπτής σκόνης. Έχει pH μεταξύ 4,5 με 5,5 σε υδατικό διάλυμα (1 %) στους 20°C (202) και είναι 100% φυσικής προέλευσης (203).

Χρήση σε καλλυντικά

Το *disodium 2-sulfolaurate* είναι ανιονικό επιφανειοδραστικό ήπιο για το δέρμα και για τη βλεννογόνο (199), (204), (205). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φόρμουλες προϊόντων που χρειάζεται να μην προκαλούν ερεθισμό στα μάτια όπως βρεφικά σαμπουάν (199), (206). Στην έρευνα της Komorowska (207) έγινε σύγκριση των *sodium dodecyl sulfate* (SDS), *sodium lauryl ether sulfate* (SLES), *sodium coco sulfate* (SCS) και *disodium 2-sulfolaurate* (SFA) και βρέθηκε ότι το *disodium 2-sulfolaurate* (SFA) είχε την αποτελεσματικότερη δράση προκαλώντας τους ηπιότερους ερεθισμούς (207).

Παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα σε καθαριστικά προϊόντα με χαμηλό εύρος pH μεταξύ 4,5-5,5 (205), (206). Παράλληλα έχει την ικανότητα απόθεσης κατιονικών πολυμερών κάτι που το κάνει πολύ χρήσιμο στα conditioner μαλλιών (205), (206).

Αφρισμός

Τα *disodium 2-sulfolaurate* δημιουργεί πλούσιο κρεμώδη αφρό (199), (204).

Αξιολόγηση κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία

Το *disodium 2-sulfolaurate* που χρησιμοποιήθηκε δεν περιέχει, συντηρητικά, αντιοξειδωτικά, σταθεροποιητικά, ή άλλους παράγοντες απομόνωσης (sequestering) ή συμπλοκοποίησης (complexing) (208). Ο Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency – EPA) των Ηνωμένων Πολιτειών το έχει προσθέσει στην λίστα με τις εναλλακτικές ουσίες που είναι πιο ασφαλείς από τις "ευρέως χρησιμοποιούμενες" χημικές συνθετικές ουσίες εντάσσοντάς τη στο Πρότυπο Ασφαλούς Επιλογής (Safer Choice Standard) (CAS Registry Number: 38841-48-4). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι:

- δεν ανήκει στις καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες, τοξικές ουσίες για την αναπαραγωγή ή την ανάπτυξη
- δεν ανήκει στις ανθεκτικές, βιοσυσσωρεύσιμες και τοξικές χημικές ουσίες
- δεν προκαλεί συστηματική τοξικότητα, δε βλάπτει τα εσωτερικά όργανα
- δεν προκαλεί άσθμα ή άλλη σοβαρή ευαισθητοποίηση
- δεν εντάσσεται σε καταλόγους χημικών ουσιών που προκαλούν ανησυχία.

(209)

Θεωρητικά το *disodium 2-sulfolaurate* ως επιφανειοδραστικό μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στο δέρμα αλλά είναι τόσο ήπιο στη δράση του, που θεωρείται ιδανικό εναλλακτικό των επιφανειοδραστικών που είναι παράγωγα σουλφιδίων ή οξειδίων του αιθυλενίου (ethylene oxide) (199).

Περιβαλλοντικό αποτύπωμα

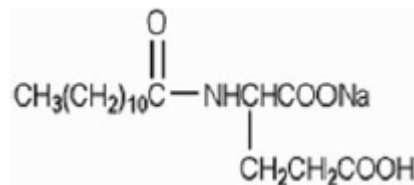
Το *disodium 2-sulfolaurate* που χρησιμοποιήθηκε είναι πιστοποιημένο με βάση το ISO 16128 ως συστατικό φυσικής προέλευσης (203). Προέρχεται στο σύνολό του από

φοινικέλαιο (*palm oil*) από φυσικές ανανεώσιμες πηγές, πιστοποιημένες κατά RSPO (199), και είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμο (*readily biodegradable*) (199), (204)

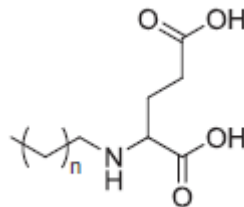
6.1.1.2 AMISOFT LS 11 (οίκος: Ajinomoto)- Γλουταμινικό λαουροϋλικό νάτριο (*Sodium lauroyl glutamate - SLGLU*)

Γενικά στοιχεία

Η χημική ονομασία του γλουταμινικού λαουροϋλικού νατρίου (*sodium lauroyl glutamate*) είναι *sodium-N-lauroyl-glutamate* (31), (210) ή *sodium N-dodecanoylglutamate* (71). Παρασκευάζεται με την αντίδραση *Schotten-Baumann* μεταξύ χλωριούχου λαουρυλίου (*lauroyl chloride*) και γλουταμινικού οξέος (*glutamic acid*). Μπορεί να συμμετέχει σε μία φόρμουλα καθαριστικού καλλυντικού μέχρι και σε ποσοστό 40% (31).



Σχήμα 35 - Συντακτικός τύπος *sodium lauroyl glutamate*

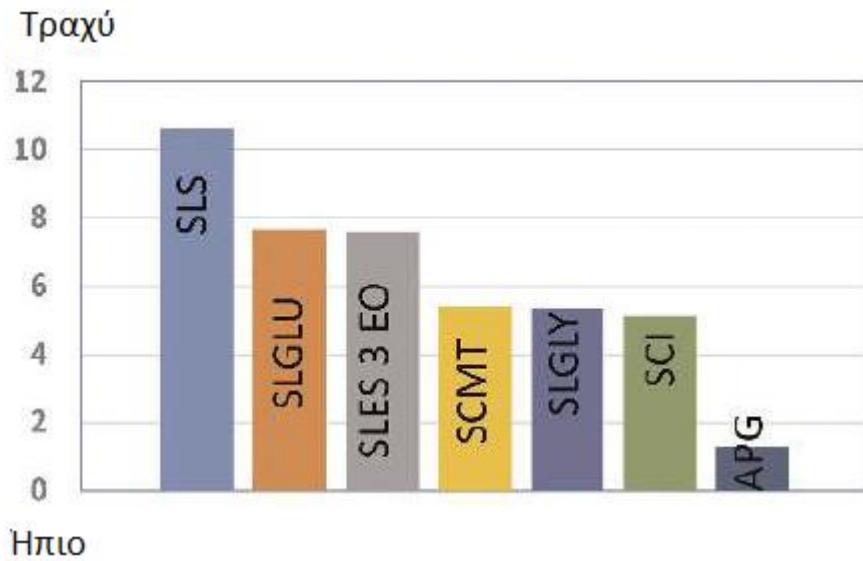


Σχήμα 36 - Στερεοχημικός τύπος *sodium lauroyl glutamate*

(71)

Η κρίσιμη μικκυλιακή του συγκέντρωση (CMC) είναι: 50 mmol/L (71), (72)

Χρήση σε καλλυντικά



Διάγραμμα 8 - Μέτρηση τραχύτητας *sodium lauroyl glutamate* σε σχέση με άλλα διάφορων ανιονικών επιφανειοδραστικών

SLS: sodium lauroyl glutamate

SLGLU: sodium lauroyl glutamate

SLES 3 EO: 3-ethylene oxide sodium lauryl ether sulfate

SCMT: sodium cocomethyl taurate

SCGLu: sodium cocoyl glutamate

SCI: sodium cocoyl isethionate

APG: alkyl polyglucoside

(72)

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα το *sodium lauroyl glutamate* (SLGLU) είναι σημαντικά ηπιότερο καθαριστικό από το *sodium lauryl sulfate* (SLS) το οποίο είναι το πλέον διαδεδομένο ανιονικό επιφανειοδραστικό σε καλλυντικά. Μάλιστα ελαττώνει το βαθμό ερεθισμού άλλων ανιονικών επιφανειοδραστικών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιούνταν σε μία φόρμουλα καλλυντικού (31), (211). Επιτυγχάνει καλό καθαρισμό (31), (211) καθώς μειώνει αποτελεσματικά την επιφανειακή τάση των διεπαφών μεταξύ τιμών pH 5 και 7 με χαμηλότερη τιμή επιφανειακής τάσης όταν το pH του διαλύματος έχει την τιμή 6 (72), (212)

Αφρισμός

Αν και γενικά τα ακυλιωμένα αμινοξέα δεν εμφανίζουν ικανοποιητικό αφρισμό, σε τιμές pH μεταξύ 5 και 7 σχηματίζει σταθερό και μάλιστα ελαστικό αφρό, με μέγιστη τιμή όταν το pH φτάνει στο 7 (212)

Αξιολόγηση κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία

Δεν προκαλεί ευαισθητοποίηση (sensitization) του δέρματος, δεν είναι ερεθιστικό για τα μάτια, δεν εμφανίζει φωτοτοξικότητα και δεν έχει συσχετιστεί με γενετοξικότητα μέχρι συγκεντρώσεως 10% (31). Το προϊόν με βάση τη γνώμοδότηση (opinion) της SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety) της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (213) είναι ασφαλές και δεν υπάρχει η πιθανότητα τοξικότητας από πιθανή εισπνοή του λόγω αεροδυναμικής διαμέτρου (77)

Περιβαλλοντικό αποτύπωμα

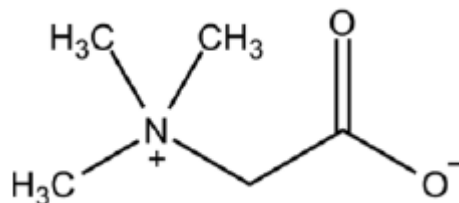
Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2 το *sodium lauroyl glutamate*, ως ακυλιωμένο αμινοξύ, είναι ανιονικό επιφανειοδραστικό φυσικής προέλευσης (12), (13), βιοδιασπώμενο πλήρως στο περιβάλλον (197). Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε *sodium lauroyl glutamate* το οποίο είναι πιστοποιημένο με βάση το πρότυπο COSMOS standard ως συστατικό 100% φυσικής προέλευσης (210) και παράλληλα είναι πιστοποιημένο με βάση το πρότυπο ISO 16128 ως συστατικό φυσικής προέλευσης. Ακόμη έχει πιστοποίηση RSPO άρα το *lauric acid* από φοινικέλαιο που απαιτείται για το προϊόν παράγεται με βιώσιμες πρακτικές (210).

6.1.1.3 TEGO NATURAL BETAINE (οίκος: EVONIK) – Βεταΐνη (Betaine - betaine monohydrate)

Γενικά στοιχεία

Η χημική ονομασία της βεταΐνης (*betaine*) είναι *N-trimethylated amino acid*. Πρόκειται όπως και το *sodium lauroyl glutamate* για φυσικό επιφανειοδραστικό. Αποκαλείται αλλιώς *trimethylglycine* (214).

Μοριακός τύπος: $C_5H_{13}NO_3$



Σχήμα 37 - Στερεοχημικός τύπος *betaine*

Χρήση σε καλλυντικά

Οι βεταΐνες (*betaines*) είναι αμφοτερικά επιφανειοδραστικά (215), (216) και χρησιμοποιούνται ευρέως στα καλλυντικά ως σταθεροποιητές αφρισμού (217), όπως και για την μείωση του ερεθισμού που προκαλούν στο δέρμα τα ανιονικά επιφανειοδραστικά (215). Εστιάζοντας στην μονοϋδρική βεταΐνη (*monohydrate betaine*) έχει αποδειχθεί η συνεργιστική δράση της για σχηματισμό μικκυλίων σε πολύ μικρή συγκέντρωση επιφανειοδραστικών ουσιών (218) αλλά και η ισχυρή ενυδατική της δράση (215), (216). Η εταιρεία που παράγει τη *betaine* που χρησιμοποιήθηκε συνιστά τη χρήση της ως επιφανειοδραστικό και ενυδατικό παράγοντα σε συνιστώμενη περιεκτικότητα 2,5 με 5% (219)

Αξιολόγηση κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία

Σε έρευνες *in vitro* σε βακτήρια έχει βρεθεί ότι η *betaine* σε συγκεντρώσεις μέχρι και 10 mg/ml δεν είναι γενετοξική και σε ανθρώπινα λεμφοκύτταρα δεν μπορεί να προκαλέσει μεταλλάξεις. Σε έρευνες *in vivo* δεν εντοπίστηκε κάποια γενετοξικότητα. Παράλληλα δεν προκαλεί ερεθισμούς στα μάτια και στο δέρμα (214), (220)

Περιβαλλοντικό αποτύπωμα

Δεν υπάρχει κίνδυνος βιοσυσσώρευσης σε υδατικά περιβάλλοντα καθώς η *betaine* δεν καταναλώνεται από θηρευτές. Σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να προκαλέσει πτώση θερμοκρασίας όταν βιοσυσσωρεύεται σε φύλλα φυτών αν και είναι απίθανο ενδεχόμενο. Είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμη ουσία καθώς σύμφωνα με την οδηγία για τη διαθέσιμη βιοαποικοδομησιμότητα 301 B του OECD, μετά από παραμονή 28 ημερών στο περιβάλλον βιοδιασπάται κατά 88% (221). Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε *betaine* σε μορφή λευκής στερεής κρυσταλλικής σκόνης από παραπροϊόντα της επεξεργασίας ζαχαροκάλαμου (*upcycling*) από ανανεώσιμες πηγές (219)

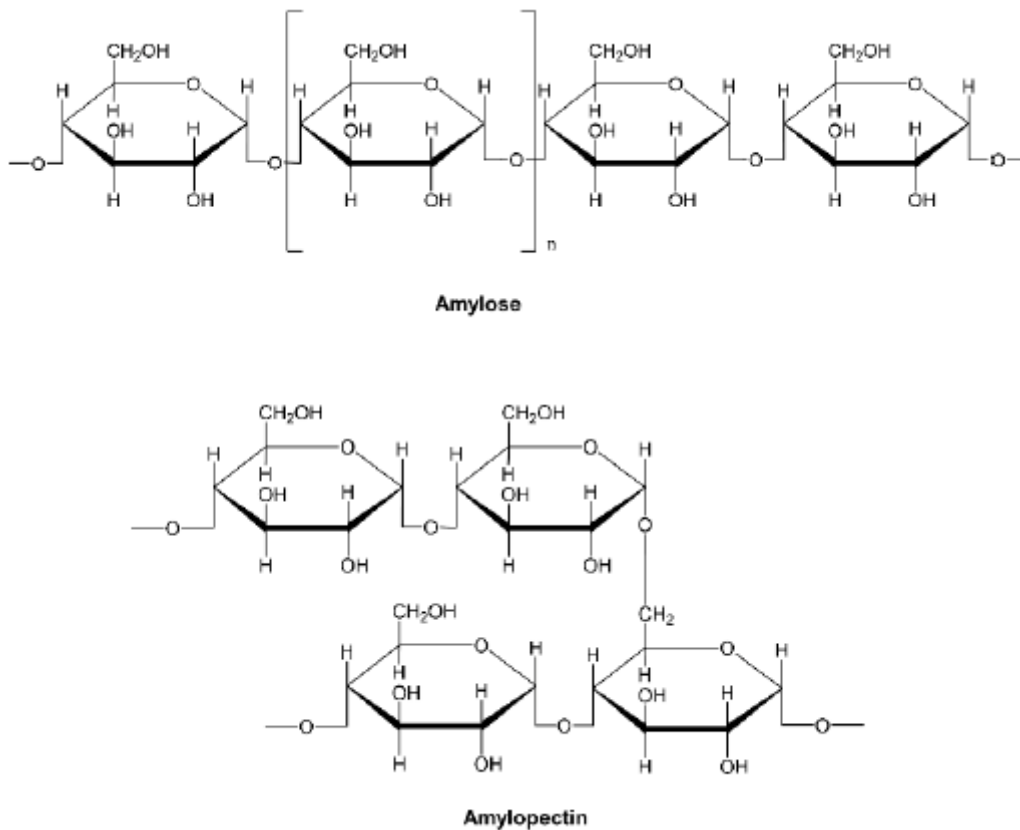
6.1.2 Συνδετικοί παράγοντες (binding), ρυθμιστές ιξώδους, υφής

6.1.2.1 ΤΑΡΙΟΚΑ PURE (οίκος: Nourjon) – Άμυλο ταπιόκας (Tapioca starch)

Γενικά στοιχεία

Όλα τα μέρη των φυτών περιέχουν άμυλο ως κυρίαρχη μορφή υδατάνθρακα. Τα φυτά το χρησιμοποιούν ως αποθήκη ενέργειας για την φωτοσύνθεση (222), (223).

Το *tapioca starch* παρασκευάζεται από τις ρίζες του φυτού *μανιόκα* (*cassava*) (επιστημονική ονομασία: *Manihot esculenta Crantz*) που είναι αυτοφυές στις περιοχές του Ισημερινού (224). Η *μανιόκα* έχει διαφορετικές ονομασίες ανάλογα την περιοχή: *yucca*, *mandioca*, *manioc*, *tapioca* και *cassava*. Οι ρίζες του φυτού *μανιόκας* έχουν περιεκτικότητα περίπου 80% σε φυσικό άμυλο *tapioca* το οποίο είναι πλούσιο σε βιταμίνες C, καροτενοειδή και ιχνοστοιχεία. Αυτό που διαφοροποιεί το άμυλο *μανιόκας* από τα υπόλοιπα αμυλούχα δημητριακά είναι η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε λιπίδια και πρωτεΐνες (225).



Σχήμα 38 - Στερεοχημικοί τύποι αμυλόζης (*amylose*) και αμυλοπηκτίνης (*amylopectin*)

(225)

Οι τιμές pH του *tapioca starch* κυμαίνονται μεταξύ 4,11 και 4,43 ενώ η λευκότητά του μπορεί να φτάσει σε τιμή έως και 93,3% αν και σε έρευνες έχει βρεθεί ότι η μέση τιμή κυμαίνεται στο 75% περίπου. Η μέση περιεκτικότητά του σε υγρασία είναι από 7,87% έως και 9,05% (226).

Χρήση σε καλλυντικά

Οι πολυσακχαρίτες μεγάλου μοριακού βάρους, όπως είναι τα σάκχαρα της *μανιόκα* (*Manihot esculenta*), μετά την εφαρμογή στο δέρμα έχουν την τάση να δημιουργούν ένα τρισδιάστατο πλέγμα προκαλώντας σύσφιξη σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Σε καλλυντικά όμως χρησιμοποιείται κυρίως ως συνδετικός παράγοντας καθώς με αύξηση της θερμοκρασίας ζελατινοποιείται (gelatinization) και παίρνει την μορφή πάστας (225). Ο βαθμός ζελατινοποίησης εξαρτάται από την θερμοκρασία και την παρουσία ή όχι φωσφόρου (226). Παράλληλα το *tapioca starch* βελτιώνει την υφή και ρυθμίζει το ιξώδες αφήνοντας μία ευχάριστη αίσθηση λείου και απαλότητας μετά τη χρήση (227), (228). Γενικότερα η μεταξένια αίσθηση σε καλλυντικά επιτυγχάνεται με ενώσεις σιλικόνης. Οι σιλικόνες όμως όταν συμμετέχουν σε φόρμουλες δεν αποδίδουν ένα powdery afterfeel. Τα *starches* όμως προσδίδουν όλες τις παραπάνω ιδιότητες, μαζί σε χαμηλότερο κόστος (229)

Αξιολόγηση κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία

Το *tapioca starch* δεν περιέχει τοξικές ουσίες ή έμμοτους ρύπους ή βιοσυσσωρευτικές ουσίες (PBT) σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη ή ίση του 0,1% (230). Θέματα μπορεί να εγείρει κάποιος μόνο για την πιθανότητα εισπνοής σε μορφή powder. Σε συστηματική βιβλιογραφική επισκόπηση κλινικών μελετών για τις επιδράσεις 114 πολυσακχαριτών (polysaccharides) που προέρχονται από φυτά με στόχο να αποτελέσει μία αξιολόγηση της ασφάλειάς τους (safety assessment) πριν από την χρήση, επισημαίνεται ότι το *tapioca starch* χρησιμοποιείται σε καλλυντικά σε μορφή πούδρας (powder). Θεωρητικά υπάρχει η πιθανότητα εισπνοής της σκόνης, παρόλο που είναι πιθανότερο να συμβεί όταν αυτό γίνεται με ψεκάσμό, κάτι που δεν πρόκειται να εφαρμοστεί στο συγκεκριμένο προϊόν. Ακόμα και τότε όμως, ένα ποσοστό μεταξύ 95 και 99% των μικροσωματιδίων έχει αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη των 10 μm, άρα η μεγάλη πλειοψηφία τους, ακόμα και αν φτάσει στην αναπνευστική οδό, θα συγκρατηθεί στην ρινοφαρυγγική ή στη βρογχική περιοχή και δε θα φτάσει στους πνεύμονες (231)

Περιβαλλοντικό αποτόπωμα

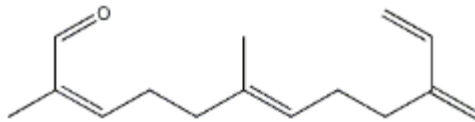
Γενικά το άμυλο είναι ένα ανανεώσιμο και βιοδιασπώμενο βιοπολυμερές φυσικής προέλευσης χαμηλού κόστους ακίνδυνο για το περιβάλλον (232). Ειδικά το προϊόν που χρησιμοποιήθηκε έχει πιστοποιηθεί με το ISO 16128 ως 100% συστατικό φυσικής προέλευσης (233), το οποίο δεν προέρχεται από γενετικά τροποποιημένη *μανιόκα* (228)

6.1.3 Αντιοξειδωτικοί παράγοντες

6.1.3.1 MICROZEST 25 ORANGE (οίκος: LESSONIA) - *Citrus Aurantium Dulcis Peel Powder*

Γενικά στοιχεία

Μοριακός τύπος του *citrus aurantium dulcis* : C₁₅H₂₂O



Σχήμα 39 - Στερεοχημικός τύπος *citrus aurantium dulcis*

Το *citrus aurantium dulcis* που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από τη φλούδα πορτοκαλιών (*citrus sinensis*) από το Μαρόκο. Η παραγόμενη σκόνη (*citrus aurantium dulcis powder*) διατηρεί μέρος της χαρακτηριστικής οσμής πορτοκαλιού από το αιθέριο έλαιο μέρος της οποίας αναπόφευκτα παραμένει και στο powder (234), χάνει όμως το χρώμα το οποίο μετατρέπεται σε ανοικτό πορτοκαλί προς κίτρινο (235). Έχει τιμή pH μεταξύ 3,5 και 5,5 σε υδατικό διάλυμα 5% (234).

Το *citrus aurantium dulcis* περιέχει σε ποσοστό πάνω από 80% το πτητικό έλαιο λιμονέλαιο (*limonele*) που λαμβάνεται μέσω έκθλιψης από τη φλούδα, τα φύλλα ή τα κουκούτσια του πορτοκαλιού (*citrus sinensis*) (235), (236). Το αιθέριο έλαιο έχει βαθυκίτρινο, πορτοκαλί ή βαθύ πορτοκαλί χρώμα και χαρακτηριστική οσμή όπως η φλούδα φρέσκου πορτοκαλιού. Όπως όλα τα αιθέρια έλαια που προέρχονται από φυτά είναι υδρόφοβη, υγρή και πτητική αρωματική ένωση. Αναπόφευκτα το τελικό προϊόν περιλαμβάνει μία πολύ μικρή ποσότητα *limonele* λόγω της παρουσίας *citrus aurantium dulcis* (236)

Χρήση σε καλλυντικά

Μέχρι το 2014 καταγράφοντας στις Ηνωμένες Πολιτείες σχεδόν 300 φόρμουλες καλλυντικών που περιείχαν *citrus aurantium dulcis* αλλά μόλις 3 έως 55 στην μορφή loose powder. Στην μορφή αιθέριου ελαίου χρησιμοποιείται στα καλλυντικά κυρίως ως συστατικό αρωμάτων, μαλακτικό (emollient) και conditioner του δέρματος αλλά και ως ενυδατικό μέσο (235), (236). Ακόμη, τα εσπεριδοειδή περιέχουν βιταμίνες C, A και P σε μεγάλες συγκεντρώσεις, οι οποίες έχουν βρεθεί ότι αποτρέπουν την οξειδωση και τη γήρανση των κυττάρων, ιδιότητες οι οποίες δε χάνονται κατά την ξήρανση (234), (237).

Αξιολόγηση κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία

Τα καλλυντικά περιέχουν πολύ μικρές ποσότητες (έως 0.0015% - 15 ppm) αιθέριων ελαίων εσπεριδοειδών άρα δεν προκαλούν ευαισθητοποίηση (sensitizing) ή τοξικότητα του δέρματος (236), αν και έχει βρεθεί ότι το έλαιο *citrus aurantium dulcis* θα μπορούσε να προκαλέσει ερεθισμό του δέρματος σε μεγάλες όμως συγκεντρώσεις (235)

Περιβαλλοντικό αποτύπωμα

Σύμφωνα με τον ECHA κανένα από τα έκδοχα του *citrus sinensis* δεν πληροί τα κριτήρια της ανθεκτικής, βιοσυσσωρευτικής (bio accumulative) ή τοξικής ουσίας για το περιβάλλον (235), αντίθετα βιοδιασπάται πλήρως στο περιβάλλον (238). Το προϊόν που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από την ανακύκλωση της φλούδας εσπεριδοειδών η οποία θα κατέληγε ως απόβλητο σε χωματερές (upcycling) (239) και έχει πιστοποίηση προϊόντος 100% φυσικής προέλευσης σύμφωνα με το ISO 16128 (237)

6.1.4 Πρεβιοτικά (Prebiotics)

Ο όρος «πρεβιοτικά» αποτελεί εφεύρεση των Gibson και Roberfroid (240) οι οποίοι έκαναν και το διαχωρισμό τους από τα *προβιοτικά*. *Προβιοτικά* θεωρούνται τα στελέχη τα οποία βελτιώνουν την μικροβιακή ισορροπία του εντέρου αλλάζοντας την μικροχλωρίδα του. Οι αλλαγές αυτές όμως είναι παροδικές οπότε η εμφύτευση αυτών των εξωγενών βακτηρίων έχει περιορισμένα αποτελέσματα. Αντίθετα τα *πρεβιοτικά* δεν αποδομούνται από τα ένζυμα του ξενιστή, διεγείρουν επιλεκτικά την ανάπτυξη ή/και τη δραστηριότητα περιορισμένου αριθμού βακτηρίων που υπάρχουν ήδη στο παχύ έντερο (240). Θεωρείται ότι έχουν ευεργετικές επιδράσεις στην υγεία χωρίς όμως σαφή

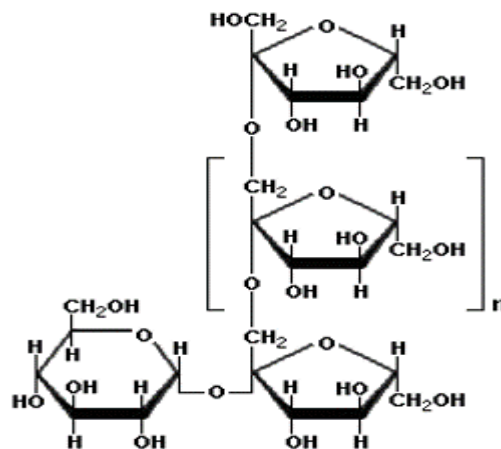
τεκμηρίωση μέχρι σήμερα. Αν και δεν υπάρχουν σαφείς ορισμοί των *πρεβιοτικών* για τα καλλυντικά, θεωρείται ότι είναι ουσίες οι οποίες εξάγονται από ωφέλιμα βακτήρια ή μικροοργανισμούς (241)

6.1.4.1 BIOLIN P (οίκος: Gobiotics) - Ινουλίνη (Inulin) (and) Ολιγοσακχαρίτης α-γλουκάνης (Alpha-Glucan Oligosaccharide)

Γενικά στοιχεία

Η *ινουλίνη* (*inuline – INU*) είναι πολυσακχαρίτης (polysaccharide) φυσικής προέλευσης με χρήση στα φάρμακα, καλλυντικά και τρόφιμα. Στην ουσία είναι πολυμερές που παράγεται από τις ρίζες φυτών. Γνωστά φυτά για την μεγάλη τους περιεκτικότητα σε *ινουλίνη* που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία είναι, το πικροράδικο (επιστημονική ονομασία: *cichorium intybus*, η αγκινάρα της Ιερουσαλήμ (επιστημονική ονομασία: *ηλίανθος ο κονδυλώδης*) και η ρίζα της ντάλιας (επιστημονική ονομασία: *genus: dahlia*) (242). Η διαδικασία εξαγωγής της *ινουλίνης* περιλαμβάνει πολλά στάδια (242)–(244). Σχετικά πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί τεχνικές παραγωγής συνθετικής *ινουλίνης* με τη χρήση της βιοτεχνολογίας, από ένζυμα όπως την *σουκρόζη* (*sucrose*). Η παραγόμενη *ινουλίνη* όμως είναι αρκετά διαφορετική από τη φυσική καθώς είναι μεγάλου μοριακού βάρους επομένως μικρής διαλυτότητας (245)

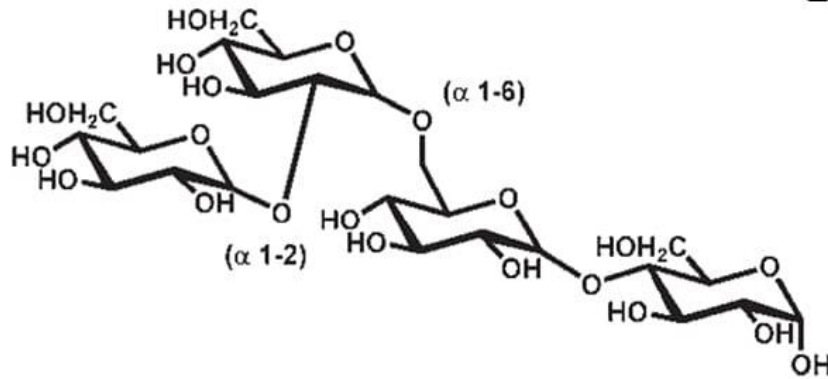
Χημικά η *ινουλίνη* είναι ένας πολυσακχαρίτης χωρίς διακλαδώσεις ο οποίος αποτελείται από 30 με 35 μονάδες φρουκτόζης που συνδέονται με β-1,2-γλυκοσιδικούς δεσμούς (246)–(248)



Σχήμα 40 - Στερεοχημικός τύπος *inulin*

(242), (243), (249)

Ο ολιγοσακχαρίτης άλφα γλουκάνης (*alpha-glucan oligosaccharide*) είναι ένα ολιγομερές γλυκόζης που παράγεται με ενζυματική σύνθεση με βαθμό πολυμερισμού που κυμαίνεται μεταξύ 2 και 10 (250), (251).



Σχήμα 41 - Στερεοχημικός τύπος *Alpha-Glucan Oligosaccharide-1*

Παρασκευάζεται από τη δράση της γλυκοζυλοτρανσφεράσης από βακτήρια λακτικού οξέος, πάνω στην σακχαρόζη (250), (251)

Χρήση σε καλλυντικά

Στα καλλυντικά η *ινουλίνη* χρησιμοποιείται κυρίως λόγω των πρεβιοτικών της ιδιοτήτων δηλαδή την προαγωγή της υγιούς βακτηριακής χλωρίδας η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αντιμικροβιακή προστατευτική δράση του δέρματος και των βλεννογόνων δεσμεύοντας τις ελεύθερες ρίζες (246)–(248). Η *ινουλίνη* και τα παράγωγά της χρησιμοποιούνται σε αντιβακτηριακά σαπούνια για την απομάκρυνση βακτηρίων θετικών και αρνητικών κατά Gram (*gram-positive* και *gram-negative bacteria*). Η *ινουλίνη*, και οι φρουκτάνες (*fructans*) γενικότερα, χρησιμοποιούνται και στα σαμπουάν με σκοπό την εξουδετέρωση επιφανειοδραστικών παραγόντων βελτιώνοντας έτσι τη φυσικότητα του περιβάλλοντος της κεφαλής (248). Χρησιμοποιείται ακόμα σε μικρές συγκεντρώσεις ως σταθεροποιητικός παράγοντας στην σύνθεση επιφανειοδραστικών με σκοπό τον καθαρισμό και τη γαλακτωματοποίηση (*alkyl isocyanates inulin* ή *INUTEC*, *stearoyl inulin*). Είναι κατάλληλο ως βάση σε πούδρες και αεροζόλ και σαν θρεπτικό συστατικό σε διάφορα καλλυντικά (242), (248).

Ο ολιγοσακχαρίτης άλφα γλουκάνης (*alpha-Glucan oligosaccharide*) αποτελεί πρεβιοτικό που ρυθμίζει και αυξάνει την ποικιλία (*diversifies*) του μικροβιώματος του δέρματος του προσώπου (252). Η πρεβιοτική του δράση οφείλεται στους γλυκοσιδικούς

δεσμούς, όπου τον κάνουν θαυμάσιο υπόστρωμα για την θρέψη και την ανάπτυξη της σαπροφυτικής (ευεργετικής) χλωρίδας ενάντια σε παθογόνα που απειλούν να εισέλθουν στο δέρμα (253). Ήταν το πρώτο πρεβιοτικό που χρησιμοποιήθηκε για τη θεραπεία και τη βελτίωση της κατάστασης του δέρματος. Θεωρείται ότι βοηθά το οικοσύστημα του δέρματος και της κεφαλής σε περιόδους στρες και έκθεσης σε ατμοσφαιρικούς ρύπους (254), πετυχαίνοντας πολλαπλή αντιγηραντική δράση (255). Χρησιμοποιείται ακόμα σε καθαριστικά της ευαίσθητης περιοχής καθώς βελτιώνει τη μικροβιώμα της (241)

Αξιολόγηση κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία

Η *inuline* που χρησιμοποιήθηκε είναι φυσικής προέλευσης (256) και δεν κατατάσσεται στις έμμονες, βιοσυσσωρευτικές ή τοξικές ουσίες σύμφωνα με τον κανονισμό για τα καλλυντικά (EK/1272/208), ούτε στις ουσίες υπό έλεγχο του ECHA, άρα δεν απαιτείται ειδικό Safety Data Sheet (SDS) (257). Καθαριστικά καλλυντικά με αντιοξειδωτικές ουσίες όπως οι πολυσακχαρίτες απορροφώνται με μεγαλύτερη ευκολία από το δέρμα, εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες επιβραδύνοντας τη διαδικασία γήρανσης του δέρματος, μειώνουν την ευαισθητοποίησή και την πιθανότητα εκδήλωσης αλλεργιών (248), (249). Μάλιστα όχι μόνο δεν έχουν αναφερθεί ανεπιθύμητες ενέργειες της ινουλίνης αλλά έχει βρεθεί ότι όταν προστίθεται σε καλλυντικά με σκοπό τον καθαρισμό που περιέχουν τόσο ανιονικά όσο και μη ιονικά επιφανειοδραστικά, μειώνει σημαντικά τον προκαλούμενο ερεθισμό έως και 40% (248).

Ο *alpha-glucan oligosaccharide-1* που χρησιμοποιήθηκε θεωρείται φυσικής προέλευσης (256) και δεν κατατάσσεται στις έμμονες, βιοσυσσωρευτικές ή τοξικές ουσίες σύμφωνα με τον κανονισμό για τα καλλυντικά (EK/1272/208), ούτε στις ουσίες υπό έλεγχο του ECHA, άρα δεν απαιτείται ειδικό Safety Data Sheet (SDS) (257). Οι ολιγοσακχαρίτες, όπως και πολυσακχαρίτες απορροφώνται με μεγαλύτερη ευκολία από το δέρμα, εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες επιβραδύνοντας τη διαδικασία γήρανσης του δέρματος, μειώνουν την ευαισθητοποίησή και την πιθανότητα εκδήλωσης αλλεργιών (248), (249). Θεωρούνται μη καρκινογόνες ουσίες φυσικής προέλευσης απολύτως ασφαλείς για τον άνθρωπο (258)

Περιβαλλοντικό αποτύπωμα

Το μίγμα *inuline* και *alpha-glucan oligosaccharide-1* που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα έρευνα είναι πιστοποιημένο σύμφωνα με το πρότυπο COSMOS από τον φορέα

EcoCERT ως χημικά επεξεργασμένο αγρο-συστατικό (Chemically Processed Agro-Ingredient) φυσικής προέλευσης (259). Γενικότερα όμως οι φυσικοί πολυσακχαρίτες, όπως η *inuline*, είναι φυσικά πολυμερή μη τοξικά και άμεσα βιοδιασπώμενα στο περιβάλλον σε αντίθεση με τα συνθετικά πολυμερή (249), (260). Η πιστοποίηση της EcoCERT επιβεβαιώνει ότι η προέλευση της ουσίας είναι από ανανεώσιμες πηγές σύμφωνα με την ορθή γεωργική πρακτική της «πράσινης» γεωργίας (259).

6.1.4.2 YOGURTENE (οίκος: Givaudan) - Yogurt Powder

Γενικά στοιχεία

Το γιαούρτι (*yogurt*) είναι γαλακτοκομικό προϊόν που παράγεται από τη ζύμωση του γάλακτος η οποία προκαλείται από γαλακτικά βακτήρια (261). Είναι πλούσιο σε πρωτεΐνες, λιπαρά και ιχνοστοιχεία, αλλά έχει μικρή διάρκεια ζωής ακόμα και σε συνθήκες συντήρησης των 4°C (262). Μία από τις αποδοτικότερες μεθόδους συντήρησης είναι η ξήρανση, όπου μπορεί να επεκτείνει τη διάρκεια ζωής για ένα χρόνο σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου, χωρίς να μειώνεται σημαντικά η ποιότητα του τελικού προϊόντος (263). Πέρα από την συντήρηση, το γιαούρτι σε μορφή σκόνης (*powdered yogurt*) παρουσιάζει και άλλα πλεονεκτήματα όπως μειωμένο κόστος αποθήκευσης, μεταφοράς και συσκευασίας αλλά είναι και πιο ευέλικτο (*versatile*) στην παραγωγή τελικών προϊόντων όπως είναι τα καλλυντικά (261).

Βασικό πρόβλημα για την επιλογή μεθόδου ξήρανσης είναι η διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών κατά την επανασύσταση και η επιβίωση των ωφέλιμων μικροοργανισμών (261). Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε *yogurt powder* το οποίο παράγεται από τη ζύμωση, παστερίωση και ξήρανση γάλακτος. Πιο συγκεκριμένα παράγεται από ορό γάλακτος συμπυκνώματα ορού γάλακτος και πολύ μικρό ποσοστό γάλακτος σε σκόνη με μηδέν λιπαρά, τα οποία ζυμώνονται με καλλιέργειες βακτηρίων γιαούρτης. Χρησιμοποιείται ο ορός γάλακτος ως πηγή πρωτεΐνης και όχι πρωτεΐνες καζεΐνης γιατί οι δεύτερες έχουν συσχετιστεί με αλλεργικές αντιδράσεις (264), (265).

Το *yogurt powder* είναι σε μορφή σκόνης (*free flow powder*) με υποκίτρινο χρώμα η οποία διασπείρεται με ευκολία στο νερό (266), (267). Περιέχει λακτόζη, που γνωστή για την ενυδατική της δράση, πρωτεΐνες ορού γάλακτος (*whey proteins*), βιταμίνες Α και Β και ιχνοστοιχεία ως θρεπτικά συστατικά και λακτικό οξύ το οποίο έχει ενυδατικές και μαλακτικές ιδιότητες (268). Έχει pH μεταξύ 4 και 5 και η συνιστώμενη περιεκτικότητα

yogurt powder σε ένα καλλυντικό προϊόν είναι από 0,5 έως 5% κατά βάρος. Επιδεικνύει σταθερές ιδιότητες σε προϊόντα με τιμές pH μεταξύ 4 και 10. Γενικά έχει μεγάλη συμβατότητα με άλλα συστατικά εκτός από κάποιους ανιονικούς πυκνωτικούς παράγοντες (thickeners) (265).

Χρήση σε καλλυντικά

Το γιαούρτι χρησιμοποιείται εδώ και πάνω από 4.000 χρόνια όχι μόνο για βρώση (261) αλλά και για τις καταπραϋντικές του ιδιότητες, ενάντια σε εγκαύματα και άλλες παθήσεις του δέρματος. Σε χώρες της Μέσης Ανατολής χρησιμοποιείται σε μάσκες προσώπου και της κεφαλής για την καταπολέμηση της ξηρότητας (ενυδατικό μέσο) (264). Ακόμη η μεγάλη περιεκτικότητα του γιαουρτιού σε φυσικά βακτήρια βοηθά στην αποκατάσταση της μικροβιακής ισορροπίας, διεγείροντας με επιλεκτικό τρόπο τα «καλά» βακτήρια, βοηθώντας έτσι στην ανάκτηση του φυσικού pH του οργανισμού (269).

Σε έρευνες σε καλλυντικά έχει βρεθεί ότι με την προσθήκη μόλις 1% κατά βάρος *yogurt powder* σε φόρμουλες καλλυντικών, ενισχύεται σημαντικά το πλέγμα του κολλαγόνου στο δέρμα κάνοντάς το πιο σφριγγλό και με λιγότερες ρυτίδες καθώς μειώνονται σημαντικά τα παθογόνα βακτήρια. Έτσι συνίσταται για ευαίσθητα δέρματα αλλά και ως ενυδατικό σε κρέμες (270). Με την ζύμωση (fermentation) ένα μέρος της λακτόζης που περιέχεται στο γιαούρτι μετατρέπεται σε λακτικό οξύ (lactic acid) το οποίο είναι αλφα-υδροξυ-οξύ (alpha-hydroxic-acid – ΑΗΑ) φυσικής προέλευσης. Τα ΑΗΑ's είναι επιφανειοδραστικά με ήπια καθαριστική δράση. Γενικά θεωρείται ότι σε καλλυντικά με σκοπό τον καθαρισμό δεν εμποδίζει και μάλιστα ενισχύει σε ένα βαθμό τον αφρισμό και τον κάνει πιο κρεμώδη (265), (271). Κάτι τέτοιο είναι ιδιαίτερα θετικό καθώς θεωρείται ότι το ασβέστιο που περιέχεται στο γιαούρτι, παρά τα οφέλη του στοιχείου, είναι σημαντικός αναστολέας αφρισμού των λιπαρών οξέων (271).

Αξιολόγηση κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία

Σύμφωνα με την εταιρεία παραγωγής το *yogurt powder* είναι προϊόν φυσικής προέλευσης, και πιο συγκεκριμένα ζωικής προέλευσης, από ορό γάλακτος από ζώα τα οποία δε διατρέχουν κίνδυνο σπογγώδους εγκεφαλοπάθειας (272). Το τελικό προϊόν δεν αναμένεται να περιέχει βαρέα μέταλλα σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη των 20 ppm mg/kg που είναι το ασφαλές όριο, δεν περιέχει καθόλου συντηρητικά και σύμφωνα με την οδηγία 97/534/EC δεν αποτελεί προϊόν επικίνδυνο για την υγεία (272)

Περιβαλλοντικό αποτύπωμα

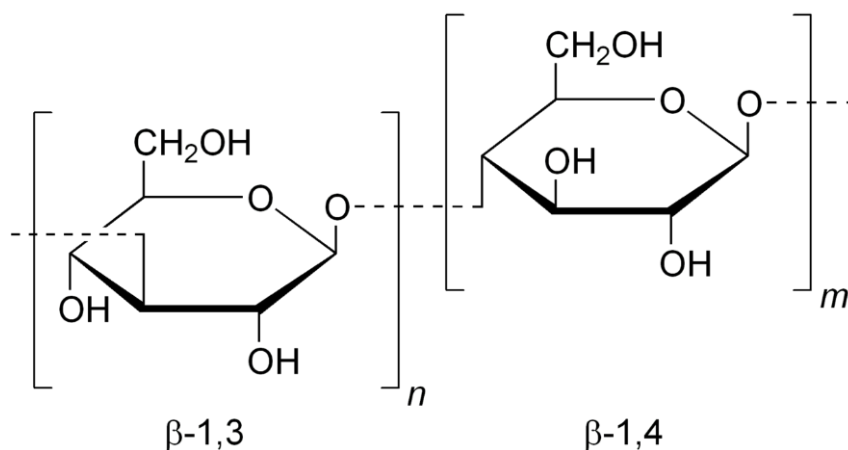
Δεν περιέχει συστατικά που θεωρούνται είτε ανθεκτικά, βιοσυσσωρευτικά και τοξικά (Persistent Bioaccumulative and Toxic - PBT), είτε πολύ ανθεκτικά και πολύ βιοσυσσωρευτικά (vPvBT) σε επίπεδα 0,1% ή περισσότερο (273). Δεν περιέχει συντηρητικά (274) και είναι πιστοποιημένο ως προϊόν 100% φυσικής προέλευσης σύμφωνα με το πρότυπο COSMOS από το φορέα πιστοποίησης ECOCERT (275). Δεν περιέχει και δεν προέρχεται από γενετικώς τροποποιημένους οργανισμούς (276)

6.1.5 Ενυδατικά, πηκτωματοποιητές (πηκτικά) και καταπραϊντικά μέσα

6.1.5.1 BERGAMULS ET1 (οίκος: Berg + Schmidt) - Β-γλουκάνη (Beta-glucan) (and) Pectin

Γενικά στοιχεία

Η β-γλουκάνη (*b-glucan*) είναι μία αδιάλυτη ή και διαλυτή (όταν προέρχεται από δημητριακά) στο νερό γραμμική βήτα-1,3-γλουκάνη, ένα πολυμερές γλυκόζης υψηλού μοριακού βάρους (277). Θεωρείται ένας από τους πιο κοινούς πολυσακχαρίτες (278). Οι β-γλουκάνες παράγονται από μύκητες, ζυμομύκητες και σιτηρά (277), (279). Στην προκειμένη περίπτωση η *b-glucan* προέρχεται από το upcycling υπο-προϊόντων βρώμης (oat) (επιστημονική ονομασία: *Avena sativa L.*).

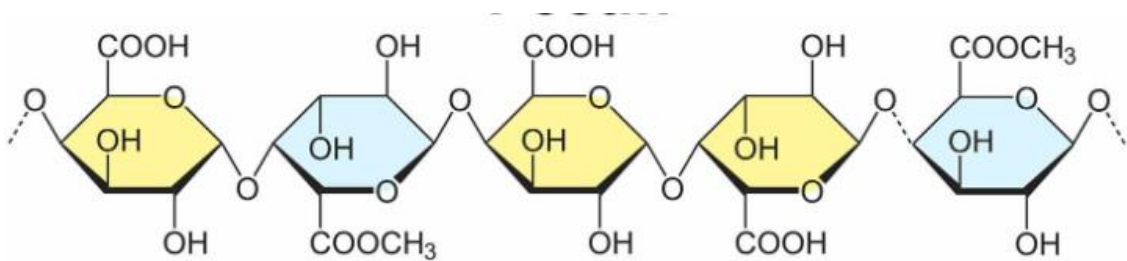


Σχήμα 42 - Στερεοχημικός τύπος β-1,3 γλουκάνης και β-1,4 γλουκάνης από βρώμη

(280)

Η *b-glucan* που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από ίνες δημητριακών (281). Διατίθεται σε μορφή λεπτής σκόνης (fine powder), με μέγεθος μικροσωματιδίων μεγαλύτερων ή ίσων των 90 μm και χρώματος ιβουάρ (υπόλευκο). Έχει περιεκτικότητα σε σκόνη και σε νερό μικρότερη ή ίσης του 4% και 10% αντίστοιχα. Η τιμή του pH σε υδατικό διάλυμα 3% είναι μεταξύ 3 και 5 (282).

Η *πηκτίνη* (*pectin*) είναι ένα μακρομόριο με μεγάλο μοριακό βάρος (283), ένας πολυσακχαρίτης φυσικής προέλευσης που συνυπάρχει με την *κυτταρίνη* στα κυτταρικά τοιχώματα και στις μεσοκυτταρικές περιοχές των φυτικών ιστών (284)–(286). Περιέχει κυρίως εστεροποιημένα πολυμερή του α-D-γαλακτουρονικού οξέος, μαζί με ραμνόζη, ξυλόζη, αραβινόζη και γαλακτόζη ανάλογα την προέλευση (286)



Σχήμα 43 - Στεροχημικός τύπος πηκτίνης

Είναι ένα υδροκολλοειδές (287) γενικά διαλυτό στο νερό με χαμηλές τιμές pH (288). Διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη και την αντοχή του φυτού στις φυσικές καταπονήσεις (285). Βρίσκεται σχεδόν σε όλους τους φυτικούς ιστούς αλλά όχι σε επαρκείς ποσότητες ώστε να μπορεί να αξιοποιηθεί από τη βιομηχανία. Συνήθως χρησιμοποιείται *pectin* προερχόμενη από πολτό μήλου (high-methoxyl pectin) (286) ή ζαχαρότευλου, φλούδες εσπεριδοειδών και κεφάλια ηλίανθου (289).

Η *pectin* που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από ίνες φρούτων (281). Διατίθεται σε μορφή λεπτής σκόνης (fine powder), με μέγεθος μικροσωματιδίων μεγαλύτερων ή ίσων των 90 μm και χρώματος ιβουάρ (υπόλευκο). Έχει περιεκτικότητα σε σκόνη και σε νερό μικρότερη ή ίσης του 4% και 10% αντίστοιχα. Η τιμή του pH σε υδατικό διάλυμα 3% είναι μεταξύ 3 και 5 (282).

Χρήση σε καλλυντικά

Έρευνες έχουν δείξει ότι η *b-glucan* πετυχαίνει βιώσιμη ενυδάτωση του δέρματος με διαρκές αποτέλεσμα βελτιώνοντας ταυτόχρονα την όψη και την απαλότητά του. (290).

Θεωρείται ιδανικός παράγοντας διατήρησης υγρασίας (moisture retention agent) σε κρέμες και λοσιόν για ευαίσθητα ή ερεθισμένα δέρματα (291). Έχει ακόμα αντιοξειδωτικές και επουλωτικές ιδιότητες (278), (292)

Η *pectin* χρησιμοποιείται στα καλλυντικά ως παράγοντας συμπύκνωσης, ελαστικοποίησης, γαλακτωματοποίησης, σταθεροποίησης και πηκτωμάτωσης (289), ακόμα και βελτίωσης της διασποράς (283).

Αξιολόγηση κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία

Η *b-glucan* δεν είναι φωτοτοξική και δεν προκαλεί ερεθισμό ή ευαισθητοποίηση του δέρματος ούτε και των ματιών (277). Θεωρείται συστατικό φυσικής προέλευσης το οποίο δεν κατατάσσεται στα επικίνδυνα σύμφωνα με τον κανονισμό 1272/2008 της ΕΕ (293)

Η *pectin* θεωρείται συστατικό απόλυτα ασφαλές και μη τοξικό (294). Θεωρείται συστατικό φυσικής προέλευσης το οποίο δεν κατατάσσεται στα επικίνδυνα σύμφωνα με τον κανονισμό 1272/2008 της ΕΕ (293)

Περιβαλλοντικό αποτύπωμα

Η *b-glucan* είναι αποτέλεσμα παραπροϊόντων φυτικών ινών (δημητριακά) που θα κατέληγαν έτσι κι αλλιώς απόβλητα και αναβαθμίζονται ως νέο προϊόν με μεγαλύτερη αξία από την αρχική (upcycled) (295), (296). Σε μορφή σκόνης παρόλο που έχει την ικανότητα διαφυγής στο περιβάλλον λόγω μεγέθους των μικροσωματιδίων που το αποτελούν (293), δεν θεωρείται ότι μπορεί να έχει βλαβερές επιδράσεις καθώς αποτελεί βιώσιμο (sustainable) προϊόν το οποίο προέρχεται από φυτικές ίνες από ανανεώσιμες πηγές (295) και μάλιστα είναι πιστοποιημένο ως συστατικό φυσικής προέλευσης σύμφωνα με τα πρότυπα NaTrue και COSMOS (296). Ακόμα και αν διαφύγει στο περιβάλλον το σχετικά μεγάλο μέγεθος των μικροσωματιδίων (διάμετρος μικροσωματιδίων: $\geq 90 \mu\text{m}$) (295) το κάνει δύσκολο να βιοσυσσωρευτεί (7)

Η *pectin* εξάγεται κυρίως από απόβλητα φρούτων που σε άλλες περιπτώσεις θα κατέληγαν σε χώρους υγειονομικής ταφής (287). Γενικά είναι συστατικό φθινό, ευρέως διαθέσιμο, φυσικής προέλευσης από ανανεώσιμες πηγές, άρα η χρήση του θεωρείται ότι είναι μία απόλυτα βιώσιμη επιλογή (294). Μερικές ενστάσεις εγείρονται από τη διαδικασία εξαγωγής *pectin* από τις φυτικές ίνες των φρούτων, όπου ερευνητές προσπαθούν να αντικαταστήσουν την μέθοδο της όξινης εκχύλισης με φιλικότερες

μεθόδους που θα βελτιώσουν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα (287). Γενικότερα όμως είναι αποτέλεσμα παραπροϊόντων φυτικών ινών (δημητριακά) που θα κατέληγαν έτσι κι αλλιώς απόβλητα και αναβαθμίζονται ως νέο προϊόν με μεγαλύτερη αξία από την αρχική (upcycled) (295), (296).

Το BERGAMULS ET1 που χρησιμοποιήθηκε έχει πιστοποίηση ως ουσία φυσικής προέλευσης σύμφωνα με το ISO 16128 (295), (296).

6.1.5.2 ALOE VERA (οίκος: ALOECORP) – Αλόη βέρα (Aloe Barbadensis Leaf Juice Powder)

Γενικά στοιχεία

Υπάρχουν περισσότερες από 300 ποικιλίες αλόης στη φύση, όμως το φυτό με τις περισσότερες φαρμακευτικές και καλλυντικές χρήσεις για τον άνθρωπο είναι η *curacao aloe* (επιστημονική ονομασία: *Aloe barbadensis Miller*) (297). Το εκχύλισμα του φύλλου της αλόης περιέχει πλήθος συστατικών με ευεργετικές επιδράσεις: ανθρακινόνες, υδατάνθρακες, χρωμόνες, ένζυμα, ανόργανα στοιχεία, οργανικές ενώσεις και λιπίδια, αμινοξέα, πρωτεΐνες και σακχαρίτες (298).

Το *aloe barbadensis leaf juice powder* που χρησιμοποιήθηκε είναι σε μορφή σκόνης ελεύθερης ροής με ανοικτό ημιδιαφανές κίτρινο χρώμα, χαρακτηριστική οσμή, χωρίς παθογόνα μικρόβια (299). Παράγεται από την ξήρανση του εκχυλίσματος των φύλλων του φυτού (300).

Χρήση σε καλλυντικά

Η αλόη αποτελεί πολύτιμο φαρμακοκαλλυντικό φυτό και έχουν εντοπιστεί παραπάνω από 75 ευεργετικές χρήσεις της (298), κυρίως καταπραϋντικές. Στα καλλυντικά χρησιμοποιείται κυρίως για την καταπραϋντική και επουλωτική της δράση για το δέρμα. Θεωρείται μάλιστα ιδανική για χρήση σε προϊόντα καθαρισμού προσώπου για την ελάττωση του ερεθισμού που προκαλούν οι επιφανειοδραστικές ουσίες (297). Έχει αποδειχθεί ακόμη ότι έχει σημαντική ενυδατική δράση, μέσω ενός υγροσκοπικού μηχανισμού (298), (301).

Αξιολόγηση κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία

Το *aloe barbadensis leaf juice powder* δεν περιέχει κανένα επικίνδυνο συστατικό για την υγεία, δεν μπορεί να προκαλέσει ούτε άμεση ούτε έμμεση τοξικότητα, δεν είναι βιοσυσσωρευτικό (302)

Περιβαλλοντικό αποτύπωμα

Το *aloe barbadensis leaf juice powder* είναι απολύτως φυσικό, βιοαποικοδομήσιμο, δεν αποτελεί απειλή για το περιβάλλον και έχει πιστοποίηση ως συστατικό φυσικής προέλευσης σύμφωνα με το ISO 16128 (300).

6.2 Διαδικασία παρασκευής καθαριστικού προσώπου σε σκόνη

6.2.1 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Τα όργανα και εργαστηριακά σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή του πειραματικού μέρους ήταν:

- Εργαστηριακός ζυγός, Kern
- Πεχάμετρο, Consort
- Αναδευτήρας & θερμαντική πλάκα, Agex
- Κλίβανοι & Ψυγείο, Memmert & Angelantoni
- Αναδευτήρας, Heidolph
- Αναλυτής ενεργότητας νερού, LabTouch-aw (Novasina)
- Μεταλλικές σπάτουλες
- Μαγνητάκια ανάδευσης
- Parafilm
- Ποτήρια ζέσεως
- Γουδί πορσελάνης με γουδοχέρι

6.2.2 Διαδικασία παρασκευής

Όλες οι πρώτες ύλες που επιλέχθηκαν ήταν σε μορφή σκόνης εκτός από το *betaine* που είχε την μορφή κρυστάλλων. Για την ενσωμάτωση του στο προϊόν πρέπει πρώτα, αφού ζυγιστεί η απαιτούμενη ποσότητα σε ένα γουδί, να γίνει λειοτρίβηση με το γουδοχέρι

μέχρις ότου γίνει μια πολύ λεπτή σκόνη-πούδρα ούτως ώστε να μπορεί στην συνέχεια να ενσωματωθεί στο προϊόν.

Πίνακας 24 - Σύνθεση powder face cleanser

ΦΑΣΗ	ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	INCI ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΑΡΙΘΜΟΣ CAS	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΠΟΣΟΣΤΟ % (W/W)
Φάση Α	TAPIOCA PURE	Tapioca Starch	9005-25-8	Ρύθμιση ιξώδους	63,4
	TEXAPON SFA UP POWDER	Disodium 2-Sulfolaurate	38841-48-4	Επιφανειοδραστικο-Καθαριστικό	17
	AMISOFT LS 11	Sodium Lauroyl Glutamate	9923-31-7 / 42926-22-7	Επιφανειοδραστικο-Καθαριστικό	3
	TEGO NATURAL BETAINE	Betaine	107-43-7	Διατήρηση υγρασίας-περποίηση δέρματος	3
Φάση Β	BIOLIN P	Inulin (and) Alpha-Glucan Oligosaccharide	9005-80-5 / 27707-45-5	Περποίηση δέρματος/λειαντικό	2
	YOGURTENE	Yogurt Powder	-	Προστατευτικό δέρματος	1,5
	ALOE VERA	Aloe Barbadensis Leaf Juice Powder	85507-69-3	Περποίηση δέρματος	0,1
	MICROZEST 25 ORANGE	Citrus Aurantium Dulcis Peel Powder	8028-48-6	Περποίηση δέρματος	7
	BERGAMULS ET1	Beta-Clucan (and) Pectin	9050-93-5 / 9000-69-5	Συνδετικό- ρύθμιση ιξώδους	3

Φάση Α: Στο βασικό ποτήρι ζέσεως προστέθηκε το tapioca starch και τοποθετήθηκε στον αναδευτήρα (Heidolph). Προστέθηκε το betaine αρχικά και στην συνέχεια τα άλλα δυο επιφανειοδραστικά Disodium 2-Sulfolaurate και Sodium Lauroyl Glutamate και έγινε ανάδευση για 3 λεπτά.

Φάση Β: σε άλλο ποτήρι ζέσεως αναμίχθηκαν με μαγνητακι σε εστία (για 5 λεπτά) όλα τα συστατικά της φάσης Β.

Φάση Γ: ενσωματώθηκε η φάση Β στο κύριο ποτήρι ζέσεως-φάση Α, υπό ανάδευση για 3 λεπτά.

Κατά τη διάρκεια της ανάμιξης τα ποτήρια ζέσεως ήταν σκεπασμένα με parafilm για να μην υπάρχει διασπορά της σκόνης στον περιβάλλοντα χώρο. Τα ποτήρια ζέσεως που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πολύ μεγαλύτερης χωρητικότητας από την ποσότητα προς ζύγιση, καθώς τα προϊόντα σε σκόνη καταλαμβάνουν αρκετό όγκο και για να είναι πιο εύκολη και αποδοτική η ανάδευσή τους .

Ενδιάμεσα για την προσθήκη των υπόλοιπων συστατικών πραγματοποιήθηκε παύση ανάδευσης και αναμονή για 1 λεπτό να κάτσει η σκόνη πριν το επόμενο βήμα/προσθήκη.

Για τις προκαταρκτικές δοκιμές σταθερότητας (primary stability tests) διάρκειας ενός μήνα παρασκευάστηκε ποσότητα 50 γραμμαρίων. Το προϊόν συσκευάστηκε σε γυάλινα

διάφανα βάζα των 30 γραμμαρίων για τα υπάρχει καλή οπτική εικόνα και τοποθετήθηκαν σε ψυγείο και κλιβάνους στις ακόλουθες θερμοκρασίες για ένα μήνα: 5°C, 25°C, 40°C, 50°C και σε κύκλους ψύξης-θέρμανσης 5-45°C (5°C για 2 μέρες και 45°C για 5 μέρες) με σκοπό να προσομοιαστούν πιθανές ακραίες συνθήκες που μπορεί να βρεθεί το προϊόν και να επιτευχθεί η επιταχυνόμενη γήρανση του.

Στο δείγμα πραγματοποιήθηκε οργανοληπτική αξιολόγηση και μέτρηση pH, κατά την ημέρα παρασκευής του δείγματος και στο τέλος των τεστ μετά από 1 μήνα (T=5-45°C). Η μέτρηση pH έγινε σε προδιάλυμα 10% με νερό.

Πίνακας 25 - Primary stability test (1 μήνας)

POWDER FACE CLEANSER	pH	ΧΡΩΜΑ	ΟΣΜΗ	ΕΜΦΑΝΙΣΗ
ΑΡΧΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ	5,32	ΟΚ	ΟΚ	ΟΚ
ΤΕΛΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ (1 μήνας)	5,33	Ελάχιστα πιο σκούρο στους 50° C	ΟΚ	ΟΚ

Τα όρια του pH για το συγκεκριμένο προϊόν είχαν οριστεί να είναι μεταξύ 5,0 και 5,5 επομένως οι μετρήσεις βρίσκονται εντός ορίων.



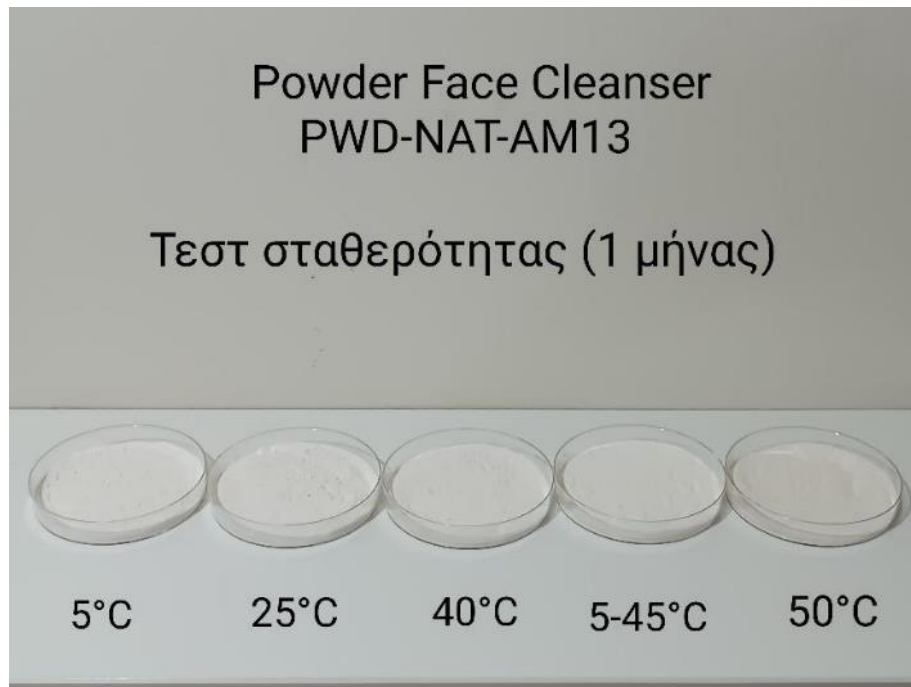
Αρχικό pH



1 μήνας

Εικόνα 11 - Μέτρηση pH

Επιπλέον στην οργανοληπτική αξιολόγηση, μετά από ένα μήνα, δεν παρατηρήθηκε καμία ουσιαστική μεταβολή παρά μόνο μια ελάχιστα πιο σκούρα απόχρωση στους 50 βαθμούς.



Εικόνα 12 - Φωτογραφία τελικής σύνθεσης μετά από τεστ σταθερότητας ενός μήνα σε διάφορες θερμοκρασίες

6.2.3 Δραστική ύλη (Active matter)

Καθοριστική σημασία σε οποιοδήποτε καθαριστικό διαδραματίζει το active matter των επιφανειοδραστικών ουσιών που θα χρησιμοποιηθούν.

Πραγματοποιήθηκαν δυο συνθέσεις με την μονή διαφορά στο ποσοστό του active matter των ανιονικών επιφανειοδραστικών. Η σύνθεση Α σε ποσοστό active matter 10% και η σύνθεση Β σε ποσοστό 13%. Για τον υπολογισμό τους χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος (σε περίπτωση που έχουμε εύρος τιμών) του active matter που δίνει ο Πίνακας 23 για την εκάστοτε επιφανειοδραστική ουσία, επί του ποσοστού που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση.

Με την άθροιση αυτών προκύπτει το συνολικό active matter των συνθέσεων Α και Β:

Πίνακας 26 - Active matter συνθέσεων Α και Β

ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	Ποσοστό % (W/W)	
	ΣΥΝΘΕΣΗ Α 10% active matter	ΣΥΝΘΕΣΗ Β 13% active matter
ΤΕΧΑΡΟΝ SFA UP POWDER	14	17
AMISOFT LS 11	2	3
BERGAMULS ET1	3	3
TEGO NATURAL BETAINE	3	3
BIOLIN P	2	2
YOGURTENE	1,5	1,5
ALOE VERA	0,1	0,1
MICROZEST 25 ORANGE	7	7
ΤΑΡΙΟΚΑ PURE	67,4	63,4

Στη συγκεκριμένη ανάπτυξη μετά από δοκιμές στα διαφορετικά ποσοστά, το active matter που είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα και μήκε στην τελική σύνθεση ήταν στο 13%.

Powder Face Cleanser
10% διάλυμα σε νερό

Αρχικό



Active matter 10%

Powder Face Cleanser
10% διάλυμα σε νερό

30 λεπτά



Active matter 10%

Powder Face Cleanser
13% διάλυμα σε νερό



Active matter 13%



Active matter 13%

Εικόνα 13 – Σύγκριση αφρισμού με 10 και 13% active matter - αρχή και μετά από 30 λεπτά

6.2.4 Αναγραφή συστατικών (Ingredients)

Η αναγραφή των συστατικών στα καλλυντικά προϊόντα είναι υποχρεωτική και ο υπολογισμός τους γίνεται κατά φθίνουσα σειρά ως προς το βάρος τους σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις τους στη σύνθεση. Τα συστατικά των οποίων η συγκέντρωσή τους είναι κατώτερη από 1% μπορούν να αναγράφονται με οποιαδήποτε σειρά, ύστερα από τα συστατικά των οποίων η συγκέντρωση είναι ανώτερη από 1% (29), (303).

Τα αλλεργιογόνα αναγράφονται στα συστατικά όταν βρίσκονται σε ποσοστό μεγαλύτερο από 0,01% στα εκπλενόμενα προϊόντα (Rinse-Off) προϊόντα ενώ στα προϊόντα που παραμένουν στο δέρμα (Leave-On) αναγράφονται όταν βρίσκονται σε ποσοστό πάνω από 0,001% (304).

Με βάση τις παραπάνω προδιαγραφές τα συστατικά για το Powder Face Cleanser είναι:

<p>Ingredients: Tapioca Starch, Disodium 2-Sulfolaurate, Citrus Aurantium Dulcis Peel Powder, Sodium Lauroyl Glutamate, Betaine, Inulin, Beta Glucan, Yoghurt Powder, Pectin, Alpha-Glucan Oligosaccharide, Aloe Barbadensis Leaf Juice Powder, Sodium Citrate, Limonene</p>

6.2.5 Ποσοστό φυσικής προέλευσης - Upcycled

Ένα από τα κριτήρια που έχει οριστεί για τη σύνθεση του Powder Face Cleanser είναι να αποτελείται όσο γίνεται από συστατικά φυσικής προέλευσης.

Πίνακας 27 - Ποσοστό συστατικών φυσικής προέλευσης - upcycled

ΟΙΚΟΣ	ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	INCI ΟΝΟΜΑΣΙΑ	Ποσοστό % (W/W)	ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ISO 16128	UPCYCLED
BASF	ΤΕΧΑΡΟΝ SFA UP POWDER	Disodium 2-Sulfolaurate	17	NOI:1	X
AJINAMOTO	AMISOFT LS 11	Sodium Lauroyl Glutamate	3	NOI:1	X
BERG + SCHMIDT	BERGAMULS ET1	Beta-Clucan (and) Pectin	3	NOI:1	✓
EVONIC	TEGO NATURAL BETAINE	Betaine	3	NOI:1	✓
GOBIOTICS	BIOLIN P	Inulin (and) Alpha-Glucan Oligosaccharide	2	NOI:1	X
GIVAUDAN	YOGURTENE	Yogurt Powder	1,5	NOI:1	X
ALOE CORP	ALOE VERA	Aloe Barbadensis Leaf Juice Powder	0,1	NOI:1	X
LESSONIA	MICROZEST 25 ORANGE	Citrus Aurantium Dulcis Peel Powder	7	NOI:1	✓
NOURYON	TAPIOCA PURE	Tapioca Starch	63,4	NOI:1	X

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι το Powder Face Cleanser που αναπτύχθηκε είναι 100% φυσικής προέλευσης. Ο υπολογισμός της φυσικότητας έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ISO 16128. Αν ο συντελεστής φυσικότητας που δίνεται από τον προμηθευτή είναι πάνω από το 50 % τότε υπολογίζεται το ποσοστό αυτό συναρτήσει του ποσοστού του συστατικού που έχει μπει στη φόρμουλα και προσθέτοντας τις επιμέρους φυσικότητες όλων των συστατικών του προϊόντος προκύπτει το συνολικό ποσοστό φυσικότητας (natural content) του προϊόντος. Αν όμως το ποσοστό φυσικότητας μιας πρώτης ύλης είναι κάτω από 50%, υπολογίζεται ως μηδέν.

Επιπλέον για να μειωθεί το περιβαλλοντικό αποτύπωμα του προϊόντος και να αυξηθεί η βιωσιμότητά του, τρία (3) από τα συστατικά στον παραπάνω πίνακα είναι upcycled που αντιστοιχεί στο 13% της συνολικής σύνθεσης,

7. Ποιοτικός έλεγχος άνυδρου καλλυντικού

7.1 Μέτρηση ενεργότητας νερού

7.1.1 Μέθοδος

Η ενεργότητα νερού μετρήθηκε με το μηχάνημα *LabTouch-aw* της εταιρείας *Novasina* το οποίο έχει τη δυνατότητα να εντοπίζει ενεργότητα με μεγάλη ακρίβεια, μέχρι και 0,0001 σε θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 60 °C. Μετά την βαθμονόμηση του μηχανήματος το δείγμα τοποθετήθηκε σε απομονωμένο θάλαμο και ρυθμίστηκε η θερμοκρασία στους 25° C.



Εικόνα 14 - Μετρητής ενεργότητας νερού – Labtouch-aw της εταιρείας Novasina

7.1.2 Αποτελέσματα

Η ενεργότητα νερού 0,338 που είναι το αποτέλεσμα της μέτρησης για το Powder Face Cleanser που αναπτύχθηκε, είναι πολύ μικρότερη τιμή από το 0,6 που είναι το κατώτατο όριο για την ανάπτυξη οποιουδήποτε μικροοργανισμού (193)

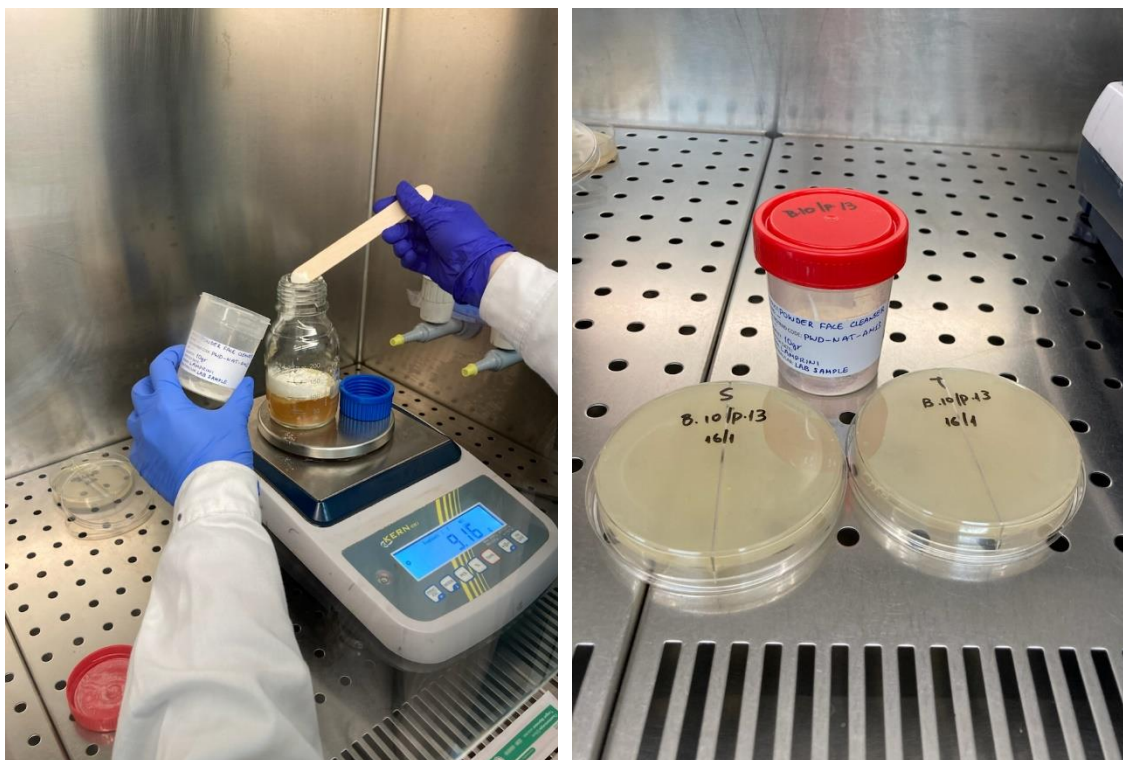
7.2 Μικροβιολογικός έλεγχος

7.2.1 Μέτρηση ολικού μικροβιακού φορτίου

Για τον έλεγχο ολικού μικροβιακού, του βακτηριακού φορτίου και του φορτίου ζυμομυκήτων χρησιμοποιήθηκε ως διαλυτικό μέσο το TSB/capitol IV (Tryptic Soy Broth), το θρεπτικό υλικό TSA (Trypticasein Soy Agar) και το θρεπτικό υλικό SDA (Sabouraud Dextrose Agar) αντίστοιχα.

Διαδικασία

Για τον έλεγχο TAMC (Total Aerobic Microbial Count), υπό άσηπτες συνθήκες μεταφέρθηκαν 10g από το Powder face cleanser PWD-NAT-AM13 σε 90ml θρεπτικού TSB/capitol IV και έγινε ομογενοποίηση μέχρι την πλήρη διάλυση του υπό εξέταση δείγματος (διάλυμα Α). Από το διάλυμα Α μεταφέρθηκε 1ml εις διπλούν σε στείρα τρυβλία Petri και προστέθηκε υπόστρωμα TSA. Μετά το πέρας της περιόδου επώασης έγινε η καταμέτρηση των αποικιών και το αποτέλεσμα εκφράζεται σε cfu/ml.



Εικόνα 15 - Έλεγχος TAMC - TYMC

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε αντίστοιχα για τον έλεγχο TYMC (Total Yeast and Mold Count) σε διαφορετικό όμως υπόστρωμα, SDA σε αυτή την περίπτωση. Εφόσον

είναι διαφορετικό το υπόστρωμα άλλαξαν και οι συνθήκες επώασης στο τέλος όμως πραγματοποιήθηκε πάλι καταμέτρηση αποικιών.

Τα επιτρεπτά όρια είναι TAMC: max100cfu/gr και TYMC: max10 cfu/gr.

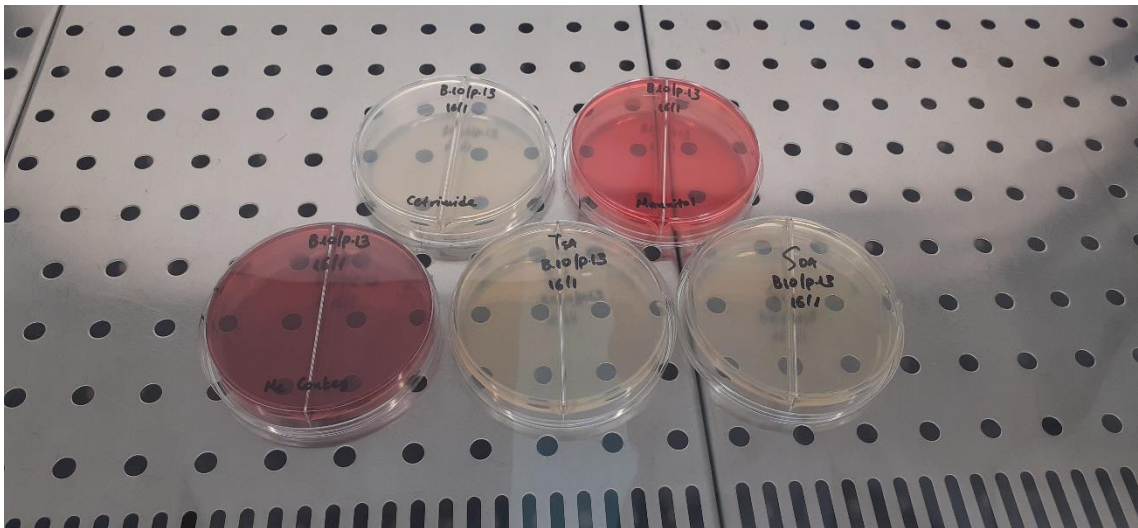
7.2.2 Έλεγχος για απουσία παθογόνων μικροοργανισμών

Τα εκλεκτικά Άγαρ που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο παρουσίας παθογόνων μικροοργανισμών είναι:

- Το Sabouraud Dextrose Agar για την *Candida albicans*
- Το Cetrimide Agar για την *Pseudomonas Aeruginosa*
- Το Mannitol Salt Agar για τον *Staphylococcus aureus* και
- Το Mac Conkey Agar για τα Coliforms

Διαδικασία

Η υπόλοιπη ποσότητα του διαλύματος Α επώαστηκε για 20-72 ώρες στους 30-35° C. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν με κρίκο περίπου 10μl του δείγματος που έχει επωαστεί σε τρυβλία που περιείχαν τα παραπάνω εκλεκτικά Άγαρ και TSA. Μετά την επώασή τους έγινε έλεγχος για παρουσία των παθογόνων μικροοργανισμών.



Εικόνα 16 - Έλεγχος για παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών

7.2.3 Αποτελέσματα μικροβιολογικού ελέγχου

Πίνακας 28 - Αποτελέσματα Μικροβιολογικού Ελέγχου

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΜΕΘΟΔΟΣ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ
Total Aerobic Microbial Count	Eur Pharm 2.6.12	< 100	Cfu/g	100cfu/ml or gr
Molds & Yeasts	Eur Pharm 2.6.12	< 10	Cfu/g	10cfu/ml or gr
Pseudomonas aeruginosa	Eur Pharm 2.6.13	Απουσία	Cfu/g	Απουσία
Staphylococcus aureus	Eur Pharm 2.6.13	Απουσία	Cfu/g	Απουσία
Escherichia coli	Eur Pharm 2.6.13	Απουσία	Cfu/g	Απουσία
Candida albicans	Eur Pharm 2.6.13	Απουσία	Cfu/g	Απουσία

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ: Τα αποτελέσματα είναι εντός προδιαγραφών.

7.3 Patch test – Δερμοεπιδερμική δοκιμασία

7.3.1 Μέθοδος Patch test

Στο προϊόν διενεργήθηκε Patch test από εξειδικευμένο εργαστήριο (QACS LAB) με σκοπό την αξιολόγηση της ανοχής του δέρματος στο υπό εξέταση προϊόν. Η δερμοεπιδερμική αυτή δοκιμασία επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί στο προϊόν ο ισχυρισμός ότι έχει ελεγχθεί δερματολογικά.

Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε δερματοεπιδερμική δοκιμασία τόσο σε άτομα με κανονικό δέρμα (20 εθελοντές) όσο και σε άτομα με ευαίσθητο δέρμα (20 εθελοντές). Κατά τη διάρκεια του patch test, μια μικρή ποσότητα του τελικού προϊόντος εφαρμόστηκε σε ένα αποφρακτικό έμπλαστρο αφού πρώτα είχε προηγηθεί αραίωση του προϊόντος 5%.

Στη συνέχεια, το έμπλαστρο επικολλήθηκε στη ράχη ενηλίκων εθελοντών, απευθείας στο δέρμα, για 48 ώρες. Μετά το πέρας των 48 ωρών πραγματοποιήθηκε κλινική παρατήρηση από τους δερματολόγους για τυχόν δερματικών αντιδράσεων. Το δυναμικό ερεθισμού ταξινομείται με βάση μια προκαθορισμένη κλίμακα που αντιστοιχεί στο βαθμό ερεθισμού.

Τα αποτελέσματα ταξινομούνται ως εξής:

- Αρνητικό (-)
- Ερεθιστική αντίδραση (IR)
- Διφορούμενο/ αβέβαιο (+/-)
- Ασθενές θετικό (+)
- Ισχυρά θετικό (++)
- Ακραία αντίδραση (+++)

Δείκτες

	Ερύθημα		Ξηρότητα (Απολέπιση)
0	Καμία ένδειξη ερυθήματος	0	Καμία ένδειξη απολέπισης
0,5	Ελάχιστο ή αμφίβολο ερύθημα	0,5	Ξηρό χωρίς απολέπιση, μοιάζει λείο και τεντωμένο
1	Ελαφριά κηλιδωτή και διάχυτη ερυθρότητα	1	Λεπτή/ ήπια απολέπιση
2	Μέτρια ομοιόμορφη ερυθρότητα	2	Μέτρια απολέπιση
3	Έντονη ομοιόμορφη ερυθρότητα	3	Έντονη απολέπιση με μεγάλες νιφάδες (flakes)
4	Σφοδρή ερυθρότητα		

Οίδημα	
-	Απουσία οιδήματος
+	Παρουσία οιδήματος

Τρόπος υπολογισμού

Για τον υπολογισμό του Δείκτη Μέσου Ερεθισμού (Average Irritation Index), ή του Πρωτογενή Ερεθισμού του Δέρματος όπως αλλιώς ονομάζεται, χρησιμοποιείται ο παρακάτω τύπος:

$$\frac{[\sum_1^n \text{βαθμών } T48] / \text{αριθμό παρατηρήσεων}}{\text{αριθμό εθελοντών}}$$

Πίνακας 29 - Ταξινόμηση ερεθιστικής ικανότητας

Δείκτης Μέσου Ερεθισμού (Average Irritation Index)	Ταξινόμηση (Classification)
0 – 0,08	Μη ερεθιστικό
0,08 – 0,16	Πολύ ελαφρώς ερεθιστικό
0,16 – 0,56	Ελαφρώς ερεθιστικό
0,56 – 1	Μετρίως ερεθιστικό
1 – 1,16	Ερεθιστικό
> 1.16	Πολύ ερεθιστικό

7.3.2 Αποτελέσματα Patch test

7.3.2.1 Patch Test Report 22 24 02788 – Κανονικό δέρμα

Δείγμα εθελοντών

Η έρευνα περιλάμβανε είκοσι (20) υγιείς εθελοντές των οποίων τα χαρακτηριστικά περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 30 - Χαρακτηριστικά υγιών εθελοντών

A/A	Κωδικός εθελοντή	Φύλο	Ηλικία	Χαρακτηριστικά	Περιστατικά που συνέβησαν κατά τη διάρκεια της μελέτης
1	1516	A	65	Κανονικό δέρμα	-
2	1731	Θ	61	Κανονικό δέρμα	-
3	2089	A	65	Ευαίσθητο δέρμα	-
4	2092	Θ	32	Ευαίσθητο δέρμα	-
5	2207	Θ	66	Ευαίσθητο δέρμα	-
6	2443	A	25	Κανονικό δέρμα	-
7	2480	Θ	24	Κανονικό δέρμα	-
8	2531	Θ	40	Κανονικό δέρμα	-
9	2636	Θ	24	Κανονικό δέρμα	-
10	2694	Θ	55	Κανονικό δέρμα	-
11	2781	A	69	Κανονικό δέρμα	-
12	2927	Θ	52	Κανονικό δέρμα	-
13	2930	A	20	Κανονικό δέρμα	-
14	2935	A	43	Κανονικό δέρμα	-
15	2936	A	25	Κανονικό δέρμα	-
16	2942	Θ	25	Κανονικό δέρμα	-
17	2943	Θ	21	Κανονικό δέρμα	-
18	2944	Θ	46	Κανονικό δέρμα	-
19	2945	Θ	36	Κανονικό δέρμα	-
20	2946	Θ	25	Κανονικό δέρμα	-

Υπαναχωρήσεις από την μελέτη

Καμία

Δερματικές αντιδράσεις στην περιοχή αναφοράς (πρόσωπο)

Καμία δερματική αντίδραση δεν παρατηρήθηκε από τον δερματολόγο στην περιοχή αναφοράς για κανέναν από τους εθελοντές.

Ανάλυση αποτελεσμάτων

Ελήφθησαν αποτελέσματα για κάθε εθελοντή όπως και ο αντίστοιχος δείκτης ερεθισμού.

Πίνακας 31 – Δείκτης ερεθισμού - Εθελοντές με κανονικό δέρμα

A/A	Κωδικός εθελοντή	Φύλο	Ηλικία	Ερύθημα	Ξηρότητα	Οίδημα	Σύνολο παρατηρήσεων 48 ώρες
1	1516	A	65	0	0	0	0
2	1731	Θ	61	0	0	0	0
3	2089	A	65	0	0	0	0
4	2092	Θ	32	0	0	0	0
5	2207	Θ	66	0	0	0	0
6	2443	A	25	0	0	0	0
7	2480	Θ	24	0	0	0	0
8	2531	Θ	40	0	0	0	0
9	2636	Θ	24	0	0	0	0
10	2694	Θ	55	0	0	0	0
11	2781	A	69	0	0	0	0
12	2927	Θ	52	0	0	0	0
13	2930	A	20	0	0	0	0
14	2935	A	43	0	0	0	0
15	2936	A	25	0	0	0	0
16	2942	Θ	25	0	0	0	0
17	2943	Θ	21	0	0	0	0
18	2944	Θ	46	0	0	0	0
19	2945	Θ	36	0	0	0	0
20	2946	Θ	25	0	0	0	0

Πίνακας 32 - Patch Test Report 22 24 02788 – Εθελοντές με κανονικό δέρμα

Συνολικές αντιδράσεις σε 48 ώρες σε όλους τους εθελοντές	0
Αριθμός μετρήσεων	1
Συνολικό ερεθισμός / αριθμό παρατηρήσεων	0
Δείκτης ερεθισμού	0,00
Αποτέλεσμα	Μη ερεθιστικό

Μετά από 48 ώρες εφαρμογής, δεν παρατηρήθηκε δερματική αντίδραση από τον δερματολόγο στην περιοχή εξέτασης.

Ο μέσος δείκτης ερεθισμού που προκύπτει είναι ίσος με 0,00.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν 1, 24 και 48 ώρες μετά την αφαίρεση των επιθεμάτων

7.3.2.2 Patch Test Report 22 24 02789 - Ευαίσθητο δέρμα

Δείγμα εθελοντών

Η έρευνα περιλάμβανε είκοσι (20) εθελοντές με ευαίσθητο δέρμα των οποίων τα χαρακτηριστικά περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 33 – Χαρακτηριστικά εθελοντών με ευαίσθητο δέρμα

A/A	Κωδικός εθελοντή	Φύλο	Ηλικία	Χαρακτηριστικά	Περιστατικά που συνέβησαν κατά τη διάρκεια της μελέτης
1	1445	A	42	Ευαίσθητο δέρμα	-
2	1454	Θ	52	Ευαίσθητο δέρμα	-
3	2089	A	65	Ευαίσθητο δέρμα	-
4	2093	Θ	22	Ευαίσθητο δέρμα	-
5	2157	Θ	59	Ευαίσθητο δέρμα	-
6	2270	Θ	23	Ευαίσθητο δέρμα	-
7	2308	Θ	51	Ευαίσθητο δέρμα	-
8	2352	Θ	22	Ευαίσθητο δέρμα	-
9	2499	Θ	19	Ευαίσθητο δέρμα	-
10	2561	Θ	19	Ευαίσθητο δέρμα	-

A/A	Κωδικός εθελοντή	Φύλο	Ηλικία	Χαρακτηριστικά	Περιστατικά που συνέβησαν κατά τη διάρκεια της μελέτης
11	2589	Θ	50	Ευαίσθητο δέρμα	-
12	2675	Θ	21	Ευαίσθητο δέρμα	-
13	2731	Θ	53	Ευαίσθητο δέρμα	-
14	2740	Θ	63	Ευαίσθητο δέρμα	-
15	2798	A	57	Ευαίσθητο δέρμα	-
16	2900	A	49	Ευαίσθητο δέρμα	-
17	2915	Θ	21	Ευαίσθητο δέρμα	-
18	2929	Θ	41	Ευαίσθητο δέρμα	-
19	2932	Θ	23	Ευαίσθητο δέρμα	-
20	2941	Θ	25	Ευαίσθητο δέρμα	-

Υπαναχωρήσεις από την μελέτη

Καμία

Δερματικές αντιδράσεις στην περιοχή αναφοράς (πρόσωπο)

Καμία δερματική αντίδραση δεν παρατηρήθηκε από τον δερματολόγο στην περιοχή αναφοράς για κανέναν από τους εθελοντές.

Ανάλυση αποτελεσμάτων

Ελήφθησαν αποτελέσματα για κάθε εθελοντή όπως και ο αντίστοιχος δείκτης ερεθισμού.

Πίνακας 34 – Δείκτης ερεθισμού - Εθελοντές με ευαίσθητο δέρμα

A/A	Κωδικός εθελοντή	Φύλο	Ηλικία	Ερύθημα	Ξηρότητα	Οίδημα	Σύνολο παρατηρήσεων 48 ώρες
1	1445	A	42	0	0	0	0
2	1454	Θ	52	0	0	0	0
3	2089	A	65	0	0	0	0
4	2093	Θ	22	0	0	0	0
5	2157	Θ	59	0	0	0	0
6	2270	Θ	23	0,5	0	0	0,5
7	2308	Θ	51	0	0	0	0

A/A	Κωδικός εθελοντή	Φύλο	Ηλικία	Ερύθημα	Ξηρότητα	Οίδημα	Σύνολο παρατηρήσεων 48 ώρες
8	2352	Θ	22	0	0	0	0
9	2499	Θ	19	0	0	0	0
10	2561	Θ	19	0	0	0	0
11	2589	Θ	50	0	0	0	0
12	2675	Θ	21	0,5	0	0	0,5
13	2731	Θ	53	0	0	0	0
14	2740	Θ	63	0	0	0	0
15	2798	A	57	0	0	0	0
16	2900	A	49	0	0	0	0
17	2915	Θ	21	0	0	0	0
18	2929	Θ	41	0	0	0	0
19	2932	Θ	23	0	0	0	0
20	2941	Θ	25	0	0	0	0

Πίνακας 35 - Patch Test Report 22 24 02789 - Εθελοντές με ευαίσθητο δέρμα

Συνολικές αντιδράσεις σε 48 ώρες σε όλους τους εθελοντές	1
Αριθμός μετρήσεων	1
Συνολικός ερεθισμός / αριθμό παρατηρήσεων	1
Δείκτης ερεθισμού	0,05
Αποτέλεσμα	Μη ερεθιστικό

Μετά από 48 ώρες εφαρμογής, δεν παρατηρήθηκε δερματική αντίδραση από τον δερματολόγο στην περιοχή εξέτασης.

Ο μέσος δείκτης ερεθισμού που προκύπτει είναι ίσος με 0,05.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν 1, 24 και 48 ώρες μετά την αφαίρεση των επιθεμάτων

8. Υλικά συσκευασίας

Μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις βιωσιμότητας που αντιμετωπίζει η βιομηχανία της ομορφιάς είναι η συσκευασία των προϊόντων και πως θα μειωθεί το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα. Για αυτό το λόγο προτείνεται η χρήση περιέκτη από αλουμίνιο με βιδωτό καπάκι και οπές στο πάνω μέρος με ρύθμιση άνοιγμα - κλείσιμο. Το αλουμίνιο θεωρείται ένα από τα πιο βιώσιμα υλικά συσκευασίας, καθώς μπορεί να ανακυκλωθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί σχεδόν απεριόριστα. Επιπλέον η ανακύκλωση αλουμινίου καταναλώνει μέχρι και 95% λιγότερη ενέργεια συγκριτικά με την παραγωγή αλουμινίου χρησιμοποιώντας πρώτες ύλες (305).



Εικόνα 17 - Περιέκτης αλουμινίου

(306)

Η κύρια συσκευασία που θα αγοράζει αρχικά ο καταναλωτής και θα είναι σε περιέκτη αλουμινίου, θα διαθέτει βιδωτό καπάκι ούτως ώστε να έχει τη δυνατότητα να γίνεται επαναγέμισή του (refilling) είτε απευθείας στον περιέκτη σε κάποιο κατάστημα, είτε στο σπίτι αγοράζοντας την επιπλέον ποσότητα που επιθυμεί σε χάρτινη συσκευασία. Οι παραπάνω διαδικασίες μειώνουν σε πολύ σημαντικό βαθμό το περιβαλλοντικό αποτύπωμα του προϊόντος.



Εικόνα 18 - Κομποστοποιήσιμες χάρτινες συσκευασίες

(307)

9. Χρήση

Η προτεινόμενη χρήση του προϊόντος είναι:

- τοποθέτηση μίας μικρής ποσότητας στην παλάμη του χεριού 0,3 - 0,5gr (περίπου μισό κουταλάκι του τσαγιού)
- σταδιακή ανάμιξη με επαρκή ποσότητα νερού
- τρίψιμο των χεριών μεταξύ τους μέχρι να σχηματιστεί κρεμώδης αφρός
- εφαρμογή στο πρόσωπο με ήπιες κυκλικές κινήσεις
- ξέβγαλμα (rinsing) με νερό

Για τον παραπάνω λόγο είναι πολύ σημαντικό όλα τα συστατικά του να διαλύονται άμεσα σε επαφή ακόμα και με κρύο νερό



Φάση 1



Φάση 2



Συμπεράσματα

Βασικός σκοπός της παρούσης έρευνας ήταν να δημιουργηθεί ένα άνυδρο καθαριστικό προσώπου με επιμέρους στόχους να είναι βιώσιμο, εξοικονομώντας τον πολύτιμο φυσικό πόρο του νερού, χωρίς να υστερεί σε ποιότητα, ασφάλεια και αποτελεσματικότητα σε σχέση με συμβατικά καθαριστικά.

Οι γενικοί στόχοι της παρούσης έρευνας μπορούν να θεωρηθούν ότι επιτεύχθηκαν καθώς παρασκευάστηκε:

- άνυδρο καθαριστικό
- σε μορφή ελεύθερης σκόνης
- εύκολο στη χρήση και στην μεταφορά (travel friendly)
- με τη χρήση μόλις εννέα (9) συστατικών, ικανοποιώντας την σύγχρονη τάση για απλούστερες συνθέσεις

Τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή:

- είναι ευδιάλυτα ακόμα και σε κρύο νερό
- είναι 100% φυσικής προέλευσης, διαθέτουν πιστοποίηση ISO 16128
- είναι φιλικά προς το περιβάλλον καθώς είναι ευκόλως βιοδιασπώμενα (readily biodegradable)
- προέρχονται από υποπροϊόντα (upcycled ingredients) σε ποσοστό 13% του τελικού προϊόντος.

Ο καθαρισμός επιτυγχάνεται:

- μέσω ήπιων επιφανειοδραστικών
- τα επιφανειοδραστικά αυτά:
 - έχουν πιστοποίηση RSPO με στόχο την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη βιωσιμότητα και
 - είναι απαλλαγμένα από «ενοχοποιημένες»:
 - θεικές ενώσεις (σουλφίδια - sulfate-free)
 - οξείδια του αιθυλενίου (ethylene oxide free)

Το τελικό προϊόν:

- δε διαταράσσει το φυσιολογικό pH του δέρματος καθώς κυμαίνεται μεταξύ 5 και 5,5 και
- δεν περιέχει συντηρητικά και αρώματα που θεωρούνται ότι θα μπορούσαν να προκαλέσουν ερεθισμό
- περιέχει πρεβιοτικές ουσίες ωφέλιμες για την επιδερμίδα.

Από τον δερμοεπιδερμικό έλεγχο (patch test) που πραγματοποιήθηκε προέκυψε ότι:

- το προϊόν δεν είναι ερεθιστικό ούτε για κανονικά ούτε και για ευαίσθητα δέρματα.

Η ανάπτυξη άνυδρων καλλυντικών είναι ένα σχετικά νέο πεδίο έρευνας για τη βιομηχανία των καλλυντικών και απαιτεί διαφορετικό σχεδιασμό, καθώς δεν υπάρχει πληθώρα διαθέσιμων συστατικών και πρώτων υλών σε μορφή σκόνης (powder) - χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι από την ανασκόπηση των επιφανειοδραστικών ουσιών δεν εντοπίστηκαν μη ιονικές ουσίες παρά μόνο δύο (2) αμφοτερικές - όπως και διαφορετικό εξοπλισμό και διαδικασίες. Μία πιθανή στροφή επομένως των εταιρειών προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης άνυδρων καλλυντικών απαιτεί νέες επενδύσεις, μελέτη του πλήρη κύκλου ζωής (life-cycle assessment) των καλλυντικών καθώς και νέα πρωτόκολλα ασφαλείας, ενημέρωση και εκπαίδευση των καταναλωτών, αναλυτικές οδηγίες χρήσης κα.

Για να μπορέσει το νέο προϊόν που αναπτύχθηκε να αποτελέσει μία ολοκληρωμένη πρόταση βιωσιμότητας συστήνεται η αποφυγή πλαστικών συσκευασιών (plastic free) και προτείνεται, σαν εναλλακτική επιλογή, η χρήση περιέκτη αλουμινίου, ο οποίος έχει δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης δίνοντας μεγαλύτερη διάρκεια ζωής στην συσκευασία, άρα παράγονται μηδενικά απορρίμματα για πολλές χρήσεις (zero waste). Παρ' όλα αυτά θα πρέπει να γίνουν επιπλέον έλεγχοι συμβατότητας του περιέκτη με το προϊόν ώστε να διασφαλιστεί η καταλληλότητα χρήσης του.

Αν και ο μικροβιολογικός έλεγχος που διενεργήθηκε ως προς την ασφάλεια του προϊόντος το κατατάσσει εντός προδιαγραφών, απαιτούνται περαιτέρω έλεγχοι κατά την τελική συσκευασία. Σε περίπτωση που το προϊόν επιλεγεί να είναι refillable σε επαναγεμιζόμενους περιέκτες, πιθανότατα χρειάζονται επιπλέον μικροβιολογικοί

έλεγχοι, πιθανότητα και χρήση συντηρητικών, ανάλογα με την αξιολόγηση του μικροβιολογικού κινδύνου (microbiological risk assessment - MRA).

Βιβλιογραφία

1. V. Smith, *Clean. A History of Personal Hygiene and Purity*. Oxford: Oxford University Press, 2008.
2. M. Levey, “Gypsum, Salt and Soda in Ancient Mesopotamian Chemical Technology,” *Isis*, vol. 49, no. 3, 1958, doi: 10.1086/348678.
3. H. Butler, *Poucher’s, Perfumes, Cosmetics and Soaps Tenth Edition*, 10th ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000.
4. M. Pugliese, “Resources Cleansers,” *Dermascope The Encyclopedia of Aesthetics & Spa Therapy*, Garland, p. 31, (2015).
5. M. Friedman, “Chemistry, Formulation, and Performance of Syndet and Combo Bars,” in *Soap Manufacturing Technology: Second Edition*, 2nd ed., L. Spitz, Ed. Cambridge: OCS Press. Published by Elsevier Inc., 2016.
6. P. Singh, “Sulfate free solutions for personal care applications,” in *Advances in Cosmetic Formulations and Design*, 2018.
7. L. Anagnosti *et al.*, “Worldwide actions against plastic pollution from microbeads and microplastics in cosmetics focusing on European policies. Has the issue been handled effectively?,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 162, 2021, doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111883.
8. L. Anagnosti, A. Varvaresou, E. Protopapa, P. Pavlou, and V. Karagianni, “Microplastics in cosmetics,” *Ep. Klin. Farmakol. και Farmakokinet.*, vol. 38, no. 1, pp. 79–89, 2020, doi: ISSN 1011-6575.
9. M. Nguyen, “Health, Sustainability and E-Commerce Drive Beauty Packaging Innovation,” *Euromonitor International*, London, (2022).
10. E. Rolls, *Discovering Cosmetic Science*. London: Royal Society of Chemistry, 2021.
11. M. J. Chandler, “Surfactants: Thoughtful, Pro-Active Intervention at the Interface of Multiphase Disperse Systems,” in *Harry’s Cosmeticology*, 9th ed., M. R. Rosen,

- Ed. Gloucester: Chemical Publishing Company, 2015, pp. 567–585.
12. M. Rieger and L. D. Rhein, Eds., *Surfactants in Cosmetics*, 2nd ed. New York: CRC Press, 1997.
 13. M. Rieger, “Surfactants,” in *Harry’s Cosmeticology*, 8th ed., M. M. Reiger, Ed. Gloucester: Chemical Publishing Company, 2000, pp. 187–210.
 14. M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena: Fourth Edition*. 2012.
 15. L. Guerrero-Hernández, H. I. Meléndez-Ortiz, G. Y. Cortez-Mazatan, S. Vaillant-Sánchez, and R. D. Peralta-Rodríguez, “Gemini and Bicephalous Surfactants: A Review on Their Synthesis, Micelle Formation, and Uses,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, no. 1798, 2021, doi: 10.3390/ijms23031798.
 16. A. Varvaresou and K. Iakovou, “Biosurfactants in cosmetics and biopharmaceuticals,” *Lett. Appl. Microbiol.*, vol. 61, no. 3, pp. 214–223, 2015, doi: 10.1111/lam.12440.
 17. M. Lukic, I. Pantelic, and S. Savic, “An overview of novel surfactants for formulation of cosmetics with certain emphasis on acidic active substances,” *Tenside, Surfactants, Deterg.*, vol. 53, no. 1, pp. 7–19, 2016, doi: 10.3139/113.110405.
 18. Y. Nakama, “Surfactants,” in *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*, K. Sakamoto, R. Lochead, H. Maibach, and Y. Yamashita, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2017.
 19. B. Y. Zhu and T. Gu, “Surfactant adsorption at solid-liquid interfaces,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 37, no. 1–2, pp. 1–32, 1991, doi: 10.1016/0001-8686(91)80037-K.
 20. S. Slomkowski *et al.*, “Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC recommendations 2011),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 83, no. 12, pp. 2229–2259, 2011, doi: 10.1351/PAC-REC-10-06-03.
 21. N. Dave and T. Joshi, “A Concise Review on Surfactants and Its Significance,”

- Int. J. Appl. Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 663–672, 2017.
22. Y. Moroi, “Mixed Micelle Formation,” in *Micelles Theoretical and Applied Aspects*, Y. Moroi, Ed. New York: Plenum Press, 1992, pp. 183–194.
 23. M. Hassan *et al.*, “Micellar catalysis of chemical reactions by mixed surfactant systems and gemini surfactants,” *Asian J. Chem.*, vol. 33, no. 7, pp. 1471–1480, 2021, doi: 10.14233/ajchem.2021.23187.
 24. T. A. Bleasdale and G. J. T. Tiddy, “Surfactant Liquid Crystals,” in *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems*, D. M. Bloom and E. Wyn-Jones, Eds. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo: Springer, Dordrecht, 1990, pp. 397–414.
 25. R. P. Gawade, S. L. Chinke, and P. S. Alegaonkar, “Polymers in cosmetics,” in *Polymer Science and Innovative Applications*, M. Al-Maadeed, D. Ponnamma, and M. Carignano, Eds. Elsevier, 2020, pp. 545–565.
 26. Y. J. Nikas and D. Blankschtein, “Complexation of Nonionic Polymers and Surfactants in Dilute Aqueous Solutions,” *Langmuir*, vol. 10, no. 10, pp. 3512–3528, 1994, doi: 10.1021/la00022a026.
 27. S. S. Sahu, I. S. R. Gandhi, and S. Khwairakpam, “State-of-the-Art Review on the Characteristics of Surfactants and Foam from Foam Concrete Perspective,” *J. Inst. Eng. Ser. A*, vol. 99, no. 2, pp. 391–405, 2018, doi: 10.1007/s40030-018-0288-5.
 28. J. Davis and E. Rideal, *Interfacial Phenomena*, 2nd ed. New York: Academic Press, 1961.
 29. Ε. Τσιρίβας, Α. Βαρβαρέσου, and Σ. Παπαγεωργίου, *Βασικές Αρχές Κοσμητολογίας. Μεταμόρφωση Αττικής: Επιστημονικές Εκδόσεις Παριζιάνου*, 2013.
 30. M. R. Infante *et al.*, “Amino acid-based surfactants,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 7, no. 6–7, pp. 583–592, 2004, doi: 10.1016/j.crci.2004.02.009.
 31. C. L. Burnett *et al.*, “Safety Assessment of Amino Acid Alkyl Amides as Used in Cosmetics,” *Int. J. Toxicol.*, vol. 36, no. 1_supplement, pp. 17–56, 2017, doi:

10.1177/1091581816686048.

32. B. E. Rapp, *Microfluidics: Modeling, mechanics and mathematics*. Oxford;Cambridge: William Andrew publications, 2016.
33. National Center for Biotechnology Information, “PubChem Compound Summary for CID 2724691, Sodium stearate.” [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-stearate>. [Accessed: 20-Mar-2022].
34. M. Rieger, “Foams in Personal Care Products,” in *Foams: Theory, measurements, and applications*, R. K. Prud’homme and S. A. Khan, Eds. New York: Routledge, 1996, pp. 381–412.
35. K. Holmberg, “Natural surfactants,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 148–159, 2001, doi: 10.1016/S1359-0294(01)00074-7.
36. R. Makkar and S. Cameotra, “An update on the use of unconventional substrates for biosurfactant production and their new applications,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 58, no. 4, pp. 428–434, 2002, doi: 10.1007/s00253-001-0924-1.
37. F. Mellou, A. Varvaresou, and S. Papageorgiou, “Renewable sources: applications in personal care formulations,” *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 41, no. 6, pp. 517–525, 2019, doi: 10.1111/ics.12564.
38. A. Varvaresou *et al.*, “Self-preserving cosmetics,” *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 31, no. 3, pp. 163–175, 2009, doi: 10.1111/j.1468-2494.2009.00492.x.
39. K. Arima, A. Kakinuma, and G. Tamura, “Surfactin, a crystalline peptidelipid surfactant produced by *Bacillus subtilis*: Isolation, characterization and its inhibition of fibrin clot formation,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, vol. 31, no. 3, pp. 484–494, 1968, doi: 10.1016/0006-291X(68)90503-2.
40. uspto, “United States Patent and Trademark Office: Search for patents,” (2022). [Online]. Available: <https://www.uspto.gov/patents/search>. [Accessed: 20-Feb-2022].
41. S. Mukherjee, P. Das, and R. Sen, “Towards commercial production of microbial

- surfactants,” *Trends Biotechnol.*, vol. 24, no. 11, pp. 509–515, 2006, doi: 10.1016/j.tibtech.2006.09.005.
42. S. L. K. W. Roelants, S. L. De Maeseneire, K. Ciesielska, I. N. A. Van Bogaert, and W. Soetaert, “Biosurfactant gene clusters in eukaryotes: Regulation and biotechnological potential,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 98, no. 8, pp. 3449–3461, 2014, doi: 10.1007/s00253-014-5547-4.
43. T. Forster, M. Waldmann-Laue, W. Both, and C. Jassoy, “Lipoprotein Creams: Utilization of Multifunctional Ingredients for the Preparation of Cosmetic Emulsions with Excellent Skin Compatibility,” *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 21, no. 4, pp. 253–264, 1999, doi: 10.1046/j.1467-2494.1999.201639.x.
44. S. De, S. Malik, A. Ghosh, R. Saha, and B. Saha, “A review on natural surfactants,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 81, pp. 65757–65767, 2015, doi: 10.1039/c5ra11101c.
45. H. R. Ahmadi-Ashtiani *et al.*, “Microbial biosurfactants as key multifunctional ingredients for sustainable cosmetics,” *Cosmetics*, vol. 7, no. 2, p. 46, 2020, doi: 10.3390/COSMETICS7020046.
46. S. Akbari, N. H. Abdurahman, R. M. Yunus, F. Fayaz, and O. R. Alara, “Biosurfactants—a new frontier for social and environmental safety: a mini review,” *Biotechnol. Res. Innov.*, vol. 2, no. 1, pp. 81–90, 2018, doi: 10.1016/j.biori.2018.09.001.
47. T. Morita *et al.*, “A yeast glycolipid biosurfactant, mannosylerythritol lipid, shows potential moisturizing activity toward cultured human skin cells: The recovery effect of MEL-a on the SDS-damaged human skin cells,” *J. Oleo Sci.*, vol. 58, no. 12, pp. 639–642, 2009, doi: 10.5650/jos.58.639.
48. S. A. Adu, P. J. Naughton, R. Marchant, and I. M. Banat, “Microbial biosurfactants in cosmetic and personal skincare pharmaceutical formulations,” *Pharmaceutics*, vol. 12, no. 11. (2020), doi: 10.3390/pharmaceutics12111099.
49. E. Gharaei-Fathabad, “Biosurfactants in pharmaceutical industry: A mini-review,” *Am. J. Drug Discov. Dev.*, vol. 1, no. 1, 2011, doi: 10.3923/ajdd.2011.58.69.

50. N. Lourith and M. Kanlayavattanukul, “Natural surfactants used in cosmetics: Glycolipids,” *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 31, no. 4, pp. 255–261, 2009, doi: 10.1111/j.1468-2494.2009.00493.x.
51. M. M. Müller *et al.*, “Rhamnolipids-Next generation surfactants?,” *J. Biotechnol.*, vol. 162, no. 4, pp. 366–380, 2012, doi: 10.1016/j.jbiotec.2012.05.022.
52. I. N. A. Van Bogaert, J. Zhang, and W. Soetaert, “Microbial synthesis of sophorolipids,” *Process Biochem.*, vol. 46, no. 4, pp. 821–833, 2011, doi: 10.1016/j.procbio.2011.01.010.
53. Y. Hirata *et al.*, “Novel characteristics of sophorolipids, yeast glycolipid biosurfactants, as biodegradable low-foaming surfactants,” *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 108, no. 2, pp. 142–146, 2009, doi: 10.1016/j.jbiosc.2009.03.012.
54. M. Inès and G. Dhouha, “Glycolipid biosurfactants: Potential related biomedical and biotechnological applications,” *Carbohydr. Res.*, vol. 416, pp. 59–69, 2015, doi: 10.1016/j.carres.2015.07.016.
55. T. T. Nguyen, N. H. Youssef, M. J. McInerney, and D. A. Sabatini, “Rhamnolipid biosurfactant mixtures for environmental remediation,” *Water Res.*, vol. 42, no. 6–7, pp. 1735–1743, 2008, doi: 10.1016/j.watres.2007.10.038.
56. A. Abalos, A. Pinazo, M. R. Infante, M. Casals, F. García, and A. Manresa, “Physicochemical and antimicrobial properties of new rhamnolipids produced by *Pseudomonas aeruginosa* AT10 from soybean oil refinery wastes,” *Langmuir*, vol. 17, no. 5, pp. 1367–1371, 2001, doi: 10.1021/la0011735.
57. J. I. Arutchelvi, S. Bhaduri, P. V. Uppara, and M. Doble, “Mannosylerythritol lipids: A review,” *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 35, no. 12, pp. 1559–1570, 2008, doi: 10.1007/s10295-008-0460-4.
58. J. M. Raaijmakers, I. de Bruijn, O. Nybroe, and M. Ongena, “Natural functions of lipopeptides from *Bacillus* and *Pseudomonas*: More than surfactants and antibiotics,” *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 34, no. 6, pp. 1037–1062, 2010, doi: 10.1111/j.1574-6976.2010.00221.x.

59. M. Kanlayavattanakul and N. Lourith, "Lipopeptides in cosmetics," *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 32, no. 1, pp. 1–8, 2010, doi: 10.1111/j.1468-2494.2009.00543.x.
60. T. Bujak, T. Wasilewski, and Z. Nizioł-Łukaszewska, "Role of macromolecules in the safety of use of body wash cosmetics," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 135, pp. 497–503, 2015, doi: 10.1016/j.colsurfb.2015.07.051.
61. M. Henkel and R. Hausmann, "Diversity and Classification of Microbial Surfactants," in *Biobased Surfactants*, D. G. Hayes, D. K. Y. Solaiman, and R. D. Ashby, Eds. London: AOCS Press and Elsevier Inc., 2019, pp. 41–63.
62. A. W. Zanotto, A. Valério, C. J. de Andrade, and G. M. Pastore, "New sustainable alternatives to reduce the production costs for surfactin 50 years after the discovery," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 103, no. 21–22, pp. 8647–8656, 2019, doi: 10.1007/s00253-019-10123-7.
63. H. Razafindralambo *et al.*, "Foaming properties of surfactin, a lipopeptide biosurfactant from *Bacillus subtilis*," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 149–151, 1996, doi: 10.1007/BF02523463.
64. M. Tasic-Kostov, S. Vesic, and S. Savic, "Objective skin performance evaluation: How mild are APGs to the skin?," in *Alkyl Polyglucosides: From Natural-Origin Surfactants to Prospective Delivery Systems*, I. Pantelic, Ed. Cambridge: Elsevier, 2014, pp. 135–161.
65. W. Von Rybinski and K. Hill, "Alkyl polyglycosides - Properties and applications of a new class of surfactants," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 37, no. 10, pp. 1328–1345, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980605)37:10<1328::AID-ANIE1328>3.0.CO;2-9.p
66. H. B. Frykman, T. Isbell, and S. C. Cermak, "5-Hydroxy fatty acid amides from δ -lactones and alkyl glucamines," *J. Surfactants Deterg.*, vol. 3, no. 2, p. 179183, 2000, doi: 10.1007/s11743-000-0123-2.
67. A. Szuts, E. Pallagi, G. Regdon, Z. Aigner, and P. Szabó-Révész, "Study of thermal behaviour of sugar esters," *Int. J. Pharm.*, vol. 336, no. 2, pp. 199–207, 2007, doi: 10.1016/j.ijpharm.2006.11.053.

68. G. Garofalakis, B. S. Murray, and D. B. Sarney, “Surface activity and critical aggregation concentration of pure sugar esters with different sugar headgroups,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 229, no. 2, pp. 391–398, 2000, doi: 10.1006/jcis.2000.7035.
69. F. Caglia and P. Canepa, “The enzymatic synthesis of glucosylmyristate as a reaction model for general considerations on ‘sugar esters’ production,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 10, pp. 4065–4072, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.01.036.
70. P. S. Khiew, N. M. Huang, S. Radiman, and M. S. Ahmad, “Synthesis of NiS nanoparticles using a sugar-ester nonionic water-in-oil microemulsion,” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 5, pp. 762–767, 2004, doi: 10.1016/j.matlet.2003.07.006.
71. Y. Li, K. Holmberg, and R. Bordes, “Micellization of true amphoteric surfactants,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 411, pp. 47–52, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.08.048.
72. K. P. Ananthapadmanabhan, “Amino-acid surfactants in personal cleansing (review),” *Tenside, Surfactants, Deterg.*, vol. 56, no. 5, pp. 378–386, 2019, doi: 10.3139/113.110641.
73. M. L. Arsene, I. Răut, M. Călin, M. L. Jecu, M. Doni, and A. M. Gurban, “Versatility of reverse micelles: From biomimetic models to nano (bio)sensor design,” *Processes*, vol. 9, no. 2. (2021), doi: 10.3390/pr9020345.
74. S. E. Anachkov, P. A. Kralchevsky, K. D. Danov, G. S. Georgieva, and K. P. Ananthapadmanabhan, “Dislike vs. cylindrical micelles: Generalized model of micelle growth and data interpretation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 416, 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2013.11.002.
75. J. Iyer and D. Blankschtein, “Are ellipsoids feasible micelle shapes? An answer based on a molecular-thermodynamic model of nonionic surfactant micelles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 22, 2012, doi: 10.1021/jp3012975.
76. P. A. Cornwell, “A review of shampoo surfactant technology: consumer benefits, raw materials and recent developments,” *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 16–

- 30, 2018, doi: 10.1111/ics.12439.
77. W. Steiling *et al.*, “Principles for the safety evaluation of cosmetic powders,” *Toxicol. Lett.*, vol. 297, pp. 8–18, 2018, doi: 10.1016/j.toxlet.2018.08.011.
78. M. I. Hill and A. J. Post, “Chapter 9 Design of the dove® beauty bar,” in *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 23, K. Ng, R. Gani, and K. Dam-Johansen, Eds. Elsevier Science, 2007.
79. K. P. Ananthapadmanabhan, K. Subramanyan, and G. B. Rattiger, “Moisturizing cleansers,” in *Skin Moisturization*, 1st editio., Boca Raton Florida: CRC Press, 2002.
80. C. Foti *et al.*, “The role of 3-dimethylaminopropylamine and amidoamine in contact allergy to cocamidopropylbetaine,” *Contact Dermatitis*, vol. 48, no. 4, 2003, doi: 10.1034/j.1600-0536.2003.00078.x.
81. G. Angelini, L. Rigano, C. Foti, P. Rossi, and G. A. Veña, “Pure cocamidopropylbetaine is not the allergen in patients with positive reactions to commercial cocamidopropylbetaine,” *Contact Dermatitis*, vol. 35, no. 4, 1996, doi: 10.1111/j.1600-0536.1996.tb02372.x.
82. S. H. Im and J. J. Ryoo, “Characterization of sodium laureth sulfate by reversed-phase liquid chromatography with evaporative light scattering detection and ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, no. 12, 2009, doi: 10.1016/j.chroma.2009.01.005.
83. C. A. M. Bondi, J. L. Marks, L. B. Wroblewski, H. S. Raatikainen, S. R. Lenox, and K. E. Gebhardt, “Human and Environmental Toxicity of Sodium Lauryl Sulfate (SLS): Evidence for Safe Use in Household Cleaning Products,” *Environ. Health Insights*, vol. 9, pp. 27–32, 2015, doi: 10.4137/EHI.S31765.
84. UN. Secretary-General and World Commission on Environment and Development, “Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future (The Brundtland Report),” New York, 1987.
85. J. Elkington, “Enter the triple bottom line,” in *The Triple Bottom Line: Does it All*

- Add Up*, 1st editio., London: Routledge, 2004.
86. S. Bom, J. Jorge, H. M. Ribeiro, and J. Marto, “A step forward on sustainability in the cosmetics industry: A review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 225, pp. 270–290, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.03.255.
 87. Cosmetics Europe, “Ten Steps to Sustainability,” Brussels, 2016.
 88. A. Tolnay, A. Koris, and R. Magda, “Sustainable Development of Cosmetic Products in the Frame of the Laboratory Market,” *Visegr. J. Bioeconomy Sustain. Dev.*, vol. 7, no. 2, pp. 62–66, 2019, doi: 10.2478/vjbsd-2018-0012.
 89. A. Sahota, “Introduction to Sustainability,” in *Sustainability: How the Cosmetics Industry is Greening Up*, London: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
 90. B. GILITWALA and A. K. NAG, “Factors Influencing Youngsters’ Consumption Behavior on High-End Cosmetics in China,” *J. Asian Financ. Econ. Bus.*, vol. 8, no. 1, pp. 443–450, 2021, doi: 10.13106/jafeb.2021.vol8.no1.443.
 91. S. Symeonidou and D. Vagiona, “The role of the water footprint in the context of green marketing,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 27, pp. 26837–26849, 2018, doi: 10.1007/s11356-018-1838-0.
 92. KITENEST, “How do cosmetics impact the environment?,” 04/02/2022, (2022). [Online]. Available: <https://kitenest.co.uk/blogs/news/how-do-cosmetics-impact-the-environment>. [Accessed: 20-Feb-2022].
 93. Givaudan, “Givaudan Active Beauty launches Sensory Crush targeting Generation Z consumers,” 11/01/2020, (2020). [Online]. Available: <https://www.givaudan.com/media/trade-media/2020/givaudan-active-beauty-launches-sensory-crush-targeting-generation-z>. [Accessed: 07-Jan-2023].
 94. N. Lionetti and M. Montoli, “How Upcycling Advances Zero Waste Beauty,” *Cosmet. Toilet.*, vol. 137, no. 7, pp. 44–49, 2022.
 95. Y. Kaidi, “Maturity level assessment of green reverse logistics in the European cosmetics industry,” Université de Liège, 2021.

96. I. C. M. Francke and J. F. W. Castro, “Carbon and water footprint analysis of a soap bar produced in Brazil by Natura Cosmetics,” *Water Resour. Ind.*, vol. 1–2, pp. 37–48, 2013, doi: 10.1016/j.wri.2013.03.003.
97. S. Bom, H. M. MRibeiro, and J. Marto, “Sustainability calculator: A tool to assess sustainability in cosmetic products,” *Sustain.*, vol. 12, no. 4, 2020, doi: 10.3390/su12041437.
98. J. Aguiar, A. Martins, C. Almeida, H. Ribeiro, and J. Marto, “Water sustainability: A waterless life cycle for cosmetic products,” *Sustain. Prod. Consum.*, vol. 32, pp. 35–51, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.spc.2022.04.008>.
99. S. K. Srivastava, “Green supply-chain management: A state-of-the-art literature review,” *Int. J. Manag. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 53–80, 2007, doi: 10.1111/j.1468-2370.2007.00202.x.
100. Cosmetics Europe, “Environmental Sustainability: the European Cosmetics Industry’s Contribution 2017-2019,” Brussels, 2019.
101. J. Matuščík and V. Kočí, “What is a footprint? A conceptual analysis of environmental footprint indicators,” *J. Clean. Prod.*, vol. 285, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124833.
102. A. Tukker *et al.*, *The Global Resource Footprint of Nations: Carbon, water, land and materials embodied in trade and final consumption calculated with EXIOBASE 2.1*, vol. 2. The Netherlands Organisation for Applied Scientific Research, 2014.
103. EEA Glossary, “Cradle to grave Term,” <http://glossary.eea.europa.eu/EEAGlossary>, (2019). [Online]. Available: https://www.eea.europa.eu/ds_resolveuid/5bc1aff010e04e6babbae617c54ece33. [Accessed: 05-Feb-2023].
104. R. Garcia and F. Freire, “Carbon footprint of particleboard: A comparison between ISO/TS 14067, GHG Protocol, PAS 2050 and Climate Declaration,” *J. Clean. Prod.*, vol. 66, pp. 199–209, 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.11.073.

105. ISO:16128_1, “ISO 16128-1:2016 Guidelines on technical definitions and criteria for natural and organic cosmetic ingredients and products — Part 1: Definitions for ingredients,” Geneva, 2016.
106. Cosmetics Observatory, “Aqua... or water in cosmetics!,” *13/10/2015*, (2015). [Online]. Available: <https://cosmeticobs.com/en/articles/ingredient-of-the-month-10/aqua-or-water-in-cosmetics-361>. [Accessed: 14-Dec-2022].
107. Λ. Αναγνώστη, “Πλαστικά μικροσφαιρίδια στα καλλυντικά: Περιβαλλοντικοί κίνδυνοι και επιπτώσεις στην υγεία. Η περίπτωση της Ελλάδας.” (2018).
108. Λ. Αναγνώστη, Α. Βαρβαρέσου, Ε. Πρωτόπαπα, Π. Παύλου, and Β. Καραγιάννη, “Μικροπλαστικά στα καλλυντικά,” *Επιθεώρηση Κλινικής Φαρμακολογίας και Φαρμακοκινητικής*, vol. 38, no. 1, 2020.
109. A. Palt, “L’Oréal for the Future, our sustainability commitments for 2030,” Paris, 2020.
110. L. N. Philips, “How green is your lipstick: beauty brands and the fight against plastic waste,” *The Guardian*, (2019).
111. P. M. Coelho, B. Corona, R. ten Klooster, and E. Worrell, “Sustainability of reusable packaging—Current situation and trends,” *Resour. Conserv. Recycl. X*, vol. 6, 2020, doi: 10.1016/j.rcrx.2020.100037.
112. F. M. Dayrit, “The management of plastic: The 3Rs are not enough,” *Philippine Journal of Science*, vol. 148, no. 4. (2019).
113. F. M. Dayrit, “The Challenge of Single-Use Plastic,” Manila, Philippines, 2019.
114. Décret n° 2022-549, “Décret n° 2022-549 du 14 avril 2022 relatif à la stratégie nationale pour la réduction, la réutilisation, le réemploi et le recyclage des emballages en plastique à usage unique,” *J. Off. la Repub. Fr.*, 2022.
115. P. Carrara, W. Morandi, and E. Tandoi, “Building a Green Development Roadmap Using 5Rs and Triz,” *Acta Tech. Napocensis Ser. Math. Mech. Eng.*, vol. 64, no. 3, SI, 2021.

116. P. Cinelli, M. B. Coltelli, F. Signori, P. Morganti, and A. Lazzeri, “Cosmetic packaging to save the environment: Future perspectives,” *Cosmetics*, vol. 6, no. 2, 2019, doi: 10.3390/COSMETICS6020026.
117. EUR-Lex - 52018DC0028, *A European Strategy for Plastics in a Circular Economy*. 2018, pp. 1–18.
118. J. Penca, “European Plastics Strategy: What promise for global marine litter?,” *Mar. Policy*, 2018, doi: 10.1016/j.marpol.2018.06.004.
119. CTPA, “Guidance on Refills and Reuse Models - Key Considerations,” London, 2022.
120. Ellen MacArthur Foundation, “Reuse Rethinking Packaging,” *Ellen MacArthur Found.*, 2019.
121. E. J. Matson, “Some historical notes on the refilling of prescriptions,” *Food. Drug. Cosmet. Law Q.*, vol. 4, no. 4, pp. 575–585, 1949.
122. A. Nikolova, “ustainability in the Beauty and Personal Care Industry: Trends, Best Practices, and Opportunities,” 2022.
123. Cosmetics Europe, “Cosmetic Products that are Refillable at Points of Sale: Guidance Document.” CTPA, (2021).
124. J. Matusow, “A Growing Responsibility for Sustainable Packaging,” Montvale, (2021).
125. R. Ellington, “The impact of the Russia-Ukraine crisis on the packaging industry,” *July 26, 2022*, (2022). [Online]. Available: <https://www.packaging-gateway.com/analysis/the-impact-of-the-russia-ukraine-crisis-on-the-packaging-industry/>. [Accessed: 01-Oct-2022].
126. Plastic Packaging Tax (General) Regulations, *The Plastic Packaging Tax (General) Regulations 2022*. UK, 2022.
127. J. Jetten, N. De Kruijf, and L. Castle, “Quality and safety aspects of reusable plastic food packaging materials: A European study to underpin future legislation,” *Food*

- Addit. Contam.*, vol. 16, no. 1, pp. 25–36, 1999, doi: 10.1080/026520399284299.
128. Regulation (EC) No 1223/2009, *REGULATION (EC) No 1223/2009 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 30 November 2009 on cosmetic products*. 2009.
129. B. Hirschmann, B. Huber, M. Idel, E. Kratz, B. Pelzmann, and C. Marx, “Essential Aspects of Filling Stations for Cosmetic Products in the Retail Trade,” *SOFW J.*, vol. 146, 2020.
130. A. Ledesma, “Circular beauty: upcycled ingredients in cosmetic products,” *NATRUE ISBL*, (2022). [Online]. Available: <https://www.natrue.org/circular-beauty-upcycled-ingredients-in-cosmetic-products/>. [Accessed: 11-Sep-2022].
131. FAO, *The State of Food and Agriculture 2019. Moving forward on food loss and waste reduction*. Rome. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. Rome: FAO, 2019.
132. ECOVIA, “Cosmetics Industry Moving Towards Upcycled Ingredients,” (2020). [Online]. Available: <https://www.ecoviaint.com/cosmetics-industry-moving-towards-upcycled-ingredients/?hilite=upcycle>. [Accessed: 11-Sep-2022].
133. J. Marto *et al.*, “The green generation of sunscreens: Using coffee industrial sub-products,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 80, pp. 93–100, 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.11.033.
134. A. Wanninger *et al.*, “Upcycling of plant residuals to cosmetic ingredients,” *Int. J. Agric. Eng. Technol. Soc. Sci.*, vol. 1, no. 1, 2022, doi: 10.55920/10.55920/IJAETSS.2022.00002.
135. Happi Staff, “‘Upcycled’ Ingredients in Cosmetics. Upcoming Sustainable Cosmetics Summit will take a closer look at these raw materials.,” *happi*, Montvale, (2020).
136. P. L. Tan *et al.*, “Formulation and Physicochemical Evaluation of Green Cosmeceutical Herbal Face Cream Containing Standardized Mangosteen Peel Extract,” *Cosmetics*, vol. 9, no. 3, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/cosmetics9030046>.

137. UN, *The Sustainable Development Goals Report 2022*. New York: United Nations, 2022.
138. P. D. Zorza, “Depofarma developing cosmetics and nutraceuticals from industrial side-streams,” *INGreen Project: EU Horizon 2022*, (2022). [Online]. Available: <https://ingreenproject.eu/depofarma-developing-cosmetics-and-nutraceuticals-from-industrial-side-streams/>. [Accessed: 12-Sep-2022].
139. S. Mason, V. Welch, and J. Neratko, “Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water,” *Front. Chem.*, vol. 6, no. 407, 2018, doi: <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00407>.
140. J. Vince and B. D. Hardesty, “Plastic pollution challenges in marine and coastal environments: from local to global governance,” *Restor. Ecol.*, vol. 25, no. 1, pp. 123–128, Jan. 2017, doi: 10.1111/rec.12388.
141. Nordic Council of Ministers, *Nordic programme to reduce the environmental impact of plastic*. Copenhagen: Ministerråd, 2017.
142. R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made,” *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.
143. P. Laura, “We made plastic. We depend on it. now we’re drowning in it,” *Natl. Geogr. Mag.*, 2018.
144. K. Singh and A. Mathur, “Plastic Pollution in India: An Evaluation of Public Awareness and Consumption Behaviour,” *OIDA Int. J. Sustain. Dev.*, vol. 12, no. 7, pp. 25–40, 2019.
145. R. C. Thompson, “Microplastics in the marine environment: Sources, consequences and solutions,” in *Marine Anthropogenic Litter*, M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, Eds. Springer, Cham, 2015, pp. 185–200.
146. K. Duis and A. Coors, “Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects,” *Environmental Sciences Europe*. (2016), doi: 10.1186/s12302-015-0069-y.
147. E. T. Schneiderman, “Discharging Microbeads to Our Waters: an Examination of

- Wastewater Treatment Plants in New York,” 2015.
148. C. B. Crawford and B. Quinn, “Microplastics, standardisation and spatial distribution,” in *Microplastic Pollutants*, C. B. Crawford and B. Quinn, Eds. Amsterdam: Elsevier Inc, 2017.
 149. J. Gigault *et al.*, “Current opinion: What is a nanoplastic?,” *Environ. Pollut.*, vol. 235, pp. 1030–1034, 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.01.024.
 150. P. Dauvergne, “The power of environmental norms: marine plastic pollution and the politics of microbeads,” *Env. Polit.*, vol. 27, no. 4, pp. 579–597, 2018, doi: 10.1080/09644016.2018.1449090.
 151. A. Mehn and V. O. N. Vogt, “Plastic In Skincare Cosmetics: An Investigation of the Acceptance of Plastic Packaging and Micro-Plastics When Buying Skincare Products,” *Int. J. Appl. Res. Manag. Econ.*, vol. 3, no. 3, 2020, doi: 10.33422/ijarme.v3i3.499.
 152. European Commission, “European Green Deal: Putting an end to wasteful packaging, boosting reuse and recycling,” 30 November 2022, (2022). [Online]. Available: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_22_7155. [Accessed: 16-Mar-2023].
 153. L’Oreal, “Product Environmental & Social Impact Labelling Methodologies. Version 3.,” 2022.
 154. M. R. Gregory, “Plastic scrubbers’ in hand cleansers: A further (and minor) source for marine pollution identified,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 32, no. 12, pp. 867–871, 1996, doi: 10.1016/S0025-326X(96)00047-1.
 155. EFSA, “Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood,” *Eur. Food Saf. Auth. J.*, vol. 14, no. 6, pp. 4501–4530, 2016, doi: 10.2903/j.efsa.2016.4501.
 156. C. Sherrington, C. Darrah, S. Hann, G. Cole, and M. Corbin, “Study to support the development of measures to combat a range of marine litter sources,” Bristol, 2016.

157. G. Kalčíková, A. Žgajnar Gotvajn, A. Kladnik, and A. Jemec, “Impact of polyethylene microbeads on the floating freshwater plant duckweed *Lemna minor*,” *Environ. Pollut.*, 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.07.050.
158. E. Besseling, B. Wang, M. Lürling, and A. A. Koelmans, “Nanoplastic affects growth of *S. obliquus* and reproduction of *D. magna*,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, pp. 12336–12343, 2014, doi: 10.1021/es503001d.
159. GESAMP, “Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: part 2 of a global assessment,” *J. Ser. GESAMP Reports Stud.*, vol. 93, p. 220, 2016.
160. T. Schoenberg, “Sulfate-free Cleansers,” *Cosmetic & Toiletries*, (2008).
161. E. Sarran Webster, “What Are Sulfates and Should You Be Using Sulfate-Free Personal Care Products?,” New York, (2022).
162. S. Kadandale, R. Marten, and R. Smith, “The palm oil industry and noncommunicable diseases,” *Bull. World Health Organ.*, vol. 97, no. 2, pp. 118–128, 2019, doi: 10.2471/BLT.18.220434.
163. N. A. Majid, Z. Ramli, S. M. Sum, and A. H. Awang, “Sustainable palm oil certification scheme frameworks and impacts: A systematic literature review,” *Sustain.*, vol. 13, no. 6, 2021, doi: 10.3390/su13063263.
164. D. Ruyschaert and D. Salles, “Towards global voluntary standards: Questioning the effectiveness in attaining conservation goals. The case of the Roundtable on Sustainable Palm Oil (RSPO),” *Ecol. Econ.*, vol. 107, 2014, doi: 10.1016/j.ecolecon.2014.09.016.
165. RSPO, “RSPO Who We Are - Slide Infographic,” Kuala Lumpur, 2020.
166. Amsterdam Declaration Partnership, “Palm Oil,” (2020). [Online]. Available: <https://ad-partnership.org/commodities/palm-oil/>. [Accessed: 14-Sep-2022].
167. A. Johnson, “The Roundtable on Sustainable Palm Oil (RSPO) and transnational hybrid governance in Ecuador’s palm oil industry,” *World Dev.*, vol. 149, pp. 48–51, 2022, doi: 10.1016/j.worlddev.2021.105710.

168. R. Cazzolla Gatti, J. Liang, A. Velichevskaya, and M. Zhou, “Sustainable palm oil may not be so sustainable,” *Sci. Total Environ.*, vol. 652, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.222.
169. A. Bozza, C. Campi, S. Garelli, E. Ugazio, and L. Battaglia, “Current regulatory and market frameworks in green cosmetics: The role of certification,” *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 10, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100851>.
170. Λ. Αναγνώστη, “Παρασκευή φυσικών–βιολογικών καλλυντικών, μέθοδοι πιστοποίησης,” ΑΤΕΙ Αθήνας, 2011.
171. M. Gavina, “Certification Schemes to Guarantee Ethical Cosmetics,” in *Atti del Congresso AISME 2016*, Dipartimento di Economia e Impresa, Ed. Tuscia: UNIVERSITA’ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA, 2016.
172. Š. Dubravka, *Lack of a harmonised standard for natural and organic cosmetics*. 2018.
173. E. Bieńkowska, *Answer given by Ms Bieńkowska on behalf of the European Commission*. European Parliament, 2018.
174. ISO:16128_2, “ISO 16128-2:2017 Cosmetics — Guidelines on technical definitions and criteria for natural and organic cosmetic ingredients — Part 2: Criteria for ingredients and products,” Geneva, 2017.
175. J. Lee and K. H. Kwon, “Future Perspective Safe Cosmetics: Focused on Associated with ISO Natural Organic Index,” 2022.
176. J. Guilbot, S. Kerverdo, A. Milius, R. Escola, and F. Pomrehn, “Life cycle assessment of surfactants: The case of an alkyl polyglucoside used as a self emulsifier in cosmetics,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 12, pp. 3337–3354, 2013, doi: 10.1039/c3gc41338a.
177. C. Yu and C. Anigbobu, “How Waterless Beauty is Changing Consumer Behavior and Addressing Sustainability,” *Cosmet. Toilet.*, vol. 135, no. 9, pp. 51–52, 2020.
178. Cosmetics Europe, “Good Sustainability practice (GSP) for the cosmetics industry,” Brussels, 2012.

179. I. Depelsmaeker, “Ajinomoto Amino Acid Beauty. Opportunities in a changing world. Conscious Beauty -> Water-saving Solutions,” Mont Saint Guibert, 2021.
180. L. Holmes, “Beauty Survey 2020 Key Insights,” London, 2020.
181. L. Farber, “Face Powders,” in *Cosmetic Science and Technology Vol. 1*, 2nd ed., M. Balsam and E. Sagarin, Eds. New York: Wiley, 1972, pp. 335–353.
182. J. Bennett, “Loose Face Powders,” *Cosmetics and Skin: Stories from the history and science of cosmetics, skin-care and early Beauty Culture*, (2017).
183. E. G. Thomssen and F. Chilson, *Modern Cosmetics: A Practical Handbook Outlining the Formulation and Production of Cosmetics as Carried Out by Large and Small Volume Producers. Contains Hundreds of Up-to-date Formulas in Actual Use*, 3rd ed. Michigan: Drug & Cosmetic Industry, 1947.
184. E. L. Thá, A. D. P. M. Canavez, D. C. Schuck, V. S. C. Gagosian, M. Lorencini, and D. M. Leme, “Beyond dermal exposure: The respiratory tract as a target organ in hazard assessments of cosmetic ingredients,” *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 124, 2021, doi: 10.1016/j.yrtph.2021.104976.
185. G. DeNavarre, Maison, *The Chemistry and Manufacture of Cosmetics*, 4th ed. Orlando Florida: Continental Press, 1975.
186. J. Bennett, “Compressed Face Powders,” *Cosmetics and Skin: Stories from the history and science of cosmetics, skin-care and early Beauty Culture*, (2017).
187. M. Ashton, *A Compact History of Face Powder Containers, Vol. 1: Patents, Construction & Early Usage: Volume one*. London: Mike Ashton, 2011.
188. R. Oberacker, “Powder Compaction by Dry Pressing,” in *Ceramics Science and Technology*, vol. 3–4, R. Riedel and I.-W. Chen, Eds. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 1–37.
189. A. Braunagel, “Powders for face and eye,” *SOFW J.*, vol. 128, no. December, pp. 48–54, 2002.
190. D. C. Enigl and K. M. Sorrells, “Water Activity and Self-Preserving Formulas,” in

- Preservative-Free and Self-Preserving Cosmetics and Drugs*, 1st ed., J. J. Kabara and D. Orth, Eds. New York: Marcel Dekker, Inc., 1997, pp. 45–75.
191. S. Papageorgiou, A. Varvaresou, E. Tsirivas, and C. Demetzos, “New alternatives to cosmetics preservation,” *J. Cosmet. Sci.*, vol. 61, no. 2, 2010.
 192. A. Kerdudo, F. Fontaine-Vive, A. Dingas, C. Faure, and X. Fernandez, “Optimization of cosmetic preservation: Water activity reduction,” *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 31–40, 2015, doi: 10.1111/ics.12164.
 193. P. A. Geis, Ed., *Cosmetic Microbiology. A Practical Approach*, 2nd ed. New York London: Taylor & Grancis Group, 2006.
 194. WHO, “Hazard prevention and control in the work environment: airborne dust,” Geneva, 1999.
 195. ECHA, *Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment. Chapter R.7a: Endpoint specific guidance. Version 6.0 – July 2017*. 2017.
 196. P. T. Nilsson *et al.*, “Characterization of Hairdresser Exposure to Airborne Particles during Hair Bleaching,” *Ann. Occup. Hyg.*, vol. 60, no. 1, pp. 90–100, 2015, doi: 10.1093/annhyg/mev063.
 197. Y. Makeeva, T. Tikhonova, and A. Kuskov, “Development of environmentally and toxicologically safe waterless hair cleansers,” *Public Heal. Toxicol.*, vol. 1, no. Supplement, 2021, doi: 10.18332/pht/142261.
 198. J. Dengler, G. Daxenberger, F. Niedermair, J. Ermansperger, and M. Schuhbeck, “COMPOSITION FOR INORGANIC BINDERS,” WO 2018/091659 A1, (2018).
 199. M. Behrens, “BASF Presents Latest Sustainable Innovations,” *Cosmetics & Toiletries*, (2021).
 200. BASF, “Statement Composition Sheet (information for cosmetic labelling). Texapon SFA UP Powder. PRD 30785578. Valid since 27.10.2021. Revision 1.1. WF-No. 27981,” Ludwigshafen, 2021.
 201. Z. T. Liu, Y. Zhang, M. H. GU, and C. Brunn, “AQUEOUS SURFACTANT

- COMPOSITIONS AND SOAP BARS,” WO 2020/225005 A1, (2020).
202. BASF, “Technical Information. Texapon SFA UP Powder. PRD 30785578. Revision 2.1. Valid since 27.10.2021,” Ludwigshafen, 2021.
203. BASF, “Statement Details of origin / ISO 16128. Texapon SFA UP Powder. PRD 30785578. Revision 0.3. Valid since 08.03.2022,” Ludwigshafen, 2022.
204. R. Grabenhofer, “BASF Features Mild Surfactants, Cream-to-Oil Concepts at SEPAWA,” *Cosmetics & Toiletries*, (2019).
205. M. Behrens, “‘Being Millennials’ and Naturals Drive BASF Innovations at CosmetAgora,” *Cosmetics & Toiletries*, (2020).
206. M. Behrens, “BASF Awarded BSB Innovation Prize in Multiple Categories,” *Cosmetics & Toiletries*, (2020).
207. J. K. Komorowska, “The effect of selected surfactants on the biomechanical properties of skin cells,” Faculty of Chemistry, 2021.
208. BASF, “Quality & Regulatory Product Information. Texapon SFA UP Powder. 02 Jul 2021 E-EMC/QR,” Ludwigshafen, 2021.
209. EPA, “Safer Chemical Ingredients List. CAS Registry Number: 38841-48-4: Disodium 2-sulfolaurate,” 11/08/2022, (2022). [Online]. Available: <https://www.epa.gov/saferchoice/safer-ingredients#pop38841484>. [Accessed: 10-Nov-2022].
210. EcoCERT, “Ajinomoto Co.Inc: Verification of the raw materials conformity to the EcoCERT and Cosmos Cosmetic Standards,” L’ Isle Jourdain, 2016.
211. K.-Y. Lee, K.-Y. Shin, C.-W. Park, and C. Lee, “Skin Irritation by Sodium Lauryl Sulfate and Sodium Lauroyl Glutamate,” *J. Korean Dermatological Assoc.*, vol. 35, no. 3, pp. 491–498, 1997.
212. D. Zhang, Y. Sun, Q. Deng, X. Qi, H. Sun, and Y. Li, “Study of the environmental responsiveness of amino acid-based surfactant sodium lauroylglutamate and its foam characteristics,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 504, pp.

- 384–392, 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.05.097.
213. Ajinomoto, “RSPO Statement: AMISOFT LS-11,” Mont Saint Guibert, 2021.
214. C. L. Burnett *et al.*, “Safety Assessment of Alkyl Betaines as Used in Cosmetics,” *Int. J. Toxicol.*, vol. 37, no. 1_suppl, pp. 28–46, 2018, doi: 10.1177/1091581818773354.
215. K. D. Danov, S. D. Kralchevska, P. A. Kralchevsky, K. P. Ananthapadmanabhan, and A. Lips, “Mixed solutions of anionic and zwitterionic surfactant (Betaine): Surface-tension isotherms, adsorption, and relaxation kinetics,” *Langmuir*, vol. 20, no. 13, pp. 5445–5453, 2004, doi: 10.1021/la049576i.
216. A. B. Moldes, L. Rodríguez-López, M. Rincón-Fontán, A. López-Prieto, X. Vecino, and J. M. Cruz, “Synthetic and bio-derived surfactants versus microbial biosurfactants in the cosmetic industry: An overview,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 22, no. 5, 2021, doi: 10.3390/ijms22052371.
217. E. S. Basheva, D. Ganchev, N. D. Denkov, K. Kasuga, N. Satoh, and K. Tsujii, “Role of betaine as foam booster in the presence of silicone oil drops,” *Langmuir*, vol. 16, no. 3, pp. 1000–1013, 2000, doi: 10.1021/la990777+.
218. N. C. Christov, N. D. Denkov, P. A. Kralchevsky, K. P. Ananthapadmanabhan, and A. Lips, “Synergistic sphere-to-rod micelle transition in mixed solutions of sodium dodecyl sulfate and cocoamidopropyl betaine,” *Langmuir*, vol. 20, no. 3, pp. 565–571, 2004, doi: 10.1021/la035717p.
219. EVONIK, “Evonik Operations GmbH,” Essen, 2022.
220. D. Belsito *et al.*, “Safety assessment of alkyl betaines as used in cosmetics,” Washington, 2013.
221. ECHA, “Betaine. EC number: 203-490-6 | CAS number: 107-43-7,” 2022.
222. A. M. Smith, “The biosynthesis of starch granules,” *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 2, pp. 335–341, 2001, doi: 10.1021/bm000133c.
223. S. C. Alcázar-Alay and M. A. A. Meireles, “Physicochemical properties,

- modifications and applications of starches from different botanical sources,” *Food Sci. Technol.*, vol. 35, no. 2, pp. 215–236, 2015, doi: 10.1590/1678-457X.6749.
224. W. F. Breuninger, K. Piyachomkwan, and K. Sriroth, “Tapioca/Cassava Starch: Production and Use,” in *Starch*, 3rd ed., J. BeMiller and R. Whistler, Eds. Academic Press publications, 2009, pp. 541–568.
225. N. Charoenthai, T. Sanga-ngam, and S. Puttipatkhachorn, “Use of modified tapioca starches as pharmaceutical excipients,” *Pharm. Sci. Asia*, vol. 45, no. 4, pp. 195–204, 2018, doi: 10.29090/psa.2018.04.018.0048.
226. N. Siti, H. Udin, Y. Netu, and S. Desy, *Physicochemical Characteristics of Cassava Starch Produced by Ittara - A Small Scale Tapioca Industry: A Case Study at PD Semangat Jaya , Lampung*. Bandar Lampung: University of Lampung, 2016.
227. M. Moussour, M. Lavarde, A. M. Pensé-Lhéritier, and F. Bouton, “Sensory analysis of cosmetic powders: personal care ingredients and emulsions,” *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1111/ics.12352.
228. Nouryon, “Tapioca Pure starch: Natural aesthetic modifier with excellent oil absorption,” Amsterdam, 2021.
229. M. C. Cheney, A. Wright, A. J. Dos Santos, S. roy Barrow, richard L. McManus, and P. Miner, “COSMETIC COMPOSITIONS WITH TAPIOCA STARCH,” WO 2005/107695 A1, (2005).
230. Nouryon, “Safety Data Sheet according to Regulation (EC) No. 1907/2006: TAPIOCA PURE, Version 1, Revision Date 03.07.2019,” Amsterdam, 2019.
231. W. F. Bergfeld *et al.*, “Safety Assessment of Polysaccharide Gums as Used in Cosmetics,” 2014.
232. T. Pratumgaysorn, R. Yupaporn, and R. Chaiwat, “The Modification of Tapioca Starch by Esterification Technique,” *Suranaree J. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 2, pp. 157–165, 2016.
233. Nouryon, “TAPIOCA PURE ISO 16128 Information,” Amsterdam, 2019.

234. LESSONIA, “Microzest 25 Orange 100% colouring powder – yellow nuances,” Saint Thonan, 2021.
235. U. Klaschka, “Naturally toxic: natural substances used in personal care products,” *Environ. Sci. Eur.*, vol. 27, no. 1, pp. 1–12, 2015, doi: 10.1186/s12302-014-0033-2.
236. C. L. Burnett *et al.*, “Safety Assessment of Citrus-Derived Peel Oils as Used in Cosmetics,” *Int. J. Toxicol.*, vol. 38, no. 2_suppl, pp. 33S-59S, 2019, doi: 10.1177/1091581819862504.
237. LESSONIA, “COSMETIC INGREDIENT DOSSIER: ORANGE. Code: EN LAB REG 11, Version: 20, Date d’application: 29/04/2022,” Saint Thonan, 2022.
238. LESSONIA, “SAFETY DATA SHEET: MICROZEST 25 ORANGE. Code : EN LAB REG 15 E - En Version : 2. Date d’application : 01/07/2019,” Saint Thonan, 2019.
239. LESSONIA, “Rexplore BEAUTY WITH ALL THE POWER OF SUSTAINABLE INGREDIENTS. ALTERNATIVES & UPCYCLED COSMETIC INGREDIENTS FORMULATION GUIDE,” Saint Thonan, 2021.
240. G. R. Gibson and M. B. Roberfroid, “Dietary modulation of the human colonic microbiota: Introducing the concept of prebiotics,” *J. Nutr.*, vol. 125, no. 6, pp. 1401–1412, 1995, doi: 10.1093/jn/125.6.1401.
241. The Danish Environmental Protection Agency, *Survey of cosmetic products with “probiotic” or “prebiotic” claims No171*. Odense: The Danish Environmental Protection Agency, 2018.
242. G. Tripodo and D. Mandracchia, “Inulin as a multifaceted (active) substance and its chemical functionalization: From plant extraction to applications in pharmacy, cosmetics and food,” *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 141, no. August, pp. 21–36, 2019, doi: 10.1016/j.ejpb.2019.05.011.
243. D. López-Molina, M. D. Navarro-Martínez, F. R. Melgarejo, A. N. P. Hiner, S. Chazarra, and J. N. Rodríguez-López, “Molecular properties and prebiotic effect

- of inulin obtained from artichoke (*Cynara scolymus* L.),” *Phytochemistry*, vol. 66, no. 12, pp. 1476–1484, 2005, doi: 10.1016/j.phytochem.2005.04.003.
244. A. C. Apolinário, B. P. G. De Lima Damasceno, N. E. De Macêdo Beltrão, A. Pessoa, A. Converti, and J. A. Da Silva, “Inulin-type fructans: A review on different aspects of biochemical and pharmaceutical technology,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 101, no. 1, pp. 368–378, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.09.081.
245. D. Ni, Y. Zhu, W. Xu, Y. Bai, T. Zhang, and W. Mu, “Biosynthesis of inulin from sucrose using inulosucrase from *Lactobacillus gasseri* DSM 20604,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 109, pp. 1209–1218, 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.11.120.
246. A. Franck, “Technological functionality of inulin and oligofructose,” *Br. J. Nutr.*, vol. 87, no. S2, 2002, doi: 10.1079/bjn/2002550.
247. T. Mutanda, M. P. Mokoena, A. O. Olaniran, B. S. Wilhelmi, and C. G. Whiteley, “Microbial enzymatic production and applications of short-chain fructooligosaccharides and inulooligosaccharides: Recent advances and current perspectives,” *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 41, no. 6, 2014, doi: 10.1007/s10295-014-1452-1.
248. Z. Nizioł-Łukaszewska, T. Bujak, T. Wasilewski, and E. Szmuc, “Inulin as an effectiveness and safe ingredient in cosmetics,” *Polish J. Chem. Technol.*, vol. 21, no. 1, pp. 44–49, 2019, doi: 10.2478/pjct-2019-0008.
249. F. Afinjuomo, S. Abdella, S. H. Youssef, Y. Song, and S. Garg, “Inulin and its application in drug delivery,” *Pharmaceuticals*, vol. 14, no. 9, p. 855, 2021, doi: 10.3390/ph14090855.
250. H. S. Abbas, “Role of Diverse Medicinal Algae in a Therapeutic World,” in *Environmental Pollution, Biodiversity, and Sustainable Development*, 1st ed., H. Nangyal and M. Saleem Khan, Eds. New York: Apple Academic Press, 2020.
251. M. L. Mourelle, C. P. Gómez, and J. L. Legido, “The potential use of marine microalgae and cyanobacteria in cosmetics and thalassotherapy,” *Cosmetics*, vol. 4, no. 4, pp. 1–14, 2017, doi: 10.3390/cosmetics4040046.

252. S. Iglesia, T. Kononov, and A. Zahr, “A multi-functional anti-aging moisturizer maintains a diverse and balanced facial skin microbiome,” *J. Appl. Microbiol.*, vol. 133, no. 3, pp. 1791–1799, 2022, doi: 10.1111/jam.15663.
253. G. L. Côté and J. F. Robyt, “Isolation and partial characterization of an extracellular glucansucrase from *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-1355 that synthesizes an alternating (1→6), (1→3)- α -d-glucan,” *Carbohydr. Res.*, vol. 101, no. 1, pp. 57–74, 1982, doi: 10.1016/S0008-6215(00)80795-8.
254. M. A. dos Santos, L. d. F. Correa, and G. Heberlé, “Health and Hygiene of Skin, Hair, Nails, and Teeth in the Space Environment: Daily Challenges,” in *Handbook of Space Pharmaceuticals*, Cham: Springer, 2022, pp. 555–575.
255. A. S. Zahr, T. Kononov, W. Sensing, J. A. Biron, and M. H. Gold, “An open-label, single-site study to evaluate the tolerability, safety, and efficacy of using a novel facial moisturizer for preparation and accelerated healing pre and post a single full-face radiofrequency microneedling treatment,” *J. Cosmet. Dermatol.*, vol. 18, no. 1, pp. 94–106, 2019, doi: 10.1111/jocd.12817.
256. M. S. Møller *et al.*, “Recent insight in α -glucan metabolism in probiotic bacteria,” *Biol.*, vol. 69, no. 6, pp. 713–721, 2014, doi: 10.2478/s11756-014-0367-7.
257. Gobiotics, “PRODUCT SAFETY SHEET: BIOLIN/P Artno 600233,” Hoogerheide, 2020.
258. A. Majumder, A. Mangtani, S. Patel, R. Shukla, and A. Goyal, “Gluco-oligosaccharides production from glucan of *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-742 by microwave assisted hydrolysis,” *Curr. Trends Biotechnol. Pharm.*, vol. 3, no. 4, pp. 405–411, 2009.
259. ECOCERT Greenlife S.A.S., “COSMOS Standard: Attestation of conformity - raw materials: GOBIOTICS BV F363(COS)v08en,” L’ Isle Jourdain, 2019.
260. F. G. Torres, O. P. Troncoso, A. Pisani, F. Gatto, and G. Bardi, “Natural polysaccharide nanomaterials: An overview of their immunological properties,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 20, p. 5092, 2019, doi: 10.3390/ijms20205092.

261. D. G. Andronoiu, O. V. Nistor, G. D. Mocanu, V. Barbu, E. Botez, and M. Petroiu, “Quality characteristics of yoghurt powder obtained by hybrid drying methods,” *J. Hyg. Eng. Des.*, vol. 29, pp. 15–20, 2019.
262. A. A. Hayaloglu, I. Karabulut, M. Alpaslan, and G. Kelbaliyev, “Mathematical modeling of drying characteristics of strained yoghurt in a convective type tray-dryer,” *J. Food Eng.*, vol. 78, no. 1, 2007, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.09.006.
263. A. Sharma, A. H. Jana, and R. S. Chavan, “Functionality of Milk Powders and Milk-Based Powders for End Use Applications-A Review,” *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 11, no. 5, 2012, doi: 10.1111/j.1541-4337.2012.00199.x.
264. B. Noecker, F. Golinski, F. Hermes, and I. Braeutigam, “US Patent No. 4,268,500,” (2006).
265. Givaudan, “Active Beauty Yogurtene® IO The cream of benefits,” Argenteuil, 2022.
266. N. Halla *et al.*, “Cosmetics preservation: A review on present strategies,” *Molecules*, vol. 23, no. 7, p. 1571, 2018, doi: 10.3390/molecules23071571.
267. A. D. Hitchins, T. T. Tran, and J. E. McCarron, “Microbiological Methods for Cosmetics,” in *Bacteriological Analytical Manual*, 8th Editio., J. Huang and R. Bell, Eds. Food & Drug Administration (FDA), 2017.
268. Givaudan, “Soliance - Yogurtene balance. Balance skin flora. INCI China approved Ecocert and Cosmo,” Argenteuil, 2015.
269. G. Cloninger, “METHOD FOR TREATING HAIR TO PREVENT DRYNESS,” 4,268,500, (1981).
270. C. Surber and J. Kottner, “Skin care products: What do they promise, what do they deliver,” *J. Tissue Viability*, vol. 26, no. 1, pp. 29–36, 2017, doi: 10.1016/j.jtv.2016.03.006.
271. Quest International, “YOGURTENE. INCI Name: Yogurt Powder,” Naarden, 2004.

272. Givaudan, “Raw Material Information Profile: YOGURTENE 20 CQ (PFR) U/A IO,” Argenteuil, 2018.
273. Givaudan, “SAFETY DATA SHEET according to Regulation (EC) No. 1907/2006. YOGURTENE 20 CQ (PFR) U/A IO. Version 1.2. Revision Date 19 FEB 2018,” Argenteuil, 2018.
274. Givaudan, “Active Beauty, Yogurtene® IO. The cream of benefits, crafted by white technology,” Argenteuil, 2015.
275. Givaudan, “Active Beauty Active Cosmetic Ingredients,” Argenteuil, 2017.
276. Givaudan, “COSMETIC INGREDIENT DECLARATION: YOGURTENE CQ (PFR) U/A,” Argenteuil, 2011.
277. M. M. Fiume *et al.*, “Safety Assessment of Microbial Polysaccharide Gums as Used in Cosmetics,” *Int. J. Toxicol.*, vol. 35, 2016, doi: 10.1177/1091581816651606.
278. C. Chaiyasut *et al.*, “Extraction of B-glucan of *Herichium erinaceus*, *Avena sativa* L., and *Saccharomyces cerevisiae* and in vivo evaluation of their immunomodulatory effects,” *Food Sci. Technol.*, vol. 38, no. Suppl. 1, pp. 138–146, 2018, doi: 10.1590/fst.18217.
279. M. Driscoll, R. Hansen, C. Ding, D. E. Cramer, and J. Yan, “Therapeutic potential of various β -glucan sources in conjunction with anti-tumor monoclonal antibody in cancer therapy,” *Cancer Biol. Ther.*, vol. 8, no. 3, pp. 218–225, 2009, doi: 10.4161/cbt.8.3.7337.
280. Y. F. Chu, *Oats nutrition and technology*, 1st ed. New Jersey: Wiley-Blackwell, 2013.
281. Berg+Schmidt, “BergaMuls ET 1 Raw Material Information Sheet. Revision 09 01/2020,” Hamburg, 2020.
282. Berg+Schmidt, “Specification BergaMuls ET 1 V03, -en- 08/2017,” Hamburg, 2017.

283. C. M. P. Freitas, J. S. R. Coimbra, V. G. L. Souza, and R. C. S. Sousa, “Structure and applications of pectin in food, biomedical, and pharmaceutical industry: A review,” *Coatings*, vol. 11, no. 8, p. 922, 2021, doi: 10.3390/coatings11080922.
284. D. N. Sila *et al.*, “Pectins in processed fruits and vegetables: Part II - Structure-function relationships,” *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 8, no. 2, 2009, doi: 10.1111/j.1541-4337.2009.00071.x.
285. L. Zhang, X. Ye, T. Ding, X. Sun, Y. Xu, and D. Liu, “Ultrasound effects on the degradation kinetics, structure and rheological properties of apple pectin,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, no. 1, pp. 222–231, 2013, doi: 10.1016/j.ultsonch.2012.07.021.
286. V. Villamiel, “What we know about pectin?,” *ES Food Agrofor.*, vol. 3, pp. 27–30, 2021, doi: 10.30919/esfaf1123.
287. C. G. Nadar, A. Arora, and Y. Shastri, “Sustainability Challenges and Opportunities in Pectin Extraction from Fruit Waste,” *ACS Eng. Au*, vol. 2, no. 2, pp. 61–74, 2022, doi: 10.1021/acseengineeringau.1c00025.
288. G. Tafuro, A. Costantini, G. Baratto, S. Francescato, L. Busata, and A. Semenzato, “Characterization of polysaccharidic associations for cosmetic use: Rheology and texture analysis,” *Cosmetics*, vol. 8, no. 3, 2021, doi: 10.3390/cosmetics8030062.
289. M. GÜZEL, N. TEKTAŞ TAŞAN, and Ö. AKPINAR, “ALTERNATIVE PECTIN PRODUCTION METHODS AND SOURCES,” *AGROFOR*, vol. 5, no. 1, pp. 38–45, 2020, doi: 10.7251/agreng2001038g.
290. R. Pillai, M. Redmond, and J. Roding, “Anti-Wrinkle Therapy: Significant New Findings in the Non-Invasive Cosmetic Treatment of Skin Wrinkles with Beta-Glucan,” *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 27, no. 5, p. 292, 2005, doi: 10.1111/j.1463-1318.2005.00268_3.x.
291. R. Wheatcroft, J. Kulandai, R. W. Gilbert, K. J. Sime, C. G. Smith, and W. H. Langeris, “Production of β -glucan-mannan preparations by autolysis of cells under certain pH, temperature and time conditions,” US6444448B1, (2002).

292. V. Petravic-Tominac, V. Zechner-Krpan, S. Grba, S. Srecec, I. Panjkota-Krbavcic, and L. Vidovic, “Biological effects of yeast β -glucans,” *Agric. Conspec. Sci.*, vol. 75, no. 4, pp. 149–158, 2010.
293. Berg+Schmidt, “BergaMuls ET1. Data Sheet According to article 32 EU-Regulation 1907/2006. Revision No: 1,02 31.07.2019,” Hamburg, 2019.
294. G. A. Martau, M. Mihai, and D. C. Vodnar, “The use of chitosan, alginate, and pectin in the biomedical and food sector-biocompatibility, bioadhesiveness, and biodegradability,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 11, p. 1837, 2019, doi: 10.3390/polym11111837.
295. Berg+Schmidt, “BergaMuls ET 1 Vegetable fibre compound for emulsifying — with thickening and moisturising properties. 2-2018/GB-300,” Hamburg, 2018.
296. M. Behrens, “Berg + Schmidt’s BergaMuls ET 1 Wins First for BSB Innovation Award,” *Cosmet. Toilet.*, 2021.
297. Y. Pounikar, P. Jain, N. Khurana, L. K. Omay, S. Patil, and A. Gajbhiye, “Formulation and characterization of aloe vera cosmetic herbal hydrogel,” *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 4, no. SUPPL. 4, pp. 85–86, 2012.
298. J. H. Hamman, “Composition and applications of Aloe vera leaf gel,” *Molecules*, vol. 13, no. 8, pp. 1599–1616, 2008, doi: 10.3390/molecules13081599.
299. Active Concepts, “Product Specification: ABS Aloe Powder. Code Number: 10260. CAS#’s: 85507-69-3. Date: 05-19-04. Version: 04,” South Plainfield, 2004.
300. PHARMACHEM, “Safety Data Sheet: Aloe Vera Whole Leaf Decolorized Spray-Dried Powder 100X. SDS 717PC. Issued: Jan/16/2018. Revised date: Feb/16/2018 VMA,” Anaheim, 2018.
301. S. E. Dal’Belo, L. Rigo Gaspar, and P. M. B. G. Maia Campos, “Moisturizing effect of cosmetic formulations containing Aloe vera extract in different concentrations assessed by skin bioengineering techniques,” *Ski. Res. Technol.*, vol. 12, no. 4, pp. 241–246, 2006, doi: 10.1111/j.0909-752X.2006.00155.x.
302. Active Concepts, “Material Safety Data Sheet. SECTION I – MATERIAL AND

MANUFACTURING IDENTIFICATION ABS Aloe Powder. CAS#'s: 85507-69-3. 07-06-04. Version: 04," South Plainfield, 2004.

303. C. Lassen *et al.*, *Microplastics Occurrence , effects and sources of releases*. 2015.
304. C. Bertram, “26 Allergens’ in Cosmetics: A Challenge for all Stakeholders,” in *Global Regulatory Issues for the Cosmetics Industry*, M. Rosen, Ed. Nomich: William Andrew Inc., 2009, pp. 55–78.
305. R. Cullor, “Aluminum packaging is endlessly recyclable, but malleable, can have supply chain concerns,” *19-Jan-2022*, (2022). [Online]. Available: https://www.cosmeticsdesign.com/Article/2022/01/19/Pros-and-cons-of-aluminum-packaging?utm_source=copyright&utm_medium=OnSite&utm_campaign=copyright. [Accessed: 11-Nov-2022].
306. Shining Aluminum Package, “Aluminum Talcum Powder Bottle,” (2022). [Online]. Available: <https://www.cnshining.com/product/aluminum-talcum-powder-bottle>. [Accessed: 05-Jan-2023].
307. The Bag Broker EU, “1kg Side Gusset Bags,” (2022). [Online]. Available: https://www.thebagbroker.eu/product/1kg-side-gusset-bags/?attribute_pa_color=natural-brown&attribute_pa_material=true-bio&attribute_pa_valve=without-valve. [Accessed: 05-Jan-2023].