

Wydział Towaroznawstwa



UNIWERSYTET EKONOMICZNY
W POZNANIU

**OCENA TRWAŁOŚCI MIKROBIOLOGICZNEJ
PREPARATÓW KOSMETYCZNYCH W OPAKOWANIACH
POLIMEROWYCH MODYFIKOWANYCH NANOSREBREM**

Praca doktorska

mgr inż. Dorota Rodewald

Promotor:

prof. dr hab. Zenon Foltynowicz

Promotor pomocniczy:

dr inż. Daniela Gwiazdowska

Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych

Poznań rok 2013

Pragnę serdecznie podziękować:

*Panu prof. dr hab. Zenonowi Foltynowiczowi za opiekę naukową, wszechstronną pomoc,
cenne wskazówki i życzliwość,*

Pani dr inż. Danieli Gwiazdowskiej za pomoc, konsultacje i cenne rady,

A także wszystkim innym Pracownikom:

*Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Centrum NanoBioMedycznego w Poznaniu,
Instytutu Materiałów Polimerowych i Barwników w Gliwicach, Środowiskowego
Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej w Poznaniu oraz Centralnego Laboratorium
Akumulatorów i Ogniwo w Poznaniu, którzy przyczynili się do powstania niniejszej pracy,*

Oraz moim Rodzicom i Bliskim za nieustające wsparcie i wiele cierpliwości.

Spis treści

1. Kosmetyki pielęgnacyjne.....	8
1.1. Produkty kosmetyczne – aspekty rynkowe i jakościowe	8
1.2. Nanokosmetyki i ich postrzeganie przez konsumentów.....	12
2. Konserwacja kosmetyków	17
2.1. Bezpieczeństwo kosmetyków.....	17
2.2. Konserwaty konwencjonalne stosowane w kosmetykach – zalety i zagrożenia	19
2.3. Nowe sposoby konserwacji kosmetyków.....	21
3. Nanosrebro	24
3.1. Otrzymywanie	24
3.2. Właściwości i mechanizm działania nanosrebra	26
3.3. Zastosowanie nanosrebra.....	28
3.4. Nanocząstki srebra a środowisko naturalne i zdrowie ludzi.....	31
3.4.1. (Eko)toksyczność nanocząstek srebra	31
3.4.2. Bezpieczeństwo nanoproduktów	35
3.4.3. LCA nanoproduktów	37
3.4.4. Nanoodpady.....	40
4. Nanosrebro w kosmetykach.....	43
4.1. Stosowanie nanosrebra w produktach kosmetycznych - zalety i zagrożenia	43
4.2. Polski rynek kosmetyków z nanosrebrem	44
4.3. Potencjalne oddziaływanie kosmetyków z nanosrebrem na środowisko naturalne	51
5. Opakowania z tworzyw sztucznych.....	55
5.1. Opakowania do kosmetyków	55
5.2. Nanokompozyty polimerowe	57
5.3. Opakowania polimerowe z nanosrebrem	60
6. Analiza stanu badań nad nanotechnologią oraz kierunków ich rozwoju	63
CEL PRACY I HIPOTEZY BADAWCZE	69
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA	71
1. Materiały.....	71
1.1. Przedmiot badań.....	71
1.1.1. Preparaty kosmetyczne.....	71
1.1.2. Opakowania z tworzyw sztucznych	71
1.2. Aparatura pomiarowa i sprzęt pomocniczy.....	73
1.3. Szczepy testowe	74
1.4. Stosowane pożywki.....	74

1.4.	Stosowane roztwory i substancje.....	75
1.5.	Składniki wytworzonych szamponów do włosów.....	76
2.	Metodyka	77
2.1.	Przygotowanie szamponu do włosów	77
2.2.	Wytworzenie folii polietylenowej	79
2.3.	Charakterystyka fizykochemiczna pojemników PP i folii PE.....	79
2.3.1.	Oznaczenie zawartości srebra.....	79
2.3.2.	Oznaczenie wielkości i dyspersji cząstek srebra	79
2.4.	Ocena skuteczności konserwacji według Farmakopei Europejskiej	80
2.4.1.	Namnażanie drobnoustrojów	80
2.4.2.	Przygotowanie inokulum.....	80
2.4.3.	Zakażanie prób	81
2.4.4.	Wykonywanie posiewów.....	81
2.5.	Ocena właściwości przeciwdrobnoustrojowych.....	82
2.5.1.	Ocena skuteczności przeciwdrobnoustrojowej folii PE	82
2.5.2.	Ocena właściwości przeciwdrobnoustrojowych składników szamponu do włosów	82
2.6.	Ocena migracji specyficznej srebra.....	83
2.6.1.	Ekspozycja w kontakcie jednostronnym przez napełnienie	84
2.6.2.	Ekspozycja przez całkowite zanurzenie	84
3.	Wyniki badań i dyskusja	85
3.1.	Charakterystyka fizykochemiczna pojemników PP i folii PE.....	85
3.1.2.	Oznaczenie zawartości srebra.....	85
3.1.3.	Oznaczenie wielkości i dyspersji cząstek srebra	87
3.2.	Ocena trwałości mikrobiologicznej szamponu do włosów	89
3.2.1.	Ocena skuteczności konserwacji szamponu do włosów w pojemnikach PP.....	89
3.2.2.	Ocena skuteczności konserwacji preparatów w pojemnikach szklanych.....	96
3.2.3.	Ocena właściwości przeciwdrobnoustrojowych składników szamponu do włosów	97
3.2.4.	Ocena skuteczności przeciwdrobnoustrojowej folii PE	103
3.2.5.	Ocena trwałości mikrobiologicznej szamponu do włosów w foliach PE.....	104
3.3.	Badania migracji srebra z tworzyw sztucznych do preparatów kosmetycznych.....	109
	PODSUMOWANIE	110
	WNIOSKI.....	114
	BIBLIOGRAFIA.....	116
	Spis tabel	134
	Spis ilustracji	136

WSTĘP

Polski rynek kosmetyków nie odbiega strukturą od innych rynków europejskich. Największą część rynku stanowią kosmetyki do pielęgnacji włosów, przy czym najsilniejszą pozycję na rynku produktów do włosów wciąż zajmują szampony. Jakość i innowacyjność kosmetyków, obok marki i prestiżu wpływają na zaklasyfikowanie kosmetyku do kategorii produktów luksusowych. Produkty luksusowe, w tym również kosmetyki, można uznać za dobra Veblena, ponieważ często głównym celem przy ich zakupie jest zaspokojenie potrzeby ostentacyjnej konsumpcji. Z badań przeprowadzonych przez KPMG wynika, że według zdecydowanej większości respondentów (89%) produkt luksusowy powinien odznaczać się wysoką jakością. Ocena jakości szamponów do włosów powinna m.in. obejmować sprawdzenie czystości mikrobiologicznej, a także ocenę opakowania, które jest nierozłącznym elementem szamponu do włosów.

Zapewnie trwałości mikrobiologicznej jest szczególnie istotne w przypadku kosmetyków o dużej zawartości wody (a takimi są szampony do włosów), ponieważ wtedy ryzyko zanieczyszczenia przez drobnoustroje jest wyższe. Celem zapewnienia czystości mikrobiologicznej kosmetyków stosuje się konserwanty. Jednak pomimo ich pozytywnego oddziaływania, coraz częściej wykazują one także skutki uboczne w postaci reakcji uczuleniowych dla użytkowników. Warto zwrócić uwagę, że w przypadku kosmetyków do pielęgnacji ciała, dla konsumentów największe znaczenie ma zapach kosmetyku oraz niska zawartość konserwantów. Zauważalny jest trend do minimalizowania stosowania konserwantów i zastępowania ich bardziej naturalnymi substancjami wykazującymi działanie konserwujące. Takie działania jednak nie zawsze przynoszą w pełni satysfakcjonujące rozwiązanie. Obecnie możliwy jest wybór pomiędzy trwałym w okresie 2 - 3 lat kosmetykiem zawierającym konserwanty konwencjonalne, a naturalnym kosmetykiem bez takich konserwantów, jednak którego trwałość wynosi do kilku tygodni i niejednokrotnie wymagane jest przechowywanie w lodówce.

Bezpieczeństwo użytkowania kosmetyku może być zapewniane nie tylko przy pomocy konserwantów. Coraz istotniejszą rolę w tej kwestii spełnia także jego opakowanie. Znaczenie ma wielkość i stosowane zamknięcie opakowania, ale ważny jest także materiał opakowaniowy (ewentualne oddziaływania ze składnikami kosmetyku). Najpowszechniej stosowanym rodzajem opakowania jednostkowego szamponu jest butelka z tworzywa sztucznego, najczęściej polietylenu lub polipropylenu. Największe udziały w rynku mają

obecnie opakowania z tworzyw sztucznych, a także z papieru i tektury, przy czym te pierwsze wykazują stały i stabilny wzrost. Biorąc pod uwagę rodzaj materiału opakowaniowego w światowej produkcji opakowań zaobserwowano tendencję wzrostu produkcji opakowań tworzyw sztucznych (ponad 40% wartości światowego rynku opakowań), a maleje produkcja opakowań z metalu. Struktura polskiego przemysłu opakowań zbliżona jest do struktury sprzedaży. Około 50% z 2300 najważniejszych producentów w Polsce oferuje opakowania z tworzyw sztucznych.

W dziedzinie rozwiązań innowacyjnych dominuje nanotechnologia, obecna zarówno w kosmetykach, jak i w opakowaniach. Nanotechnologia znajduje się obecnie w stadium intensywnego rozwoju i uznawana jest powszechnie za sektor o dużej atrakcyjności pod względem komercyjnym. Nadal przewidywany jest wzrost światowego rynku nanotechnologii. Warto zwrócić uwagę, że większość konsumentów postrzega nanotechnologię bardzo pozytywnie w produktach, w których nie występuje bezpośredni fizyczny kontakt, takich jak zastosowania elektroniczne, lotnictwo czy sektor energetyczny, natomiast są już bardziej sceptyczni wobec nanoproductów do użytku w bezpośrednim kontakcie ze skórą, szczególnie w przypadku żywności. Wkraczanie nanotechnologii do codziennego życia w coraz szerszym zakresie wywołało jednocześnie obawy odnośnie stosowania nowych nanomateriałów i ich bezpieczeństwa. Wskazuje się, że szczególną uwagę należy zwrócić na produkty, które już znajdują się lub są bliskie wprowadzenia na rynek, takie jak produkty gospodarstwa domowego czy kosmetyki.

W produktach codziennego użytku (w tym w kosmetykach) coraz szersze zastosowanie znajduje nanosrebro. Zawdzięcza to swoim znanym od wieków właściwościom przeciwdrobnoustrojowym. Dynamiczny rozwój zastosowań nanosrebra, szczególnie w produktach o wysokiej potencjalnej ekspozycji, jak chemia gospodarcza czy kosmetyki, wzbudził obawy odnośnie jego bezpieczeństwa, zarówno dla zdrowia ludzi, jak i dla środowiska naturalnego. Wskazuje się na potrzebę badań w tym zakresie, gdyż dostępne dane nie są jeszcze wystarczające do jednoznacznego określenia szkodliwości nanosrebra.

Na podstawie przeglądu literatury w temacie objętym zakresem omawianej dysertacji doktorskiej oraz na podstawie dokonanych analiz rynku, raportów działań i badań przeprowadzonych w omawianym obszarze, które opisano w rozdziałach niniejszej pracy, sformułowano problem badawczy, a następnie tezę pracy, hipotezę główną oraz szczegółowe, a także cel badań, określając na koniec zakres pracy badawczej.

Biorąc pod uwagę możliwe niekorzystne oddziaływanie konserwantów obecnych w kosmetykach zdecydowano, wpisując się w aktualny trend, poszukać alternatywnego sposobu

zabezpieczenia preparatów kosmetycznych przed rozwojem mikroorganizmów. Sugeruje się, że nanosrebro może być dobrym konserwantem i znajduje ono już zastosowanie w produktach kosmetycznych dostępnych na rynku. Niestety niejednokrotnie srebro dodawane jest do kosmetyku nie zamiast konserwantów, ale dodatkowo. Jako, że obecnie dąży się do wytwarzania kosmetyków jak najbardziej naturalnych, w omawianej dysertacji doktorskiej sugeruje się zastąpienie substancji konserwujących zawartych w preparatach kosmetycznych, poprzez zastosowanie nanosrebra, jednak wprowadzając je nie do kosmetyku, a do jego opakowania. Uzyskanie satysfakcjonującego poziomu trwałości kosmetyków przy omówionym rozwiązaniu pozwoli odpowiedzieć na społeczną potrzebę używania bezpiecznych kosmetyków, podnosząc dzięki temu jakość życia.

Celem pracy jest zbadanie możliwości zastosowania nowego rozwiązania układu kosmetyk-opakowanie zapewniającego trwałość produktu bez konieczności stosowania konserwantów w wybranym preparacie kosmetycznym. Zakres badań niezbędnych do zweryfikowania postawionych hipotez i osiągnięcia celu pracy obejmował: ocenę trwałości mikrobiologicznej wybranych preparatów kosmetycznych przechowywanych w opakowaniach z nanosrebrem – testy konserwacji; oznaczenie działania przeciwdrobnoustrojowego opakowań z nanosrebrem oraz poszczególnych składników mieszaniny kosmetycznej; oznaczenie poziomu migracji nanosrebra z opakowania do zapakowanego produktu; charakterystykę fizykochemiczną użytych do badań pojemników PP i folii PE pod kątem zawartości nanosrebra i wielkości jego cząstek.

Wyniki badań pozwoliły na pozytywną weryfikację wszystkich hipotez. Ostatecznie stwierdzono, że stosowanie nanosrebra w opakowaniach polimerowych wybranych preparatów kosmetycznych (typu szampon do włosów) może być w określonych warunkach skuteczną metodą konserwacji zapakowanego w nie produktu. Pozwoliło to w konsekwencji na potwierdzenie hipotezy głównej mówiącej, że możliwe jest w określonych warunkach zastąpienie konserwantów dodawanych do wybranych kosmetyków nanosrebrem zawartym w ich opakowaniu z tworzyw sztucznych.

CZEŚĆ LITERATUROWA

1. Kosmetyki pielęgnacyjne

1.1. Produkty kosmetyczne – aspekty rynkowe i jakościowe

Kosmetyki to produkty służące do mycia, pielęgnowania, ochrony, perfumowania lub upiększania ciała. Są to substancje lub mieszaniny przeznaczone do użytku zewnętrznego [Hałat 2003; Wojciechowska, Gocki i Bartuzi 2008].

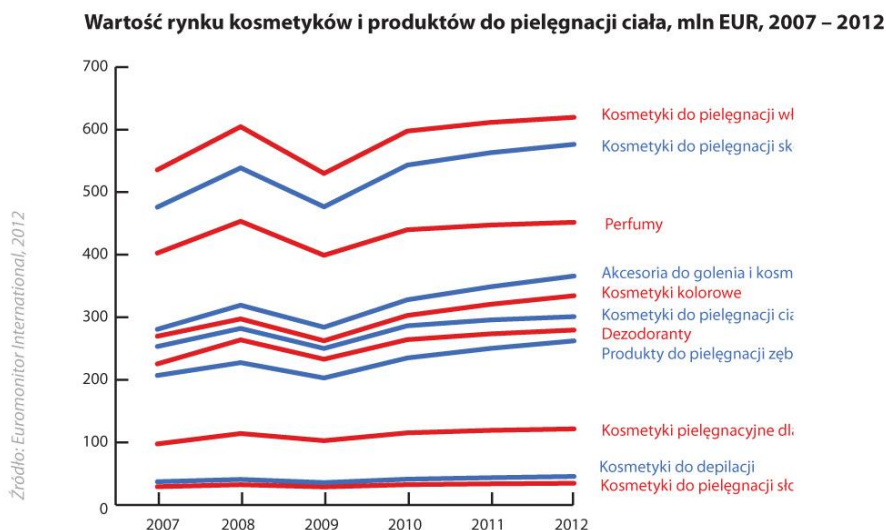
Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. produktem kosmetycznym nazywamy: „każdą substancję lub mieszaninę przeznaczoną do kontaktu z zewnętrznymi częściami ciała ludzkiego (naskórkiem, owłosieniem, paznokciami, wargami oraz zewnętrznymi narządami płciowymi) lub z zębami oraz błonami śluzowymi jamy ustnej, którego wyłącznym lub głównym celem jest utrzymywanie ich w czystości, perfumowanie, zmiana ich wyglądu, ochrona, utrzymywanie w dobrej kondycji lub korygowanie zapachu ciała [Rozporządzenie UE nr 1223/2009].”

Rynek kosmetyków pielęgnacyjnych to jeden z najbardziej dynamicznych rynków w Polsce [Błaszczuk i Teleżyńska 2008]. W 2010 r. Polacy wydali na kosmetyki ogółem ponad 4,6 mld zł [Cichecka 2011]. Najważniejszymi kategoriami kosmetycznymi na rynku polskim są: kosmetyki do twarzy i ciała, dezodoranty, szampony, odżywki, koloryzatory i preparaty do układania włosów, mydła i żele pod prysznic, pielęgnacja słoneczna [Małaczyńska 2010].

W 2011 roku polski rynek kosmetyczny osiągnął wartość 3,3 mld euro, co plasuje go na szóstej pozycji w Europie. W europejskiej czołówce znajduje się także, jeśli chodzi o dynamikę rozwoju. Pomimo przewidywanego spowolnienia wzrostu na rynku kosmetycznym w nadchodzących latach, szacuje się, że polski rynek nadal będzie się rozwijał szybciej niż inne, czołowe rynki kosmetyczne, a jego wartość powinna przekroczyć 3,5 mld euro w 2016 roku [*Rynek kosmetyków 2012*].

Według szacunków PMR (firmy zajmującej się badaniami rynkowymi) [PMR 2013], w 2012 roku w Polsce wydano już ponad 19 mld zł na kosmetyki. W ciągu ostatnich pięciu lat (2007-2012) rynek kosmetyków w Polsce wzrósł o niemal 4,6 mld zł. Jak wynika z najnowszego raportu PMR pt. „Rynek dystrybucji artykułów kosmetycznych w Polsce 2013. Analiza rynku i prognozy rozwoju na lata 2013-2015” w okresie 2013-2015 możemy spodziewać się średniorocznego wzrostu rynku na poziomie ponad 4%.

Polski rynek kosmetyków nie odbiega strukturą od innych rynków europejskich. Największą część rynku stanowią kosmetyki do pielęgnacji włosów (611,5 mln euro – 18,5% w 2011 roku) i kosmetyki do pielęgnacji skóry (563,1 mln euro – 17%), które razem odpowiadają za ponad 35% rynku. Inne istotne kategorie stanowią: perfumy (13,5%), kosmetyki męskie (10,5%) i kosmetyki kolorowe (9,7%) [Rynek kosmetyków 2012].



Rysunek 1. Wartość rynku kosmetyków i produktów do pielęgnacji ciała [mln EUR] w latach 2007 – 2012

Źródło: [Rynek kosmetyków 2012]



Rysunek 2. Wartość i udział poszczególnych kategorii produktowych [mln EUR] w całości polskiego rynku kosmetycznego [3,3 mld EUR] w Polsce w 2011 r.

Źródło: [Rynek kosmetyków 2012]

Na polskim rynku funkcjonuje około 100 dużych i średnich oraz ponad 300 małych i bardzo małych producentów kosmetyków. Pomimo występującej silnej konkurencji ze strony światowych marek, pozycja lokalnych producentów jest dziś w Polsce bardzo mocna, co stanowi unikalne zjawisko w skali europejskiej. Przykładowo polski rynek kosmetyki pielęgnacyjnej ciała i twarzy należy w 50% do polskich marek. Zróżnicowanie rynku kosmetycznego w Polsce wpływa na jego elastyczność. Dzięki krótkim liniom produkcyjnym umożliwiającym stosunkowo szybkie zmiany w procesie produkcyjnym, mali i średni producenci mogą łatwo dostosować się do wymagań zmieniającego się rynku. Obecnie polskie produkty konkurują z zagranicznymi koncernami kosmetycznymi nie tylko atrakcyjną ceną, ale także innowacyjnymi produktami, które powstają dzięki inwestycjom w nowoczesne linie produkcyjne oraz programy badawcze. Każda duża, polska firma kosmetyczna posiada własne laboratorium badawcze i przeznaczają znaczące środki na prowadzenie badań rozwojowych. Ulepszane są nie tylko same produkty, ale także opakowania czy komunikacja marketingowa [Rynek kosmetyków 2012].

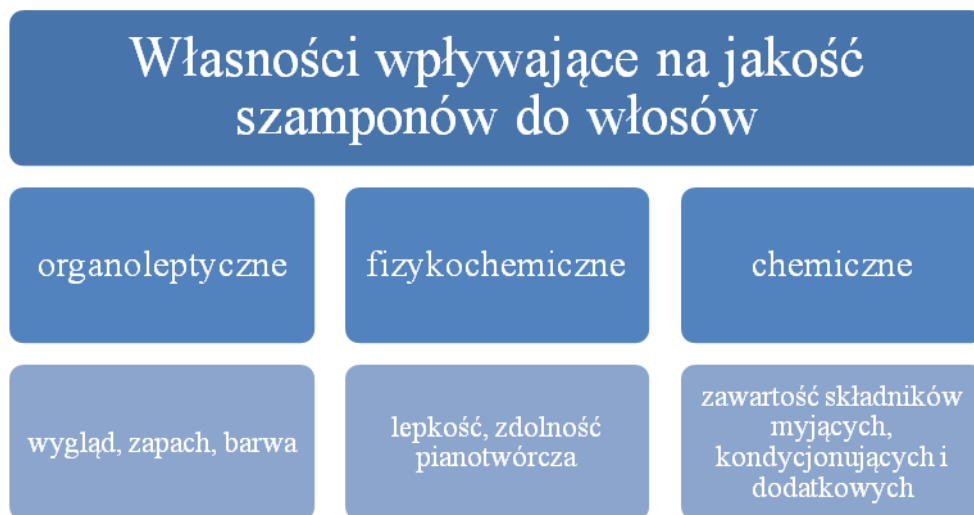
Najsilniejszą pozycję na rynku produktów do włosów wciąż zajmują szampony. Na całym świecie, we wszystkich strefach klimatycznych, zarówno kobiety, mężczyźni jak i dzieci stosują kosmetyki do pielęgnacji włosów. Jednak oprócz swojej pierwotnej funkcji – oczyszczania, obecnie szampony spełniają wiele dodatkowych funkcji, takich jak nawilżanie czy regeneracja i zawierają substancje kondycjonujące [Glinka i Glinka 2008; Ceraulo i Jabłońska 2013].

Szampony mają za zadanie oczyszczenie włosów i skóry głowy z brudu, łoju, złuszczonego naskórka i pozostałości innych preparatów kosmetycznych. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że szampon nie powinien w zbyt dużym stopniu usuwać naturalnej powłoki tłuszczowej, która sprawia, że włosy po umyciu są miękkie, lśniące, gładkie i łatwo się rozczesują. Szampony mogą występować w formie płynu (klarownego bądź opalizującego), kremu, żelu, proszku czy aerozolu [Marzec 2009]. Szampony to roztwory o wysokiej zawartości wody, od 40 do 80% [Arct 2000].

Składniki szamponu do włosów dzieli się na trzy główne grupy [Marzec 2009]:

- zapewniające działanie myjące szamponu i powstawanie piany;
- modyfikujące działanie szamponu (stabilizatory piany);
- dodatkowe – zagęszczające, zmętniające, klarujące, barwiące, konserwujące, zapachowe i lecznicze.

Rysunek 3 przedstawia jakie własności wpływają na jakość szamponów do włosów.



Rysunek 3. Własności wpływające na jakość szamponów do włosów

Źródło: [Korzeniowski 2005]

Przy ocenie jakości szamponów do włosów istotne jest także sprawdzenie właściwości użytkowych oraz bezpieczeństwa stosowania. Dokonuje się tego poprzez ocenę fryzjerską i dermatologiczną z uwzględnieniem stanu i rodzaju włosów. Podczas oceny dermatologicznej lekarz dermatolog określa stan skóry głowy i włosów przed umyciem oraz bezpośrednio po umyciu. Natomiast ocena fryzjerska obejmuje takie parametry użytkowe szamponu jak: rozprowadzalność na mokrych włosach, łatwość spłukiwania i rozczesywania mokrych włosów, podatność na układanie mokrych włosów, szybkość schnięcia włosów, łatwość rozczesywania i układania włosów suchych, połysk, chwyt, puszystość, elektryzowanie się włosów oraz wydajność, czyli ilość szamponu zużyta do jednorazowego umycia głowy. Ocena jakości szamponów do włosów powinna także obejmować sprawdzenie czystości mikrobiologicznej, a także ocenę opakowania, które jest nierozłącznym elementem szamponu do włosów. Najpowszechniej stosowanym rodzajem opakowania jednostkowego szamponu jest butelka z tworzywa sztucznego, najczęściej polietylenu lub polipropylenu, o dowolnym kształcie, z nakrętką lub innego rodzaju zamknięciem [Korzeniowski 2005].

Jakość i innowacyjność kosmetyków, obok marki i prestiżu wpływają na zaklasyfikowanie kosmetyku do kategorii produktów luksusowych. W naukach ekonomicznych produkt luksusowy definiuje się jako taki, na który popyt rośnie bardziej niż proporcjonalnie w stosunku do dochodu. Produkty luksusowe, w tym również kosmetyki, można uznać za dobra Veblena ponieważ często głównym celem przy ich zakupie jest zaspokojenie potrzeby ostentacyjnej konsumpcji. Takie dobra zaprzeczają prawo podaży i popytu, ponieważ wraz ze wzrostem ceny popyt na nie rośnie, dlatego, że stają się trudniej dostępne i bardziej prestiżowe. Warto zwrócić uwagę, że produkt luksusowy może

przekształcić się w dobro normalne, przy czym uzależnione jest to od poziomu dochodów nabywcy. Osoby kupujące produkty luksusowe zazwyczaj utożsamiają je z ich wysoką jakością, natomiast osoby niekupujące takich produktów – z ceną. Bardzo często wysoka cena kosmetyku utożsamiana jest z wysoką jakością produktu, jego składników czy opakowania. Z badań przeprowadzonych przez KPMG (międzynarodową firmę audytorsko – doradczą) wynika, że według zdecydowanej większości, bo aż 89% respondentów, produkt luksusowy powinien odznaczać się wysoką jakością [Newerli-Guz 2012]. Rozwój rynku kosmetyków w zakresie poprawienia efektywności wykorzystania składników czynnych może przebiegać dwutorowo [Newerli-Guz 2012]:

- na drodze rozwoju zaawansowanych technologii z wykorzystaniem np. nanomateriałów, lub
- na drodze ulepszania znanych składników naturalnych, ekologicznych i znajdowania dla nich nowego rewolucyjnego zastosowania.

1.2. Nanokosmetyki i ich postrzeganie przez konsumentów

Istotny wpływ na rozwój produktu mają opinie użytkowników. Wobec tego przeprowadzane są badania preferencji konsumentów, przykładowo odnośnie kosmetyków do pielęgnacji twarzy i ciała. Z badań wynika, że wpływ na decyzję o zakupie mają przede wszystkim cena oraz właściwości kosmetyków. Jeżeli chodzi o oczekiwane korzyści dostarczane przez produkt, to w przypadku kosmetyków do pielęgnacji twarzy konsumenci wskazali jako najważniejsze składniki dostarczane do skóry wraz z zastosowaniem tego kosmetyku. Natomiast w przypadku kosmetyków do pielęgnacji ciała, dla konsumentów największe znaczenie ma zapach kosmetyku oraz niska zawartość konserwantów [Stewart 2011; Rodewald 2012a,b].

Konsumenci oczekują obecnie od produktów kosmetycznych nie tylko skuteczności (np. dobrych właściwości myjących w przypadku żeli pod prysznic), ale także efektów pielęgnujących, odżywczych czy nawilżających [Sulek i Pytlas 2010]. Producenci wobec tego starając się sprostać oczekiwaniom konsumentów rozwijają swoje produkty wprowadzając różnego rodzaju innowacje. Jedną z dróg jest korzystanie z osiągnięć nanotechnologii. Nanomateriały to jedno z najbardziej dynamicznie rozwijających się w ostatnich latach zagadnień z zakresu materiałoznawstwa [Foltynowicz 2008]. Nanomateriały posiadają właściwości fizyczne, mechaniczne, optyczne czy magnetyczne, niespotykane w skali makro [Błaszczuk i Jasiczak 2010]. Poprzez nanokosmetyki będziemy rozumieć takie kosmetyki,

które powstały z wykorzystaniem nanotechnologii i / lub zawierają w składzie nanocząstki czy nanomateriały [Rodewald i Foltynowicz 2011].

Zgodnie z najnowszą definicją utworzoną przez Komisję Europejską [Komisja Europejska 2011] i opublikowaną 18 października 2011 r., nanomateriał to: „naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał, zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50 % lub więcej cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1 nm – 100 nm”. Jednocześnie we wspomnianym zaleceniu wskazane jest, że definicja ta zostanie poddana przeglądowi w świetle doświadczeń oraz postępów nauki i techniki w terminie do grudnia 2014 r., w celu utworzenia jednej obowiązującej definicji nanomateriału. W przeglądzie szczególne miejsce zostanie poświęcone kwestii ewentualnej konieczności podwyższenia lub obniżenia wartości progowej liczbowego rozkładu wielkości cząstek wynoszącej 50 %.

Nanonauka i nanotechnologia polegają na nadzwyczajnych właściwościach materii w nanoskali. W tym kontekście „nano” nie oznacza tylko „1000 razy mniejsze od mikro” i nanotechnologie nie są tylko rozszerzeniem mikrotechnologii o mniejszą skalę. Takie rozumienie nanotechnologii otwiera całkiem nowe możliwości w nauce [EC 2013].

Zgodnie z raportem „Nanotechnology Market Forecast to 2013” opublikowanym przez RNCOS w styczniu 2011 r., przewiduje się, że światowy rynek nanotechnologii osiągnie średnią roczną stopę wzrostu na poziomie około 19% w latach 2011-2013 [RNCOS 2011]. Raport wskazuje również, że światowy rynek produktów powstałych na bazie nanotechnologii będzie wart w latach 2009-2013 1,6 bilionów USD, ze średnią roczną stopu wzrostu na poziomie 50%. Ten prognozowany wzrost uwarunkowany będzie spodziewanymi inwestycjami, zarówno rządowymi jak i prywatnych przedsiębiorstw, w badania i rozwój nanotechnologii oraz w komercjalizację nanoproduktów. Ze wspomnianego raportu dowiadujemy się również, że największy udział w światowym rynku nanotechnologii (35%) należy do USA. Innymi dużymi graczami na rynku nanotechnologii są Chiny, Korea, Indie czy Brazylia [Rodewald i Foltynowicz 2011].

Kolejny raport „Nanotechnology Market Forecast to 2014” opublikowany w październiku 2012 r. [RNCOS 2012] podtrzymuje szacowaną średnią roczną stopę wzrostu na poziomie około 19% na lata 2011-2014. W raporcie zaznaczono także zwiększenie zastosowania technologii w sektorach takich jak elektronika, kosmetyki i obronność, napędzające wzrost na światowym rynku w dziedzinie nanotechnologii. Zgodnie z doniesieniem prasowym opublikowanym przez RNCOS 14 stycznia 2013r. [*Rising Potential of Nanotechnology in Cosmetics Industry*, 2013] nanotechnologia ma ogromny potencjał w

przemysle kosmetycznym. Dlatego tez, biorac pod uwage wszystkie czynniki, przewiduje sie, ze swiatowe wykorzystanie nanocząstek w produktach kosmetycznych wzrosnie w latach 2012-2014 osiagajac srednia roczna stope wzrostu na poziomie okolo 17%.

W ostatnim opublikowanym raporcie RNCOS odnośnie rynku nanotechnologii „Nanotechnology Market Outlook 2017” nadal przewidywany jest wzrost swiatowego rynku nanotechnologii, który, jak wskazują analizy w latach 2013-2017 osiagnie srednia roczna stope wzrostu na poziomie okolo 19% [RNCOS 2013].

Zastosowania nanotechnologii w poszczególnych sektorach rynku odzwierciedlają także wydatki na badania i rozwój w takich obszarach jak: chemikalia, motoryzacja, farmacja i ochrona zdrowia, lotnictwo i obrona, przy czym 51% wszystkich wydatków przeznaczonych jest na przemysl chemiczny. Wynika to z tego, ze w praktyce przemysl chemiczny jest dostawcą surowców i półproduktów dla pozostałych przemysłów wykorzystujących nanomateriały [Szewczyk 2011].

Jednym z pierwszych zastosowań nanomateriałów w kosmetykach było stosowanie nanocząsteczek TiO_2 oraz ZnO w kosmetykach przeciwsłonecznych. Po dziś dzień rozwiązanie to pozostaje w szerokim zastosowaniu. W analizie polskiej oferty produktów promieniochronnych z 2010 roku ditlenek tytanu, był jednym z trzech najpopularniejszych filtrów przeciwsłonecznych stosowanych w analizowanych produktach [Malinowska i Zieliński 2010]. Jednocześnie trwają nieustanne badania nad modyfikacją tych cząsteczek w celu uzyskania jeszcze bardziej zadowalającego efektu w zakresie ich skuteczności i bezpieczeństwa [Park i Bronock 2009].

Na przykładzie dwutlenku tytanu przedstawiono jak własności materiału zależą od rozmiaru jego cząsteczek. Tą zależność przedstawia Tabela 1.

Tabela 1. Porównanie właściwości cząstek ditlenku tytanu w zależności od ich wielkości

Dwutlenek tytanu (TiO_2)		
Cecha	Skala makro	Skala nano
Wielkość ziaren	0,1-0,3 μm	1-100 nm
Powierzchnia właściwa	$\approx 12 m^2/g$	nawet $>300 m^2/g$
Barwa	Biała	Przezroczysty
Reaktywność chemiczna	Bez zmian	
Absorbpcja promieniowania UV	Średnia	Wysoka
Aktywność fotokatalityczna	Niska	Wysoka
Hydrofilowość	Średnia	Bardzo wysoka
Zdolność antybakteryjna	Niska	Wysoka
Główne zastosowanie	Pigment	Fotokatalizator

Źródło: [Szlecht i Schroeder 2010].

Innymi cząstkami, które znalazły zastosowanie w produktach kosmetycznych są nanocząstki srebra. Zawdzięczają to swoim właściwościom bakteriobójczym, przez co trafiają do coraz większej ilości kosmetyków od antyperspirantów, przez kremy do twarzy i stóp, po szampony do włosów i żele pod prysznic [Rodewald i Foltynowicz 2011].

Jednym z obszarów największego zainteresowania kosmetologii w ostatnich latach jest przenikanie i dostarczanie aktywnych składników w głąb skóry. Poprawa jakości produktów kosmetycznych w tym zakresie jest możliwa dzięki zastosowaniu różnych nanocząstek i nanoemulsji [Szewczyk i Adamska 2008; Beck, Guterres i Pohlmann 2011]. Obecnie duże zastosowanie w kosmetologii ma technologia nanokapsuł. Nanokapsuły, to układy mogące uwięzić aktywną substancję w swoim wnętrzu i pod wpływem różnych czynników zewnętrznych uwolnić ją w pożądanym momencie [Szelecht i Schroeder 2010]. Kapsułkowanie od kilkunastu już lat jest obszarem badawczym różnych ośrodków [Bartkowiak i Hunkeler 1999; Bartkowiak i in. 2006], zainteresowanych poszukiwaniem nowych materiałów i ich właściwości, początkowo w zakresie mikrokapsułkowania, teraz częściej mówi się o nanokapsułkach. Nośnikami aktywnych związków w kosmetykach mogą być także lipidowe nanocząsteczki. Zaliczamy do nich stałe nanocząstki lipidowe (SLN) oraz nanostrukturalne nośniki lipidowe (NLC). SLN to cząstki sferyczne o wymiarach 40-1000 nm, zbudowane ze stałych lipidów i rozproszone w fazie wodnej, która zawiera emulgatory. NLC są natomiast kolejną stosowaną obecnie generacją nanocząsteczek ze stałą matrycą [Szelecht i Schroeder 2010].

Wytwarzanie nanocząstek metali oraz nanocząstek tlenków możliwe jest np. dzięki wykorzystaniu surfaktantów. Surfaktanty to związki powierzchniowo-czynne składające się z dwóch części o różnych właściwościach w stosunku do wody: części hydrofilowej oraz hydrofobowej. Taka budowa cząsteczki surfaktantów powoduje, że wykazują one przede wszystkim zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego roztworów wodnych oraz napięcia międzyfazowego na granicy faz dwóch niemieszających się ze sobą cieczy. Pierwszym i podstawowym po dziś dzień zastosowaniem surfaktantów jest wykorzystanie ich jako składników czynnych produktów do utrzymania higieny osobistej [Zieliński 2009].

Nanokosmetyka to jeden z trendów obecnych we współczesnej kosmetyce, obok kosmetyków naturalnych / ekologicznych, czyli opartych na naturalnych nośnikach, nie zawierających środków konserwujących [Bazan i Przepiórkowska 2011].

Badania opinii publicznej wykazały, że przeciętnemu konsumentowi, który nie jest ekspertem w tej dziedzinie, trudno zdefiniować pojęcie nanotechnologii, przy czym jednocześnie ma zdecydowane poglądy na ten temat. Większość respondentów postrzega

nanotechnologię bardzo pozytywnie w produktach „do użytku zewnętrznego”, takich jak zastosowania elektroniczne, lotnictwo czy sektor energetyczny, natomiast są już bardziej sceptyczni wobec nanoproductów „do użytku wewnętrznego”, szczególnie w przypadku żywności. Przykładowo 86% respondentów w Niemczech byłoby gotowa użyć produktó w na bazie nanotechnologii do czyszczenia powierzchni, 75% użyłaby ubrań zmodyfikowanych nanomateriałami, ale już tylko 36% badanych zastosowałoby kosmetyki powstałe na bazie nanotechnologii. Należy zauważyć, że postawy konsumentów wobec nanoproductów w tym nanokosmetyków są znaczące dla rozwoju tej gałęzi przemysłu [Mihrianyan, Ferraz i Strømme 2012].

Nanotechnologia znajduje się obecnie w stadium intensywnego rozwoju i uznawana jest powszechnie za sektor o dużej atrakcyjności pod względem komercyjnym. Jednak rozwojowi nanotechnologii, tak jak każdej nowej technologii towarzyszą problemy natury etycznej, prawnej czy społecznej [Jasiczak 2010]. Zwraca się uwagę, że pomyślne wdrożenie nanotechnologii może być zagrożone brakiem finansowania strategicznego, słabym wykształceniem pracowników i decydentów, ograniczonym zaangażowaniem kluczowych społeczności, stosowaniem przestarzałych modeli biznesowych, a także niewrażliwego podejścia do oceny ryzyka, zarządzania i nadzoru [Szewczyk 2011].

Wiele nowych produktó w przy wprowadzaniu na rynek natrafia na różne przeszkody, które można sklasyfikować jako bariery [Kall 2003]:

- technologiczne (niedopracowanie produktu albo technologii jego wytwarzania);
- infrastrukturalne (ograniczone możliwości techniczne wykorzystania produktu);
- behawioralne (brak przygotowania konsumenta na przyjęcie nowego produktu).

Te same bariery mogą znaleźć odniesienie do nanokosmetyków.

Narastające obawy w sytuacji nie do końca określonego zagrożenia, które może potencjalnie płynąć ze stosowania nowych nanoproductów dodatkowo komplikują rozwój rynku produktó w na bazie nanotechnologii. Zazwyczaj postrzeganie ryzyka płynącego z technologii jest rozumiane odmiennie przez ekspertów i społeczeństwo. Jednak bez względu na to czy ryzyko jest rzeczywiste czy nie, społeczne postrzeganie innowacyjnej technologii ma znaczący wpływ na jej akceptację i sukces komercyjny [Szewczyk 2011].

2. Konserwacja kosmetyków

2.1. Bezpieczeństwo kosmetyków

Kosmetyki są to substancje lub mieszaniny służące głównie utrzymaniu ciała w czystości. Posiadają również właściwości pielęgnacyjne i ochronne. Ze względu na fakt, że produkty kosmetyczne wchodzi w bezpośrednią interakcję ze skórą człowieka, a także dlatego, że należą one do produktów codziennego użytku, szczególnie istotne staje się bezpieczeństwo ich użytkowania [Wojciechowska, Gocki i Bartuzi 2008].

Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 30 listopada 2009 produkty kosmetyczne powinny być bezpieczne w normalnych lub dających się racjonalnie przewidzieć warunkach stosowania. W szczególności analiza stosunku ryzyka i korzyści nie powinna uzasadniać występowania ryzyka dla zdrowia ludzi [Rozporządzenie UE nr 1223/2009].

Bezpieczeństwo kosmetyku uwarunkowane jest jego czystością mikrobiologiczną. Mikroorganizmy mogą wywoływać niekorzystne zmiany w preparacie kosmetycznym, których objawami mogą być zmiana zapachu czy konsystencji. Co ważniejsze, zmiany w produktach kosmetycznych wywołane przez drobnoustroje mogą prowadzić do niepożądanych reakcji w kontakcie ze skórą człowieka. Aby utrzymać odpowiedni poziom czystości produktu stosuje się konserwanty, czyli związki chemiczne wykazujące działanie przeciwdrobnoustrojowe. Szczególnie istotne jest to w przypadku kosmetyków o dużej zawartości wody, ponieważ ryzyko zanieczyszczenia przez drobnoustroje jest wtedy wyższe. Takie środowisko sprzyja na przykład rozwojowi patogennych bakterii *Staphylococcus aureus* (gronkowiec złocisty) i *Pseudomonas aeruginosa*. Stosowanie substancji konserwujących w kosmetykach umożliwia przedłużenie ich trwałości, czyli wydłuża okres bezpiecznego stosowania produktu. Obecność konserwantów zapobiega także powstawaniu produktów przemiany materii mikroorganizmów, które mogą powodować podrażnienia skóry i błon śluzowych [Bojarowicz, Wojciechowska i Gocki 2008; Lundov i in. 2009; Davies i Johnston 2011; Rodewald 2012a,b].

Środki konserwujące stosowane w kosmetykach muszą spełniać określone wymagania, z których najważniejsze dotyczą bezpieczeństwa. Nie mogą być toksyczne, nie powinny wchłaniać się przez skórę i błony śluzowe. Powinny być skuteczne już przy niskich stężeniach, a także wobec jak najszerszego zakresu mikroorganizmów (bakterie gramdodatnie i gramujemne, grzyby), nie powodując jednocześnie zakłóceń naturalnej flory bakteryjnej

skóry człowieka. Ponadto substancje konserwujące powinny charakteryzować się odpowiednią rozpuszczalnością w wodzie, stabilnością w szerokim zakresie temperatur oraz pH. Wskazane jest także, aby były bezbarwne i bezzapachowe [Sasseville 2004, Bojarowicz, Wojciechowska i Gocki 2008; Rodewald 2012 a,b].

W celu ochrony przed niekontrolowanym wprowadzaniem konserwantów do produktów utworzona została lista substancji konserwujących dozwolonych do stosowania w kosmetykach. Obecnie obowiązująca w Polsce lista stanowi załącznik do Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 30 marca 2005r. w sprawie list substancji niedozwolonych lub dozwolonych z ograniczeniami do stosowania w kosmetykach oraz znaków graficznych umieszczanych na opakowaniach kosmetyków, z późniejszymi uzupełnieniami. W rozporządzeniu określone są także dopuszczalne stężenia konserwantów w kosmetykach, które wynoszą: 0,015% - 2% (jednocześnie większość substancji może być stosowana w stężeniu 0,1% - 0,6%) [Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 marca 2005]. W przypadku niektórych substancji obowiązują także dodatkowe ograniczenia, głównie w przypadku kosmetyków dla dzieci poniżej trzeciego roku życia oraz kosmetyków stosowanych w okolicach oczu [Bojarowicz, Wojciechowska i Gocki 2008]. W praktyce najczęściej nie stosuje się jednej substancji konserwującej, ale odpowiednio dobraną mieszaninę konserwantów w celu zapewnienia szerszego zakresu oddziaływania przeciwdrobnoustrojowego [Rodewald 2012a,b].

Bezpieczeństwo użytkowania kosmetyku może być zapewniane nie tylko przy pomocy konserwantów. Coraz istotniejszą rolę w tej kwestii spełnia także jego opakowanie. Zagadnienie to może być rozpatrywane w kilku aspektach [Bojarowicz, Wojciechowska i Gocki 2008; Rodewald 2012 a,b]:

- ważny jest materiał opakowaniowy (ewentualne oddziaływania ze składnikami kosmetyku),
- wielkość opakowania (należy uwzględnić, że im większe opakowanie, tym dłuższy będzie czas jego użytkowania i tym większe zagrożenie zanieczyszczenia przez drobnoustroje),
- kształt opakowania (odpowiednio zaprojektowane może ograniczyć możliwość skażenia i zanieczyszczenia zapakowanego produktu, np. opakowanie z dozownikiem).

Bezpieczeństwo kosmetyków ma jednak również drugie oblicze. Stosowanie kosmetyków może prowadzić do występowania objawów ubocznych, czyli niekorzystnego i niezamierzonego działania kosmetyku używanego w zwykłych warunkach [Hałat 2003,

Wojciechowska, Gocki i Bartuzi 2008]. Pomimo trwałości mikrobiologicznej produktu może on jednak wywoływać skutki uboczne dla organizmu, co może być spowodowane m.in. substancjami zapewniającymi trwałość kosmetyków.

Szacuje się, że objawy uboczne występują u około 15% osób stosujących kosmetyki. Objawy te mogą mieć postać podrażnienia oraz nadwrażliwości alergicznej lub niealergicznej. Stwierdza się, że alergia na kosmetyki występuje wtedy, gdy podłoże reakcji nadwrażliwości stanowią mechanizmy immunologiczne. Jak wskazują badania alergia na kosmetyki przyjmuje najczęściej formę kontaktowego zapalenia skóry. Natomiast za większość reakcji alergicznych występujących po stosowaniu kosmetyków odpowiadają substancje zapachowe, konserwanty i barwniki [Bojarowicz, Wojciechowska i Gocki 2008; Wojciechowska, Gocki i Bartuzi 2008].

Warto zwrócić uwagę na fakt, że pomiędzy składnikami substancji kosmetycznych często dochodzi do reakcji krzyżowych. Na przykład p-fenylenodiamina (PPD) reaguje krzyżowo z parabenami, balsam peruwiański z kalafonią, benzoesanami i eugenolem, który to z kolei jest zdolny do wywołania reakcji krzyżowych z izoeugenolem. Na wystąpienie objawów ubocznych lub alergii w wyniku stosowania kosmetyków mają wpływ takie czynniki jak: miejsce aplikacji kosmetyku, stan skóry, czas kontaktu kosmetyku ze skórą czy częstość aplikacji [Wojciechowska, Gocki i Bartuzi 2008]. Dodatkowo stan zapalny skóry powstały wskutek zmian chorobowych wywołanych przez zawarte w kosmetykach i produktach chemii gospodarczej alergeny, ułatwia wnikanie innych związków chemicznych z otoczenia, co może prowadzić do dalszych niekorzystnych zmian w organizmie [Kieć-Świerczyńska, Kręcisz i Świerczyńska-Machura 2004]. Liczba przypadków alergii wywołanej przez konserwanty rośnie w ostatnich latach, dlatego też zaczęto zwracać większą uwagę na substancje konserwujące dodawane do kosmetyków [Rodewald 2012 a,b].

2.2. Konserwanty konwencjonalne stosowane w kosmetykach – zalety i zagrożenia

W preparatach kosmetycznych stosowane są pochodne kwasów organicznych (alifatycznych i aromatycznych), jako konserwanty kwasowe najczęściej przeciwgrzybicznie. W kosmetykach łączone są one z substancjami o działaniu przeciwbakteryjnym [Marzec 2009]. Tabela 2 zawiera wykaz najpopularniejszych konserwantów występujących w kosmetykach.

Tabela 2. Najpopularniejsze konserwanty stosowane w kosmetykach

	Nazwa	właściwości	stosowane stężenie
Konserwanty z grupy kwasów alifatycznych	Kwas propionowy i jego sole	bakteriostatyczne i przeciwgrzybiczne	2%
	Kwas 10-undecylowy i jego sole	bakteriostatyczne i przeciwgrzybiczne	0,2%
Konserwanty z grupy kwasów aromatycznych	Kwas benzoesowy	przeciwgrzybiczne i przeciwbakteryjne, mało toksyczny	0,1%
	Kwas salicylowy	antyseptyczne	0,5%
	Salol (ester fenyłowy kwasu salicylowego)	antyseptyczne	-
	Kwas 4-hydroksybenzoesowy (para-hydroksybenzoesowy, PHB)	-	0,4%
	Estry kwasu p-hydroksybenzoesowego (estry PHB)	grzybobójcze i grzybobójcze, antyseptyczne, bakteriostatyczne	-

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Marzec 2009]

Jednymi z najczęściej stosowanych konserwantów w kosmetykach są estry kwasy p-hydroksybenzoesowego, czyli parabeny (nipaginy, aseptyny), takie jak: metyloparaben, etyloparaben, propyloparaben, butyloparaben, benzyloparaben [Lee i in. 2007; Sikora 2011; Rodewald 2012a,b]. Zazwyczaj stosuje się mieszaniny tych związków. W Unii Europejskiej dopuszczalna zawartość pojedynczego związku z grupy parabenów wynosi 0,4%, natomiast ich mieszaniny – 0,8%. Wchodzą one w skład zarówno kosmetyków zmywalnych (np.: szampony, żele pod prysznic, balsamy, żele do twarzy, mleczka do demakijażu), jak i tych pozostających na skórze (np.: kremy do twarzy, balsamy do ciała, produkty do opalania czy pielęgnacji ust) [Kieć-Świerczyńska, Kręcisz i Świerczyńska-Machura 2004].

Parabeny charakteryzują się szerokim spektrum działania przeciwdrobnoustrojowego, stosunkowo niską toksycznością, dobrą stabilnością i niską lotnością, dlatego stosowane są jako środki konserwujące w produktach kosmetycznych [Haunschmidt i in. 2011]. Stwierdza się, że parabeny nie są silnymi alergenami, jednakże powszechność ich stosowania sprawia, że należą one do substancji często uczulających [Wojciechowska, Gocki i Bartuzi 2008]. Wskazuje się także, że parabeny mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla organizmów wodnych, zagadnienie to wymaga jednak bardziej szczegółowego zbadania [Dobbins i in. 2008].

Innym konserwantem konwencjonalnym stosowanym w kosmetykach jest sól sodowa kwasu 2-etylortęciotiosalicylowego (tiomersal). Tiomersal występuje głównie w kosmetykach kolorowych stosowanych w okolicy oczu. Nieliczne badania wskazują, że alergia kontaktowa na ten środek dotyczy około 18,5% młodzieży. Jako konserwant stosowany jest także aldehyd mrówkowy (formalina), a także jego uwalniacze: Bronopol, Imidazolidinyl urea, Methenamine, czy Quaternium 15. Alergizujące działanie formaliny znane jest od lat. Formaldehyd również należy do stosunkowo silnych alergenów kontaktowych. Uwalniacze formaliny znajdują zastosowanie w wielu produktach kosmetycznych i nierzadko są przyczyną alergii [Bojarowicz, Wojciechowska i Gocki 2008; Rodewald 2012a,b]. Zwraca się uwagę na wzrastający problem alergii na konserwanty obecne w wielu produktach przemysłowych, zwłaszcza na Euk syl K 400 [Kieć-Świerczyńska, Kręcisz i Świerczyńska-Machura 2006].

2.3. Nowe sposoby konserwacji kosmetyków

Obecnie dąży się do minimalizowania zastosowania substancji konserwujących w produktach kosmetycznych [Bojarowicz, Wojciechowska i Gocki 2008]. Trend ten powstał jako wynik próby zmniejszenia niepożądanego oddziaływania kosmetyków. Zagadnienie to wymaga jednak szczególnej uwagi, ponieważ mniejsza ilość konserwantów w produkcie powoduje obniżenie jego trwałości, w związku z czym skraca się okres bezpiecznego użytkowania kosmetyku [Rodewald 2012a,b].

W związku z pojawiającymi się kontrowersjami nad uczulającymi właściwościami konserwantów poszukuje się alternatywnych sposobów zapewnienia bezpieczeństwa użytkowania produktów kosmetycznych. W ostatnich latach szczególnie dynamicznie rozwija się rynek kosmetyków naturalnych (ekologicznych) [Siekierski 2008]. Jako składniki kosmetyków ekologicznych dopuszcza się określone środki naturalne oraz konserwanty identyczne z naturalnymi (jednak informacja o ich użyciu musi być widoczna na opakowaniu). Do takich związków należą na przykład: kwas benzoesowy oraz jego sole i estry, kwas salicylowy i jego sole, kwas sorbowy i jego sole czy alkohol benzylowy [Sikora 2011].

Rosnąca świadomość konsumentów odnośnie niepożądanego oddziaływania konserwantów sprawia, że rośnie popyt na kosmetyki wolne od konserwantów. Zapewnienie czystości mikrobiologicznej tego rodzaju kosmetyków stanowi obecnie nowe wyzwanie dla przemysłu kosmetycznego [Rodewald 2012a,b].

Brak konserwantów spowodowałby rozwój mikroorganizmów, co mogłoby stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi, dlatego produkt kosmetyczny musi być zabezpieczony przez rozwojem drobnoustrojów. Wobec tego, aby utrzymać trwałość mikrobiologiczną stosuje się składniki, których podstawowym zadaniem nie jest konserwowanie, jednak wykazują one takie właściwości przy określonych stężeniach [Sikora 2011]. Przykłady takich substancji zawiera Tabela 3.

Tabela 3. Przykładowe substancje wykazujące właściwości konserwujące

Nazwa (grupy) substancji	Przykłady substancji
niskocząsteczkowe alkohole	etanol, izopropanol
kwas mlekowy i mleczany	
czwartorzędowe sole amoniowe	bromek alkilotrimetyloamoniowy (Cetrimonium bromide)
związki wielowodorotlenowe (tzw. poliole)	
wysokiej czystości monoestry gliceryny i kwasów tłuszczowych	laurynowego (Glyceryl Laurate) kaprynowego (Glyceryl Caprate) kaprylowego (Glyceryl caprylate) undecylowego (Glyceryl Undecylenate)
układy modyfikowane na bazie naturalnych fosfolipidów	

Źródło: [Rodewald 2012a,b]

Coraz częściej w kosmetykach stosowane są wzmacniacze konserwantów (z ang. preservative booster), których zadaniem jest podwyższanie skuteczności tradycyjnych konserwantów (np. stosowana od 1992 r. etyloheksylogliceryna). Możliwe jest to dzięki mechanizmowi polegającemu na zmniejszaniu napięcia powierzchniowego ścian komórkowych mikroorganizmów, w wyniku czego konserwanty łatwiej przedostają się do wnętrza komórki, powodując jej śmierć [Sikora 2011; Rodewald 2012a,b]. Przykładem substancji, która wykazuje efekt wzmacniający skuteczne działanie konserwantów jest sól tetrasodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) [Varvaresou i in. 2009]. Wskazywane jest jednak możliwe szkodliwe oddziaływanie tego związku na środowisko, w związku z czym poszukuje się alternatywnych substancji, np. łatwo biodegradowalnych substancji kompleksujących [Siegert 2008].

Poszukuje się także możliwości zastosowania związków peptydowych jako naturalnych i jednocześnie nisko toksycznych odpowiedników syntetycznych konserwantów. Przeprowadzone zostały badania nad aktywnością przeciwbakteryjną antybiotyków peptydowych pierwotnie wyizolowanych ze skóry żab. Oznaczono minimalne stężenie inhibicji (MIC) na szczepach referencyjnych zalecanych do badania środków

konserwujących: *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* oraz *Escherichia coli*. Uzyskane wyniki porównano z wartościami MIC uzyskanymi dla konserwantów konwencjonalnych. Stwierdzono, że związki peptydowe stanowią dobrą podstawę do tworzenia bardziej efektywnych i bezpiecznych związków przeciwbakteryjnych, w tym także środków do konserwacji kosmetyków czy leków [Kamysz i Nadolski 2005; Rodewald 2012a,b].

Interesującą alternatywę dla chemicznych środków konserwujących stanowią bakteriocydy. Uniemożliwiają one rozwój pewnych organizmów, w tym patogennych, nie powodując przy tym toksycznych efektów ubocznych. Bakteriocydy są to białkowe metabolity wytwarzane przez bakterie gramujemne i gramododatnie wykazujące działanie przeciwdrobnoustrojowe. O zastosowaniu bakteriocydów w roli konserwantów mówi się najczęściej w odniesieniu do żywności, jednakże mogą one być także stosowane do konserwacji kosmetyków, np. jako dodatek do mydeł, kremów, past do zębów czy toników. Najpowszechniej stosowaną bakteriocyną, jako bezpieczny i naturalny konserwant żywności jest nizyna, która wykazuje szerokie spektrum działania wobec mikroorganizmów [Gwiazdowska i Trojanowska 2005; Błaszczuk 2008].

W odpowiedzi na poszukiwanie bezpiecznych składników wykazujących działanie konserwujące prowadzone są także badania nad wykorzystaniem takich naturalnych składników jak olejki eteryczne (np. goździkowy, tymiankowy, lawendowy, cynamonowy, drzewa herbacianego) czy ekstrakty roślinne (np. tymianku, cytronu, lawendy, rozmarynu, oliwki, oregano, mięty) do wspomaganie konserwowania preparatów kosmetycznych. W zależności od stężenia mogą one zastępować lub obniżać zawartość sztucznych konserwantów [Sikora 2011; Rodewald 2012a,b].

Wskazuje się także, że jako konserwanty w kosmetykach mogą być stosowane nanocząstki srebra. Badania Kokura (i in.) wykazały, że nanocząstki srebra są stabilne i wykazują wystarczającą skuteczność w zakresie konserwacji wobec mieszanin bakterii oraz mieszanin grzybów. Stwierdzono także, że nanocząstki srebra nie przenikają poprzez normalną (bez ran czy uszkodzeń) ludzką skórę [Kokura i in. 2010].

Należy również zwrócić uwagę na fakt, że często stosuje się mieszaniny konserwantów w celu zapewnienia ochrony produktu wobec jak najszerszego zakresu drobnoustrojów. Wobec tego należałoby określić czy rzeczywiście konieczne jest dostarczanie do produktów określonych zestawów konserwantów. Nadmierna konserwacja kosmetyków może prowadzić do objawów alergicznych u konsumentów, ponieważ objawy te zależą są także od dawki, na którą ekspozycja jest skóra [Davies i Johnston 2011].

Najważniejszą kwestią pozostaje utrzymanie stabilności mikrobiologicznej kosmetyków w dłuższym czasie. Syntetyczne konserwanty pozwalają utrzymać kosmetyk w czystości od miesięcy do lat, mogą jednak wykazywać także niekorzystne oddziaływania na skórę człowieka. Naturalne substancje są bezpieczne, jednak często pozwalają na zachowanie czystości kosmetyku tylko do kilku tygodni. Obecnie intensywnie poszukuje się odpowiedniego sposobu na zbalansowanie tej zależności [Rodewald 2012a,b].

3. Nanosrebro

3.1. Otrzymywanie

Nanocząstki srebra można otrzymywać metodami chemicznymi oraz fizycznymi. Metody fizykochemiczne otrzymywania nanosrebra (mniej powszechne od chemicznych) polegają na zastosowaniu promieniowania mikrofalowego, ultradźwięków, naświetlania, mechanicznego rozdrabniania, czy różnego rodzaju matryc (np. polimerowych) [Dzikowska, Gościańska i Nowak 2011].

Wśród metod chemicznych można wyróżnić redukcję jonów Ag^+ , metody elektrochemiczne czy fotochemiczne. Nanocząstki srebra można otrzymywać przykładowo w wyniku redukcji soli srebra metanolem lub etylenem oraz w reakcji Tollensa, w której jony Ag^+ są redukowane aldehydem albo redukującymi cukrami prostymi (takimi jak glukoza, galaktoza) lub disacharydami (takimi jak laktoza, maltoza). Najczęściej stosowanymi reduktorami jonów srebra są borowodór, wodór, cytryniany i askorbiniany [Sionkowski i Kaczmarek 2010]. Według analizy przeprowadzonej przez Tolaymat (i in.) najczęściej wytwarzane są nanocząstki srebra w formie kulistej w rozmiarach mniejszych od 20 nm [Tolaymat i in., 2010].

Nanocząstki srebra są najczęściej syntezowane przy użyciu azotanu srebra (AgNO_3) - 83% wszystkich syntez (według Tolaymat (i in.)). Do rozpuszczania soli srebra i innych związków chemicznych w procesie syntezy stosowane są rozpuszczalniki (organiczne, nieorganiczne), przy czym w większości przypadków (80% wszystkich syntez według Tolaymat (i in.)) stosowana jest woda. Reduktory natomiast dostarczają wolne elektrony potrzebne do zredukowania jonów srebra i do utworzenia nanocząstek srebra. Przy czym:

- Silny reduktor – taki jak borowodorek sodu (NaBH_4) – produkuje małe cząstki,
- Słaby reduktor – taki jak kwas askorbinowy – produkuje duże cząstki.

Stabilizatory są używane w procesie syntezy do zapobiegania agregacji nanocząstek i do kontroli ich rozmiaru. Stabilność, reaktywność, rozpuszczalność, kształt i rozmiar cząstki są zdeterminowane stężeniem danego rodzaju stabilizatora. Najczęściej stosowanymi stabilizatorami są: cytrynian sodu oraz poliwinylpirolidon (PVP) [Tolaymat i in., 2010].

Nanocząstki srebra mogą być również syntezowane przy użyciu drobnoustrojów (drożdży, grzybów czy bakterii), zarówno wewnątrz- jak zewnątrzkomórkowo. Zewnątrzkomórkowa produkcja nanocząstek metali ma więcej komercyjnych zastosowań w różnych obszarach [Narayanan i Sakthivel 2010]. Zwraca się uwagę, że synteza nanocząstek srebra przy użyciu bakterii to proces wydajny, prosty i przyjazny środowisku [Vaidyanathan i in. 2009].

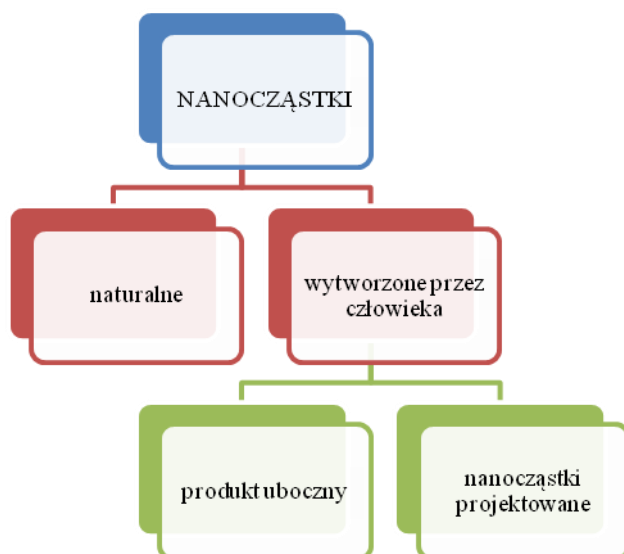
Do otrzymywania nanocząstek metali stosuje się również micelle typu woda w oleju (W/O). Takie mikroemulsje (tzw. systemy odwrotnej miceli) składają się z nanometrycznych kropeł wody zawieszonych w fazie olejowej i stabilizowanych przez cząsteczki surfaktanta na granicy faz. Reakcje wzrostu nanocząstek zachodzą wewnątrz miceli, przy czym surfaktanty jako stabilizatory chronią cząsteczki przed aglomeracją. Typowa synteza nanocząstek srebra polega na zmieszaniu dwóch mikroemulsji, które zawierają odpowiednio sól srebrową oraz reduktor. Jako reduktory stosuje się takie same środki jak w przypadku redukcji chemicznej, ponieważ wewnątrz miceli zachodzi typowa redukcja jonów srebra [Zhang, Qiao i Chen 2007; Malina, Sobczak-Kupiec i Kowalski 2010].

Opracowany jest także sposób otrzymywania nanosrebra w wyniku fotoredukcji UV w roztworze wodnym AgNO_3 w obecności dodecylosiarczanu sodu i etanolu. Użycie prądu elektrycznego dołączonego do dwóch srebrnych elektrod zanurzonych w dejonizowanej wodzie umożliwia natomiast otrzymanie wodnego roztworu nanosrebra bez użycia substancji chemicznych [Chaloupka, Malam i Seifalian 2010].

Na Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie opracowano (i objęto ochroną patentową nr PL 205765 B1) metodę otrzymywania nanocząstek srebra, która polega na roztwarzaniu srebra w procesie potencjostatycznej lub galwanostatycznej polaryzacji anodowej w alkoholowych roztworach soli: chloranach VII i azotanach V. Otrzymano roztwór koloidalny nanocząstek srebra w alkoholowym rozpuszczalniku. Rozmiary cząstek regulowano wartością potencjału i długością czasu polaryzacji anodowej. Następnie cząstki oddzielono od rozpuszczalnika i po wysuszeniu w atmosferze ochronnej otrzymano nanokryształy czystego srebra [Stypuła, Starowicz i Banaś, 2010].

3.2. Właściwości i mechanizm działania nanosrebra

Nanocząstki ze względu na źródło powstawania można podzielić (Rysunek 4) na naturalnie występujące w środowisku (powstałe w wyniku rozkładu materiałów geologicznych albo organicznych) oraz takie, które pojawiły się na skutek działalności człowieka (zamierzonej albo niezamierzonej) [Świdwińska-Gajewska 2007]. Obecnie większa uwaga skupia się na nanocząstkach projektowanych celowo wytworzonych przez człowieka.



Rysunek 4. Podział nanocząstek ze względu na sposób powstawania

Źródło: [Świdwińska-Gajewska 2007]

Nanosrebro posiada przede wszystkim właściwości antybakteryjne, grzybobójcze i wirusobójcze, a także antystatyczne. Nanosrebro odbija promieniowanie ciepłe, co może być użyteczne latem, a mianowicie tkanina ze srebrem lepiej będzie odbijać promieniowanie słoneczne, co umożliwi zmniejszenie przegrzania organizmu [Jazukiewicz 2007]. Duża powierzchnia nanocząstek srebra w stosunku do ich objętości wpływa na ich wyższą aktywność wobec mikroorganizmów. Aktywność biologiczna srebra jest także związana z procesem stopniowego utleniania się atomów srebra na powierzchni próbki w obecności tlenu i wody z atmosfery. Działanie antybakteryjne zależne jest również od wymiaru i kształtu nanocząstek [Sionkowski i Kaczmarek 2010]. Uważa się, że mikroorganizmy nie stają się odporne na srebro, a także, że nanosrebro nie akumuluje się w organizmie ludzkim. Nanosrebro jest reaktywne zarówno w warunkach normalnego oświetlenia jak i w całkowitej ciemności, a także nie ma potrzeby stosowania promieniowania UV, tak jak ma to miejsce w przypadku dwutlenku tytanu. Stwierdzono także, że skuteczność nanosrebra rośnie wraz ze spadkiem wielkości cząstek. Im mniejsze cząstki srebra tym bardziej są one reaktywne.

Twierdzi się również, że rozmiar cząstek srebra ma większe znaczenie dla działania srebra od jego stężenia. Ze względu na ich wysoką reaktywność można użyć mniej cząstek nanosrebra niż w przypadku konwencjonalnych cząstek srebra, aby uzyskać ten sam poziom skuteczności. Nanocząstki srebra mają większą powierzchnię czynną w stosunku do objętości od jonów srebra, co sprawia, że są bardziej reaktywne chemicznie i biologicznie [Williams i Adams 2007].

Mechanizm działania nanosrebra nie jest do końca wyjaśniony i trwają badania nad jego określeniem. Jako sposoby dezaktywacji bakterii przez nanosrebro wskazuje się na utlenianie katalityczne, reakcje ze ścianą komórkową bakterii, denaturację białka i wiązania z DNA [Wzorek i Konopka 2007]. Wskazuje się, że mechanizm działania może polegać na oddziaływaniu srebra z grupami tiolowymi (-SH) w enzymach oddechowych bakterii, powodując zahamowanie oddychania i obumarcie komórki. Metal może także łączyć się z białkiem mikroorganizmu, co prowadzi do jego dezaktywacji [Pulit, Banach i Kowalski 2011]. Cząstki srebra mogą również przyłączać się do ścian komórek mikroorganizmów, hamując ich proces oddychania [Sionkowski i Kaczmarek 2010]. Stwierdza się także, że nanosrebro działa jak „srebrny pocisk”, co oznacza, że nanocząstki srebra wyszukują patogeny i przyciągają je do siebie silnym ładunkiem dodatnim, ponieważ większość drobnoustrojów ma ładunek ujemny [Williams i Adams 2007]. Dane doświadczalne z badań Mirzajani (i in.) wykazały, że nanocząstki srebra w stężeniu 4 mg / ml całkowicie hamują wzrost bakterii *Staphylococcus aureus*. Wyniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej potwierdziły uszkodzenie ścian komórkowych wywołane przez nanocząstki srebra oraz nagromadzenie tych cząstek w błonie komórkowej bakterii [Mirzajani i in. 2011]. W bakteriach gramujemnych nanocząstki srebra zachowują się na trzy różne sposoby [Arya i in. 2011]:

- przyłączają się do powierzchni ściany komórkowej bakterii i zakłócają jej funkcjonowanie,
- są zdolne do przenikania wewnątrz bakterii, gdzie wykazują tendencję do wiązania się ze związkami zawierającymi siarkę i fosfor, takich jak DNA i spowodować ich uszkodzenie,
- uwalniają jony srebra, co dodatkowo wpływa na działanie bakteriobójcze.

Nanocząstki srebra są odpowiedzią na poszukiwane nowe środki przeciwdrobnoustrojowe, ponieważ stosowane dotychczas, takie jak m.in.: sole amin czwartorzędowych, roztwory soli mineralnych czy antybiotyki, okazują się być toksyczne oraz mało efektywne, przez co nie nadają się do zastosowań np. w żywności, filtrach, tekstyliach. El-Rafie (i in.) przeprowadzili badanie aktywności przeciwdrobnoustrojowej nanocząstek srebra [El-Rafie i in. 2010]. Do badań wykorzystano tkaninę bawełnianą z

nanosrebrem w dwóch różnych stężeniach: 54 ppm oraz 108 ppm. Nanocząstki srebra otrzymano w wyniku syntezy z wykorzystaniem filtracji biomasy, z grzybów *Fusarium solani*. Aktywność antymikrobową oceniono wobec bakterii gramdodatniej *Escherichia coli* oraz wobec bakterii gramujemnej *Staphylococcus aureus*. Niezależnie od stężenia nanosrebra, redukcja kolonii bakterii była zawsze większa niż 90% zarówno wobec *Staphylococcus aureus*, jak i *Escherichia coli*, dla próbek tkaniny bez prania. Stwierdzono, że stężenie 54 ppm nanocząstek srebra jest wystarczające, żeby wywołać antybakteryjne właściwości tkaniny bawełnianej. Jednakże, 50% uzyskanych właściwości bakteryjnych zostało utracone po 20 cyklach prania. Rozwiązaniem okazał się być dodatek 1% spoiwa, który zwiększył właściwości antybakteryjne tkaniny bawełnianej nawet po 20 cyklach prania [El-Rafie i in. 2010]. Wskazuje się, że w zależności od rodzaju tkaniny uwalniane są różne formy srebra podczas prania [Lorenz i in. 2012].

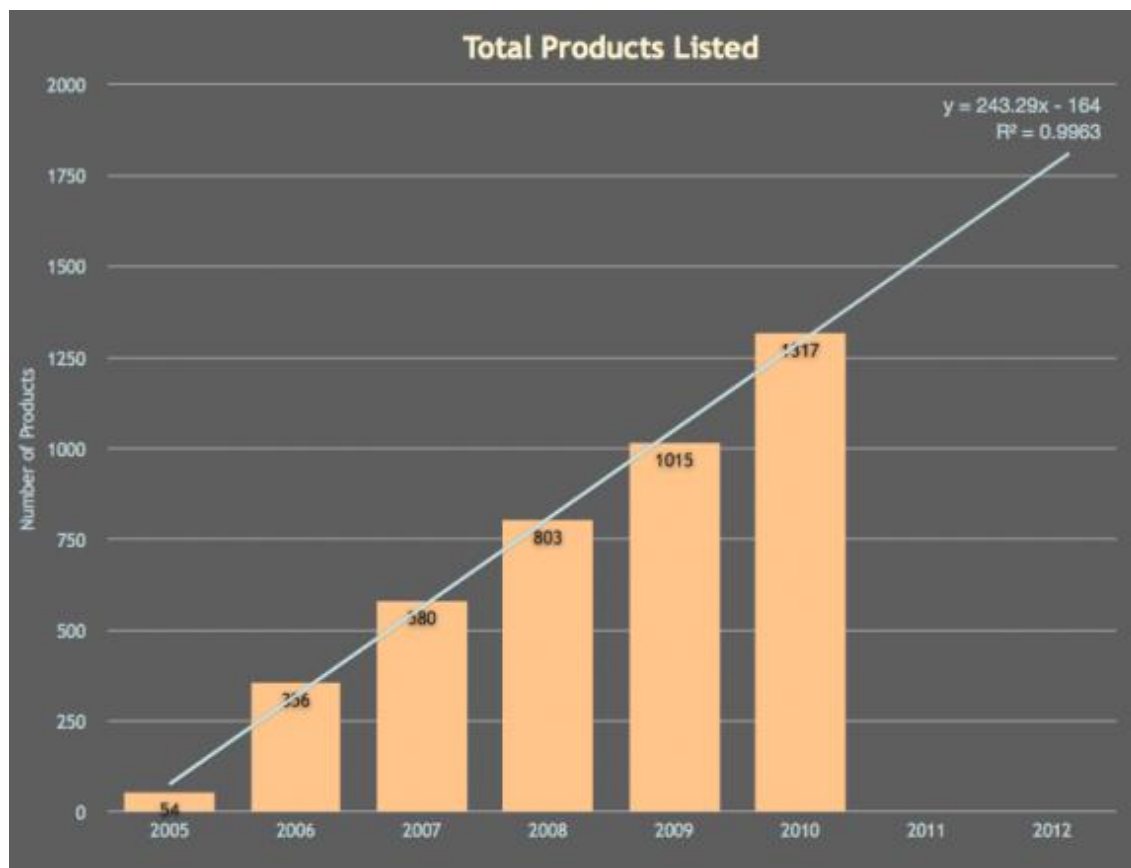
W innych badaniach Monteiro (i in.) sprawdzano aktywność przeciwgrzybiczną nanocząstek srebra oraz zależność tej aktywności od wielkości cząstek. Badania przeprowadzono wobec grzybów *Candida albicans* i *Candida glabrata*, przy użyciu cząstek srebra w trzech różnych rozmiarach: 5, 10 i 60 nm. Badania te wykazały, że nanocząstki działają przeciwgrzybiczo, wymagane są jednak dalsze badania w tym zakresie. Ponadto, wykazano, że wielkość cząstek i rodzaj stosowanego środka stabilizującego nie zakłócają aktywności przeciwgrzybiczej wobec badanych grzybów [Monteiro i in. 2012].

3.3. Zastosowanie nanosrebra

Nanocząstki srebra znajdują szerokie zastosowanie ze względu na znane od wieków właściwości przeciwdrobnoustrojowe srebra. Sprowadzenie srebra do nanometrycznego rozmiaru wpływa na zwiększenie powierzchni czynnej cząstek, dzięki czemu aktywność biologiczna i chemiczna srebra wzrasta. Wskazuje to na potencjalną wzmoczoną skuteczność nanocząstek srebra wobec mikroorganizmów [Kim i in. 2007]. Nanosrebro stosowane jest wobec tego w takich produktach jak: pasty do zębów, proszki do prania, środki czyszczące, kosmetyki, produkty higieny osobistej, odświeżacze powietrza, ubrania, skarpetki, a także w urządzeniach takich jak pralki do prania, odkurzacze, suszarki do włosów, lodówki.

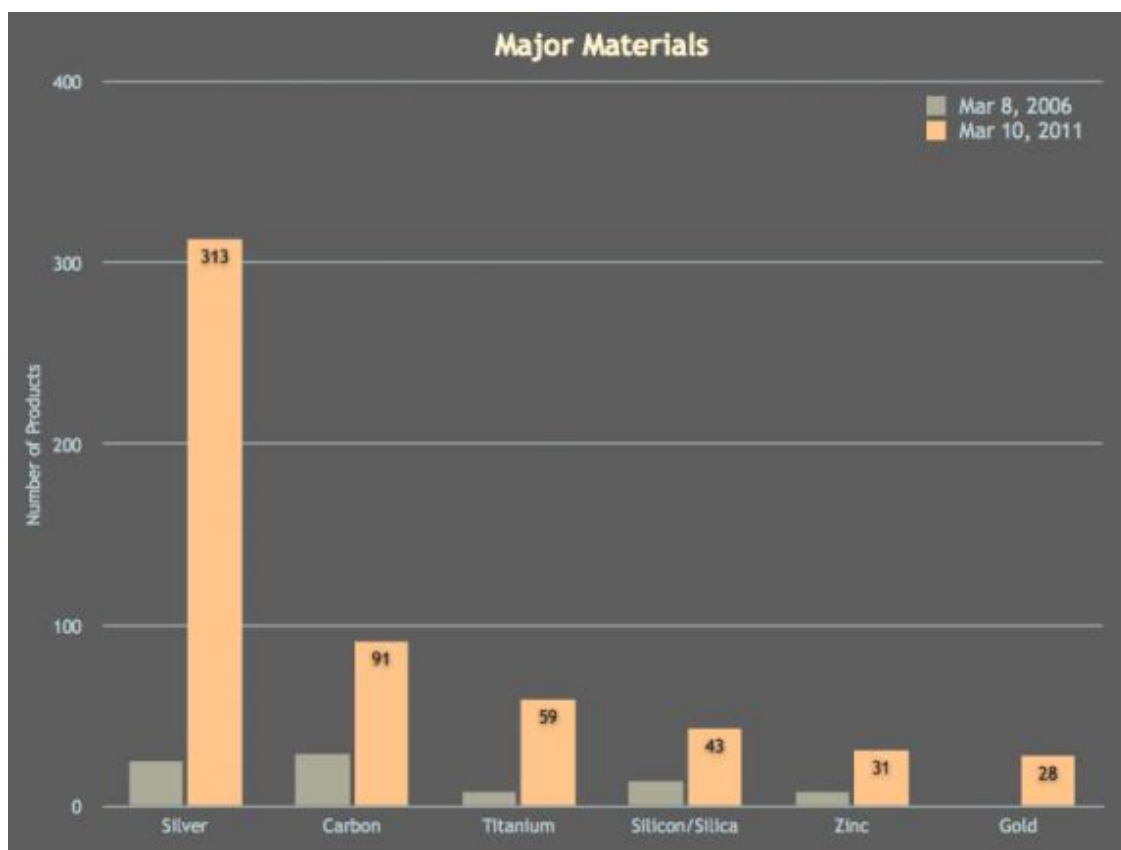
Od 2006 prowadzony był Project on Emerging Nanotechnologies, którego celem było tworzenie spisu wszystkich nanoproduktów konsumenckich dostępnych na rynku światowym [Project on Emerging Nanotechnologies 2011]. Zgodnie z ostatnią aktualizacją z marca 2011, na rynku światowym dostępnych jest 1317 nanoproduktów (Rysunek 5), z których 738 zalicza

się do kategorii Zdrowie i Fitness. Kategoria ta została podzielona na podkategorie, z których trzy podkategorie (Higiena osobista, Kosmetyki i Filtry przeciwsłoneczne), w których łączna liczba produktów wynosi 443, stanowią 60% produktów z kategorii „Zdrowie i Fitness”.



Rysunek 5. Liczba nanoproductów dostępnych na światowym rynku w latach 2006-2010
Źródło: [PEN 2011]

Najczęściej stosowanym materiałem w produktach zawartych w spisie jest srebro (313 produktów, co stanowi ponad ¼ wszystkich produktów ujętych w spisie). Srebro ma znaczącą przewagę w ilości zastosowań nad pozostałymi materiałami (na drugim miejscu uplasował się węgiel z liczbą 91 produktów) [Rodewald i Foltynowicz 2011a]. Rysunek 6 przedstawia główne materiały stosowane w nanoproductach wyrażone w liczbie produktów zawierających poszczególne materiały.



Rysunek 6. Główne materiały stosowane w nanoproductach: srebro (Silver), węgiel (Carbon), tytan (Titanium), krzemionka (Silicon/Silica), cynk (Zinc), złoto (Gold)
 Źródło: [PEN 2011]

Silne właściwości przeciwdrobnoustrojowe nanosrebra sprawiły, że znajduje ono również zastosowanie w medycynie – w tkaninach, powłokach, implantach, materiałach opatrunkowych, w leczeniu ran i oparzeń czy do odkażania wody, a także w elementach urządzeń i przyrządów medycznych [Chen i Schluesener 2008]. Od kilku lat prowadzone są w różnych ośrodkach naukowych badania nad działaniem antybakteryjnym tkanin z nanosrebrem [Lee, Yeo, i Jeong 2003; Durán i in. 2007; Ghosh, Yadav i Reynolds 2010; Foltynowicz i in. 2013; Kozicki i in. 2013]. Wykazano przykładowo, że tkaniny bawełniane zawierające nanosrebro osadzone na chitozanie wykazują bardzo dobre działanie antybakteryjne wobec bakterii *Escherichia coli* [Thomas, Bajpai i Bajpai 2011]. Warto zwrócić uwagę na potrzebę ochrony tkanin przed biodeteriacją. Procesom degradacji tkanin wywołanej przez mikroorganizmy można zapobiec przykładowo poprzez dodatek biocydów [Szostak-Kotowa 2004]. Interesującym zastosowaniem nanosrebra w zakresie tkanin są badania nad włóknami dywanowymi zmodyfikowanymi mieszaniną dwutlenku tytanu i nanocząstek srebra celem ograniczenia ekspozycji na nikotynę, która jest absorbowana przez wspomniane modyfikowane włókna poliamidowe i polipropylenowe [Cieślak i in. 2009].

Coraz szersze jest także zastosowanie srebra nanometrycznego w przemyśle budowlanym, w materiałach takich jak: izolacje, pokrycia dachowe czy farby malarskie. Dzięki zastosowaniu nanosrebra materiały te są odporne na działanie bakterii, grzybów i innych mikroorganizmów, co pozwala na lepszą ochronę budynku [Błaszczyk i in. 2011; Pulit, Banach i Kowalski 2011]. Wykazano także, że nanocząstki srebra mogą być stosowane jako środek odkażający do powierzchni obiektów historycznych i dokumentów archiwalnych. W wyniku badań przeprowadzonych w muzeach i archiwach określono, że nanosrebro w rozmiarze 10-100 nm i stężeniu 90 ppm jest skuteczne przy usuwaniu mikroorganizmów z powierzchni badanych obiektów. Natomiast już przy stężeniu 45 ppm nanosrebra usunięto 94% wszystkich badanych mikroorganizmów z wyjątkiem wykazujących odporność *Bacillus subtilis* i *Staphylococcus xylosus* [Gutarowska i in. 2012]. Wyniki te mogą być pomocne w postępowaniu wobec analizowanych od lat mikroorganizmów rozkładających papier w miejscach takich jak np. Archiwum Państwowe [Szostak-Kotowa 1990].

3.4. Nanocząstki srebra a środowisko naturalne i zdrowie ludzi

3.4.1. (Eko)toksyczność nanocząstek srebra

Wkraczanie nanotechnologii do codziennego życia w coraz szerszym zakresie wywołało jednocześnie obawy odnośnie stosowania nowych nanomateriałów. W ostatnich latach obserwuje się rozwój badań nad toksycznością i ekotoksycznością nanocząsteczek i nanomateriałów [Rodewald 2012]. Pomimo, że nanocząsteczki zawsze występowały w naturze jednak dynamiczny rozwój zastosowań i celowej produkcji nanocząsteczek w ostatnich latach wzbudził obawy w zakresie ich potencjalnego wpływu na środowisko naturalne i zdrowie ludzi [Tiede i in. 2009]. Jako, że właściwości nanomateriałów różnią się od właściwości materiałów konwencjonalnych ze względu na ich nanometryczny rozmiar, spodziewane jest, że oddziaływanie na organizm również może być odmienne od oddziaływania tych samych materiałów w skali makro. Dlatego też sugeruje się, że ocena toksyczności powinna być przeprowadzana oddzielnie dla nanomateriałów [Hallock i in. 2009]. Obawy odnośnie stosowania nanocząstek nie mogą być w pełni zweryfikowane z powodu braku dostępności wystarczającej ilości danych odnośnie ich toksyczności. Uważa się, że nie należy przyjmować, iż nanocząstki zachowują się tak jak cząstki w skali makro, czy też że wszystkie nanomateriały zachowują się tak samo. Istnieje wobec tego potrzeba określenia, które z nanocząstek są toksyczne i w jakim stopniu oraz na czym polega

mechanizm ich toksyczności [Szewczyk 2011]. Dla celów tworzenia regulacji oraz oceny ryzyka, informacje (eko)toksykologiczne są wymagane na kilku poziomach: pojedynczego organizmu, grup organizmów, całych ekosystemów. Istotne jest określenie w jaki sposób i gdzie ostatecznie docierają nanocząstki w środowisku naturalnym, ponieważ warunkuje to ich oddziaływanie na środowisko [Kahru i Dubourguier 2010].

W doniesieniu Komisji Europejskiej [European Commission 2011] wskazuje się na dwie istotne przyczyny potencjalnie bardziej szkodliwego oddziaływania nanomateriałów na środowisko naturalne w porównaniu z materiałami konwencjonalnymi. Po pierwsze, materiały w skali nano charakteryzują się często odmiennym zachowaniem od tych samych materiałów w skali makro. Przykładem może być większa powierzchnia czynna nanomateriałów, która powoduje, że są one bardziej reaktywne i wykazują większą łatwość w oddziaływaniu z innymi substancjami w swoim otoczeniu. Po drugie, nanomateriały mogą zachowywać się jak nośniki dla innych zanieczyszczeń, wpływając w ten sposób na większe rozprzestrzenianie się tych zanieczyszczeń w środowisku [European Commission 2011].

Odnosząc się do klasyfikacji nanocząstek z punktu 3.2, zagrożenia wynikające ze stosowania nanomateriałów dotyczą najczęściej nanocząstek projektowanych. Biorąc pod uwagę rosnące zastosowanie nanocząstek i nanomateriałów w produktach (w tym w produktach konsumenckich codziennego użytku), a także rozpatrując scenariusze obiegu nanocząstek i nanomateriałów w środowisku, stwierdza się, że mogą one dostać się do naturalnych systemów (woda, gleba, powietrze) poprzez ścieki komunalne i przemysłowe. W systemach tych możliwa jest następnie ich bioakumulacja, z czego wynika potencjalne zagrożenie dla środowiska. Istotna kwestia w zakresie określania toksyczności substancji dla środowiska dotyczy poziomu ich degradacji, zatem wskazuje się na potrzebę określenia czy i w jakim stopniu nanocząstki projektowane są podatne na degradację w środowisku [Baun i in. 2009; Bystrzejewska-Piotrowska, Golimowski i Urban 2009; Brar i in. 2010].

Ocena ryzyka środowiskowego substancji chemicznych oraz nanomateriałów jest oparta na określeniu niekorzystnego wpływu na organizmy i na oszacowaniu stężenia w środowisku, na które organizmy są narażone [Quik i in. 2010]. Analiza ryzyka dla środowiska polega na porównaniu przewidywanego stężenia danej substancji w środowisku (PEC – predicted environmental concentration) do wartości stężenia tej substancji bez przewidywanego działania szkodliwego w środowisku (PNEC – predicted no-effect concentration). Przy czym, gdy współczynnik $PEC/PNEC \leq 1$, to wtedy nie występuje ryzyko dla środowiska, natomiast, gdy $PEC/PNEC > 1$, to wtedy istnieje ryzyko dla środowiska [Gruszecka i Helios-Rybicka 2009]. Uznaje się, że iloraz $PEC/PNEC$ powinien tak samo

dobrze określać ryzyko środowiskowe dla nanomateriałów, jak jest to w przypadku konwencjonalnych substancji chemicznych. Jednakże Quik (i in.) wskazują na procesy charakterystyczne dla nanomateriałów, kiedy to nanoobiekty zachowują się odmiennie od konwencjonalnych substancji chemicznych. W związku z czym sugerują, aby w standardowej analizie ryzyka środowiskowego (dla organizmów wodnych) uwzględnić procesy takie jak osadzanie i rozpuszczanie substancji [Quik i in. 2011].

Aby analiza ryzyka dla środowiska mogła być przeprowadzona niezbędne są dane odnośnie uwalniania nanomateriałów do środowiska. W swoich badaniach Farkas (i in.) wykazali, że w wodach odpływowych z pralki zawierającej nanosrebro, znajduje się srebro w stężeniu około 11 $\mu\text{g} / \text{l}$ [Farkas i in. 2011]. Benn i Westerhoff wykazali, że w procesie prania dostępnych na rynku skarpetek z nanosrebrem uwalniane są jony srebra oraz srebro w postaci koloidalnej. Sugerują jednocześnie, że proces produkcji skarpetek może wpłynąć na stopień uwalniania srebra ze skarpetek do wody w procesie prania [Benn i Westerhoff 2008]. Jako, że nanocząstki srebra są najczęściej syntezowane przy użyciu azotanu srebra (AgNO_3), uwalnianie substancji z zakładu produkcyjnego do środowiska będzie odnosić się nie tylko do nanocząstek srebra, ale także do anionów azotanowych. Warto przy tym zwrócić uwagę na fakt, że Agencja Ochrony Środowiska ze Stanów Zjednoczonych (EPA – Environmental Protection Agency) klasyfikuje anion azotanowy jako główne zanieczyszczenie wody pitnej.

Natomiast potencjalnie transport nanocząstek do i poprzez wody powierzchniowe i gruntowe może być większy niż sądzono wcześniej, jeżeli nanocząstki srebra byłyby w stanie tworzyć stabilne zawiesiny w wodzie. Wskazuje się na brak badań w obszarze transportu nanosrebra, a także na potrzebę oceny właściwości chemicznych powszechnie używanych stabilizatorów, w celu określenia mobilności i zachowania nanocząstek srebra w środowisku naturalnym [Tolaymat i in. 2010]. Stwierdza się, że mobilność, biodostępność oraz toksyczność nanocząstek srebra uwarunkowana jest ich stabilnością koloidalną. Natomiast na stabilność koloidalną mogą wpływać różne czynniki, na przykład rodzaj użytego stabilizatora, warunki środowiskowe, takie jak pH czy siła jonowa [Römer i in. 2011]. Badania Delay (i in.) wykazały, że naturalne substancje organiczne (NOM – natural organic matter) występujące w wodzie znacząco wpływają na rozkład wielkości cząstek, stabilność i właściwości powierzchniowe srebra w fazie wodnej, co również wpływa na transport i toksyczność nanocząstek srebra w systemach wodnych [Delay i in. 2011].

Doniesienia literaturowe wskazują, że nanocząstki srebra mogą wykazywać działanie toksyczne dla organizmów wodnych. Farkas (i in.) w swoich badaniach wykazali, że nanocząstki srebra są toksyczne wobec hepatocytów (komórek tworzących ok. 80% masy

wątroby) pstrąga tęczowego powodując redukcję aktywności metabolicznej i integralności błony już przy niskich stężeniach [Farkas i in. 2010]. Natomiast Massarsky (i in.) wykazali, że zarówno nanocząstki srebra jak i jony srebra mogą być toksyczne wobec zarodków ryb Danio pręgowany [Massarsky i in. 2013]. Głównymi właściwościami wpływającymi na obecność i zachowanie się nanomateriałów i nanocząsteczek w organizmach żywych i w środowisku są [Wijnhoven i in. 2009]:

- rozmiar,
- wielkość powierzchni,
- charakterystyka chemiczna powierzchni,
- rozpuszczalność w wodzie i tłuszczach,
- stan agregacji / aglomeracji,
- prężność pary (głównie dla cieczy),
- skład chemiczny (w tym powłoki i czystość),
- współczynnik adsorpcji (K_{oc}) skorygowany względem zawartości węgla organicznego w glebie.

Potencjalna ekspozycja na nanosrebro jest uwarunkowana różnymi czynnikami wymienionymi w Tabeli 4. Najważniejszymi czynnikami są sposób w jaki materiały zostały wprowadzone do produktu (wolne nanocząstki czy większe struktury nanomateriałów) w połączeniu z zastosowaniem produktu (z pośrednią lub bezpośrednią ekspozycją na człowieka) [Wijnhoven i in. 2009].

Tabela 4. Główne czynniki narażenia człowieka na nanomateriały pochodzące z żywności, produktów konsumenckich i medycznych

Czynnik	Uwagi
Rodzaj nanomateriału	Wolne nanocząstki lub nanostruktury zintegrowane w większych materiałach
Drogi ekspozycji / narażenia	Trzy główne: oddechowa, skórna, doustna
Postać fizyczna produktu	Spray, proszek, ciecz, emulsja lub ciało stałe
Zastosowanie produktu konsumenckiego	Z bezpośrednim narażeniem ludzkim (np. emulsje do opalania, materiały medyczne) lub pośrednim narażeniem ludzkim (np. torebki do przechowywania żywności) Z bezpośrednią emisją do środowiska (np. pasty do zębów) lub z pośrednią emisją do środowiska (np. komputery)
Rodzaj i użycie produktu konsumenckiego	Szeroko lub rzadko używany produkt Częstotliwość i ilość użycia produktu
Stężenie nanomateriału w produkcie	Nieznane

Źródło: [Wijnhoven i in. 2009]

Główne ryzyko dla ludzkiego zdrowia może pochodzić z ciągłego narażenia dróg oddechowych w miejscu pracy na uwalnianie nanocząstki. Istnieje jednak zbyt mało informacji odnośnie konsumentów i narażenia na ludzi aby można było przeprowadzić ilościową charakterystykę ryzyka. Spodziewane jest, że największe ryzyko dla środowiska w zakresie nanomateriałów będzie pochodzić z metali i tlenków metali, szczególnie wobec alg i *Daphni* (rozwiłitek), ze względu na ekspozycję zarówno na cząsteczki jak i na jony [Aschberger i in. 2011].

Sugeruje się, że oddziaływanie toksyczne srebra zależne jest od ilości uwalnianych jonów srebra. Należy zatem określić czy i w jakim zakresie cząstki nanosrebra wnikają do organizmu ludzkiego oraz czy z nanosrebra uwalniane są jony srebra i w jakim zakresie są one absorbowane przez organizm. Należy także wyjaśnić czy potencjalna toksyczność odnosi się do nanocząstek srebra, jonów srebra czy może jest kombinacją obu [Wijnhoven i in. 2009]. W badaniach Choi (i in.) wykazali, że jony srebra są bardziej toksyczne wobec bakterii *Escherichia coli* od nanosrebra [Choi i in. 2010]. Z kolei Liang, Das i Hu wykazali, że nanosrebro jest bardziej toksyczne wobec bakterii nitryfikacyjnych w osadach czynnych od jonów srebra [Liang, Das i Hu 2010]. Badania w ostatnich latach wskazują także, że w warunkach rzeczywistej ekspozycji środowiskowej nanosrebro przekształcane jest w siarczek srebra, który jest dużo mniej toksyczny od jonów srebra [Som i in. 2011].

3.4.2. Bezpieczeństwo nanoproductów

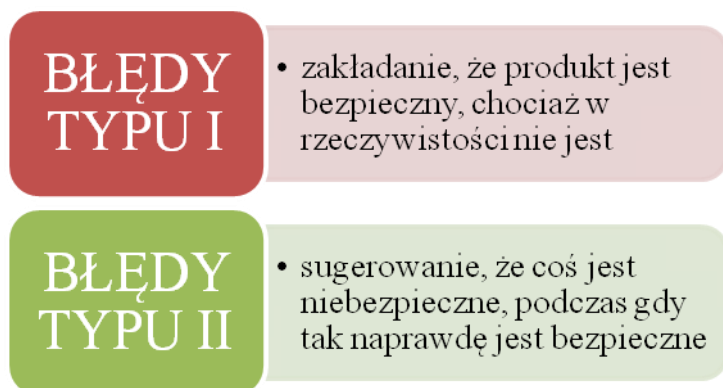
Naukowcy w trosce o rozwój zastosowań nanotechnologii i ich społecznej akceptacji, wskazują na zagrożenie bezpieczeństwa stosowania nanoproductów. Sugeruje się na przykład, że właściwości nanocząsteczek wykorzystywane w niektórych zastosowaniach (takie jak wysoka reaktywność powierzchni czy zdolność do przenikania przez błonę komórkową) mogą mieć negatywny wpływ na zdrowie ludzi i na środowisko naturalne [Makles 2005; Prusak 2008].

Fairbrother i Fairbrother [Fairbrother i Fairbrother 2009] w swojej analizie przemysłu nanotechnologicznego stawiają pytania odnośnie ryzyka nanomateriałów oraz regulacji w zakresie nanoproductów, a mianowicie:

- Czy wytwarzane nanomateriały różnią się w wystarczająco dużym stopniu od odpowiednich środków chemicznych czy produktów w makroskali, aby wymagały specjalnych regulacji?

- Czy wiemy wystarczająco dużo o zagrożeniach i losach tych produktów w środowisku, ażeby adekwatnie ocenić ryzyko?
- Jak dużo wiedzy o potencjalnym ryzyku powinny wymagać rządy, zanim produkty zostaną wprowadzone na rynek?

Wskazują jednocześnie na dwa rodzaje błędów popełnianych przy ocenie bezpieczeństwa produktów, które przedstawione są na Rysunku 7 [Fairbrother i Fairbrother 2009].



Rysunek 7. Dwa rodzaje błędów popełnianych przy ocenie bezpieczeństwa produktów

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Fairbrother i Fairbrother 2009]

Zwraca się uwagę na fakt, że coraz więcej produktów codziennego użytku zawiera nanoskładniki, jednak odnośnie wpływu tych składników na zdrowie i środowisko naturalne istnieje jeszcze wiele niewiadomych [Gatti i Puntès 2009]. Rosnące zastosowanie nanomateriałów i nanocząstek, takich jak nanocząstki srebra w wielu produktach, w tym w produktach o wysokiej potencjalnej ekspozycji jak chemia gospodarcza czy kosmetyki, spowodowało rozwój badań nad ich bezpieczeństwem dla zdrowia ludzi oraz dla środowiska naturalnego [Ahamed i AlSalhi i Siddiqui 2010; Foltynowicz i Kočí i Rodewald 2010].

Istotną kwestią jest badanie oddziaływania nie tylko wytwarzanych nanocząstek srebra, ale także nanosrebra jako składnika produktów konsumenckich, gdyż jako składnik mieszaniny może wykazywać inne oddziaływanie. Podejmowane są wobec tego próby oceny oddziaływania na środowisko nanoproductów zawierających cząstki srebra. Określano przykładowo wpływ tych produktów na mikroorganizmy [Foltynowicz, Kočí i Rodewald 2010]. Badanymi produktami były płynne produkty chemii gospodarczej do czyszczenia różnych powierzchni. Badania wykazały, że badane produkty zawierające nanosrebro wykazują działanie toksyczne wobec morskich bakterii *Vibrio fischeri*. Zauważono, że rozmiar cząstek srebra wpływa na ich toksyczność, w taki sposób, że im mniejsze cząstki srebra tym bardziej toksyczny jest produkt je zawierający. Wskazuje się także, że pozostałe

składniki badanych mieszanin wpływały na toksyczność produktów. Składniki charakterystyczne dla detergentów (takie jak środki powierzchniowo czynne, mydła, konserwanty) wpływały na wzrost toksyczności, w porównaniu z produktami zawierającymi tylko nanocząstki srebra i wodę demineralizowaną, których to toksyczność wobec badanych bakterii była niższa.

Pojawiają się także próby badania w zakresie narażenia zdrowia ludzi na produkty konsumenckie zawierające nanocząstki. Fröhlich i Roblegg badały ekspozycję poprzez drogę doustną na nanocząstki metali i tlenków metali (takich jak srebro, dwutlenek tytanu, krzemionka, tlenek cynku) jako powszechnych dodatków w pastach do zębów czy produktach żywnościowych. Badanie narażenia ludzi poprzez drogę doustną jest jednak złożone ze względu na różnice w dietach ludzi, w składzie śluzówki czy we florze przewodu pokarmowego, które to różnice wpływają na absorpcję nanomateriału [Fröhlich i Roblegg 2012].

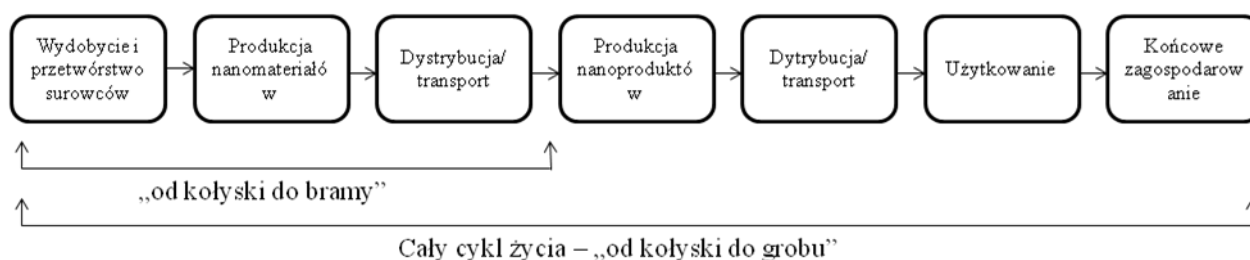
3.4.3. LCA nanoproduktów

Nanocząstki srebra mogą ostatecznie dostać się do środowiska na różnych etapach cyklu życia produktu [Tolaymat i in., 2010]. W myśl opublikowanego w roku 2004 przez Komisję Europejską Komunikatu „Ku europejskiej strategii dla nanotechnologii” oraz Komunikatu z 2005 pt. „Nanonauka i nanotechnologie: Plan działań dla Europy na lata 2005-2009”, „R&D (Research and Development – Badania i Rozwój) musi uwzględnić efekty nanotechnologii przez okres całego ich cyklu życiowego, na przykład poprzez zastosowanie narzędzi do analizy cyklu życiowego (Life Cycle Assessment Tools)” oraz dodatkowo „ocena ryzyka dotycząca ludzkiego zdrowia, środowiska, konsumenta i pracowników powinna zostać w sposób odpowiedzialny zintegrowana na wszystkich etapach cyklu żywotności technologii, począwszy od momentu powstania koncepcji, poprzez badania i rozwój, produkcję, dystrybucję, użycie aż do usunięcia lub recyklingu” [Komisja Europejska 2004; Komisja Europejska 2005].

LCA (Life Cycle Assessment) stanowi technikę zarządzania środowiskowego, za pomocą której możliwa jest identyfikacja, ocena i kwantyfikacja potencjalnego wpływu na środowisko, jaki wywierają produkty i usługi, który to wpływ związany może być z całym okresem istnienia określonego produktu [Lewandowska 2005, Witczak i Rodewald 2010]. Norma PN-EN ISO 14040:2009 mówi, iż ocena cyklu życia jest to „zebranie i ocena wejść,

wyjąć oraz potencjalnych wpływów na środowisko systemu wyrobu w okresie jego cyklu życia” [PN-EN ISO 14040: 2009].

Biorąc pod uwagę przedmiot badań jakim są nanoproducty, zwraca się uwagę, że twierdzenia o prawdopodobnych korzyściach czy zagrożeniach dla środowiska naturalnego powinny być oceniane przez cały cykl życia materiału lub produktu, od jego produkcji, poprzez wykorzystanie, aż do utylizacji. Dlatego w ocenie cyklu życia (LCA) powinny być wzięte pod uwagę wszystkie etapy cyklu życia danego nanoproductu. Mając na uwadze szerokie zastosowanie nanotechnologii, równie szeroko może objawiać się potencjalny wpływ na środowisko. Na Rysunku 8 przedstawiono przykładowo etapy całego cyklu życia nanoproductu związane z wydobyciem, przetwórstwem i transportem surowców mineralnych, wytworzeniem nanomateriałów i ich transportem, produkcją a następnie użytkowaniem nanoproductów, a także sposób postępowania z odpadami jak np. odzysk lub unieszkodliwianie odpadów [Witczak i Rodewald 2010].



Rysunek 8. Etapy całego cyklu życia nanoproductu

Źródło: [Witczak i Rodewald 2010]

Poszczególne fazy LCA opisano w normie PN – EN ISO 14044:2009 [PN-EN ISO 14044: 2009], w oparciu, o którą można dokonywać oceny cyklu życia wyrobu. Chcąc ocenić nanoproduct przy użyciu LCA można odnieść się do wyżej wymienionej normy, jednak należy wziąć pod uwagę fakt, iż jest to tylko zbiór pewnych zasad jakimi powinno się kierować podczas analizy LCA. Nie opracowano natomiast dotychczas ogólnych wytycznych do oceny cyklu życia typowo w odniesieniu do nanoproductów. Analiza może być przeprowadzona „od kołyski do grobu” dla nanoproductów, lub też „od kołyski do bramy” dla nanomateriałów (Rysunek 8). Należy zaznaczyć, że wszystkie etapy cyklu życia nanomateriałów i nanoproductów powinny być uwzględnione w badaniu LCA. Nawet jeśli przeprowadzamy LCA tylko dla nanomateriałów, jest to istotne, ze względu na fakt, iż są one składnikiem wielu produktów [Witczak i Rodewald 2010].

Jak wskazuje Nowack [Nowack 2009] analiza cyklu życia (LCA) nie powinna być mylona z modelowaniem cyklu życia nanoproductów. Cykl życia nanoproductów jako podstawa do modelowania ekspozycji środowiskowej może być stosowana do oszacowania gdzie i w jakich stężeniach nanocząsteczki mogą zostać uwolnione (podczas produkcji, użytkowania czy utylizacji produktu), podczas gdy LCA zajmuje się badaniem i oceną wpływu produktu na środowisko.

LCA nie powinno być również mylone z oceną ryzyka (RA – Risk Assessment), która skupia się na toksycznym wpływie badanych materiałów czy substancji. LCA jest bardziej kompleksowym badaniem w zakresie potencjalnych skutków środowiskowych nanoproductów, w tym wszystkich innych substancji wykorzystywanych podczas ich wytwarzania [Som i in. 2010].

Eksperti zgadzają się, że obecne metody LCA mogą być stosowane dla nanotechnologii. Jednocześnie wskazują, że wciąż brak jest wielu niezbędnych danych jak toksyczność w przypadku wielu nanomateriałów [Karn 2007]. Biorąc pod uwagę fakt, że nanoproducty są szczególnymi obiektami, zaleca się aby podczas przeprowadzania analizy LCA poszczególne kroki przeprowadzane były z większą dokładnością w odniesieniu do nanomateriałów [Guinee i in. 2002; Klöpffer i in. 2007; Bauer i in. 2008].

Jednym z przykładów badań LCA przeprowadzonych dla nanoproductów są badania sfinansowane przez U.S. Environmental Protection Agency (Agencja Ochrony Środowiska w USA). W badaniach tych Meyer, Curran i Gonzalez oszacowali wpływ na środowisko skarpetek zawierających nanosrebro dostępnych na rynku przy użyciu screening-level life cycle assessment. Metoda ta pozwala na szybkie zidentyfikowanie punktów krytycznych w cyklu życia. Badania były w głównej mierze oparte na danych literaturowych i wyniki nie są na tyle znaczące aby można było sformułować ostateczne twierdzenia odnośnie wpływu skarpetek z nanosrebrem na środowisko. Jednakże zidentyfikowane punkty krytyczne mogą być dalej wykorzystane w pogłębionej analizie LCA. Ważną kwestią, na którą należy zwrócić uwagę jest proces wytwarzania nanoskładnika. Nawet jeśli nanoskładnik stanowi niewielką frakcję produktu, zauważalny jest jego wpływ. Meyer, Curran i Gonzalez sugerują, że procesy produkcji manometrycznego srebra w fazie gazowej prowadzą do większych oddziaływań na środowisko w stosunku do procesów w fazie ciekłej [Meyer, Curran i Gonzalez 2011].

3.4.4. Nanoodpady

Rozwój nanotechnologii przynosi wiele korzyści w różnych obszarach życia, należy jednak mieć na względzie, że jednocześnie może generować nowy typ odpadów. Nanoodpady to nowy rodzaj odpadów zawierających materiały nanometryczne. Wyróżnia się różne formy nanoodpadów. Gospodarka tymi odpadami oraz określenie poziomu ich szkodliwości to nowe wyzwania, na które zwraca uwagę coraz więcej naukowców [Rodewald i Foltynowicz 2011b].

Nie istnieją żadne specjalne regulacje odnośnie nanoodpadów. Sugeruje się, że obecnie panujące prawa i regulacje w zakresie odpadów są w większości wystarczające, mogą jednak wymagać dostosowania [Hester 2006]. Podnoszone są kwestie gospodarki nanoodpadami oraz czy powinna ona różnić się od gospodarki odpadami konwencjonalnymi, a jeśli tak to w jakim zakresie. Zwracana jest uwaga na przykłady z przeszłości, kiedy to materiały dostarczające korzyści okazywały się w konsekwencji negatywnie wpływać na zdrowie ludzi i na środowisko naturalne. Historia uczy nas także, że brak odpowiedniej wiedzy oraz wytycznych powodował, że decyzje odnośnie gospodarki odpadami były błędnie podejmowane [Diesslin 2007]. W celu uniknięcia takiego rozwoju wydarzeń w przypadku nanomateriałów i odpadów powstałych z ich stosowania oraz w celu zdefiniowania odpowiedniej strategii postępowania w zakresie nanoodpadów, niezbędne jest zebranie odpowiednich danych zarówno jakościowych jak i ilościowych. Z powodu niewielkiej ilości dostępnych tego rodzaju danych wskazuje się ten obszar jako obszar wymagający szerszego zakresu badań [Rodewald i Foltynowicz 2011b].

Aktualnie brak jest opublikowanych danych w zakresie ilości nanoodpadów pochodzących z procesów technologicznych oraz produktów powstałych w wyniku nanotechnologii. Wobec tego ilość nanoodpadów może być szacowana jedynie na podstawie ilości wytwarzanych nanomateriałów oraz stopnia ich zastosowania w różnorodnych produktach [Musee 2011]. Biorąc pod uwagę fakt, że produkcja nanomateriałów i nanoproductów w ostatnich latach dynamicznie wzrasta, można spodziewać się w konsekwencji również wzrostu ilości nanoodpadów w czasie. Masowa konsumpcja generuje proporcjonalnie masową ilość odpadów [Foltynowicz 2006].

Konieczne jest zatem opracowanie sposobu postępowania z tym nowym rodzajem odpadów. W kwestii recyklingu zużytych nanocząstek, z pewnością nanocząstki metali szlachetnych będą obiektem zainteresowania, z powodu swojej wysokiej ceny. W przypadku innych nanocząsteczek sposobem na ich usunięcie z miejsc takich jak woda, powietrze czy

gleba może być bioakumulacją przy użyciu odpowiednich roślin i grzybów. Mechanizm tego procesu nie jest jednak w pełni rozpoznany. Sánchez (i in.) w swoich badaniach niszczyli nanocząstki poprzez nieodwracalną agregację lub rozpuszczanie, a następnie z otrzymanym materiałem postępowali w konwencjonalny sposób [Sánchez i in. 2011].

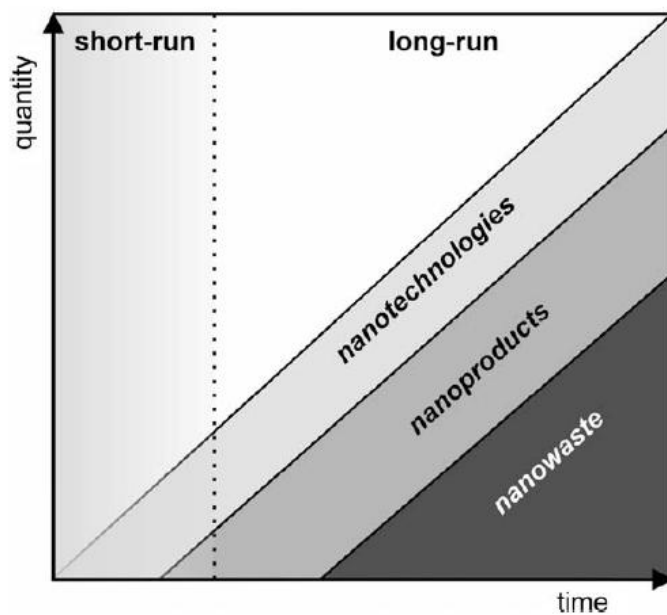
Naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej PAN opracowali w przeciągu ostatnich kilku lat metodę usuwania nanozanieczyszczeń. Punktem wyjścia było stwierdzenie, że stosowane obecnie metody mechanicznego i chemicznego oczyszczania ścieków nie eliminują nanozanieczyszczeń. Opracowana metoda polega na dodaniu do zanieczyszczonego roztworu dwóch substancji: surfaktantu i polimeru. Przy odpowiednim dobraniu stężeń obu substancji wszystkie zanieczyszczenia będą znajdować się w pływającej warstwie wierzchniej. Natomiast pod tą warstwą znajdować się będzie oczyszczona woda z pozostałym polimerem, który niemal w całości można odzyskać. Powstałą warstwę wierzchnią surfaktantu można zebrać metodami mechanicznymi i zutylizować albo przetworzyć w taki sposób, aby odzyskać zawarte w niej substancje [Hołyst i Fiałkowski 2010].

Coraz szersze zastosowanie nanocząstek srebra w tkaninach i kosmetykach w nieunikniony sposób prowadzi do uwalniania nanosrebra z tych produktów do ścieków [Kaegi i in. 2013]. Kim (i in.) odkryli obecność nanocząsteczek siarczku srebra w osadach ściekowych. Wcześniejsze badania wykazywały, że nanocząstki srebra są skutecznie usuwane ze ścieków (ponad 90%), wskutek czego zostają akumulowane w osadach. Wyniki badań Kim (i in.) sugerują, że rozpuszczone srebro, wytrącony chlorek srebra czy metaliczne nanocząstki srebra są przekształcane w procesie oczyszczania ścieków w nanocząsteczki siarczku srebra, które pozostają w osadach [Nowack 2010].

Wskazywana jest ogólna tendencja do przeszacowywania efektów określonej technologii w krótkim okresie czasu oraz niedoszacowania efektów długoterminowych. Nazywane jest to prawem Amara (Roy Amara był prezesem amerykańskiego instytutu badawczego Institute for the Future (IFTF) w latach 1969-1991). Tę samą zależność Bystrzejewska, Golimowski i Urban odnoszą do nanotechnologii, której rozwój i zastosowanie w nanoproductach, w nieunikniony sposób musi prowadzić do produkcji nanoodpadów. Świadomość tego faktu oraz konieczność rozpatrzenia postępowania z tym nowym rodzajem odpadów jest jeszcze w fazie początkowej. Zwraca się uwagę na potrzebę rozwoju badań w tym obszarze, aby możliwe było uniknięcie potencjalnych zagrożeń płynących z niekontrolowanego oraz nieprzewidzianego uwalniania nanocząstek z odpadów do środowiska naturalnego. To potencjalne zagrożenie rośnie wraz ze wzrostem zastosowania

nanomateriałów w różnorodnych produktach [Bystrzejewska-Piotrowska, Golimowski i Urban 2009; Foltynowicz 2007].

Rysunek 9 przedstawia interpretację prawa Amara w odniesieniu do nanotechnologii. W krótkoterminowym (short-run) szacowaniu oddziaływania widzimy efekty nanotechnologii (nanotechnologies) i minimalnie nanoproduktów (nanoproducts). Dopiero przy szacowaniu długoterminowym (long-run) możemy dostrzec pełny obraz efektów analizowanej technologii, łącznie z nanoodpadami (nanowaste).



Rysunek 9. Interpretacja prawa Amara w zakresie oddziaływania nanotechnologii (nanotechnologies), a w konsekwencji nanoproduktów (nanoproducts) i nanoodpadów (nanowaste), ilościowo (quantity) w czasie (time), w okresie krótkim (short-run) i długim (long-run)

Źródło: [Bystrzejewska-Piotrowska, Golimowski i Urban 2009]

Zebranie niezbędnych danych do przeprowadzenia dalszych analiz (jak np. określenie ilości nanoodpadów dostających się do środowiska) wymaga współpracy pomiędzy naukowcami, producentami, przedsiębiorcami i ekonomistami [Bystrzejewska-Piotrowska, Golimowski i Urban 2009]. Należy mieć również na uwadze, że nie wszystkie materiały w nanoskali są takie same, dlatego też trudno o stwierdzenia uogólniające dla całej grupy nanomateriałów [Hester 2006]. Każdy nanoodpad może wymagać oddzielnego podejścia w zakresie określania potencjalnego ryzyka środowiskowego [Musee 2011].

4. Nanosrebro w kosmetykach

4.1. Stosowanie nanosrebra w produktach kosmetycznych - zalety i zagrożenia

W produktach kosmetycznych nanosrebro jest wykorzystywane ze względu na jego potencjalną wzmoczoną skuteczność wobec mikroorganizmów dzięki nanometrycznemu rozmiarowi [Kim i in. 2007, Sikora 2011]. Sugeruje się [Kokura i in. 2010], że nanocząstki srebra mogą być dobrym konserwantem w kosmetykach, ponieważ są skuteczne już przy niskich stężeniach oraz nie przenikają łatwo przez barierę skóry.

Jak opisywano w punkcie 3.3. na światowym rynku znajduje się ponad 1300 produktów konsumenckich opartych na nanotechnologii. [PEN 2011], z czego ponad 400 to kosmetyki oraz produkty higieny osobistej. Jednocześnie nanoproducty ze srebrem to około jedna czwarta wszystkich produktów ujętych w spisie (ponad 300 produktów).

Nanosrebro jest obecnie stosowane w kremach, w płynach do płukania jamy ustnej, żelach i tonikach antybakteryjnych, płynach i żelach do kąpieli i po goleniu, szamponach do włosów, w wodach kolońskich i toaletowych, chusteczkach antybakteryjnych, chusteczkach do demakijażu i chusteczkach do higieny intymnej, kosmetykach do walki z trądzikiem, także w dezynfekcji bakterio i grzybobójczej hal produkcyjnych i innych pomieszczeń, czy ciągów klimatyzacyjnych [Slecht i Schroeder 2010].

Rosnące zastosowanie nanomateriałów i nanocząstek, takich jak nanocząstki srebra w produktach o wysokiej potencjalnej ekspozycji jak chemia gospodarcza czy kosmetyki, spowodowało rozwój badań nad ich bezpieczeństwem dla zdrowia ludzi oraz dla środowiska naturalnego [Ahamed, AlSalhi i Siddiqui 2010; Foltynowicz, Koć i Rodewald 2010]. Nanocząstki srebra mogą dostać się do organizmu ludzkiego trzema głównymi drogami: poprzez skórę, układ oddechowy lub pokarmowy [Chen i Schluesener 2008]. W przypadku kosmetyków zmywalnych (takich jak żele do kąpieli, mydła w płynie, szampony do włosów) narażenie zdrowia użytkownika jest niższe niż w przypadku kosmetyków pozostających na skórze (takich jak kremy, balsamy) ze względu na krótki kontakt kosmetyku ze skórą. Natomiast w tym przypadku występuje potencjalne wyższe szkodliwe oddziaływanie kosmetyków zmywalnych na środowisko naturalne, w szczególności akweny wodne, do których kosmetyki dostają się przez ścieki bezpośrednio po użyciu [Rodewald 2012c]. W związku z powyższym prowadzone są obecnie różne badania [Fabrega i in. 2011] mające na celu określenie wpływu nanocząstek srebra na środowisko wodne.

Podjęmowane są także próby oceny narażenia konsumentów na kosmetyki zawierające nanosrebro, jednak za mało jest dostępnych danych umożliwiających dokonanie pełnej analizy. Lorenz (i in.) dokonali oceny potencjalnej ekspozycji niemieckich konsumentów na nanocząstki zawarte w kosmetykach i produktach higieny osobistej. Stwierdzono, że poziom ekspozycji zależy od wagi ciała i ilości użytego kosmetyku w trakcie pojedynczej aplikacji, a także od właściwości produktu, takich jak lipofilność czy wartość pH. Opracowano trzy scenariusze ekspozycji [Lorenz i in. 2011]:

- niski poziom ekspozycji, dla konsumentów o wysokiej masie ciała, którzy używają małą ilość produktu w trakcie pojedynczej aplikacji;
- wysoki poziom ekspozycji, dla konsumentów o niskiej masie ciała, którzy używają dużą ilość produktu w trakcie pojedynczej aplikacji;
- średni poziom ekspozycji, dla warunków uśrednionych.

Badania wykazały m.in., że kobiety narażone są na większą ekspozycję od mężczyzn ponieważ używają kosmetyków częściej. Natomiast nastolatki w porównaniu z osobami dorosłymi narażeni są na większą ekspozycję z powodu niższej wagi ciała [Lorenz i in. 2011].

Ze względu na rosnące zastosowanie nanomateriałów w kosmetykach zwrócono uwagę w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 30 listopada 2009 w sprawie produktów kosmetycznych, że Komisja Europejska powinna regularnie dokonywać przeglądu uregulowań dotyczących nanomateriałów z uwzględnieniem postępów w nauce. Rozporządzenie to weszło w życie z dniem 11 lipca 2013 r. i główne zmiany w odniesieniu do poprzednio obowiązującej w Polsce Ustawy o kosmetykach z 2001 r. (Dz. U. nr 42, poz. 473 z 2001), dotyczą właśnie stosowania nanomateriałów w kosmetykach i zapewnienia bezpieczeństwa produktów [Rozporządzenie UE nr 1223/2009].

4.2. Polski rynek kosmetyków z nanosrebrem

Dokonano przeglądu polskiego rynku produktów kosmetycznych, rozpatrując stosowanie w nich nanosrebra, w wyniku czego powstał spis kosmetyków zawierających nanosrebro dostępnych na polskim rynku. Do spisu kwalifikowane były produkty, których producent sugeruje zastosowanie w nich: nanosrebra, cząstek srebra lub jonów srebra [Górecka 2011; Rodewald 2012c]. Wskazanie to mogło pochodzić z nazwy produktu (np. Silver Foot Cream), nazwy użytej technologii (np. Silver Protect) lub z bezpośredniego opisu produktu. Spis produktów został utworzony na podstawie przeglądu polskiego rynku kosmetyków dokonanego w okresie styczeń-kwiecień 2011r. W utworzonym spisie

produktów kosmetycznych z nanosrebrem dostępnych na polskim rynku znalazły się 53 produkty od dziesięciu producentów. Przeglądu rynku dokonano ponownie w analogicznym okresie roku 2012, nie zaobserwowano jednak znaczących różnic [Rodewald 2012c].

Ewentualne nieprawidłowości w utworzonym spisie mogą powstać z kilku różnych przyczyn, a mianowicie [Rodewald 2011d]:

- kwalifikacja do spisu odbywała się jedynie na podstawie nazwy i opisu produktu tworzego przez producenta, (które mogły być tworzone dla celów promocyjnych, a niekoniecznie w celu przekazania rzetelnych informacji odnośnie produktu),
- skład poszczególnych produktów nie został szczegółowo przeanalizowany, (w związku z czym możliwe, że niektóre produkty mimo informacji sugerujących zastosowanie nanosrebra, nie posiadają w swoim składzie nanocząstek srebra, jednocześnie istnieje możliwość, że w spisie nie znalazły się produkty, które zawierają srebro, a odnośnie których producent nie podaje takiej informacji),
- przegląd dokonany był za pośrednictwem Internetu, (istnieje wobec tego możliwość, że w spisie nie zostały uwzględnione produkty, które funkcjonują na rynku, jednak nie można znaleźć informacji na ich temat poprzez Internet),
- w spisie uwzględniono różne linie produktów (np. dla kobiet i mężczyzn), nie uwzględniano natomiast różnych wersji zapachowych tego samego rodzaju produktu.

Tabela 5. Lista kosmetyków z nanosrebrem dostępnych na polskim rynku

Lp.	Rodzaj produktu	Nazwa	Producent
1	Mydło w kostce	Mydełko naturalne Vinsvin	Vinsvin
2	Mydło w płynie	Mydełko naturalne w płynie Vinsvin	Vinsvin
3	Mydło w kostce	Nanommedical	Vinsvin
4	Mydło w płynie	Nanommedical	Vinsvin
5	Antyperspirant Roll-On	Atomus (dla kobiet)	Vinsvin
6	Antyperspirant Roll-On	Atomus (dla mężczyzn)	Vinsvin
7	Szampon	Szampon do włosów z nanosreberem dla mężczyzn Atomus	Vinsvin
8	Szampon	Szampon do włosów z nanosreberem dla kobiet Atomus	Vinsvin
9	Żel pod prysznic	Żel pod prysznic z nanosrebrem dla kobiet Atomus	Vinsvin
10	Żel pod prysznic	Żel pod prysznic z nanosrebrem dla mężczyzn Atomus	Vinsvin
11	Krem do stóp	Malwa Foot Care-nanosrebro, krem do spękanych pięt	Malwa-Pollena
12	Krem do stóp	Malwa Foot Care Krem nawilżająco-odżywczy do stóp i paznokci	Malwa-Pollena
13	Krem do stóp	Malwa Foot Care Krem ochronny do stóp i paznokci 4 w 1	Malwa-Pollena

14	Krem do stóp	Malwa Foot Care Balsam do stóp zmęczonych	Malwa-Pollena
15	Antyperspirant Spray	Malwa Foot Care Dezodorant odświeżający do stóp	Malwa-Pollena
16	Antyperspirant Spray	Malwa Foot Care Dezodorant ochronny do stóp 3 w 1	Malwa-Pollena
17	Odżywka do paznokci	Odżywka do paznokci Nails Protection z jonami srebra	Alle Paznokcie
18	Krem do pięt	Silver Foot Cream	Clarena
19	Antyperspirant Spray	Srebrny spray do stóp Clarena Podo Line	Clarena
20	Płyn do kąpieli stóp	Srebrny płyn do kąpieli stóp Clarena Podo Line	Clarena
21	Emulsja po depilacji	No More Hair Silver Emulsion	Clarena
22	Krem do twarzy	ochronny krem dla mężczyzn Men's Line	Clarena
23	Woda po goleniu	Silver Protect (men)	Nivea
24	Antyperspirant Spray	Silver Protect Polar Blue	Nivea
25	Antyperspirant Spray	Silver Protect Dynamic Power Spray	Nivea
26	Antyperspirant sztyft	Silver Protect sztyft	Nivea
27	Antyperspirant Roll-On	Silver Protect	Nivea
28	Żel pod prysznic	Silver Protect Deo Shower Gel	Nivea
29	Pianka do golenia	Silver Protect	Nivea
30	Żel do golenia	Silver Protect	Nivea
31	Balsam po goleniu	Silver Protect	Nivea
32	Tonik	Antybakteryjny tonik łagodząco - ochronny z aktywnym srebrem	ATW Acne Blocker
33	Żel do twarzy	Antybakteryjny, oczyszczający żel do mycia twarzy ze srebrem	ATW Acne Blocker
34	Żel do twarzy	Antybakteryjny żel przeciwtrądzikowy z aktywnym srebrem	ATW Acne Blocker
35	Żel pod prysznic	Right Guard (men)	Right Guard (Henkel)
36	Antyperspirant Spray	Right Guard	Right Guard (Henkel)
37	Antyperspirant sztyft	Right Guard	Right Guard (Henkel)
38	Antyperspirant Roll-On	Right Guard	Right Guard (Henkel)
39	Lakier do paznokci	CHI, Ceramic Nail Lacquer	Farouk
40	Żel pod prysznic	NanoSilver Activ (for men)	Chatier
41	Żel pod prysznic	NanoSilver Activ (women)	Chatier
42	Antyperspirant Roll-On	NanoSilver Activ (for men)	Chatier
43	Antyperspirant Roll-On	NanoSilver Activ (women)	Chatier
44	Balsam do ciała	NanoSilver Activ (women)	Chatier
45	Woda toaletowa	NanoSilver Activ (women)	Chatier
46	Woda toaletowa	NanoSilver Activ (for men)	Chatier
47	Krem do twarzy	Phytosilver Day Cream - krem ze srebrem na dzień	Pulanna
48	Krem do twarzy	Phytosilver Night Cream - krem ze srebrem na noc	Pulanna
49	Krem pod oczy	Phytosilver Eye Cream - krem ze srebrem pod oczy	Pulanna
50	Mleczko do twarzy	Phytosilver Cleansing Milk - mleczko oczyszczające ze srebrem	Pulanna
51	Tonik	Phytosilver Skin Tonic - tonik ze srebrem	Pulanna
52	Krem do twarzy	Phytosilver Moisturizing Cream - krem nawilżający ze srebrem	Pulanna
53	Żel do nóg	Phytosilver Leg Gel - żel do nóg	Pulanna

Źródło: [Rodewald 2011d; Górecka 2011]

W spisie znajdują się różne rodzaje produktów z kategorii kosmetyków pielęgnacyjnych. Nanosrebro znalazło w nich zastosowanie ze względu na swoje właściwości antibakteryjne, pożądane w przypadku kosmetyków myjących (jak żele pod prysznic czy tonik do twarzy) oraz w przypadku antyperspirantów [Klichowska 2010] czy produktów do stóp. Stwierdzone jest bowiem, że nanosrebro dzięki swoim właściwościom przeciwdrobnoustrojowym uniemożliwia rozwój bakterii, co w konsekwencji zapobiega przykreemu zapachowi potu [Rodewald 2011d].

Produkty ujęte w spisie pogrupowano biorąc pod uwagę zastosowanie kosmetyków do pielęgnacji poszczególnych partii ciała. Wyróżniono następujące kategorie: Twarz, Ciało, Włosy, Stopy, Dezodoranty oraz Paznokcie [Górecka 2011; Rodewald 2011d]. Przydział do poszczególnych kategorii przedstawia Tabela 6.

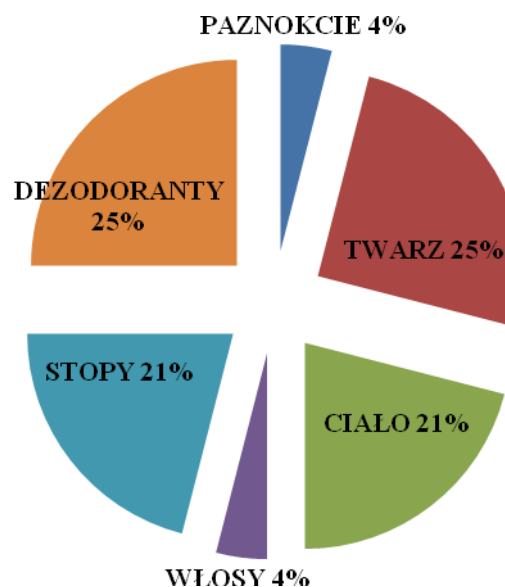
Tabela 6. Podział kosmetyków ujętych w spisie na kategorie

TWARZ	Krem do twarzy	Clarena (for men)
	Woda po goleniu	Nivea Silver Protect(for men)
	Pianka do golenia	Nivea Silver Protect(for men)
	Żel do golenia	Nivea Silver Protect(for men)
	Balsam po goleniu	Nivea Silver Protect(for men)
	Tonik	ATW Acne Blocker
	Żel do twarzy	ATW Acne Blocker
	Żel do twarzy	ATW Acne Blocker
	Krem do twarzy	Pulanna
	Krem do twarzy	Pulanna
	Krem pod oczy	Pulanna
	Mleczko do twarzy	Pulanna
	Tonik	Pulanna
	Krem do twarzy	Pulanna
CIAŁO	Żel pod prysznic	Atomus (for women)
	Żel pod prysznic	Atomus (for men)
	Mydło w kostce	Vinsvin
	Mydło w płynie	Vinsvin
	Mydło w kostce	Nanomedical
	Mydło w płynie	Nanomedical
	Żel pod prysznic	Nivea Silver Protect(for men)
	Żel pod prysznic	Right Guard (for men)
	Żel pod prysznic	NanoSilver Activ (for women)
	Żel pod prysznic	NanoSilver Activ (for men)
	Balsam do ciała	NanoSilver Activ (for women)
WŁOSY	Szampon	Atomus (for women)
	Szampon	Atomus (for men)
STOPY	Krem do stóp	Malwa Foot Care
	Krem do stóp	Malwa Foot Care

	Krem do stóp	Malwa Foot Care
	Krem do stóp	Malwa Foot Care
	Antyperspirant Spray	Malwa Foot Care
	Antyperspirant Spray	Malwa Foot Care
	Krem do pięt	Clarena
	Antyperspirant Spray	Clarena
	Płyn do kąpieli stóp	Clarena
	Emulsja po depilacji	Clarena
	Żel do nóg	Pulanna
DEZODORANTY	Antyperspirant Roll-On	Atomus (for women)
	Antyperspirant Roll-On	Atomus (for men)
	Antyperspirant Spray	Nivea Silver Protect(for men)
	Antyperspirant Spray	Nivea Silver Protect(for men)
	Antyperspirant sztyft	Nivea Silver Protect(for men)
	Antyperspirant Roll-On	Nivea Silver Protect(for men)
	Antyperspirant Spray	Right Guard (for men)
	Antyperspirant sztyft	Right Guard (for men)
	Antyperspirant Roll-On	Right Guard (for men)
	Woda toaletowa	NanoSilver Activ (for women)
	Woda toaletowa	NanoSilver Activ (for men)
	Antyperspirant Roll-On	NanoSilver Activ (for women)
	Antyperspirant Roll-On	NanoSilver Activ (for men)
PAZNOKCIE	Odżywka do paznokci	Alle Paznokcie
	Lakier do paznokci	Farouk

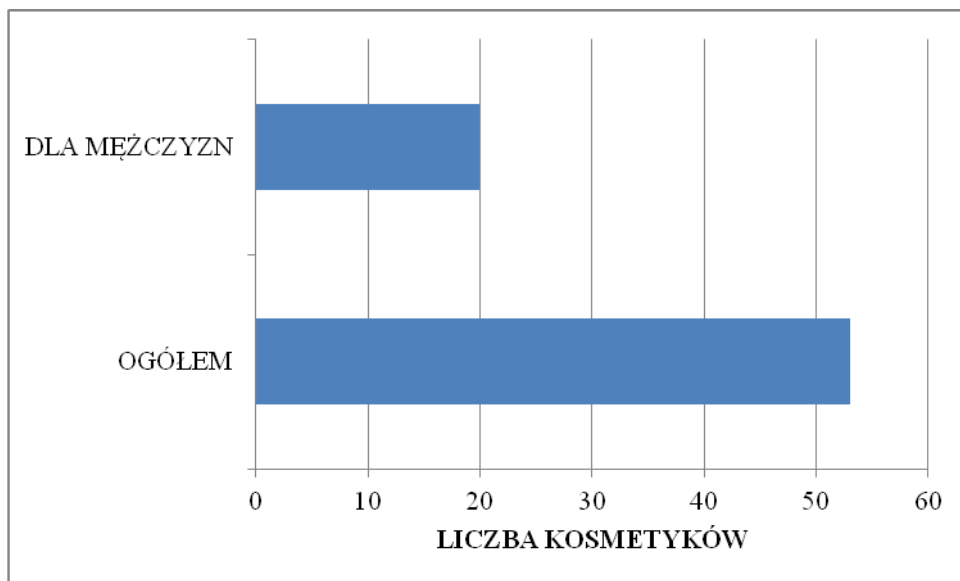
Źródło: [Rodewald 2011d; Górecka 2011]

Najmniej produktów znalazło się w kategoriach: Włosy i Paznokcie (Rysunek 10), po około 4% wszystkich produktów. Pozostałe kategorie okazały się być mniej więcej równoliczne. Największy udział ilościowy przypada na kategorie: Twarz oraz Dezodoranty (po 25%). W dalszej kolejności uplasowały się kategorie: Stopy oraz Ciało (po 21%). Wyniki te odzwierciedlają stosowanie nanocząstek srebra w poszczególnych rodzajach kosmetyków, ze względu na swoje właściwości antybakteryjne, które nie są szczególnie istotne w przypadku kosmetyków do włosów czy paznokci [Rodewald 2011d].



Rysunek 10. Udział ilościowy poszczególnych kategorii w ogólnej liczbie kosmetyków
 Źródło: [Rodewald 2011d]

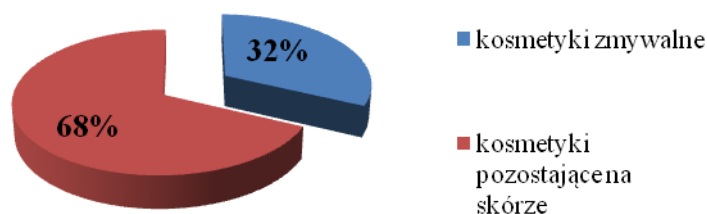
Warto podkreślić, że w przypadku kosmetyków z nanosrebrem dynamicznie rozwijają się linie kosmetyków dla mężczyzn (Rysunek 11). Niektórzy z producentów posiadających w swojej ofercie produkty kosmetyczne ze srebrem, oferują wyłącznie linie męskie tych produktów (Nivea Silver Protect, Right Guard). Może to wynikać z segmentowania rynku i tworzenia grup produktowych wyłącznie dla określonej płci, a także z faktu rosnącego udziału linii kosmetyków dla mężczyzn w ogólnej liczbie produktów kosmetycznych. Jeszcze do niedawna kosmetyki dla mężczyzn były rzadkością, dziś tworzone są przez wielu producentów kosmetyków. Segment kosmetyków dla mężczyzn w Polsce wykazał w pierwszym półroczu 2010 r. wzrost sprzedaży o 8% w stosunku do tego samego okresu w roku 2009 [Małaczyńska 2010]. W wyniku przeprowadzonych badań nad różnicą płci w postrzeganiu ryzyka płynącego z nanotechnologii [Lin i Cheng i Chou 2008] stwierdzono, że mężczyźni odnoszą się do nanotechnologii bardziej pozytywnie niż kobiety. W obecnej sytuacji narastających obaw związanych z nanomateriałami, czynnik ten mógł mieć również wpływ na kierowanie oferty produktów kosmetycznych z nanosrebrem w znaczącym stopniu do mężczyzn [Rodewald 2011].



Rysunek 11. Stosunek ilości kosmetyków dla mężczyzn do ogółu kosmetyków w spisie
 Źródło: [Rodewald 2011d]

W ogólnej liczbie produktów kosmetycznych zawierających nanosrebro ujętych w spisie, dwadzieścia produktów należy do linii kosmetyków przeznaczonych dla mężczyzn (Rysunek 11). Stanowi to 38% wszystkich produktów ujętych w spisie. Pozostałe 62% to produkty, które zostały określone przez producenta jako przeznaczone dla kobiet oraz takie, przy których nie było wskazania na płeć użytkownika [Rodewald 2011d].

Wyniki tej analizy mogą być pomocne przy określaniu ryzyka narażenia konsumentów oraz środowiska naturalnego na nanoproducty. Dokonując dalszej analizy spisu stwierdza się, że większość kosmetyków z nanosrebrem dostępnych na polskim rynku to kosmetyki z grupy pozostających na skórze (Rysunek 12). Oznacza to, że większość dostępnych kosmetyków pozostaje w dłuższym kontakcie ze skórą, wobec czego szczególnie ważne są kwestie bezpieczeństwa [Rodewald 2012a].



Rysunek 12. Procentowy udział poszczególnych kategorii w ogólnej liczbie kosmetyków
 Źródło: [Rodewald 2012a]

4.3. Potencjalne oddziaływanie kosmetyków z nanosrebrem na środowisko naturalne

Zwraca się uwagę na brak wystarczającej ilości danych umożliwiających rzetelną ocenę ryzyka narażenia środowiska naturalnego oraz zdrowia ludzi na nanomateriały oraz nanoproducty [Kočí 2006]. Biorąc to pod uwagę podejmowane są działania służące zdobyciu niezbędnych danych dotyczących produktóv konsumenckich [Hansen i in. 2008] czy też przemysłu nanotechnologicznego [Schmid i Danuser i Riediker 2008], oraz usystematyzowaniu ich i zanalizowaniu.

Do przedstawionej poniżej analizy wybrano nanokosmetyki, ponieważ zgodnie ze spisem wszystkich nanoproductóv konsumenckich dostępnych na rynku światowym utworzonym w ramach Project on Emerging Nanotechnologies [Project on Emerging Nanotechnologies 2011], jest to jedna z najliczniejszych grup nanoproductóv. Natomiast najczęściej stosowanym materiałem w nanoproductach jest srebro. Podjęto zatem próbę przeanalizowania kosmetyków z nanosrebrem, co pozwoliło na utworzenie zestawu informacji pomocnych przy ocenie ryzyka narażenia na nanomateriały.

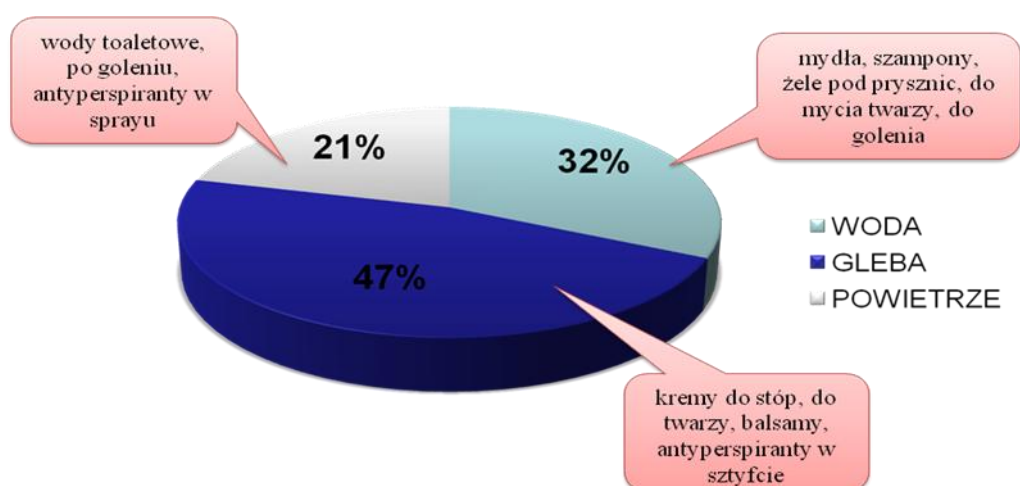
Istotne jest wskazanie na jakie obszary i w jakim zakresie oddziałuje nanosrebro zawarte w produktach. Szczególnie mało dostępnych danych dotyczy nanosrebra jako składnika mieszanin produktóv codziennego użytku, takich jak produkty higieny osobistej i kosmetyki.

Przeprowadzona analiza polskiego rynku produktóv kosmetycznych zawierających nanosrebro pozwala na określenie z jakich źródeł (produktóv) pochodzi najwięcej nanosrebra oraz na jakie obszary środowiska w głównej mierze ono oddziałuje (woda, gleba, powietrze). Do tego celu utworzono scenariusze obiegu kosmetyków z nanosrebrem w środowisku. Zdefiniowano następnie elementy środowiska potencjalnie najbardziej narażone na cząstki srebra jako składniki produktóv kosmetycznych, a także produkty, z których pochodzą. Utworzono także schemat oceny wpływu kosmetyków z nanosrebrem na środowisko naturalne, przedstawiający jakie dane i na jakich etapach należy zgromadzić w celu dokonania pełnej analizy oddziaływania wspomnianych produktóv na środowisko. Wskazano również obszary dalszych badań w tym zakresie [Rodewald 2012c].

W przypadku analizowanych produktóv kosmetycznych z nanosrebrem utworzono scenariusz obiegu substancji w środowisku rozpoczynając od momentu użytkowania przez konsumenta. Tak więc zużyte kosmetyki dostające się do ścieków komunalnych trafiają dalej do oczyszczalni ścieków, skąd oczyszczone dostają się do zbiorników wodnych. Pozostałości

nanoskładników mogą znajdować się w osadach ściekowych, gdzie w przypadku składowania mogą oddziaływać na powietrze i na glebę. Jednocześnie kosmetyki z nanosrebrem dostające się do zbiorników wodnych mogą oddziaływać na organizmy wodne, rośliny oraz powietrze, natomiast z wód powierzchniowych nanoskładniki mogą przenikać do gleby i dalej do wód gruntowych. W zasadzie na żadnym etapie oddziaływanie nanosrebra nie jest na tyle zbadane, aby można było jednoznacznie określić jego szkodliwość. Bardzo istotną kwestią w badaniach jest zwrócenie uwagi na bioakumulację oraz trwałość w środowisku, gdyż są to czynniki wpływające na stopień toksyczności substancji [Rodewald 2012c].

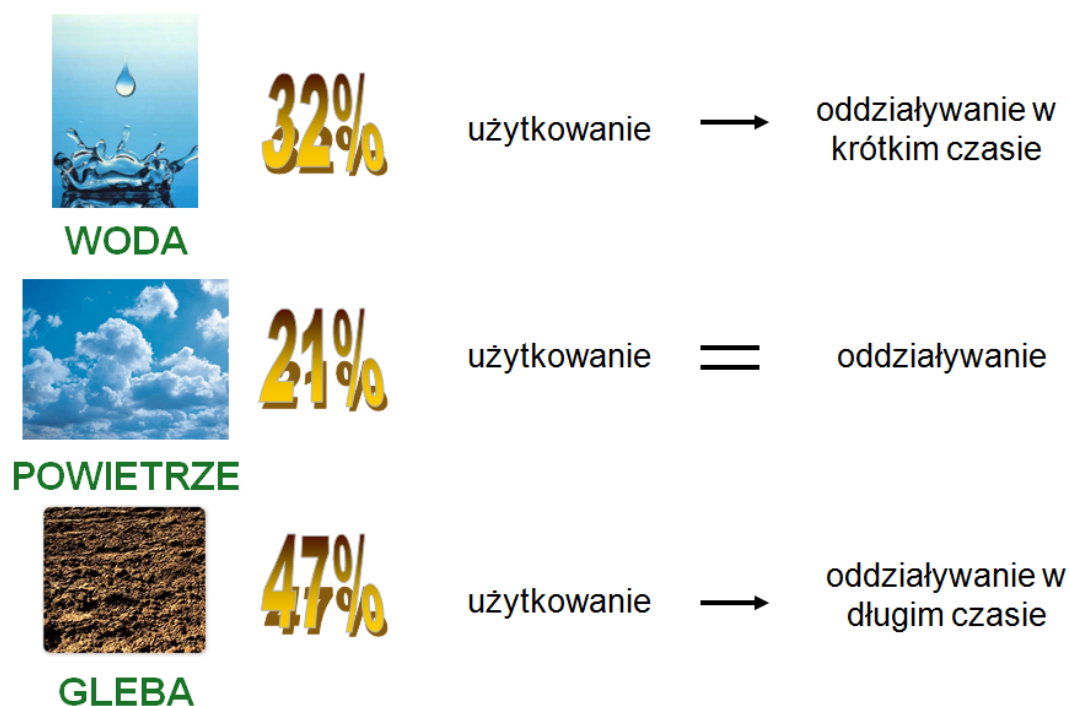
W toku analizy kosmetyki z utworzonego spisu opisywanego w punkcie 4.2 podzielono na grupy produktowe. Dla każdej grupy produktowej określono szczegółowy scenariusz obiegu w środowisku. Następnie wskazano, które obszary środowiska dla każdej z poszczególnych grup narażone są najsilniej na oddziaływanie danych kosmetyków. Stwierdzono, że kosmetyki można podzielić ze względu na bezpośrednie oddziaływanie na wodę, powietrze lub glebę. Podział ten przedstawia Rysunek 13. Uznano, że kosmetyki takie jak: mydła, szampony do włosów, żele pod prysznic, żele do mycia twarzy, żele do golenia oddziałują bezpośrednio na wodę. 32% produktów w spisie należało do wymienionych kategorii. 47% kosmetyków, takich jak: kremy do stóp, kremy do twarzy, balsamy, antyperspiranty w sztyfcie oddziałują na glebę (ze względu na resztki kosmetyków w opakowaniach trafiających docelowo na składowiska odpadów). Natomiast 21% produktów zawartych w spisie oddziałuje bezpośrednio na powietrze i są to: wody toaletowe, wody po goleniu, antyperspiranty w sprayu [Rodewald 2012c].



Rysunek 13. Podział kosmetyków z nanosrebrem ze względu na bezpośrednie oddziaływanie na wodę, powietrze lub glebę

Źródło: [Rodewald 2012c]

Istotną zależnością jest także oddziaływanie w stosunku do użytkowania (Rysunek 14). W przypadku najliczniejszej grupy kosmetyków, czyli tych oddziałujących na glebę, oddziaływanie następuje w długim okresie czasu w stosunku do użytkowania. W przypadku kosmetyków oddziałujących bezpośrednio na powietrze oddziaływanie następuje w momencie użytkowania, jednak takich kosmetyków jest w spisie najmniej. Natomiast w przypadku produktów oddziałujących bezpośrednio na wodę, oddziaływanie następuje w bardzo krótkim czasie po użytkowaniu (np. szampon do włosów spłukiwany w trakcie kąpieli i dostający się do ścieków i dalej do zbiorników wodnych) i produkty te stanowią jedną trzecią wszystkich produktów zawartych w spisie [Rodewald 2012c].

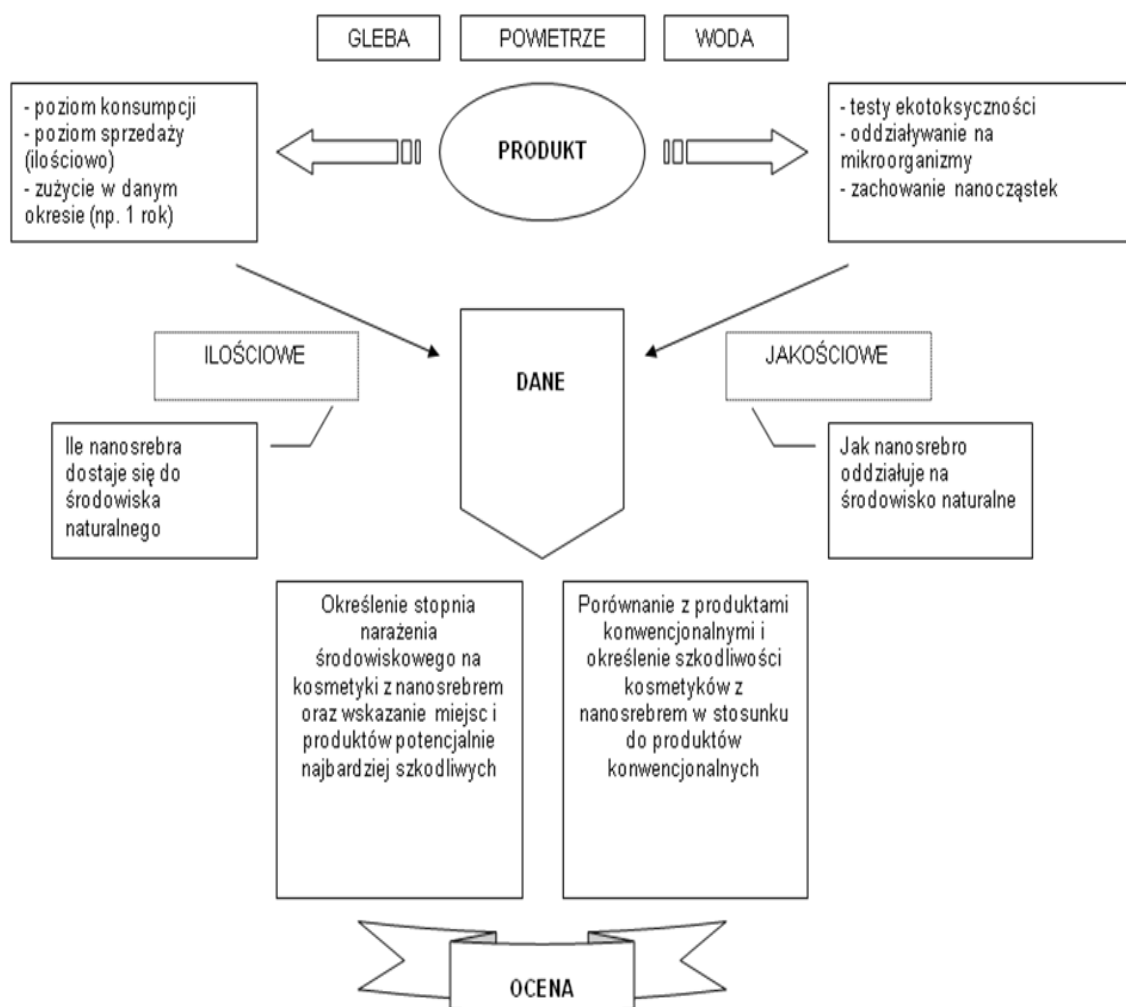


Rysunek 14. Zależność oddziaływania w stosunku do użytkowania

Źródło: [Rodewald 2012c]

W ostatnim etapie, na podstawie przeprowadzonych analiz, utworzono schemat oceny wpływu kosmetyków z nanosrebrem na środowisko naturalne (Rysunek 15). Sugeruje się, że każda grupa produktów (oddziałujące na wodę, powietrze i glebę) powinna być analizowana oddzielnie. W celu dokonania oceny niezbędne są zarówno dane ilościowe jak i jakościowe. Dane ilościowe dostarczają informacji ile nanosrebra dostaje się do środowiska. Dane te można uzyskać określając poziom konsumpcji danego produktu, poziom sprzedaży (ilościowo) czy zużycie w danym okresie (np. 1 roku). Dane jakościowe natomiast informują jak nanosrebro oddziałuje na środowisko naturalne i mogą one pochodzić z testów ekotoksyczności, badań oddziaływania na mikroorganizmy czy badań zachowania

nanocząstek (degradacja, bioakumulacja). W schemacie postępowania wskazane zostało, że zgromadzenie i zanalizowanie wspomnianych danych umożliwi określenie stopnia narażenia środowiskowego na kosmetyki z nanosrebrem oraz wskazanie miejsc i produktów potencjalnie najbardziej szkodliwych. Zasadne byłoby także porównanie z produktami konwencjonalnymi i określenie szkodliwości kosmetyków z nanosrebrem w stosunku do produktów konwencjonalnych. Wyniki tych analiz byłyby podstawą do dokonania oceny wpływu kosmetyków z nanosrebrem na środowisko naturalne [Rodewald 2012c].



Rysunek 15. Schemat oceny wpływu kosmetyków z nanosrebrem na środowisko naturalne

Źródło: [Rodewald 2012c]

W obliczu dostępności na rynku produktów z nanosrebrem pomimo braku wystarczającej ilości badań jego toksyczności czy ekotoksyczności, określenie oddziaływania na środowisko naturalne jest ważne i pilne. Korzystając z unikalnych właściwości

nanocząstek w produktach codziennego użytku, powinniśmy także mieć na uwadze ich potencjalny wpływ na środowisko naturalne. Ze względu na swoje unikalne właściwości nie ma potrzeby dodawania nanocząstek do produktów w dużych ilościach, aby uzyskać pożądany efekt. Jednak stosowanie ich w coraz większej ilości produktów sprawia, że ekspozycja na nie wzrasta. Obecnie naukowcy na całym świecie próbują scharakteryzować zachowanie się nanocząstek srebra i ich oddziaływanie na środowisko naturalne. Ważne jest także, aby rozważyć drogę i zachowanie cząstek srebra, gdy dostają się do środowiska jako składnik produktów (np. kosmetycznych) [Rodewald 2012c].

5. Opakowania z tworzyw sztucznych

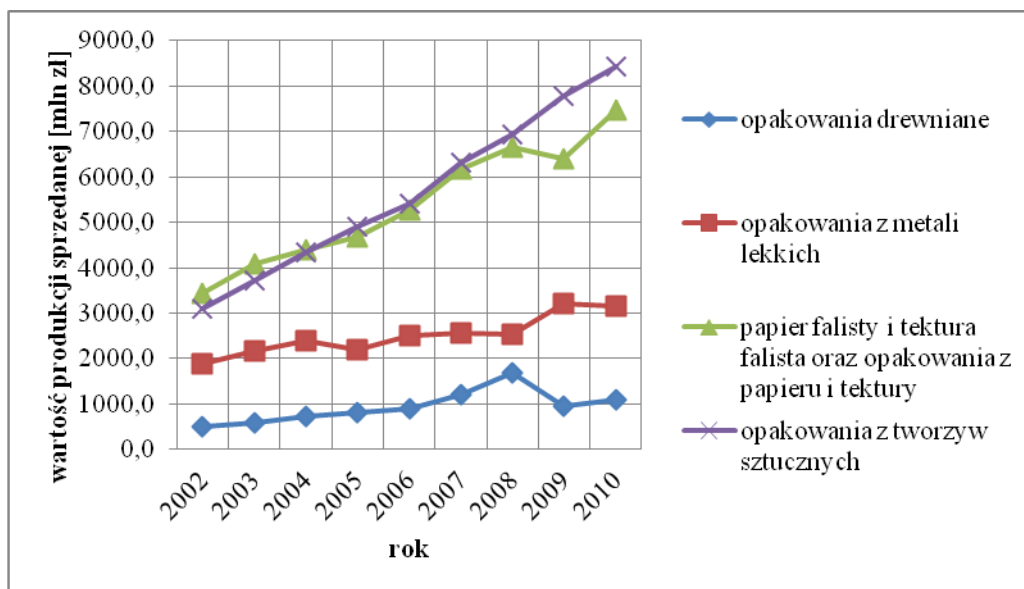
5.1. Opakowania do kosmetyków

Opakowania pełnią różne funkcje, spośród których można obecnie szczególnie wyróżnić funkcje: towaroznawczą, marketingową i ekologiczną. Główną funkcją opakowania o charakterze towaroznawczym jest funkcja ochronna. Wszystkie produkty, w tym również kosmetyki, mogą podlegać w czasie różnym zmianom: fizycznym, biochemicznym, enzymatycznym czy mikrobiologicznym, co w konsekwencji może prowadzić do wzrostu narażenia konsumenta na szkodliwe oddziaływanie produktu. W związku z tym, dobre opakowanie to takie, które chroni zarówno produkt, jak i konsumenta. Obecnie opakowanie takie powinno być także ekologiczne i skutecznie wypełniać funkcję marketingową [Cichoń M. 1996; Cichoń Z. 1996].

Tworzywa sztuczne znajdują bardzo szerokie zastosowanie jako materiał opakowaniowy wielu różnych produktów. Spowodowane jest to takimi ich cechami jak: termoplastyczność, niska masa właściwa, odporność na szeroki zakres temperatur, barierowość wobec gazów czy przezroczystość. Najbardziej liczną grupą wśród tworzyw sztucznych stosowanych do produkcji opakowań są poliolefiny (polietylen i polipropylen). Ograniczenia w stosowaniu tworzyw sztucznych wynikają z możliwości migracji szkodliwych składników opakowania do produktu, co regulują odpowiednie normy (głównie w zakresie produktów spożywczych). Nie mniej istotne są aktualnie kwestie oddziaływania zużytych opakowań na środowisko naturalne. Na skutek postępu technologicznego na rynku opakowań pojawiają się nowe rodzaje materiałów polimerowych. Obserwuje się dążenie do coraz lepszego zabezpieczenia jakości produktów w przedłużonym okresie ich trwałości

[Lisińska-Kuśnierz M i Ucherek 2003; Borowska, Lewandowska i Foltynowicz 2006; Korzeniowski, Ankiel-Homa i Czaja-Jagielska 2011; Foltynowicz i Rodewald 2011].

Sektor opakowaniowy zaliczany jest do grupy dynamicznie rozwijających się sektorów. Można wyróżnić trzy główne kierunki rozwoju w opakowalnictwie: technologiczny, materiałowy oraz konstrukcyjny. Wartość światowego rynku opakowań konsumpcyjnych w 2008 roku wyniosła 463 mld dolarów i co roku wzrasta o minimum 5%. Przewiduje się, że w roku 2014 osiągnie wartość 624 mld dolarów. Największym segmentem w całym sektorze opakowań są opakowania produktów spożywczych, przy czym od lat tendencję wzrostową wykazuje segment napojów, produktów kosmetycznych oraz leków. Biorąc pod uwagę rodzaj materiału opakowaniowego w światowej produkcji opakowań zaobserwowano tendencję wzrostu produkcji opakowań tworzyw sztucznych (ponad 40% wartości światowego rynku opakowań), a maleje produkcja opakowań z metalu [Korzeniowski, Ankiel-Homa i Czaja-Jagielska 2011]. Podobną tendencję zauważyć można na rynku polskim. Na Rysunku 16 przedstawiono dane dotyczące wartości produkcji sprzedanej w mln złotych głównych rodzajów opakowań w Polsce w latach 2002-2010. Największe udziały w rynku mają obecnie opakowania z tworzyw sztucznych oraz z papieru i tektury, przy czym te pierwsze wykazują stały i stabilny wzrost. Dużo mniejsze znaczenie mają obecnie opakowania z metali i drewna.



Rysunek 16. Wartość produkcji sprzedanej przemysłu dla głównych rodzajów opakowań

Źródło: opracowanie własne na podstawie [PAliIZ 2011]

Przez ostatnie dwadzieścia lat zaobserwowano dynamiczny wzrost rynku opakowań w Polsce. Od czasu transformacji ustrojowej wskazuje się na wzrost popytu na opakowania nowoczesne. Struktura polskiego przemysłu opakowań zbliżona jest do struktury sprzedaży. Około 50% z 2300 najważniejszych producentów oferuje opakowania z tworzyw sztucznych. Dalsze 38% produkuje opakowania z papieru i tektury. Natomiast udziały pozostałych grup (drewno, metal, szkło i inne) mieszczą się w granicach 2-4% [PAiIZ 2011].

Trendy w przemyśle opakowaniowym odzwierciedlają się również w opakowaniach kosmetycznych. Opakowanie powinno przede wszystkim chronić zapakowany kosmetyk, powinno jednak być także funkcjonalne i spełniać funkcję marketingową. Do produkcji opakowań wykorzystuje się głównie tworzywa sztuczne (ponad 60%), przy czym niezmiennie dominują polipropylen, polietylen oraz politereftalan etylenu (PET) [Saracyn-Rozbicka 2012]. Należy zwrócić uwagę, że tworzywa sztuczne, pomimo tego, że bezpośrednio po wytworzeniu są jałowe, to często już we wstępnej fazie pakowania ulegają zanieczyszczeniu. Może to być źródłem mikrobiologicznego skażenia produktu [Libudzisz, Kowal i Żakowska 2008].

Na rynku opakowań kosmetyków można także dostrzec tendencje proekologiczne. Stosowane są naturalne materiały opakowaniowe, jak na przykład drewno (jako zamknięcie flakonu perfum) [Korzeniowski, Ankiel-Homa i Czaja-Jagielska 2011]. Wskazuje się, że jako opakowania kosmetyków mogą być stosowane także biopolimery. Jednakże zastosowanie polimerów biodegradowalnych jako opakowania kosmetyków jest jeszcze dziedziną stosunkową nową i wymaga dokładniejszego zbadania oddziaływania pomiędzy takiego rodzaju opakowaniem a poszczególnymi składnikami przechowywanych w nich kosmetyków [Rydz i in. 2009]. Warto zwrócić uwagę, że kosmetyki są produktami nierozłącznie związanymi z opakowaniem jednostkowym, co oznacza, że nie mogą być wprowadzane do obrotu towarowego bez opakowania [Ankiel-Homa 2012].

5.2. Nanokompozyty polimerowe

Nanokompozytami polimerowymi nazywamy materiały dwufazowe, w których cząstki napelnacza rozmieszczone są równomiernie w matrycy polimerowej, przy czym przynajmniej jeden z wymiarów tych cząstek nie przekracza kilku nanometrów [Jakubiak i Foltynowicz 2004]. Idea materiałów kompozytowych wzięła się z potrzeby łączenia różnych materiałów w momencie gdy niedostatki jednego z materiałów mogą być zrekomensowane właściwościami innych, w celu uzyskania nowych lub wzmocnionych właściwości. Dzięki

temu właściwości kompozytu są lepsze od właściwości tworzących je faz [Grabski i Kozubowski 2003, s. 139]. Aktualnie rozwój inżynierii materiałowej, dzięki zastosowaniu nanotechnologii, umożliwia zmniejszenie ilości warstw przy jednoczesnym zwiększeniu ich funkcjonalności [Kubera 2012]. Właściwości nanokompozytów polimerowych zależą od [Koo 2006]:

- rodzaju nanowypełniacza;
- właściwości polimeru;
- metody syntezy;
- morfologii nanokompozytu (wymiary i rozmieszczenie nanocząstek).

W szerokim zakresie jaki obejmuje nanotechnologia nanokompozyty polimerowe stały się obiecującym obszarem badań i rozwoju [Paul i Robeson 2008]. Potencjalne zastosowanie nanokompozytów jest bardzo różnorodne, jednak komercyjnie dotyczy głównie opakowalnictwa i przemysłu samochodowego [Foltynowicz 2006]. Światowe zużycie nanokompozytów przekroczyło w 2008 roku 67 tysięcy ton i szacuje się, że do roku 2014 wzrośnie ono trzykrotnie. Największym odbiorcą nanokompozytów jest rynek opakowaniowy [Korzeniowski, Ankiel-Homa i Czaja-Jagielska 2011]. Zastosowanie nanotechnologii w materiałach opakowaniowych umożliwia m.in. polepszenie właściwości barierowych, co zapobiega przedostawaniu się gazów (takich jak tlen) do wnętrza opakowania. Dzięki temu zatrzymane zostają procesy oksydacyjne, które mają znaczenie szczególnie w przypadku produktów żywnościowych obniżając ich jakość [Kampers i Hoermann 2009].

W ostatnich latach zauważalny jest wzrost badań w zakresie opakowań aktywnych i inteligentnych, przykładowo w zakresie stosowania konserwantów, substancji przeciwdrobnoustrojowych i przeciwutleniaczy wydzielanych z materiału opakowaniowego. Takie opakowania aktywne umożliwiają opóźnienie rozwoju mikroorganizmów oraz przedłużenie trwałości zapakowanego produktu, co obecnie odnosi się głównie do żywności. Opakowania mające zdolność do uwalniania substancji przeciwdrobnoustrojowych mogą zawierać etanol lub inne alkohole, sorbiniany, benzoesany, propioniany lub bakteriocyny. Kontrolowanemu uwalnianiu tych związków sprzyja wielowarstwowa struktura materiałów opakowaniowych [Lisińska-Kuśnierz i Ucherek 2003; Foltynowicz i Rodewald 2011].

Podjęmowane próby przedłużenia trwałości artykułów spożywczych poprzez modyfikację opakowań, w które są zapakowane odnoszą się również do zastosowania pochłaniaczy tlenu [Rodewald i Foltynowicz 2012d]. Pochłaniacze tlenu są to związki lub mieszaniny związków, które poprzez reakcję chemiczną albo enzymatyczną z tlenem usuwają

go następnie z wnętrza opakowania [Ahavenainen 2003]. Stosowanie pochłaniaczy tlenu umożliwia wydłużenie okresu przydatności do spożycia produktów spożywczych, dzięki czemu konsumenci mogą otrzymać świeży i pozbawiony wad sensorycznych produkt [Vermeiren i in. 1999]. Pochłaniacze tlenu mają za zadanie usuwanie tlenu znajdującego się wewnątrz opakowania. Jednocześnie nie przenikają one do zapakowanej żywności, wobec czego nie są wraz z nią konsumowane. Natomiast przeciwutleniacze wprowadzane są bezpośrednio do produktu spożywczego i dlatego mogą one powodować niekorzystne zmiany w tkankach i organach [Foltynowicz i in. 2005].

Obecnie dostrzec można trend na tworzenie kompozytów pochłaniaczy z opakowaniem. Umieszczenie pochłaniaczy tlenu w materiale opakowaniowym chroni konsumenta przed ich bezpośrednim oddziaływaniem. Pochłaniacze tlenu mogą być zawarte w materiale polimerowym stanowiącym opakowanie, lecz również mogą znaleźć się w elementach uzupełniających opakowanie, takich jak korki do butelek czy etykiety [Kozak 2007; Rodewald i Foltynowicz 2012d]. Najnowsze rozwiązania [Frydrych, Foltynowicz i Kowalak, 2008; Foltynowicz i in. 2010a,b] oparte są na nanomateriałach, co stanowi światową nowość. W wyniku prowadzonych badań stwierdzono m.in. że nanokompozytowy proszek żelazowy umożliwia przedłużenie trwałości produktów spożywczych (na przykładzie orzeszków ziemnych okres ten został wydłużony o ok. 1,5 miesiąca) [Porwich 2012; Roszkiewicz 2012]. Ustalono także, że pochłaniacze tlenu umieszczone w opakowaniu z orzeszkami ziemnymi skutecznie je zabezpieczają przed utlenianiem, na co wskazuje niższa wartość liczby nadtlenkowej w porównaniu z niezabezpieczonymi orzeszkami [Kozak 2007; Porwich 2012].

Kolejnym nano-rozwiązaniem w opakowaniach w zakresie przedłużania trwałości produktów może być stosowanie środków antybakteryjnych, które wykorzystywano już w opakowaniach w makro skali, jednak nie były one używane dotychczas w nanoskali, np. naturalne konserwanty, takie jak nizinina. Wskazuje się także na możliwość wytwarzania materiałów opakowaniowych, które będą aktywnie wytwarzały biocydy i uwalniały je do wnętrza opakowania [*Nanotechnology in packaging a revolution in waiting* 2008]. Zastosowanie nanotechnologii w polimerach umożliwia otrzymanie nowych materiałów opakowaniowych (np. do żywności) o polepszonych właściwościach mechanicznych, barierowych i przeciwdrobnoustrojowych [Silvestre, Duraccio i Cimmino 2011]. Materiały polimerowe o działaniu przeciwdrobnoustrojowym można podzielić na cztery rodzaje przedstawione na Rysunku 17 [Muñoz-Bonilla i Fernández-García 2012].



Rysunek 17. Rodzaje materiałów polimerowych o działaniu przeciwdrobnoustrojowym

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Muñoz-Bonilla i Fernández-García 2012]

Jednym z obszarów zastosowania nanotechnologii w opakowaniach jest użycie cząstek antybakteryjnych, np. nanocząstek srebra [Foltynowicz i Rodewald 2011]. Nanocząstki srebra ze swoimi przeciwdrobnoustrojowymi właściwościami mogą być włączane do opakowań aktywnych w celu ochrony produktów spożywczych poprzez hamowanie wzrostu drobnoustrojów [Nowacka i Niemczuk 2012].

5.3. Opakowania polimerowe z nanosrebrem

Nanokompozyty polimerowe z nanosrebrem można wytwarzać przy użyciu różnych metod takich jak: metoda fotochemiczna, termiczna, polimeryzacja *in situ*, elektroprądzenie czy stosowanie promieniowania elektromagnetycznego. Metoda *ex situ* polega na wstępnej syntezie nanocząstek srebra na drodze redukcji chemicznej, a następnie rozproszeniu ich w roztworze polimeryzacyjnym. Natomiast metoda *in situ* polega na generowaniu nanocząstek w środowisku polimeryzacji z prekursorów i redukcji zaadsorbowanych jonów srebra do nanocząstek srebra metodami fizycznymi (np. promieniowanie UV, termicznie) lub chemicznymi (np. przy użyciu borowodoru sodu). Zauważono, że nanocząstki srebra otrzymywane w procesie redukcji fizycznej prezentują regularne kształty i właściwą dyspersję, natomiast w wyniku redukcji chemicznej otrzymywane są cząstki zagregowane [Azeredo, 2013]. Najprostszą metodą wytwarzania nanokompozytów polimerowych zawierających srebro jest metoda rozpuszczalnikowa. Metoda ta polega na zmieszaniu roztworu polimeru z koloidem nanocząstek srebra przy zastosowaniu odpowiednich

substancji stabilizujących. Zaletą procesów otrzymywania polimerów z nanocząstkami srebra jest możliwość użycia substancji nieszkodliwych dla środowiska, np. wody jako rozpuszczalnika, glukozy jako czynnika redukującego czy polisacharydów jako czynników stabilizujących. Należy zwrócić uwagę, że na właściwości nanokompozytów polimerowych ze srebrem wpływają takie czynniki jak: rodzaj matrycy, zawartość, wymiary i dyspersja nanocząstek oraz obecność innych substancji (np. stabilizatorów) [Sionkowski i Kaczmarek 2010; Foltynowicz i Rodewald 2011]. Wskazuje się, że na absorpcję optyczną folii polimerowych wpływają zawarte w nich nanocząstki srebra, a także oddziaływania międzyfazowe pomiędzy wypełniaczem i matrycą polimerową [Zeng i in. 2002].

Najistotniejszą zaletą nanokompozytów polimer/Ag, biorąc pod uwagę ich zastosowanie, jest działanie bakteriobójcze i grzybobójcze. Przykładowo wykazano, że kompozyty poliamidu ze srebrem uwalniają jony Ag^+ w stężeniu umożliwiającym uzyskanie skuteczności przeciwdrobnoustrojowej [Kumar i Münstedt 2005]. Obecnie w różnych ośrodkach badawczo-naukowych trwają badania nad skutecznością przeciwdrobnoustrojową opakowań nanokompozytowych zawierających nanosrebro [Foltynowicz i Rodewald 2011]. Przykładowymi badaniami w tym zakresie są badania trwałości soków owocowych przechowywanych w takich opakowaniach [Emamifar i in. 2010, 2011]. Badania przeprowadzane były na dwóch rodzajach nanokompozytów wytworzonych na bazie LDPE. Pierwsze z badanych kompozytów zawierały dodatek nanosrebra (5%) i dwutlenku tytanu (95%), drugie – nanotlenek cynku. Okazało się, że zawartość nanotlenku cynku w opakowaniu przedłużyła okres trwałości do 28 dni, bez negatywnego wpływu na parametry sensoryczne soku [Emamifar i in. 2010]. Stwierdzono jednocześnie, że najwyższą aktywność przeciwdrobnoustrojową wykazało opakowanie z 5% dodatkiem proszku zawierającego nanosrebro i dwutlenek tytanu. W wyniku badań stwierdzono także, że dwutlenek tytanu pozwala na utrzymanie dyspersji nanocząstek srebra zapobiegając ich agregacji, co może wpłynąć na skuteczność antymikrobową nanosrebra. Badania migracji jonów srebra do soku pomarańczowego wykazały, że po 112 dniach ilość migrujących jonów jest mniejsza od stężenia dopuszczalnego (10ppm) [Emamifar i in. 2011]. W innych badaniach [Kubacka i in. 2009] testowaniu poddany został nanokompozyt EVOH (alkohol etyleno-winylowy) zawierający srebro. Okazało się, że kompozyt ten wykazuje dobre działanie przeciwdrobnoustrojowe wobec drożdży i pleśni. W kolejnych badaniach w tym zakresie [An i in. 2008] określono optymalne stężenie srebra w powłoce nanocząstki srebra-poliwinylopirolidon (PVP) w przechowalnictwie szparagów na poziomie 0,06 mg/l. Natomiast [Damm, Münstedt i Rösch 2008] wykazali skuteczność PA6 z 2% dodatkiem

nanosrebra wobec *E.coli* (nawet po zanurzeniu w wodzie przez okres stu dni). W innych Nassar i Youssef badaniach testowali kartony pochodzące z recyklingu pokryte nanokompozytem polistyren/srebro. Wykazane zostało działanie antybakteryjne takiego układu oraz polepszone właściwości mechaniczne, a także polepszona przepuszczalność pary wodnej [Nassar i Youssef 2012].

Możliwe, że największą zaletą nanocząstek srebra jest to, że może ono być łatwo wprowadzone do wielu materiałów, takich jak tekstylia czy tworzywa sztuczne, co jest szczególnie przydatne w zastosowaniach gdzie pożądane jest przedłużone działanie antybakteryjne wobec szerokiego spektrum mikroorganizmów, a gdzie tradycyjne środki przeciwdrobnoustrojowe byłyby niepraktyczne [Duncan 2011]. Nanokompozyty ze srebrem znajdują najczęściej zastosowanie w medycynie i dentystyce (np. sprzęt, odzież ochronna, protezy), w przemyśle tekstylnym (odzież), obuwniczym czy w produktach gospodarstwa domowego (np. farby i lakiery) [Sionkowski i Kaczmarek 2010]. W coraz szerszym zakresie stosowane są także jako opakowania czy pojemniki do przechowywania żywności.

W związku ze stosowaniem nanokompozytów ze srebrem do pakowania żywności pojawiły się obawy odnośnie narażenia zdrowia ludzkiego na nanoskładniki w przypadku ich migracji do zapakowanego produktu. Wobec tego poszukuje się obecnie odpowiedzi czy nanosrebro migruje z opakowania do produktu, a jeśli tak to w jakim zakresie. Przeprowadzono przykładowo ocenę migracji srebra z plastyfikowanego polichlorku winylu do zapakowanego w nim mięsa kurczaka. Badanie przy użyciu spektrometrii mas ze wzbudzeniem w płazmie (ICPMS), wykazało migrację srebra na poziomie 0,03-8,4 mg/kg, co oznacza poziom znacznie niższy od uznawanego za bezpieczny dla konwencjonalnych substancji migrujących. Jednocześnie wskazano, że migracja srebra z nanokompozytu na powierzchnię przechowywanej żywności zależna była od czasu oraz temperatury przechowywania [Cushen i in. 2013]. W innych badaniach migracji obiektem były dostępne na rynku torebki z polietylenu zawierające nanosrebro, w których przechowywano cztery rodzaje płynów modelowych żywności: wodę, kwas, alkohol i tłuszcze. Badanie przeprowadzono w temperaturach od 25°C do 50°C, natomiast czas przechowywania wynosił od 3 do 15 dni. Wykazano, że nanosrebro migruje oraz, że poziom migracji rośnie wraz z rosnącym czasem przechowywania oraz temperaturą, jednak również w tym przypadku poziom migracji nie jest zdefiniowany jako jednoznacznie zagrażający zdrowiu ludzkiemu, wskazuje się jednak na potrzebę szerszych badań w tym zakresie [Huang i in. 2011].

Należy mieć także na uwadze, że wprowadzenie na rynek opakowań o wysokim stopniu innowacyjności (np. opakowań na bazie nanokompozytów czy opakowań aktywnych)

obarczone jest stosunkowo wysokim ryzykiem biznesowym i konieczne jest przeanalizowanie wielu czynników makrootoczenia, ale także czynników związanych z zasobami technologicznymi oraz finansowymi przedsiębiorstwa, akceptacją rynkową innowacji czy analizą popytu [Korzeniowski, Ankiel-Homa i Czaja-Jagielska 2011].

6. Analiza stanu badań nad nanotechnologią oraz kierunków ich rozwoju

Liczba nanoproduktów wzrasta razem z dynamicznym rozwojem nanonauki, a także potencjalnych zastosowań nanotechnologii. Problematyka w zakresie nanotechnologii dotyczy nanomateriałów, nanostruktur i nanocząsteczek oraz ich zastosowań i bezpieczeństwa powiązanego z ich produkcją, użytkowaniem i obiegiem w środowisku naturalnym. Wskazuje się na możliwe zmiany w produkcji przemysłowej oraz ekonomii wywołane przez nanotechnologie w najbliższych dekadach [Leoci i Massari 2003; Borm i Berube 2008; Foltynowicz 2008].

Nanocząsteczki znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu obszarach od chemii gospodarczej po medycynę. Stosowanie nowych materiałów czy substancji stawia jednocześnie nowe wyzwania w zakresie określania ich wpływu na środowisko naturalne. Niejednokrotnie produkty trafiają do powszechnego użytku bez odpowiednich testów ekotoksyczności wykonanych przed wprowadzeniem produktu na rynek. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku nanosrebra. Jest to jeden z najczęściej stosowanych materiałów w nanoproduktach codziennego użytku. Jednoznaczne określenie poziomu bezpieczeństwa odnośnie nanocząstek nie jest nadal w pełni możliwe, ze względu na braki w dostępnych danych, odnoszących się do zagadnień takich jak: zachowanie nanocząstek w określonym środowisku, w interakcji z innymi składnikami produktu i środowiska, transport cząstek w środowisku, rozpuszczalność, bioakumulacja, degradowalność, itp. W celu usystematyzowania badań w zakresie nanotechnologii umożliwiających uzyskanie niezbędnych i pełnych danych, organizacje rządowe oraz pozarządowe, jak i konsorcja badawcze na całym świecie określają strategie badawcze w zakresie nanotechnologii [Rodewald i Foltynowicz 2011c].

W związku z powyższym przeanalizowano raporty i plany działań w zakresie badań nad nanotechnologią. Określono główne obszary badań wskazywane w raportach. Następnie zanalizowano publikacje naukowe dotyczące badań wpływu nanocząstek srebra na środowisko naturalne. Analiza została dokonana w oparciu o bazę ScienceDirect. Dzięki

przeprowadzonej analizie określono jakie zagadnienia zostały już poddane badaniom, a na temat jakich wciąż jeszcze niewiele lub za mało informacji jest dostępnych.

Analizie raportów i planów działań w zakresie badań nad nanotechnologią zostało poddanych 6 raportów (Tabela 7) różnych organizacji z Polski, Niemiec, Wielkiej Brytanii i USA opublikowanych w latach 2004-2008. Analiza ta została przeprowadzona w początkowej fazie pracy nad dysertacją, w roku 2009 i obejmowała raporty dostępne w tamtym czasie. Raporty, które pojawiły się później zostały uwzględnione w omawianej tematyce w innych podrozdziałach pracy.

Tabela 7. Lista raportów w zakresie badań nad nanotechnologią poddanych analizie

Lp.	Nazwa raportu, organizacja i rok wydania
1	Komisja Europejska, 2005, <i>Nanonauka i nanotechnologie: Plan działań dla Europy na lata 2005-2009</i> , Komunikat Komisji do Rady, Parlamentu Europejskiego i Komitetu Ekonomiczno – Społecznego, Komisja Wspólnot Europejskich [Komisja Europejska 2005].
2	The Project on Emerging Nanotechnologies (PEN), 2006, <i>Nanotechnology: A Research Strategy for addressing Risk</i> , Woodrow Wilson International Center for Scholars i The Pew Charitable Trusts [PEN 2006].
3	Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Polsce (MNiSW), 2006, <i>Nanonauka i Nanotechnologia, Narodowa Strategia dla Polski</i> , Interdyscyplinarny Zespół ds. Nanonauki i Nanotechnologii [MNiSW 2006].
4	The National Nanotechnology Initiative (NNI), 2008, <i>Strategy for Nanotechnology-Related Environmental, Health and Safety Research</i> [NNI 2008].
5	BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung), 2006, <i>Nanotechnology: Health and Environmental Risks of Nanoparticles, Research Strategy</i> [BfR 2006].
6	The Royal Society and The Royal Academy for Engineering, 2004, <i>Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties</i> [The Royal Society 2004].

Źródło: opracowanie własne

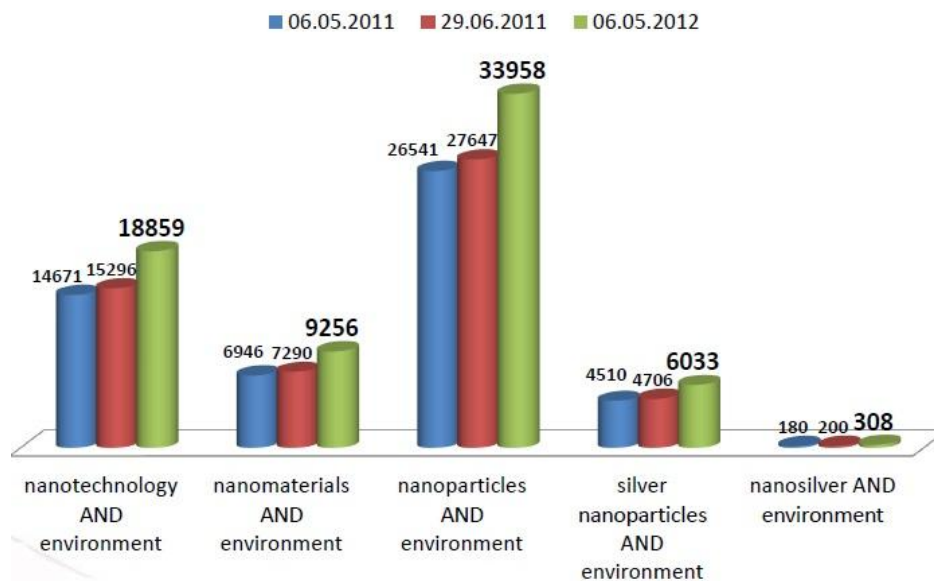
W przeprowadzonej analizie skupiono się na zagadnieniach dotyczących bezpieczeństwa nanotechnologii i nanomateriałów dla środowiska naturalnego oraz konsumentów. Z analizowanych raportów można wyszczególnić m.in. następujące postulaty i spostrzeżenia odnośnie wspomnianego obszaru zagadnień, wskazujące dalsze kierunki działań oraz badań w tym zakresie [Rodewald 2012c]:

- Ocena ryzyka dotycząca ludzkiego zdrowia, środowiska, konsumenta i pracowników powinna zostać w sposób odpowiedzialny zintegrowana na wszystkich etapach cyklu

żywności technologii, począwszy od momentu powstania koncepcji, poprzez badania i rozwój, produkcję, dystrybucję, użycie aż do usunięcia lub recyklingu.

- Szczególną uwagę należy zwrócić na produkty, które już znajdują się lub są bliskie wprowadzenia na rynek, takie jak produkty gospodarstwa domowego, kosmetyki, pestycydy, materiały mające kontakt z żywnością oraz produkty i urządzenia medyczne.
- Wskazuje się na rozwój systemów badań i wdrożeń w dziedzinie nanotechnologii, jak np. badanie efektywności kosztowej, ocena ryzyka i wpływ nanonauk i nanotechnologii na środowisko.
- Występują potrzeby badawcze w zakresie testów toksyczności i ekotoksyczności, sposobów dostawania się projektowanych nanomateriałów do organizmu ludzkiego oraz do środowiska naturalnego (dróg uwalniania), ich transportu, zachowania (np. interakcja z innymi substancjami, aglomeracja, zmiana właściwości) oraz wpływu na środowisko, ich bioakumulacji oraz trwałości w środowisku, a także sposobów kontroli.
- Należy zidentyfikować i scharakteryzować źródła ekspozycji na nanomateriały m.in. produkty konsumenckie zawierające nanomateriały.
- Poszukiwanie odpowiedzi na pytania takie jak: jakie jest ryzyko pochodzące z nanosrebra uwalnianego do środowiska? Co dzieje się z projektowanymi nanomateriałami na końcowym etapie życia nanoproduktu?
- Rozwój metod pomiarowych i analitycznych w zakresie detekcji nanomateriałów w środowisku, standaryzowania oceny rozmiaru cząstek, kształtu, struktury, powierzchni czy rozumienia jak fizyczne i chemiczne modyfikacje wpływają na właściwości nanomateriałów.

W dalszej części przeprowadzono analizę publikacji naukowych. W analizie tej skupiono się na publikacjach dotyczących badań wpływu nanotechnologii, nanomateriałów oraz nanocząstek srebra na środowisko naturalne. Analiza została dokonana w oparciu o bazę ScienceDirect. Rysunek 18 przedstawia wyniki analizy. Na wykresie przedstawiono liczbę publikacji odpowiadających poszczególnym parom pojęć: nanotechnology AND environment (nanotechnologia i środowisko), nanomaterials AND environment (nanomateriały i środowisko), nanoparticles AND environment (nanocząsteczki i środowisko), silver nanoparticles AND environment (nanocząstki srebra i środowisko), nanosilver AND environment (nanosrebro i środowisko).



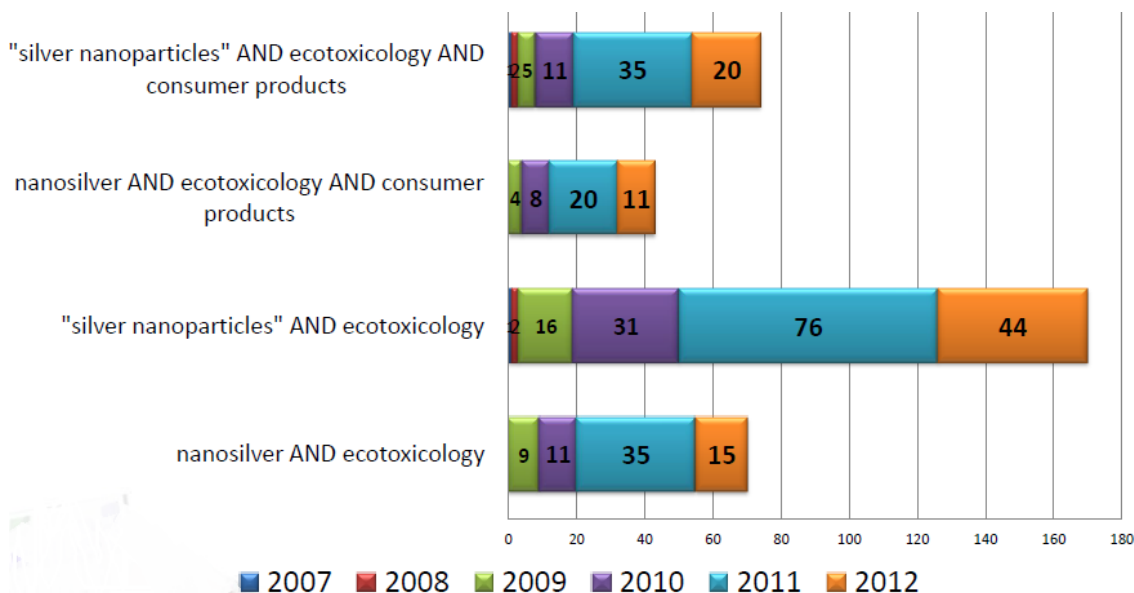
Rysunek 18. Liczba publikacji we wskazanych obszarach w poszczególnych odstępach czasu (2011-2012 r.)

Źródło: [opracowanie własne]

Na wykresie przedstawiona jest liczba publikacji dla wszystkich analizowanych obszarów zagadnień. Już w przeciągu dwóch miesięcy zanotowano wzrost liczby publikacji o ok. 4% dla czterech z pięciu badanych obszarów, dokładnie po roku od pierwszej analizy liczba ta była już wyższa od początkowej o ok. 22-25%. Oznacza to, że w ostatnich latach badania w zakresie oddziaływania nanotechnologii i nanomateriałów na środowisko naturalne wykazują rozwój. Jak się okazuje najbardziej dynamiczne prace trwają nad określeniem wpływu nanosrebra na środowisko. Mimo, że ogólna ilość publikacji jest najmniejsza z prezentowanych to jednak ta grupa wykazała największy wzrost: 20% w przeciągu dwóch miesięcy oraz 42% w przeciągu roku.

Rysunek 19 przedstawia liczbę publikacji dotyczących ekotoksykologii oraz ekotoksykologii i produktów konsumenckich dla nanosrebra oraz cząstek srebra w poszczególnych latach. Pierwsze nieliczne publikacje w tym zakresie pojawiły się w 2007 i 2008 roku. Od roku 2009 obserwuje się wzrost liczby artykułów dotyczących analizowanych obszarów. Jako, że analizowane raporty powstały w latach 2004-2008 można stwierdzić, że badania w obszarze nanotechnologii potoczyły się we wskazanym w raportach kierunku działań (m.in. ekotoksykologia nanomateriałów i nanocząsteczek, w tym nanosrebra). Szczególnie dynamicznie badania w tym obszarze rozwijają się w ostatnim czasie. Dominująca ilość publikacji powstała w 2011 r. Natomiast w przypadku 2012 r. analiza obejmuje tylko pierwsze pół roku (ze względu na czas przeprowadzenia analizy), w związku z czym również w 2012 r. liczba publikacji prawdopodobnie osiągnęła poziom co najmniej z

roku 2011. Mimo wszystko wskazuje się na konieczność dalszego rozwoju badań w tym zakresie, gdyż ilość publikacji w liczbie około 200 nie może jeszcze stanowić podstawy do tworzenia generalnych stwierdzeń odnośnie ekotoksyczności nanosrebra.



Rysunek 19. Liczba publikacji dotyczących ekotoksykologii oraz ekotoksykologii i produktów konsumenckich dla nanosrebra oraz cząstek srebra w poszczególnych latach (w przypadku roku 2012 tylko pierwsza połowa roku)

Źródło: [opracowanie własne]

Jak wynika z analizy publikacji naukowych szczególnie w zakresie nanosrebra i jego toksyczności, publikacje zaczęły pojawiać się po 2008 roku. Można zatem stwierdzić, że raporty powstałe w latach 2004-2008, jako zestawienia stanu obecnego jednocześnie określające kierunki badań, mogły przyczynić się do rozwoju badań w określonym kierunku.

Dynamiczny rozwój badań nad nanotechnologią w ostatnich latach obrazuje także analiza norm wydawanych przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną ISO, które powstają w wyniku badań oraz w celu standaryzacji działalności badawczej, technologicznej czy produkcyjnej. Pierwsze dwie normy, które wskazują jednoznacznie na zagadnienia nanotechnologii wydane zostały w 2008 roku. Norma ISO/TR 12885:2008 *Nanotechnologies – Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies* opisuje praktyki w zakresie zdrowia i bezpieczeństwa w zakładach pracy związanych z nanotechnologiami. Została utworzona, aby pomóc firmom, naukowcom, pracownikom i innym osobom zapobiec niekorzystnym skutkom dla zdrowia i bezpieczeństwa podczas produkcji, użytkowania i utylizacji produkowanych nanomateriałów [ISO/TR 12885:2008]. Natomiast norma ISO/TS 27687:2008 *Nanotechnologies -- Terminology and definitions for*

nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplate zawiera pojęcia i definicje odnośnie nanoobiektów, takich jak nanocząstki, nanowłókna czy nanopłytki. Wprowadzanie tej normy miało na celu ułatwienie komunikacji pomiędzy organizacjami i jednostkami w przemyśle i tymi, którzy z nimi współpracują [ISO/TS 27687:2008]. Kolejne normy poruszały zagadnienia nanotechnologii coraz bardziej szczegółowo, dążąc jednocześnie do ustalenia spójnej terminologii i klasyfikacji w zakresie nanomateriałów. Znajdziemy wśród nich w większości normy dotyczące nanorurek węglowych, ale także aspektów zdrowotnych i toksyczności czy oceny ryzyka. Od 2010 r. co roku wydawane jest 9-10 norm dotyczących nanotechnologii czy nanomateriałów. Na dzień 12 lipca 2013 r. wydana jest jedna norma w roku 2013, a kolejne 16 norm jest w trakcie powstawania (dane liczbowe zostały określone na podstawie analizy zasobów ISO dostępnych poprzez stronę internetową: www.iso.org). Przejawem rozwoju normalizacji w zakresie nanotechnologii jest również powołanie 30.12.2011 roku w Polskim Komitecie Normalizacyjnym (PKN) Komitetu Technicznego nr 314 ds. Nanotechnologii.

CEL PRACY I HIPOTEZY BADAWCZE

Określenie problematyki badawczej

Na podstawie przeglądu literatury w temacie objętym zakresem omawianej dysertacji doktorskiej oraz na podstawie dokonanych analiz rynku, raportów działań i badań przeprowadzonych w omawianym obszarze, które opisano w powyższych rozdziałach, sformułowano problem badawczy, a następnie tezę pracy, hipotezę główną oraz szczegółowe, a także cel badań, określając na koniec zakres pracy badawczej.

Problem badawczy

- Biorąc pod uwagę możliwe niekorzystne oddziaływanie konserwantów obecnych w kosmetykach zdecydowano, wpisując się w aktualny trend, poszukać alternatywnego sposobu zabezpieczenia preparatów kosmetycznych przed rozwojem mikroorganizmów.
- Sugeruje się, że nanosrebro może być dobrym konserwantem i znajduje ono już zastosowanie w produktach kosmetycznych dostępnych na rynku. Niestety niejednokrotnie srebro dodawane jest do kosmetyku nie zamiast konserwantów, ale dodatkowo.
- Jako, że obecnie dąży się do wytwarzania kosmetyków jak najbardziej naturalnych, w omawianej dysertacji doktorskiej sugeruje się zastąpienie substancji konserwujących zawartych w preparatach kosmetycznych, poprzez zastosowanie nanosrebra, jednak wprowadzając je nie do kosmetyku, a do jego opakowania.
- Uzyskanie satysfakcjonującego poziomu trwałości kosmetyków przy omówionym rozwiązaniu pozwoli odpowiedzieć na społeczną potrzebę używania bezpiecznych kosmetyków, podnosząc dzięki temu jakość życia.

Teza

Nanosrebro jest skutecznym środkiem konserwującym kosmetyki.

Hipoteza główna

Możliwe jest, w określonych warunkach, zastąpienie konserwantów dodawanych do wybranych kosmetyków, nanosrebrem zawartym w ich opakowaniu z tworzyw sztucznych.

Hipotezy szczegółowe

1. Nanosrebro zawarte w wybranym opakowaniu polimerowym, zapewnia utrzymanie trwałości mikrobiologicznej wybranego, przechowywanego w nim produktu kosmetycznego, z którego składu wyeliminowano środki konserwujące.
2. Nanocząstki srebra, w założonych warunkach badania, nie migrują z opakowania polimerowego do przechowywanego w nim produktu kosmetycznego.
3. Oddziaływanie przeciwdrobnoustrojowe nanocząstek srebra zawartych w opakowaniu polimerowym zależne jest w większym stopniu od rozmiaru cząstek aniżeli od ich stężenia.

Cel badań

Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania nowego rozwiązania układu kosmetyk-opakowanie zapewniającego trwałość produktu bez konieczności stosowania konserwantów w wybranym preparacie kosmetycznym.

Zakres badań

Badania niezbędne do zweryfikowania postawionych hipotez i osiągnięcia celu pracy zakładały:

- Ocenę trwałości mikrobiologicznej wybranych preparatów kosmetycznych przechowywanych w opakowaniach z nanosrebrem – testy konserwacji. A także oznaczenie działania przeciwdrobnoustrojowego opakowań z nanosrebrem oraz poszczególnych składników mieszaniny kosmetycznej. Badania te pozwoliły na weryfikację Hipotezy 1.
- Oznaczenie poziomu migracji nanosrebra z opakowania do zapakowanego produktu, co umożliwiło zweryfikowanie Hipotezy 2.
- Fizykochemiczna charakterystyka użytych do badań pojemników PP i folii PE pod kątem zawartości nanosrebra i wielkości jego cząstek. Pozwoliło to na zweryfikowanie Hipotezy 3.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Materiały

1.1. Przedmiot badań

1.1.1. Preparaty kosmetyczne

Uwzględniając informacje i analizy omówione w poprzednich rozdziałach jako preparaty kosmetyczne do badań zdecydowano wybrać kosmetyk zmywalny, o wysokiej zawartości wody, szampon do włosów. Preparaty były przygotowywane samodzielnie. Badania przeprowadzane były na preparatach niezawierających substancji konserwujących, jednak dla celów porównawczych przygotowano także próbki szamponu do włosów z konserwantem.

1.1.2. Opakowania z tworzyw sztucznych

W badaniach wykorzystano dwa rodzaje opakowań, w których przechowywane były preparaty kosmetyczne. Były to pojemniki wykonane z polipropylenu oraz woreczki z folii polietylenowej.

1.1.2.1. Pojemniki polipropylenowe

Do badań użyto cztery różne rodzaje pojemników polipropylenowych (PP) zawierających nanosrebro oraz jako próbę porównawczą pojemniki polipropylenowe bez nanosrebra. Wszystkie pojemniki użyte w badaniach to produkty dostępne na rynku jako pojemniki do przechowywania żywności. Tabela 8 zawiera wykaz zastosowanych pojemników.

Tabela 8. Pojemniki PP użyte w badaniach

1	Go Green Basic Nano Silver Rectangular Food Storage Containers, Kinetic, USA Pojemność: 430ml	
2	Go Green Premium Containers, Kinetic, USA Pojemność: 750ml	
3	Always Fresh Food Containers – Green, Idea Village, USA Pojemność: 300ml, 500ml	
4	Nano Silver Rectangular Plastic Container, Joycook, USA Pojemność: 1100ml	
5	Pojemnik PP bez nanosrebra, Express, Polska Pojemność: 300ml	

Źródło: opracowanie własne

1.1.2.2. Folie polietylenowe

Drugim rodzajem materiału opakowaniowego użytego w badaniach były folie polietylenowe (PE). Wykorzystano 5 rodzajów folii wytworzonych w Instytucie Materiałów Polimerowych i Barwników (IMPIB) w Gliwicach oraz 3 rodzaje folii spożywczych dostępnych na polskim rynku. W przypadku folii wytworzonych w IMPIB, cztery folie różniły się zawartością srebra oraz dodatkami, natomiast piąta była zwykłą folią polietylenową bez żadnych dodatków i stanowiła próbę porównawczą. W przypadku folii pochodzących z rynku, jedna z nich zawierała dodatek nanocząstek srebra, natomiast dwie pozostałe były zwykłymi foliami spożywczymi bez dodatku srebra i również stanowiły one próby porównawcze (przy czym jedna z nich pochodziła od tego samego producenta co folii z nanosrebrem, a druga od innego producenta). Wykaz wszystkich rodzajów folii użytych w badaniach podaje Tabela 9. Rysunek 20 prezentuje opakowania folii spożywczych pochodzących z rynku (nr 6, 7 i 8 w Tabeli 9).

Tabela 9. Folie PE użyte w badaniach

Lp.	Oznaczenie	Opis
1	LLDPE Ag 4,2%	Liniowy polietylen o niskiej gęstości z dodatkiem 4,2% srebra
2	LLDPE Ag 0,1%	Liniowy polietylen o niskiej gęstości z dodatkiem 0,1% srebra
3	FABS Ag	Folia z dodatkiem antyblokingowym i poślizgowym i srebrem
4	Ag TiO ₂	Folia PE z dodatkiem srebra i dwutlenku tytanu
5	LLDPE	Liniowy polietylen o niskiej gęstości
6	FŻ Ag	Folia antybakteryjna spożywcza z nanocząstkami Ag
7	FŻ	Folia do żywności bez dodatku srebra
8	FS	Zwykła folia spożywcza

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 20. Opakowania folii pochodzących z rynku

Źródło: opracowanie własne

1.1. Aparatura pomiarowa i sprzęt pomocniczy

Do badań użyto następującej aparatury i sprzętu:

- szkło laboratoryjne (płytki Petriego, zlewki, probówki, kolby);
- drobny sprzęt laboratoryjny (korkobor, eza mikrobiologiczna, pęseta);
- pipety automatyczne;
- suwmiarka;
- słoiczki szklane;
- komora laminarna;
- płyta grzejna;
- łaźnia wodna (60°C);
- lodówka;

- waga analityczna SARTORIUS, max. 1200g, d=0,01 g;
- wstrząsarka laboratoryjna typu Vortex;
- ciepłarki TERMOMETAL (30°C, 37°C);
- densytometr McFarland Densitometer, Grant-Bio;
- ultramikrotom, Power Tome XL, RMC Products, Boeckeler;
- autoklaw firmy VARIOKLAV (121°C);
- sterylizator Sterilez (150°C);
- piec mikrofalowy Mars 5 firmy CEM;
- spektrofotometr UV-VIS HELIOS;
- spektrometr emisyjny ze wzbudzeniem w płazmie sprzężonej indukcyjnie ICP-OES, VISTA-MPX firmy Varian;
- wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy (HRTEM), Joel ARM 200F;
- skaningowy mikroskop elektronowy (SEM), Jeol 7001 TTLS

1.2. Szczepy testowe

Testy konserwacji zostały przeprowadzone zgodnie z zaleceniami Farmakopei Europejskiej na najpospolitszych patogenach człowieka, które jednocześnie stanowią częste zanieczyszczenia kosmetyków. Z sugerowanych czterech mikroorganizmów wybrano trzy następujące:

- Bakterie Gram-ujemne: *Pseudomonas aeruginosa* (nr katalogowy: ATCC 9027); w doświadczeniach próby zakażone tymi bakteriami oznaczono jako „A”,
- Bakterie Gram-dodatnie: *Staphylococcus aureus* (nr katalogowy: ATCC 6538); w doświadczeniach próby zakażone tymi bakteriami oznaczono jako „B”,
- Grzyby: *Candida albicans* (nr katalogowy: ATCC 10231); w doświadczeniach próby zakażone tymi grzybami oznaczono jako „C”.

Mikroorganizmy pochodziły ze zbiorów Pracowni Biochemii i Mikrobiologii Katedry Przyrodniczych Podstaw Jakości Wydziału Towaroznawstwa na Uniwersytecie Ekonomicznym w Poznaniu.

1.3. Stosowane pożywki

Zastosowano dwa rodzaje pożywek, odpowiednich dla szczepów testowych wykorzystanych w doświadczeniach. W przypadku bakterii: *Staphylococcus aureus* i

Pseudomonas aeruginosa użyto pożywki CASO Agar, natomiast w przypadku *Candida albicans* - pożywki Sabouraud Dextrose z chloramfenikolem.

- CASO Agar (Casein-Soja-Pepton-Agar) Fluka Analytical firmy Sigma Aldrich, nr katalogowy: 22095

Podłoże przygotowano rozpuszczając 8 g proszku w 200 ml wody destylowanej, a następnie poddając jałowieniu. Podłoże to stosowano do przechowywania bakterii na skosach w warunkach chłodniczych, a także do zalewania posiewów bakterii metodą płytkową.

- Sabouraud Dextrose with Chloramphenicol Lab-Agar™ firmy Biocorp, nr katalogowy: PS 192

Podłoże to jest przeznaczone do izolacji drożdży i pleśni. Zawiera w swoim składzie chloramfenikol, który jest stosowany jako dodatek bakteriobójczy. Podłoże przygotowano rozpuszczając 13 g proszku w 200ml wody destylowanej, a następnie poddając jałowieniu. Podłoże to wykorzystywano do zalewania posiewów grzybów metodą płytkową.

1.4. Stosowane roztwory i substancje

W celu rozcieńczenia badanych prób użyto chlorku sodu, o stężeniu 8,5%. Natomiast jako substancję neutralizującą zastosowano Tween 80.

- roztwór chlorku sodu NaCl (sól fizjologiczna)

Roztwór przygotowano rozpuszczając 8,5 g chlorku sodu w 1 l wody destylowanej, a następnie poddając jałowieniu. Sól sterylizowano w autoklawie w temperaturze 121°C w czasie 15 minut. Roztwór wykorzystywany był do przygotowywania rozcieńczeń dziesiętnych podczas wykonywania posiewów drobnoustrojów.

- Tween 80 – polisorbit Polyoxyetylenosorbiton monooleate (polioksyetylenosorbitan monooleinianu) firmy Sigma Aldrich, nr katalogowy: P1754 - 500ML

1.5. Składniki wytworzonych szamponów do włosów

W Tabeli 10 scharakteryzowano główne składniki szamponu do włosów użytego w badaniach.

Tabela 10. Charakterystyka głównych składników badanego szamponu do włosów

Nazwa handlowa	Sulforokanol L225/1	Rokamid KAD	Rokanol LK2
Nazwa INCI	Sodium Laureth Sulfate	Cocamide DEA	Laureth-2
Nazwa polska	Sól sodowa siarczanu oksyetylenowanego alkoholu laurylowego (SLES)	Dietanoloamid kwasów tłuszczowych z oleju kokosowego	Alkohol laurylowy oksyetylenowany 2 molami tlenu etylenu
Funkcja	Skazałnik, środek myjący, środek pianotwórczy, emulgator	Modyfikator reologii, środek stabilizujący i poprawiający jakość piany	Emulgator, modyfikator reologii, środek poprawiający jakość piany, środek zwilżający
Forma substancji	Ciecz	Ciecz	Ciecz
Zastosowania i właściwości	<ul style="list-style-type: none"> - anionowy środek powierzchniowo czynny; - bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie; - bardzo dobre właściwości pianotwórcze; - stabilny w szerokim zakresie pH; - emulgator O/W; - średnio drażniący i wysuszający wpływ na skórę; - stosowany w mieszaninach z substancjami łagodzącymi jego drażniące działanie i renatłuszczającymi; - podstawowy środek myjący w kosmetykach do mycia ciała, szamponach do włosów i pianaących kosmetykach do kąpieli, preparatach do higieny intymnej 	<ul style="list-style-type: none"> - niejonowy środek powierzchniowo czynny; - ciecz o dużej lepkości; - słabo rozpuszczalny w wodzie; - dodatek anionowych spc poprawia jego rozpuszczalność; - substancja myjąca; - zagęszcza roztwory anionowych spc; - właściwości renatłuszczające w kosmetykach myjących; 	<ul style="list-style-type: none"> - niejonowy środek powierzchniowo czynny; - nierozpuszczalny, umiarkowanie dyspergowalny w wodzie; - umiarkowanie liofilowy; - stabilny w kwaśnym pH, niestabilny w silnie alkalicznym; - zagęszcza roztwory anionowych spc; - środek poprawiający stabilność i jakość piany w mieszaninach z anionowymi spc; - emulgator W/O; - środek zwilżający

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Arct i in. 2011]

W przygotowywanym szamponie do włosów zastosowano mieszaninę konserwantów pod handlową nazwą Phenonip. Jest to mieszanina parabenów, czyli konserwantów powszechnie stosowanych w kosmetykach. W Tabeli 11 zawarto opis zastosowania i właściwości składników tej mieszaniny.

Tabela 11. Charakterystyka składników mieszaniny konserwantów Phenonip

Nazwa INCI / Nazwa polska	Zastosowania i właściwości
Phenoxyethanol / Fenoksyetanol	Ograniczona rozpuszczalność w wodzie. Słabo rozpuszczalny w tłuszczach. Kompatybilny z niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi. Konserwant w formie ciekłej stosowany jedynie w kosmetykach spłukiwanych o szerokim spektrum działania (bakterie gram ujemne i gram dodatnie).
Methylparaben / p-hydroksybenzoesan metylu (metyloparaben)	Konserwant fazy wodnej o wzorze $C_{11}H_{14}O_3$. Wykazuje szerokie spektrum działania przeciwdrobnoustrojowego (hamuje wzrost bakterii i grzybów), przy niskim stężeniu.
Ethylparaben / 4-hydroksybenzoesan etylu	Efektywny w szerokim zakresie pH i temperatury. Stabilny w pH 4,5-7,5. Powyżej pH 8 ulega częściowej hydrolizie.
Butylparaben / Butyloparaben	Dobrze rozpuszczalny w fazie olejowej, słabiej w wodnej. Podany na nieuszkodzoną skórę nie wykazuje działania drażniącego. W zależności od czasu kontaktu ze skórą może przenikać przez warstwę rogową naskórka (ryzyko podrażnień, alergii).
Propylparaben / p-hydroksybenzoesan propylu	Maksymalne dopuszczalne stężenie w gotowym preparacie wynosi 0,4% dla jednego estru i 0,8% dla mieszaniny estrów.
Isobutylparaben / p-hydroksybenzoesan izobutylu	

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Arct i in. 2011]

2. Metodyka

2.1. Przygotowanie szamponu do włosów

Szampon do włosów sporządzono w oparciu o recepturę zawartą w materiałach do ćwiczeń z przedmiotu Technologia kosmetyków i produktów chemii gospodarczej prowadzonego na Uniwersytecie Technologiczno-Humanistycznym im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu. Recepturę dobrano tak, aby skład mieszaniny był jak najpowszechniejszy i najprostszy. Przy wytwarzaniu preparatu skorzystano z opisanej poniżej receptury na szampon do włosów, do której wprowadzono modyfikacje, a mianowicie wyeliminowano z jego składu barwnik oraz kompozycję zapachową, jako nieistotne dla wyniku badań składniki mieszaniny. Ekstrakt glikolowo-wodny z liści winorośli właściwej został natomiast zastąpiony bardziej powszechnym ekstraktem z liści pokrzywy. Omawiana receptura przewiduje indywidualne dobranie ilości zagęstnika w zakresie od 0,1% w/w

Laureth-2 do 2% w/w. Optymalną gęstość przygotowywanego preparatu kosmetycznego osiągnięto przy ilości zagęstnika 1g na 100g szamponu. Badania przeprowadzane były na preparatach niezawierających substancji konserwujących, jednak dla celów porównawczych przygotowano także próbki szamponu do włosów z konserwantem. Tabela 12 przedstawia skład szamponu opisany w omawianej recepturze, przy czym próby bez konserwantów nie zawierały w składzie ostatniej pozycji: Phenonip i w tym przypadku ilość wody nieznacznie wzrastała do 75 g.

Tabela 12. Skład szamponu do włosów przygotowanego do badań (100 g)

Nazwa handlowa/zwyczajowa	Nazwa wg INCI	Stężenie[% wag.]	Ilość [g]
Sulforokanol L225/1	Sodium Laureth Sulfate	20,0	20,0
Rokamid KAD	Cocamide DEA	3,0	3,0
Rokanol LK2	Laureth-2	1,0	1,0
Ekstrakt z pokrzywy	Nettle leaf extract	1,0	1,0
Woda	Aqua	74,6	74,6
<u>Phenonip</u>	Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Butylparaben, Propylparaben, Isobutylparaben	0,4	0,4

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [Technologia kosmetyków...]

Wytwarzając szampon postępowano zgodnie z procedurą określoną w recepturze [Technologia kosmetyków...]:

1. W zlewce umieszczono 75 g wody destylowanej (lub 74,6 g wody w przypadku preparatów z konserwantami), 20 g lauretosiarczanu sodu oraz 3 g cocamide DEA;
2. Zlewkę wraz z zawartością podgrzewano na łaźni wodnej do temperatury 60-70°C, ostrożnie mieszając bagietką, aby nie spenić mieszaniny;
3. Do zlewki dodano 1 g ekstraktu z pokrzywy i wymieszano;
4. W przypadku preparatów z konserwantami dodano 0,4 g mieszaniny parabenów i wymieszano do uzyskania klarownego roztworu;
5. Na koniec, zarówno do preparatów bez konserwantów jak i tych z konserwantami, dodano 1 g zagęstnika Laureth-2 i delikatnie wymieszano do uzyskania klarownego roztworu.

2.2. Wytworzenie folii polietylenowej

Składniki folii wytłoczone zostały w Instytucie Materiałów Polimerowych i Barwników (IMPiB) w postaci granulatu na wylączarce dwuślimakowej ze ślimakami współbieżnymi w temperaturach 180 – 200 °C. Następnie otrzymany granulak został wysuszony. Folia (o grubości 20 μm) wytworzona była techniką wylączania z rozdmuchem na linii do produkcji folii jednowarstwowej. Wytworzona folia cechowała się małym rozrzutem grubości (pojedyncze pomiary od 0,018 do 0,020mm) – tolerancja grubości nie przekraczała 10 %, co przy tak małej grubości średniej (0,020mm) jest bardzo dobrym wynikiem i świadczy o dobrze prowadzonym procesie wylączania. Stwierdzono, że wytworzona folia spełnia wymagania fizykochemiczne określone w normie PN-C-89258-2:1997 *Tworzywa sztuczne -- Folie opakowaniowe -- Folia z polietylenu małej gęstości*. Ocena wytworzonej folii oraz jej zgodności z normą została przeprowadzona w IMPiB.

2.3. Charakterystyka fizykochemiczna pojemników PP i folii PE

2.3.1. Oznaczenie zawartości srebra

Zawartość srebra w wybranych materiałach opakowaniowych stosowanych w badaniach oznaczono metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w płazmie sprzężonej indukcyjnie. Próbki oznaczono numerami zgodnie z Tabelą 8 i 9. Przygotowano po trzy niezależne naważki każdej próbki, które następnie mineralizowano w stężonym kwasie azotowym o czystości ultranal, w piecu mikrofalowym Mars 5 firmy CEM. Po zakończeniu procesu mineralizacji otrzymane roztwory próbek uzupełniono wodą dejonizowaną do znanej objętości. W tak przygotowanych roztworach oznaczano stężenie srebra, wykorzystując do tego celu spektrometr emisyjny ze wzbudzeniem w płazmie sprzężonej indukcyjnie ICP-OES, VISTA-MPX firmy Varian.

Oznaczenie zostało przeprowadzone w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej (ŚLUACH) na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

2.3.2. Oznaczenie wielkości i dyspersji cząstek srebra

Wielkość cząstek srebra została oznaczona w wybranych próbkach przy użyciu mikroskopii elektronowej. W przypadku pojemników polipropylenowych była to

Wysokorozdzielcza Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (HRTEM), natomiast w przypadku folii polietylenowej była to Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM). Wybór metody zależał od możliwości odpowiedniego przygotowania próbek, tak aby uzyskać odpowiednią jakość obrazów. Próbki oznaczono zgodnie z Tabelą 8 i 9. Oznaczenia zostały przeprowadzone w Centrum NanoBioMedycznym (CNBM) w Poznaniu.

Preparatyka próbek do SEM polegała na wycięciu niewielkich kawałków folii i naniesieniu ich na stolik, który następnie wprowadzano do mikroskopu. Oznaczenie przeprowadzane jest w próżni. Do tworzenia obrazu wykorzystywane są elektrony wtórne (SEI), które powstają w wyniku niesprężystych zderzeń elektronów bombardujących próbkę z elektronami powłok zewnętrznych.

Preparatyka próbek do TEM polegała na ścięciu niewielkiego fragmentu materiału pojemnika. Następnie próbka ta była dalej cięta na ultramikrotomie, specjalnie przygotowanym szklanym nożem, na 'plasterki' szerokości 20 nm, przy czym prędkość cięcia wynosiła 10 mm/s. Po uzyskaniu odpowiedniej ilości ściętych fragmentów, nanoszone je na siateczkę, po czym pozostawiano do wyschnięcia na kilka godzin. Po tym czasie umieszczano siateczkę w mikroskopie i dokonywano pomiaru. W TEM rejestrowane są elektrony przechodzące przez próbkę.

2.4. Ocena skuteczności konserwacji według Farmakopei Europejskiej

2.4.1. Namnażanie drobnoustrojów

Drobnoustroje wybrane do badań przed każdym testem w celu namnożenia przeszczepiano na świeże podłoża odpowiednie dla danego mikroorganizmu:

- CASO agar dla bakterii *Staphylococcus aureus* oraz dla *Pseudomonas aeruginosa*,
- Sabouraud z chloramfenikolem dla drożdży *Candida albicans*.

Po dokonaniu przeszczepienia na skosy odpowiednich podłoży, drobnoustroje inkubowano przez 24 godziny w cieplarkach w temperaturze:

- 37°C dla *Staphylococcus aureus* oraz dla *Pseudomonas aeruginosa*,
- 30°C dla *Candida albicans*.

2.4.2. Przygotowanie inokulum

Po 24 godzinach inkubacji otrzymane hodowle mikroorganizmów pobierano ze skosów i następnie sporządzano zawiesinę drobnoustrojów w soli fizjologicznej o gęstości 10^8

jtk/ml. Określoną gęstość ustalano na podstawie pomiaru transmitancji przy długości fali 600nm przy użyciu spektrofotometru UV-VIS. Wcześniej ustalono zależność pomiędzy wartością transmitancji i liczbą jtk/ml określoną metodą posiewów płytkowych dla badanych szczepów mikroorganizmów. Ostatecznie, wartość transmitancji wynosiła:

- 90% dla *Pseudomonas aeruginosa*,
- 60% dla *Staphylococcus aureus*,
- 40% dla *Candida albicans*.

2.4.3. Zakażenie prób

Przygotowane wcześniej próbki szamponu przetrzymywane w odpowiednich opakowaniach (pojemnikach PP i foliach PE) zakażano poprzez jednorazowe wprowadzenie szczepów testowych do próbek w ilości stanowiącej 1% badanej próby (przykładowo do próbki 300 ml dodano 3 ml inokulum). Każdy szczep testowy wprowadzany był do oddzielnych próbek. Otrzymane w ten sposób próbki dokładnie mieszano. Próby pobierano bezpośrednio po wymieszaniu drobnoustroju z szamponem oraz w ustalonych odstępach czasu: po 2, 7, 14 i 28 dniach inkubacji.

2.4.4. Wykonywanie posiewów

Liczbę drobnoustrojów w próbkach oznaczano metodą płytkową. W tym celu pobierano 1 ml zakażonego szamponu i przygotowywano dziesięciokrotne rozcieńczenia w soli fizjologicznej od 10^{-1} do 10^{-5} . Do próbek szamponu zawierających konserwanty dodawano Tween 80 (500 μ l) w celu zneutralizowania działania konserwantu. Następnie z wybranych rozcieńczeń: 10^{-1} , 10^{-3} oraz 10^{-5} wykonywano posiewy metodą zalewową. W tym celu z każdego rozcieńczenia pobierano 1 ml roztworu, przenoszono do jałowej szalki Petriego i zalewano rozgrzaną, ciepłą (ok. 45 °C) pożywką, odpowiednią dla danego mikroorganizmu. Po zestaleniu pożywki, płytki inkubowano w odpowiedniej temperaturze (37°C dla *Staphylococcus aureus* i *Pseudomonas aeruginosa*, oraz 30°C dla *Candida albicans*) przez 24-48 godzin. Po tym czasie liczono wszystkie kolonie, które wyrosły na płytkach, podając wynik w jednostce jtk, czyli liczba jednostek tworzących kolonię (ang. cfu – colony forming units).

2.5. Ocena właściwości przeciwdrobnoustrojowych

Ocena właściwości przeprowadzana była w odniesieniu do folii polietylenowych – jako wstępne określenie ich skuteczności oraz w odniesieniu do składników badanego szamponu do włosów.

2.5.1. Ocena skuteczności przeciwdrobnoustrojowej folii PE

Folie pocięto na kawałki o wymiarach około 1cm x 1cm. Mikroorganizmy (*S. aureus*, *P. aeruginosa* i *C. albicans*) namnożono zgodnie z punktem 2.4.1, a następnie przygotowano zawiesinę drobnoustrojów w soli fizjologicznej zgodnie z punktem 2.4.2, gęstość w tym przypadku sprawdzana była przy pomocy densytometru (McFarland Densitometer, Grant-Bio), przy czym pożądana gęstość wynosiła 1,5. Kolejnym etapem było naniesienie 1cm³ zawiesiny mikroorganizmów na wyjałowione płytki Petriego i zalanie ich odpowiednimi pożywkami: agarem odżywczym Caso dla bakterii i agarem Sabouraud z chloramfenikolem dla grzybów. Po zastygnięciu podłoża z mikroorganizmami, na płytki nałożono przygotowane kawałki folii. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach. Próby umieszczone zostały w cieplarkach w celu inkubacji w temperaturach odpowiednich dla danego drobnoustroju. Po 24 godzinach oceniano wielkość strefy zahamowania wzrostu. Następnie próbki były ponownie umieszczane w cieplarkach na kolejne 24 godziny, w celu oceny ewentualnych zmian w oddziaływaniu w dłuższym czasie.

2.5.2. Ocena właściwości przeciwdrobnoustrojowych składników szamponu do włosów

2.5.2.1. Metoda dyfuzji krążkowej

Metoda krążkowa polegała na użyciu krążków z bibuły nasączonych poszczególnymi składnikami mieszaniny kosmetycznej do określenia strefy zahamowania drobnoustrojów. W tym celu zastosowano wyjałowione krążki z bibuły filtracyjnej o średnicy 1 cm, które nasączano poszczególnymi substancjami. W doświadczeniu wykorzystano mikroorganizmy, wymienione w punkcie 1.3, tj. *S. aureus*, *P. aeruginosa* i *C. albicans*. Drobnoustroje namnażano zgodnie z punktem 2.4.1, a następnie przygotowano zawiesiny drobnoustrojów w soli fizjologicznej zgodnie z punktem 2.4.2 przy czym gęstość w tym przypadku ustalano przy pomocy densytometru (McFarland Densitometer, Grant-Bio) na poziomie 1,5 w skali MacFarlanda. W kolejnym etapie 1cm³ zawiesiny mikroorganizmów naniesiono na wyjałowione płytki Petriego i zalano odpowiednimi pożywkami: agarem odżywczym Caso w

przypadku bakterii i agarem Sabouraud z chloramfenikolem w przypadku grzybów. Po zastygnięciu podłoża z drobnoustrojami na płytki nałożono przygotowane krążki bibuły nasączone poszczególnymi składnikami badanego preparatu kosmetycznego. Próbami kontrolnymi były krążki bibuły nasączone solą fizjologiczną. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach. Płytki umieszczono następnie w ciepłarkach w celu inkubacji w temperaturach odpowiednich dla danego drobnoustroju (punkt 2.4.1). Po 24 godzinach oceniano wielkość strefy zahamowania wzrostu, dokonując pomiaru tej strefy w milimetrach, w trzech różnych miejscach dla każdej próbki. Następnie płytki były ponownie umieszczane w ciepłarkach na kolejne 24 godziny, w celu oceny ewentualnych zmian w oddziaływaniu w dłuższym czasie.

2.5.2.2. Metoda dyfuzji studzienkowej

Z 24-godzinnych hodowli drobnoustrojów przygotowano zawiesiny zgodnie z punktem 2.4.1. i 2.4.2., przy czym gęstość w tym przypadku ustalano przy pomocy densytometru (McFarland Densitometer, Grant-Bio) na poziomie 1,5 w skali MacFarlanda. W kolejnym etapie wykonano posiew metodą zalewową, jak opisano w punkcie 2.5.2.1. Po zastygnięciu pożywki wyjałowionym korkoborem wycinano w podłożu studzienki o średnicy 1 cm, do których wprowadzano po 100 µl badanych substancji będących składnikami szamponu do włosów. Każdą substancję badano oddzielnie. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach. Próbami kontrolnymi były studzienki, do których wprowadzono 100 µl soli fizjologicznej. Płytki umieszczono w ciepłarkach w celu inkubacji w temperaturach odpowiednich dla danego drobnoustroju (punkt x). Po 24 godzinach oceniano wielkość strefy zahamowania wzrostu, dokonując pomiaru tych stref w milimetrach, w trzech różnych miejscach dla każdej próbki. Następnie płytki były ponownie umieszczane w ciepłarkach na kolejne 24 godziny, w celu oceny ewentualnych zmian w oddziaływaniu w dłuższym czasie.

2.6. Ocena migracji specyficznej srebra

Badania migracji srebra z badanych materiałów opakowaniowych do zapakowanego produktu przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 13130-1: *Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi. Substancje w tworzywach sztucznych podlegające ograniczeniom. Część 1: Przewodnik dotyczący metod badań migracji specyficznej substancji i wybór warunków kontaktu z płynami modelowymi.*

W badaniu migracji zastosowano dwie metody opisane w normie PN-EN 13130-1. Dla pojemników polipropylenowych zastosowano metodę napełnieniową, natomiast dla folii polietylenowej metodą zanurzeniową.

Pierwszą część badań przeprowadzono w Katedrze Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych Wydziału Towaroznawstwa na Uniwersytecie Ekonomicznym w Poznaniu. Natomiast ostatni etap, czyli oznaczenie srebra metodą emisyjnej spektrometrii plazmowej w badanych próbkach zostało wykonane w Zakładzie Zaawansowanych Materiałów Centralnego Laboratorium Akumulatorów i Ogniw (CLAiO), Instytutu Metali Nieżelaznych, Oddział w Poznaniu.

Metoda emisyjnej spektrometrii plazmowej (ICP-AES) opiera się na badaniu widm atomowych dla poszczególnych pierwiastków. Aby wywołać emisję atomową należy dostarczyć energię niezbędną do odparowania próbki, dysocjacji cząsteczek oraz wzbudzenia powstałych atomów do wyższych stanów energetycznych. W metodzie tej wzbudzenie to następuje w płazmie generowanej indukcyjnie za pomocą zmiennego pola magnetycznego.

2.6.1. Ekspozycja w kontakcie jednostronnym przez napełnienie

Próbki przygotowano napełniając badane pojemniki wodą destylowaną i zamykając folią aluminiową a następnie pokrywkami. Próbki umieszczono w cieplarni, w której ustawiono temperaturę 40°C i pozostawiono na okres 10 dni. Badanie przeprowadzono na pojemnikach nowych oraz używanych, w trzech powtórzeniach. Próby porównawcze stanowiły opakowania niezawierające nanosrebra. Jako dodatkową próbę kontrolną przygotowano szklaną zlewkę napełnioną wodą destylowaną i zamkniętą folią aluminiową. Po 10 dniach próbki wyjęto z cieplarki i przeprowadzono oznaczenie zawartości srebra.

2.6.2. Ekspozycja przez całkowite zanurzenie

Metoda ta polega na zanurzeniu próbek badanego materiału opakowaniowego w dobranym płynie modelowym w określonym czasie i ustalonej temperaturze, a następnie wyjęciu i oznaczeniu zawartości srebra w roztworze. Przygotowano próbki folii o powierzchni 20 cm² i umieszczono je w szklanych słoiczkach w 100 ml płynu modelowego (wody destylowanej). Próbki umieszczono w cieplarni w temperaturze 40 °C i pozostawiono na okres 10 dni. Próby porównawcze stanowiły folie niezawierające nanosrebra. Jako dodatkową próbę kontrolną przygotowano szklane słoiczki napełnioną wodą destylowaną. Po 10 dniach próbki wyjęto z cieplarki i przeprowadzono oznaczenie zawartości srebra.

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Charakterystyka fizykochemiczna pojemników PP i folii PE

3.1.2. Oznaczenie zawartości srebra

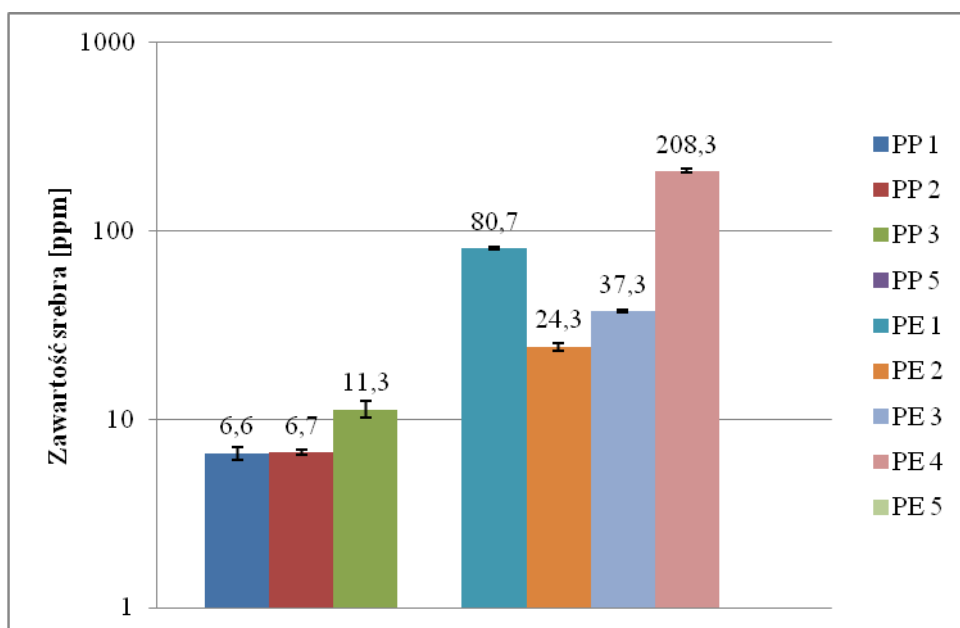
Tabela 13 zawiera wyniki oznaczenia zawartości srebra w poszczególnych materiałach opakowaniowych, w trzech powtórzeniach, oraz wartości średnie i wartości odchylenia standardowego. Numery prób odpowiadają numerom podanym w Tabeli 8 i w Tabeli 9.

Tabela 13. Zawartość srebra w pojemnikach PP oraz foliach PE

Materia	Nr próbki	Zawartość Ag [ppm]				Średnia	Odchylenie standardowe
		A	B	C			
PP	1	6,6	7,2	6,1	6,6	0,6	
	2	6,9	6,6	6,5	6,7	0,2	
	3	12,0	12,0	10,0	11,3	1,2	
	5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,0	
PE	1	79,0	81,0	82,0	80,7	1,5	
	2	25,0	25,0	23,0	24,3	1,2	
	3	37,0	37,0	38,0	37,3	0,6	
	4	205,0	206,0	214,0	208,3	4,9	
	5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,0	

Źródło: opracowanie własne

Odchylenie standardowe pomiarów wynosi od 0,2 do 1,5 wobec czego można stwierdzić, że rozrzut wyników jest niewielki i pomiary były precyzyjne. Jedynie przy próbkach PE 4 odchylenie standardowe było większe niż w pozostałych przypadkach i wyniosło 4,9. Rysunek 21 prezentuje wyniki oznaczeń zawartości srebra dla pojemników polipropylenowych (PP 1 – PP 5) oraz dla folii polietylenowych (PE 1 – PE 5). Ze względu na dużą różnicę pomiędzy najmniejszą a największą wartością, dane przedstawiono w skali logarytmicznej, w celu zapewnienia czytelności wykresu i możliwości porównania poszczególnych wyników. Na Rysunku 21 przedstawiono wartości średnie z trzech powtórzeń dla każdej próbki oraz wartości odchyłeń standardowych.



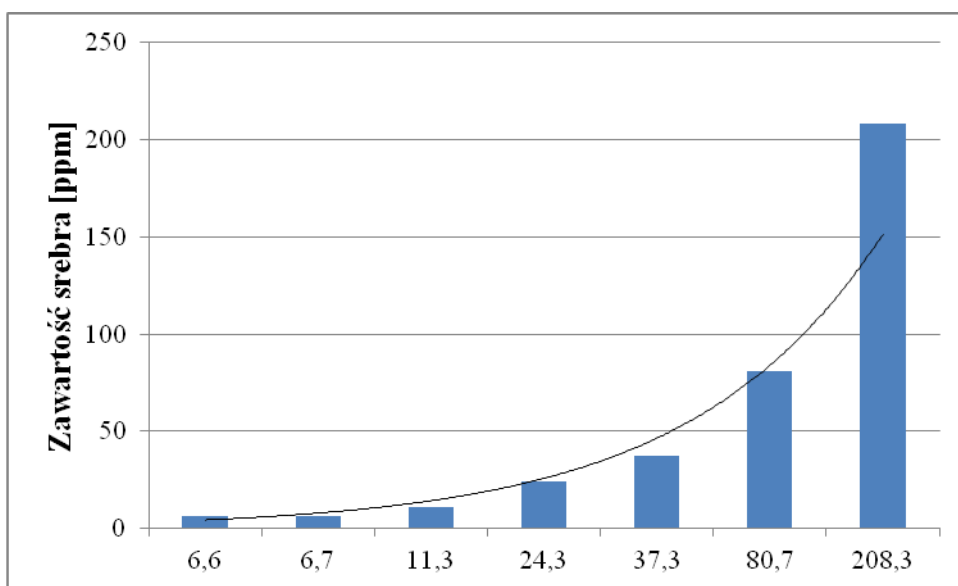
Rysunek 21. Zawartość srebra [ppm] w pojemnikach PP oraz foliach PE

Źródło: opracowanie własne

W wyniku oznaczeń stwierdzono, że największą zawartością srebra charakteryzuje się folia PE 4. Zakres zawartości srebra w materiałach opakowaniowych jest szeroki: od 6,6 ppm aż do 208 ppm. Taki rozrzut stężeń daje możliwości porównania i określenia zależności wyników otrzymanych w pozostałych testach od zawartości srebra. Na Rysunku 21 widoczny jest fakt, że pojemniki PP zawierają mniej srebra od folii PE. Dla prób porównawczych (PP 5 i PE 5) wartości nie są widoczne na wykresie ponieważ stężenie wyniosło $< 0,5$ ppm, można więc stwierdzić, że nie zawierają srebra.

Wyniki dla wszystkich materiałów opakowaniowych (zarówno pojemników PP jak i folii PE) układają się w ciąg zbliżony do geometrycznego o ilorazie 2, z wyjątkiem dwóch pierwszych, które mają taką samą, minimalnie różniącą się zawartość srebra. Wartości kolejnych stężeń zbliżone są do linii trendu funkcji wykładniczej. Jest to charakterystyczne dla ciągu geometrycznego, w którym pierwszy wyraz jest dodatni, a iloraz jest większy od 1, wtedy wyrazy ciągu geometrycznego rosną wykładniczo. Ustanawianie szeregu rozcieńczeń badanych roztworów zgodnie z ciągiem geometrycznym jest praktykowane przy ustalaniu optymalnego stężenia przy danych warunkach badania, np. przy określaniu ilości toksykanta dla LD_{50} (średnia dawka śmiertelna). Dwie pierwsze próbki o niemalże takiej samej zawartości srebra pozwolą przy porównywaniu wyników innych badań stwierdzić, jakie inne parametry poza stężeniem srebra mają wpływ na określone efekty.

6,6	PP 1
6,7	PP 2
11,3	PP 3
24,3	PE 2
37,3	PE 3
80,7	PE 1
208,3	PE 4

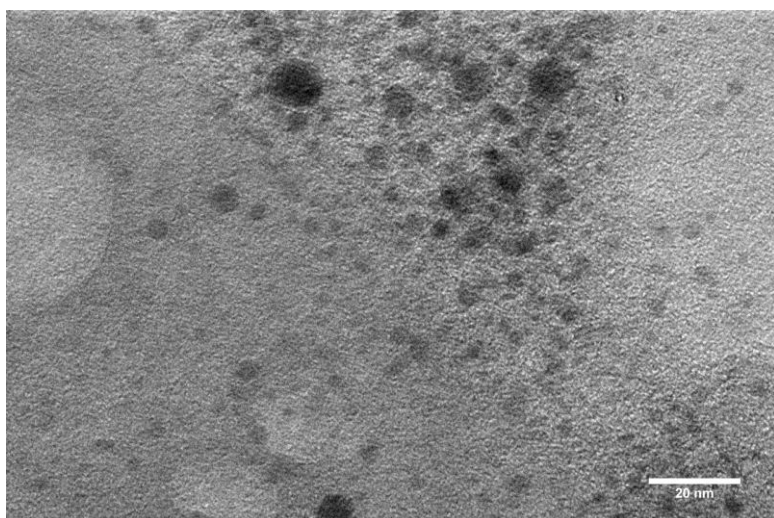


Rysunek 22. Zawartość srebra [ppm] w pojemnikach PP oraz foliach PE uszeregowane rosnąco

Źródło: opracowanie własne

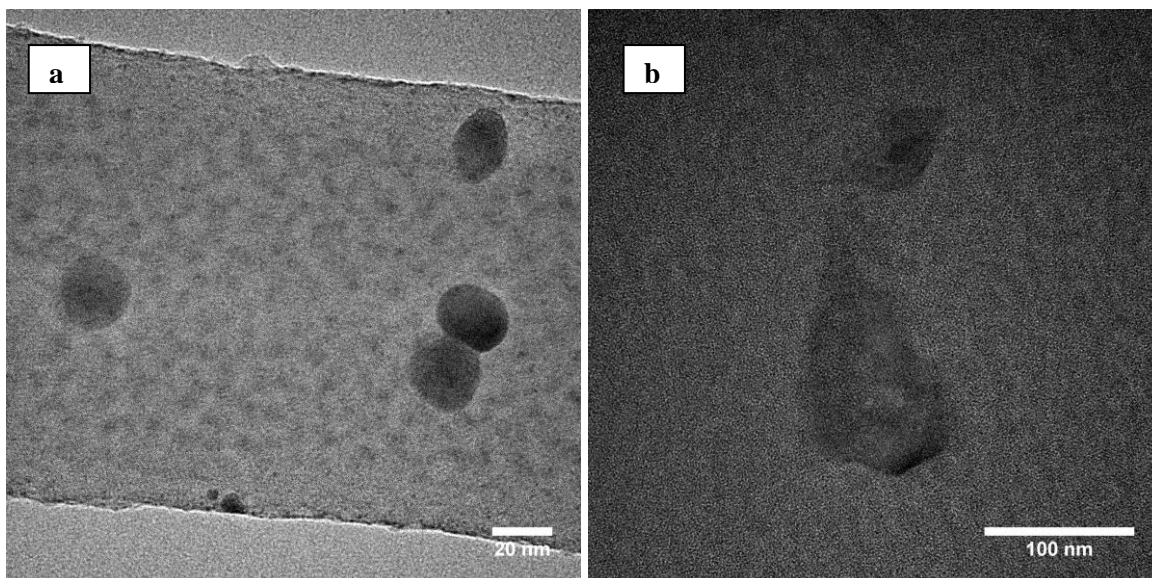
3.1.3. Oznaczenie wielkości i dyspersji cząstek srebra

Rozmiary i rozmieszczenie cząstek srebra zostało przeprowadzone przy użyciu wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) w przypadku pojemników PP oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) w przypadku folii PE zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 2.3. Poniżej przedstawiono obrazy uzyskane w wyniku oznaczeń.



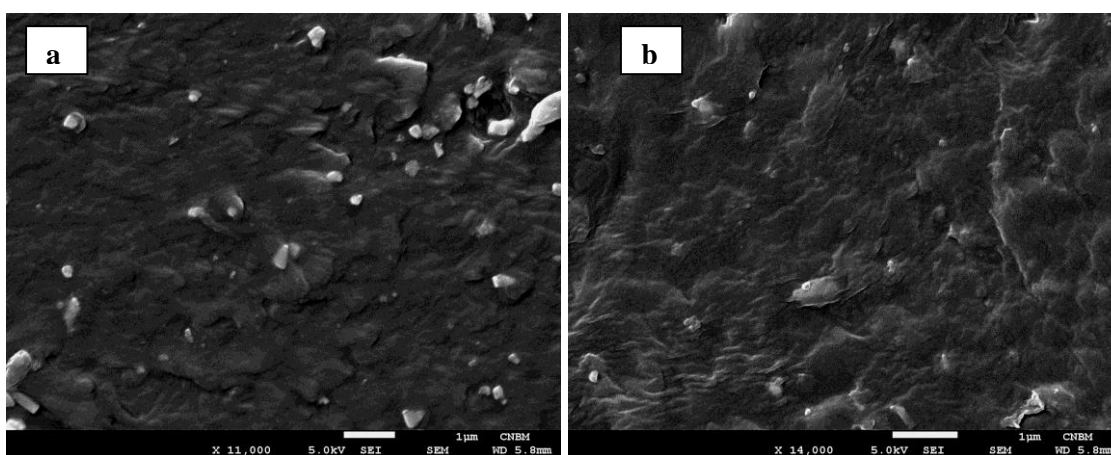
Rysunek 23. Obraz TEM dla pojemnika PP nr 1

Źródło: opracowanie własne

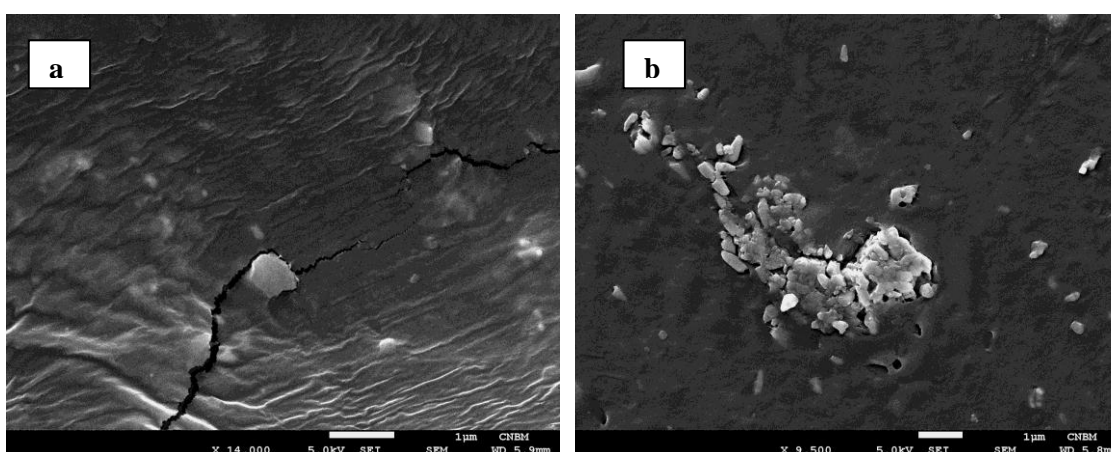


Rysunek 24. Obraz TEM dla pojemnika PP 1 (a) i dla pojemnika PP 2 (b)

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 25. Obraz SEM dla folii PE 1 (a) i PE 2 (b)



Rysunek 26. Obraz SEM dla folii PE 3 (a) i PE 4 (b)

Źródło: opracowanie własne

Rozmiary nanocząstek srebra w pojemniku PP nr 1 wynosiły od 3 do 14 nm (± 1 nm). Dla pojemnika PP nr 2 rozmiary cząstek były rzędu 28 nm (± 1 nm).. W obu pojemnikach cząstki srebra były dość dobrze rozproszone w matrycy polimerowej. Natomiast w przypadku pojemnika PP nr 3 zaobserwowano aglomeraty cząstek srebra o rozmiarach dochodzących nawet do 200nm.

W przypadku wszystkich badanych próbek folii PE wielkość cząstek srebra przewyższała rozmiarami nanocząstki. Zgodnie z definicją nanocząstki to cząstki o rozmiarach 1 – 100 nm. Wobec tego w przypadku folii nr 1 i nr 4 nie można mówić o nanocząstkach. Dla folii nr 2 wielkość cząstek srebra wyniosła 100 – 150 nm. Dla folii nr 3 wielkość cząstek była na zbliżonym poziomie i wyniosła 100 – 200 nm. W obu przypadkach cząstki były dość równomiernie rozmieszczone w matrycy polimerowej. Natomiast w przypadku folii nr 1 cząstki srebra były już większe, a ich rozmiary mieściły się w szerokim zakresie: od 100 do 600 nm. W folii nr 1 cząstki również były dość dobrze rozproszone w matrycy, można było jednak zaobserwować pojedyncze aglomeraty cząstek. W przypadku folii nr 4 cząstki były największych rozmiarów około 200 do 800 nm, zaobserwowano także dużą ilość aglomeratów dochodzących do rozmiarów nawet 1 μ m.

3.2. Ocena trwałości mikrobiologicznej szamponu do włosów

3.2.1. Ocena skuteczności konserwacji szamponu do włosów w pojemnikach PP

Test konserwacji (challenge test) to badanie, które ma na celu sprawdzenie skuteczności działania środka konserwującego lub układu konserwującego użytego do zakonserwowania konkretnego produktu. Testy konserwacji w przemyśle kosmetycznym mają zastosowanie przy doborze odpowiedniego środka lub całego układu konserwującego. Typowe metody testowe stosowane na świecie podane są w farmakopeach i mają one zastosowanie dla przemysłu kosmetycznego. Test konserwacji według Farmakopei Europejskiej 6.0 polega na kontrolowanym jednorazowym wprowadzeniu szczepów testowych do próbek zakonserwowanego produktu. W ten sposób symulowane jest wtórne zakażenie jakie może powstać podczas użytkowania produktu przez konsumenta. Wobec tego wprowadzane mikroorganizmy to najpospolitsze patogeny człowieka, które równocześnie stanowią częste zanieczyszczenia kosmetyków. Są to: *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger*. Można wprowadzać do testu inne dodatkowe szczepy. Każdy szczep testowy badany jest osobno. Do zakonserwowanej próbki

wprowadza się odpowiednią zawiesinę szczepu testowego, tak aby otrzymać zakażenie rzędu 10^6 jtk w 1g próbki. Zakażone próbki przechowywane są w temperaturze 20-25°C w zaciemnionym miejscu. Próbkę do badań pobiera się w ściśle wyznaczonych odstępach czasu od wprowadzenia szczepów testowych (po 2, 7, 14 i 28 dniach) i określa się w nich liczbę żywych komórek, na podstawie której wylicza się logarytm redukcji będący kryterium oceny testu. Niezwykle ważne jest użycie substancji neutralizującej (np. Tweenu 80) jako składnik podłoża lub rozcieńczalnika [Kurpiel 2008].

W ostatnim czasie opublikowana została nowa norma: PN-EN ISO 11930:2012, *Kosmetyki - Mikrobiologia - Test skuteczności i ocena zakonserwowania produktów kosmetycznych*. W normie scharakteryzowano czynności, które należy podjąć przy ogólnej ocenie antybakteryjnej oraz podano referencyjną metodę badania skuteczności konserwowania wraz z kryteriami oceny [Skalska 2012]. Jednakże norma ta została opublikowana już po przeprowadzeniu części doświadczalnej omawianej dysertacji, a jednocześnie w badanym zakresie nadal funkcjonują obowiązujące wcześniej zasady odnośnie oceny zakonserwowania produktu, czyli według opisanego powyżej testu konserwacji.

Test konserwacji został przeprowadzony zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 2.4, jednak zakażone próbki przechowywane były w w temperaturach optymalnych dla wzrostu poszczególnych drobnoustrojów (37°C dla *Staphylococcus aureus* i *Pseudomonas aeruginosa*, oraz 30°C dla *Candida albicans*). Takie „zaostrzone” warunki zostały ustalone biorąc pod uwagę warunki przechowywania i użytkowania produktów przez konsumentów, które mogą różnić się od zakładanej w teście temperatury pokojowej (20-25°C). Szampon do włosów trzymany jest najczęściej w łazience na wannie lub w kabinie prysznicowej, gdzie szczególnie podczas kąpieli temperatura jest wyższa, dodatkowo zwiększona wilgotność i fakt, że wiele osób niejednokrotnie zapomina zamknąć butelkę z szamponem po jej użyciu. Wszystko te czynniki mogą wpływać na wzmożony wzrost drobnoustrojów. Zahamowanie ich wzrostu w podwyższonej temperaturze, optymalnej dla wzrostu danych drobnoustrojów, pozwala potwierdzić skuteczność układu konserwującego również w tych rzeczywistych warunkach użytkowania.

Test został przeprowadzony na pojemnikach polipropylenowych wymienionych w punkcie 1.1.2. W pojemnikach zawierających nanosrebro, oznaczonych numerami od 1 do 4, przechowywany był szampon do włosów niezawierający konserwantów. Pojemniki niezawierające nanosrebra (oznaczone numerem 5) stanowiły próby porównawcze i

podzielone zostały na dwie części. W jednych przechowywany był szampon do włosów bez konserwantów (próbki 5 (bK)), natomiast w pozostałych szampon do włosów zawierający konserwanty (próbki 6 (K)). Preparaty kosmetyczne zostały przygotowane zgodnie z recepturami opisanymi w punkcie 2.1.

Ze względu na różną pojemność pojemników użytych do badań, były one napełniane różną ilością preparatu kosmetycznego (od 200 do 600 ml) w celu zapewnienia zbliżonej powierzchni kontaktu preparatu z materiałem opakowaniowym, na poziomie ok. 200 cm². Każdy pojemnik został przebadany dla trzech wybranych mikroorganizmów (dla każdego oddzielnie). Badania wykonano w dwóch powtórzeniach.

Tabela 14 przedstawia zestawienie wyników testów konserwacji dla każdego szczepu drobnoustrojów oddzielnie. Dla poszczególnych próbek podane zostały liczby drobnoustrojów po 2, 7, 14 i 28 dniach. Zaprezentowano wartości średnie wszystkich powtórzeń. Numery próbek odpowiadają numerom przyporządkowanym dla poszczególnych pojemników w punkcie 1.1.2.

Tabela 14. Wyniki testów konserwacji wyrażone liczbą drobnoustrojów [jtk/ml]

	Początkowa liczba drobnoustrojów	Po 2 dniach	Po 7 dniach	Po 14 dniach	Po 28 dniach
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>					
1A	$5,9 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^0$	$4,8 \cdot 10^5$	$5,6 \cdot 10^4$
2A	$5,9 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^4$	$8,3 \cdot 10^1$	$5,4 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^4$
3A	$5,9 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^6$	$4,4 \cdot 10^6$
4A	$5,9 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^6$	$4,2 \cdot 10^6$
5A (bK)	$5,9 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^1$	$7,8 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^6$	$5,4 \cdot 10^6$
6A (K)	$5,9 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^0$	0	0	0
<i>Staphylococcus aureus</i>					
1B	$2,4 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^0$	0	0	0
2B	$2,4 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^3$	0	0	0
3B	$2,4 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^5$	0	0	0
4B	$2,4 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^5$	0	0	0
5B (bK)	$2,4 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^5$	0	0	0
6B (K)	$2,4 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^3$	0	0	0
<i>Candida albicans</i>					
1C	$7,4 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^1$	0	0
2C	$7,4 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^1$	$1,6 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^2$
3C	$7,4 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$
4C	$7,4 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$
5C (bK)	$7,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^6$	$6,3 \cdot 10^6$	$3,9 \cdot 10^6$
6C (K)	$7,4 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$

Źródło: opracowanie własne

Test konserwacji zgodnie z Farmakopeą Europejską 6.0 spełnia kryterium akceptacji w stosunku do bakterii, jeżeli w ciągu 2 dni nastąpi redukcja liczby bakterii o 2 logarytmy, w ciągu 7 dni o 3 logarytmy i do 28 dni nie nastąpi dalszy wzrost liczby bakterii i ustabilizuje się ona na poziomie niższym od startowego. Natomiast w przypadku grzybów kryterium akceptacji jest spełnione, jeżeli w ciągu 14 dni nastąpi redukcja liczby grzybów o 3 logarytmy i podobnie jak dla bakterii, do 28 dni nie nastąpi zwiększanie się liczby grzybów i ustabilizuje się ona na poziomie niższym od startowego. W ocenie szczególnie ważna jest ilość mikroorganizmów po 28 dniach. Dlatego pomimo uzyskania całkowitej redukcji zakażenia w krótszym czasie test należy bezwzględnie prowadzić aż do 28 dnia. Stosowane są dwa kryteria akceptacji A i B. Kryterium A oznacza zalecaną skuteczność przeciwdrobnoustrojową. Kryterium B może być przyjęte tylko w uzasadnionych przypadkach, gdy kryterium A nie może być przyjęte (np. z przyczyn zwiększonego ryzyka działań niepożądanych) [Kurpiel 2008]. Zestawienie kryteriów akceptacji przedstawia Tabela 15.

Tabela 15. Kryteria akceptacji w teście konserwacji

Rodzaj mikroorganizmów	Kryterium akceptacji	Logarytm redukcji			
		2 dni	7 dni	14 dni	28 dni
Bakterie	A	2	3	-	BN*
	B	-	-	3	BN*
Grzyby	A	-	-	2	BN*
	B	-	-	1	BN*

*BN-liczba mikroorganizmów nie zwiększa się

Źródło: opracowanie własne

Poniżej, w Tabeli 16 zestawiono wyniki testów konserwacji w postaci wartości logarytmu redukcji.

Tabela 16. Logarytmy redukcji dla poszczególnych drobnoustrojów

Rodzaj mikroorganizmów	Nr próbki	Logarytm redukcji			
		2 dni	7 dni	14 dni	28 dni
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	1A	2	7	2	3
	2A	3	6	2	3
	3A	4	1	1	1
	4A	5	1	1	1
	5A (bK)	6	2	1	1
	6A (K)	7	7	7	7
<i>Staphylococcus aureus</i>	1B	6	7	7	7
	2B	4	7	7	7
	3B	2	7	7	7
	4B	2	7	7	7
	5B (bK)	2	7	7	7
	6B (K)	4	7	7	7
<i>Candida albicans</i>	1C	2	3	4	4
	2C	3	2	2	2
	3C	-	-	+ 1	+ 1
	4C	-	+ 1	+ 1	+ 1
	5C (bK)	+ 1	+ 2	+ 2	+ 2
	6C (K)	-	-	+ 1	+ 1

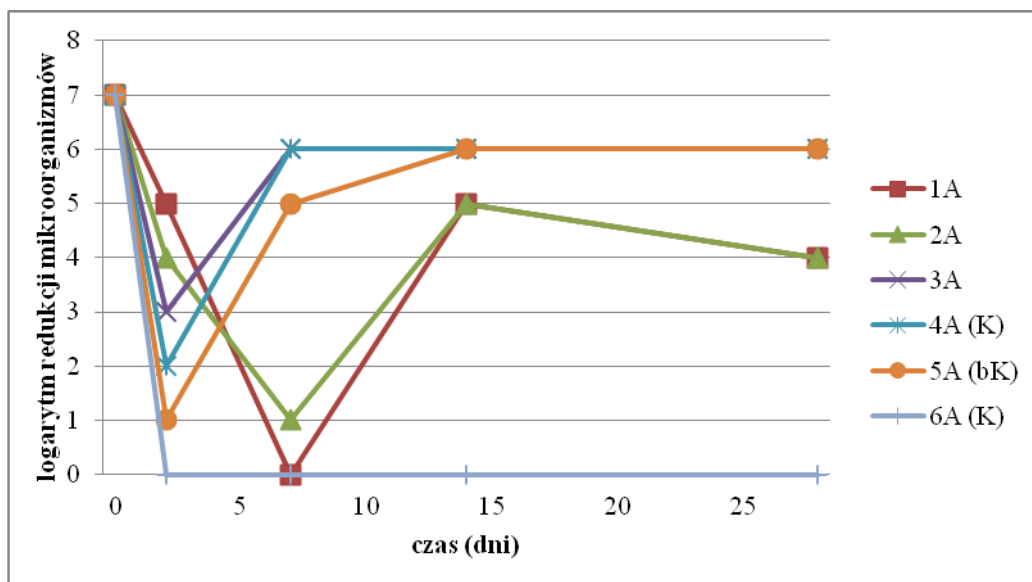
Oznaczenia: „+ ‘cyfra’” oznacza wzrost liczby drobnoustrojów w stosunku do wartości początkowej, „-”, oznacza pozostanie liczby drobnoustrojów na takim samym poziomie.

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że w przypadku bakterii *Pseudomonas aeruginosa* największy spadek liczebności populacji stwierdzono w pojemnikach 1A i 2A, czyli dwóch różnych pojemnikach polipropylenowych zawierających nanosrebro, w których przechowywany był preparat kosmetyczny bez konserwantów.

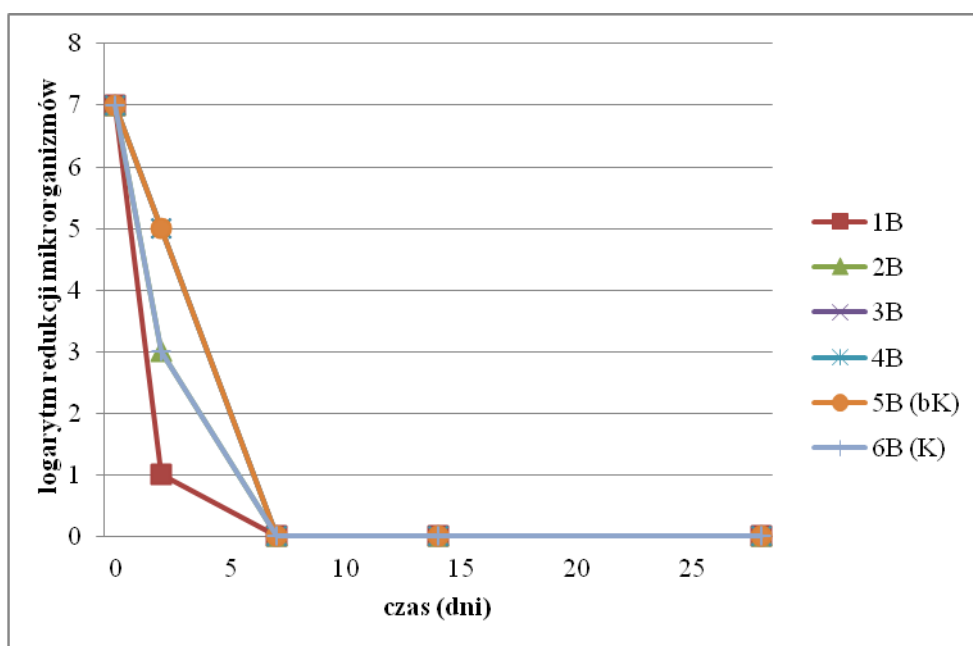
Wzrost bakterii *Staphylococcus aureus* został zahamowany w zasadzie we wszystkich pojemnikach. Można również stwierdzić, że w pojemnikach 1B i 2B, zawierających nanosrebro spadek liczby bakterii był zdecydowanie większy niż w pojemniku bez nanosrebra. Na rysunku 28 widać, że największą skuteczność w pierwszym okresie testu wykazała próbka 1B, a następnie próbki 2B i 6B, których wykresy pokrywają się. Najmniej skuteczne w pierwszych dniach testu były próbki 3B, 4B oraz 5B (niezawierająca konserwantów), przy czym ich wykresy na Rysunku 28 również pokrywają się.

Na podstawie otrzymanych wyników można także zauważyć, że największy stopień zahamowania rozwoju grzybów *Candida albicans* odnotowano w pojemnikach 1C i 2C, analogicznie jak w przypadku bakterii. Rysunki 27, 28 i 29 przedstawiają wartości logarytmów redukcji mikroorganizmów w czasie.



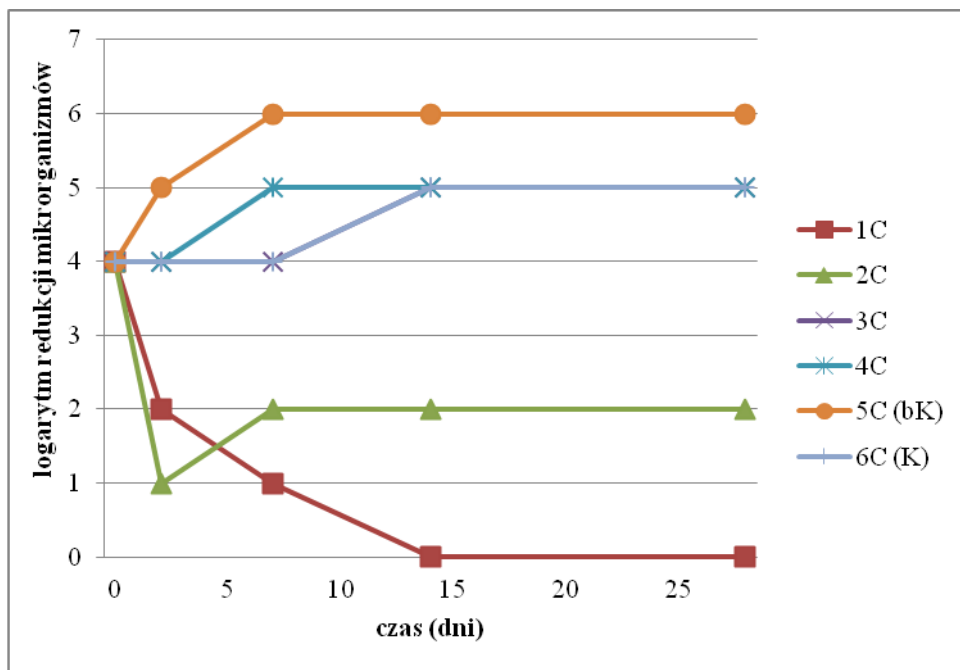
Rysunek 27. Porównanie zahamowania wzrostu bakterii *Pseudomonas aeruginosa*

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 28. Porównanie zahamowania wzrostu bakterii *Staphylococcus aureus*

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 29. Porównanie zahamowania wzrostu grzybów *Candida albicans*

Źródło: opracowanie własne

Należy zauważyć, że preparat kosmetyczny przechowywany w pojemnikach nr 1 i 2 spełniał kryterium A testu konserwacji według Farmakopei Europejskiej 6.0 w odniesieniu do *S. aureus* i *C. albicans*. Natomiast w przypadku *P. aeruginosa* odnotowano znaczny spadek liczby bakterii w pierwszym tygodniu testu, ale po kolejnych tygodniach liczba bakterii ponownie wzrastała. Mogło to jednak wynikać ze zbyt dużej początkowej liczby komórek jak również optymalnej dla tego mikroorganizmu temperatury przechowywania. Mimo tego, że ostatecznie logarytmy redukcji osiągnęły wartość odpowiednio niższą od początkowej, to jednak fakt, że po początkowym spadku liczby bakterii, zaczęła ona jednak pownie wzrastać, nie pozwala na jednoznaczne stwierdzenie, że kryterium testu zostało spełnione. Natomiast w przypadku preparatów kosmetycznych przechowywanych w pojemnikach nr 3 i 4, kryterium testu zostało spełnione jedynie w odniesieniu do *S. aureus*. Oznacza to, że przechowywanie preparatów kosmetycznych niezawierających konserwantów w wybranych pojemnikach polipropylenowych zawierających nanosrebro może działać w sposób konserwujący. Stwierdzono także, że w przypadku badanych bakterii w początkowej fazie testu (do 14 dni) w preparatach kosmetycznych przechowywanych w pojemniku nr 1 wykazano wyższy stopień zahamowania wzrostu drobnoustrojów. Natomiast w przypadku grzybów początkowo wartości liczby drobnoustrojów dla preparatów kosmetycznych przechowywanych w pojemnikach nr 1 i 2 były zbliżone, jednak po upływie 7 dni w kosmetyku przechowywanym w pojemniku nr 1 zaobserwowano większy stopień zahamowania wzrostu grzybów niż w

kosmetyku w pojemniku nr 2. Można zatem stwierdzić, że pojemnik polipropylenowy nr 1 wykazuje nieco lepszą skuteczność wobec badanych mikroorganizmów od pojemnika nr 2.

Próbka szamponu z konserwantem (mieszaniną parabenów) przechowywana w zwykłym pojemniku PP (nr 6 (K)) wykazała bardzo dobrą skuteczność wobec *P. aeruginosa* oraz wobec *S. aureus*, nie stwierdzono natomiast hamowania rozwoju grzybów *C. albicans*.

W przypadku próby porównawczej w postaci szamponu bez konserwantów przechowywanego w pojemniku bez nanosrebra (nr 5 (bK)) wykazano brak zakonserwowania. Pomimo, że w pierwszych dniach dla badanych bakterii liczba drobnoustrojów znacząco malała, jednak po 7 dniach wykazano już tendencję rosnącą, natomiast w przypadku badanych grzybów liczba drobnoustrojów rosła od początku testu, po czym stabilizowała się na poziomie 10^6 . Preparat kosmetyczny w pojemniku nr 5 nie spełnił zatem kryterium testu konserwacji.

3.2.2. Ocena skuteczności konserwacji preparatów w pojemnikach szklanych

W celach porównawczych przeprowadzono skrócony test konserwacji badanych preparatów kosmetycznych przechowywanych w pojemnikach szklanych. Wybrano szkło jako materiał obojętny oraz możliwy do wyjałowienia. Preparaty przechowywane były w jałowych kolbkach stożkowych o pojemności 50ml zamykanych korkami. W doświadczeniu porównano dwa warianty szamponu, z dodatkiem konserwantów (próby oznaczone jako S (K)) oraz szampon bez konserwantów (S (bK)). Test został przeprowadzony zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 2.4.

Tabela 17 przedstawia wyniki testu konserwacji szamponu przechowywanego w pojemnikach szklanych. Czas przeprowadzania testu został skrócony, gdyż już po 7 dniach uzyskano wyniki obrazujące zależność determinującą wnioski z badania porównawczego. Wyniki tego testu porównano z wcześniej uzyskanymi wynikami testów konserwacji dla próbek 1-6.

Tabela 17. Wyniki testów konserwacji preparatów przechowywanych w kolbkach szklanych wyrażone liczbą drobnoustrojów [jtk/ml]

mikroorganizm	próbka	start	Po 2 dniach	Po 7 dniach
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	S (bK)	$1,4 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^8$
	S (K)	$1,4 \cdot 10^5$	0	$2 \cdot 10^3$
<i>Staphylococcus aureus</i>	S (bK)	$1,9 \cdot 10^6$	0	0
	S (K)	$1,9 \cdot 10^6$	0	0
<i>Candida albicans</i>	S (bK)	$1,4 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^3$	$9,8 \cdot 10^5$
	S (K)	$1,4 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^2$	$8,8 \cdot 10^2$

Źródło: opracowanie własne

Badanie porównawcze z wykorzystaniem szklanych pojemników przeprowadzono w celu wykluczenia ewentualnego wpływu opakowań bez dodatku nanosrebra na rozwój mikroorganizmów oraz potwierdzenia różnic we wzroście badanych bakterii i drożdży w próbach zakonserwowanych i bez konserwantów. W zaprezentowanych wcześniej badaniach zaobserwowano, że w próbach bez dodatku konserwantów nastąpił spadek liczby drobnoustrojów, należało więc sprawdzić, czy mogło mieć to związek z opakowaniem.

Podobnie jak w poprzednich testach najbardziej wrażliwy okazał się *S. aureus*. Jego wzrost został całkowicie zahamowany już po 2 dniach. W przypadku pozostałych mikroorganizmów stwierdzono jednak znaczne różnice w liczebności populacji w preparatach z dodatkiem konserwantów oraz niezakonserwowanych. W preparatach poddanych konserwacji liczba bakterii *P. aeruginosa* spadała gwałtownie już po 2 dniach, po czym wzrastała do 10^3 , podczas, gdy liczba drożdży zmniejszała się po 2 dniach o 2 jednostki logarytmiczne i pozostawała na tym poziomie w ciągu kolejnych dni. W wyniku skróconego testu konserwacji przeprowadzonego w pojemnikach szklanych można stwierdzić, że w preparatach kosmetycznych niezawierających konserwantów wzrost bakterii *P. aeruginosa* oraz grzybów *C. albicans* nie został zahamowany.

Porównując wyniki testu konserwacji przeprowadzonego w pojemnikach polipropylenowych i jego skróconą wersję w pojemnikach szklanych, można sądzić, że pojemniki PP nie są do końca obojętne wobec badanych drobnoustrojów. Mimo, że nie zawierają nanosrebra, to jako, że jest to produkt pochodzący z rynku, przeznaczony do przechowywania żywności, mogą zawierać inne dodatki, o których producent nie wspomina, a które mogą mieć działanie antagonistyczne wobec mikroorganizmów i wpływają na wyniki przeprowadzanych testów. Należy przy tym zaznaczyć, że pojemniki te zostały przetestowane tylko pod kątem zawartości srebra. Z oznaczeń wynikało, że nie zawierają srebra (Punkt 3.1.).

Niniejsze doświadczenie po raz kolejny wykazało silne hamowanie wzrostu bakterii *S. aureus* zarówno w preparatach z konserwantami jak i bez. W kolejnym etapie badań przeprowadzono więc ocenę oddziaływania składników szamponu na wzrost mikroorganizmów.

3.2.3. Ocena właściwości przeciwdrobnoustrojowych składników szamponu do włosów

Ocena oddziaływania przeciwdrobnoustrojowego poszczególnych składników mieszaniny kosmetycznej pozwala określić czy na utrzymanie trwałości mikrobiologicznej

badanego szamponu do włosów mają wpływ także składniki mieszaniny niebędące konserwantami. W tym celu zastosowano metody polegające na ocenie strefy zahamowania wzrostu: metodę dyfuzji krążkowej oraz metodę dyfuzji studzienkowej. Różnica polega na tym, że stosowane w przypadku pierwszej metody nasączone badaną substancją krążki bibuły zastępowane są w przypadku drugiej metody studzienkami wypełnionymi badaną substancją. Zastosowanie obu metod jednocześnie pozwala na otrzymanie miarodajnych wyników.

Zgodnie z podaną recepturą szamponu do włosów (w punkcie 2.1.) badanymi składnikami były: Sulforokanol, Rokamid, Rokanol oraz ekstrakt z pokrzywy. Badania przeprowadzono przy użyciu dwóch metod: metody dyfuzji krążkowej oraz metody dyfuzji studzienkowej.

3.2.3.1. Metoda dyfuzji krążkowej

Tabela 18 przedstawia wyniki pomiarów strefy zahamowania wzrostu poszczególnych drobnoustrojów dla poszczególnych składników oraz dla prób kontrolnych przy użyciu metody dyfuzji krążkowej.

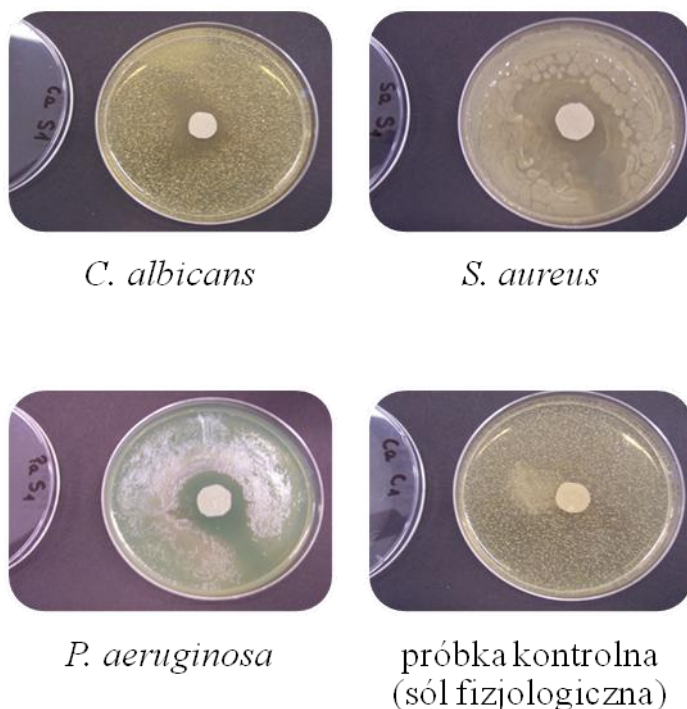
Tabela 18. Strefy zahamowania wzrostu mierzone metodą dyfuzji krążkowej

gatunek mikroorganizmu	Liczba powtórzeń	kontrola	Strefa zahamowania wzrostu [mm] przez badaną substancję										
			Sulforokanol			Rokamid			Rokanol			Ekstrakt z pokrzywy	
			a	b	c	a	b	c	a	b	C	a	b
<i>Staphylococcus aureus</i>	1	0	4,7	3,6	1,0	1,7	1,4	0,2	0,5	0,9	0,6	0,0	0,0
	2	0	3,3			1,3			0,7			0,0	
	3	0	2,7			1,3			1,7			0,0	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	1	0	5,7	3,7	2,9	3,3	3,1	0,2	0,3	0,4	0,3	0,0	0,0
	2	0	5,0			3,0			0,8			0,0	
	3	0	0,3			3,0			0,2			0,0	
<i>Candida albicans</i>	1	0	2,0	1,6	0,5	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	0,0
	2	0	1,0			0,3			0,7			0,0	
	3	0	1,7			0,7			0,0			0,0	

a - wartość średnia dla jednego powtórzenia [mm], b - średnia wartość trzech powtórzeń [mm], c – odchylenie standardowe, d – strefa zahamowania wzrostu dla próbki kontrolnej

Źródło: opracowanie własne

Rysunek 30 przedstawia wybrane obrazy stref zahamowania wzrostu poszczególnych drobnoustrojów oraz w próbce kontrolnej przez Sulforokanol.



Rysunek 30. Strefa zahamowania wzrostu poszczególnych drobnoustrojów przez Sulforokanol oznaczone metodą dyfuzji krążkowej

Źródło: opracowanie własne

3.2.3.2. Metoda dyfuzji studzienkowej

Tabela 19 przedstawia wyniki pomiarów strefy zahamowania wzrostu poszczególnych drobnoustrojów przez poszczególne składniki oraz dla prób kontrolnych oznaczone metodą dyfuzji studzienkowej.

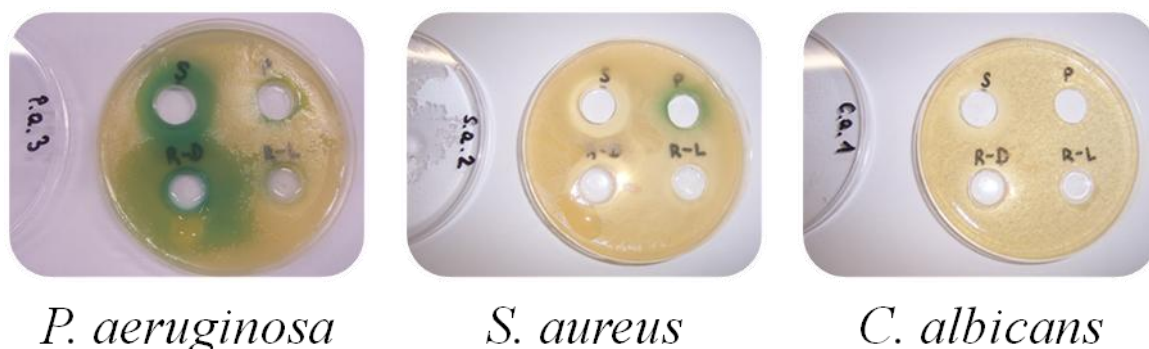
Tabela 19. Strefy zahamowania wzrostu mierzone metodą dyfuzji studzienkowej

gatunek mikroorganizmu	Liczba powtórzeń	kontrola	Strefa zahamowania wzrostu [mm] przez badaną substancję											
			Sulforokanol			Rokamid			Rokanol			Ekstrakt z pokrzywy		
			a	b	c	a	b	c	a	b	C	a	b	
<i>Staphylococcus aureus</i>	1	0	5,0	5,0	0,3	1,3	1,2	0,5	0,7	0,3	0,3	0,0	0,0	
	2	0	5,3			1,7			0,3			0,0		0,0
	3	0	4,7			0,7			0,0			0,0		0,0
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	1	0	7,0	6,3	0,6	1,0	1,0	0	0,8	0,7	0,2	0,0	0,0	
	2	0	6,0			1,0			0,8			0,0		0,0
	3	0	6,0			1,0			0,5			0,0		0,0
<i>Candida albicans</i>	1	0	4,3	4,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,0	0,0	0	0,0	0,0	
	2	0	4,0			0,3			0,0			0,0		0,0
	3	0	4,7			0,7			0,0			0,0		0,0

a - wartość średnia dla jednego powtórzenia [mm], b - średnia wartość trzech powtórzeń [mm], c - odchylenie standardowe, d - strefa zahamowania wzrostu dla próbki kontrolnej

Źródło: opracowanie własne

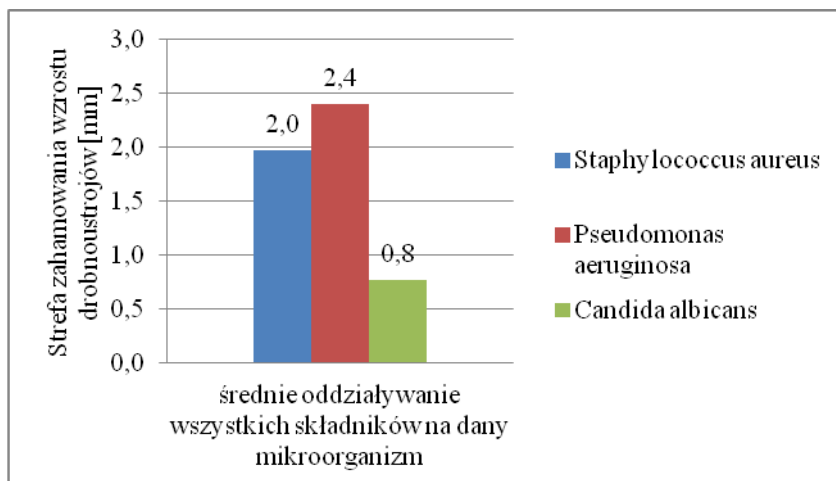
Rysunek 31 przedstawia przykładowe obrazy stref zahamowania wzrostu poszczególnych drobnoustrojów przez poszczególne składniki szamponu do włosów.



Rysunek 31. Strefa zahamowania wzrostu poszczególnych drobnoustrojów metodą dyfuzji studzienkowej, oznacznia: S – Sulforokanol, R-D – Rokamid, R-L – Rokanol, P – ekstrakt z pokrzywy
Źródło: opracowanie własne

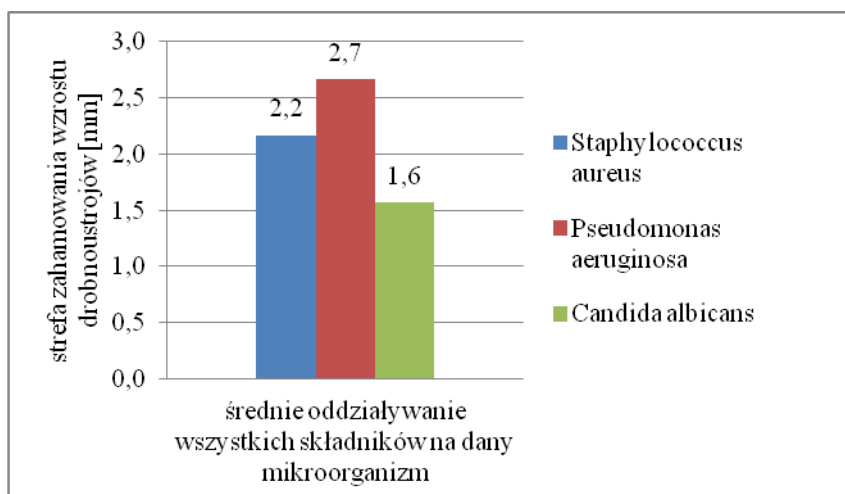
3.2.3.3. Porównanie wyników otrzymanych metodą dyfuzji krążkowej oraz studzienkowej

Ze wszystkich badanych składników jedynie ekstrakt z pokrzywy nie wykazał żadnego oddziaływania hamującego wzrost wybranych drobnoustrojów. Dla każdej metody obliczono wartości średnie ze wszystkich pomiarów dla trzech pozostałych składników, czyli Sulforokanolu, Rokamidu i Rokanolu. Obie metody wskazują na takie same zależności, a wartości średnie stref zahamowania wzrostu drobnoustrojów dla obu metod są zbliżone. Rysunki 32 i 33 przedstawiają otrzymane wartości średnie stref zahamowania wzrostu, pozwalając na porównanie wyników oddziaływania składników, otrzymanych metodą dyfuzji krążkowej oraz metodą dyfuzji studzienkowej.



Rysunek 32. Średnie oddziaływanie wszystkich składników mieszanki na dany mikroorganizm, metoda dyfuzji krążkowej

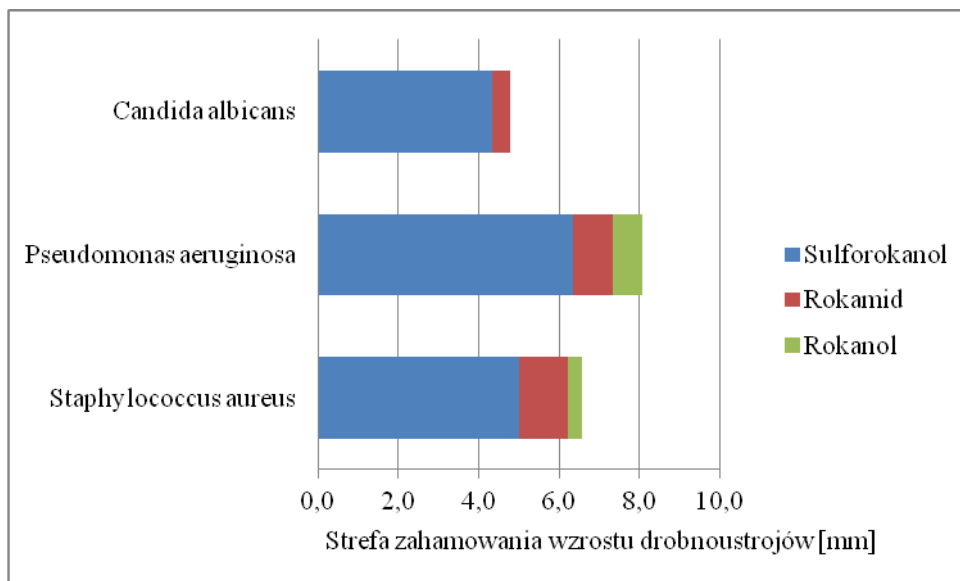
Źródło: opracowanie własne



Rysunek 33. Średnie oddziaływanie wszystkich składników mieszanki na dany mikroorganizm, metoda dyfuzji studzienkowej

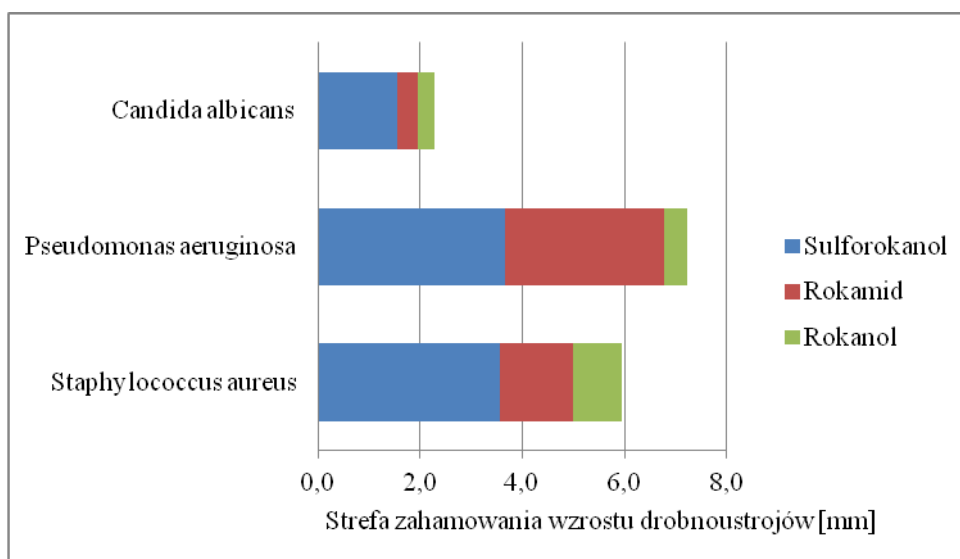
Źródło: opracowanie własne

Wszystkie składniki w największym stopniu hamowały wzrost bakterii *Pseudomonas aeruginosa*, natomiast w najmniejszym stopniu oddziaływały one na grzyby *Candida albicans*. Rysunki 34 i 35 przedstawiają zestawienie właściwości hamujących wzrost poszczególnych drobnoustrojów dla poszczególnych składników, oznaczone metodą dyfuzji krążkowej oraz metodą dyfuzji studzienkowej.



Rysunek 34. Strefy zahamowania wzrostu drobnoustrojów dla poszczególnych składników, metoda dyfuzji studzienkowej

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 35. Strefy zahamowania wzrostu drobnoustrojów dla poszczególnych składników, metoda dyfuzji krążkowej

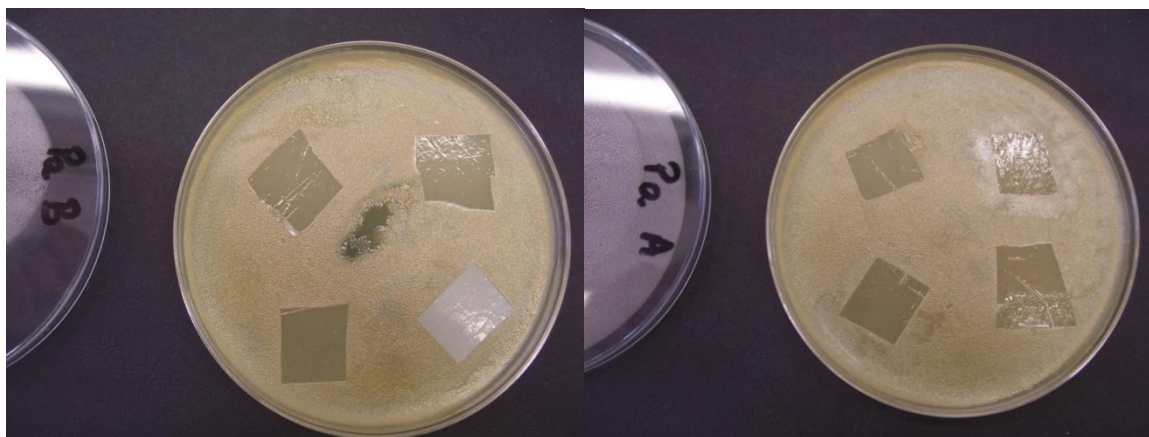
Źródło: opracowanie własne

Substancją wykazującą najsilniejsze działanie hamujące wzrost dla każdego z badanych drobnoustrojów jest Sulforokanol. Jest to surfaktant anionowy stosowany powszechnie w kosmetykach dostępnych na rynku. Na opakowaniach kosmetyków w podanym składzie można go znaleźć pod nazwą Sodium Laureth Sulfate. Rokamid i Rokanol wykazały znacznie mniejsze zdolności hamujące wzrost wskazanych w badaniu drobnoustrojów.

Wykazana powyżej wrażliwość badanych drobnoustrojów na składniki szamponu może wyjaśniać spadek liczby komórek w pierwszych dniach testu konserwacji w preparatach kosmetycznych bez konserwantów w pojemnikach bez dodatku nanosrebra oraz całkowitą redukcję liczby bakterii *S. aureus* w szklanych kolbkach. Wyniki te mogą sugerować również udział składników szamponu w hamowaniu tych bakterii w pojemnikach polipropylenowych zawierających nanosrebro. Niemniej jednak, pomimo dużej wrażliwości *P. aeruginosa* na składniki preparatu kosmetycznego, nie obserwowano, aby miało to wpływ na rozwój bakterii w trakcie testów konserwacji. Należy przy tym zwrócić uwagę, że podczas badania wrażliwości drobnoustrojów na działanie różnych składników były one stosowane bezpośrednio, bez rozcieńczenia, natomiast w teście konserwacji stanowiły tylko część preparatu. Mogłoby to wyjaśniać brak hamowania *P. aeruginosa* w gotowym produkcie.

3.2.4. Ocena skuteczności przeciwdrobnoustrojowej folii PE

Skuteczność przeciwdrobnoustrojową materiałów opakowaniowych zawierających nanosrebro sprawdzono wstępnie na stosowanych w badaniach foliach polietylenowych zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 2.5.1. Na Rysunku 36 przedstawiono przykładowe wyniki oznaczenia, dla bakterii *Pseudomonas aeruginosa*. Widoczny jest zahamowany wzrost drobnoustrojów w miejscach kontaktu z folią.



Rysunek 36. Wyniki oznaczenia skuteczności przeciwdrobnoustrojowej folii PE dla bakterii *P. aeruginosa*

Źródło: opracowanie własne

Oceniając strefy zahamowania wzrostu stwierdzono, że wzrost wszystkich drobnoustrojów był zahamowany w bezpośrednim kontakcie z folią. Nie stwierdzono występowania dodatkowej strefy zahamowania wokół kawałków folii, jednak jest to efekt

prawidłowy, gdyż antybakteryjne składniki były związane i nie dyfundowały do podłoża, w tak krótkim czasie (24h). W wyniku tego wstępnego oznaczenia stwierdzono, że folie polietylenowe wybrane do badań wykazują działanie przeciwdrobnoustrojowe wobec bakterii *Staphylococcus aureus* i *Pseudomonas aeruginosa* oraz grzybów *Candida albicans*.

3.2.5. Ocena trwałości mikrobiologicznej szamponu do włosów w foliach PE

Kolejnym rodzajem materiału opakowaniowego, w którym przechowywane były preparaty kosmetyczne były różne rodzaje folii polietylenowej wymienione w punkcie 1.1.2. Z każdej folii, poprzez zgrzewanie, przygotowano woreczki o wymiarach 5 cm x 5cm. Następnie każdy woreczek napełniony został 5 ml szamponu do włosów bez konserwantów. Dodatkowo przygotowano próby porównawcze z folii LLDPE, w których przechowywano szampon do włosów z konserwantami i oznaczono jako LLDPE K. Pozostałe próbki opisane były zgodnie z oznaczeniami zawartymi w Tabeli 8. Następnie przeprowadzono test konserwacji, podobnie jak w przypadku preparatów przechowywanych w pojemnikach polipropylenowych, wydłużając jednak czas badania. Po określeniu początkowej liczby drobnoustrojów, posiewy dokonywane były po 1 dniu, po 7 dniach i po 6 tygodniach. Próbkę przechowywano w temperaturze pokojowej, w zaciemnionym miejscu. Wszystkie oznaczenia wykonano w dwóch powtórzeniach, a jako ostateczny wynik liczby drobnoustrojów podano wartości średnie z obu powtórzeń w jtk/ml.



Rysunek 37. Próby szamponu do włosów przechowywane w woreczkach z folii PE

Źródło: opracowanie własne

Tabele 20, 21 i 22 przedstawiają wyniki testów konserwacji szamponów przechowywanych w woreczkach z folii polietylenowej. Dla każdego mikroorganizmu w oddzielnych tabelach podano wartości średnie wszystkich pomiarów.

Tabela 20. Liczba bakterii *Pseudomonas aeruginosa* w preparatach przechowywanych w woreczkach z folii polietylenowej [jtk / ml]

Rodzaj folii	Start	Po 1 dniu	Po 7 dniach	Po 6 tygodniach
LLDPE Ag4,2%	$9,3 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^8$
LLDPE Ag0,1%	$9,3 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^8$
FABS Ag	$9,3 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^8$
Ag TiO ₂	$9,3 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^8$
LLDPE	$9,3 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$
LLDPE K	$9,3 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^1$
FŻ Ag	$9,3 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^8$	$9,8 \cdot 10^7$
FŻ	$9,3 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^8$	0
FS	$9,3 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^8$	0

Źródło: opracowanie własne

Tabela 21. Liczba bakterii *Staphylococcus aureus* [jtk / ml] w preparatach przechowywanych w woreczkach z folii polietylenowej [jtk / ml]

Rodzaj folii	Start	Po 1 dniu	Po 7 dniach	Po 6 tygodniach
LLDPE Ag4,2%	$5,8 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^8$
LLDPE Ag0,1%	$5,8 \cdot 10^7$	$4,8 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^8$
FABS Ag	$5,8 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^8$
Ag TiO ₂	$5,8 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^0$	$1,5 \cdot 10^2$
LLDPE	$5,8 \cdot 10^7$	$4,1 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^8$
LLDPE K	$5,8 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^5$	$7,5 \cdot 10^0$
FŻ Ag	$5,8 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^5$
FŻ	$5,8 \cdot 10^7$	$6,8 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^8$	$8,6 \cdot 10^3$
FS	$5,8 \cdot 10^7$	$5,2 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^3$

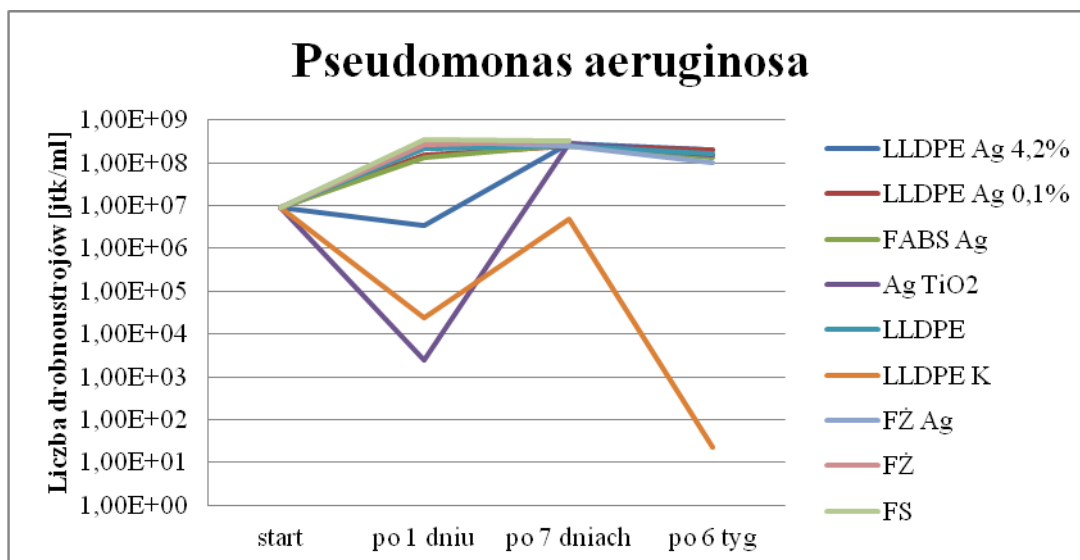
Źródło: opracowanie własne

Tabela 22. Liczba drobnoustrojów *Candida albicans* [jtk / ml] w preparatach przechowywanych w woreczkach z folii polietylenowej [jtk / ml]

Rodzaj folii	Start	Po 1 dniu	Po 7 dniach	Po 6 tygodniach
LLDPE Ag4,2%	$2,5 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^6$	$9,5 \cdot 10^5$
LLDPE Ag0,1%	$2,5 \cdot 10^6$	$6,1 \cdot 10^2$	$5,9 \cdot 10^4$	0
FABS Ag	$2,5 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^4$	0
Ag TiO ₂	$2,5 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^6$	0
LLDPE	$2,5 \cdot 10^6$	$8,8 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^7$	0
LLDPE K	$2,5 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^6$
FŻ Ag	$2,5 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	0
FŻ	$2,5 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^4$	0	0
FS	$2,5 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^7$	0

Źródło: opracowanie własne

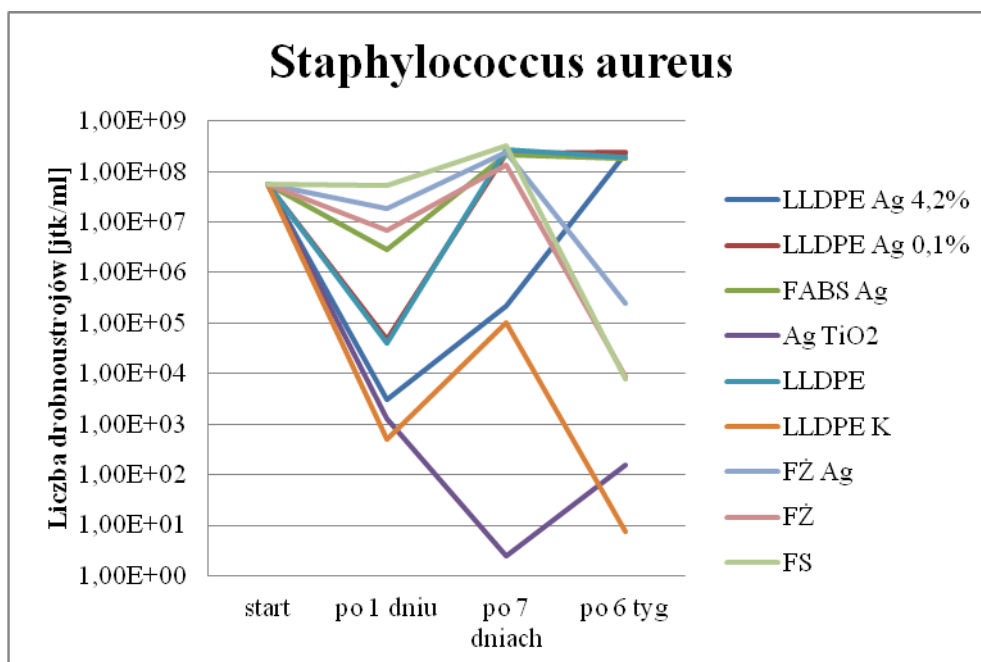
W celu lepszego zobrazowania uzyskanych wyników przedstawiono je dodatkowo na wykresach (Rysunek 38, 39 i 40) w skali logarymicznej. W przypadkach, gdy wykres kończy się w punkcie wcześniejszym niż „po 6 tyg” oznacza to, że od tego miejsca liczba drobnoustrojów wynosiła 0. Wykresy przedstawiają liczbę drobnoustrojów wyrażoną w [jtk/ml].



Rysunek 38. Zmiany liczby drobnoustrojów w poszczególnych próbach dla *P.aeruginosa*
 Źródło: opracowanie własne

Wyniki testu konserwacji dla *Pseudomonas aeruginosa* przedstawia Rysunek 38. Z przedstawionych danych wynika, że większość folii nie powodowała zahamowania wzrostu bakterii, ale po początkowym wzroście liczebności populacji ilość bakterii nie zmieniała się przez kolejne tygodnie. Dotyczyło to folii LLDPE Ag 0,1%, FABS Ag, LLDPE i FŻ Ag. W kilku przypadkach obserwowano spadek liczby bakterii w pierwszych dniach, jednak potem następował wzrost. W początkowej fazie badania największą redukcję liczby bakterii odnotowano w preparacie przechowywanym w folii Ag TiO₂, zawierającej oprócz srebra również dwutlenek tytanu. Jednak w miarę upływu czasu liczba bakterii rosła stabilizując się na podobnym poziomie jak pozostałe. W próbie kontrolnej, zawierającej konserwanty, zgodnie z oczekiwaniem stwierdzono redukcję liczby bakterii, aż do $2,3 \cdot 10^1$ [jtk/ml]. Jak można zauważyć, w większości próbek liczba bakterii po 6 tygodniach obserwacji kształtowała się na podobnym poziomie, przy czym liczebność populacji pozostawała na tym poziomie już od 2 dnia badania. Chociaż liczebność populacji była wysoka, bo sięgała 10^8 jtk/ml, to należy podkreślić, że wyjściowa liczba bakterii była już duża, w związku z czym obserwowany wzrost wynosił tylko 2 jednostki logarytmiczne. Co ciekawe, w przypadku folii

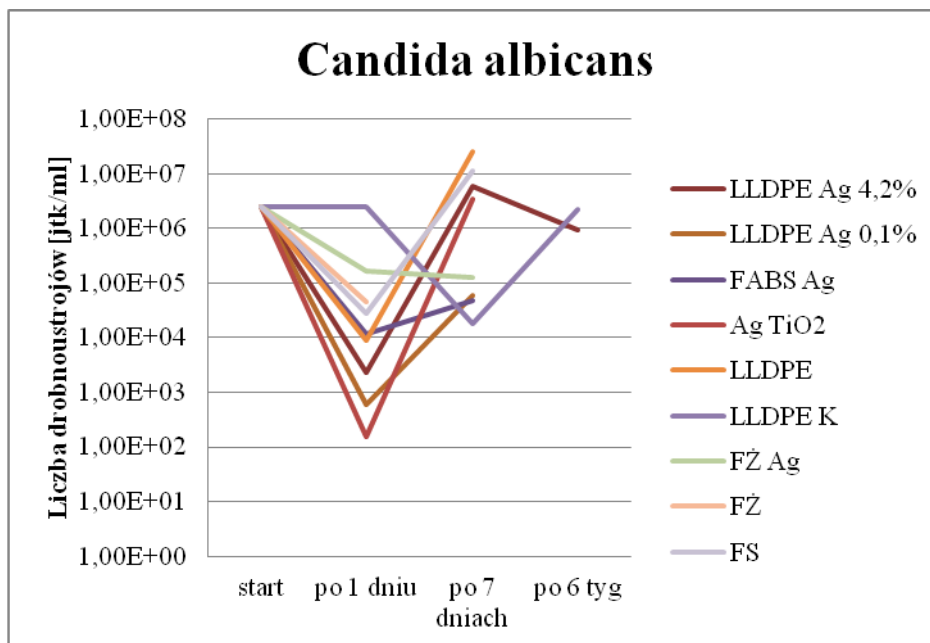
FŻ i FS, pomimo początkowego przyrostu liczby komórek, po 6 tygodniach, odnotowano spadek liczebności populacji w stopniu podobnym do próby kontrolnej.



Rysunek 39. Zmiany liczby drobnoustrojów w poszczególnych próbach dla *S. aureus*

Źródło: opracowanie własne

Rysunek 39 prezentuje wyniki dla *Staphylococcus aureus*. Podobnie jak w przypadku bakterii *P.aeruginosa*, w początkowej fazie badania największą redukcję liczby komórek odnotowano w preparacie przechowywanym w folii Ag TiO₂, zawierającej oprócz srebra również dwutlenek tytanu. Dopiero pod koniec badania liczba bakterii zaczęła nieznacznie rosnąć. W przypadku folii LLDPE z dodatkiem Ag 4,2% nastąpił wyraźny spadek liczby bakterii po 1 dniu, jednak w miarę dalszego upływu czasu liczba ta zaczęła rosnąć osiągając pod koniec testu poziom zbliżony do początkowego. Natomiast w przypadku folii LLDPE z mniejszym dodatkiem srebra (Ag 0,1%) początkowa redukcja liczby bakterii jest mniejsza, jednak ilość bakterii w tym przypadku stabilizuje się szybciej, już po 7 dniach. Podobnie jak w przypadku *P.aeruginosa* prezentuje się wykres dla próby kontrolnej zawierającej konserwant (LLDPE K). Tutaj również stwierdzono największą redukcję liczby bakterii, aż do $7,5 \cdot 10^0$ jtk/ml. Folie spożywcze z rynku (FŻ Ag, FŻ, FS) prezentują zbliżone do siebie wartości, podobnie jak w przypadku *P.aeruginosa*, dodatkowo pod koniec testu wykazują tendencje spadkowe. Chociaż po 6 tygodniu liczebność populacji dla połowy badanych folii (LLDPE Ag 4,2%, LLDPE Ag 0,1%, FABS Ag, LLDPE) była wysoka, bo sięgała 10^8 jtk/ml, to należy podkreślić, że wyjściowa liczba bakterii była już duża (10^7), w związku z czym obserwowany wzrost wynosił tylko 1 jednostkę logarytmiczną.



Rysunek 40. Zmiany liczby drobnoustrojów w poszczególnych próbach dla *C. albicans*

Źródło: opracowanie własne

W przypadku grzybów *C. albicans* (Rysunek 40) w większości prób po 6 tygodniach nie stwierdzono obecności żywych komórek. W próbie z konserwantem po początkowym spadku liczebności populacji w ostatnim tygodniu liczba komórek wzrosła do poziomu wyjściowego. Oznacza to, że liczba komórek grzybów była redukowana w mniejszym stopniu niż miało to miejsce w przypadku bakterii. Podobnie też największą redukcję liczebności populacji w początkowej fazie badania odnotowano dla folii z dodatkiem srebra i TiO₂. Jednak różnica pomiędzy liczbą drobnoustrojów, jaka została zredukowana w preparacie przechowywanym w folii Ag TiO₂, a pozostałymi foliami nie jest aż tak znacząca jak poprzednio. Porównując folie LLDPE o większej (4,2%) i mniejszej (0,1%) zawartości srebra okazuje się, że zahamowanie liczby mikroorganizmów jest większe dla próbki zawierającej mniej srebra. Natomiast w przypadku zwykłej folii LLDPE bez dodatku srebra w początkowej fazie odnotowano redukcję liczby bakterii, a następnie liczba ta rosła i po 7 dniach przyjęła wartości najwyższe ze wszystkich badanych prób.

3.3. Badania migracji srebra z tworzyw sztucznych do preparatów kosmetycznych

Biorąc pod uwagę rodzaj badanego preparatu kosmetycznego, czyli szampon do włosów o zawartości wody 75%, dobrano płyn modelowy do badań migracji, analogiczny do żywności uwodnionej, czyli wodę destylowaną. Następnie biorąc pod uwagę przechowywanie oraz użytkowanie szamponu do włosów dobrano warunki badania migracji. Zgodnie z normą PN-EN 13130-1:2006 badania migracji powinny być przeprowadzane w warunkach czasu i temperatury określonych i zestawionych w tabeli 3 w normie, tak aby odpowiadały one najostrejszym przewidywalnym warunkom kontaktu materiału lub wyrobu [PN-EN 13130-1:2006]. Warunki określone w tabeli wskazywały, że dla czasu kontaktu $t > 24\text{h}$ czas badania powinien wynosić 10 dób, natomiast dla temperatury kontaktu $20^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$ temperatura badania powinna wynosić 40°C . Jednocześnie w punkcie 8.1.3.3. wspomnianej normy wskazano, że „gdy materiały i wyroby są oznakowane w temperaturze pokojowej lub niższej lub materiały i wyroby z ich natury są przeznaczone do użytku w temperaturze pokojowej lub niższej, badanie powinno być przeprowadzone w temperaturze 40°C przez 10 dni. Te warunki czasu i temperatury są ogólnie uznawane za bardziej ostre” [PN-EN 13130-1:2006]. W związku z powyższym określono warunki badania migracji w temperaturze 40°C przez 10 dni.

Migracja specyficzna srebra z pojemników PP oraz folii PE do przechowywanego w nich szamponu do włosów została przeprowadzona zgodnie z metodyką opisana odpowiednio w punktach 2.6.1. i 2.6.2.

Oznaczona zawartość srebra Dla wszystkich badanych próbek, łącznie z próbkami kontrolnymi, wyniosła poniżej $0,1\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$, czyli poniżej poziomu najniższego wykrywalnego stężenia. Wobec tego stwierdza się, że srebro nie migruje z badanych materiałów opakowaniowych, zarówno pojemników polipropylenowych, jak i folii polietylenowych, do płynu modelowego, w założonych warunkach badania.

PODSUMOWANIE

Trwałość mikrobiologiczna preparatów kosmetycznych warunkuje ich bezpieczne użytkowanie. Rozwój drobnoustrojów w kosmetyku może prowadzić nie tylko do zmian sensorycznych, ale także do niekorzystnego oddziaływania na skórę czy organizm użytkownika. Wobec tego jednymi z podstawowych składników produktów kosmetycznych są substancje konserwujące zapewniające czystość mikrobiologiczną. Niestety pomimo swoich niezaprzeczalnych zalet coraz częściej dochodzi do reakcji uczuleniowych wywołanych przez konserwanty obecne w kosmetykach. Jednymi z najczęściej stosowanych konserwantów konwencjonalnych w kosmetykach są parabeny. Mimo, że one same nie są silnymi alergenami, jednak powszechność ich stosowania sprawia, że ekspozycja na nie wzrasta, wobec czego wzrasta także ryzyko. W obliczu tego problemu poszukuje się obecnie alternatywnych sposobów konserwowania produktów kosmetycznych, np. poprzez zastosowanie bezpiecznych substancji niebędących konserwantami, ale wykazujących działanie konserwujące czy też zastosowanie substancji naturalnych takich jak olejki roślinne. Obecnie popularne na rynku są kosmetyki naturalne czy ekologiczne, jednak należy pamiętać, że całkowite wyeliminowanie konserwantów z kosmetyku ogranicza bezpieczeństwo jego użytkowania.

W obecnej sytuacji możemy wybierać pomiędzy trwałym mikrobiologicznie w okresie 2 - 3 lat produktem kosmetycznym zawierającym konserwanty konwencjonalne, mogące jednak wykazywać działania niepożądane, a kosmetykiem pozbawionym takich konserwantów, jednak którego trwałość wynosi do kilku tygodni i niejednokrotnie musi on być przechowywany w lodówce. W niniejszej pracy podjęto próbę znalezienia alternatywnego rozwiązania zapewniającego długotrwałą czystość mikrobiologiczną bez stosowania konserwantów konwencjonalnych. Pozwoliłoby to na podniesienie jakości produktu i zadowolenia konsumentów.

Jednym z najnowszych trendów w kosmetologii są nanokosmetyki. Kosmetyki stanowią jedną z największych grup produktów konsumenckich, w których zastosowanie znajduje nanotechnologia i nanomateriały. Stosowanie nanoskładników umożliwia uzyskanie takich efektów i właściwości produktów, jakie nie są możliwe przy zastosowaniu składników konwencjonalnych. Najczęściej wykorzystywanym nanoskładnikiem w produktach konsumenckich jest nanosrebro. Srebro zawdzięcza to swoim znanym od wieków właściwościom przeciwdrobnoustrojowym. Mimo, że srebro było stosowane od lat, także w formie nanometrycznej jako naturalnie występujące w naturze, to dopiero rozwój technologii i

metod badawczych pozwolił zdefiniować wzmocnione właściwości srebra w nanoskali, a celowa produkcja projektowanych nanocząstek srebra wpłynęła na ich coraz szerszą ekspansję w produktach, także tych codziennego użytku. Nanosrebro znajduje zastosowanie również w kosmetykach, głównie tych o działaniu antybakteryjnym (jak toniki do twarzy czy płyny do mycia rąk), wpływając także na trwałość samego kosmetyku. Dynamiczny rozwój zastosowań nanosrebra, szczególnie w produktach o wysokiej potencjalnej ekspozycji, jak chemia gospodarcza czy kosmetyki, wzbudził obawy odnośnie bezpieczeństwa, zarówno dla zdrowia ludzi, jak i dla środowiska naturalnego (głównie wodnego biorąc pod uwagę produkty z nanosrebrem obecne na rynku). Wskazuje się na potrzebę badań w tym zakresie, gdyż dostępne dane nie są jeszcze wystarczające do jednoznacznego określenia szkodliwości nanosrebra.

Produktem nierozdzielnie związanym z kosmetykiem jest jego opakowanie jednostkowe. Jedną z podstawowych funkcji opakowań jest funkcja ochronna. Opakowanie również może mniej lub bardziej zabezpieczać produkt kosmetyczny przed dostępem i rozwojem drobnoustrojów, np. poprzez specjalne zamknięcia z dozownikiem. Najczęściej stosowanymi opakowaniami do kosmetyków są pojemniki z tworzyw sztucznych, głównie polipropylenu (PP) i polietylenu (PE), a także politereftalanu etylenu (PET). W zakresie opakowań jednym z najnowszych trendów są nanokompozyty. Dzięki zawartym w nich nanomateriałom kompozyty zyskują lepsze, wzmocnione lub całkiem nowe właściwości.

Biorąc pod uwagę opisane fakty postanowiono wykorzystać nanosrebro celem zapewnienia trwałości mikrobiologicznej preparatów kosmetycznych, jednak wprowadzając je nie do kosmetyku, ale do jego opakowania. Spodziewane jest dzięki temu zmniejszenie narażenia użytkowników oraz środowiska wodnego na potencjalnie niekorzystne oddziaływanie nanocząstek srebra. Ocenę skuteczności takiego rozwiązania zdecydowano przeprowadzić na opakowaniach z tworzyw sztucznych: PP i PE, jako głównych materiałów opakowaniowych kosmetyków. Jednocześnie tworzywa sztuczne stanowią największą grupę na rynku opakowań i obserwowany jest wzrost ich udziałów w rynku. Postanowiono także przygotować preparaty kosmetyczne bez konserwantów poprzez odpowiednią modyfikację dostępnych receptur. Na podstawie literatury przedmiotu, jako przykładowy preparat kosmetyczny wybrano szampon do włosów. Szampony do włosów mają największy udział w rynku produktów kosmetycznych, zarówno polskim jak i europejskim. Jako produkty zmywalne mogą stanowić (zależnie od składu) zagrożenie dla organizmów wodnych. Natomiast jako produkty o wysokiej zawartości wody (70 – 80%) stanowią sprzyjające

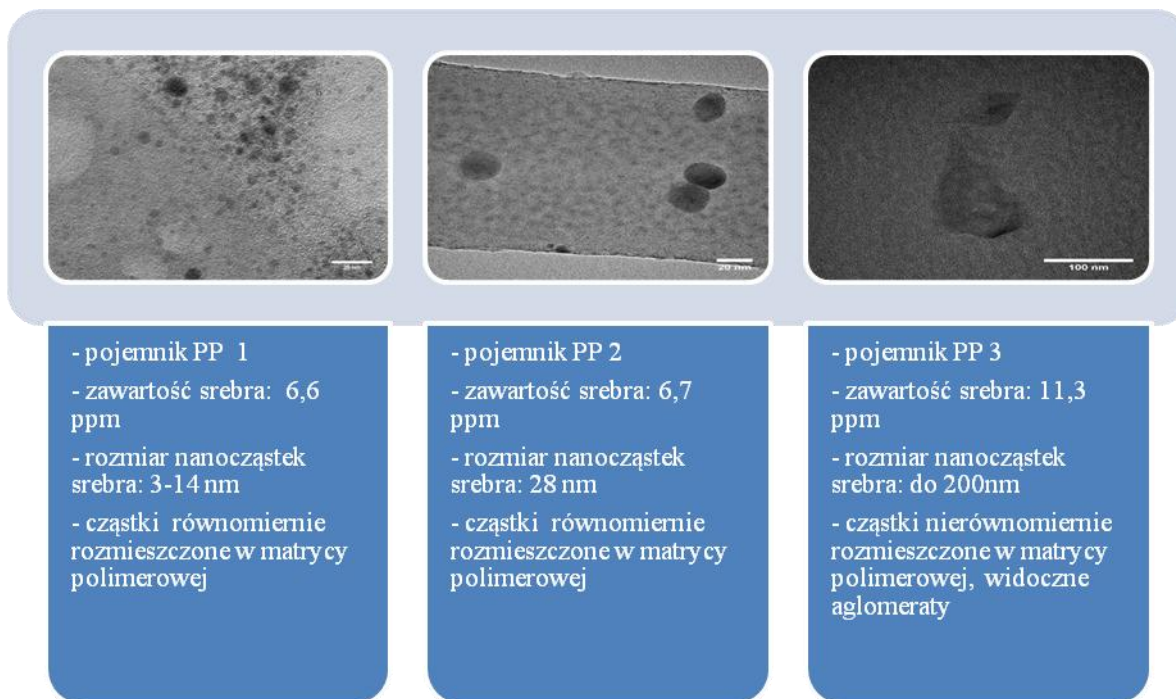
środowisko dla rozwoju drobnoustrojów patogennych, dlatego zapewnienie ich trwałości mikrobiologicznej jest szczególnie ważne.

Badania niezbędne do osiągnięcia celu pracy zakładały: fizykochemiczną charakterystykę użytych do badań pojemników PP i folii PE, ocenę trwałości mikrobiologicznej wybranych preparatów kosmetycznych przechowywanych w opakowaniach z nanosrebrem oraz badanie migracji specyficznej srebra z opakowania do zapakowanego produktu.

Wyniki badań doprowadziły do określenia zależności pomiędzy stężeniem srebra, wielkością cząstek srebra i ich rozmieszczeniem w matrycy polimerowej, a skutecznością analizowanych opakowań w zakresie konserwacji badanego szamponu do włosów:

- ✓ Stwierdzono, że wyższa zawartość srebra, zarówno w przypadku pojemników PP jak i folii PE, nie powoduje wzmocnionego efektu konserwacji. Pojemniki PP o zawartości srebra 6,7 ppm oraz 6,6 ppm były bardziej skuteczne wobec badanych mikroorganizmów niż pojemnik PP zawierający więcej srebra (11,34 ppm);
- ✓ Porównując najskuteczniejsze pojemniki PP o zawartości srebra 6,7 ppm oraz 6,6 ppm, w których rozmiary cząstek Ag wynosiły odpowiednio 28 nm i 3-14 nm, ze znacznie mniej skutecznym opakowaniem PP o zawartości srebra 11,3 ppm stwierdzono, że wielkość jego cząstek wyniosła 200 nm i zaobserwowano aglomeraty.
- ✓ W przypadku folii PE, które okazały się być mniej skutecznym rozwiązaniem w analizowanym zagadnieniu od pojemników PP, rozmiary cząstek srebra wynosiły od 100 do nawet 800 nm.
- ✓ Porównując między sobą dwa najbardziej skuteczne pojemniki PP o niemalże takiej samej zawartości nanosrebra (6,7 ppm i 6,6 ppm) zauważono, że pojemniki zawierający mniejsze cząstki (3-14 nm) wykazały lepszą skuteczność w konserwacji przechowywanego w nich kosmetyku od pojemnika zawierającego większe cząstki (28 nm).

Zestawienie właściwości fizykochemicznych poszczególnych materiałów przedstawiono na Rysunku 41 i 42.



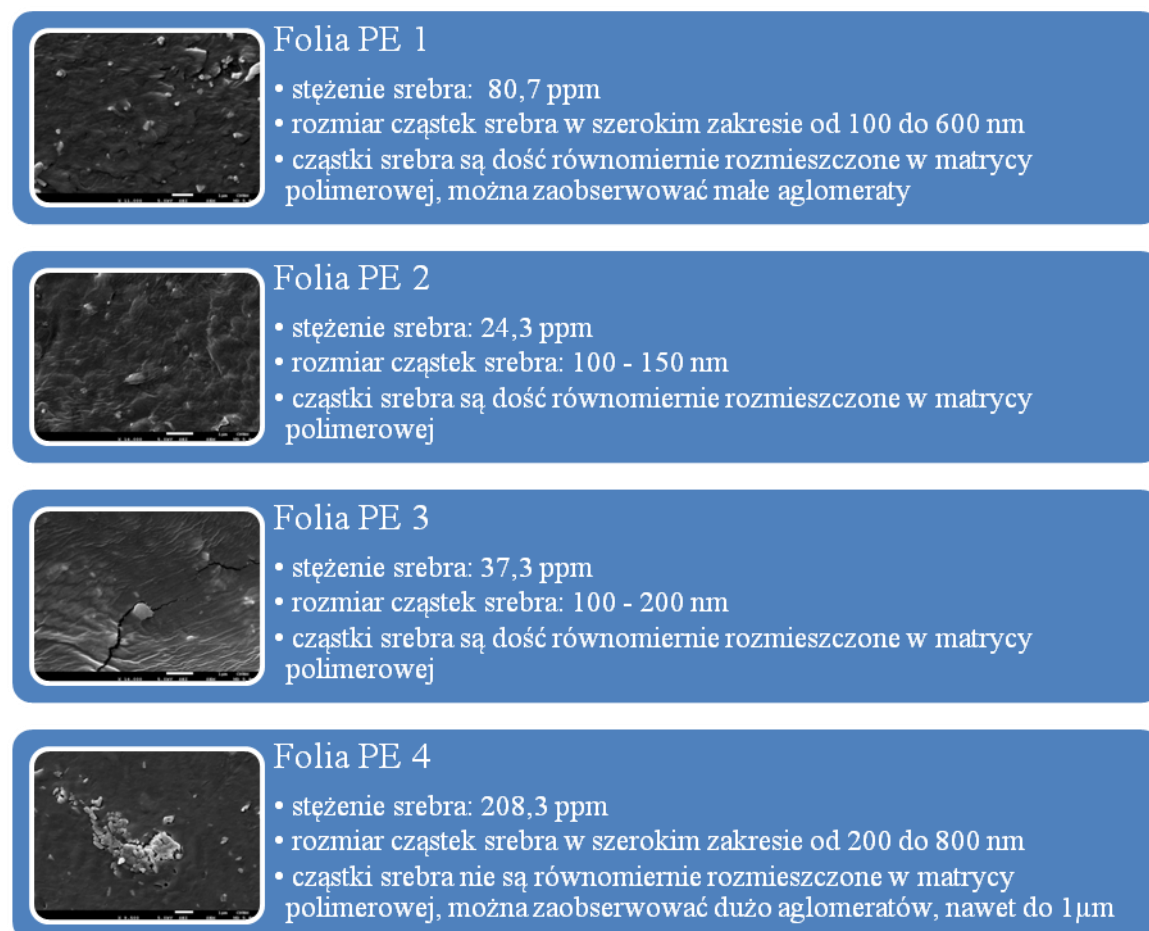
- pojemnik PP 1
 - zawartość srebra: 6,6 ppm
 - rozmiar nanocząstek srebra: 3-14 nm
 - cząstki równomiernie rozmieszczone w matrycy polimerowej

- pojemnik PP 2
 - zawartość srebra: 6,7 ppm
 - rozmiar nanocząstek srebra: 28 nm
 - cząstki równomiernie rozmieszczone w matrycy polimerowej

- pojemnik PP 3
 - zawartość srebra: 11,3 ppm
 - rozmiar nanocząstek srebra: do 200nm
 - cząstki nierównomiernie rozmieszczone w matrycy polimerowej, widoczne aglomeraty

Rysunek 41. Porównanie pojemników PP

Źródło: opracowanie własne



Folia PE 1

- stężenie srebra: 80,7 ppm
- rozmiar cząstek srebra w szerokim zakresie od 100 do 600 nm
- cząstki srebra są dość równomiernie rozmieszczone w matrycy polimerowej, można zaobserwować małe aglomeraty

Folia PE 2

- stężenie srebra: 24,3 ppm
- rozmiar cząstek srebra: 100 - 150 nm
- cząstki srebra są dość równomiernie rozmieszczone w matrycy polimerowej

Folia PE 3

- stężenie srebra: 37,3 ppm
- rozmiar cząstek srebra: 100 - 200 nm
- cząstki srebra są dość równomiernie rozmieszczone w matrycy polimerowej

Folia PE 4

- stężenie srebra: 208,3 ppm
- rozmiar cząstek srebra w szerokim zakresie od 200 do 800 nm
- cząstki srebra nie są równomiernie rozmieszczone w matrycy polimerowej, można zaobserwować dużo aglomeratów, nawet do 1µm

Rysunek 42. Porównanie folii PE

Źródło: opracowanie własne

WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań doświadczalnych pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Ocena trwałości mikrobiologicznej wykazała, że przy zastosowanym rozwiązaniu, przechowywane szampony do włosów (jako reprezentant grupy kosmetyków) zostały w określonych warunkach zakonserwowane.
 - ✓ Najsilniejszy efekt przeciwdrobnoustrojowy występuje wobec bakterii *Staphylococcus aureus* (zarówno dla pojemników PP jak i dla folii PE).
 - ✓ Pojemniki PP o zawartości srebra większej niż 6 ppm i mniejszej niż 10 ppm prezentują dobre właściwości przeciwdrobnoustrojowe wobec bakterii gramdodatnich *Staphylococcus aureus*, oraz grzybów *Candida albicans*; jednocześnie spełniły one kryterium testu konserwacji wg Farmakopei Europejskiej. Natomiast w przypadku bakterii gramujemnych *Pseudomonas aeruginosa* kryterium testu nie zostało do końca spełnione, dlatego nie można jednoznacznie stwierdzić, że produkt został odpowiednio zakonserwowany.
 - ✓ Stwierdzono, że folie polietylenowe wybrane do badań wykazują działanie przeciwdrobnoustrojowe wobec bakterii *Staphylococcus aureus* i *Pseudomonas aeruginosa* oraz grzybów *Candida albicans*. Zgodnie z przeprowadzonym testem konserwacji badane pojemniki PP wykazały jednak lepsze właściwości konserwujące od badanych folii PE.
 - ✓ W przypadku referencyjnych pojemników szklanych wzrost mikroorganizmów był zdecydowanie wyższy, co potwierdza skuteczność przeciwdrobnoustrojową zastosowanych pojemników polimerowych z nanosrebrem.
 - ➔ Wyniki te pozwalają na pozytywną weryfikację **Hipotezy 1**: Nanosrebro zawarte w wybranym opakowaniu polimerowym, zapewnia utrzymanie trwałości mikrobiologicznej wybranego, przechowywanego w nim produktu kosmetycznego, z którego składu wyeliminowano środki konserwujące.
- Badanie migracji specyficznej srebra wykazało migrację poniżej najniższego wykrywalnego stężenia, znacznie poniżej wartości dopuszczalnych określonych w odpowiednich rozporządzeniach.
 - ✓ Według Rozporządzenia Komisji WE nr 10/2011: „w odniesieniu do substancji, dla których w załączniku I nie określono limitów migracji specyficznej lub innych ograniczeń, stosuje się ogólny limit migracji specyficznej wynoszący **60 mg/kg**”.

Taką substancją jest srebro. Badanie wykazało migrację poniżej **0,1 mg/kg**, czyli wartość dużo poniżej dopuszczalnego limitu.

- ✓ Według Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczącego produktów kosmetycznych, w wykazie substancji konserwujących dozwolonych w kosmetykach występuje: chlorek srebra osadzony na dwutlenku tytanu i jego maksymalne stężenie w preparacie gotowym do użycia (w przeliczeniu na chlorek srebra) wynosi **0,004%**. Badania migracji wykazały stężenia poniżej **0,00001%**, czyli ponownie znacznie poniżej dopuszczalnego stężenia maksymalnego.

→ Wyniki te pozwalają na pozytywną weryfikację **Hipotezy 2**: Nanocząstki srebra, w założonych warunkach badania, nie migrują z opakowania polimerowego do przechowywanego w nim produktu kosmetycznego.

- Charakterystyka fizykochemiczna stosowanych w badaniach materiałów polimerowych w zakresie zawartości i wielkości cząstek srebra pozwoliła na określenie zależności pomiędzy skutecznością nanosrebra w badanym rozwiązaniu a jego stężeniem i rozmiarem cząstek.

- ✓ Badania materiałów opakowaniowych wykazały, że cząstki srebra o mniejszych rozmiarach przy jednoczesnym równomiernym ich rozmieszczeniu w matrycy polimerowej wykazują lepszą skuteczność przeciwdrobnoustrojową w badanym rozwiązaniu niż cząstki srebra o dużych rozmiarach nawet przy ich większej zawartości.

→ Wyniki te pozwalają na pozytywną weryfikację **Hipotezy 3**: Oddziaływanie przeciwdrobnoustrojowe nanocząstek srebra zawartych w opakowaniu polimerowym zależy jest w większym stopniu od rozmiaru cząstek aniżeli od ich stężenia.

Wniosek końcowy

Ostatecznie stwierdza się, że stosowanie nanosrebra w opakowaniach polimerowych wybranych preparatów kosmetycznych (typu szampon do włosów) może być w określonych warunkach skuteczną metodą konserwacji zapakowanego w nie produktu.

Wniosek ten pozwala na potwierdzenie **Hipotezy Głównej**: Możliwe jest, w określonych warunkach, zastąpienie konserwantów dodawanych do wybranych kosmetyków, nanosrebrem zawartym w ich opakowaniu z tworzyw sztucznych.

BIBLIOGRAFIA

Ahamed, M., AlSalhi, M.S., Siddiqui, M.K.J., 2010, *Silver nanoparticle applications and human health*, Clinica Chimica Acta, no. 411, s. 1841-1848.

Ahavenainen, R., 2003, *Novel food packaging techniques*, Woodhead Publishing Ltd, s. 22-33.

An, J., Zhang, M., Wang, S., Tang, J., 2008, *Physical, chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP*, LWT-Food Science and Technology, no. 41, s. 1100-1107.

Ankiel-Homa, M., 2012, *Innowacje opakowaniowe w branży kosmetycznej*, w: Wasiak, W. (red.), *Przemysł opakowań w Polsce. Stan. Perspektywy. Oferta*, Polska Izba Opakowań, Warszawa, s. 110-112.

Arct, J., 2000, *Skład i zasady komponowania szamponów*, Wiadomości PTK, nr 3(1), s. 10-20.

Arya, V., Komal, R., Kaur, M., Goyal, A., 2011, *Silver Nanoparticles as a Potent Antimicrobial Agent: A Review*, Pharmacologyonline, no. 3, s. 118-124.

Aschberger, K., Micheletti, C., Sokull-Klüttgen, B., Christensen, F.M., 2011, *Analysis of currently available data for characterising the risk of engineered nanomaterials to the environment and human health – Lessons learned from four case studies*, Environment International, no.37, s. 1143-1156.

Azeredo, H.M.C., *Antimicrobial nanostructures in food packaging*, 2013, Trends in Food Science & Technology, no. 30, s. 56-69.

Bartkowiak, A., Hunkeler, D., 1999, *New Microcapsules based on Oligoelectrolyte Complexation*, Annals of the New York Academy of Sciences, vol. 875, s. 36-45.

Bartkowiak, A., Lisiecki, S., Orive, G., Pedraz, J.L., 2006, *The effect of selected parameters of formation on properties of alginate/Ca²⁺/oligochitosan capsules*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol. 81, no. 4, s. 511-518.

Bauer, C., Buchgeister, J., Hischer, R., Poganietz, W.R., Schebek, L., Warsen, J., 2008, *Towards a framework for life cycle thinking in the assessment of nanotechnology*, Journal of Cleaner Production, no. 16, s. 910-926.

- Baun, A., Hartmann, N.B., Grieger, K.D., Hansen, S.F., 2009, *Setting limits for engineered nanoparticles in European surface waters – are current approaches appropriate?*, Journal of Environmental Monitoring, no. 11, s. 1774-1781.
- Bazan, A., Przepiórkowska, A., 2011, *Era surowców bez konserwantów – produkcja, wyznaczone trendy, sprawdzona jakość*, Świat Przemysłu Kosmetycznego, nr 3, s. 54-56.
- Beck, R., Guterres, S., Pohlmann, A., 2011, *Nanocosmetics and Nanomedicines. New Approaches for Skin Care*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- Benn, T.M., Westerhoff, P., 2008, *Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics*, Environmental Science & Technology, no. 42, s. 4133-4139.
- Błaszczuk, A., Gwiazdowska, D., Rura, K., Jasiczak, J., 2011, *Silver Nanoparticles as the Antimicrobial Additive to Emulsion Paint*, Zeszyty Naukowe, nr 212, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, nr 23-28.
- Błaszczuk, A., Jasiczak, J., 2010, *Komercjalizacja oraz perspektywy nanoproductów*, Towaroznawcze Problemy Jakości, nr 1 (22), s. 30-40.
- Błaszczuk, K., Teleżyńska, K., 2008, *Rynek kosmetyków pielęgnacyjnych*, Raport, <http://www.poradnikhandlowca.com.pl/archiwum/06-2008,Raport---Rynek-kosmetykow-pielegnacyjnych,Rok-2008,13,176.html> [dostęp: 12.04.2011].
- Błaszczuk, U., 2008, *Bakteriocyny – właściwości i zastosowanie*, Laboratorium, nr 10, s. 28-32.
- Bojarowicz, H., Wojciechowska, M., Gocki, J., 2008, *Substancje konserwujące stosowane w kosmetykach oraz ich działania niepożądane*, Problemy Higieny i Epidemiologii, nr 89 (1), s. 30-33.
- Borm, P.J.A., Berube, D., 2008, *A tale of opportunities, uncertainties and risks*, Nanotoday, no. 1-2, s. 56-59.
- Brar, S.K., Verma, M., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y., 2010, *Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts*, Waste Management, no. 30, s. 504-520.

- Bystrzejewska-Piotrowska, G., Golimowski, J., Urban, P.L., 2009, *Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environment management*, *Waste Management*, no. 29, s. 2587-2595.
- Ceraulo, E., Jabłońska, M., 2013, *Rynek kosmetyków do włosów – najnowsze trendy*, *Świat Przemysłu Kosmetycznego*, nr 1, s. 69-72.
- Cieślak, M., Schmidt, H., Świercz, R., Wąsowicz, W., 2009, *TiO₂/Ag Modified Carpet Fibres for the Reduction of Nicotine Exposure*, *Fibres & Textiles In Eastern Europe*, vol. 17, no. 2(73), s. 59-65.
- Cichecka, M., 2011, *Polacy oszczędzali na kosmetykach*, *Wiadomości kosmetyczne*, nr 3, s.20-22.
- Cichoń, M., 1996, *Opakowanie w Towaroznawstwie, Marketingu i Ekologii*, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław.
- Cichoń, Z., 1996, *Nowoczesne opakowalnictwo żywności*, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław.
- Cushen, M., Kerry, J., Morris, M., Cruz-Romero, M., Cummins, E., 2013, *Migration and exposure assessment of silver from a PVC nanocomposite*, *Food Chemistry*, no. 139, s. 389-397.
- Damm, C., Münstedt, H., Rösch, A., 2008, *The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano- and microcomposites*, *Materials Chemistry and Physics*, no. 108(1), s. 61-66.
- Davies, R.F., Johnston, G.A., 2011, *New and emerging cosmetic allergens*, *Clinics in Dermatology*, no. 29, s. 311-315.
- Delay, M., Dolt, T., Woellhaf, A., Sembritzki, R., Frimmel, F.H., 2011, *Interactions and stability of silver nanoparticles in the aqueous phase: Influence of natural organic matter (NOM) and ionic strength*, *Journal of Chromatography A*, no. 1218, s. 4206-4212.
- Diesslin, B., 2007, *Nanowaste Disposal (No Small Problem)*, Midwest Nanotechnology Safety Workshop, Iowa State University, May 20-22, 2007.
- Dobbins, L.L., Usenko, S., Brain, R.A., Brooks, B.W., 2008, *Probabilistic ecological hazard assessment of parabens using Daphnia Magna and Pimephales Promelas*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 28, no. 12, s. 2744-2753.

- Duncan, T.V., 2011, *Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors*, Journal of Colloid and Interface Science, no. 363, s. 1-24.
- Durán, N., Marcato, P.D., De Souza, G.I.H., Alves, O.L., Esposito, E., 2007, *Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles Produced by Fungal Process on Textile Fabrics and Their Effluent Treatment*, Journal of Biomedical Nanotechnology, vol. 3, s. 203-208.
- Dzikowska, A., Gościńska, J., Nowak, I., 2011, *Synteza, właściwości fizykochemiczne oraz zastosowania nanocząstek srebra w kosmetyce*, w: Schroeder, G. (red.), *Kosmetyki – chemia dla ciała*, Wydawnictwo Cursiva, s. 163-182.
- El-Rafie, M.H., Mohamed, A.A., Shaheen, Th.I., Hebeish, A., 2010, *Antimicrobial effect of silver nanoparticles produced by fungal process on cotton fabrics*, Carbohydrate Polymers, no. 80, s. 779-782.
- Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M., Soleimani-Zad, S., 2010, *Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice*, Innovative Food Science and Emerging Technologies, no. 11, s.742-748.
- Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M., Soleimani-Zad, S., 2011, *Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of Lactobacillus plantarum in orange juice*, Food Control, no. 22, s.408-413.
- European Commission, 2011, *Proactive policy needed to manage nanowaste*, News Alert Issue, 27.01.2011.
- European Commission, 2013, *Nanotechnologies: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities. A compendium for educators*, Directorate-General for Research and Innovation Industrial Technologies (NMP).
- Fabrega, J., Luoma, S.N., Tyler, C.R., Galloway, T.S., Lead, J.R., 2011, *Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment*, Environment International, no. 37, s. 517-531.
- Fairbrother, A., Fairbrother, J.R., 2009, *Are environmental regulations keeping up with innovation? A case study of the nanotechnology industry*, Ecotoxicology and Environmental Safety, no. 72, s. 1327-1330.

Farkas, J., Christian, P., Urrea, J.A.G., Roos, N., Hassellöv, M., Tollefesen, K.E., Thomas, K.V., 2010, *Effects of silver and gold nanoparticles on rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) hepatocytes*, Aquatic Toxicology, no. 96, s. 44-52.

Farkas, J., Peter, H., Christian, P., Urrea, J.A.G., Hassellöv, M., Tuoriniemi, J., Gustafsson, S., Olsson, E., Hylland, K., Thomas, K.V., 2011, *Characterization of the effluent from a nanosilver producing washing machine*, Environment International, no. 37, s. 1057-1062.

Foltynowicz, Z., 2006, *Nanotechnologia wkracza do opakowalnictwa*, Ważenie-Dozowanie-Pakowanie, nr 3(23), s.55-57.

Foltynowicz, Z., 2006, *Recycling and waste management envisage nanotechnology*, V Środkowoeuropejska Konferencja Recykling i odzysk materiałów polimerowych, 18-12 października 2006, Wrocław, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, nr 81, s. 281-286.

Foltynowicz, Z., 2007, *Should we be afraid of Nano Dust Emission?*, 9th Workshop Odour and Emission of Plastics Materials, 12-13 marca 2007, Kassel, s. 11-1 – 11-5.

Foltynowicz, Z., 2008, *Nowe trendy w towaroznawstwie przemysłowym*, w: Foltynowicz Z., Jasiczak J., Szyszka G. (red.), *Towaroznawstwo-Opakowania-Logistyka*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, s. 58-72.

Foltynowicz, Z., Kočí, V., Rodewald, D., 2010, *Impact of chosen consumer products containing nanosilver on microorganisms*, w: Wybieralska, K. (red.), *Current Trends in Commodity Science. Selected Quality Problems*, Zeszyty Naukowe nr 160, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, s. 29-36.

Foltynowicz, Z., Korzeniowski, A., Kozak, W., Grunowska, M., 2005, *Przeciwutleniacze do artykułów żywnościowych vs. pochłaniacze tlenu do opakowań*, Ważenie-Dozowanie-Pakowanie, nr 4(20), s. 48-49.

Foltynowicz, Z., Kozak, W., Stoińska, J., Zawadzka, M., 2010a, *Nanożelazowy pochłaniacz tlenu*, zgłoszenie patentowe UP RP nr P.393511.

Foltynowicz, Z., Kozak, W., Stoińska, J., Zawadzka, M., 2010b, *Pochłaniacz tlenu na bazie żelaza domieszkowanego borem*, zgłoszenie patentowe UP RP nr P.393512.

Foltynowicz, Z., Rodewald, D., 2011, *Opakowania polimerowe zawierające nanosrebro*, Tworzywa Sztuczne w Przemysle, Dodatek Przemysł Opakowaniowy, nr 4, s. XIII-XIV.

Foltynowicz, Z., Gwiazdowska, D., Rodewald, D., Nowaczyk, A., Filipiak, M., 2013, *Antimicrobial Properties of Socks Protected with Silver Nanoparticles*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, no. 5 (101), s. 91-96.

Fröhlich, E., Roblegg, E., 2012, *Models for oral uptake of nanoparticles in consumer products*, *Toxicology*, no. 291, s. 10-17.

Frydrych, E., Foltynowicz, Z., Kowalak, S., 2008, *Niemetaliczny pochłaniacz tlenu*, Zgłoszenie patentowe UP RP nr P-386285.

Gatti, A., Punes, V., 2009, *Scientists still wondering, Industry already selling*, *NANO The Magazine for Small Science*, no. 12.

Ghosh, S., Yadav, S., Reynolds, N., 2010, *Antibacterial properties of cotton fabric with silver nanoparticles*, *The Journal of The Textile Institute*, vol. 101, no. 10, s. 917-924.

Glinka, R., Glinka, M., 2008, *Receptura kosmetyczna z elementami kosmologii*, tom I, Oficyna Wydawnicza MA, Łódź.

Grabski, M.W., Kozubowski, J.A., 2003, *Inżynieria materiałowa. Geneza, istota, perspektywy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.

Gruszecka, A., Helios-Rybicka, E., 2009, *Pb, Tl i As w wodach, osadach i glebach w otoczeniu składowisk odpadów poflotacyjnych w rejonie Bukowna – ocena ryzyka ekologicznego*, *Geologia*, tom 35, zeszyt 2/1, s. 233 – 242.

Guinee, J.B., Gorree, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., Koning, A., Oers, L., Sleeswijk, A.W., Suh, S., Udo de Haes, H.A., Bruijn, H., Duin, R., Huijbregts, M.A.J., Lindeijer, E., Roorda, A.A.H., Van der Ven, B.L., Weidema, B.P., 2002, *Handbook on life cycle assessment: Operational Guide to the ISO standards*, Part 1,2,3, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London.

Gutarowska, B., Skora, J., Zduniak, K., Rembisz, D., 2012, *Analysis of the sensitivity of microorganisms contaminating museums and archives to silver nanoparticles*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, no. 68, s. 7-17.

Gwiazdowska, D., Trojanowska, K., 2005, *Bakteriocyny – właściwości i aktywność przeciwdrobnoustrojowa*, *Biotechnologia*, nr 1(68), s. 114-130.

Hałat, Z., 2003, *Reakcje niepożądane po użyciu kosmetyków*, *Alergia*, nr 2, s. 36-40.

- Hallock, M.F., Greenley, P., DiBerardinis, L., Kallin, D., 2009, *Potential risks of nanomaterials and how to safely handle materials of uncertain toxicity*, Journal of Chemical Health & Safety, no. January/February, s. 16-23.
- Hansen, S.F., Michelson, E.S., Kamper, A., Borling, P., Stuer-Lauridsen, F., Baun, A., 2008, *Categorization framework to aid exposure assessment of nanomaterials in consumer products*, Ecotoxicology, no. 17(5), s. 438-447.
- Haunschmidt, M., Buchberger, W., Klampfl, Ch.W., Herstens, R., 2011, *Identification and semi-quantitative analysis of parabens and UV filters in cosmetic products by direct-analysis-in-real-time mass spectrometry and gas chromatography with mass spectrometric detection*, Analytical Methods, no. 3, s. 99-104.
- Hester, T., 2006, *New World of Nanowaste: Review of Regulations, Positions, Policies and Action Related to Nanotechnology*, Environmental Impact of Nanotechnology EPA OSWER Conference, Washington, DC, July 13, 2006.
- Hołyst, R., Fiałkowski, M., 2010, *Prosty przepis na usuwanie zanieczyszczeń*, <http://www.ichf.edu.pl/press/2010/07/index.html> [dostęp: 19.05.2011r.].
- Huang, B.Y., Chen, S., Bing, X., Gao, C., Wang, T., Yuan, B., 2011, *Nanosilver Migrated into Food-Simulating Solutions from Commercially Available Food Fresh Containers*, Packaging Technology and Science, no. 24, s. 291-297.
- Chaloupka, K., Malam, Y., i Seifalian, A.M., 2010, *Nanosilver as a new generation of nanoprodukt in biomedical applications*, Trends in Biotechnology, vol. 28, no. 11, s. 580-588.
- Chen, X., Schluesener, H.J., 2008, *Nanosilver: A nanoprodukt in medical application*, Toxicology Letters, no. 176, s. 1-12.
- Choi, O., Yu, C-P., Fernández, G.E., Hu, Z., 2010, *Interactions of nanosilver with Escherichia coli cells in planktonic and biofilm cultures*, Water Research, no. 44, s. 6095-6103.
- Jakubiak, P., Foltynowicz, Z., 2004, *Nanokompozyty polimerowe – nowoczesne rozwiązania na rynku opakowań*, Opakowanie, nr 6, s.6-9.
- Jasiczak, J., 2010, *Krajowe przedsiębiorstwa wobec problematyki nanotechnologii*, Postępy nanotechnologii, nr 1, s.11-12.
- Jazukiewicz, Z., 2007, *Nano gorączka*, Przegląd techniczny, nr 6, s. 6-7.

- Kaegi, R., Voegelin, A., Ort, C., Sinnet, B., Thalmann, B., Krismer, J., Hagendorfer, H., Elumelu, M., Mueller, E., 2013, *Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems*, Water Research, no. 47, s. 3866-3877.
- Kahru, A., Dubourguier, H.-C., 2010, *From ecotoxicology to nanotoxicology*, Toxicology, no. 269, s. 105-119.
- Kall, J., 2003, *Instrumenty promocji sprzedaży wykorzystywane we wprowadzaniu na rynek nowego produktu*, Zeszyty Naukowe, nr 31, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, s. 101-110.
- Kampers, F., Hoermann, T., 2009, *Nanotechnology in Food and Packaging: Where are we now and where will we go?*, Nano The Magazine for Small Science, no. 13, s.028-030.
- Kamysz, W., Nadolski, P., 2005, *Przeciwbakteryjna aktywność peptydów ze skóry płazów*, Annales Academiae Medicae Gedanensis, no. 35, s. 29-34.
- Karn, B.P., 2007, *Nanotechnology and Toxicology: How Do We Move Forward?*, w: Monteiro-Riviere N., Tran S.L. (eds.), *Nanotoxicology. Characterization, Dosing and Health Effects*, Informa healthcare, NY, Chapter 25, s.419-423.
- Kieć-Świerczyńska, M., Kręcisz, B., Świerczyńska-Machura, 2004, *Uczulenie na kosmetyki. II. Środki konserwujące*, Medycyna Pracy, nr 55(3), s. 289-292.
- Kieć-Świerczyńska, M., Kręcisz, B., Świerczyńska-Machura, 2006, *Uczulenie kontaktowe na środki konserwujące zawarte w kosmetykach*, Medycyna Pracy, nr 57(3),s. 245-249.
- Kim, J.S., Kuk, E., Yu, K.N., Kim, J-H., Park, S.J., Lee, H.J., Kim, S.H., Park, Y.K., Park, Y.H., Hwang, C-Y., Kim, Y-K., Lee, Y-S., Jeong, D.H., Cho, M-H., 2007, *Antimicrobial effects of silver nanoparticles*, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, no. 3, s. 95-101.
- Klichowska, A., 2010, *Dezodorant tylko latem?*, Wiadomości Kosmetyczne, nr 6(43).
- Klöpffer, W., Curran, M.A., Frankl, P., Heijungs, R., Köhler, A., Olsen, S.I., 2007, *Nanotechnology and Life Cycle Assessment*, Proceedings of the Workshop, Washington, DC, 2-3 October 2006, Environmental Protection Agency, Woodrow Wilson International Center for Scholars, European Commission, 20 March 2007.
- Kočí, V., 2006, *Význam testů toxicity pro hodnocení vlivů látek na životní prostředí*, Chemické listy, Vol. 100, no.10, s. 882-888.

Kokura, S., Handa, O., Takagi, T., Ishikawa, T., Naito, Y., Yoshikawa, T., 2010, *Silver nanoparticles as a safe preservative for use in cosmetics*, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, no. 6, s. 570-574.

Komisja Europejska, 2004, *Ku europejskiej strategii dla nanotechnologii*, Komunikat Komisji, Komisja Wspólnot Europejskich, Bruksela, 12.05.2004.

Komisja Europejska, 2005, *Nanonauka i nanotechnologie: Plan działań dla Europy na lata 2005-2009*, Komunikat Komisji do Rady, Parlamentu Europejskiego i Komitetu Ekonomiczno – Społecznego, Komisja Wspólnot Europejskich, Bruksela, 07.06.2005.

Komisja Europejska, 2011, *Zalecenie Komisji z dnia 18 października 2011r. dotyczące definicji nanomateriału*, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, 2011/696/UE.

Koo, J.H., 2006, *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, Application*, The McGraw Hill Inc.

Korzeniowski, A. (red.), 2005, *Towaroznawstwo artykułów przemysłowych. Część I Badanie jakości wyrobów*, Materiały Dydaktyczne, nr 161, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań.

Kozak, W., 2007, *Kompozyty żelazo/silikon jako pochłaniacze tlenu w opakowaniach produktów spożywczych*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań.

Kozicki, M., Sasiadek, E., Kołodziejczyk, M., Komasa, J., Adamus, A., Maniukiewicz, W., Pawlaczyk, A., Szynkowska, M., Rogowski, J., Rybicki, E., 2013, *Facile and durable antimicrobial finishing of cotton textiles using a silver salt and UV light*, Carbohydrate polymers, no. 91, s. 115-127.

Kubacka, A., Cerrada, M. L., Serrano, C., Fernández-García, M., Ferre, M., Fernández-García, M., 2009, *Plasmonic nanoparticle/polymer nanocomposites with enhanced photocatalytic antimicrobial properties*, The Journal of Physical Chemistry, C., no. 113, s. 9182-9190.

Kubera, H., 2012, *Problemy i uwarunkowania rozwoju opakowań przyszłości*, w: Wasiak, W. (red.), *Przemysł opakowań w Polsce. Stan. Perspektywy. Oferta*, Polska Izba Opakowań, Warszawa, s. 25-34.

Kumar, R., Münstedt, H., 2005, *Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites*, Biomaterials, no. 26, s. 2081-2088.

- Kurpiel, M., 2008, *Testy konserwacji*, laboratorium mikrobiologiczne Mikrolab, http://biotechnologia.pl/biotechnologia-portal/info/kosmetologia/34_artykuly-opracowania/480,testy_konserwacji.html [dostęp: 17.11.2011].
- Lee, E., An, S., Choi, D., Moon, S., Chang, I., 2007, *Comparison of objective and sensory skin irritations of several cosmetic preservatives*, *Contact Dermatitis*, no. 56, s. 131-136.
- Lee, H.J., Yeo, S.Y., Jeon, S.H., 2003, *Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabric*, *Journal of Materials Science*, no. 38, s. 2199-2204.
- Leoci, B., Massari, S., 2003, *Nano-Scale Sciences and Nano-Technology: a New Role for Commodity Sciences?*, *Journal of Commodity Science*, no. 42 (4), s. 205-216.
- Lewandowska, A., 2005, *Interpretation in environmental Life Cycle Assessment – crucial, but still underestimated element*, *Towaroznawcze Problemy Jakości*, nr 2(3), s. 13-17.
- Liang, Z., Das, A., Hu, Z., 2010, *Bacterial response to a shock load of nanosilver in an activated sludge treatment system*, *Water Research*, no. 44, s. 5432-5438.
- Libudzisz, Z., Kowal, K., Żakowska, Z. (red.), 2008, *Mikrobiologia techniczna. Mikroorganizmy w biotechnologii, ochronie środowiska i produkcji żywności*, tom 2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Lin, Y., Cheng, T., Chou, K., 2008, *Man Made but Woman Consumed? Gender Differences in Risk Perception of Nanotechnology*, *Epidemiology*, no. 6(19).
- Lisińska-Kuśnierz, M., Ucherek, M., 2003, *Współczesne opakowania*, Wydawnictwo Naukowe Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności, Kraków.
- Lorenz, C., von Goetz, N., Scheringer, M., Wormuth, M., Hungerbühler, K., 2011, *Potential exposure of German consumers to engineered nanoparticles in cosmetic and personal care products*, *Nanotoxicology*, no. 5(1), s. 12-29.
- Lorenz, C., Windler, L., von Goetz, N., Lehmann, R.P., Schuppler, M., Hungerbühler, K., Heuberger, M., Nowack, B., 2012, *Characterization of silver release from commercially available functional (nano)textiles*, *Chemosphere*, no. 89, s. 817-824.
- Lundov, M.D., Moesby, L., Zacharie, C., Johansen, J.D., 2009, *Contamination versus preservation of cosmetics: a review on legislation, usage, infections, and contact allergy*, *Contact Dermatitis*, no. 60, s. 70-78.

- Makles, Z., 2005, *Nanomateriały – nowe możliwości, nowe zagrożenia*, Bezpieczeństwo pracy, nr 2, s. 2-4.
- Małaczyńska, M., 2010, *Rynek kosmetyków po pierwszym półroczu, zaledwie stabilizacja*, Wiadomości Kosmetyczne, nr 10(46).
- Malina, D., Sobczak-Kupiec, A., Kowalski, Z., 2010, *Nanocząstki srebra – przegląd chemicznych metod syntezy*, Czasopismo Techniczne. Chemia, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, nr 10.
- Malinowska, P., Zieliński, R., 2010, *Sunscreens Available in Polish Cosmetic Market*, Towaroznawcze Problemy Jakości, nr 3, s. 57-65.
- Marzec, A., 2009, *Chemia kosmetyków. Surowce, półprodukty, preparatyka wyrobów*, wyd. III, Wydawnictwo Dom Organizatora, Toruń.
- Massarsky, A., Dupuis, L., Taylor, J., Eisa-Beygi, S., Strek, L., Trudeau, V.L., Moon, T.W., 2013, *Assessment of nanosilver toxicity during zebrafish (Danio rerio) development*, Chemosphere, no. 92, s. 59-66.
- Meyer, D.E., Curran, M.A., Gonzalez, M.A., 2011, *An examination of silver nanoparticles in socks using screening-level life cycle assessment*, Journal of Nanoparticle Research, no. 13, s. 147 – 156.
- Mihrianyan, A., Ferraz, N., Strømme, M., 2012, *Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics*, Progress in Material Science, no. 57, s. 875-910.
- Mirzajani, F., Ghassempour, A., Aliahmadi, A., Esmaili, M.A., 2011, *Antibacterial effect of silver nanoparticles on Staphylococcus aureus*, Research in Microbiology, no. 162, s. 542-549.
- Monteiro, D.R., Silva, S., Negri, M., Gorup, L.F., de Camargo, E.R., Oliviera, R., Barbosa, D.B., Henriques, M., 2012, *Silver nanoparticles: influence of stabilizing agent and diameter on antifungal activity against Candida albicans and Candida glabrata biofilms*, Letters in Applied Microbiology, no. 54(5), s. 383-391.
- Muñoz-Bonilla, A., Fernández-García, M., 2012, *Polymeric materials with antimicrobial activity*, Progress in Polymer Science, no. 37, s. 281-339.
- Musee, N., 2011, *Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm*, Environment International, no. 37, s. 112-128.

Nanotechnology in packaging: a revolution in waiting, 2008, Food Engineering & Ingredients, no. 33(3), s.6-9.

Narayanan, K.B., Sakthivel, N., 2010, *Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes*, Advances in Colloid and Interface Science, no. 156, s. 1-13.

Nassar, M.A., Youssef, A.M., *Mechanical and bacterial properties of recycled carton paper coated by PS/Ag nanocomposites for packaging*, Carbohydrate Polymers, no. 89, s. 269-274.

Newerli-Guz, J., 2012, *Produkty kosmetyczne jako produkty luksusowe*, Zeszyty Naukowe, nr 72, Akademia Morska w Gdyni, 46-51.

Nowack, B., 2009, *Is anything out there? What life cycle perspectives of nano-products can tell us about nanoparticles in the environment*, NanoToday, no. 4, s. 11-12.

Nowack, B., 2010, *Nanosilver Revisited Downstream*, Science, Vol. 330, s. 1054-1055.

Nowacka, M., Niemczuk, D., 2012, *Nowoczesne materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z żywnością oraz ich wpływ na bezpieczeństwo żywności*, Opakowanie, nr 6, s. 64-69.

PAiIZ, 2011, *Rynek opakowań w Polsce*, Raport, Departament Informacji Gospodarczej, Polska Agencja Informacji i Inwestycji Zagranicznych S.A., Warszawa.

Park, B., Bronock, S., 2009, *Better and Safer Sunscreens: Nanotechnology and Developments in Ultra Violet Absorber Technology*, Nano. The Magazine for Small Science, Vol. August 2009, s. 26-27.

Paul, D.R., Robeson, L.M., 2008, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, Polymer, no. 49, s. 3187-3204.

PMR, 2013, *Rynek dystrybucji artykułów kosmetycznych w Polsce 2013. Analiza rynku i prognozy rozwoju na lata 2013-2015*, <http://www.pmrpublications.com/press-releases/401/rynek-kosmetykow-nadal-rosnie-31-w-2012-ponad-4-srednio-do-2015> [dostęp: 24.06.2013].

PN-EN 13130-1 (2006): *Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi. Substancje w tworzywach sztucznych podlegające ograniczeniom. Część 1: Przewodnik dotyczący metod badań migracji specyficznej substancji i wybór warunków kontaktu z płynami modelowymi*.

PN-EN ISO 14040 (2009): *Zarządzanie środowiskowe - Ocena cyklu życia - Zasady i struktura.*

PN-EN ISO 14044 (2009): *Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia - Wymagania i wytyczne.*

Porwich, J., 2012, *Zastosowanie nowych pochłaniaczy tlenu do ochrony zapakowanego produktu*, praca dyplomowa magisterska, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, [maszynopis niepublikowany].

Project on Emerging Nanotechnologies, 2011, *An inventory of nanotechnology-based consumer products currently on the market*, Woodrow Wilson International Center for Scholars i The Pew Charitable Trusts, <http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/> [dostęp: 07.04.2011].

Prusak, D., 2008, *Nanotechnologia w służbie człowieka i środowiska, Cz. I i II*, Ekopartner, nr 9 (203), s. 16-17 i nr 12 (206), s. 27-28.

Pulit, J., Banach, M., Kowalski, Z., 2011, *Właściwości nanocząsteczek miedzi, platyny, srebra, złota i palladu*, Czasopismo Techniczne. Chemia, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, no. 10.

Quik, J.T.K., Lynch, I., Van Hoecke, K., Miermans, C.J.H., De Schampelaere K.A.C., Janssen, C.R., Dawson, K.A., Cohen-Stuart, M.A., Van De Meent, D., 2010, *Effect of natural organic matter on cerium dioxide nanoparticles settling in model fresh water*, Chemosphere, no. 81, s.711-715.

Quik, J.T.K., Vonk, J.A., Hansen, S.F., Baun, A., Van De Meent, D., 2011, *How to assess exposure of aquatic organisms to manufactured nanoparticles?*, Environment International, no. 37, s. 1068 – 1077.

Rising Potential of Nanotechnology in Cosmetics Industry, 2013, http://www.rncos.com/Press_Releases/Rising-Potential-of-Nanotechnology-in-Cosmetics-Industry.htm [dostęp: 17.05.2013].

RNCOS, 2011, *Nanotechnology Market Forecast to 2013*, Raport, RNCOS Industry Research Solutions, Styczeń 2011.

RNCOS, 2012, *Nanotechnology Market Forecast to 2014*, Raport, RNCOS Industry Research Solutions, Październik 2012.

RNCOS, 2013, *Nanotechnology Market Outlook 2014*, Raport, RNCOS Industry Research Solutions, Maj 2013.

Rodewald, D., 2011d, *Charakterystyka produktów kosmetycznych z nanosrebrem dostępnych na polskim rynku*, Interdisciplinary Scientific Conference for PhD students, Hradec Králové, Czechy, 25-29.04.2011, Recenzovaný sborník příspěvků interdisciplinární mezinárodní vědecké konference doktorandů - Hradec Králové , s. 876-882.

Rodewald, D., 2012a, *Kosmetyki bez konserwantów?*, w: Sławińska, M. (red.), *Gospodarka-Technologia-Zarządzanie*, Studia Doktorantów nr 11, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, s. 281-289.

Rodewald, D., 2012b, *Nowe trendy w konserwacji kosmetyków*, w: Kuczera, M. (red.), *Nowe trendy w naukach przyrodniczych*, Kraków, s.63-68.

Rodewald, D., 2012c, *Kosmetyki z nanosrebrem oraz ich wpływ na środowisko naturalne*, w: Kuczera, M. (red.), *Nowe trendy w naukach przyrodniczych 3*, Kraków, s.58-65.

Rodewald, D., Foltynowicz, Z., 2012d, *Pochłaniacze tlenu w opakowaniu*, Tworzywa Sztuczne w Przemysle, Dodatek Przemysł Opakowaniowy, nr 2, s. VIII-X.

Rodewald, D., Foltynowicz, Z., 2011a, *Nanokosmetyki jako nowy trend w przemyśle kosmetycznym*, Świat Przemysłu Kosmetycznego, nr 4, s.12-15.

Rodewald, D., Foltynowicz, Z., 2011b, *Nanoodpady jako nowy rodzaj odpadów potencjalnie zagrażających środowisku*, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, Vol. 13, nr 2, s. 21-26.

Rodewald, D., Foltynowicz, Z., 2011c, *Oddziaływanie nanocząstek srebra na środowisko naturalne*, w: Rybnicki, J., Sadowski, W. (red.), *V Krajowa Konferencja Nanotechnologii NANO 2011*, 3-7 lipca 2011, Gdańsk, s. 187-188.

Römer, I., White, T.A., Baalousha, M., Chipman, K., Viant, M.R., 2011, *Aggregation and dispersion of silver nanoparticles in exposure media for aquatic toxicity tests*, Journal of Chromatography A, no. 1218, s. 4226-4233.

Roszkiewicz, K., 2012, *Próby otrzymania oraz porównanie wydajności pochłaniaczy żelazowych osadzonych na różnych nośnikach*, praca dyplomowa magisterska, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, [maszynopis niepublikowany].

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 marca 2005 r. w sprawie list substancji niedozwolonych lub dozwolonych z ograniczeniami do stosowania w kosmetykach oraz znaków graficznych umieszczanych na opakowaniach kosmetyków, Dz. U. 2005 Nr 72, poz. 642.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych, Dz. U. 2009 L 342/59.

Rydz, J., Sikorska, W., Wolna, K., Marcinkowski A., Szeluga, U., Adamus, G., Kowalczyk, M., 2009, *Biopolimery jako opakowania kosmetyków*, Czasopismo Techniczne. Mechanika, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, nr 3.

Rynek kosmetyków, 2012, <http://www.polishcosmetics.pl/pl/index.php/rynek-kosmetykow#> [dostęp: 04.06.2013].

Sánchez, A., Recillas, S., Font, X., Casals, E., González, E., Puentes, V., 2011, *Ecotoxicity of, and remediation with, engineered inorganic nanoparticles in the environment*, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 30, no. 20, s. 507-516.

Saracyn-Rozbicka, A., 2012, *Zrób dobre wrażenie. Opakowanie też sprzedaje!*, Wiadomości kosmetyczne, <http://wiadomoscikosmetyczne.pl/kosmetycznybiznes/6649-zrob-dobre-wrazenie-opakowanie-te-sprzedaje> [dostęp: 19.04.2012].

Sasseville, D., 2004, *Hypersensitivity to preservatives*, Dermatologic Therapy, vol. 17, s. 251-263.

Schmid, K., Danuser, B., Riediker, M., 2008, *Swiss Nano-Inventory. An assessment of the usage of nanoparticles in Swiss industry*. Final report, Institut universitaire romand de Santé au Travail (Institute for Work and Health), Lausanne, 27.10.2008.

Siegert, W., 2008, *Czy nowe biodegradowalne surowce kompleksujące zastąpią sól tetrasodową EDTA zwiększając efektywność konserwantów?*, Journal of the Polish Society of Cosmetic Chemists, nr 1, s. 34-37.

Siekierski, M., 2008, *Europejskie zasady certyfikacji kosmetyków naturalnych i organicznych*, Journal of the Polish Society of Cosmetic Chemists, nr 1, s. 2-6.

Sikora, M., 2011, *Konserwanty – konieczność stosowania, kosmetyki tradycyjne, kosmetyki naturalne*, http://www.biotechnologia.pl/biotechnologia-portal/info/kosmetologia/34_artykuly-opracowania/ [dostęp: 14.04.2011].

- Silvestre, C., Duraccio, D., Cimmino, S., 2011, *Food packaging based on polymer nanomaterials*, Progress in Polymer Science, no. 36, s. 1766-1782.
- Sionkowski, G., Kaczmarek, H., 2010, *Polimery z nanocząstkami srebra – wybrane układy – otrzymywanie, właściwości, zastosowania*, Polimery, nr 55(7-8), s.545-550.
- Skalska, J., 2012, *Kosmetyki wolne od bakterii*, Wiadomości PKN, Normalizacja, nr 9, s. 10.
- Som, C., Berges, M., Chaudhry, Q., Dusinska, M., Fernandes, T.F., Olsen, S.I., Nowack, B. 2010, *The importance of life cycle concepts for the development of safe nanoproducts*, Toxicology, no. 269, s. 160–169.
- Som, C., Wick, P., Krug, H., Nowack, B., 2011, *Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and façade coatings*, Environment International, no. 37, s. 1131-1142.
- Stewart, A., 2011, *Segmentacja jako podstawa identyfikacji konkurencyjności kosmetyków pielęgnacyjnych do twarzy i ciała*, Studia i Prace Kolegium Zarządzania Finansów, SGH Warszawa Zeszyt Naukowy, nr 110, s. 175-192.
- Stypuła, B., Starowicz, M., Banaś, J., 2010, *Sposób otrzymywania nanocząstek srebra*, Opis patentowy PL 205765 B1.
- Sulek, M.W., Pytlas, K., 2010, *Kształtowanie jakości żeli pod prysznic*, Towaroznawcze Problemy Jakości, nr 3(24), s. 46-56.
- Świdwińska-Gajewska, A.M., 2007, *Nanocząstki (część 1) – Produkt nowoczesnej technologii i nowe zagrożenie w środowisku pracy*, Medycyna Pracy, nr 58(3), s. 243-251.
- Szewczyk, P., 2011, *Nanotechnologie. Aspekty techniczne, środowiskowe i społeczne*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Szewczyk, P., Adamska, D., 2008, *Nowa jakość wyrobów kosmetycznych zawierających nanomateriały oraz związane z tym ryzyko*, Towaroznawcze Problemy Jakości, nr 3(16), s. 9-23.
- Szlecht, A., Schroeder, G., 2010, *Zastosowanie nanotechnologii w kosmetologii*, w: Schroeder, G. (red.), *Nanotechnologia, Kosmetyki, Chemia Supramolekularna*, Wydawnictwo Cursiva, s. 7-33.

Szostak-Kotowa, J., 1990, Mikroflora celulolityczna występująca w wybranych magazynach Archiwum Państwowego w Krakowie, Zeszyty Naukowe, nr 319, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie, s. 67-74.

Szostak-Kotowa, J., 2004, *Biodeterioration of textiles*, International Biodeterioration & Biodegradation, no. 53, s. 165-170.

Technologia kosmetyków i produktów chemii gospodarczej, materiały do ćwiczeń z przedmiotu prowadzonego na Uniwersytecie Technologiczno-Humanistycznym im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, [maszynopis niepublikowany].

Thomas, V., Bajpai, M., Bajpai, S.K., 2011, *In Situ Formation of Silver Nanoparticles within Chitosan-attached Cotton Fabric for Antibacterial Property*, Journal of Industrial Textiles, vol. 40, no. 3, 229-245.

Tiede, K., Hassellöv, M., Breitbarth, E., Chaudhry, Q., Boxall, A.B.A., 2009, *Considerations for environmental fate and ecotoxicity testing to support environmental risk assessments for engineered nanoparticles*, Journal of Chromatography A, no. 1216, s. 503-509.

Tolaymat, T.M., El Badawy, A.M., Genaidy, A., Scheckel, K.G., Luxton, T.P., Suidan, M., 2010, *An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers*, Science of the Total Environment, no. 408, s. 999 – 1006.

Vaidyanathan, R., Kalishwaralal, K., Gopalram, S., Gurunathan, S., *Nanosilver – The burgeoning therapeutic molecule and its green synthesis*, Biotechnology Advances, no. 27, s. 924-937,

Varvaresou, A., Papageorgiou, S., Tsirivas, E., Protopapa, E., Kintziou, H., Kefala, V., Demetzos, C., 2009, *Self-preserving cosmetics*, International Journal of Cosmetic Science, no. 31, s. 163-175.

Vermeiren, L., Devlieghere, F., van Beest, M., de Kruijf, N., Debevere, J., 1999, *Developments in the active packaging of foods*, Trends in Food Science & Technology, vol. 10, s. 77-86.

Wijnhoven, S.W.P., Peijnenburg, W.J.G.M., Herberts, C.A., Hagens, W.I., Oomen, A.G., Heugens, E.H.W., Roszek, B., Bisschops, J., Gosens, I., Van De Meent, D., Dekkers, S., De Jong, W.H., Van Zijverden, M., Sips, A.J.A.M., Geertsma, R.E., 2009, *Nano-silver – a review*

of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment, Nanotoxicology, no. 3(2), s. 109-138.

Williams, L., Adams, W., *Nanotechnology Demystified*, McGraw-Hill, New York 2007.

Witczak, A., Rodewald, D., 2010, *LCA concepts in assessing impact of nanoproducts on the environment*, Towaroznawcze Problemy Jakości, nr 4, s. 42-51.

Wojciechowska, M., Gocki, J., Bartuzi, Z., 2008, *Alergia na kosmetyki*, Polski Merkurusz Lekarski, vol. XXV, nr 145, s. 87-89.

Wzorek, Z., Konopka, M., 2007, *Nanosrebro – nowy środek bakteriobójczy*, Czasopismo Techniczne. Chemia, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, nr 1.

Zeng, R., Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Liang, H.Ch., Zeng, H.M., 2002, *Laser ablation of polymer-based silver nanocomposites*, Applied Surface Science, no. 187, s. 239-247.

Zhang, W., Qiao, X., Chen, J., 2007, *Synthesis of nanosilver colloidal particles in water/oil microemulsion*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, no. 299, s. 22–28.

Zieliński, R., 2009, *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2009.

SUMMARY

Microbial stability of cosmetics, provided by preservatives, determines their safe use. However, despite the positive impact of preservatives, they also demonstrate side effects in the form of an allergic reaction to the users. Therefore, alternative methods of preserving cosmetic products are currently investigated. An increasingly important role in ensuring safety also meets the cosmetic packaging that is inherent with the cosmetic. What matters is the size and the closing of the packaging, but the packaging material is also important. One of the latest trends in packaging industry are nanocomposites. Composites, because of the addition of nanomaterials, are gaining a better, enhanced or entirely new properties. Cosmetics are one of the largest group of consumer products where the application of nanotechnology and nanomaterials is present. The most commonly used nano-ingredient in consumer products is nanosilver, due to its antimicrobial properties. It is suggested that the nanosilver can be a good preservative.

In the doctoral dissertation it is proposed to replace the preservatives contained in cosmetic formulations, through the use of nanosilver, but not entering them into cosmetics, but into its packaging. It is expected therefore to reduce the exposure of users and the aquatic environment on silver nanoparticles, which impact is yet not fully discovered. Achieving a satisfactory level of cosmetic stability, using discussed solving, would allow to increase product quality and consumer satisfaction.

Shampoo was selected as an example of a cosmetic preparation to study. Shampoos have the largest market share of cosmetic products, both Polish and European level. As washable products, shampoos can create the risk to aquatic organisms. Whereas as products with a high water content (70 - 80%), shampoos are favorable environment for the growth of pathogenic microorganisms. That is why ensure their microbiological stability is especially important. The most common type of shampoo package is bottle made of plastic, usually polyethylene or polypropylene. Therefore, PE and PP were selected as tested packaging materials.

Studies necessary to achieve the aim of the dissertation assumed: physicochemical characteristics of PP and PE material used in the studies, evaluation of the microbiological stability of selected cosmetic stored in packages with nanosilver and testing the migration of silver from the packaging into the product.

The results led to a positive verification of all hypotheses. It was concluded that the use of nanosilver in polymer packaging of selected cosmetic formulation (such as shampoo) can be, in certain circumstances, an effective method of the product preservation.

Spis tabel

Tabela 1. Porównanie właściwości cząstek ditlenku tytanu w zależności od ich wielkości....	14
Tabela 2. Najpopularniejsze konserwanty stosowane w kosmetykach.....	20
Tabela 3. Przykładowe substancje wykazujące właściwości konserwujące	22
Tabela 4. Główne czynniki narażenia człowieka na nanomateriały pochodzące z żywności, produktów konsumenckich i medycznych	34
Tabela 5. Lista kosmetyków z nanosrebrem dostępnych na polskim rynku	45
Tabela 6. Podział kosmetyków ujętych w spisie na kategorie	47
Tabela 7. Lista raportów w zakresie badań nad nanotechnologią poddanych analizie.....	64
Tabela 8. Pojemniki PP użyte w badaniach	72
Tabela 9. Folie PE użyte w badaniach	73
Tabela 10. Charakterystyka głównych składników badanego szamponu do włosów.....	76
Tabela 11. Charakterystyka składników mieszaniny konserwantów Phenonip.....	77
Tabela 12. Skład szamponu do włosów przygotowanego do badań (100 g)	78
Tabela 13. Zawartość srebra w pojemnikach PP oraz foliach PE	85
Tabela 14. Wyniki testów konserwacji wyrażone liczbą drobnoustrojów [jtk/ml].....	91
Tabela 15. Kryteria akceptacji w teście konserwacji	92
Tabela 16. Logarytmy redukcji dla poszczególnych drobnoustrojów	93
Tabela 17. Wyniki testów konserwacji preparatów przechowywanych w kolbkach szklanych wyrażone liczbą drobnoustrojów [jtk/ml]	96
Tabela 18. Strefy zahamowania wzrostu mierzone metodą dyfuzji krążkowej.....	98
Tabela 19. Strefy zahamowania wzrostu mierzone metodą dyfuzji studzienkowej.....	99
Tabela 20. Liczba bakterii <i>Pseudomonas aeruginosa</i> w preparatach przechowywanych w woreczkach z folii polietylenowej [jtk / ml]	105
Tabela 21. Liczba bakterii <i>Staphylococcus aureus</i> [jtk / ml] w preparatach przechowywanych w woreczkach z folii polietylenowej [jtk / ml].....	105
Tabela 22. Liczba drobnoustrojów <i>Candida albicans</i> [jtk / ml] w preparatach przechowywanych w woreczkach z folii polietylenowej [jtk / ml].....	105

Spis ilustracji

Rysunek 1. Wartość rynku kosmetyków i produktów do pielęgnacji ciała [mln EUR] w latach 2007 – 2012	9
Rysunek 2. Wartość i udział poszczególnych kategorii produktowych [mln EUR] w całości polskiego rynku kosmetycznego [3,3 mld EUR] w Polsce w 2011 r.....	9
Rysunek 3. Własności wpływające na jakość szamponów do włosów.....	11
Rysunek 4. Podział nanocząstek ze względu na sposób powstawania.....	26
Rysunek 5. Liczba nanoproductów dostępnych na światowym rynku w latach 2006-2010 ...	29
Rysunek 6. Główne materiały stosowane w nanoproductach: srebro (Silver), węgiel (Carbon), tytan (Titanium), krzemionka (Silicon/Silica), cynk (Zinc), złoto (Gold)	30
Rysunek 7. Dwa rodzaje błędów popełnianych przy ocenie bezpieczeństwa produktów	36
Rysunek 8. Etapy całego cyklu życia nanoproductu.....	38
Rysunek 9. Interpretacja prawa Amara w zakresie oddziaływania nanotechnologii (nanotechnologies), a w konsekwencji nanoproductów (nanoproducts) i nanoodpadów (nanowaste), ilościowo (quantity) w czasie (time), w okresie krótkim (short-run) i długim (long-run)	42
Rysunek 10. Udział ilościowy poszczególnych kategorii w ogólnej liczbie kosmetyków	49
Rysunek 11. Stosunek ilości kosmetyków dla mężczyzn do ogółu kosmetyków w spisie.....	50
Rysunek 12. Procentowy udział poszczególnych kategorii w ogólnej liczbie kosmetyków ...	50
Rysunek 13. Podział kosmetyków z nanosrebrem ze względu na bezpośrednie oddziaływanie na wodę, powietrze lub glebę	52
Rysunek 14. Zależność oddziaływania w stosunku do użytkowania.....	53
Rysunek 15. Schemat oceny wpływu kosmetyków z nanosrebrem na środowisko naturalne.	54
Rysunek 16. Wartość produkcji sprzedanej przemysłu dla głównych rodzajów opakowań....	56
Rysunek 17. Rodzaje materiałów polimerowych o działaniu przeciwdrobnoustrojowym	60
Rysunek 18. Liczba publikacji we wskazanych obszarach w poszczególnych odstępach czasu (2011-2012 r.).....	66
Rysunek 19. Liczba publikacji dotyczących ekotoksykologii oraz ekotoksykologii i produktów konsumenckich dla nanosrebra oraz cząstek srebra w poszczególnych latach (w przypadku roku 2012 tylko pierwsza połowa roku).....	67
Rysunek 20. Opakowania folii pochodzących z rynku	73
Rysunek 21. Zawartość srebra [ppm] w pojemnikach PP oraz foliach PE	86
Rysunek 22. Zawartość srebra [ppm] w pojemnikach PP oraz foliach PE uszeregowane rosnąco	87
Rysunek 23. Obraz TEM dla pojemnika PP nr 1	87
Rysunek 24. Obraz TEM dla pojemnika PP 1 (a) i dla pojemnika PP 2 (b)	88
Rysunek 25. Obraz SEM dla folii PE 1 (a) i PE 2 (b).....	88
Rysunek 26. Obraz SEM dla folii PE 3 (a) i PE 4 (b).....	88
Rysunek 27. Porównanie zahamowania wzrostu bakterii <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	94
Rysunek 28. Porównanie zahamowania wzrostu bakterii <i>Staphylococcus aureus</i>	94
Rysunek 29. Porównanie zahamowania wzrostu grzybów <i>Candida albicans</i>	95
Rysunek 30. Strefa zahamowania wzrostu poszczególnych drobnoustrojów przez Sulforokanol oznaczone metodą dyfuzji krążkowej	99

Rysunek 31. Strefa zahamowania wzrostu poszczególnych drobnoustrojów metodą dyfuzji studzienkowej, oznaczania: S – Sulforokanol, R-D – Rokamid, R-L – Rokanol, P – ekstrakt z pokrzywy	100
Rysunek 32. Średnie oddziaływanie wszystkich składników mieszaniny na dany mikroorganizm, metoda dyfuzji krążkowej	101
Rysunek 33. Średnie oddziaływanie wszystkich składników mieszaniny na dany mikroorganizm, metoda dyfuzji studzienkowej	101
Rysunek 34. Strefy zahamowania wzrostu drobnoustrojów dla poszczególnych składników, metoda dyfuzji studzienkowej.....	102
Rysunek 35. Strefy zahamowania wzrostu drobnoustrojów dla poszczególnych składników, metoda dyfuzji krążkowej	102
Rysunek 36. Wyniki oznaczenia skuteczności przeciwdrobnoustrojowej folii PE dla bakterii <i>P. aeruginosa</i>	103
Rysunek 37. Próby szamponu do włosów przechowywane w woreczkach z folii PE.....	104
Rysunek 38. Zmiany liczby drobnoustrojów w poszczególnych próbach dla <i>P.aeruginosa</i> . 106	
Rysunek 39. Zmiany liczby drobnoustrojów w poszczególnych próbach dla <i>S. aureus</i>	107
Rysunek 40. Zmiany liczby drobnoustrojów w poszczególnych próbach dla <i>C. albicans</i>	108
Rysunek 41. Porównanie pojemników PP	113
Rysunek 42. Porównanie folii PE	113

Wykaz publikacji

Publikacja w czasopiśmie

- 1 *Antimicrobial Properties of Socks Protected with Silver Nanoparticles* / Foltynowicz Zenon, Gwiazdowska Daniela, **Rodewald Dorota**, Nowaczyk Agnieszka, Filipiak Marian. - FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe 2013 nr 5(101) - Łódź : Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych (IBWCh), Łódź. s. 91-96 - Summ. - Bibliogr.
- 2 *Evaluation of the impact of cosmetics with nanosilver on the environment* / **Rodewald Dorota**. - Intercathedra 2012 nr 28/4 - Poznań : Department of Economics and Wood Industry Management, Poznań University of Life Sciences. s. 84-87 - Summ. - Bibliogr.
- 3 *Kosmetyki bez konserwantów?* / **Rodewald Dorota**. // W : Gospodarka, technologia, zarządzanie. - Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu (UEP), 2012. S. 281-289 - Summ. - Bibliogr. ISBN 978-83-7417-661-3
- 4 *Pochłaniacze tlenu w opakowaniu* / **Rodewald Dorota**, Foltynowicz Zenon. - Tworzywa Sztuczne w Przemysle 2012 nr 4 - Racibórz : Media Tech s.c.. s. VIII-X - Bibliogr.
- 5 *Nanokosmetyki jako nowy trend w przemyśle kosmetycznym* / **Rodewald Dorota**, Foltynowicz Zenon. - Świat Przemysłu Kosmetycznego 2011 nr 4 - Farmacom. s. 12-15 - Bibliogr.
- 6 *Nanoodpady jako nowy rodzaj odpadów potencjalnie zagrażających środowisku* / **Rodewald Dorota**, Foltynowicz Zenon. - Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska 2011 nr 2 - Gliwice : Politechnika Śląska. Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów. s. 21-26 - Summ. - Bibliogr.
- 7 *Opakowania polimerowe zawierające nanosrebro* / Foltynowicz Zenon, **Rodewald Dorota**. - Tworzywa Sztuczne w Przemysle 2011 nr 4 - Racibórz : Media Tech s.c.. s. XIII-XIV - Bibliogr.
- 8 *Impact of chosen consumer products containing nanosilver on microorganisms* / Koci Vladimir, **Rodewald Dorota**, Foltynowicz Zenon. // W : Current Trends in Commodity Science : Selected Quality Problems - Poznań : Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu (UEP), 2010. S. 29-37 - Summ. - Bibliogr. ISBN 978-83-7417-533-3
- 9 *LCA concepts in assessing impact of nanoproducts on the environment* / Witczak Agata, **Rodewald Dorota**. - Towaroznawcze Problemy Jakości / Polish Journal of Commodity Science 2010 nr 4(25) - Radom : Instytut Technologii Eksploatacji - PIB. s. 42-51 - Summ. - Bibliogr.

Publikacja w materiałach konferencyjnych

- 1 *Preparaty kosmetyczne w opakowaniach z nanosrebrem* / **Rodewald Dorota**. // W : Sesja Sprawozdawcza Doktorantów UEP 2013 organizowana przez Radę Doktorantów UEP i Wydział Towaroznawstwa: komunikaty - Poznań : Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, 2013. s. 73-74 - Bibliogr.
- 2 *Cosmetic preservation by using nanosilver in the packaging instead of parabens in the product* / Foltynowicz Zenon, **Rodewald Dorota**, Gwiazdowska Daniela, Filipiak Marian. // W : Ecotoxicology revisited / red. Dragan M. Jevtic - Kraków : Setac CEE, 2012. 143 S. - Summ. ISBN 978-83-935990-0-4
- 3 *Nowe trendy w konserwacji kosmetyków* / **Rodewald Dorota**. // W : Młodzi naukowcy dla

- polskiej nauki, część V : nauki przyrodnicze - Kraków : CREATIVETIME, 2012. 162 S. - Summ. ISBN 978-83-63058-14-2
- 4 *Oddziaływanie przeciwdrobnoustrojowe opakowań polimerowych z nanosrebrem / Rodewald Dorota.* // W : Młodzi naukowcy dla polskiej nauki Część VIII - Kraków : CREATIVETIME, 2012. S. 103-106 - Summ. - Bibliogr. ISBN 978-83-63058-22-7
 - 5 *Wstępne wyniki badań nad zastąpieniem parabenów nanosrebrem / Rodewald Dorota.* // W : Sesja Sprawozdawcza Doktorantów UEP 2012 organizowana przez Radę Doktorantów UEP i Wydział Towaroznawstwa : komunikaty - Poznań : Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, 2012. s. 54-55 - Summ. - Bibliogr.
 - 6 *Characteristic of cosmetic products with nanosilver available on polish market / Charakterystyka produktów kosmetycznych z nanosrebrem dostępnych na polskim rynku / Rodewald Dorota.* // W : Recenzovaný sborník příspěvků interdisciplinární mezinárodní vědecké konference doktorandů - Hradec Králové : MAGNANIMITAS, Hradec Králové, Česká republika, 2011. S. 876-882 - Summ. - Bibliogr. ISBN 978-80-904877-3-4
 - 7 *Czy zagrażają nam nanoodpady? / Rodewald Dorota, Foltynowicz Zenon.* // W : Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii. Materiały i Biomateriały / red. Tomasz Pędziński, Robert Przekop, Krzysztof Stankiewicz - Poznań : Wydawnictwo Nauka i Innowacje, 2011. 213 S. - Summ. - Bibliogr. ISBN 978-83-93410-61-3
 - 8 *Nanosrebro w opakowaniu czy w produkcji? / Rodewald Dorota.* // W : Sesja Sprawozdawcza Doktorantów UEP 2011 organizowana przez Wydział Towaroznawstwa i Radę Doktorantów UEP : komunikaty - Poznań : Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, 2011. s. 51-52 - Summ.
 - 9 *Oddziaływanie nanocząstek srebra na środowisko naturalne / Rodewald Dorota, Foltynowicz Zenon.* // W : V Krajowa Konferencja Nanotechnologii. NANO 2011 / red. Jarosław Rybicki, Wojciech Sadowski - Gdańsk : Politechnika Gdańska, 2011. S. 187-188 - Summ. - Bibliogr. ISBN 978-83-930549-3-0
 - 10 *Opakowania przedłużające trwałość produktu / Rodewald Dorota, Foltynowicz Zenon.* // W : Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii. Materiały i Biomateriały / red. Tomasz Pędziński, Robert Przekop, Krzysztof Stankiewicz - Poznań : Wydawnictwo Nauka i Innowacje, 2011. 214 S. - Summ. - Bibliogr. ISBN 978-83-93410-61-3
 - 11 *Produkty kosmetyczne z nanosrebrem dostępne na polskim rynku oraz ich potencjalny wpływ na środowisko naturalne / Rodewald Dorota, Foltynowicz Zenon.* // W : V Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie - Toruń : Wydział Chemii, UMK Toruń, 2011. 17 s. - Summ.
 - 12 *Safety of Products Containing Nanosilver / Foltynowicz Zenon, Nowaczyk Agnieszka, Gwiazdowska Daniela, Filipiak Marian, Rodewald Dorota.* // W : Current trends in commodity science : book of abstracts : 11th IComSC' 11, IGWT Symposium Series, 12th-14th September 2011, Poznań Poland. / red. eds.: Daniela Gwiazdowska, Hanna Śmigielska - Poznań : Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, 2011. 48 s. - Summ.
 - 13 *Ile 'nano' jest w rynkowych nanoproductach / Rodewald Dorota, Foltynowicz Zenon.* // W : IV Krajowa Konferencja Nanotechnologii Nano 2010 - Poznań : Politechnika Poznańska (PP), 2010. 286 s. - Summ. - Bibliogr.
 - 14 *Impact of nanosilver from cleaning liquids on chosen marine microorganism / Rodewald Dorota, Foltynowicz Zenon, Koci Vladimir.* // W : 2nd NanoImpactNet Conference. For a

healthy environment in a future with nanotechnology - Lozanna : Institute for Work and Health, Lausanne, Switzerland, 2010. 121 s. - Summ.

- 15 *Możliwości wykorzystywania nanosrebra w chemii gospodarczej* / **Rodewald Dorota**. // W : Sesja Sprawozdawcza Doktorantów UEP 2010 organizowana przez Wydział Towaroznawstwa i Radę Doktorantów UEP : komunikaty - Poznań : Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, 2010. s. 49-50 - Summ. - Bibliogr.
- 16 *The effect of nanosilver from chosen consumer products on marine bacteria* / **Rodewald Dorota**, Foltynowicz Zenon, Koci Vladimir. // W : Science and Technology for Environmental Protection - Sevilla : SETAC, 2010. s. MO 385 - Summ.
- 17 *Impact of chosen consumer products containing nanosilver on microorganisms* / Foltynowicz Zenon, **Rodewald Dorota**. // W : Current Trends in Commodity Science : book of abstracts. Proceedings of the 10th International Conference (IGWT). 2009 / red. R. Zieliński - Poznań : Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu (UEP), 2009. 144 s. - Summ.

Rozdział w monografii naukowej

- 1 *Kosmetyki z nanosrebrem oraz ich wpływ na środowisko naturalne* / red. dr inż. Marcin Kuczera. [Aut.] **Rodewald Dorota**. // W : Nowe trendy w naukach przyrodniczych 3 - Kraków : CREATIVETIME, 2012. S. 58-65 - Bibliogr.
- 2 *Nowe trendy w konserwacji kosmetyków* / red. Marcin Kuczera. [Aut.] **Rodewald Dorota**. // W : Nowe trendy w naukach przyrodniczych 2 - Kraków : CREATIVETIME, 2012. S. 63-68 - Bibliogr. ISBN 978-83-63058-17-3