

# Analiza sastavnica i pH vrijednost proizvoda za čišćenje kože lica

---

Čavar Pribilović, Andrea Kristina

Professional thesis / Završni specijalistički

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Pharmacy and Biochemistry / Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:163:315870>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FARMACEUTSKO-BIOKEMIJSKI FAKULTET**

**ANDREA KRISTINA ČAVAR PRIBILOVIĆ**

**ANALIZA SASTAVNICA I pH VRIJEDNOSTI  
PROIZVODA ZA ČIŠĆENJE KOŽE LICA  
Specijalistički rad**

**Zagreb, 2019**

PSS studij: Dermatofarmacija i kozmetologija  
Mentor rada: prof. dr. sc. Jelena Filipović-Grčić  
Specijalistički rad obranjen je dana 19.12.2019.  
pred povjerenstvom u sastavu:

1. izv. prof. dr. sc. Ivan Pepić
2. prof. dr. sc. Jelena Filipović Grčić
3. dr. sc. Marina Juretić, znanstvena suradnica

Rad ima 49 listova.

## SAŽETAK

**Cilj istraživanja** Cilj ovog rada je upoznavanje sa sastavom i određivanje pH vrijednosti proizvoda namijenjenih čišćenju kože lica koji su dostupni u javnoj ljekarni. Nastoji se odgovoriti na pitanje da li je sigurnost i namjena proizvoda u skladu s njihovom deklaracijom. Izabrano je 29 komercijalno dostupnih proizvoda za čišćenje kože lica. pH vrijednosti pripravaka određene su korištenjem pH metra. Svaki uzorak je analiziran tri puta i rezultati su prikazani kao srednja vrijednost  $\pm$  SD.

**Materijali i metode** Deklarirani sastojci proizvoda obrađeni su prema dostupnoj literaturi. Također je obrađena građa kože i prikazane su molekularne interakcije površinski aktivnih tvari (PAT) i kože, koje nastaju tijekom procesa čišćenja. Obraden je utjecaj pH i sastava proizvoda za čišćenje na mogućnost izazivanja iritacije kože nakon primjene. Na kraju je opisano ispitivanje sigurnosti proizvoda prije stavljanja na tržište.

**Rezultati rada** U ispitivanim proizvodima pH se kretao u rasponu od pH 4,67 do 6,43. Svi proizvodi, obzirom na pH zadovoljavaju kriterij kompatibilnosti s kožom i svojim sastavom odgovaraju tipu kože kojem su namijenjeni. Tekući proizvodi za čišćenje su najbolji izbor za čišćenje lica. Unutar kategorije tekućih proizvoda, najmanje iritirajući proizvodi će sadržavati neionske površinski aktivne tvari u kombinaciji s omekšivačima i tvarima s prijavljenim protuupalnim i antiiritirajućim svojstvima.

**Zaključak** Proizvodi za čišćenje imaju značajan utjecaj na zdravlje i funkciju kože. Odabir adekvatnog proizvoda je vrlo važan obzirom na stanje i tip kože. Jednako je važno da ga ljekarnik može prema njegovom sastavu, preporučiti pacijentu. Dobri proizvodi nisu karakterizirani mirisom, izgledom ili cijenom, već svojim sastavom. Oni sadrže blage površinski aktivne tvari bez sapuna, zatim ovlaživače i omekšivače.

## SUMMARY

**Objective** The aim of this paper is to get acquainted with the composition and to determine the pH value of the products intended for cleansing the facial skin, which are available at a public pharmacy. Efforts are being made to answer the question of whether the safety and purpose of the products are in accordance with their declaration. 29 cosmetic products intended for facial cleansing that are available in a public pharmacy. The pH values of the preparations were determined using a pH meter. Each sample was analyzed three times and the results are presented as mean  $\pm$  SD.

**Method** The declared ingredients of a product have been processed according to the available literature. The structure of the skin was also processed and molecular interactions of surfactants (PAT) and skin, which occur during the cleansing process, are presented. The effect of the pH and composition of the cleansing product on the ability to cause skin irritation after application has been addressed. Finally, the product safety test is described before being placed on the market.

**Results** In the test products, the pH ranged from 4.67 to 6.43. All products, in terms of pH, meet the criteria for compatibility with the skin and their composition is appropriate to the type of skin for which they are intended. Liquid cleaning products are the best choice for face cleaning. Within the category of liquid products, the least irritating products will contain non-ionic surfactants in combination with softeners and substances with reported anti-inflammatory and anti-irritant properties.

**Conclusions** Cleaning products have a significant impact on the health and function of the skin. Choosing the right product is very important given the condition and skin type. It is equally important that the pharmacist can recommend it to the patient according to its composition. Good products are not characterized by smell, appearance or price, but by their composition. They contain mild surfactants without soap, then moisturizers and softeners.

# SADRŽAJ

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 1.     | UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA .....                             | 1  |
| 2.     | CILJ ISTRAŽIVANJA.....   | 2  |
| 3.     | MATERIJALI I METODE - SUSTAVNI PREGLED SAZNANJA O TEMI.....            | 3  |
| 3.1.   | Povijest proizvoda za čišćenje.....                                    | 4  |
| 3.2.   | Vrste proizvoda za čišćenje .....                                      | 6  |
| 3.2.1. | Proizvodi za čišćenje koji se pjene .....                              | 6  |
| 3.2.2. | Proizvodi za čišćenje koji se ne pjene .....                           | 7  |
| 3.2.3. | Maramice za čišćenje.....  | 8  |
| 3.3.   | Sastav proizvoda za čišćenje .....                                     | 9  |
| 3.3.1. | Osnovne tvari u proizvodima za čišćenje .....                          | 11 |
| 3.3.2. | Aktivne tvari u proizvodima za čišćenje .....                          | 16 |
| 3.3.3. | Pomoćne tvari u proizvodima za čišćenje .....                          | 18 |
| 3.3.4. | Aditivi u proizvodima za čišćenje.....                                 | 19 |
| 3.4.   | Barijerna svojstva kože .....  | 20 |
| 3.4.1. | Građa kože.....  | 20 |
| 3.4.2. | pH kože.....   | 21 |
| 3.5.   | Djelovanje proizvoda za čišćenje na barijerna svojstva kože .....      | 22 |
| 3.6.   | Testiranje proizvoda za čišćenje kože .....                            | 25 |
| 3.7.   | Kako smanjiti štetan utjecaj površinski aktivnih tvari na kožu .....   | 28 |
| 3.8.   | Važnost odabira proizvoda za čišćenje kod bolesti kože .....           | 31 |
| 3.9.   | Ispitivanje pH i analiza sastava odabranih proizvoda za čišćenje ..... | 32 |
| 4.     | RASPRAVA.....  | 37 |
| 5.     | ZAKLJUČAK.....   | 45 |
| 6.     | LITERATURA.....  | 46 |
| 7.     | ŽIVOTOPIS .....  | 49 |

# 1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

Čišćenje kože je složena fizikalno kemijska interakcija vode, površinski aktivnih tvari (PAT) i kože. Proizvodi za čišćenje (*detergent*, lat. *detergens*, particip prezenta od detergere: brisati, skidati) moraju biti blagi i selektivni, što znači da omogućuju odgovarajuću higijenu i pritom ne oštećuju rožnati sloj (*stratum corneum*, SC), glavnu zaštitnu barijeru kože. Oštećenje rožnatog sloja uzrokuje suhoću, iritacije i svrbež što na kraju može rezultirati razvojem dermatitisa. Odgovarajuća higijena podrazumijeva održavanje kože čistom, mekanom i glatkom (1-4).

Međutim, prilikom čišćenja kože može doći do interakcije PAT iz proizvoda i strukture rožnatog sloja, lipida i proteina. Mogućnost nadraživanja kože površinski aktivnim tvarima određena je njihovim fizikalno-kemijskim svojstvima koja proizlaze iz njihove strukture, te specifičnim interakcijama s kožom. Da bi se smanjili štetni učinci površinski aktivnih tvari u formulacije proizvoda za čišćenje se mogu dodati različite tvari i molekule koje imaju antiiritirajuća svojstva. Važnu ulogu u izazivanju iritacija ima pH proizvoda za čišćenje. Pripravci koji sadrže sapunske površinski aktivne tvari s alkalnim pH (10-11) ili sintetske anionske PAT poput natrijevog lauril sulfata (SLS), uzrokuju veća oštećenja SC-a od pripravaka s blago kiselim ili neutralnim pH (5-7).

Odabir adekvatnog proizvoda za čišćenje je vrlo važan obzirom na stanje i tip kože. Jednako je važno da ga ljekarnik može, prema njegovom sastavu, preporučiti pacijentu.

## **2. CILJ ISTRAŽIVANJA**

Praktični dio rada obuhvatio je mjerenje pH vrijednosti 29 proizvoda za čišćenje kože lica koji su dostupni u javnoj ljekarni.

Deklarirani sastav proizvoda analiziran je prema dostupnoj literaturi.

Cilj je odgovoriti na sljedeća pitanja:

1. Kako odabrati adekvatan proizvod za čišćenje kože lica?
2. Koje bi karakteristike trebao imati selektivni proizvod za čišćenje (higijena bez oštećenja kožne barijere)?
3. Ima li pH proizvoda ulogu u djelovanju proizvoda na kožu?



### **3. MATERIJALI I METODE - SUSTAVNI PREGLED SAZNANJA O TEMI**

Izabrano je 29 komercijalno dostupnih proizvoda za čišćenje kože lica u javnoj ljekarni. pH vrijednosti pripravaka određene su korištenjem dva pH metra, METTLER TOLEDO SC 220 pH/ion s elektrodom InLab Viscosus Pro ISM i METTLER TOLEDO SE S70B pH/Cond s elektrodom InLab ProExpert Pro ISM. Svaki uzorak je analiziran tri puta i rezultati su prikazani kao srednja vrijednost  $\pm$  SD.

Literatura je pretraživana prema temi istraživanja, predmetu istraživanja, autorima i časopisima. Pretraživalo se od općih prema specijaliziranim člancima pri čemu su odabrani članci relevantni za problematiku ovoga specijalističkog rada. Relevantni članci proučavani su na analitički i kritički način te su izdvojeni najvažniji rezultati, rasprave i zaključci.

### 3.1. Povijest proizvoda za čišćenje

U najranijim vremenima daleke povijesti koža se čistila pomoću komada kosti ili se strugala kamenom. Otkriće kemijskog entiteta poznatog kao sapun pripisuje se mnogim civilizacijama. 2500 god. pr. Kr. pronađeni su na sumerskim glinenim pločama zapisi o procesu proizvodnje sapuna [1].

Sapuni (lat. *sapo*, genitiv *saponis*: sapun) su smjese čvrstih i polučvrstih alkalijskih, u vodi topljivih soli viših masnih kiselina s 8 do 18 ugljikovih atoma. Dobivaju se iz prirodnih životinjskih i biljnih masti i ulja (npr. iz goveđega loja, kokosova ulja, palmina ulja), na temperaturi od 80 do 100 °C, saponifikacijom s natrijevom lužinom (tvrdi sapun) ili kalijevom lužinom (mekani, pastozni sapun), pri čemu nastaje i glicerol.

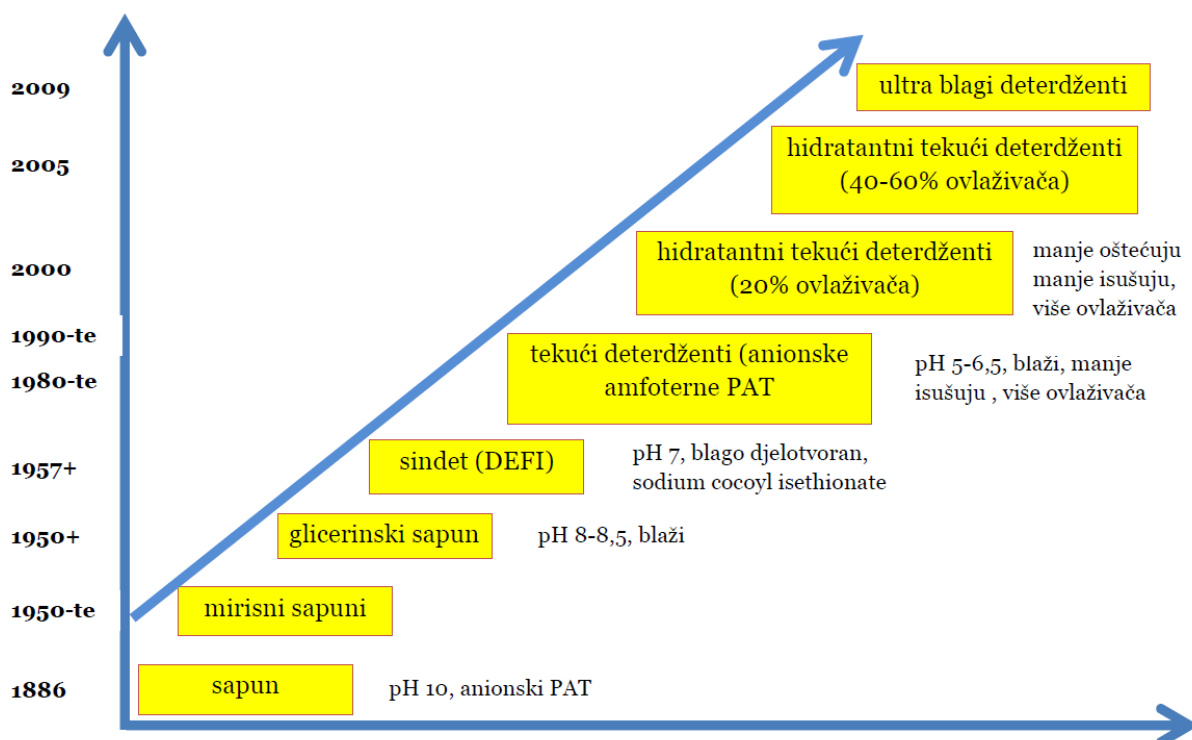
Babilonske i Egipatske kulture koristile su sapun približno u istom vremenskom okviru. Zapisi iz Egipta (Eberas Papyrus) medicinski dokument iz 1500 g. pr. Kr. opisuje proces kombinacije životinjskih i biljnih ulja s alkalijama kojim nastaje sapun korišten u liječenju bolesti kože.

Rimska legenda tvrdi da je sapun otkriven kod brda Saop, mjestu spaljivanja životinja, gdje su masnoće iz spaljenih životinja došle u doticaj s pepelom drva. To je isprala kišnica i na taj način je nastao sapun koji su tadašnje žene koristile za pranje rublja [6]. Postoje i reference za sapun u grčkim, rimskim te keltskim zapisima u sjevernoj Europi. Grčki liječnik Galen (130-200 g.) i kemičar iz 8. stoljeća Gabiribne Hayan bili su među prvima koji su pisali o upotrebi sapuna kao proizvoda za čišćenje tijela [3]. Povijest ranog sapunskog procesa uključivala je grijanje životinjskih masti ili biljnih ulja s jakom lužinom (KOH) dobivenom iz pepela drva. U procesu koji se zove saponifikacija, trigliceridi iz masti se cijepaju lužinom kako bi se oslobodile soli masnih kiselina (anionske PAT) i glicerol (nusprodukt). Glicerol se može ukloniti kako bi se proizveo neprozirni sapun ili se može ostaviti pa se dobije prozirni sapun. Proizvodnja sapuna je u srednjem vijeku u Francuskoj (Marseille), Italiji (Savon) i Španjolskoj (Castilla) spadala pod cehovski sustav i plaćao se porez na sapun. Tako je sapun postao luksuz i bio je dostupan samo bogatima. Ova praksa naplate poreza na sapun ostala je na snazi u nekim dijelovima Europe do 19. stoljeća [5].

Dva su događaja bila ključna za masovnu proizvodnju sapuna. Prvi je bio kada je Leblanc otkrio jeftini način dobivanja lužine [1]. Dostupnost jeftinih sirovina za proizvodnju potaknula je rast industrije sapuna.

Drugi ključni događaj je bio razvoj sintetskih deterdženata (sindeta) tijekom 1. svjetskog rata potaknut nestašicom prirodnih masti i ulja. Ranih pedesetih godina 20-tog stoljeća počela je upotreba sindeta za čišćenje kože. Godine 1948. je proizvedena prva sindetska pločica od koko monoglicerid sulfata (*coco monoglyceride sulfate*). Godine 1955. patentirana je formula koja se temeljila na upotrebi natrijevog kokoilizetionata (*sodium cocoyl isethionate*). Taj proizvod se reklamirao kao blago djelotvoran prema koži.

Godine 1953. Johnson&Johnson je napravio prvi tekući šampon za bebe koji je formuliran sa sintetskim neionskim površinski aktivnim tvarima. Ti proizvodi su bili blaži nakon primjene na koži zbog mogućnosti korištenja različitih kombinacija PAT-a. Godine 1947. sapun je činio 90 % tržišta deterdženata, a sindeti 10 %. U narednih deset godina situacija se potpuno promijenila. Razvoj proizvoda za čišćenje imao je za cilj poboljšanje u samim formulacijama kako bi se smanjili štetni utjecaji na kožu. Ta poboljšanja postignuta su dodavanjem molekula koje smanjuju štetne učinke površinski aktivnih tvari i čuvaju integritet rožnatog sloja kože. Danas je tehnologija izrade proizvoda za čišćenje usmjerena na razvoj sigurnih, učinkovitih i sve blažih proizvoda (Slika 1.).



Slika 1. Napredak tehnologije i razvoj proizvoda za čišćenje (26)

## 3.2. Vrste proizvoda za čišćenje

Prva podjela proizvoda za čišćenje je napravljena prema njihovom kemijskom sastavu na sapune (prirodne tenzide) i sindete (sintetske deterdžente), koji su prvo bili proizvedeni kao pločice, a kasnije kao tekući deterdženti.

Funkcionalna podjela koju preferiraju proizvođači obuhvaća kategorije proizvoda za čišćenje prema namjeni i to je podjela na proizvode za čišćenje suhe kože, osjetljive kože, masne kože, kože sklone aknama, te na anti-age proizvode [1].

Podjela proizvoda po obliku, koja se najčešće koristi u znanstvenoj literaturi, sastoji se od tri kategorije proizvoda i to su oni koji se pjene (imaju značajan sadržaj površinski aktivnih tvari), oni koji se ne pjene (niski sadržaj ili uopće ne sadrže PAT) i suhe i vlažne maramice za čišćenje (Tablica 1.).

### 3.2.1. Proizvodi za čišćenje koji se pjene

Ovi proizvodi imaju jedinstvenu karakteristiku stvaranja pjene kada se koriste u procesu čišćenja. Oni sadrže površinski aktivne tvari s kratkim hidrofobnim lancima koji omogućuju brže i više stvaranja pjene. Koriste se za čišćenje normalne i/ili masne kože i za uklanjanje šminke. Zanimljivo je da postoji snažna pristranost potrošača prema proizvodima koji se pjene jer smatraju da ti proizvodi bolje čiste kožu od onih koji se ne pjene [5]. Proizvodi koji se pjene su sapuni, sindeti, kombinacije sapuna i sindeta i tekući deterdženti.

**Sapuni** su najstarije anionske PAT i kemijski su definirani kao alkalna sol masne kiseline s pH od 9,5 do 11. Sapuni su natrijeve i kalijeve soli masnih kiselina topljive u vodi. Dobivaju se saponifikacijom masti i ulja ili njihovih masnih kiselina s jakim lužinama. Budući da je reakcija saponifikacije jednostavna hidroliza prirodnih materijala, sapun se često smatra "prirodnim" tenzidom. Koriste se masti i ulja iz biljnih (palmino, rižino, ricinusovo i kokosovo ulje) ili životinjskih izvora (goveđi loj), a od lužina se koriste natrijev hidroksid (NaOH) i kalijev hidroksid (KOH).

**Sindeti** su sintetski deterdženti koji se proizvode od površinski aktivnih tvari dobivenih iz nafte. Za razliku od sapuna, te površinski aktivne tvari nastaju esterifikacijom, etoksiliranjem i sulfonacijom ulja, masti ili spojeva dobivenih iz nafte, a ne saponifikacijom.

**Tekući proizvodi za čišćenje** se sastoje od vode, kombinacije anionskih (natrij lauril sulfata) i amfoternih (kokamidopropil betaina) površinski aktivnih tvari kojima se dodaju lipofilne molekule kao što su vazelin, biljna ulja ili karite (*shea*) maslac. Lako se doziraju i pružaju široku varijabilnost formulacija. Oni su vodene otopine i zahtijevaju dodavanje konzervansa.

### 3.2.2. Proizvodi za čišćenje koji se ne pjene

Osim sapuna i sindeta postoje mnogi drugi proizvodi za čišćenje koji imaju veliku važnost u dermatologiji. Nepjenušavi proizvodi mogu biti hidrofilne formulacije koje sadrže vodu, površinski aktivne tvari i humektanse (losioni, mlijeka i kreme) i bezvodni proizvodi za čišćenje. Koriste se neionske površinski aktivne tvari jer izazivaju manje iritacije te se kombiniraju s polimernim ili amfoternim površinski aktivnim tvarima. Proizvodi za čišćenje imaju blago djelovanje zbog niskog sadržaja PAT. Ovi proizvodi se ne ispiru s kože nego se brišu, a to omogućuje taloženje omekšivača na kožu.

Mnogi dermatolozi ih preporučuju pacijentima s osjetljivom kožom ili atopijskim dermatitisom. Dokazano je da ovi proizvodi djelotvorno uklanjaju šminku s manje kožnih iritacija od proizvoda koji se pjene [1]. Theron T. Pond je 1848. godine proizveo **kremu** za čišćenje koja je nazvana *cold krema*. Čine ju voda, pčelinji vosak, mineralno ulje i natrijev tetraborat. Vosak i mineralna ulja otapaju nečistoće s površine kože, a natrijev tetraborat omogućuje njihovu solubilizaciju i ispiranje s vodom. Nakon čišćenja koža se može ispirati ili se može obrisati. Cold krema je izvrstan proizvod za čišćenje suhe kože lica [3].

**Mlijeko** za čišćenje ne sadrži viskozne voskove već lagana ulja kao što su maslinovo, suncokretovo, jojobino ili sezamovo ulje. Sadrži i humektanse poput glicerina. Mlijeko je emulzija U/V tipa koja čisti kožu procesom otapanja nečistoće. Namijenjeno je čišćenju normalne i/ili mješovite kože [3].

**Balzam** za čišćenje je po sastavu sličan cold kremi. Na sobnoj temperaturi ima konzistenciju vazelina. Sadrži mineralna ili prirodna ulja kao što su suncokretovo, maslinovo, kokosovo i bademovo, koja se kombiniraju s pčelinjim voskom ili karite maslacem.

**Ulja** za čišćenje su emulzije tipa V/U. Primjenjuju se prvenstveno za uklanjanje šminke s lica, posebno vodootpornih proizvoda i krema za sunčanje s mineralnim

filterima. Uobičajeno se koriste mineralna ili prirodna ulja. Maslinovo ulje može biti komedogeno.

**Micelarna voda** za čišćenje sadrži vodu i vrlo blage površinski aktivne tvari kao što su cetrimonium bromid i kationska kvaternarna površinski aktivna tvar također poznata kao "quat". Može se koristiti i polisorbat 20, te amfoterne površinski aktivne tvari poput dinatrijevog kokoamfodiacetata (*dinatrii cocoamphodiacetate*). Micelarna voda je izvrsna pri čišćenju suhe i osjetljive kože.

U skupinu proizvoda koji se ne pjene spadaju i proizvodi za čišćenje izrađeni na bazi otapala koji čiste kožu otapanjem nečistoća s njene površine. Otapala koja se koriste mogu biti polarna i nepolarna. Napolarna otapala su mineralna ulja ili vazelin, dok su polarna otapala izopropilni alkohol ili etanol. Proizvodi na bazi alkohola mogu isušiti kožu, što je pogodno za mlađe korisnike koji imaju masnu kožu sklonu aknama, ali nije za stariju kožu koja je već suha. Proizvodi na bazi ulja poželjni su kod suhe kože, ali nepoželjni kod osoba koje imaju masni tip kože [8].

**Tonici** su proizvodi za čišćenje koji su formulirani tako da imaju učinak čišćenja kože i adstringentni učinak na sužavanje proširenih pora. U svom sastavu nemaju vodu nego se kao otapalo koristi alkohol i sadrže humektanse. Tonike možemo podijeliti na blage, koji sadrže 0-10 % alkohola (osvježavaju), umjereno jake, koji sadrže 10-20 % alkohola i jake, koji sadrže 20-60 % alkohola (adstringentno djelovanje). Danas su već proizvedene formulacije tonika s dvije faze, hidrofilnom i lipofilnom. Tonici se koriste za skidanje šminke i čišćenje kože mladih osoba koje imaju problematičnu kožu i sklonost aknama [5].

### 3.2.3. Maramice za čišćenje

Maramice za čišćenje su napravljene od netkanog materijala koji je impregniran proizvodom za čišćenje (niske razine blagog deterdženta) i jednostavne su za uporabu. Postoje dvije vrste maramica i to su one impregnirane s pripravcima koji se pjene i zahtijevaju ispiranje, te vlažne maramice impregnirane s pripravcima koji se ne pjene i ne trebaju se ispirati. Materijal su prirodna (npr. pamuk) ili sintetička vlakna (rayon, poliester terfalat (PET) ili polipropilen). Čišćenje se postiže kombinacijom emulgiranja i/ili otapanja nečistoća s kože i fizičkog trenja maramice i kože.

Tablica 1. Vrste proizvoda za čišćenje (prilagođeno prema 3.)

| PROIZVOD ZA ČIŠĆENJE      | MEHANIZAM DJELOVANJA                        | TIP KOŽE           | KARAKTERISTIKE  |
|---------------------------|---|--------------------|---|
| SAPUN                     | emulgiranje                                 | masna              | odlično uklanjanje sebuma i nečistoća s površine kože   |
| SINET                     | emulgiranje                                 | normalna/<br>masna | smanjen štetan učinak na kožnu barijeru   |
| ANTIBAKTERIJSKA PLOČICA   | emulgiranje                                 | normalna/<br>masna | smanjuje kolonizaciju bakterija koje uzrokuju neugodan miris  |
| TEKUĆI SINDET             | emulgiranje                                 | normalna/<br>suha  | smanjuje štetan učinak na kožnu barijeru  |
| COLD KREMA                | otapanje                                    | suha               | slabo uklanjanje sebuma, izvrsno uklanjanje šminke, ostavlja hidratantni film na koži                           |
| MLJEKO                    | otapanje                                    | normalna/<br>suha  | izvrsno sredstvo za čišćenje oboljele kože  |
| ULJE                      | otapanje                                    | suha               | slabo uklanjanje sebuma, izvrsno za suhu i vrlo suhu kožu, izvrsno za uklanjanje vodootpornih krema za sunčanje |
| BALZAM                    | otapanje                                    | suha               | slabo uklanjanje sebuma, izvrsno uklanjanje vodootporne šminke  |
| MICELARNA VODA            | emulgiranje                                 | svi tipovi         | izvrsno za uklanjanje šminke  |
| PILING                    | emulgiranje, fizičko uklanjanje prljavštine | masna              | čestice agresivno čiste pore i mogu izazvati ljuštenje kože   |
| MARAMICE                  | emulgiranje i fizičko uklanjanje            | svi tipovi kože    | svojstvo čišćenja ovisi o vrsti tkanine - od blagog do agresivnog   |
| ČISTAČI S DODANIM LIJEKOM | emulgiranje                                 | masna,akne         | OTC lijek može pridonijeti liječenju akni   |
| TONIK                     | otapanje                                    | svi tipovi kože    | na bazi alkohola za pojačano uklanjanje sebuma, na bazi propilen glikola za čišćenje suhe i osjetljive kože     |

### 3.3. Sastav proizvoda za čišćenje

U proizvodima za čišćenje nalazimo složenu smjesu različitih kemijskih spojeva koje možemo podijeliti na: **osnovne tvari, pomoćne tvari, aktivne tvari i aditive** (Tablica 2.).

**Osnovne tvari** su odgovorne za učinak čišćenja i to su površinski aktivne tvari. Izuzetak su ulja za kupanje i tuširanje i ulja za uklanjanje šminke koja ne sadrže tenzide nego emulgatore. Koncentracija površinski aktivnih tvari u proizvodima za

čišćenje je od 10-15 %, a u blagim formulacijama i proizvodima za čišćenje dječje kože 10 %. Miješanjem različitih vrsta površinski aktivnih tvari dobivaju se povoljniji učinci pjenjenja, viskoznosti i blagosti prema koži. Površinski aktivne tvari koje su najzastupljenije u proizvodu nazivaju se bazične i obično su to one anionske.

**Pomoćne tvari** u proizvodu za čišćenje su tvari koje se koriste za geliranje, za povećanje količine i stabilnost pjene, povećanje viskoznosti pripravka, modificiranje reoloških svojstva i osiguravanje stabilnosti pripravka. Subjektivno poboljšavaju kvalitetu pripravaka, ali nemaju učinak na čišćenje. Svojstva adjuventnih skupina često se preklapaju pa se neka tvar može koristiti u nekoliko svrha. Na primjer, ako se kao površinski aktivne tvari u pripravku koriste betaini, amfodiacetati i alkilpoliglukozidi (APG), oni osim čišćenja imaju funkciju ugušćivanja i pjenjenja. Tako se ukupni broj pojedinačnih komponenti u gotovom proizvodu smanjuje.

**Aditivi** u proizvodima za čišćenje poboljšavaju kemijsku i mikrobiološku stabilnost, daju pripravku boju i ugodan miris. Proizvodi sadrže aditive kao što su konzervansi, antioksidansi, tvari za kompleksiranje, pH regulatore, boje i mirise.

**Aktivni sastojci** su namijenjeni smanjivanju štetnih učinka površinski aktivnih tvari i poboljšanju osjećaja na koži tijekom i nakon čišćenja. Međutim, ne smije se zaboraviti da se proizvodi za čišćenje ispiru s kože i da većina aktivnih sastojaka ostaje na koži kratko vrijeme, pa se dugoročni učinci ne mogu ni očekivati [6].

Tablica 2. Sastav proizvoda za čišćenje

| OSNOVNE TVARI   | POMOĆNE TVARI  | ADITIVI  | AKTIVNE TVARI  |
|---|--|--|--|
| anionske PAT<br>kationske PAT<br>amfoterne PAT<br>neionske PATi | stabilizatori pjene<br>ugušćivači<br>veziva<br>gelirajuće tvari<br>regulatori<br>viskoznosti | konzervansi<br>pH regulatori<br>tvari za kompleksiranje<br>mirisi<br>boje<br>antioksidansi | lipofilne tvari<br>hidrolizati<br>proteina<br>različita ulja<br>biljni ekstrakti |



### 3.3.1. Osnovne tvari u proizvodima za čišćenje

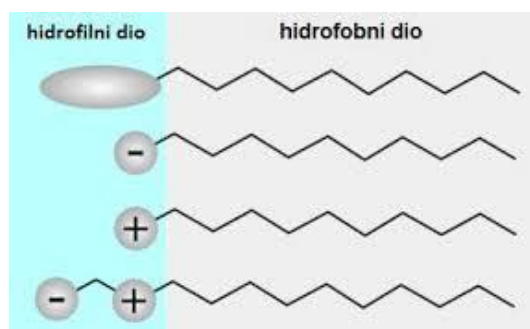
Površinski aktivna tvar (surfaktant) je izvedenica od *surface active agent* definira se kao kemijska tvar koja se pri niskoj koncentraciji adsorbira na površini i smanjuje površinsku napetost između dviju faza kao što su tekućina/tekućina, tekućina/plin ili tekućina/krutina. Da bi se to postiglo površinski aktivna tvar se mora otopiti u obje faze. Ona ima amfilnu molekularnu strukturu građenu od dvije različite vrste skupina i to hidrofilne i hidrofobne. Hidrofilna skupina (glava) je topljiva u vodi (polarnim otapalima). Hidrofobna skupina (rep) je topljiva u nepolarnim otapalima i sastoji se od dugačkog ugljikovodikovog lanca, najčešće 8 do 20 ugljikovih atoma. Ovisno o ravnoteži između hidrofilne i hidrofobne skupine (HLB), surfaktanti su hidrofilni (HLB > 11) ili lipofilni (HLB < 9).

Osnovna funkcija površinski aktivnih tvari u proizvodu za čišćenje je deterdžentna funkcija, ali one isto tako pridonose viskoznosti proizvoda, solubiliziraju mirisna ulja i aktivne sastojke i odgovorni su za stvaranje pjene (Tablica 3.).

Tablica 3. Podjela površinski aktivnih tvari i njihova uporaba (prilagođeno prema 27.)

| VRSTE TENZIDA | HIDROFILNA GRUPA  | PRIMJER SPOJEVA   | PRIMJENA   |
|---------------|---|---|--|
| anionski      | -COO <sup>-</sup> karboksilati<br>-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> sulfati<br>-OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> sulfonati                           | sapun<br>natrij lauril sulfat,<br>natrij lauret sulfat<br>TEA lauril sulfat | emulgiranje<br>otapanje<br>vlaženje<br>deterdžent                              |
| kationski     | >N-O amin N oksidi<br>-NH <sub>4</sub> kvaterni amonijevi spojevi s jednom ili dvije hidrofobne skupine<br>-soli dugolančanih primarnih amina | cetil trimetil amonijev bromid<br>benzalkonijev klorid                      | antimikrobno djelovanje<br>konzervans<br>regenerator za kosu                   |
| amfoterni     | NH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -COO <sup>-</sup> betaini  | koko amidopropyl betain<br>koko betain                                      | pojačivač pjenjenja<br>emulgiranje<br>deterdžent                               |
| neionski      | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>-</sup> etoksilat<br>(n=2-20) masnih kiselina  | polisorbat 20<br>kokamid DEA<br>lauramide DEA                               | emulgiranje<br>otapanje<br>suspendiranje<br>antimikrobno djelovanje deterdžent |

Površinski aktivne tvari dijele se na temelju njihove sposobnosti disociranja u vodi na anionske, kationske, neionske i amfoterne (Slika 2.).



Slika 2. Podjela površinski aktivnih tvari prema njihovoj sposobnosti disociranja u vodi na neionske, kationske, anionske i amfoterne

(Izvor: [https://www.researchgate.net/figure/1-Types-of-traditional-surfactants-A-Nonionic-B-and-C-Ionic-and-D\\_fig8\\_303566875](https://www.researchgate.net/figure/1-Types-of-traditional-surfactants-A-Nonionic-B-and-C-Ionic-and-D_fig8_303566875))

**Anionske površinski aktivne tvari** su tvari s jednom ili više funkcionalnih skupina koje u vodenim otopinama disociraju dajući negativno nabijene ione. One imaju najveću moć čišćenja, dobra svojstva vlaženja, izvrsne karakteristike pjenjenja. Nedostatak im je što imaju najveći iritacijski potencijal. Najčešće se koriste kao primarne PAT u proizvodima za čišćenje. One imaju negativno nabijene karboksilne ( $\text{COO}^-$ ), sulfatne ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) i fosfatne ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) skupine koje određuju hidrofilnu komponentu molekule. Uglavnom se koriste kao natrijeve, kalijeve, amonijeve, monoetanolaminske (MEA), dietanolaminske (DEA) i trietanolaminske (TEA) soli. Duljina hidrofobnog lanca masnih kiselina kreće se od 12 do 18 ugljikovih atoma. Anionske površinski aktivne tvari koje se koriste u deterdžentima su alkil sulfati, alkil etoksi sulfati, acilglutamati, alkil tauroati i alkil sulfosukcinati (40-50 % sadržaja PAT u europskim formulacijama) (Tablica 4.).

Tablica 4. Najčešće korištene anionske PAT u proizvodima za čišćenje (prilagođeno prema 6.) Nazivlje prema INCI (engl. *International Nomenclature Cosmetic Ingredient*).

| SULFATI MASNIH ALKOHOLA            | MASNI ALKOHOL - ETER SULFATI | SULFOSUKCINATI                          |
|------------------------------------|------------------------------|---|
| Magnesium Lauryl Sulfate           | Magnesium Laureth Sulfate    | Disodium Laureth Sulfosuccinate         |
| Potassium Lauryl Sulfate           | Magnesium Laureth-8 Sulfate  | Disodium Laureth-5 Sulfosuccinate       |
| Sodium C12-15 Alkyl Sulfate        | Sodium Laureth Sulfate (SLS) | Disodium Lauramido MEA - Sulfosuccinate |
| Sodium Cetearyl Sulfate            | Magnesium Oleth Sulfate      | Disodium Lauryl Sulfosuccinate          |
| Sodium Coco Sulfate                | Sodium Laureth-8 Sulfate     |   |
| Sodium Lauryl Ether Sulfate (SLES) | MEA-Laureth Sulfate          |   |

**Kationske površinski aktivne tvari** su tvari s jednom ili više funkcionalnih skupina koje u vodenim otopinama disociraju dajući pozitivno nabijene ione. Rijetko se koriste u proizvodima za čišćenje kože. Mogu se koristiti zbog svoje baktericidne aktivnosti širokog spektra (gram pozitivne i gram negativne bakterije). Najčešće se koriste aminske i kvaterne amonijeve soli (cetrimonijev klorid/bromid i benzalkonijev klorid).

**Neionske površinski aktivne tvari** su tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini. Sastavljene su od dugolančanih masnih kiselina i njihovih derivata topljivih u vodi. To su masni alkoholi (lauril, cetil i stearyl alkohol), gliceril esteri (mono-, di- i trigliceridi), esteri masnih kiselina i drugih alkohola (propilen glikol, polietilenglikol, sorbitan). U ovu skupinu spadaju i alkil poliglukozi (*APG*), spojevi od 1 do 2,5 molekule glukoze i ugljikovog lanca s 8 - 18 ugljikovih atoma između kojih se nalaze 1 do 10 polimeriziranih skupina etilen oksida ili propilen oksida [6] (Tablica 5.). Neke neionske PAT se mogu koristiti kao ko-surfaktanti zbog učinka smanjenja iritacije na koži koja može biti posljedica korištenja anionskih PAT.

Tablica 5. Najčešće korištene neionske površinski aktivne tvari u proizvodima za čišćenje (prilagođeno prema 6.) Nazivlje prema INCI.

| ETOKSILIRANI MASNI ALKOHOLI | ESTERI MASNIH KISELINA        | ETOKSILIRANI ESTERI GLICEROLA | ALKIL POLIGLUKOZIDI                |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Ceteth-20, Ceteth-24        | PEG-40 Castor Oil             | PEG-7 Glyceryl Cocoate        | Caprylyl/Capryl Glucoside          |
| Laureth-2, Laureth-3        | PEG-7 Hydrogenated Castor Oil | PEG-5 Glyceryl Stearate       | Coco Glucoside<br>Lauryl Glucoside |
| Steareth-2, Steareth-10     | PEG-75 Lanolin                |                               | Lauryl Polyglucose                 |

**Amfoterne površinski aktivne tvari** su tvari s jednom ili više funkcionalnih skupina koje ovisno o pH vodene otopine mogu disocirati na anionske (najčešće karboksilne ili fosfatne) i kationske (amino ili kvaterne amonijeve) ione. Pri visokim pH vrijednostima pokazuju deterdžentna svojstva anionskih, a pri niskim dezinfekcijska svojstva kationskih PAT. Najčešće korištene amfoterne PAT u proizvodima za čišćenje kože su betaini (*cocamidopropyl betaine*, *cocamidoethyl betaine*), kokoamfoacetat (*cocoamphoacetat*) i kokoamfodiacetat (*cocoampho-diacetat*) (Tablica 6.).

Betaini su blage PAT koje učinkovito čiste kožu. One tvore stabilnu pjenu, biorazgradive su, povećavaju baktericidnost i viskoznost proizvoda. U kombinaciji s anionskim PAT slabe njihov iritacijski potencijal [6].

Tablica 6. Najčešće korištene amfoterne površinski aktivne tvari u proizvodima za čišćenje (Prilagođeno prema 6.) Nazivlje prema INCI.

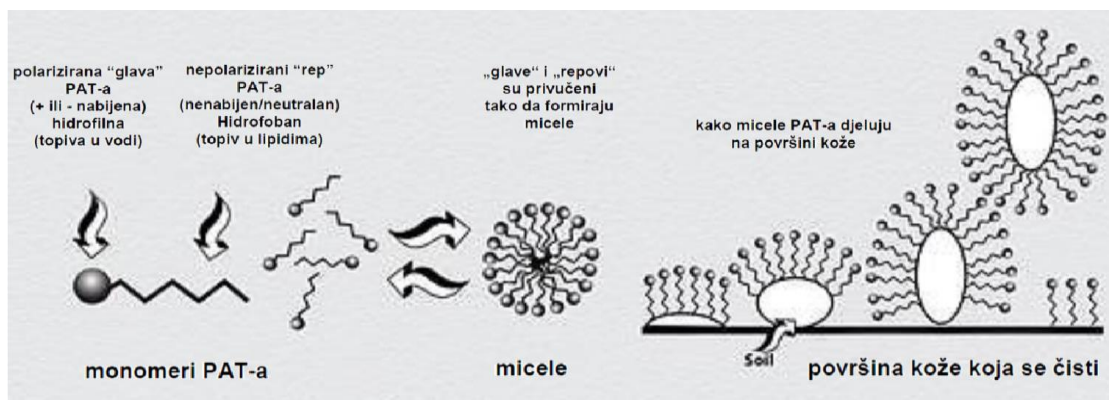
| ALKIL BETAINI  | ALKIL AMIDO BETAINI    | DERIVATI IMIDAZOLA           |
|----------------|------------------------|------------------------------|
| Coco Betaine   | Cocamido ethyl betaine | Disodium Cocoamphodiacetate  |
| Lauryl Betaine | Cocamidopropyl betaine | Disodium Lauroamphodiacetate |
| Oleyl Betaine  |                        | Sodium Cocoamphodipropionate |

Ananthapadmanabahn i sur. [4] su podijelili PAT prema iritacijskom potencijalu: kationski = anionski > amfoterni > neionski.

Postoje kriteriji prema kojima se biraju PAT koji se koriste u proizvodima za čišćenje kože i to su: kompatibilnost s kožom, biorazgradivost, karakteristike pjenušavosti, stabilnost u tvrdoj vodi, kompatibilnost s drugim sastojcima proizvoda, dosljednost kvalitete sirovine, mogućnost obrade i ekonomičnost.

PAT iz proizvoda za čišćenje čiste kožu emulgiranjem uljnih sastojaka s njezine površine. Kako bi se koža očistila ovim mehanizmom, koncentracija PAT u otopini mora biti iznad CMC-a (engl. *critical micelle concentration*). CMC je kritična micelarna koncentracija koja je definirana kao koncentracija PAT iznad koje se spontano stvaraju micide (Slika 4.). Kada se PAT dodaju u otopinu, one se rasporede na površinu. Kada površina bude zasićena molekule počinju formirati nakupine poznate kao micide. Micide su dinamične strukture koje se kontinuirano stvaraju i raspadaju, pa je udio monomernog oblika i micela u otopini relativan.

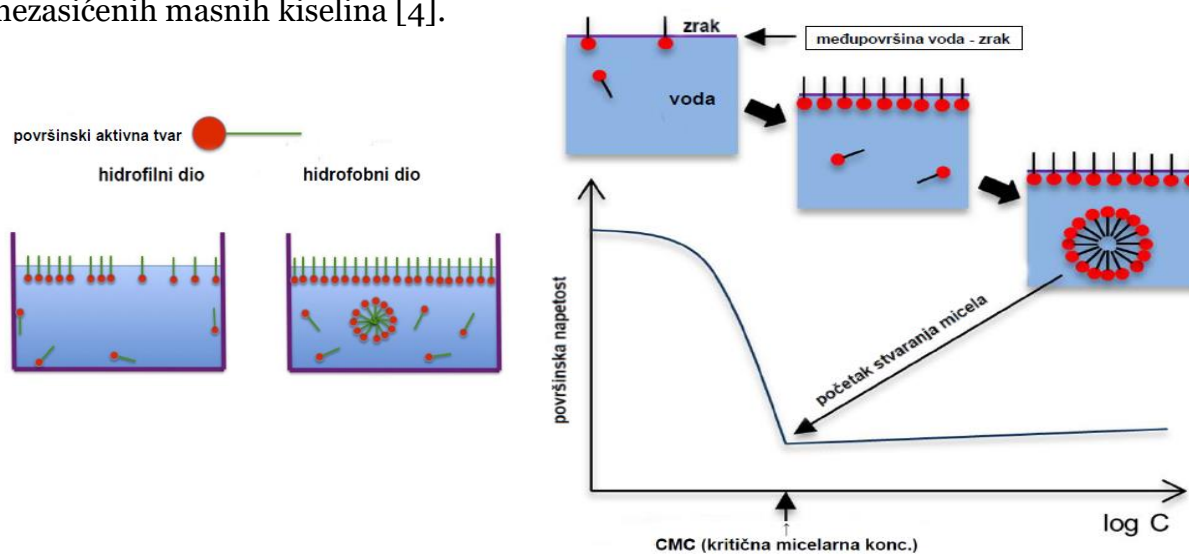
Reich [7] objašnjava kinetiku i mehanizam kojim micide uklanjaju prljavštinu s površine kože. To su adsorpcija micela na površinu kože, uklanjanje nečistoća u micide i njihova desorpcija (Slika 3.).



Slika 3. Djelovanje proizvoda za čišćenje na površinu rožnatog sloja kože

(Izvor: 2006-2017 Natural Soap Formulas, Inc. All formulas of Natural Soap Formulas Trade Marks of Natural Soap)

Bilo koji sustav koji je u stanju stabilizirati micelle ili olakšava ugradnju slobodnog monomera u micelle, smanjit će relativni udio monomera u otopini [8], što je važno jer je monomerni oblik odgovoran za iritacijski potencijal površinski aktivnih tvari. CMC ovisi o hidrofilnoj i lipofilnoj komponenti površinski aktivnih tvari. Anionske i kationske imaju veći CMC nego neionske i radi toga ispoljavaju agresivniji učinak na kožu. CMC se može smanjiti kombinacijom raznih vrsta PAT-a pa se time smanjuje i nadražujuća snaga pojedinih PAT. Lipofilni repovi PAT imaju također utjecaj na CMC. Dugi alkilni lanci smanjuju, a dvostruke veze u molekuli povećavaju CMC, stoga su srednje dugačke zasićene masne kiseline (npr. palmitinska i stearinska iz palminog i kokosovog ulja) manje agresivne od masnih kiselina kratkog lanca i nezasićenih masnih kiselina [4].



Slika 4. Stvaranje micela u otopini površinski aktivnih tvari iznad CMC-a

(Izvor: <https://www.pirika.com/NewHP/PirikaE2/Surfactant.html>; <http://pubs.sciepub.com/wjce/4/2/2/index.html#Figure3>)

### 3.3.2. Aktivne tvari u proizvodima za čišćenje

Namijenjene su smanjivanju štetnih učinaka površinski aktivnih tvari i poboljšanju osjećaja na koži tijekom i nakon čišćenja (engl. *skin feel agents*). Očekivanja korisnika glede senzorskog profila proizvoda ovise o klimatskim parametrima (relativna vlažnost, temperatura), sociodemografskim parametrima (spol, zanimanje, način života), te o tipu kože [9].

“*Reffating*” (engl.) tvari, kao što i sam naziv implicira su lipofilne tvari koje mogu biti biljne ili životinjske masti, izolirane frakcije masnoća, masne kiseline, esteri masnih kiselina, voskovi, gliceridi, parafini ili polietilenglikoli (*PEG*). One sprječavaju odmašćivanje i isušivanje kože koje može nastati tijekom procesa pranja.

**Emolijensi** se prema CTFA (engl. *Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association*) definiraju kao “kozmetički sastojci koji pomažu u održavanju meke, glatke i elastične kože”. To su lipidi i ulja čija je funkcija zamijeniti prirodne lipide kože koji mogu biti uklonjeni tijekom procesa čišćenja. Dokazano je da blage sindetske pločice s masnim kiselinama u svom sastavu, pohranjuju 1 - 2  $\mu\text{g}/\text{cm}$  masnih kiselina tijekom pranja. Zanimljivo, slične količine masnih kiselina se uklanjaju proizvodom za čišćenje nakon jednokratnog pranja [3]. Emolijensi mogu biti prirodni ili sintetski. Njihova kemijska struktura utječe na interakcije s kožom. Mogu biti lipofilni i hidrofilni. Lipofilni obuhvaćaju biljna ulja, trigliceride, mineralna ulja, prirodne i sintetske voskove, estere masnih kiselina, masne alkohole, lanolin i njegove derivate. Mineralna i biljna ulja kao i voskovi mogu izazvati teški i masni osjećaj na koži dok hidrofobni esteri masnih kiselina pružaju lakši i ugodniji osjećaj. Etoksilacijom triglicerida s etilenoksidom nastaju lipidi topljivi u vodenim otopinama (hidrofilni lipid). Oni pojačavaju pjenjenje proizvoda, koriste se kao otapala za eterična ulja, emulgatori i ovlaživači. Mogu se koristiti lanolin i njegovi etoksilirani (hidrofilni spojevi topljivi u vodi), esterificirani (niz estera različite molekularne mase) i alkoksilirani derivati (tvari za stabilizaciju pjene). Zatim lecitin, koji omekšava kožu, pruža dugotrajni ugodni osjećaj na koži te poboljšava kvalitetu pjene. Od silikonskih derivata se najviše koriste polidimetilen siloksani koji se nazivaju dimetikonima. Nisu topljivi u vodi ili otopinama površinski aktivnih tvari. Njihovo dodavanje u tekuće proizvode za čišćenje zahtijeva proces emulgiranja. Dimetikoni loše utječu na stabilnost pjene, ali stvaraju film na površini kože, koji daje svilenkast osjećaj. Oni mogu stvarati kopolimere s drugim organskim skupinama pri čemu se povećava njihova topljivost.

**Okluzivi** su kozmetički sastojci koji usporavaju isparavanje vode s površine kože (blokiraju evaporativni gubitak vode) i djeluju stvaranjem vodonepropusnog filma. Vazelin u koncentraciji od 5 % je najučinkovitiji okluziv, slijedi lanolin te mineralna i silikonska ulja.

**Humektanse** CTFA definira kao “kozmetičke sastojke namijenjene povećanju sadržaja vode u gornjim slojevima kože”. Oni su male higroskopne molekule topljive u vodi. Najčešće korišten humektans je glicerol. On izaziva ljepljivi osjećaj na koži pa se kombinira s drugim molekulama kao što je sorbitol. Propilen glikol je drugi najčešće korišten humektans. On smanjuje viskoznost otopine, ali smanjuje i nastajanje pjene. Kao humektansi se još mogu koristiti alkoholi kratkog lanca (zbog izraženog hidrofilnog i higroskopnog karaktera), zatim polietilen glikoli kratkog lanca, aminokiseline i drugi sastojci prirodnog faktora vlaženja kože (engl. *Natural Moisturizing Factor, NMF*). Može se koristiti hijaluronska kiselina. Ona je mukopolisaharid koji formira elastične gelove u vodenim otopinama. Koristi se kao tvar za vezanje vode u koncentraciji od 0,1 %, stvara prozirni film na površini kože, smanjuje transepidermalni gubitak vode (engl. *Transepidermal water loss, TEWL*) i povećava hidrataciju kože. Rijetko se koristi u proizvodima za čišćenje zbog skupoće [9].

Kao **piling zrnca** u proizvodima za čišćenje mogu se koristiti morski pijesak ili silikati (*silica, aluminium silicate, kaolin*), različiti derivati celuloze (*microcrystalline cellulose*), usitnjene koštice badema (*juglans regia shell powder*), marelica (*prunus armeniaca shell powder*) ili maslina (*olea europaea seed powder*).

**Polimeri** se mogu podijeliti na prirodne i sintetske. Prirodni polimeri mogu biti proteini biljnog (gluten pšenice, riže, zobi, kukuruza, soje) ili životinjskog porijekla (kolagen, “morski kolagen” iz riba). Prirodni (bio polimeri) su proteini kod kojih su ponavljajuće jedinice aminokiseline (albumin, želatina, kazein, kolagen ili keratin), zatim polisaharidi, kod kojih su ponavljajuće jedinice jednostavni šećeri (škrob, glikogen, celuloza) ili amino šećeri (kitozan, hijaluron) i prirodna guma (guar gum). Prirodni proteini se mogu solubilizirati s različitim anionskim površinski aktivnim tvarima (formiranjem kompleksa protein - PAT) i kao takvi su komercijalno dostupni za upotrebu. Da bi prirodni proteini bili pogodni za široki raspon primjene, oni se pretvaraju u topljive hidrolizate kemijskim ili enzimskim razgradnjama. Kemijski modificirani derivati proteina imaju reaktivne amino i karboksilne skupine, koje

mogu biti vezane s masnim kiselinama, pa nastaju makromolekule hidrofilno/hidrofobnih svojstava koje su površinski aktivne.

U proizvodima za čišćenje polimeri se često koriste u kombinaciji s drugim tvarima, kao što su glicerol ili vazelin, kako bi pomogli taloženju tih tvari na kožu [5]. Proteini pridonose zaglađivanju i hidratantnom učinku, svilenkastom i mekanom osjećaju na koži, imaju pozitivan učinak na profil pjene, povećavaju njenu postojanost, kremastost i gustoću. Proteini i hidrolizati proteina imaju sposobnosti smanjiti iritacije uzrokovane anionskim površinski aktivnim tvarima.

U proizvode za čišćenje se mogu dodati **biljni ekstrakti** s protuupalnim i antiiritirajućim djelovanjima na kožu.

### 3.3.3. Pomoćne tvari u proizvodima za čišćenje

Od pomoćnih tvari u proizvodima za čišćenje nalaze se gelirajuće tvari, tvari za poboljšanje viskoznosti (ugušćivači) i stabilnosti pjene.

**Gelirajuće tvari** su molekule koje bubre u otapalu stvarajući gel. To su obično linearne ili razgranate makromolekule. One se mogu koristiti kao antistatički agensi, apsorbensi, veziva i tvari za oblikovanje filma na koži. Mogu se podijeliti na organske prirodne, polusintetske i sintetske makromolekule. Prirodne makromolekule mogu biti polipeptidi (*gelatina, hydrolyzed collagen*) i polisaharidi (*alginic acid, carrageenan, hyaluronic acid, microcrystalline cellulose, xanthan gum, pectin*). Organski polusintetski polimeri su derivati celuloze (*carboxymethylcellulose, methylcellulose*). Organski sintetski polimeri su poliakrilati (*acrylates/C10–30 alkyl-acrylate crosspolymer, acrylates copolymer, sodium carbomer, polyacrylamide*).

**Regulatori viskoznosti** (ugušćivači, tvari koje povećavaju viskoznost, stabilizatori) mogu biti gelirajuće tvari ili silikati prirodnog, polusintetskog i sintetskog porijekla. Većinom su to tvari koje imaju i neke druge funkcije u proizvodu, a istovremeno povećavaju njegovu viskoznost. Tako npr. soli kao što su natrijev klorid ili kalijev klorid, koje se normalno koriste za regulaciju osmotskog tlaka u vodenim pripravcima, mogu djelovati kao molekule za ugušćivanje u kombinaciji s nekim površinski aktivnim tvarima kao natrijev lauril sulfat.

**Veziva** sprječavaju razdvajanje makroskopskih agregata. Najčešće korištena veziva su dugolančani masni alkoholi (veći od 16 ugljikovih atoma), poliol esteri, polietilen glikol, natrijev stearat, stearinska kiselina, etoksilat masne kiseline, hidrogenirano ricinusovo ulje, parafinski vosak, masni alkil ketoni i kombinacija hidrogeniranih triglicerida s masnim alkoholima ili kiselinama.



**Stabilizatori pjene** poboljšavaju količinu i trajnost pjene. Rasprostranjeno je mišljenje da je količina pjene pokazatelj učinkovitosti proizvoda za čišćenje, što nije točno. Stabilizatori pjene mogu biti kokoamid dietanolamid (*cocamide DEA*), kokoamid monoetanolamid (*cocamide MEA*), lauramid dietanolamid (*lauramide DEA*), polietilen- glikol-150 (*PEG-150*) i drugi.

#### 3.3.4. Aditivi u proizvodima za čišćenje

Proizvodi za čišćenje sadrže uobičajene aditive kao što su konzervansi, antioksidansi, tvari za kompleksiranje, pH regulatori, boje i mirisi.

**Mirisne tvari** su obično prisutne u vrlo niskoj koncentraciji u proizvodu. One maskiraju karakterističan i često neugodan miris ostalih sastojaka u formulaciji. Do 2003. godine mirisi nisu morali biti navedeni na proizvodima s imenom supstance, a za označavanje je bio dovoljan zajednički naziv "parfem". Zbog identificiranja alergena u veljači 2003. godine taj je nedostatak djelomično riješen u novoj "Direktivi o kozmetičkim proizvodima" u kojoj se 26 sastojaka parfema mora navesti po imenu i često su ti sastojci odgovorni za reakcije netolerancije (uglavnom su to eterična ulja)[6].

**Konzervansi** se dodaju u tekuće proizvode za čišćenje kako bi sprječavali rast mikroorganizma. Oni moraju zadovoljiti neke zahtjeve, a to su: da već u niskim koncentracijama pokazuju antimikrobno djelovanje, da imaju široki spektar djelovanja, da imaju dobru topljivost u vodi i nisku lipofilnost, da djeluju neovisno o pH proizvoda, da nisu toksični, da ne izazivaju alergije i da nema interakcije s drugim tvarima u proizvodu.

pH kože je između 5,4 i 5,9 pa bi pH kozmetičkih proizvoda trebalo prilagoditi ovom rasponu kako bi se osigurala optimalna tolerancija proizvoda s kožom. Tvari koje se najčešće koriste kao **pufferi** su limunska kiselina (*citric acid*), mliječna kiselina (*lactic acid*), triethanolamin (*triethanolamine*), natrij citrat (*sodium citrate*), natrij hidroksid (*sodium hydroxide*), etanolamin (*ethanolamine*) i drugi.

**Tvari za kompleksiranje** imaju ulogu vezanja metalnih iona bakra, željeza, mangana, nikla, kobalta koji mogu oksidirati pod utjecajem kisika i izazvati kvarenje proizvoda. Najčešće korištena tvar za kompleksiranje je etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA) i njezine soli.

Ukupni učinak proizvoda za čišćenje kože uvjetovan je velikom raznovrsnošću sastojaka. Proces za dizajniranje optimalnog proizvoda je vrlo složen. Svi aspekti formulacije, puferski kapaciteti, kombinacije i koncentracije PAT, ostalih sirovina i

pomoćnih tvari moraju se pažljivo uskladiti i uravnotežiti kako bi se stvorio siguran i prihvatljiv proizvod. Popis površinski aktivnih tvari za koje se navodi da su prikladni za čišćenje kože postaje sve duži i do danas raste.

### 3.4. Barijerna svojstva kože

Koža je najveći organ našeg tijela s površinom od oko 1,5 – 2,0 m<sup>2</sup>. Masa kože (*cutis*) je oko 3 - 4 kg. Njezina debljina ovisi o području tijela i kreće se između 0,3 - 5 mm [6]. Površinski rožnati sloj kože (*Stratum corneum, SC*) je barijera koja sprječava ulazak raznih zagađivača i patogena u tijelo, a isto tako sprječava gubitak vode iz dubljih slojeva kože. U koži se u keratinocitima sintetiziraju i izlučuju upalni posrednici kao što su prostaglandini, eikozanoidi, leukotrieni, histamini i citokini koji reguliraju imunološki odgovor. U njoj se sintetizira vitamin D.

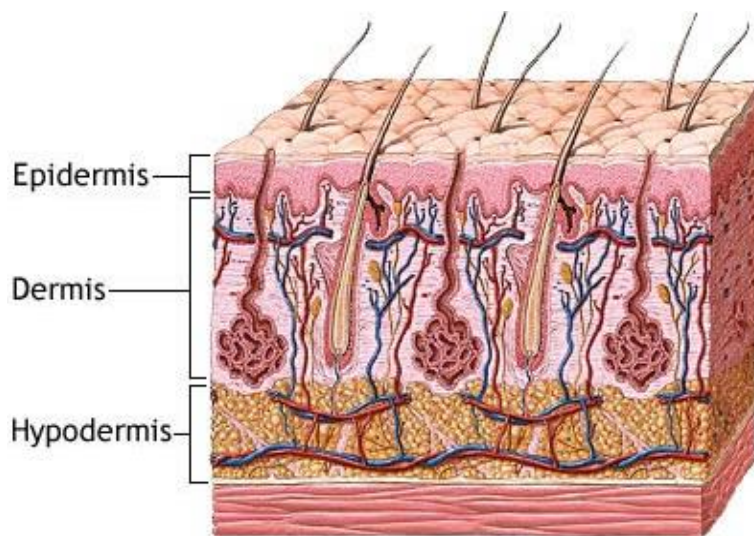
#### 3.4.1. Građa kože

Koža je građena od tri osnovna sloja i to su pokoža (*epidermis*), koža (*dermis*) i potkožno tkivo (*hipodermis*) (Slika 5.). Svaki sloj posjeduje specifična svojstva i funkcije.

Epidermis je vrlo važan s kozmetičkog stajališta jer ovaj sloj daje koži njenu teksturu i vlagu. Ako je površina epidermisa suha ili gruba, koža izgleda staro. Epidermis je građen od epidermalnih stanica koje se zovu keratinociti, a raspoređeni su u nekoliko slojeva. U temeljnom sloju se nalaze matične stanice koje se dijele i stvaraju "stanice kćeri" koje migriraju prema površini kože i transformiraju se. Ovaj proces se naziva keratinizacija. Kako stanice sazrijevaju, tako imaju različite karakteristike i prema njima tvore različite slojeve: temeljni sloj (*stratum basale*), trnasti sloj (*stratum spinosum*), zrnati sloj (*stratum granulosum*), svijetli sloj (*stratum lucidum*) i na kraju rožnati sloj (*stratum corneum* - stanice bez jezgre). Rožnati sloj se sastoji od približno 70 % proteina, 15 % lipida i 15 % vode. Između korneocita se nalazi međustanični matriks koji čine lipidi. Ta građa SC-a se opisuje kao cigla i žbuka (cigla - korneociti, žbuka - lipidni matriks). Korneociti su spljoštene stanice s proteinskom ovojnicom unutar koje se nalaze keratinski snopovi i aminokiseline male molekularne mase koje se nazivaju prirodni faktor vlaženja (NMF). NMF je mješavina malih higroskopskih spojeva topljivih u vodi koji djeluju kao prirodni humektansi. Dio vode u SC-u prisutan je u korneocitima, a dio se nalazi između hidrofilnih skupina lipidnog dvosloja. Voda u SC-u je važna za održavanje njegove fleksibilnosti, elastičnosti i

raznih bioloških procesa. Korneociti su međusobno povezani proteinskim vezama nazvanim dezmosomi. Enzimi prisutni u gornjim slojevima SC-a razgrađuju desmosomske proteine, čime pridonose prirodnoj deskvamaciji stanica s površine kože [10].

Intercelularna lamelarna lipidna membrana je građena od tri glavne skupine lipidnih komponenta prisutnih u relativnom omjeru 3:1:1. To su ceramidi (40-50 %), kolesterol (25 %) i masne kiseline (10-15 %). Ovi lipidi se proizvode enzimski iz specifičnih prekursora glikozil ceramida, sfingomijelina i fosfolipida u lamelarnim tijelima koja se nalaze u zrnatom sloju epidermisa. Te lipidne komponente tvore izvanstanični lamelarni lipidni matriks u rožnatom sloju epidermisa.



Slika 5. Građa kože

(Izvor:<https://zdravlje.eu/2010/04/20/kozne-promjene-u-toku-rendgenskog-zracenja/>)

### 3.4.2. pH kože

Heuss je 1892. godine otkrio da je površina kože kisela, a kasnije su je Schadea i Marchoninija nazvali "kiselim plaštem". pH površine kože kreće se između 5,4 i 5,9 [6]. Taj pH igra važnu ulogu u fiziologiji kože. Važan je za zaštitu kože od kolonizacije patogenih bakterija, olakšava proizvodnju prirodnih antimikrobnih peptida, djeluje na zacjeljivanje rana i regulira proces keratinizacije i deskvamacije. Isto tako je važan za djelovanje enzima (glukocerebrozidaza i fosfolipaza). Na pH kože utječu razne tvari koje se izlučuju na njenu površinu kao što su znoj, sebum i NMF. Ekrine i sebacealne žlijezde izlučuju različite kiseline kao što su mliječna, maslačna, pirolidon karboksilna kiselina (*PCA*), aminokiseline i slobodne masne kiseline. Isto tako

bakterije koje se nalaze na površini kože (*Stafilococcus epidermidis*, *Propionibacterium acnes*, *Pityrosporum ovale*, *Corynebacterium*) proizvode lipaze i esteraze koji razgrađuju trigliceride u slobodne masne kiseline, što dovodi do nižeg pH i tako se stvaraju nepovoljni uvjeti za naseljavanje patogenih bakterija.

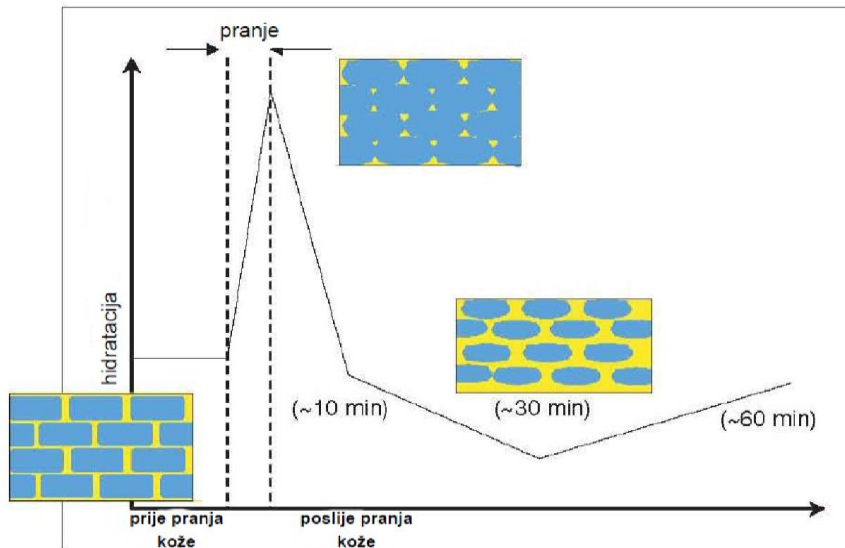
Mnogi vanjski čimbenici mogu utjecati na pH površine kože kao što su upotreba sapuna, deterdženata i kozmetičkih proizvoda. Utvrđeno je da njihovo dugotrajno korištenje može izazvati promjenu pH, što negativno utječe na funkciju epidermalne barijere i u određenoj mjeri na mikrofloru kože.

### **3.5. Djelovanje proizvoda za čišćenje na barijerna svojstva kože**

Tijekom čišćenja površina kože je izložena relativno visokoj koncentraciji površinski aktivnih tvari (5-20 %). U tim koncentracijama one zbog svojih fizikalno kemijskih svojstava mogu doći u interakciju s nekoliko funkcionalnih i/ili strukturnih komponenti epiderme.

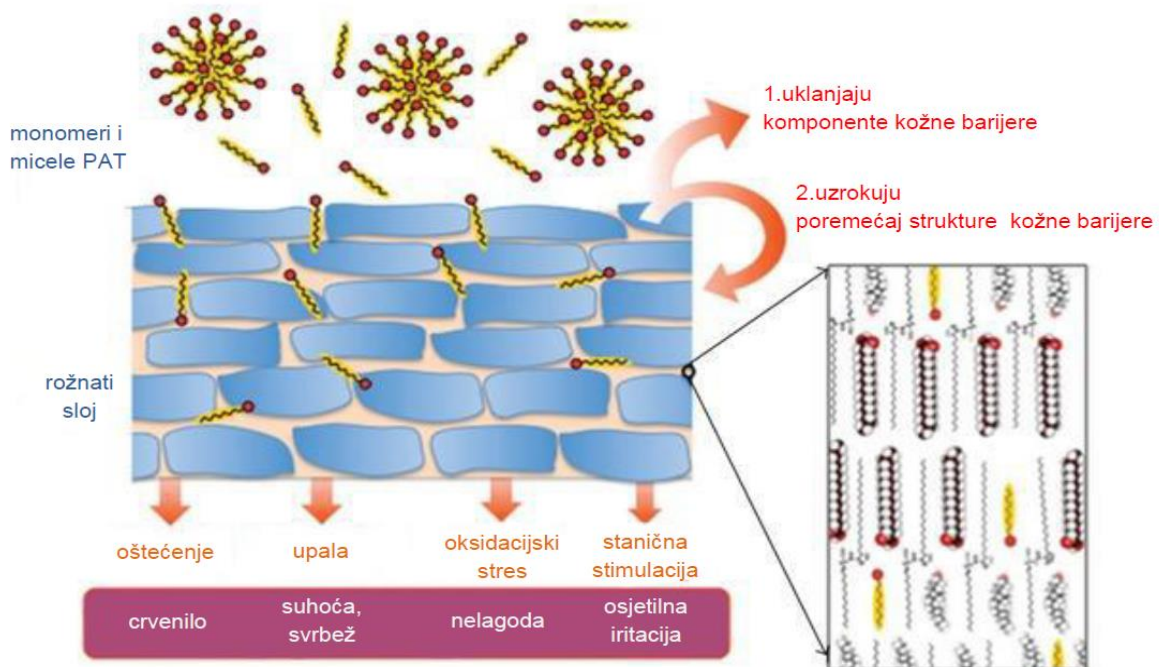
Proizvodi za čišćenje izazivaju kratkoročne i dugoročne učinke na koži [10].

Neposredni (kratkoročni) učinci obuhvaćaju značajno povećanje hidratacije SC-a tijekom čišćenja. SC apsorbira vodu i taj višak vode isparava 10 do 30 minuta nakon pranja. Budući da voda brzo isparava iz gornjih slojeva kože, stvara se diferencijalni stres koji je izvor percepcije stezanja i svrbeži kože nakon pranja (Slika 6.). Kako se brzina isparavanja smanjuje do svoje normalne razine, stres se smanjuje i stezanje nestaje. Ti učinci se pojačavaju u uvjetima niske vlage i niske temperature [8].



Slika 6. Shematski prikaz promjene u stanju vlaženja kože tijekom čišćenja (prilagođeno prema 8.)

Dugoročni (kumulativni) učinci mogu nastati čestom upotrebom proizvoda. Može doći do oštećenja barijere zbog interakcije površinski aktivnih tvari s proteinima i/ili lipidima SC-a, protuupalnog odgovora koji može nastati nakon difuzije PAT u epidermis te iritacija i eritem koji se mogu pojaviti kao posljedice oštećenja SC-a (Slika 7.).



Slika 7. Učinci površinski aktivnih tvari na rožnati sloj kože (prilagođeno prema 28.)

Tablica 7. Djelovanje proizvoda za čišćenje na funkciju i strukturu kože

| DJELOVANJE NA:                        | PROMJENE U FUNKCIJI KOŽE  |
|---------------------------------------|---|
| pH kože                               | povećanje pH kože<br>smanjenje funkcija epidermalne barijere povezane s promjenom pH                                      |
| epidermalne lipide                    | delipidacija intracelularnih lipida<br>dezorganizacija lipidnih lamela u rožnatom sloju ( <i>Stratum corneum</i> )        |
| epidermalne proteine                  | denaturacija keratina<br>oštećenja funkcionalnih proteina   |
| žive epidermalne stanice (korneocite) | liza stanične membrane<br>stanična stimulacija i oslobađanje medijatora upale (interleukina, faktora nekroze tumora alfa) |
| neuroreceptore                        | kemijska iritacija  |
| kožnu mikrofloru                      | uklanjanje prirodne mikroflore<br>promjena sastava mikroflore<br>smanjenje prijanjanja rezidualnih bakterija              |

Opseg oštećenja ovisit će o prirodi površinski aktivne tvari i uvjetima čišćenja kao što su temperatura i tvrdoća vode. Kumulativni učinci površinski aktivnih tvari opisani su i podijeljeni prema Paye i sur. [9] na (Tablica 7.):

a) interakcije s epidermalnim proteinima

PAT iz proizvoda za čišćenje mogu se vezati na proteine SC-a i uzrokovati njihovu denaturaciju što dovodi do bubrenja rožnatog sloja. Uz keratinsku denaturaciju mogu oštetiti funkcionalne proteine, poput enzima, što dovodi do promjenjene diferencijacije keratinocita. Isto tako mogu smanjiti kapacitet zadržavanja vode i dovesti do smanjenja razine NMF-a. Stoga interakcija PAT s proteinima kože može negativno utjecati na hidrataciju i elastičnost kože. Denaturacija i/ili oštećenje proteina, povezano je sa svojstvima pojedinih PAT (izraženije kod anionskih) [4]. Štetan utjecaj anionskih PAT može se smanjiti povećanjem polarne skupine (glave) ili kombiniranjem anionskih s amfoternim ili neionskim [18] [20].

Utjecaji PAT na proteine mogu se procijeniti koristeći in vitro testiranja sa zein proteinom ili albuminom goveđeg seruma koji su strukturno slični keratinu [16].

b) interakcije s epidermalnim lipidima

Čišćenje kože može uzrokovati oštećenje lipidnog sloja jer površinski aktivne tvari iz proizvoda za čišćenje, osim što uklanjaju prljavštinu i sebum s površine kože, mogu ukloniti endogene lipide. Lipidni dvosloj je građen od 47 % ceramida (11 podklasa), 11

% slobodnih masnih kiselina (različite duljine lanca od 16 do 26 ugljikova atoma) i 24 % kolesterola. PAT iznad CMC-a otapaju lipide u površinski aktivnim micelama (posebno kolesterol i masne kiseline, a ceramide ne, zbog dužine alkilnog lanca). Oštećenje lipida također može biti uzrokovano adsorpcijom i interkalacijom PAT (posebno anionskih), u lipidni dvosloj SC-a, što rezultira propusnošću, ali i destabilizacijom lipidnog dvosloja. Selektivno uklanjanje kolesterola i/ili masnih kiselina može narušiti održavanje zdravog SC-a pa može doći do gubitka TEWL-a. Olakšano je i uklanjanje NMF-a [8] [17].

c) interakcije sa živim stanicama i

Jednom kad je lipidna barijera poremećena ili oslabljena, monomeri PAT mogu prodrijeti do epiderme te uzrokovati oštećenje stanične membrane keratinocita ili Langerhansovih stanica. To može dovesti do lize stanice ili može uzrokovati oslobađanje medijatora upale, kao što su interleukini (*IL1*, *IL6*, *IL8*) i faktor tumorske nekroze (engl. *tumor necrosis factor*, *TNF*) iz citoplazme u međustanični prostor. Ovi medijatori izazivaju niz reakcija kao što su stimulacija stanične proliferacije i vazodilatacija krvnih kapilara u dermoepidermalnim papilama. Opisani učinci na molekularnoj razini mogu dovesti do teških funkcionalnih i strukturalnih promjena koje su klinički vidljive kao suhoća, iritacija, crvenilo i svrbež. Težina iritacijskog učinka uvjetovana je brojnim čimbenicima kao što su vrsta, koncentracija i trajanje izloženosti kože površinski aktivnim tvarima.

d) interakcije s neuroreceptorima

Ova vrsta interakcije zahtjeva relativno dubinsko prodiranje PAT-a kroz sve epidermalne slojeve. Dolazi do osjetilnog nadražaja zbog interakcije s C nociceptorima.

### **3.6. Testiranje proizvoda za čišćenje kože**

Većina proizvoda koji se koriste za njegu kože, pa tako i proizvodi za čišćenje, su zakonski regulirani kao kozmetika. To omogućuje kozmetičkoj industriji da lako promjene i obnove svoj asortiman proizvoda pomoću inovativnih tvrdnji o njima. Kozmetička industrija se trudi osigurati vrhunske proizvode, međutim standardni zahtjevi kvalitete za kozmetiku su manje opsežni u usporedbi s lijekovima i medicinskim proizvodima. Ipak, proizvodi za čišćenje prije komercijalizacije trebaju biti strogo testirani na sigurnost kako bi se osiguralo da ne izazivaju iritacije u

normalnim uvjetima upotrebe. Budući da testiranje na životinjama više nije standardna praksa u kozmetičkoj industriji, sigurnost proizvoda ispituje se kombinacijom *in vitro* i *in vivo* testova. Kako se povećavao broj proizvoda za čišćenje s PAT, tako se povećavao i broj testova kojima se vrše ispitivanja njihovog utjecaja na kožu. Istraživanja o ovoj temi mogu se podijeliti na studije o pojedinačnim PAT ili njihovoj kombinaciji putem modela izloženosti i na procjenu gotovog proizvoda za čišćenje na koži ispitanika [17]. Neovisno o ovoj diferencijaciji, razina oštećenja ovisi o tipu i koncentraciji PAT, upotrebljenom modelu izloženosti, mjernom parametru kože, učestalosti primjene i trajanju, uvjetima čišćenja i stanju kože. *In vitro* testovi se uglavnom koriste za procjenu citotoksičnosti i svojstva iritacijskog potencijala proizvoda. *In vivo* testovi se koriste za procjenu kompatibilnosti proizvoda i kože [13].

Prvi test koji se koristio za ispitivanje proizvoda koji sadrže PAT je test sapunske komore (*CHAMBER TEST*) koji su 1979 g. opisali Frosch i Kligman. Tim testom se moglo predvidjeti izaziva li proizvod iritaciju na koži. Na temelju tog saznanja su se proizvodi rangirali prema potencijalu iritacije odnosno koristio se za klasifikaciju proizvoda (blagi, oštri).

Tablica 8. Metode testiranja proizvoda za čišćenje kože (prilagođeno prema 2.)

| TEHNIKA ISPITIVANJA   | PARAMETAR PROCJENE IRITACIJE        | METODA   |
|---|-------------------------------------|--|
| ispitivanje bubrenja kolagena ( <i>collagen swelling test</i> ) ( <i>in vitro</i> )                     | povećana količina kolagena          | kolagenska pločica je inkubirana na 50 °C otopinom proizvoda za čišćenje 24 h    |
| test porasta pH ( <i>pH rise test</i> ) ( <i>in vitro</i> )   | povećan pH                          | 2% otopina serumskih albumina na pH 5.6 s 2% otopinom za čišćenje 1 h            |
| ispitivanje taloženja proteina zeina ( <i>Zein test</i> ) ( <i>in vitro</i> )                           | povećana denaturacija zein proteina | netopljivi protein zein u vodenoj otopini izložen proizvodu za čišćenje          |
| kontrolirana primjena na podlaktici (Forearm Controlled Application Technique, FACT) ( <i>in vivo</i> ) | iritacija kože                      | ispitivanje proizvoda za čišćenje na podlaktici, nanosi se 2x dnevno kroz 4 dana |



Neki *in vitro* testovi se koriste za ispitivanje toksičnih učinaka PAT na keratinocite i ostale stanične kulture. Ispitivanje taloženja proteina zeina (*ZEIN test*), ispitivanje bubrenja kolagena (*Collagen swelling test*), porat pH goveđeg serumskog albumina (*pH rise test of bovine serum albumin*) i hemoliza goveđih crvenih krvnih stanica (*red blood cells hemolysis, RBC test*) korisni su *in vitro* testovi za procjenu djelovanja površinski aktivnih tvari (Tablica 8).

#### Ispitivanje taloženja proteina zeina (*ZEIN TEST*)

Zein je protein kukuruza slabo topljiv u vodi. Sposobnost PAT da denaturira i solubilizira zein povezana je s njegovim potencijalom iritacije kože. Zein prah se pomiješa s ispitivanom otopinom PAT i ostavi 24 sata. Nakon toga se otopina filtrira. Otopljeni zein odvaja se od neotopljenog materijala. Koncentracija zeina u otopini određuje se UV apsorpcijom [11].

#### Ispitivanje bubrenja kolagena (*COLLAGEN SWELLING TEST*)

Komad kolagena (koji se dobije odvajanjem *stratum corneum* od epidermisa) inkubira se tokom 24 h na 50 °C s otopinom ispitivane PAT. Kolagen se izmjeri prije i poslije inkubacije kako bi se odredila količina bubrenja.

#### Test porasta pH goveđeg serumskog albumina (*pH RISE TEST*)

Ovaj test je praktičnu primjenu našao u procjeni potencijala iritacije kože gotovim kozmetičkim pripravcima. U njemu se struktura albumina mijenja kao rezultat denaturacije proteina uzrokovane djelovanjem PAT, što na kraju dovodi do promjene pH otopine.

#### Test crvenih krvnih stanica (*RBC TEST*)

Otopina PAT uzrokuje hemolizu eritrocita pri čemu se hemoglobin oslobađa u otopinu i djelomično zgrušava. Nakon centrifugiranja određuje se udio slobodnog i denaturiranog hemoglobina spektrofotometrijski.

Druga metoda za procjenu učinka površinski aktivnih tvari na SC je korneosurfimetrija (*corneosurfimetry*). To je brz i neinvanzivan test. Provođa se tako da se trake za ispitivanje nanesu na kožu podlaktice dobrovoljca, uklone se, zatim se stavljaju u 10 % otopinu uzorka. Nakon 10 minuta inkubacije na sobnoj temperaturi trake se ispiru vodom i ostavljaju se sušiti 30 minuta. Suhe trake se boje otopinom fuzin toluidina. Nastati će mrlje koje se mjere kolorimetrom. Nadražujući materijal će izazvati snažno bojenje uzorka kože, dok će blaga otopina izazvati minimalno bojenje.

Iako su dostupni brojni *in vitro* testovi za ispitivanje potencijala iritacije površinski aktivnih tvari, potrebni su i *in vivo* testovi (engl. *Patch and use and wash testing*) kojim se procjenjuje kompatibilnost kože i proizvoda koji su namijenjeni za čestu upotrebu. Postoje različiti protokoli provođenja testova. Nakon provođenja testa nastale reakcije se procjenjuju kvalitativno (klinička procjena, stručna osoba ili samoprocjenjivanje) ili kvantitativno (instrumentalna mjerenja na mjestu primjene). Ispitivanja se mogu vršiti kao kontrolirana, provedena u normalnim uvjetima izloženosti, ili s pretjeranom ekspozicijom u laboratoriju i pod nadzorom. Ispitivani uzorak se primjenjuje na koži jednom ili dva puta dnevno tijekom 1 do 3 tjedna. Predloženo je nekoliko testnih protokola pranja koji uključuju različite razine pretjeranog pranja kako bi se procijenili proizvodi koji se ispiru. Koriste se nekoliko varijacija ovih testova poput pretjeranog pranja ruku (engl. *hand wash test*), kontrolirana primjena proizvoda na podlaktici (engl. *forearm controlled application test, FACT*) i kontrolirana primjena na nozi (engl. *leg controlled application test, LCAT*) [13].

Test ispitivanja naljepka (*PATCH TEST*) je jednokratna primjena epikutanog testa kojim se ispituju novi spojevi ili vrlo nadražujući spojevi. Koristi se za ispitivanje razrijeđenih ili ne razrijeđenih tvari koje se nanose na gornji dio leđa ili na podlakticu ruke u okluziji ili poluokluziji. Vrijeme izlaganja može biti do 48 sati, a očitavanja su 30 minuta do 1 sat nakon uklanjanja naljepka (nakon 24 i 48 sati) [12]. Reakcije ovih testova ocjenjuju se vizualno ili se provode objektivna mjerenja kao što su mjerenje TEWL (transepidermalnog gubitka vode) ili kvantificiranje eritema mjerenjem refleksije boje kože s kolorimetrom.

### **3.7. Kako smanjiti štetan utjecaj površinski aktivnih tvari na kožu**

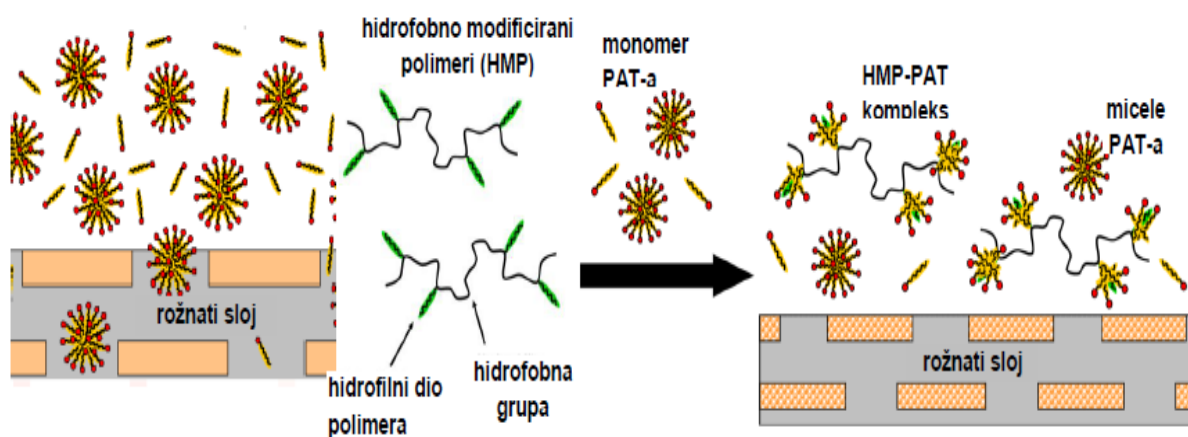
Danas kad znamo sve o biologiji kože, interakciji sastojaka iz proizvoda za čišćenje s kožom i kliničke posljedice čišćenja, teži se izradi proizvoda koji učinkovito čiste kožu dok minimalno ometaju ključne biološke procese (Slika 8.). Pravi pristup u razvoju blagog proizvoda je pažljivi odabir površinski aktivnih tvari [4]. PAT mogu poremetiti barijeru kože, a stvaranje formulacija s blagim djelovanjem i s minimalnim poremećajem barijere označio je glavni napredak u tehnologijama izrade proizvoda za čišćenje.



Slika 8. Primjenjivi tehnološki putovi kako bi se proizveo blagi proizvod za čišćenje s hidratacijskim učinkom [8].

Početni napori u smanjivanju štetnog učinka PAT su bili usmjereni na smanjivanje pH samog proizvoda. pH ima snažan utjecaj na bubrenje proteina u korneocitima (bubrenje je znatno izraženije kod alkalnog, nego kod neutralnog ili blago kiselog pH) [4]. Potencijal iritacije može se smanjiti prikladnim odabirom odgovarajućih površinski aktivnih tvari ili kombinacijom više različitih. Dugogodišnji pristup izradi proizvoda za čišćenje s blagim djelovanjem uključivao je korištenje PAT s niskim vrijednostima CMC-a i njihovo kombiniranje kako bi se sinergističkim djelovanjem snizio CMC. Bitno je balansiranje koncentracije PAT u formulaciji kako bi se osiguralo učinkovito čišćenje i smanjio štetan utjecaj na lipide i proteine kože. Dokazano je da su površinski aktivne micelle koje imaju visoko negativnu površinsku nabijenost (micelle anionskih PAT) agresivnije kod otapanja Zein proteina. Miješanjem s amfoternim PAT smanjuje se površinska nabijenost micela, a sustav postaje manje agresivan. Međutim i kombinacijom dviju različitih anionskih površinski aktivnih tvari se može smanjiti iritacijski potencijal nekih anionskih PAT. Dugi niz godina znanstvenici su vjerovali da bi jedino monomeri PAT mogli prodrijeti kroz SC, dok su površinski aktivne micelle prevelike. Model penetracije površinski aktivnog monomera na površinu kože poticao je razvoj proizvoda za čišćenje s nižim CMC-om. Međutim, neka istraživanja pokazuju da SDS (*sodium dodecyl sulfate*) micelle mogu isto tako prodrijeti kroz pore na koži. Tako su Moore i sur. pokazali da

SDS micelle pokazuju prosječni hidrodinamički radijus od 20 Å, dok je prosječni radijus pora na koži 10-28 Å, što ukazuje na potencijal penetracije SDS micela kroz pore na koži. Formulatori sad prepoznaju da oba oblika PAT (monomer i micela) doprinose nadražujućem učinku [15]. Da bi se ograničila penetracija micela u SC mogu se koristiti hidrofobno modificirani polimeri topljivi u vodi (engl. *hydrophobically modified polymers, HMPs*). Oni se vežu sa PAT, čime stvaraju komplekse polimer-PAT, koji su preveliki da prodiru kroz SC. Uspješna primjena ovog pristupa zahtijeva odabir HMP-ova koji imaju visoku učinkovitost u vezanju PAT, ali ne utječu na estetiku proizvoda. HMP djeluje tako da smanjuje broj slobodnih micela u sustavu PAT iznad CMC-a (Slika 9.).



Slika 9. Shematski prikaz kako kompleks polimer-PAT sprječava penetraciju micela u rožnati sloj (prilagođeno prema 15.)

U proizvod za čišćenje se mogu dodati i neki drugi sastojci kako bi se smanjili štetni učinci PAT. Neki proizvodi sadrže humektanse poput glicerola, butilen glikola ili propilen glikola kako bi zadržali vodu na površini kože [9]. Posljednjih godina posebna pozornost posvećena je primijeni hidrofobnih spojeva koji služe za sprječavanje kožnih iritacija. Najnovija znanstvena otkrića sugeriraju kako tvari dodane proizvodu za čišćenje, koje su kvalitativno i kvantitativno slične lipidima kože, mogu nadoknaditi gubitak lipida tijekom pranja [16]. U proizvod se mogu dodati ceramidi, polarna i nepolarna ulja i biljni ekstrakti s prijavljenim antioksidativnim i antiiritirajućim svojstvima. Međutim, izazov je osigurati da se ti sastojci zadrže na koži unatoč njenom ispiranju. Koristeći sustave kontroliranog ili produljenog oslobađanja može se povećati njihovo zadržavanje na koži tijekom pranja.

### 3.8. Važnost odabira proizvoda za čišćenje kod bolesti kože

Kod ljudi s normalnom zdravom kožom nije toliko važan odabir proizvoda za čišćenje, kao kod osoba koje imaju neki dermatološki poremećaj (atopijski dermatitis, akne vulgaris, rosacea, fotooštećena koža ili osjetljiva koža).

Kao prekretnicu u povijesti čišćenja kože treba spomenuti zabranu korištenja sapuna u Njemačkoj 30-tih godina prošlog stoljeća kod pacijenata s ekcematoznim tipom kože (njem. “*Seifen Verbot*”) [17]. Danas se kod poremećaja kože uobičajeno prihvaća upotreba kiselih sintetskih deterdženata. U ovim slučajevima potrebno je preporučiti proizvod koji se može koristiti zajedno s lokalnom terapijom.

Danas su na tržištu razvijeni mnogi proizvodi za čišćenje kože sklone aknama. Oni su dizajnirani tako da djeluju na jedan ili više patogenih puteva koji su uključeni u stvaranje lezija, a to su povećana proizvodnja sebuma, abnormalna folikularna keratinizacija (stvaranje mikrokomedona), proliferacija propion bakterije akne (*Propionibacterium acnes*) i upala. Ti proizvodi mogu sadržavati cinkov koko sulfat (*zinc coceth sulfat*), PAT koja ima blago djelovanje na kožu i osigurava ravnotežu između sposobnosti pranja, pjenjenja i nižeg potencijala iritacije. Zatim, mogu sadržavati tvari koje imaju protuupalno djelovanje kao što su soli cinka (*zinc gluconate*) i neke biljne ekstrakte kao što je korijen sladića (*dipotassium glycyrrhizate*). Soli cinka, osim što imaju protuupalni učinak, koji ispoljavaju smanjenjem oslobađanja protuupalnih citokina, smanjuju lučenje sebuma [18]. U proizvodima za čišćenje mogu se naći alfa (glikolna, limunska, mliječna) i beta hidroksi kiseline (salicilna kiselina). Salicilna kiselina je vrlo čest sastojak proizvoda za čišćenje kože sklone aknama. Ona ima desmolitička i komedolitička svojstva koja ovise o njenoj koncentraciji u proizvodu.

Atopijski dermatitis je stanje karakterizirano pruritusom, upalom i suhoćom kože. Upala narušava barijernu funkciju rožnatog sloja i koža je predisponira da bude suha i osjetljiva na nadražujuće i sekundarne bakterijske infekcije. Osjetljiva koža je uobičajena kod 40-50 % žena i 30 % muškaraca u SAD-u, Europi i Japanu. Osnovni zahtjevi u liječenju ekcema i osjetljive kože uključuju učinkovita blaga sredstva za čišćenje koja ne ugrožavaju cjelovitost kožne barijere. Mnogi pacijenti s rozaceom imaju osjetljivu kožu koju treba čistiti s blagim proizvodom zbog ograničene proizvodnje sebuma.

Povišeni pH kože kao posljedica čišćenja s alkalnim proizvodima može utjecati na aktivnost enzimskih procesa i na metabolizam lipida u rožnatom sloju, što može doprinijeti oštećenju kožne barijere. Osim toga, povećanje pH kože postaje klinički značajno zbog stvaranja povoljnog okruženja za rast bakterija, osobito zlatnog stafilokoka (*Staphylococcus aureus*) [17].

Tekući sindeti koji sadrže neionske PAT, kiseli pH, smjesu humektansa i emolijensa, se zbog njihovog blagog djelovanja preporučuju za čišćenja kože bolesnika s aknama, rozaceom, atopičnom kožom, nadražujućim kontaktnim dermatitisom ili kod osoba s osjetljivom kožom.

### **3.9. Ispitivanje pH i analiza sastava odabranih proizvoda za čišćenje**

Cilj rada je bio izmjeriti pH i analizirati sastav 29 odabranih proizvoda za čišćenje kože lica 5 različitih proizvođača koji su dostupni u javnoj ljekarni.

Svaki uzorak je analiziran tri puta i rezultati su prikazani kao srednja vrijednost  $\pm$  SD. pH se definira kao negativni logaritam aktivnosti vodikovih iona u otopini. Potenciometrijsko određivanje pH izvodi se mjerenjem razlike potencijala između dviju prikladnih elektroda uronjenih u ispitivanu otopinu. Jedna od tih elektroda osjetljiva je na vodikove ione (staklena elektroda), dok je druga poredbena elektroda (npr. elektroda srebro-srebro klorid). Najčešće se kombiniraju kao jedna kompaktna elektroda zajedno s temperaturnom sondom. Uređaj za potenciometrijsko mjerenje pH (pH metar) je voltmetar s ulaznim otporom najmanje 100 puta većim od otpora upotrijebljenih elektroda. Obično je graduiran u pH jedinicama i ima takvu osjetljivost da se može postići razlikovanje od najmanje 0,05 pH jedinica ili 0,003 V. pH je mjereno s dva pH metra i to METTLER TOLEDO SC 220 pH/ion s elektrodom InLab Viscosus Pro ISM/7443037 (pH otopina) i METTLER TOLEDO SE S70B pH/Cond s elektrodom InLab Pro Expert Pro ISM/2161814 (mjerenje pH suspenzija i polučvrstih uzoraka). Postupak mjerenja se izvodio tako da se stavila određena količina uzorka u laboratorijsku čašu. pH se u uzorcima mjerio direktno uranjanjem elektrode u uzorak. pH ispitivanih proizvoda za čišćenje kretao se od pH 4,67 do 6,43. Važnost pH proizvoda za čišćenje je još uvijek predmet znanstvene rasprave.

Ananthpadmanabhan i sur. su pokazali da je bubrenje SC i krutost lipida uzrokovana pH-om proizvoda za čišćenje. Čini se da su veći kod pH 10 nego kod pH 6,5 [20]. Međutim, Takagi i sur. su u svojoj studiji zaključili da dugotrajna neprekidna upotreba proizvoda za čišćenje na bazi sapuna ne utječe na mehanizam održavanja pH kože [21].

U nekoliko navedenih radova ispitivan je pH proizvoda za čišćenje.

Baranda i sur. su izmjerili pH 29 proizvoda za čišćenje. Pronašli su značajnu korelaciju između alkalnog pH proizvoda i nadraženosti kože [22].

K. Kulthanan i sur. su određivali pH 25 proizvoda za čišćenje kože (11 sindet pločica i 14 tekućih proizvoda). Od tekućih proizvoda samo su tri imala pH 5,0-5,5, ostali tekući proizvodi za čišćenje imali su pH od neutralnog do alkalnog (6,9-9,6), dok su sve sindetske pločice imale alkalni pH (10,5-11,3). Donijeli su zaključak da su tekući antibakterijski proizvodi za čišćenje s blago kiselim ili neutralni pH povoljniji za osobe s atopijom. Vrijednost pH proizvoda ovisi o sastav tog proizvoda, pa tako mješavina emolijensa i humektansa koji se nalaze u tekućim proizvodima mogu sniziti pH proizvoda za čišćenje [23].

Dlovea N.C. i sur. su ispitivali pH 49 proizvoda za čišćenje koji se obično preporučuju pacijentima s atopijskim dermatitisom i suhom, osjetljivom kožom u Južnoj Africi. Od analiziranih 49 uzoraka, 34 (69,4%) su alkalna s pH u rasponu od 9,3-10,7. Dva uzorka (4,1 %) bila su unutar prihvatljivog raspon (5,4-5,9) i 2 uzorka (4,1 %) su imali pH vrijednosti ispod 5. Ukupno 5 uzoraka (10,2 %) imalo je pH od 4-6. Zaključili su da su većina sapuna i proizvoda za čišćenje alkalna. Izrazili su zabrinutost u pogledu optimalnog čišćenja kože pacijenata s atopijskim ekcemom. Nadalje, zaključili su da nema odgovarajućih oznaka na proizvodima (niti na jednom proizvodu nije naznačena pH vrijednost proizvoda). Proizvođače se mora poticati na deklariranje pH na sapunima i proizvodima za čišćenje, kako bi se pomoglo potrošačima i zdravstvenim radnicima donositi informirane odluke [24].

Tablice 9, 10, 11, 12 i 13 prikazuju proizvode za čišćenje lica poznatih proizvođača koji se mogu pronaći u javnim ljekarnama. Prikazan je sastav pojedinih proizvoda i upisan je izmjereni pH svakog proizvoda.

Tablica 9. Proizvođač br.1 sastav i pH proizvoda za čišćenje lica. Nazivlje prema INCI.

| NAZIV PROIZVODA  | POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI   | OVLAŽIVAČI   | OSTALO   | pH   |
|--|--|--|--|------|
| GEL ZA ČIŠĆENJE OSJETLJIVE KOŽE LICA                         | COCO-BETAINE, SODIUM COCOYL GLYCINATE  | PEG-120 METHYL GLUCOSE DIOLEATE, GLYCERIN, DIPROPYLENE GLYCOL, CAPRYLYL GLYCOL, LAURIC ACID  | TRIETHANOLAMINE MORINGA PTERYGOSPERMA SEED EXTRACT, PHENOXYETHANOL, CITRIC ACID, TETRASODIUM EDTA, SODIUM CHLORIDE, PARFUM   | 5,31 |
| MICELARNA OTOPINA ZA UKLANJANJE ŠMINKE 3 U 1 OSJETLJIVE KOŽE | POLOXAMER 184, DISODIUM COCOAMPHODIACETATE                                   | HEXYLENE GLYCOL, GLYCERIN  | PANTHENOL, DISODIUM EDTA, POLYAMINOPROPYL BIGUANIDE, PARFUM  | 5,88 |
| PJENA ZA ČIŠĆENJE OSJETLJIVE KOŽE                            | SODIUM LAURETH SULFATE, DISODIUM COCOAMPHODIACETATE, COCO-BETAINE            | DIPROPYLENE GLYCOL GLYCERIN, PEG-200 HYDROGENATED GLYCERYL PALMATE, PEG-30 GLYCERYL COCOATE, PEG-7 GLYCERYL COCOATE, BUTYLENE GLYCOL | POTASSIUM CHLORIDE, SODIUM CHLORIDE, SODIUM GLYCOLATE, PHENOXY ETHANOL, DISODIUM EDTA, CITRIC ACID, BUTYROSPERMUM PARKII SEEDCAKE EXTRACT/SHEA BUTTER PARKII SEEDCAKE, PARFUME | 5,41 |
| LOSION ZA ČIŠĆENJE LICA I SUŽAVANJE PORA                     |  | PEG-60 HYDROGENATED CASTOR OIL GLYCERIN, PROPYLENE GLYCOL  | ALCOHOL DENAT, SODIUM CITRAT GLYCOLIC ACID, SALICYLIC ACID, DIPOTASSIUM GLYCYRRHIZATE, TRIETHANOLAMINE, DISODIUM EDTA CITRIC ACID, PARFUM                                      | 5,72 |
| MICELARNA OTOPINA ZA ČIŠĆENJE MASNE KOŽE SKLONE AKNAMA       | POLOXAMER 188 DISODIUM COCOAMPHODIACETATE DIHYDROCHOLETH-30                  | HEXYLENE GLYCOL GLYCERIN ZINC PCA  | SODIUM LACTATE, SODIUM CHLORIDE DISODIUM EDTA, CITRIC ACID IODOPROPYNYL BUTYL CARBAMATE  | 5,31 |
| GEL ZA ČIŠĆENJE MASNE KOŽE                                   | SODIUM LAURETH SULFATE, PEG-8, COCO-BETAINE, PEG-120 METHYL GLUCOSE DIOLEATE | CAPRYLYL GLYCOL HEXYLENE GLYCOL  | GLYCOLIC ACID, TRIETHANOLAMINE SODIUM BENZOATE, SODIUM HYDROXIDE SODIUM CHLORIDE, SALICYLIC ACID, DIPOTASSIUM GLYCYRRHIZATE, CITRIC ACID, PERFUME                              | 5,38 |

Tablica 10. Proizvođač br. 2 sastav i pH proizvoda za čišćenje lica. Nazivlje prema INCI.

| NAZIV PROIZVODA                          | POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI  | OVLAŽIVAČI  | OSTALO  | pH   |
|--|---|---|---|------|
| GEL ZA ČIŠĆENJE MASNE KOŽE SKLONE AKNAMA | SODIUM LAUROYL METHYL ISETHIONATE, ZINC COCETH SULFATE, POLYSORBATE 20, SODIUM COCOAMPHOACETATE, CETEARETH-60 MYRISTYL GLYCOL | GLYCERYL LAURATE PEG-40 HYDROGENATED CASTOR OIL   | CITRIC ACID, DISODIUM EDTA FRAGRANCE, SODIUM BENZOAT SODIUM HYDROXIDE, SODIUM SULFATE, ZINC GLUCONATE | 5,73 |
| MICELARNA VODA ZA MASNU KOŽU             | PEG-6 CAPRYLIC/CAPRIC GLYCERIDES PEG-40 HYDROGENATED CASTOR OIL   | BUTYLENE GLYCOL PENTYLENE GLYCOL GLYCERYL LAURATE | CETRIMONIUM BROMIDE DISODIUM EDTA FRAGRANCE   | 5,52 |
| LOSION ZA ČIŠĆENJE NETOLERANTNE KOŽE     | COCO-GLUCOSIDE SODIUM CETEARYL SULFATE  | CETEARYL ALCOHOL                                  | CETRIMONIUM BROMIDE, SERINE, DIPOTASSIUM PHOSPHATE DISODIUM EDTA o- PHENOXYETHANOL                    | 5,32 |
| MICELARNI LOSION                         | PEG-6 CAPRYLIC/CAPRIC GLYCERIDES  | PEG-40 HYDROGENATED CASTOR OIL PENTYLENE GLYCOL   | CETRIMONIUM BROMIDE DISODIUM EDTA FRAGRANCE SCLEROTIUM GUM SODIUM CHLORIDE                            | 5,1  |
| PJENA ZA ČIŠĆENJE OSJETLJIVE KOŽE        | SODIUM COCOAMPHOACETATE DISODIUM COCOYL GLUTAMATE   | PROPYLENE GLYCOL GLUTAMIC ACID LACTIC ACID        | SODIUM CHLORIDE CITRIC ACID DISODIUM EDTA, FRAGRANCE, SODIUM BENZOAT                                  | 5,22 |
| BLAGI LOSION ZA ČIŠĆENJE                 | PEG-7 GLYCERYL COCOATE  | HYDROGENATED STARCH HYDROLYSATE                   | TRISODIUM EDTA, PHENOXYETHANOL STEARALKONIUM HECTORITE  | 5,13 |



Tablica 11. Proizvođač br.3 sastav i pH proizvoda za čišćenje lica. Nazivlje prema INCI.

| NAZIV PROIZVODA               | POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI  | OVLAŽIVAČI   | OSTALO   | pH   |
|-------------------------------|---|--|--|------|
| MICELARNA VODA ULTRA SENSITIV | POLOXAMER 124<br>POLOXAMER 184<br>POLYSORBATE 80                          | GLYCERIN, PEG-7 CAPRYLIC/CAPRIC GLYCERIDES<br>PEG-6 CAPRYLIC/CAPRIC GLYCERIDES   | DISODIUM EDTA, BHT MYRTRIMONIUM BROMIDE  | 4,84 |
| FIZIOLOŠKI GEL ZA ČIŠĆENJE    | POLOXAMER 184, DISODIUM COCOAMPHODIACETATE<br>POLYSORBATE80, CETEARETH-25 | ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER, ETHYLHEXYL PALMITATE ISOHEXADECANE<br>PARAFFINUM LIQUIDUM / MINERAL OIL<br>GLYCERIN, CAPRYLYL GLYCOL, ACRYLAMIDE/SODIUM ACRYLOYLDIMETHYL TAURATE COPOLYMER | CETERYL ALCOHOL, SODIUM HYDROXIDE, DISODIUM EDTA, MYRTRIMONIUM BROMIDE, BENZOIC ACID, PARFUM   | 5,12 |
| NJEGUJUĆI GEL ZA PRANJE LICA  | COCO-BETAINE<br>POLYSORBATE 60  | GLYCERIN, PROPYLENE GLYCOL, CAPRYLYL GLYCOL, CERAMIDE NP, NIACINAMIDE  | PENTAERYTHRITYL TETRAETHYLHEXANOATE, AMMONIUM POLYACRYLOYLDIMETHYL TAUROATE, SODIUM CHLORIDE, DISODIUM EDTA, PANTHENOL T-BUTYL ALCOHOL, TOCOPHEROL | 5,27 |
| MICELARNA VODA ZA MASNU KOŽU  | DISODIUM COCOAMPHODIACETATE<br>DIHYDROCHOLETH-30, POLOXAMER 188           | HEXYLENE GLYCOL, GLYCERIN<br>SODIUM LACTATE<br>ZINC PCA  | POLYAMINOPROPYL BIGUANIDE<br>DISODIUM EDTA, CITRIC ACID, IODOPROPYNYL BUTYLCARBAMATE   | 4,92 |
| GEL                           | SODIUM LAURETH SULFATE, PEG-8<br>COCO-BETAINE                             | PEG-120 METHYL GLUCOSE DIOLEATE<br>HEXYLENE GLYCOL<br>CAPRYLYL GLYCOL, ZINC PCA  | SODIUM CHLORIDE, SODIUM HYDROXIDE, CITRIC ACID, SODIUM BENZOATE, PHENOXYETHANOL, PARFUM  | 5,4  |
| KREMA ZA ČIŠĆENJE MASNE KOŽE  | SODIUM LAURETH SULFATE<br>COCO-GLUCOSIDE                                  | ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER, GLYCERIN, PENTYLENE GLYCOL<br>CAPRYLYL GLYCOL, PROPANEDIOL, ZINC PCA   | ETHYLHEXYL PALMITATE, NIACINAMIDE, SODIUM HYDROXIDE, DISODIUM EDTA- PHENOXYETHANOL, PARFUM   | 5,76 |

Tablica 12. Proizvođač br.4 sastav i pH proizvoda za čišćenje lica. Nazivlje prema INCI.

| NAZIV PROIZVODA                      | POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI   | OVLAŽIVAČI  | OSTALO  | pH   |
|--------------------------------------|--|---|---|------|
| MICELARNA VODA ZA OSJETLJIVU KOŽU    | PEG-6 CAPRYLIC/CAPRIC GLYCERIDES   | PROPYLENE GLYCOL, MANNITOL, XYLITOL, RHAMNOSE<br>FRUCTOOLIGOSACCHARIDES   | CETRIMONIUM BROMIDE, DISODIUM EDTA, CUCUMIS SATIVUS (CUCUMBER) FRUIT EXTRACT  | 4,67 |
| GEL ZA OSJETLJIVU KOŽU               | SODIUM COCOAMPHOACETATE<br>SODIUM LAUROYL SARCOSINATE, COCO-GLUCOSIDE<br>PEG-90 GLYCERYL ISOSTEARATE<br>LAURETH-2,             | GLYCERYL OLEATE<br>MANNITOL, XYLITOL, RHAMNOSE, HYDROGENATED PALM GLYCERIDES<br>CITRATE, FRUCTOOLIGOSACCHARIDES | PROPANEDIOL, CITRIC ACID<br>SODIUM CITRATE, TOCOPHEROL<br>LECITHIN, ASCORBIL PALMITATE  | 5,53 |
| GEL ZA KOŽU SKLONU CRVENILU          | SODIUM LAURETH SULFATE, COCO BETAINE, SODIUM LAUROYL SARCOSINATE, PEG-90 GLYCERYL ISOSTEARATE<br>COCO GLUCOSIDE<br>LAURETH- 2, | MANNITOL, XYLITOL<br>RHAMNOSE,<br>FRUCTOOLIGOSACCHARIDES<br>GLYCERYL OLEATE, CAPRYLIC/CAPRIC TRIGYCERIDE        | ZINC GLUCONATE, CITRIC ACID, SODIUM CLORIDE, AMMONIUM GLYCYRRHIZATE, PYRIDOXINEHCL, DISODIUM EDTA, SODIUM HYDROXIDE<br>LAMINARIA OCHROLEUCA EXTRACT, LYSINE AZELATE | 5,12 |
| MICELARNA VODA ZA KOŽU SKLONU AKNAMA | PEG-6 CAPRYLIC/CAPRIC GLYCERIDES   | MANNITOL,XYLITOL, RHAMNOSE<br>FRUCTOOLIGOSACCHARIDES<br>PROPYLENE GLYCOL<br>ZINC GLUCONATE                      | SODIUM CITRATE, CETRIMONIUM BROMIDE, CITRIC ACID, DISODIUM EDTA, COPPER SULFATE, GINKGO BILOBA LEAF EXTRACT, FRAGRANCE  | 4,98 |
| GEL ZA KOŽU SKLONU AKNAMA            | SODIUM COCOAMPHOACETATE,<br>SODIUM LAURETH SULFATE, PEG-90,<br>GLYCERYL ISOSTEARATE,<br>LAURETH-2                              | MANNITOL, XYLITOL<br>RHAMNOSE, PROPYLENE GLYCOL<br>FRUCTOOLIGOSACCHARIDES, LACTIC ACID                          | DISODIUM EDTA, SODIUM HYDROXIDE, ZINC SULFATE, COPPER SULFATE, GINKGO BILOBA LEAF EXTRACT, SODIUM CLORIDE, FRAGRANCE  | 5,05 |

Tablica 13. Proizvođač br.5 sastav i pH proizvoda za čišćenje lica. Nazivlje prema INCI.

| NAZIV PROIZVODA  | POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI                            | OVLAŽIVAČI  | OSTALO  | pH   |
|--|---|---|---|------|
| GEL ZA ČIŠĆENJE LICA KOŽE SKLONE AKNAMA                  | SODIUM COCOAMPHOACETATE<br>SODIUM LAURETH SULFATE   | PROPYLENE GLYCOL  | SODIUM CHLORIDE<br>CITRIC ACID<br>SODIUM BENZOATE, ACIDUM SALYCILICUM   | 5,38 |
| OSVJEŽAVAJUĆI LOSION ZA ČIŠĆENJE KOŽE SKLONE AKNAMA      | POLOXAMER 124<br>PEG- 40 HYDROGENATED<br>CASTOR OIL | BUTYLENE GLYCOL<br>SODIUM LACTAT<br>GLYCERYL CAPRYLATE  | ALCOHOL DENAT, SODIUM HYDROXIDE,<br>PHENOXYETHANOL, PARFUM  | 5,25 |
| PILING ZA ČIŠĆENJE LICA                                  | COCO GLUCOSIDE<br>COCO-BETAINE                      | MANNITOL, SODIUM LACTAT<br>MICROCRYSTALLINE CELLULOSE<br>ACRYLATES /C10-30 ALKYL ACRYLATE<br>CROSSPOLYMER   | SODIUM CHLORIDE, SODIUM HYDROXIDE<br>CELLULOSE, POLYQUATERNIUM-10 SODIUM<br>BENZOATE, PHENOXYETHANOL,<br>BENZOPHENONE-4, PARFUM   | 5,19 |
| 3 U 1 MICELARNA OTOPINA ZA ČIŠĆENJE OSJETLJIVE KOŽE LICA | POLOXAMER 124,<br>SODIUM<br>COCOAMPHOACETATE        | GLYCEROL, GLYCERYL GLUCOSIDE,<br>SODIUM HYALURONATE   | TRISODIUM EDTA,<br>SODIUM CHLORIDE<br>1-2-HEXANEDIOL, PHENOXYETHANOL  | 4,97 |
| MLIJEKO ZA ČIŠĆENJE OSJETLJIVE KOŽE LICA                 | SODIUM CETEARYL<br>SULFATE                          | GLYCEROL<br>C12-15 ALKYL BENZOATE, CAPRYLIC/CAPRIC<br>TRIGLYCERID GLYCERYL GLUCOSIDE,<br>SODIUM HYALURONATE | CETEARYL ALCOHOL,<br>OCTYLDODECANOL,SODIUM CITRATE,<br>CITRIC ACID, ISOPROPYL PALMITATE,<br>CARBOMER, TRISODIUM EDTA, ETHYL<br>PARABEN 1-2-HEXANEDIOL<br>PHENOXYETHANOL PIROKTON OLAMN<br>POTASSIUM SORBATE | 5,67 |
| GEL ZA ČIŠĆENJE OSJETLJIVE KOŽE LICA                     | COCO-BETAINE<br>COCO GLUCOSIDE                      | GLYCEROL, GLYCERYL GLUCOSIDE, SODIUM<br>HYALURONATE ACRYLATES/C10-30 ALKYL<br>ACRYLATE/CROSSPOLYMER         | TRISODIUM EDTA<br>SODIUM CHLORIDE, SODIUM BENZOATE  | 5,36 |

## 4. RASPRAVA

Osnovne sastavnice proizvoda za čišćenje su površinski aktivne tvari. Koncentracija PAT u proizvodima se kreće od 10-15 %. Miješanjem različitih PAT dobivaju se proizvodi blažeg djelovanja koji su kompatibilni s kožom i smanjuje se iritirajući učinak pojedinih PAT.

Tablica 14. Površinski aktivne tvari prisutne u ispitivanim proizvodima za čišćenje Nazivlje prema INCI.

| ANIONIJSKI   | NEIONIJSKI   | AMFOTERNI                  | KATIJSKI               |
|--|--|----------------------------|------------------------|
| SODIUM CETEARYL SULFATE  | POLYSORBATE 20, POLYSORBATE 80   | SODIUM<br>COCOAMPHOACETATE | CETRIMONIUM<br>BROMIDE |
| ZINC COCETH SULFATE  | CETEARETH- 60 MYRISTYL GLYCOL,<br>CETEARETH- 25, LAURETH- 2  | COCO-BETAINE               |                        |
| SODIUM LAUROYL METHYL<br>ISETHIONATE<br>SODIUM LAURETH SULFATE<br>SODIUM LAURETH- 8 SULFATE<br>MAGNESIUM LAURETH- 8 SULFATE<br>MAGNESIUM LAURETH SULFATE | PEG- 40 HYDROGENATED CASTOR OIL,<br>PEG- 6 CAPRYLIC/CAPRIC GLYCERIDES<br>PEG- 7 GLYCERYL COCOATE<br>PEG- 20 GLYCERYL TRIISOSTEARATE<br>PEG- 60 HYDROGENATED CASTOR OIL<br>PEG- 90 GLYCERYL ISOSTEARATE<br>PEG- 120 METHYL GLUCOSE DIOLEATE | COCAMIDOPROPYL<br>BETAINE  |                        |
| DISODIUM COCOYL GLUTAMATE  | COCO-GLUCOSIDE   |                            |                        |
| SODIUM METHYL COCOYL TAURATE   | POLOXAMER 184, POLOXAMER 124   |                            |                        |
| SODIUM LAUROYL SARCOSINATE   | DIHYDROCHOLETH- 30   |                            |                        |

Anionske PAT su najčešće primarne u proizvodima za čišćenje zbog velike moći čišćenja i izvrsne karakteristike pjenjenja, premda one izazivaju najviše iritacija na koži. Amfoterne PAT se koriste u kombinaciji s anionskim, kako bi proizvod imao blaže djelovanje na kožu. One imaju dobru moć čišćenja i dobre karakteristike pjenjenja, umjerenu antibakterijsku aktivnost, nisu toksične i kompatibilne su s različitim pH vrijednostima [12]. Najčešće se koriste koko amidopropil betaini (*cocoamidopropil betaini*) i koko amfoacetat (*cocoamphoacetate*).

Neionske PAT su bolje od anionskih zbog svog blagog djelovanja na kožu. U proizvodima se najviše koriste polisorbati, poloksameri i polietilenglikoli (PEG). Polisorbati su neionske PAT koje se proizvode reakcijom sorbitola s etilen oksidom. Broj u imenu polisorbata označava prosječni broj molova etilen oksida koji je reagirao

po molu sorbitola. Najčešće korišteni su polisorbitat 20 (*polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate*) i polisorbitat 80 (*polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate*). Poloksameri su polioksipropilen/polioksietilen polimeri. Nastaju kondenzacijom propilen oksida na jezgru propilen glikola, a zatim kondenzacijom etilen oksida na oba kraja polioksipropilenske baze. Ima ih više od 30. To su PAT umjerenog pjenjenja. U proizvodima za čišćenje se nalaze poloxamer 124 i poloxamer 184 (Tablica 14.).

PEG-ovi su polietilen glikolni spojevi kondenziranog etilen oksida i vode, opće formule:  $H(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ , gdje n označava prosječni broj oksietilenskih skupina. Budući da su mnogi PEG-ovi hidrofilni koriste se u mnogim kozmetičkim proizvodima zbog njihove topljivosti i viskoznosti kao surfaktanti, emulgatori, humektansi, veziva, stabilizatori emulzije i sredstva za povećanje viskoznosti. Sigurni su pri koncentraciji do 10 % u proizvodima koji se ispiru s kože. Uglavnom se upotrebljavaju kao emolijenti zbog sposobnosti zadržavanja na površini kože [19] (Tablica 15.).

Tablica 15. PEG-ovi u ispitivanim proizvodima za čišćenje

|  |   |
|--|---|
| PEG-7<br>CAPRYLIC/CAPRIC<br>GLYCERIDES | polietilen glikolni derivat smjese mono-, di- i triglicerida kaprilnih i kapronskih kiselina s prosječno 7 mola etilen oksida. Koristi se kao sredstvo za njegu kože omekšivač; sredstvo za emulgiranje, PAT  |
| PEG-7<br>GLYCERYL COCOATE              | polietilen glikol eter gliceril kokosa, derivat polietilen glikola monoglicerida kokosovog ulja s prosječnom vrijednošću etoksilacije od 7 sredstvo za njegu kože - omekšivač, PAT, sigurni su u koncentraciji do 5% u proizvodima za čišćenje kože |
| PEG-8<br>CAPRYLIC/CAPRIC<br>GLYCERIDES | polietilen glikolni derivat smjese mono-, di- i triglicerida kaprilnih i kapronskih kiselina s prosječno 8 mola etilen oksida – omekšivač, sredstvo za emulgiranje  |
| PEG-40<br>HYDROGENATED<br>CASTOR OIL   | hidrogenirano ricinusovo ulje je derivat polietilen glikola hidrogeniranog ricinusovog ulja s prosječno 40 mola etilen oksida sredstvo za njegu kože, omekšivač, PAT, sredstvo za zgušnjavanje  |
| PEG-60<br>HYDROGENATED<br>CASTOR OIL   | hidrogenirano ricinusovo ulje je derivat polietilen glikola hidrogeniranog ricinusovog ulja s prosječno 60 mola etilen oksida sredstvo za njegu kože, omekšivač, PAT  |
| PEG-90 GLYCERYL<br>ISOSTEARATE         | polietilen glikolni eter gliceril izostearata, posjeduje emolijentna svojstva i pridonosi viskoznosti, koristi se do 10 % kao emulgator u proizvodima za čišćenje lica  |
| PEG-120<br>METHYL GLUCOSE<br>DIOLEATE  | metil glukoza dioleat je diester metil glikozida i oleinske kiseline, koristi se kao emolijens i PAT  |

Današnji proizvodi za čišćenje s blagim djelovanjem na kožu sadrže u svojim formulacijama molekule koje mogu zadržati vodu na površini kože za vrijeme čišćenja i na taj način značajno povećati hidrataciju kože [10]. Proizvodi za čišćenje izazivaju percepciju stezanja, hrapavosti, svrbeža nakon primjene, što je posljedica visoke stope dehidracije nakon pranja. Stoga, molekule koje pridonose hidrataciji uglavnom umanjuju dehidracijski učinak proizvoda. To su spojevi koji smanjuju TWEL i povećavaju sadržaj vode u rožnatom sloju. Postoje tri vrste ovlaživača prema njihovom mehanizmu djelovanja i to su: okluzivi (tvari koje fizički blokiraju TWEL u rožnatom sloju), zatim humektansi (supstance male molekularne mase koje pomažu SC-u da veže vodu iz vanjskog okruženja) i emolijensi (lipidi i ulja, koji hidratiziraju i poboljšavaju mekoću kože, fleksibilnost i glatkoću) (Tablica 16.). Alfa hidroksi kiseline (limunska kiselina, glikolna kiselina, mliječna kiselina, natrij citrat) i beta hidroksi kiseline (salicilna kiselina) koriste se kao humektansi i puferi u proizvodima za čišćenje i u većim koncentracijama kao eksfolijanti.

Tablica 16. Ovlaživači u ispitivanim proizvodima za čišćenje kože. Nazivlje prema INCI.

| EMOLIJENSI                           | HUMEKTANSI  | OKLUZIVI                                     |
|--------------------------------------|---|--|
| GLYCERYL LAURATE                     | GLYCEROL  | PARAFFINUM LIQUIDUM / MINERAL OIL            |
| CETEARYL ALCOHOL                     | DIPROPYLENE GLYCOL  | PEG-7 CAPRYLIC/CAPRIC GLYCERIDES             |
| ETHYLHEXYL PALMITATE                 | CAPRYLYL GLYCOL, HEXYLENE GLYCOL, PROPYLENE GLYCOL, BUTYLENE GLYCOL, PENTYLENE GLYCOL | PEG-6 CAPRYLIC/CAPRIC GLYCERIDES             |
| C12-15 ALKYL BENZOATE                | GLUTAMIC ACID, LACTIC ACID, (ALPHA HYDROXY KISELINE)                                  | ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER |
| HYDROGENATED STARCH HYDROLYSATE      | MANNITOL, XYLITOL, RHAMNOSE   |  |
| ISOHEXADECANE                        | FRUCTOOLIGOSACCHARIDES  |  |
| HYDROGENATED PALM GLYCERIDES CITRATE | GLYCERYL OLEATE, GLYCERYL CAPRYLATE, GLYCERYL GLUCOSIDE                               |  |
| GLYCERYL STEARATE                    | SODIUM HYALURONATE  |  |

U nekim od analiziranih proizvoda su prisutni biljni ekstrakti kao što su ekstrakt sjemenki moringe (*Moringa Pterygosperma seed extract*), ekstrakt korijena sladića (*Dipotassium glycyrrhiza*), ekstrakt krastavca (*Cucumis sativus fruit extract*), ekstrakt alge laminarije (*Laminaria ochroleuca extract*) i ekstrakt ginka (*Ginkgo biloba extract*).

Ekstrakt moringe sadrži flavonoide, karotenoide i saponine te ispoljava tonirajuće i protuupalno djelovanje na kožu [29]. Ekstrakt korijena sladića se koristi za umirenje kože jer sadrži velike koncentracije flavonoida, kao što je glabridin, koji imaju antioksidativna svojstva [30]. Također ima i adstringentni učinak. Ekstrakt krastavca učinkovito hidratizira kožu zbog bogatog sastava polisaharida. Nakon topikalne primjene na koži stvara sloj nalik na gel koji djeluje kao prepreka za isparavanje vode [31]. Smeđa alga laminarija ima protuupalno djelovanje [32]. Ekstrakt ginka je bogat kvercetinom, flavonoidom koji je poznat po svojim protuupalnim svojstvima. On može smanjiti upalu i smiriti kožu, te je odličan sastojak za kožu koja ima akne, ekceme ili druge vrste crvenila lica i upale [33].

Pomoćne tvari u proizvodima za čišćenje

Svojstva pojedinih adjuventnih skupina često se preklapaju pa se neka tvar koristi u nekoliko svrha. U analiziranim proizvodima tako nalazimo supstance kao što su kaprilni/kaprinski trigliceridi (*caprylic/capric glycerides*). Proizvedeni su esterifikacijom glicerola s mješavinom kaprilne (8 ugljikovih atoma) i kaprinske (10 ugljikovih atoma) masne kiseline iz kokosovog ili palminog ulja. Oni se koriste u proizvodu za hidratiziranje kože i kao ugušćivači. Zatim, akrilatni polimeri (*acrylates/c10-30 alkyl acrylate crosspolymer*) koji se prema kozmetičkoj bazi podataka koriste kao stabilizatori, povećavaju viskoznost proizvoda i formiraju zaštitni filma na površini kože.

C12-15 alkil benzoat (*C12-15 alkyl benzoate*) je smjesa estera benzojeve kiseline i alkohola koji imaju duljinu lanca od 12 do 15 ugljikovih atoma. Koristi se kao otapalo i omekšivač kože.

Tablica 17. prikazuje sastav proizvoda za čišćenje masne kože. Proizvođači 1. i 3. deklariraju svoje proizvode kao proizvode za čišćenje masne kože s proširenim porama, zatim proizvođač 4. deklarira svoje proizvode kao proizvode za čišćenje masne i mješovite kože, dok proizvođači 2. i 5. deklariraju svoje proizvode kao proizvode za čišćenje masne kože sklone aknama.

Od proizvoda se koriste micelarne vode, gelovi, losioni, pilinzi i krema.

Proizvodi koji imaju najblaže djelovanje na kožu su micelarne vode proizvođača br. 2. i 4. te losion proizvođača br. 5 jer sadrže blage neionske PAT, zatim humektanse i emolijense i imaju kiseli pH. Micelarna voda proizvođača br 4. još sadrži bakar sulfat i ekstrakt ginka, koji imaju umirujućí učinak na kožu. Zatim je tu losion proizvođača br. 1 koji ne sadrži PAT, alkoholna je otopina, ali sadrži humektanse i emolijense pa

ne izaziva isušivanja kože prilikom upotrebe. Osim toga sadrži ekstrakt sladića koji ima protuupalno djelovanje. Nadalje micelarne vode proizvođača br. 1 i br. 3 i piling proizvođača br. 5 u svom sastavu sadrže kombinaciju neionskih i amfoternih PAT. Zatim krema proizvođača br. 3 sadrži kombinaciju anionskih i neionske PAT, i gel proizvođača br. 5 sadrži kombinaciju anionskih i amfoternih PAT. Na kraju tu su proizvodi koji sadrže kombinaciju anionskih, neionskih i amfoternih PAT (gelovi proizvođača br. 1, 2, 3 i 4). Amfoterne i neionske PAT umanjuju iritirajući potencijal anionskih. Gel proizvođača br. 1 sadrži ekstrakt sladića (umirujuće, adstringentno djelovanje), a proizvođača br. 4 ekstrakt ginka (protuupalno djelovanje). Svi analizirani proizvodi prikladni su za čišćenje masne i/ili mješovite kože kako su i deklarirani. pH ispitivanih proizvoda se kretao od 4,92 do 6,31. Svojim sastavom i blago kiselim pH zadovoljavaju kriterije čišćenja i blagosti prema koži.

Tablica 17. Proizvodi za čišćenje normalne i/ili masne kože. Nazivlje prema INCI.

| PODJELA PROIZVODA | NAZIV PROIZVODA  | POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI  | OVLAŽIVAČI   | AKTIVNE TVARI   | pH   |
|-------------------|------------------|---|--|---|------|
| MICELARNA VODA    | proizvođač br. 1 | POLOXAMER 188<br>DISODIUM<br>COCOAMPHODIACETATE<br>DIHYDROCHOLETH-30      | HEXYLENE GLYCOL, GLYCERIN,<br>ZINC PCA   | SODIUM LACTATE  | 5,31 |
|                   | proizvođač br.2  | PEG-6 CAPRYLIC/CAPRIC<br>GLYCERIDES, PEG-40<br>HYDROGENATED<br>CASTOR OIL | BUTYLENE GLYCOL,<br>PENTYLENE GLYCOL,<br>GLYCERYL LAURATE                                      |   | 5,52 |
|                   | proizvođač br.3  | DISODIUM<br>COCOAMPHODIACETATE<br>DIHYDROCHOLETH-30,<br>POLOXAMER 188     | HEXYLENE GLYCOL, GLYCERIN,<br>SODIUM LACTATE, ZINC PCA   |   | 4,92 |
|                   | proizvođač br.4  | PEG-6 CAPRYLIC/CAPRIC<br>GLYCERIDES                                       | MANNITOL, XYLITOL,<br>RHAMNOSE,<br>FRUCTOOLIGOSACCHARIDES,<br>PROPYLENE GLYCOL, LACTIC<br>ACID | CUPER SULFATE,<br>GINKO BILOBA<br>LEAF EXTRACT                    | 4,98 |
| LOSION            | proizvođač br. 1 |   | PEG-60 HYDROGENATED<br>CASTOR OIL, GLYCEROL,<br>PROPYLENE GLYCOL                               | GLYCOLIC ACID,<br>SALICYLIC ACID,<br>DIPOTASSIUM<br>GLYCYRRHIZATE | 5,72 |
|                   | proizvođač br. 5 | POLOXAMER 124,<br>PEG-40 HYDROGENATED<br>CASTOR OIL                       | BUTYLENE GLYCOL, SODIUM<br>LACTATE, GLYCERYL CAPRYLATE   |   | 5,25 |

Nastavak tablice 17. Proizvodi za čišćenje normalne i/ili masne kože

| PODJELA<br>PROIZVODA | NAZIV<br>PROIZVODA   | POVRŠINSKI<br>AKTIVNE<br>TVARI   | OVLAŽIVAČI  | AKTIVNE TVARI   | pH   |
|----------------------|----------------------|--|---|---|------|
| PILING               | proizvođač<br>br. 5  | COCO GLUCOSIDE<br>COCO-BETAINE   | MICROCRYSTALLINE CELLULOSE<br>ACRYLATES/C10-30 ALKYL<br>ACRYLATE CROSSPOLYMER<br>CELLULOSE, MANNITOL, SODIUM<br>LACTAT                            |   | 6,31 |
| KREMA                | proizvođač<br>br. 3. | SODIUM LAURETH<br>SULFATE, COCO-<br>GLUCOZIDE  | ACRYLATES/C10-30 ALKYL<br>ACRYLATE CROSSPOLYMER, PEG-<br>120 METHYL GLUCOSE DIOLEATE,<br>GLYCERIN, PENTYLENE GLYCOL,<br>CAPRYLYL GLYCOL, ZINC PCA | NIACINAMIDE   | 5,78 |
| GEL                  | proizvođač<br>br. 1  | SODIUM LAURETH<br>SULFATE, PEG-8,<br>COCO-BETAINE  | PEG-120 METHYL GLUCOSE<br>DIOLEATH, CAPRYLYL GLYCOL,<br>HEXYLENE GLYCOL   | GLYCOLIC ACID,<br>SALICYLIC ACID,<br>DIPOTASSIUM<br>GLYCYRRHIZATE | 5,38 |
|                      | proizvođač<br>br. 2  | SODIUM LAUROYL<br>METHYL<br>ISETHIONATE, ZINC<br>COCETH SULFATE,<br>POLYSORBATE 20,<br>SODIUM<br>COCOAMPHOACETATE<br>CETEARETH-60<br>MYRISTYL GLYCOL | GLYCERYL LAURATE, PEG-40<br>HYDROGENATED CASTOR OIL   | ZINC GLUCONATE  | 5,73 |
|                      | proizvođač<br>br. 3  | SODIUM LAURETH<br>SULFATE, PEG-8 COCO-<br>BETAINE  | PEG-120 METHYL GLUCOSE<br>DIOLEATE, HEXYLENE GLYCOL<br>CAPRYLYL GLYCOL, ZINC PCA  |   | 5,4  |
|                      | proizvođač<br>br.4   | SODIUM<br>COCOAMPHOACETATE,<br>SODIUM LAURETH<br>SULFATE, PEG-90<br>GLYCERYL<br>ISOSTEARATE,<br>LAURETH-2  | MANNITOL, XYLITOL,<br>RHAMNOSE, PROPYLENE<br>GLYCOL,FRUCTOOLIGO-<br>SACCHARIDES, LACTIC ACID  | ZINC SULFATE,<br>COPPER SULFATE,<br>GINKGO BILOBA<br>LEAF EXTRACT | 5,05 |
|                      | proizvođač<br>br. 5  | SODIUM<br>COCOAMPHOACETATE<br>SODIUM LAURETH<br>SULFATE  | PROPYLENE GLYCOL  | ACIDUM<br>SALYCILICUM   | 5,38 |



Tablica 18. prikazuje proizvode za čišćenje osjetljive kože lica. Od proizvoda se koriste micelarne vode, gelovi, pjene, losioni i mlijeko. Proizvodi za čišćenje koji imaju najblaže djelovanje na osjetljivu kožu su micelarne vode proizvođača br. 2, 3 i 4 te losion proizvođača 2 koji sadrže blage PAT (neionske), ovlaživače i imaju kiseli pH. Micelarna voda proizvođača br. 4 sadrži ekstrakt krastavca koji stvara gel na površini kože i time sprečava isparavanje vode. Obzirom na blago djelovanje prema koži, slijede proizvodi koji sadrže kombinaciju neionskih i amfoternih PAT (micelarne vode proizvođača br. 1 i 5 i dva gela proizvođača br. 3 i gel proizvođača br. 5). Zatim su tu proizvodi koji sadrže kombinaciju anionskih i amfoternih PAT (gel proizvođača br.1 i pjene proizvođača br. 1 i 2) te losion proizvođača br. 2 koji sadrži kombinaciju anionskih i neionskih PAT. Gel proizvođača br.1 još sadrži ekstrakt moringe koji pridonosi hidrataciji kože. Nadalje dva gela proizvođača br. 4 sadrže kombinaciju anionskih, neionskih i amfoternih PAT. Jedan od gelova proizvođača br. 4 sadrži ekstrakt alge laminarije koji djeluje protuupalno. Na kraju tu je mlijeko proizvođača br. 5 koji sadrži anionsku PAT.

Svi proizvodi imaju u svom sastavu ovlaživače. pH proizvoda se kreće od pH 4,67 do 5,88, što odgovara pH kože.

Tablica 18. Proizvodi za čišćenje osjetljive kože lica Nazivlje prema INCI.

| PODJELA PROIZVODA | NAZIV PROIZVODA            | POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI                       | OVLAŽIVAČI   | AKTIVNE TVARI                            | pH   |
|-------------------|----------------------------|--|--|--|------|
| MICELARNA VODA    | proizvod proizvođača br.1  | POLOXAMER 184, DISODIUM COCOAMPHODIACETATE     | HEXYLENE GLYCOL, GLYCERIN  | PANTHENOL                                | 5,88 |
|                   | proizvod proizvođača br. 2 | PEG-6 CAPRYLIC/CAPRIC GLYCERIDES               | PEG-40 HYDROGENATED CASTOR OIL, PENTYLENE GLYCOL                             |  | 5,1  |
|                   | proizvod proizvođača br. 3 | POLOXAMER 124 , POLOXAMER 184 , POLYSORBATE 80 | GLYCERIN, PEG-7 CAPRYLIC/CAPRIC GLYCERIDES, PEG-6 CAPRYLIC/CAPRIC GLYCERIDES |  | 4,84 |
|                   | proizvod proizvođača br. 4 | PEG-6 CAPRYLIC/CAPRIC, GLYCERIDES              | PROPYLENE GLYCOL, MANNITOL XYLITOL, RHAMNOSE, FRUCTOOLIGOSACCHARIDES         | CUCUMIS SATIVUS (CUCUMBER) FRUIT EXTRACT | 4,67 |
|                   | proizvod proizvođača br. 5 | POLOXAMER 124, SODIUM COCOAMPHOACETATE         | GLYCERYL GLUCOSIDE, GLYCEROL, SODIUM HYALURONATE                             |  | 4,97 |

Nastavak tablice 18. Proizvodi za čišćenje osjetljive kože lica

| PODJELA PROIZVODA | NAZIV PROIZVODA            | POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI   | OVLAŽIVAČI   | AKTIVNE TVARI   | pH   |
|-------------------|----------------------------|--|--|---|------|
| GEL               | proizvod proizvođača br.1  | COCO-BETAINE, SODIUM COCOYL GLYCINATE  | PEG-120 METHYL GLUCOSE DIOLEATE, GLYCERIN, DIPROPYLENE GLYCOL, CAPRYLYL GLYCOL, LAURIC ACID  | MORINGA PTERYGO-SPERMA SEED EXTRACT                               | 5,23 |
|                   | proizvod proizvođača br. 3 | POLOXAMER 184, DISODIUM COCOAMPHODIACETATE POLYSORBATE 80, CETEARETH-25                      | ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER, ETHYLHEXYL PALMITATE ISOHEXADECANE PARAFFINUM LIQUIDUM / MINERAL OIL GLYCERIN, CAPRYLYL GLYCOL, ACRYLAMIDE/SODIUM ACRYLOYLDIMETHYL TAURATE CROSPOLYMER |   | 5,12 |
|                   | proizvod proizvođača br. 4 | SODIUM COCOAMPHOACETAT, SODIUM LAUROYL SARCO SINATE, COCO-GLUCOSIDE, LAURETH-2               | PEG-90 GLYCERYL ISOSTEARATE, GLYCERYL OLEATE, MANNITOL, XYLITOL, RHAMNOSE, HYDROGENATED PALM GLYCERIDES CITRATE, FRUCTOOLIGOSACCHARIDES  |   | 5,53 |
|                   | proizvod proizvođača br. 5 | COCO-BETAINE, COCO GLUCOSIDE   | GLYCEROL, GLYCERYL GLUCOSIDE, SODIUM HYALURONATE ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE/CROSSPOLYMER  |   | 5,38 |
|                   | proizvod proizvođača br. 3 | COCO-BETAINE, POLYSORBATE 60   | GLYCERIN, PROPYLENE GLYCOL, CAPRYLYL GLYCOL, CERAMIDE NP NIACINAMIDE   | PANTHENOL   | 5,27 |
|                   | proizvod proizvođača br. 4 | SODIUM LAURETH SULFATE, COCO-BETAINE, SODIUM LAUROYL SARCO SINATE, COCO GLUCOSIDE, LAURETH-2 | PEG-90 GLYCERYL ISOSTEARATE, MANNITOL, XYLITOL, RHAMNOSE, FRUCTOOLIGOSACCHARIDES, GLYCERYL OLEATE, CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE  | LAMINARIA OCHROLEUCA EXTRACT, ZINC GLUCONATE, LYSINE AZELATE      | 5,12 |
| PJENA             | proizvod proizvođača br. 1 | SODIUM LAURETH SULFATE, DISODIUM COCOAMPHODIACETATE, COCO-BETAINE                            | DIPROPYLENE GLYCOL GLYCERIN, PEG-200 HYDROGENATED GLYCERYL PALMATE, PEG-30 GLYCERYL COCOATE, PEG-7 GLYCERYL COCOATE, BUTYLENE GLYCOL   | BUTYROSPERMUM PARKII SEEDCAKE EXTRACT/SHEA BUTTER PARKII SEEDCAKE | 5,41 |
|                   | proizvod proizvođača br. 2 | SODIUM COCOAMPHOACETATE, DISODIUM COCOYL GLUTAMATE   | PROPYLENE GLYCOL, GLUTAMIC ACID LACTIC ACID  |   | 5,23 |
| LOSION            | proizvod proizvođača br.2  | PEG-7 GLYCERYL COCOATE   | HYDROGENATED STARCH HYDROLYSATE  |   | 5,13 |
|                   | proizvod proizvođača br. 2 | COCO-GLUCOSIDE, SODIUM CETEARYL SULFATE  | CETEARYL ALCOHOL   |   | 5,32 |
| MLIJEKO           | proizvod proizvođača br.5  | SODIUM CETEARYL SULFATE  | GLYCEROL, C12-15 ALKYL BENZOATE, CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE, GLYCERYL GLUCOSIDE, SODIUM HYALURONATE  |   | 5,67 |

## 5. ZAKLJUČAK

Proizvodi za čišćenje imaju značajan utjecaj na zdravlje i funkciju kože. Odabir adekvatnog proizvoda je vrlo važan obzirom na stanje i tip kože. Jednako je važno da ga ljekarnik može prema njegovom sastavu, preporučiti pacijentu. Kvalitetni proizvodi su karakterizirani svojim sastavom. Oni sadrže blage površinski aktivne tvari bez sapuna, zatim ovlaživače i omekšivače. Nakon primjene neće uzrokovati crvenilo, iritaciju ili svrbež. Tekući proizvodi za čišćenje su najbolji izbor za čišćenje lica. Unutar kategorije tekućih proizvoda, najmanje iritirajući proizvodi će sadržavati neionske površinski aktivne tvari u kombinaciji s omekšivačima i tvarima s prijavljenim protuupalnim i antiiritirajućim svojstvima. Analizirani proizvodi su podijeljeni prema tipu kože na: proizvode za čišćenje masne kože ili kože sklone aknama i proizvode za čišćenje suhe, osjetljive kože. Svi proizvodi svojim sastavom odgovaraju tipu kože kojem su namijenjeni.

pH proizvoda za čišćenje bi trebao biti blago kiseo kako ne bi utjecao na pH kože i zdravu mikrofloru. U ispitivanim proizvodima pH se kretao u rasponu od pH 4,67 do 6,43. Svi proizvodi, obzirom na pH zadovoljavaju kriterij kompatibilnosti s kožom.

Osim inovativne tehnologije izrade proizvoda za čišćenje, daljnja kozmetička istraživanja preduvjet su za nova saznanja o međusobnom odnosu pH vrijednosti proizvoda i sastavu PAT. Važna je kombinacija niske vrijednosti pH proizvoda s idealnom mješavinom PAT-a, čime se povećava kompatibilnost proizvoda s kožom i smanjuje nastanak iritacije. Isto tako, daljnja istraživanja su usmjerena prema izradi proizvoda za čišćenje kojima je moguće dodati aktivne tvari koje mogu ispoljiti svoj učinak na koži, bez obzira na ispiranje proizvoda s kože.

## 6. LITERATURA

1. Ertel K, Modern skin Cleaners, *Dermatol Clin.* 2000; 18(4):561-75.
2. Abbas S, Weiss Goldberg J & Massaro M, Personal cleaners technology and clinical performance, *Dermatologic Ther.* 2004; Suppl 1:35-42.
3. Draelos Z.D, The science behind skin care: Cleansers, *J Cosmet. Dermatol.* 2017; 1-7.
4. Ananthapadmanabhan KP, Moore DJ, Subramanyan K, Misra M, Meyer F. Cleansing without compromise: impact of cleansers on the skin barrier and the technology of mild cleansing. *Dermatol Ther.* 2004; 17 Suppl 1:16–25.
5. Draelos ZD. *Cosmetic Dermatology Products and Procedures.* Blackwell Publishing Ltd; 2010, str.77-105.
6. Ellsäßer S. *Körperpflegekunde und Kosmetik.* Springer Medizin Verlag Heidelberg; 2008 str. 39-154
7. Rhein L. Surfactant Action on Skin and Hair: Cleansing and Skin Reactivity Mechanisms. u: Johansson I, Somasundaram P. ur. *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces.* Elsevier; 2010, str. 305-369.
8. Ananthapadmanabhan KP, Subramanyan K, and Nole G. Moisturizing Cleansers. u: Loden M. and Maibach HI. ur. *Dry Skin and Moisturizers Chemistry and Function,* Taylor & Francis Group, 2006, str. 405-428
9. Zocchi G. Skin Feel Agents. u: O.Barel A, Paye M, Maibach HI. ur. *Handbook of cosmetic science and technology.* Informa Healthcare US. 2009; str. 357-370.
10. Paye M. Mechanism of Skin Irritation by Surfactants and Anti-Irritants a for Surfactant-Based Products. u: O.Barel A, Paye M, Maibach HI. ur. *Handbook of cosmetic science and technology.* Informa Healthcare US. 2009; str.455-470.
11. Oldenhove de Guertechin L. Surfactants: Classification. u: Barel A, Paye M, Maibach HI. ur. *Handbook of cosmetic science and technology.* Informa Healthcare US. 2009; str. 769-786.

12. Ananthapadmanabhan KP, Subramanyan K. Cleansing Agents. u: Baumann. L. ur. *Cosmetic Dermatology Principles and Practice*. The McGraw-Hill Companies, 2009; str. 263-272.
13. Deo N, Jockusch S, Turro NJ and Somasundaran P. Surfactant Interactions with Zein Protein; *Langmuir*, 2003; 19 (12), pp 5083–5088
14. Simion FA. In Vivo Models of Skin Irritation. u: Chew AI, Howard I. Maybach ur. *Irritant Dermatitis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006; 489-499
13. Corazza M, Lauriola MM, Zappaterra M, Bianchi A, Virgili A: Surfactants, skin cleansing protagonist. *J Eur Acad Dermatol Venereol*. 2010 Jan;24(1):1-6
14. Walters RM, Mao G, Gunn ET, Hornby S. Cleansing Formulations That Respect Skin Barrier Integrity. *Dermatol Res Pract*. 2012; 2012:495917
15. Fevola MJ, Walters RM. and LiBrizzi JJ. A New Approach to Formulating Mild Cleansers: Hydrophobically - Modified Polymers for Irritation Mitigation. u: Patil A , Ferritto MS. ur. *Polymers for Personal Care and Cosmetics*. American Chemical Society, 2013; str. 3-11.
16. Seweryn A. Interactions between surfactants and the skin – Theory and practice: *Adv Colloid Interface Sci*. 2018 Jun; 256:242-255.
17. Blaak J, Staib P. The Relation of pH and Skin Cleansing. *Curr Probl Dermatol*. 2018; 54:132-142.
18. Subramanyan K. Role of mild cleansing in the management of patient skin. *Dermatol Ther*. 2004;17 Suppl 1:26-34.
19. Fruijtier-Pölloth C. Safety assessment on polyethylene glycols (PEGs) and their derivatives as used in cosmetic products. *Toxicology*. 2005 Oct 15;214(1-2):1-38.
20. Ananthapadmanabhan KP, Lips A, Vincent C, Meyer F, Caso S, Johnson A, Subramanyan K, Vethamuthu M, Rattinger G, Moore DJ. pH-induced alterations in stratum corneum properties. *Int J Cosmet Sci*. 2003 Jun;25(3):103-12.
21. Takagi Y, Kaneda K, Miyaki M, Matsuo K, Kawada H, Hosokawa H. The long-term use of soap does not affect the pH-maintenance mechanism of human skin. *Skin Res Technol*. 2015 May;21(2):144-8.

22. Baranda L, González-Amaro R, Torres-Alvarez B, Alvarez C, Ramírez V. Correlation between pH and irritant effect of cleansers marketed for dry skin. *Int J Dermatol.* 2002 Aug;41(8):494-9.
23. Kulthanan K, Maneprasopchoke P, Varothai S, and Nuchkull P. The pH of antiseptic cleansers. *Asia Pac Allergy.* 2014 Jan; 4(1): 32–36.
24. Dlova NC, Naicker T and Naidoo P. Soaps and cleansers for atopic eczema, friends or foes? What every South African paediatrician should know about their pH. *S Afr J Child Health,* 2017; 11(3):146-148.
25. Ghosh S, Blankschtein D. The role of sodium dodecyl sulfate (SDS) micelles in inducing skin barrier perturbation in the presence of glycerol. *J Cosmet Sci.* 2007 Mar-Apr;58(2):109-33.
26. Ananthapadmanabhan KP, Subramanyan K, Nole G. A global perspective on caring for healthy stratum corneum by mitigating the effects of daily cleansing: report from an expert dermatology symposium. *Br J Dermatol.* 2013 Jan;168 Suppl 1:1-9.
27. Effendy I, Maibach HI. Surfactants and experimental irritant contact dermatitis. *Contact Dermatitis.* 1995 Oct; 33(4):217-25.
28. Walters RM, Mao G, Gunn ET, Hornby S. Cleansing formulations that respect skin barrier integrity. *Dermatol Res Pract.* 2012; 2012:495917.
29. Nizioł-Łukaszewska Z., Furman-Toczek D., Bujak T., Wasilewsk T. Moringa Oleifera L. Extracts as Bioactive Ingredients That Increasing Safety of Body Wash Cosmetics; dostupno na: <https://www.preprints.org/manuscript/201809.0508/v1>
30. Dipotassium Glycyrrhizinate Skin Benefits, dostupno na: [www.plamed.cn](http://www.plamed.cn) › dipotassium-glycyrrhizinate-skin-benefit
31. Mukherjee P.K., Nema N.K., Maity N. and Sarkar B. K. Phytochemical and therapeutic potential of cucumber. *Fitoterapia* 84 (2013) 227– 236.
32. Bonneville M., Saint-Mezard P., Benetiere J., Hennino A., Pernet I., Denis A. and Nicolas J.F. Laminaria ochroleuca extract reduces skin inflammation; 21(8), Sep. 2007; 1124-1125.
33. Cosmetic Ingredient Review, “Safety Assessment of Ginkgo biloba-Derived Ingredients as Used in Cosmetics”, 2017.; dostupno na: [https://www.cir-safety.org/sites/default/files/ginkgo\\_o.pdf](https://www.cir-safety.org/sites/default/files/ginkgo_o.pdf)