

Analitica delle fragranze nei prodotti cosmetici

Claudia Leoni



www.iss.it

Oli essenziali: cosmetici, aromi o profumi per ambiente? La chimica nascosta nei prodotti

Webinar 17 maggio 2023



CENTRO NAZIONALE
SOSTANZE CHIMICHE,
PRODOTTI COSMETICI E
PROTEZIONE DEL CONSUMATORE

I prodotti per la cura della persona sono diventati **uno strumento importante** per il benessere e la cura del nostro corpo. In genere, si tratta di miscele complesse di diverse sostanze chimiche, variabili a seconda dell'uso previsto, quali conservanti, coloranti, fissativi, filtri UV, solventi, fragranze e altro.

in
particolare

Le fragranze svolgono un ruolo particolarmente importante nei prodotti cosmetici poiché li rendono più attrattivi.



Tra le fragranze naturali, gli oli essenziali sono comunemente più usati nell'industria della cosmesi.

Possono essere in grado di agire contemporaneamente come conservanti e agenti attivi offrendo diversi benefici alla pelle.



www.iss.it

Oli essenziali: cosmetici, aromi o profumi per ambiente? La chimica nascosta nei prodotti

Webinar 17 maggio 2023

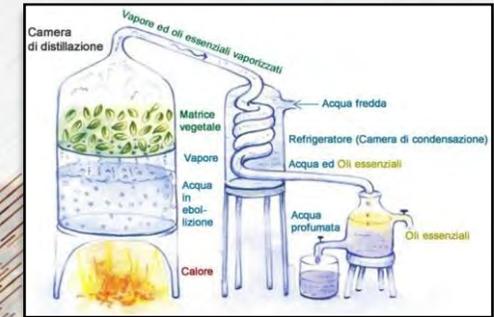
Gli oli essenziali sono composti naturali di origine vegetale costituiti da miscele di sostanze volatili a temperatura ambiente.

Provengono da quasi 60 famiglie botaniche e si possono trovare distribuite tra tutte le specie di piante.



Questi includono fiori e infiorescenze (es. camomilla, lavanda, rosa), foglie (es. basilico, alloro, citronella, menta piperita, rosmarino), frutti (pepe nero, noce moscata), buccia (arancia, bergamotto, limone, mandarino), semi (anice, cumino, cardamomo, finocchio), bacche (pimento, ginepro), corteccia (cannella, cassia, sassofrasso), legno (cedro, canfora, sandalo), radice e rizomi (zenzero, vetiver, curcuma), e resina (mirra, incenso).

L'olio viene definito "essenziale" perché contiene un profumo distintivo, o essenza, della pianta. Contiene soprattutto idrocarburi volatili provenienti da diverse parti delle piante ed è un prodotto naturale ottenuto tramite distillazione, distillazione a vapore o spremitura, nel caso degli agrumi.



Un olio essenziale o un prodotto a base di oli essenziali destinato a usi cosmetici è normato a livello europeo dal Regolamento 1223/09 sui prodotti cosmetici, oltre a derivare da piante ammesse all'uso in tali tipologie di prodotti.



La chimica degli oli essenziali

- Non sono costituiti da una singola molecola, bensì da una miscela di diverse molecole.



Miscela di composti aromatici e alifatici.

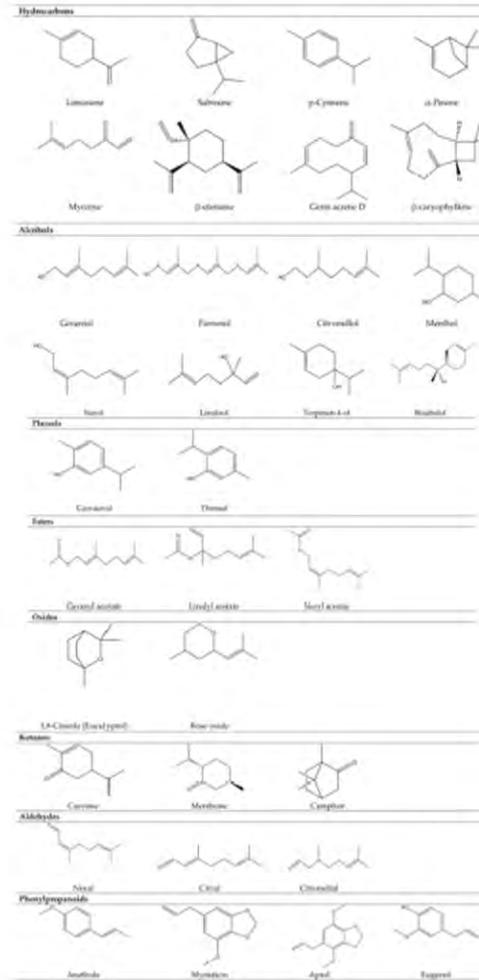


Figure 1. Examples from major classes of compounds in essential oils.

Sharmeen, J. B., Mahomoodally, F. M., Zengin, G., & Maggi, F. (2021). Essential Oils as Natural Sources of Fragrance Compounds for Cosmetics and Cosmeceuticals. *Molecules* (Basel, Switzerland), 26(3), 666.

- Il contributo di ogni singolo componente della miscela all'aroma percepito non dipende dalla sua concentrazione ma dalla sua struttura e volatilità.
- Sono solubili in alcol, etere e nei solventi organici ma presentano scarsa solubilità in acqua.

Perché analizzare gli oli essenziali?



L'analisi è generalmente richiesta per:

- Valutare la composizione attraverso la caratterizzazione del loro *chemical pattern* (generalmente in termini di abbondanza relativa normalizzata o più raramente come concentrazione assoluta di uno o più marcatori) da confrontare con le monografie della Farmacopea o la norma ISO, se disponibile;
- Valutare la presenza di un'adulterazione (composti sintetici “simil-naturali” o oli vegetali);
- Quantificare i composti che possono essere considerati tossici o nocivi per l'uso umano (ad es. sospetti allergeni) e/o limitati dalla normativa vigente sui cosmetici

Nel triennio 2020-2023 il 60% delle notifiche presenti nel portale «Safety Gate» nella categoria Prodotti Cosmetici, sono dovute alla presenza di fragranze non conformi al Regolamento cosmetici



www.iss.it

Oli essenziali: cosmetici, aromi o profumi per ambiente? La chimica nascosta nei prodotti

Webinar 17 maggio 2023



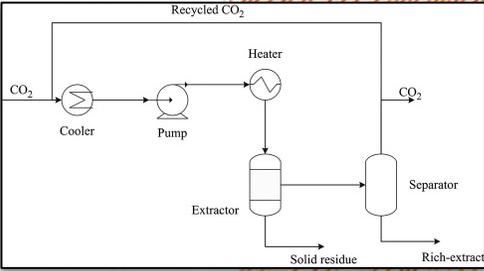
CENTRO NAZIONALE
SOSTANZE CHIMICHE,
PRODOTTI COSMETICI E
PROTEZIONE DEL CONSUMATORE

Analisi degli oli essenziali

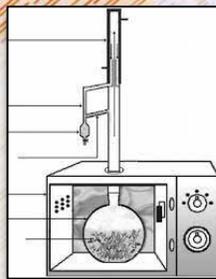
In letteratura sono proposte diverse tecniche per l'estrazione e l'analisi dei composti di interesse mediante specifici sistemi di rivelazione.

Tecniche di estrazione

- Distillazione a vapore (SD) e Distillazione a vapore combinata con estrazione con solvente (SDE)



- Estrazione con fluidi supercritici (SFE)



- Estrazione assistita con microonde (MAE)

Tecniche specifiche di estrazione per GC

- Estrazione mediante spazio di testa (HS)

- Microestrazione su fase solida (SPME)

GAS CROMATOGRAFIA

La gascromatografia è la tecnica analitica più frequentemente applicata nell'analisi degli oli essenziali. La volatilità e la polarità dei costituenti dell'olio essenziale hanno reso la GC la tecnica di elezione.

- **Gascromatografia ad alta velocità (High speed GC)**
- **Gascromatografia enantioselettiva (ES-GC)**
- **Gascromatografia bidimensionale (GCxGC)**

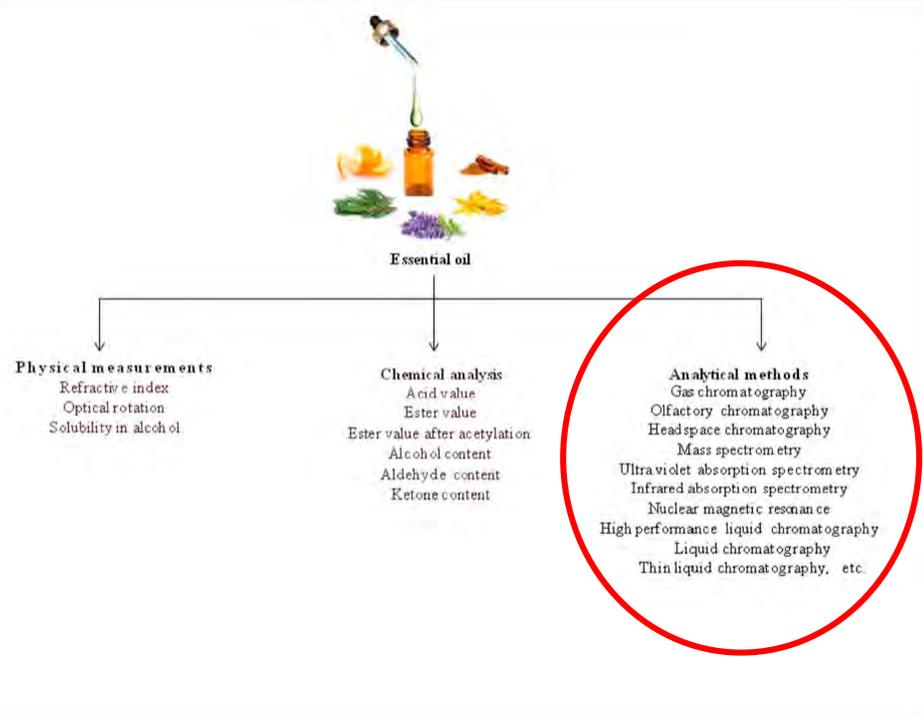


Figure 2. Analysis of essential oils.

Sharmeen, J. B., Mahomoodally, F. M., Zengin, G., & Maggi, F. (2021). Essential Oils as Natural Sources of Fragrance Compounds for Cosmetics and Cosmeceuticals. *Molecules* (Basel, Switzerland), 26(3), 666.

CROMATOGRAFIA LIQUIDA (LC)

CROMATOGRAFIA LIQUIDA AD ALTA PRESTAZIONE (HPLC)

CROMATOGRAFIA LIQUIDA BIDIMENSIONALE (LC- LC)

SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE (NMR)

Sistemi di rivelazione

- Spettrometria di massa (MS)

- Rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID)

- Spettrometria di Massa Isotopica (IRMS)

- Spettroscopia ultravioletta (UV)

- Rivelatore a Serie di Diodi (DAD)

- Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR)

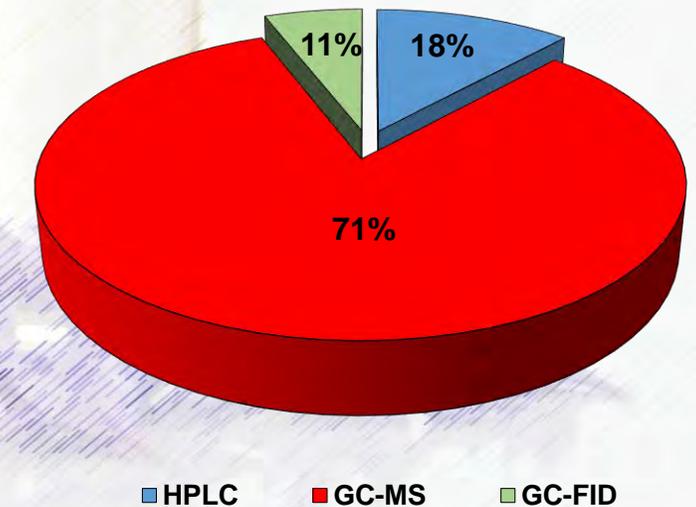


La rete europea dei Laboratori per il controllo dei prodotti cosmetici (OCCL)



Substance name	Method type
Musk ambrette, musk ketone, musk xylene, musk tibetene, musk mosken, fixolide, celestolide, cashmeran, galaxolide, camphor, menthol, Eucalyptol, Thujon, Menthon, Methylsalicylate, Linalool Amylcinnamyl aldehyde, amylicinnamyl alcohol, anisalcohol, benzylalcohol, benzylbenzoate, benzylsalicylate, benzyl cinnamyl acid, isomethylionone, coumarin, farnesol, hexyl cinnamyl aldehyde, hydroxycitronellal, lylal, cinnamyl aldehyde, cinnamyl alcohol, limonene, linalool, citronellol, methyl 2-Octynoate, geraniol, citral, eugenol, alpha-Isomethyl Ionone, isoeugenol, butylphenyl methylpropional (Synonym: Lilial).	GC-MS GC-FID
Amylcinnamal, cinnamal, hydroxycitronellol, alpha-hexylcinnamaldehyde, lylal, benzylalcohol, eugenol, amisyralcohol, benzylbenzoate, benzylcinnamate, benzylsalicylate, coumarin, limonene, alphaisomethylionone, methyl 2-octynoate, lilial, amylicinnamylalcohol, cinnamylalcohol, citronellol, geraniol, isoeugenol, linalool, farnesol.	GC-MS
Carvone Eugenol and isoeugenol.	HPLC
Amyl cinnamal, Amylcinnamyl alcohol, Anisyl alcohol, Benzyl alcohol, Benzylbenzoate, Benzyl cinnamate, Benzyl salicylate, Cinnamal, Cinnamyl alcohol, Citral, Citronellol, Coumarin, Eugenol, Farnesol, Geraniol, Hexylcinnamaldehyde, Hydroxycitronellal, Isoeugenol, Lilial, Limonene, Linalool, Lylal, Methyl Heptine Carbonate, Methyl eugenol, α -Isomethylionone.	GC/MS
Amylcinnamyl alcohol, Amyl cinnamal, Anise alcohol, Benzyl alcohol, Benzyl benzoate, Benzyl cinnamate, Benzyl salicylate, Butylphenyl methylpropional (Lilial), Cinnamic alcohol, Cinnamic aldehyde, Citral, Citronellol, Coumarin, Eugenol, Farnesol, Geraniol, alpha-Hexylcinnamaldehyde, Hydroxycitronellal, Hydroxyisohexyl-3-Cyclohexene carboxaldehyde (Lylal), Isoeugenol, Limonene, Linalool, Methyl-2-octynoate, alpha-Isomethyl ionone.	GC/MS
Campher, menthol, eucalyptol, eugenol.	GC/MS
Nitric musk compounds, Methyl eugenol, safrole, camphor, menthol, Musk Xylene, Musk Ketone, Musk Ambrette, Moskene, Musk Tibetene, Cashmeran, Celestolide, Phantolide, Muscone, Tonalide, Galaxolide Bisabolol.	GC-MS SPME-GC/MSMS HS-GC/MS
Coumarin, Eugenol, Cinnamal, Geraniol, Linalool, Citronellol, Cinnamaldehyde, Limonene, Citral	HPLC-DAD
alpha-amylicinnamylalcohol, alpha-amylicinnamaldehyde, alpha-hexylcinnamaldehyde, gamma-methylionone, anisyl alcohol, benzyl alcohol, benzyl benzoate, benzyl cinnamate, benzyl salicylate, cinnamaldehyde, cinnamyl alcohol, citral, citronellol, coumarine, eugenol, farnesol, geraniol, hydroxy citronellal, isoeugenol, lilial, limonene, linalool, lylal, methyl eugenol, methyl heptyn carbonate.	GC-MS
Limonene, Benzyl alcohol, Linalool, Methyl 2-octynoate, Coumarin, Amyl cinnamal, Amylcinnamyl alcohol, Hexyl cinnamal, Benzyl benzoate, Benzyl cinnamate, Citronellol, Anise alcohol, Eugenol, Geraniol, Isoeugenol, alpha-Isomethyl ionone, Benzyl salicylate, Lilial, Citral, Amyl cinnamal, cinnamyl alcohol, hydroxycitronellal, isoeugenol, benzylsalicylate, hydroxy-methylpentyl-cyclohexencarboxaldehyde, anisyl alcohol, farnesol, 2-(4-tert-butylbenzyl)propionaldehyde, linalool, hexylcinnamaldehyde, d-limonen, methylheptine carbonate, 3-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one	HPLC/DAD GC/MS
Limonene, Linalool, Citronellol, Geraniol, Citral, Hydroxycitronellal Cinnamal, Cinnamyl alcohol, Eugenol, Methyl eugenol, Isoeugenol, Butylphenyl methylpropional (Lilial), Coumarin, Farnesol, Amyl cinnamal, Hydroxyisohexyl 3-cyclohexene carboxaldehyde (Lylal), Amylcinnamyl alcohol, Hexyl cinnamal.	GC-MS
B-pinene, α -terpinene, limonene, eucalyptol, phenylacetaldehyde, benzyl alcohol, linalool, citronellal, menthone, camphor, menthol, allylanisole, methyl 2-octynoate, citronellol, linalylacetate, geraniol, 2-phenoxyethanol, carvone, citral, trans-anethole, safrole, cinnamal, 7-hydroxy-citronellal, anisyl alcohol, cinnamyl alcohol, eugenol, methyleugenol, vanilline, isoeugenol, alpha-isomethyl ionone, coumarin, butylphenyl methylpropional, chloratranol, amyl-cinnamal, (-)- α -bisabolol, Hydroxymethyl pentylcyclohexene carboxaldehyde, amylicinnamyl alcohol, atranole, farnesol, alpha-hexylcinnamal, benzylbenzoate, benzylsalicylate, benzylcinnamate, triclosan.	GC-MS
Camphor, thymol, menthol.	GC-FID

Coordina e supporta i laboratori nella sorveglianza del mercato e nella condivisione dei metodi di analisi.



www.iss.it

Oli essenziali: cosmetici, aromi o profumi per ambiente? La chimica nascosta nei prodotti

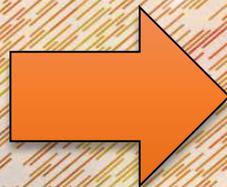
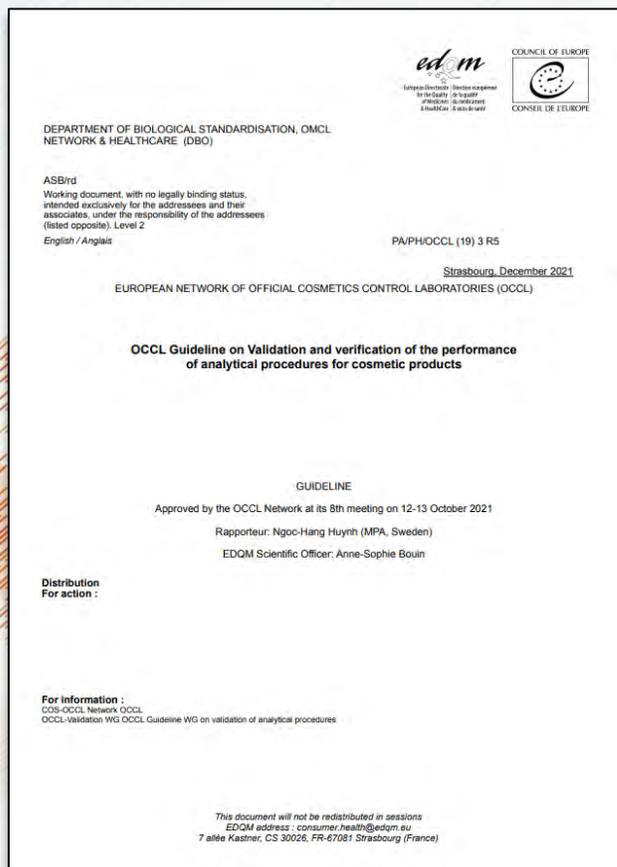
Webinar 17 maggio 2023



CENTRO NAZIONALE
SOSTANZE CHIMICHE,
PRODOTTI COSMETICI E
PROTEZIONE DEL CONSUMATORE

Assicurazione e controllo qualità

Nello sviluppo di un metodo analitico, dovrebbe essere stabilita una procedura di assicurazione/controllo qualità (QA/QC) che garantisca l'affidabilità e la precisione dei risultati.



Linee guida per metodi di prova analitici sviluppati dai singoli laboratori per l'analisi di prodotti cosmetici secondo il regolamento (CE) n. 1223/2009.

Caratteristiche di prestazione del metodo da valutare:

- selettività,
- linearità,
- sensibilità (LOD, LOQ),
- accuratezza e precisione

Conclusioni



Agilent
GC7890B
MSD5977A

	Analita	Cas Number	Regolamento (CE) n. 1223/2009	Regolamento (CE) n. 1272/2008
1	Musk moskene	116-66-5	EU. Prohibited Substances: Annex II, Regulation 1223/2009/EC on Cosmetic Products, as amended by Regulation (EU) 2022/1531, OJ L 240, 16 September 2022	No classificazione
2	Musk tibeten	145-39-1	EU. Prohibited Substances: Annex II, Regulation 1223/2009/EC on Cosmetic Products, as amended by Regulation (EU) 2022/1531, OJ L 240, 16 September 2022	No classificazione
3	Musk xylene	81-15-2	EU. Restricted Substances: Annex III, Regulation 1223/2009/EC on Cosmetic Products, as amended by Regulation (EU) 2022/1531, OJ L 240, 16 September 2022	Expl. 1.1 Carc. 2 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1
4	Musk Ketone	81-14-1	EU. Restricted Substances: Annex III, Regulation 1223/2009/EC on Cosmetic Products, as amended by Regulation (EU) 2022/1531, OJ L 240, 16 September 2022	Carc. 2 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1
5	Safrole	94-59-7	EU. Prohibited Substances: Annex II, Regulation 1223/2009/EC on Cosmetic Products, as amended by Regulation (EU) 2022/1531, OJ L 240, 16 September 2022	Acute Tox. 4 Muta. 2 Carc. 1B
6	Methyl Eugenol	93-15-2	EU. Restricted Substances: Annex III, Regulation 1223/2009/EC on Cosmetic Products, as amended by Regulation (EU) 2022/1531, OJ L 240, 16 September 2022	No classificazione
7	Limonene	138-86-3	EU. Restricted Substances: Annex III, Regulation 1223/2009/EC on Cosmetic Products, as amended by Regulation (EU) 2022/1531, OJ L 240, 16 September 2022	Flam. Liq. 3 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1
8	Linalool	78-70-6	EU. Restricted Substances: Annex III, Regulation 1223/2009/EC on Cosmetic Products, as amended by Regulation (EU) 2022/1531, OJ L 240, 16 September 2022	Skin Sens. 1B
9	Lilial	80-54-6	EU. Prohibited Substances: Annex II, Regulation 1223/2009/EC on Cosmetic Products, as amended by Regulation (EU) 2022/1531, OJ L 240, 16 September 2022	Repr. 1B
10	Lylal	31906-04-4	EU. Prohibited Substances: Annex II, Regulation 1223/2009/EC on Cosmetic Products, as amended by Regulation (EU) 2022/1531, OJ L 240, 16 September 2022	Skin Sens. 1A



www.iss.it

Oli essenziali: cosmetici, aromi o profumi per ambiente? La chimica nascosta nei prodotti

Webinar 17 maggio 2023



CENTRO NAZIONALE
SOSTANZE CHIMICHE,
PRODOTTI COSMETICI E
PROTEZIONE DEL CONSUMATORE



Istituto Superiore di Sanità

**Centro Nazionale delle Sostanze Chimiche, Prodotti
Cosmetici e Protezione del Consumatore (CNSC)**



Dott.ssa Claudia Leoni

Laboratorio per la Sicurezza Chimica

claudia.leoni@iss.it

Tel. +39 06 4990 3531

GRAZIE !!!



www.iss.it

Oli essenziali: cosmetici, aromi o profumi per ambiente? La chimica nascosta nei prodotti

Webinar 17 maggio 2023



**CENTRO NAZIONALE
SOSTANZE CHIMICHE,
PRODOTTI COSMETICI E
PROTEZIONE DEL CONSUMATORE**