

Cicalò Antonella

"Metodi di controllo di materie prime e formulati cosmetici"

Riassunto

L'attività del dottorato di ricerca è stata indirizzata alla messa a punto di alcuni metodi analitici atti alla determinazione e al dosaggio di alcuni ingredienti cosmetici che rivestono un certo ruolo sotto il profilo sanitario e tossicologico. Soltanto per alcune delle sostanze comprese negli Allegati della L.713/86 e successivi aggiornamenti e modifiche sono infatti disponibili in letteratura metodi analitici che ne consentono una semplice e rapida caratterizzazione. La classe di sostanze che sono state per prime prese in considerazione come oggetto del lavoro sperimentale è quella dei filtri solari. E' stato messo a punto un metodo in cromatografia liquida ad alta pressione che consente la simultanea determinazione di sei fra i filtri più comunemente utilizzati per la produzione di formulati cosmetici (benzophenone-3; benzophenone-4, butylmethoxydibenzoylmethane, octyl methoxycinnamate, 4-methylbenzilidene camphor, octyl dimethyl PABA). Il metodo, individuato a partire da matrici prelevate dal commercio contenenti le sostanze oggetto del lavoro, è stato successivamente applicato, allo scopo di verificarne la validità, su campioni artificiali realizzati in laboratorio, che contenevano quantità note degli analiti. Sono stati calcolati i parametri di ripetibilità e di accuratezza del metodo, ottenendo valori molto bassi degli indici di dispersione e ottimi valori di recupero per tutte le sostanze analizzate.

Analogamente è stato individuato un metodo analitico per la determinazione e il dosaggio di nove conservanti definitivamente ammessi.

In letteratura sono presenti numerosi contributi atti a determinare analiticamente diverse sostanze conservanti, molti dei quali tuttavia risultano di complessa o lunga esecuzione, o non consentono la determinazione contemporanea di un gran numero di sostanze.

E' stato messo a punto un metodo in HPLC con eluizione a gradiente binario con acetonitrile e tampone clorato, atto alla determinazione e al dosaggio di nove fra i conservanti definitivamente ammessi, scelti fra quelli più comunemente impiegati per la produzione di cosmetici (4-hydroxybenzoic acid, methylparaben, ethylparaben, propylparaben, butylparaben, salicylic acid , dehydroacetic acid, phenoxyethanol, sorbic acid). Anche in questo caso il metodo, dapprima messo a punto su prodotti provenienti dal commercio, è stato successivamente sperimentato costruendo campioni artificiali contenenti gli analiti e andando a verificare i parametri di ripetibilità e accuratezza del metodo, ottenendo buoni risultati sia per quanto riguarda i recuperi

che la precisione. Inoltre il metodo è rapido e di semplice esecuzione, il che si traduce in una generale "economicità" del metodo stesso.

Un altro campo di indagine è stato quello della determinazione quali/quantitativa dei metalli pesanti in matrici cosmetiche. In letteratura non sono state rintracciate metodologie analitiche che fornissero indicazioni per rilevare simultaneamente il contenuto dei diversi metalli entro una varietà sufficientemente vasta di forme cosmetiche. È stato messo a punto un metodo che prevede una fase di mineralizzazione con attacco con acido nitrico e acqua ossigenata al 30% come ossidante condotta in forno a microonde in due step successivi a erogazione crescente della potenza. Successivamente il contenuto in metalli nel campione opportunamente diluito in acqua MQ è stato valutato in fotometria a emissione di plasma (ICP).

Il metodo è stato applicato a 15 differenti tipi di matrici cosmetiche (emulsioni, prodotti per la detergenza, rossetti, smalti, ombretti etc.), effettuando, per ogni matrice dieci mineralizzazioni sul campione tal quale e dieci mineralizzazioni per due differenti livelli di aggiunta di una soluzione multistandard dei sei metalli in analisi. In totale ciascun campione è stato sottoposto a mineralizzazione e successiva lettura al plasma trenta volte, in ciascuna delle quali è stato rilevato il contenuto di Cu, Co, Ni, Pb, Cr, Cd. Complessivamente sono state effettuate oltre 2500 determinazioni. Il metodo ha evidenziato valori degli indici di ripetibilità estremamente soddisfacenti, con bassissimi valori di dispersione, e ottime percentuali di recupero in tutte le matrici analizzate.

Inoltre il metodo prevede bassi tempi di mineralizzazione (circa un'ora), non necessita di pretrattamenti del campione, è di facile esecuzione con scarso rischio per l'analista.

Infine è stato individuato un metodo analitico per la determinazione e il dosaggio di sostanze dotate di proprietà depigmentanti.

Fra le sostanze utilizzate come ingredienti funzionali nei prodotti destinati a schiarire le macchie cutanee tradizionalmente hanno trovato impiego alcune sostanze che interferiscono con i meccanismi di sintesi della melanina. L'idrochinone è stato quello che ha riscosso in passato il maggior successo, poiché caratterizzato da alti livelli di efficacia anche a basse dosi.

Recenti aggiornamenti legislativi hanno tuttavia ristretto le possibilità di impiego di questa sostanza alla sola produzione di prodotti per la tintura dei capelli, limitando la percentuale massima di utilizzo al 2% nel prodotto finito, mentre è stato vietato l'uso di questo ingrediente cosmetico nei prodotti destinati a schiarire la pelle, a causa del suo non trascurabile potenziale tossicologico.

La letteratura riporta che un suo derivato, l'arbutina (idrochinone-b-glucoside), ha le stesse caratteristiche depigmentanti (possedendo il medesimo meccanismo d'azione dell'idrochinone)

insieme a una elevata tollerabilità. E' stato messo a punto un metodo in HPLC per la determinazione dell'arbutina, dell'idrochinone e di tre eteri dell'idrochinone (idrochinone monometil etero, monopropil etero e monobenzil etero) da tempo inclusi nell'Allegato II della l. 713/86. Il metodo prevede un'eluizione isocratica dei cinque analiti ed è stato verificato rispetto ai parametri di ripetibilità e accuratezza, ottenendo risultati soddisfacenti.

Allo scopo di verificare se l'arbutina potesse essere inserita convenientemente in emulsioni senza andare incontro a idrolisi sul lungo periodo, liberando idrochinone, sono state condotte prove di stabilità.

Ciascuna emulsione è stata analizzata tre volte, e la percentuale di arbutina presente è stata calcolata sul valore medio.

I cromatogrammi non hanno evidenziato in nessun caso la comparsa di idrochinone formatosi per idrolisi. Pertanto i tre sistemi emulsionanti utilizzati per le prove sembrano essere idonei a veicolare l'arbutina come principio attivo depigmentante.