

Paweł PISZCZ, Martyna DZWIGAŁOWSKA, Bronisław K. GŁÓD *

Zakład Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, Instytut Chemii,
Wydział Nauk Ścisłych, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach,
ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce

*Autor do korespondencji, e-mail: bk@onet.eu

Całkowity potencjał antyoksydacyjny preparatów kosmetycznych zawierających ekstrakty roślinne

Streszczenie: *Toniki oraz maseczki do twarzy są popularnymi kosmetykami stosowanymi do pielęgnacji skóry. Mogą one wykazywać właściwości antyoksydacyjne. Spowalniają procesy starzenia się skóry i pozwalają na zachowanie młodego wyglądu na długi czas. Aby nadać właściwości antyoksydacyjne preparatom kosmetycznym, można wzbogacać je w ekstrakty roślinne, które w swoim składzie zawierają antyoksydanty. Miarą właściwości antyoksydacyjnych może być całkowity potencjał antyoksydacyjny (CPA), który jest sumą zawartości wszystkich badanych w danym materiale antyoksydantów. W pracy wykonano pomiary CPA gotowych masek z glin kosmetycznych, masek z glin wzbogaconych ekstraktami roślinnymi, a także toniku domieszkowanego ekstraktami roślinnymi. W badaniach zastosowano metody spektrofotometryczne wykorzystujące rodniki DPPH, ABTS^{•+} oraz wyznaczono całkowite stężenie polifenoli stosując metodę Folina-Ciocalteu'a. W pracy wykonano też wstępne pomiary CPA preparatów kosmetycznych stosując wysokosprawną chromatografię cieczową z detekcją elektrochemiczną (HPLC/ED).*

Słowa kluczowe: *preparaty kosmetyczne, glinki kosmetyczne, toniki kosmetyczne, antyoksydanty, całkowity potencjał antyoksydacyjny*

Total antioxidant potential of cosmetic products containing plant extracts

Abstract: *Tonics and face masks are popular cosmetics used for skin care. They may have antioxidant properties. They slow down the aging process of the skin and allow you to preserve the young look for a long time. To give antioxidant properties to cosmetic products, they can be enriched with plant extracts that contain antioxidants in their composition. A measure of antioxidant properties can be the total antioxidant potential (TAP), which is the sum of the content of all antioxidants tested in a given material. In the work we was measures of TAP of masks made of cosmetic clays, clay masks enriched with plant extracts, as well as tonic doped with plant extracts. In order to investigate the TAP we used spectrophotometric (DPPH, ABTS^{•+}, total concentration of polyphenols - Folina-Ciocalteu reagent) and chromatographic methods (HPLC/ED).*

Keywords: *cosmetic products, cosmetic clays, cosmetic tonics, antioxidants, total antioxidant potential*

1. Wstęp (Introduction)

Gliny należą do najbardziej rozpowszechnionych skał osadowych, które składają się głównie z minerałów glinowych, takich jak kaolinit, illit, montmorylonit i inne krzemiany glinu, jak również z innych składników np. ziarna kwarcowe, apatyt, granit, wodorotlenek żelaza, itp. Według ich składu mineralogicznego, istnieją trzy główne grupy glin: kaolinit, montmorylonit i illit oraz około trzydzieści różnych typów czystej gliny w tych kategoriach. Jednak większość naturalnych glin jest mieszaninami tych różnych typów [1, 2].

Jedną z ważnych właściwości gliny jest adsorpcja i zdolność do oddziaływania z jonami metali z otoczenia. Dlatego gliny zajmują znaczące miejsce na liście naturalnych sorbentów i mogą być użyte do usuwania jonów metali ciężkich i związków organicznych z wody przemysłowej, co stanowi jedno z głównych wyzwań współczesnej cywilizacji. Oprócz stosowania w ochronie środowiska, właściwości adsorpcyjne gliny znajdują również zastosowanie w przemyśle spożywczym, na przykład w celu oczyszczania wina [1].

Ponadto, gliny są bardzo ważne w medycynie i kosmetykach, gdzie zmieszane z wodą, tworzą roztwór koloidalny, który po spożyciu działa jako naturalny środek przeczyszczający, pochłaniający zarówno organiczne, jak i nieorganiczne zanieczyszczenia, metale ciężkie jak i wolne rodniki. Gliny i minerały glinowe są składnikami wielu produktów do pielęgnacji skóry, jak kremy, ale mogą być niezależnie stosowane w przypadku wyprysków i różnego rodzaju wysypek skórnych [1, 3].

Glinki kosmetyczne ze względu na ich zdolności sorpcyjne, właściwości reologiczne, inercje chemiczne i niską lub zerową toksyczność są szeroko stosowane w produkcji różnych produktów farmaceutycznych i kosmetycznych. Właściwości terapeutyczne gliny pochodzą ze złożonego składu chemicznego i są to: antytoksyczne, antyseptyczne, bakteriobójcze, przeciwzapalne, wchłaniające i demineralizujące. Głównymi składnikami glinek są tlenki tj. glinu, magnezu, żelaza itd. [3, 4, 9].

Ze względu na zdolność pochłaniania toksyn z naskórka i zanieczyszczeń z porów, minerały glinowe są aktywnymi bazami w maskach do twarzy. Są one zalecane do zwalczania stanów zapalnych skóry, takich jak wrzody i trądzik. Również kremy do masażu bentonitowego mają zdolność otwierania porów skóry i ułatwienia penetracji aktywnych składników [3].

Skóra jest stale atakowana przez promieniowanie słoneczne, a promieniowanie ultrafioletowe jest głównym czynnikiem szkodliwym dla naszego zdrowia. Najbardziej wiarygodnym podejściem do ochrony przeciwśłonecznej jest zakrycie skóry przy użyciu cienkiego filmu zawierającego miejscowy preparat przeciwśłoneczny. Odpowiednie właściwości optyczne gliny bentonitowej umożliwiły opracowanie nowych preparatów przeciwśłonecznych. Preparat, zawierający minerały bentonitowe i zeolitowe, był w stanie pochłaniać najwyższy poziom światła UV w porównaniu z dostępnym w handlu środkiem do opalania [5]. Wyróżnia się pięć podstawowych rodzajów glinek – zieloną, czerwoną, białą, żółtą i niebieską.

Glinka zielona (montmorillonite clay) jest wydobywana na terenie Francji. Jest bogata w takie mikroelementy jak: krzem, potas, magnez, żelazo oraz wapń. Zastosowana jako maseczka na twarz ma właściwości oczyszczające, ściągające, matujące. Jest pomocna w walce z trądzikiem, wspomaga gojenie wyprysków. Glinka zielona jest dobrym sorbentem, przez co pomaga usuwać zanieczyszczenia ze skóry i regulować nadmierne przetłuszczanie się cery, działa bakteriobójczo [1, 6].

Glinkę czerwoną (red illite clay) wydobywa się na terenie Francji. Charakteryzuje ją największa zawartość żelaza ze wszystkich glinek. Jako maseczka poprawia koloryt skóry, wspomaga leczenie trądziku w wieku dojrzałym, wzmacnia naczynia krwionośne. Działa również oczyszczająco, regulująco i przeciwzapalnie [1, 7, 8].

Glinka biała (kaolin clay) ma najłagodniejsze działanie dla skóry ze wszystkich glinek. Wydobywa się ją głównie w Brazylii i Pakistanie. Zawiera najmniej mikroelementów w porównaniu do innych glinek, ale ma to też swoje zalety, mianowicie działa najmniej drażniąco, przez co poleca się ją do skóry wrażliwej. Ma ona działanie łagodzące i przyspiesza gojenie się drobnych ranek i zadrapań [1, 8].

Glinka żółta (yellow illite clay) jest bardzo podobna do glinki czerwonej. Zawiera również dużą ilość żelaza, a poza tym jest też bogata w potas i krzem. Nadaje się do skóry trądzikowej, ponieważ pomaga łagodzić wypryski, oraz ogranicza wydzielanie sebum. Dobrze oczyszcza skórę, a także działa antyseptycznie [1, 7].

Glinka niebieska (blue betonite clay) jest wydobywana na Krymie, a także w Tybecie i charakteryzuje się stosunkowo dużą zawartością glinu oraz potasu. Usuwa zanieczyszczenia ze skóry, poprawia jej koloryt i detoksykuje. Ma też działanie ujędmiające oraz łagodzące podrażnienia skóry [7, 8].

Celem pracy było określenie całkowitego potencjału antyoksydacyjnego preparatów kosmetycznych tj. ekstrakty z glinek oraz toników kosmetycznych. Zbadano CPA zarówno gotowych, dostępnych w sprzedaży glinek, jak również glinek wzbogaconych (domieszkowanych) ekstraktami z roślin, przygotowanych „domowym sposobem”. CPA zbadano metodami fotometrycznymi w odniesieniu do rodników DPPH i kationorodnika ABTS [10]. Określono również całkowite stężenie polifenoli metodą Folina-Ciocalteu'a. Wykonano także wstępne pomiary CPA produktów kosmetycznych stosując wysokosprawną chromatografię ciecząową z detekcją elektrochemiczną (HPLC/ED).

2. Część eksperymentalna (Experimental)

W pracy stosowano następujące odczynniki: metanol (99,9 % HPLC), DPPH, ABTS, wolframian sodu, molibdenian sodu, siarczan litu, nadsiarczan potasu – Sigma-Aldrich, Steinheim, Niemcy; Na₂CO₃ (węglan sodu), kwas galusowy, Na₂HPO₄·H₂O (wodorooortofosforan disodu), NaH₂PO₄·H₂O (diwodorooortofosforan sodu), brom – POCh, Gliwice, Polska; kwas solny, kwas ortofosforowy – Alchem, Warszawa, Polska; woda trójrotnie destylowana – otrzymana w aparacie kwarcowym.

W pracy stosowano następującą aparaturę analityczną: spektrofotometr mikroplótkowy Epoch™ (BioTek Instruments, Inc. USA). Zakres długości fal aparatu: 200 ÷ 999 nm, rozdzielczość: 1 nm. W pomiarach fotometrycznych zostały użyte płytki 96-dołkowe. Korzystano także z zestawu do wysokosprawnej chromatografii ciecząowej (HPLC) Knauer (Berlin, Niemcy), który składał się z: degazera (Smartline Manager 5000), pompy dwułożkowej (Smartline 1000), autosamplera (Smartline 3900), kolumny analitycznej 5 µm C18, 4 x 150 mm (EuroSpher, Knauer) oraz detektora elektrochemicznego (Recipe 3000, Berlin, Niemcy), a także komputera z oprogramowaniem Clarity Chrom V 2.6 2007. Korzystano z dwóch wag analitycznych: RADWAG, WAA, 100/C/1 (Radom, Polska) o dokładności 10⁻⁴ g oraz Sartorius, Werke GmbH (Göttingen, Niemcy) o dokładności 10⁻⁶ g. W pracy korzystano także z pipet automatycznych ośmiokanałowych 100 ÷

1200 μ l i 10 \div 200 μ l Capp electronic (Odense, Dania); aparatu kwarcowego Heraeus Quarzglas (Destamat, Niemcy) oraz wirówki laboratoryjnej MPW 251 (MPW Med. Instruments, Polska).

Materiałem badawczym stosowanym w pracy były róże rodzaje gliniek, gotowe oraz domieszkowane, przygotowywane w różny sposób, zależnie od stosowanej metody pomiarowej CPA.

Naważki o masie 2,5 g gliniek: zielonej, czerwonej, niebieskiej, białej, żółtej, zielonej z ekstraktem z zielonej herbaty, zielonej z ekstraktem z lawendy, niebieskiej z ekstraktem z żeń-szenia ekstrahowano w wodzie o objętości 25 ml każdą (100 mg/ml). Tak przygotowane zawiesiny (maseczki) odwirowano, a następnie roztwór z nad osadu przesączono przez sączonek o średnicy porów 45 μ m.

W próbkach typu eppendorf odważono po 2,5 g gliniek: zielonej, żółtej, czerwonej, niebieskiej, białej, zielonej z ekstraktem z zielonej herbaty, zielonej z ekstraktem z lawendy, niebieskiej z ekstraktem z żeń-szenia. Do każdej próbki dodano po 0,5 ml roztworu DPPH (0,2 mM) i całość wymieszano. Następnie próbkę odwirowano, a roztwór do badania pobierano pipetą z nad osadu.

Cztery naważki z glinki białej o masie 2,5 g ekstrahowano w następujących naparach z herbat (0,6 g herbaty w 40 ml wody; 15 mg/ml): białej, czerwonej, zielonej i czarnej o objętości 25 ml. Analogicznie przygotowano próbki z glinką niebieską i tymi samymi naparami z herbat.

Przygotowano także dwie naważki z glinki zielonej o masie 2,5 g każda, które następnie ekstrahowano w naparach z lawendy oraz zielonej herbaty (15 mg/ml) o objętości 25 ml. Odważono także glinę niebieską o masie 2,5 g, która została ekstrahowana w naparze z żeń-szenia (15 mg/ml) o objętości 25 ml. Tak przygotowane próbki masek na twarz zostały odwirowane, a następnie przesączone przez sączonek o średnicy porów 45 μ m.

Do próbek typu eppendorf odmierzone po 1000 μ l toniku kosmetycznego oraz 200 μ l ekstraktów roślinnych (herbaty: zielona, czerwona, czarna, biała; lawenda, żeń-szeń), których stężenie wynosiło 15 mg/ml. Stężenie ekstraktu w tak sporządzonym roztworze toniku wynosiło 3 mg/ml.

Oznaczanie CPA gliniek metodą DPPH (Determination of TAP clays using DPPH assay)

Warunki pomiarowe dobrano tak, aby różnica we właściwościach antyoksydacyjnych produktów kosmetycznych była zauważalna. Do dołka na płytce pomiarowej (w przypadku wodnych ekstraktów jak i ekstraktów roślinnych gliniek) odmierzone: 250 μ l roztworu DPPH (0,2 mM), 5 μ l próbki rozcieńczonej w stosunku 1:1 z wodą, oraz 45 μ l wody; natomiast w próbie kontrolnej 250 μ l DPPH dopełniono 50 μ l wody. Pomiar spektrofotometryczny wykonywany był przy długości fali 517 nm i trwał 20 min., a oznaczenie CPA wykonano po 5 minutach. Wyniki CPA przeliczono na ekwiwalent kwasu galusowego, GAE (mg GA/ 1 g próbki). Wykonano krzywą kalibracyjną dla kwasu galusowego: $C_{GA} = 0,1288/A$ (gdzie: C_{GA} – stężenie kwasu galusowego, A – absorbancja). Została ona opracowana na podstawie trójrotnie powtórzonych pomiarów absorbancji dla sześciu różnych stężeń kwasu galusowego z zakresu stężeń GA 0 \div 8,3 μ g/ml.

W przypadku toników kosmetycznych wyznaczono CPA^{DPPH} (na podstawie ww. krzywej kalibracyjnej). W tym celu do dołków na płytce odmierzone po 285 μ l roztworu DPPH i po 15 μ l próbek toników opisanych w części eksperymentalnej.

Oznaczono również CPA gliniek bezpośrednio ekstrahowanych roztworem DPPH. Do dołków w płytce odmierzone po 300 μ l roztworów przygotowanych sposobem opisanym w części eksperymentalnej, a próbę kontrolną stanowił czysty roztwór DPPH. Dla tak przygotowanych próbek wykonano widma w zakresie długości fali: 300-800 nm. Obliczeń CPA^{DPPH} dokonano na podstawie zmian absorbancji rodnika DPPH zmierzonej przy długości fali 517 nm. Obliczenia % inkubacji próbki korzystając ze wzoru: $\%CPA = \frac{A_{kontrol.} - A_{próbki}}{A_{kontrol.}} \cdot 100\%$

Oznaczanie całkowitego stężenia polifenoli (Determination of total polyphenols concentration)

Całkowite stężenie polifenoli produktów kosmetycznych wyznaczono metodą fotometryczną stosując odczynnik Folina-Ciocalteu'a. W celu wyznaczenia CPA^{FC} maseczek z gliniek kosmetycznych w ekstraktach roślinnych do dołków na płytce odmierzone: 25 μ l odczynnika FC, 100 μ l Na₂CO₃ (20%), 120 μ l H₂O i 5 μ l próbki. W próbie odniesienia zamiast próbki dodano wodę. Tak przygotowany materiał do badań odstawiono w ciemne miejsce na 30 min., a następnie mierzono absorbancję, przy długości fali 765 nm.

W przypadku badań CPA^{FC} toników kosmetycznych reakcję z odczynnikiem FC przeprowadzono w próbkach typu eppendorf. Do każdej próbki dodano 100 μ l FCR, 400 μ l Na₂CO₃, 480 μ l H₂O oraz 20 μ l próbki. Probówki odstawiono w ciemne miejsce na 25 min. i po tym czasie odwirowano. Do dołków na płytce odpipetowano po 250 μ l badanego roztworu do każdego badanego dołka i mierzono absorbancję przy 765 nm.

Zarówno dla masek z gliniek jak i dla toników kosmetycznych wartości CPA^{FC} przeliczono na ekwiwalenty kwasu galusowego. Analogicznie jak w przypadku metody DPPH wykonano krzywą kalibracyjną dla kwasu galusowego (równanie krzywej: $A = 0.092 \cdot C_{GA}$) i przeliczano na ekwiwalent GA.

Oznaczenie CPA gliniek metodą ABTS (*Determination of TAP clays using ABTS assay*)

CPA masek z gliniek kosmetycznych oznaczono także w odniesieniu do kationorodników ABTS. W tym celu do dołków na płytce odpipetowano po 298 μ l odczynnika ABTS⁺⁺ oraz po 2 μ l próbek gliniek w ekstraktach roślinnych i rozcieńczonych w stosunku 1:1. Pomiarów dokonano przy dwóch długościach fal 415 i 730 nm. CPA zostało przedstawione jako % inkubacji (CPA [%]).

CPA mierzone za pomocą metody HPLC z detekcją elektrochemiczną (ED) (*TAP measured by HPLC method with electrochemical detection*)

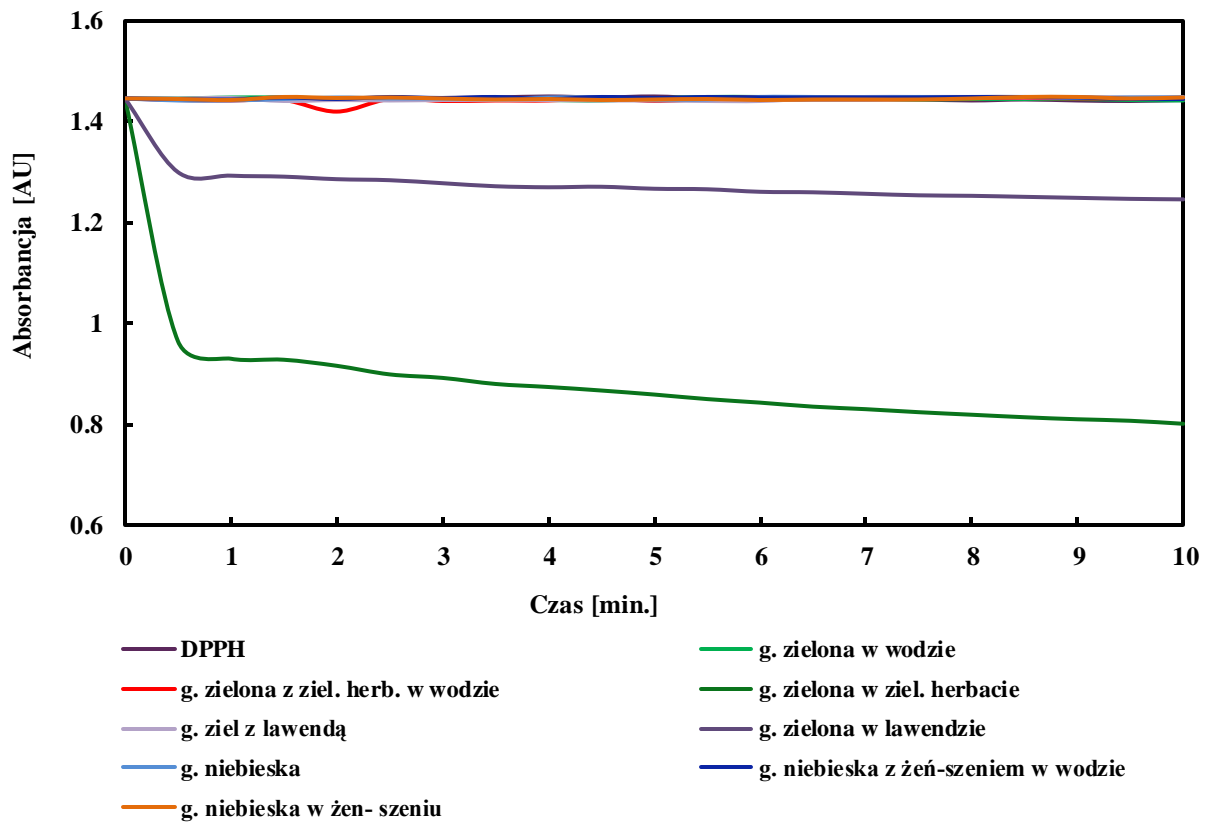
W pracy dokonano także wstępnych badań CPA produktów kosmetycznych metodą HPLC z detekcją elektrochemiczną (ED) w warunkach RP-18 (niepolarna faza stacjonarna) [11]. Jako fazę ruchomą zastosowano bufor fosforanowy (pH 5,8) z 5 % dodatkiem metanolu. Za pomocą autosamplera na kolumnę zostały wstrzyknięte próbki (20 μ l próbki glinki niebieskiej z zieloną herbatą o stężeniu 7,5 mg/ml oraz próbki tej samej glinki z białą herbatą 3 mg/ml), szybkość przepływu fazy ruchomej wynosiła 1 ml/min. Pomiar chromatograficzny prowadzono w zakresie potencjałów 0,6 ÷ 0,8V.

3. Wyniki i ich dyskusja (*Results and discussion*)

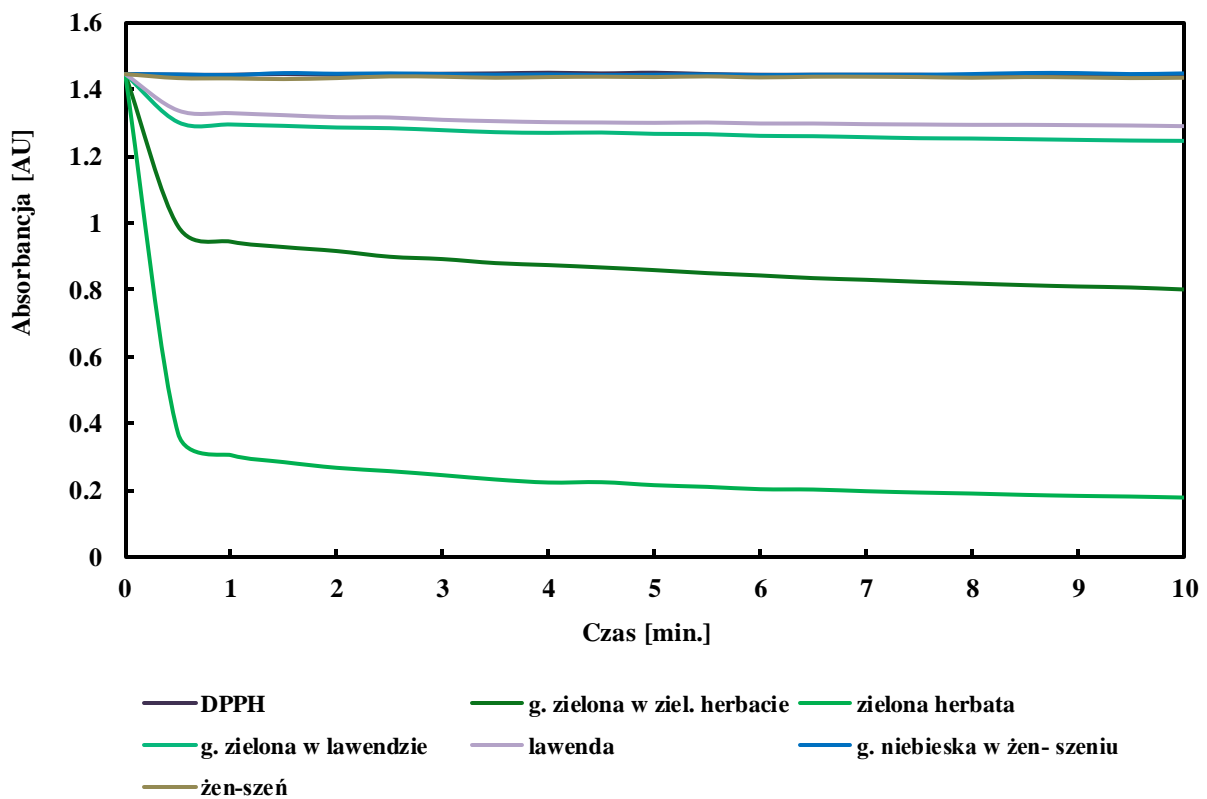
Zależność zmian absorbancji od czasu trwania reakcji rodników DPPH z ekstraktami masek z gliniek gotowych, które zawierały w składzie ekstrakty roślinne oraz masek domieszkowanych przedstawiono na rysunku 1. Z przeprowadzonego eksperymentu wynika, że tylko ekstrakty wodne masek domieszkowanych (maski z glinki zielonej z zieloną herbatą, oraz maski z glinki zielonej z lawendą) wykazują duże właściwości antyoksydacyjne. Pozostałe ekstrakty z masek nie reagują z rodnikami DPPH.

Podobne badania przeprowadzono także dla ekstraktów z gliniek kosmetycznych domieszkowanych ekstraktami roślinnymi oraz dla samych ekstraktów roślin (rys. 2). Z przeprowadzonego eksperymentu wynika, że glinka zielona wyraźnie zmniejsza właściwości antyoksydacyjne herbaty zielonej, ale zwiększa je minimalnie w przypadku lawendy.

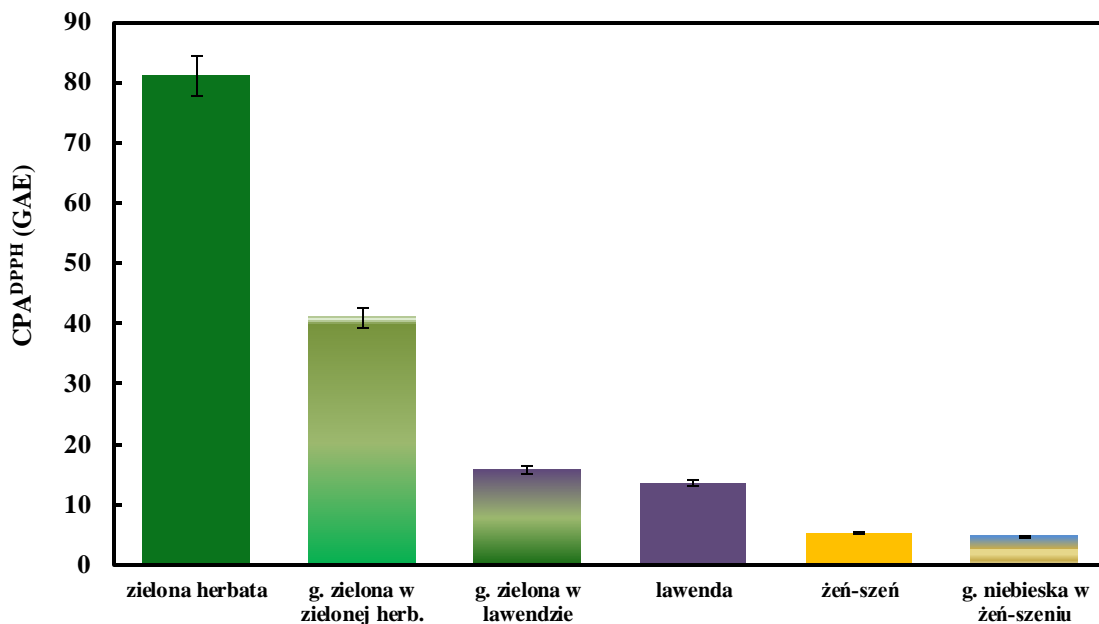
Z przeliczenia CPA^{DPPH} na GAE wynika, że 1 g ekstraktu z zielonej herbaty odpowiada 81 mg kwasu galusowego, natomiast na 1 g ekstraktu z glinki domieszkowanej zieloną herbatą przypada 41 mg kwasu galusowego (rys. 3). Wynika z tego, że CPA^{DPPH} ekstraktu z zielonej herbaty zmniejsza się prawie o połowę. Można wywnioskować, że glinka ma duże właściwości adsorpcyjne. Najprawdopodobniej na jej powierzchni zostaje zaadsorbowana znaczna część związków o charakterze antyoksydacyjnym obecnych w ekstrakcie z herbaty zielonej. Zmniejsza się CPA^{DPPH} ekstraktu herbaty, ale rośnie glinki. Podobny efekt, lecz w bardzo małym stopniu jest zauważalny dla glinki domieszkowanej lawendą. Ekstrakt z żeń-szenia i glinki nim domieszkowanej wykazuje podobne wartości CPA^{DPPH}.



Rys. 1. Porównanie zmian absorbancji w metodzie DPPH.
 Fig. 1. Comparison of changes of absorbance in DPPH assay.

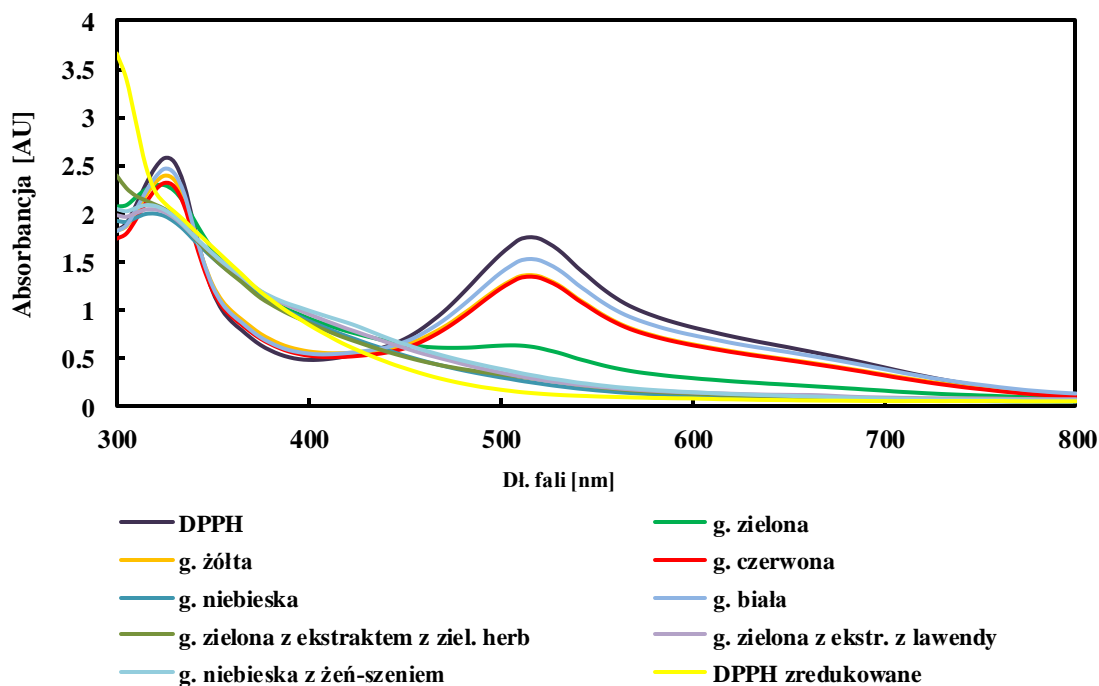


Rys. 2. Zmiany absorbancji w metodzie DPPH.
 Fig. 2. Change of absorbance in DPPH assay.

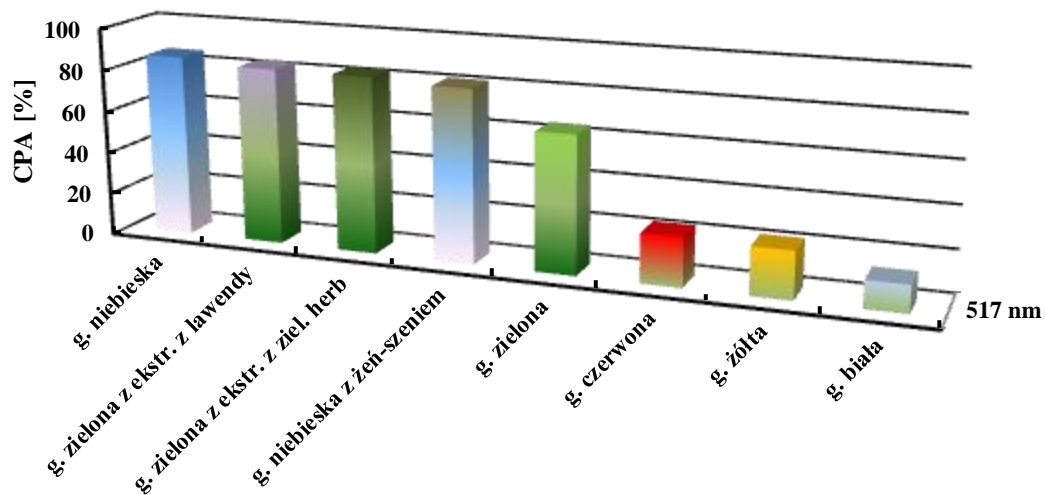


Rys. 3. CPA badanych gliniek wyznaczony metodą DPPH.
Fig. 3. TAP of tested clays determined using DPPH assay.

Widma metanolowych roztworów rodników DPPH otrzymanych w wyniku bezpośredniej reakcji z różnymi rodzajami ekstraktów z gliniek przedstawiono na rysunku 4. Na ich podstawie można wywnioskować, że glinki zielona i niebieska bezpośrednio reagują z DPPH, roztwór zabarwia się na kolor żółty, a widmo odpowiada zredukowanej formie DPPH-H. Glinki te pochodzą od minerałów montmorylonitu i betonitu [5], które są podobne pod względem budowy, stąd też mogą wynikać podobieństwa w ich reakcjach z rodnikami DPPH. Pozostałe glinki żółta, czerwona i biała, które pochodzą od minerałów illitu i kaolinitu [5] nie reagują bezpośrednio z DPPH (lub reagują w bardzo niewielkim stopniu, nieznaczny spadek absorpcji przy 517 nm). Wartości CPA% zbadanych próbek przedstawiono na rysunku 5. CPA^{DPPH} ekstraktów z gliniek zielonej i niebieskiej waha się pomiędzy 64-86%.

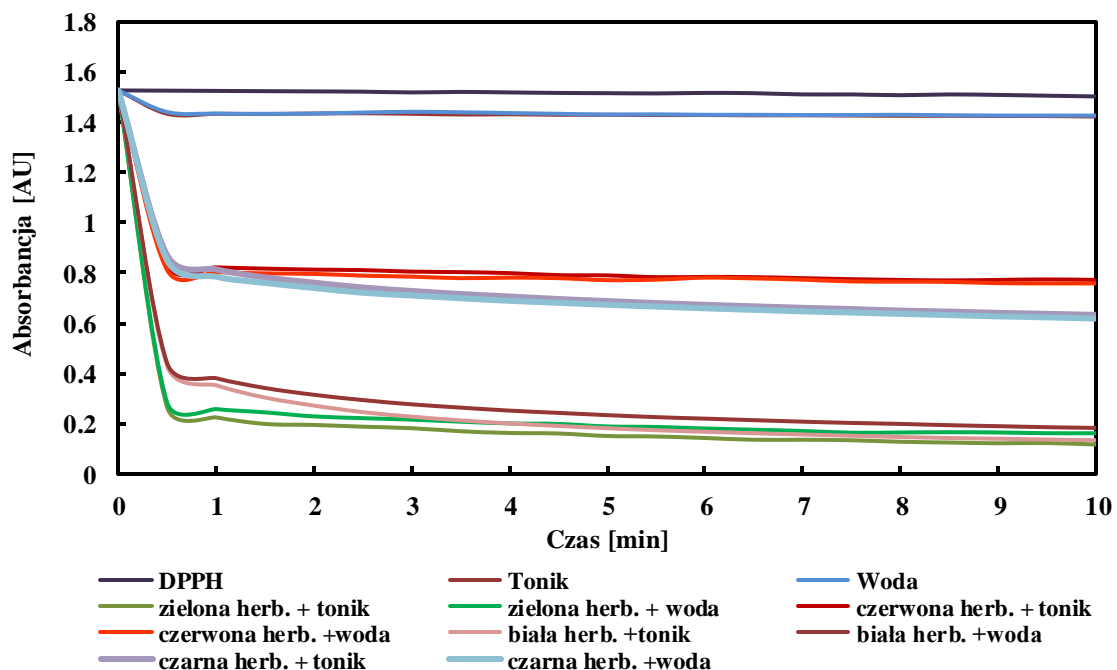


Rys. 4. Widma UV/vis roztworów DPPH.
Fig. 4. Spectrum UV/vis of DPPH solutions.

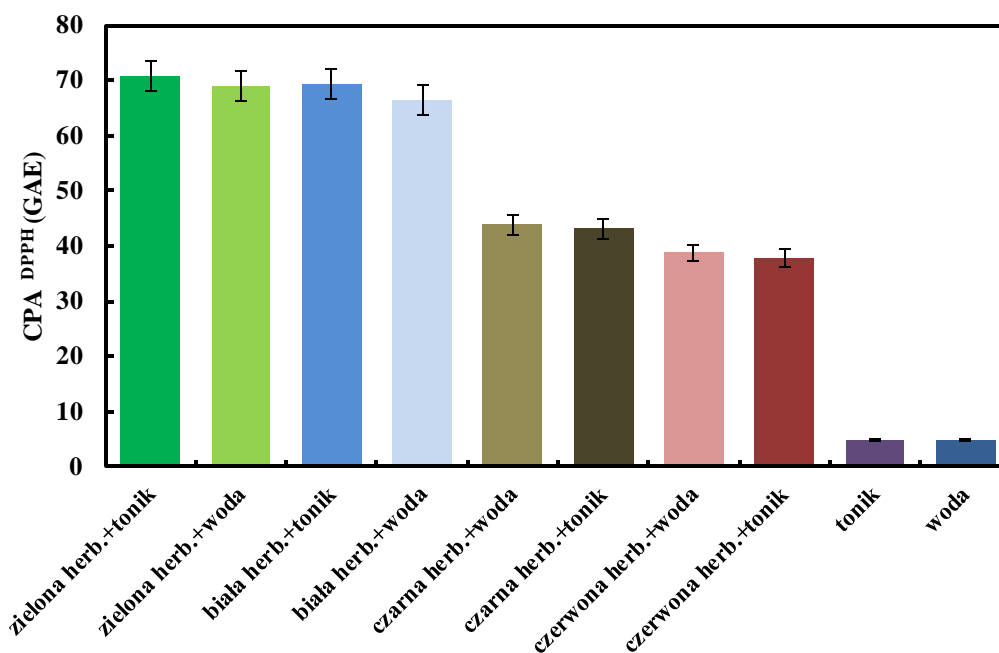


Rys. 5. CPA badanych gliniek wyznaczony metodą DPPH (roztwór DPPH z nad osadu gliniek).
 Fig. 5. TAP of tested clays determined using DPPH assay (DPPH solution from over the clay sediment).

Zależności zmian absorpcji od czasu trwania reakcji rodników DPPH z tonikiem wzbogaconym ekstraktami roślinnymi oraz ekstraktami z dodatkiem wody (zamiast toniku) przedstawiono na rysunku 6. Na podstawie tej zależności można wywnioskować, że tonik nie ma dużego wpływu na zmianę właściwości antyoksydacyjnych ekstraktów roślinnych, jednakże pod względem użytkowym i pielęgnacyjnym toniku dodatek ekstraktu zawierającego antyoksydanty jest korzystny. Wartości CPA^{DPPH} toników oraz ekstraktów roślinnych przedstawiono jako GAE (rys. 7). Przykładowo na 1 g mieszanki zielonej herbaty z tonikiem przypada 71 mg kwasu galusowego, a na 1 g mieszanki zielonej herbaty z wodą przypada 69 mg kwasu galusowego, więc są to wyniki mieszczące się w granicach niepewności pomiarowej.

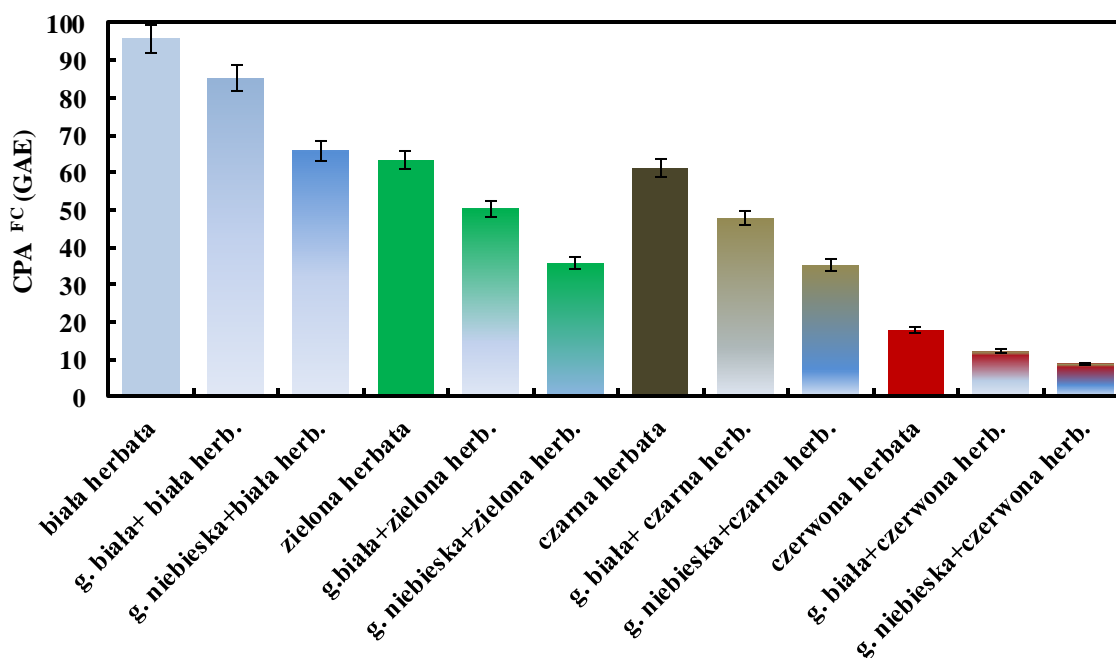


Rys. 6. Porównanie zmian absorpcji w metodzie DPPH (toniki).
 Fig. 6. Comparison of changes of absorbance in DPPH assay for tonics.



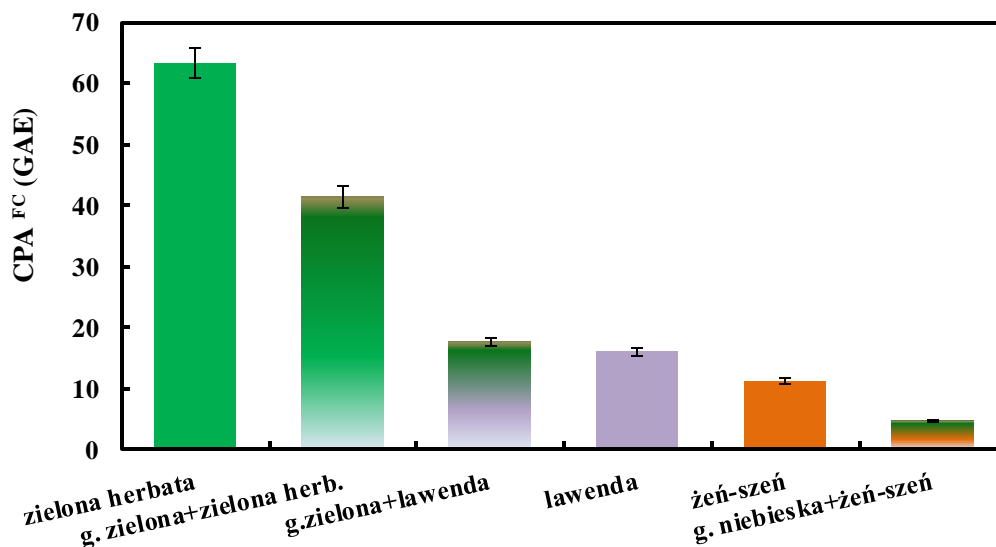
Rys. 7. CPA toników i ekstraktów roślinnych wyznaczony metodą DPPH.
Fig. 7. TAP of tested tonics and herbal extracts determined using DPPH assay.

Całkowite stężenie polifenoli wyznaczone dla ekstraktów z herbat: białej, zielonej, czarnej i czerwonej, oraz gliniek białej i niebieskiej (różniących się między sobą budową) domieszkowanych tymi ekstraktami przedstawiono na rysunku 8. Glinki wyraźnie zmniejszają zawartość polifenoli w ekstraktach z herbat. Glinka biała zmniejsza tę zawartość w mniejszym stopniu, a glina niebieska w większym. Prawdopodobnie wynika to z budowy minerału glinowego, a stężenie związków fenolowych zmniejsza się w wyniku ich adsorpcji na powierzchni gliny. Z punktu widzenia masek na twarz, wzbogacanie ich o ekstrakty roślinne wpływa korzystnie na walory pielęgnacyjne.



Rys. 8. CPA gliniek domieszkowanych i ekstraktów roślinnych wyznaczony metodą FC.
Fig. 8. TAP of tested clays with extracts and herbal extracts determined using FC assay.

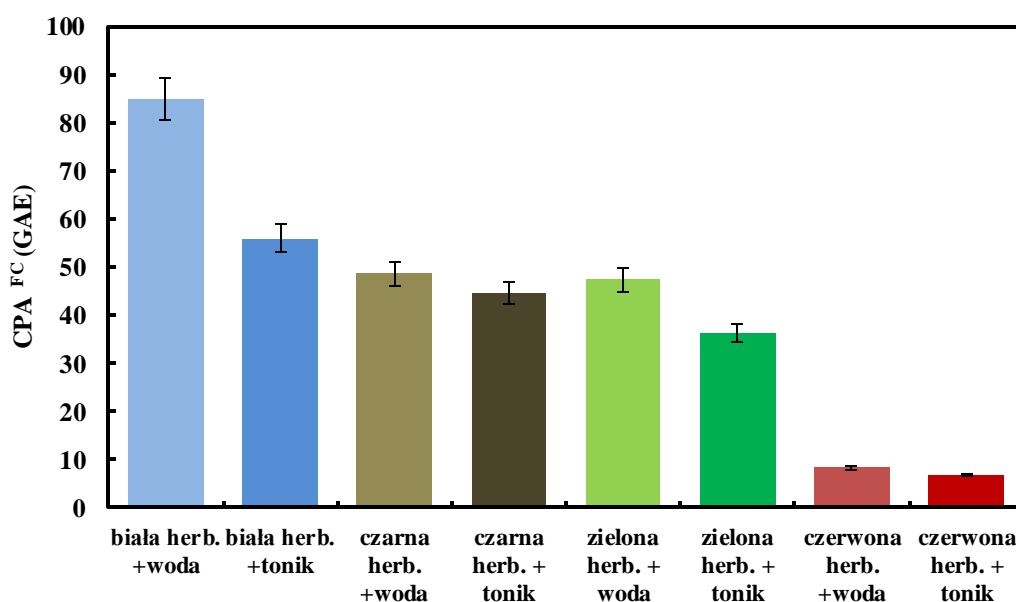
Całkowite stężenie polifenoli gliniek domieszkowanych ekstraktami roślinnymi, które odpowiadają gotowym produktom w postaci maseczek, a także samych ekstraktów, jakimi domieszkowane były te glinki przedstawione zostało na rysunku 9. Eksperyment ten również potwierdza zmniejszanie przez glinę stężenia związków fenolowych w ekstraktach roślinnych. Jednakże właściwości antyoksydacyjne takiej maseczki są większe niż w gotowym produkcie zawierającym w składzie dany ekstrakt, a nie wykazującym żadnej reakcji. Analogiczne wyniki dla tych samych próbek otrzymano z użyciem rodnika DPPH (rys. 3).



Rys. 9. CPA gliniek i ekstraktów roślinnych wyznaczony metodą FC.

Fig. 9. TAP of tested clays and herbal extracts determined using FC assay.

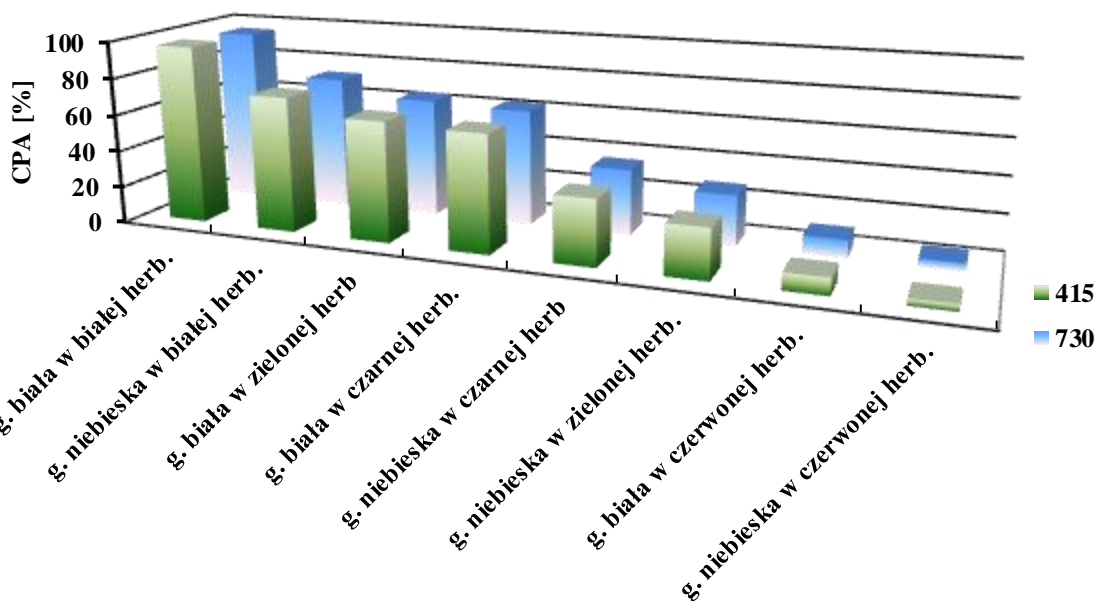
Wartości CPA [GAE] toników kosmetycznych domieszkowanych ekstraktami roślinnymi oraz ekstraktów z dodatkiem wody (zamiast toniku o objętości odpowiadającej tonikowi) przedstawiono na rysunku 10. Przykładowo na 1 g mieszanki ekstraktu z zielonej herbaty z tonikiem przypada 36 mg kwasu galusowego, a na 1 g mieszanki tego ekstraktu z wodą przypada 47 mg kwasu galusowego. Z eksperymentu wynika, że tonik zmniejsza właściwości antyoksydacyjne ekstraktu. Wyniki te różnią się od wyników otrzymanych wcześniej w metodzie DPPH. Prawdopodobnie w składzie toniku są obecne związki, które reagowały ze składnikami odczynnika FC, m.in. kwas hialuronowy. Z badanego roztworu wytrącał się osad, który trzeba było odwirować, a to z kolei wpływało na ostateczną wartość absorbancji.



Rys. 10. CPA toników i ekstraktów roślinnych wyznaczony metodą FC.

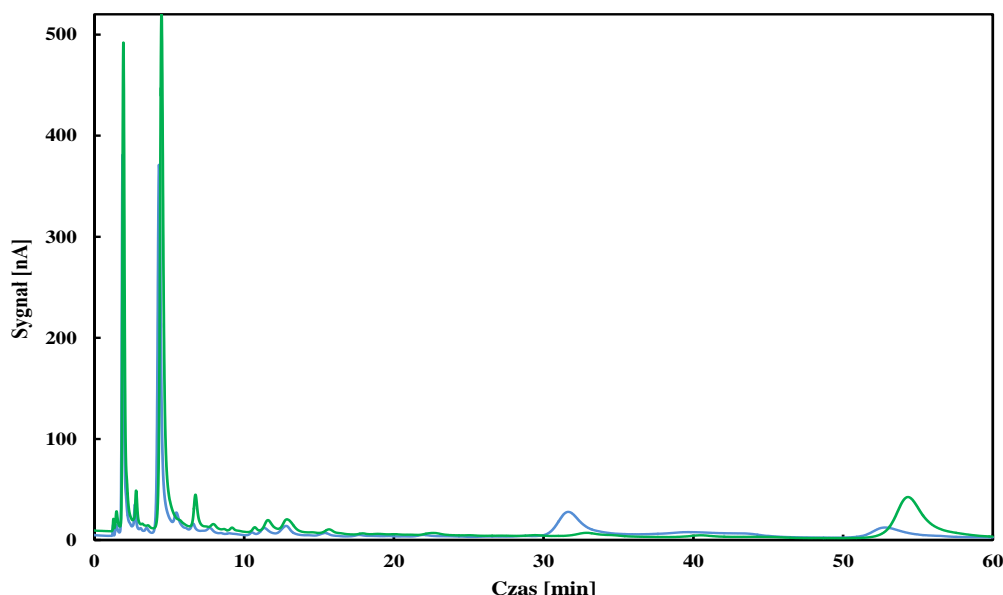
Fig. 10. TAP of tested tonics and herbal extracts determined using FC assay.

Wartości procentowe CPA^{ABTS} w odniesieniu do ABTS, wyznaczone przy dwóch długościach fali, przedstawione na rysunku 11 potwierdzają wnioski wyciągnięte wcześniej dla całkowitego stężenia polifenoli w przypadku gliniek domieszgowanych ekstraktami z herbat. Ekstrakty z gliną białą wykazują większe właściwości antyoksydacyjne, ponieważ ma ona mniejszą zdolność do adsorpcji niż glinika niebieska.



Rys. 11. CPA badanych gliniek domieszgowanych ekstraktami roślinnymi wyznaczony metodą ABTS.
Fig. 11. TAP of tested clays with herbal extracts determined using ABTS assay.

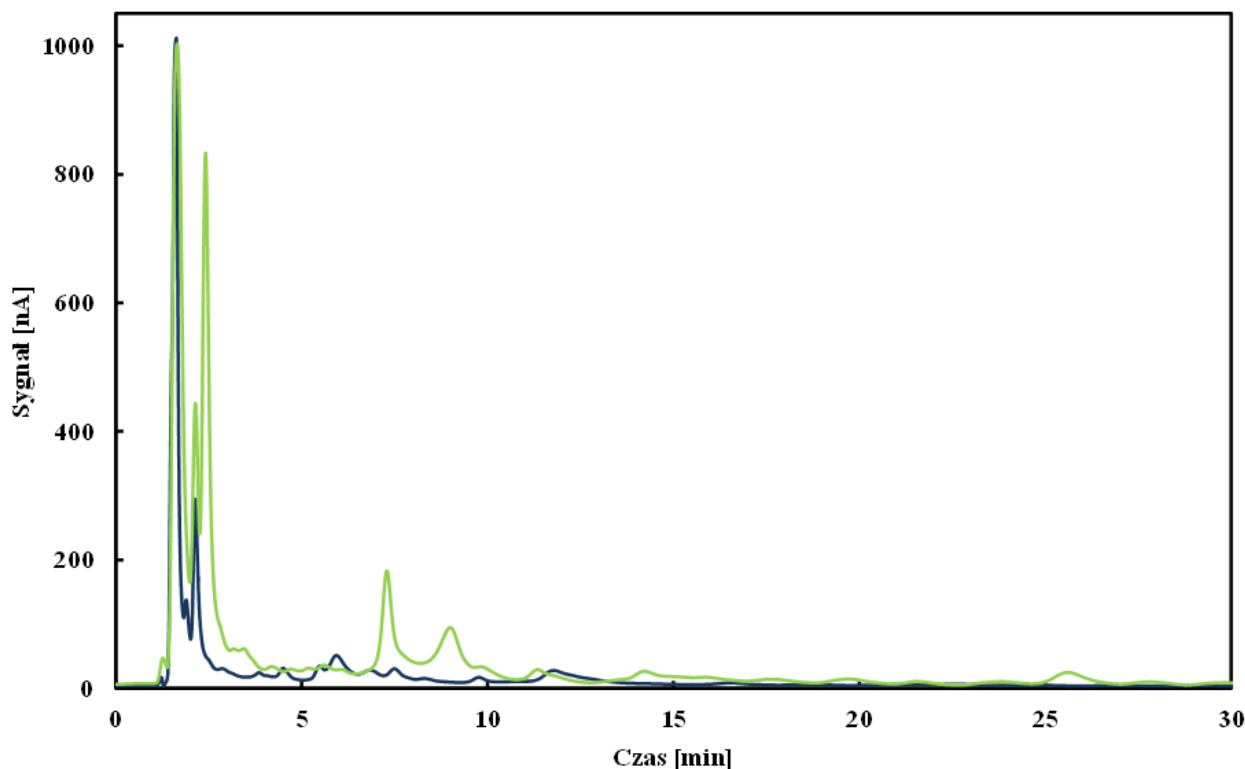
Wstępne badania CPA przeprowadzone z użyciem HPLC/ED potwierdzają wcześniejsze wnioski wyciągnięte na podstawie wyników otrzymanych z innych metod. Glinki zmniejszają właściwości antyoksydacyjne ekstraktów z herbat. Na chromatogramach przedstawionych na rysunkach 12 oraz 13 można zaobserwować różnice w wysokościach pików. Na chromatogramach ekstraktów z gliniek domieszgowanych ekstraktami roślinnymi obserwuje się niższe piki. Potwierdzają się zatem adsorpcyjne właściwości gliniek.



Rys. 12. HPLC/ED chromatogramy: ekstraktu herbaty zielonej (zielona linia) oraz ekstraktu gliniki niebieskiej domieszgowanej herbatą zieloną (linia niebieska), zarejestrowane przy 0,6 V. Warunki chromatograficzne: kolumna - Eurospher C18, 5 μ m, 150 x 4 mm (Knauer); temperatura 20°C; faza ruchoma - bufor fosforanowy pH 5,8 / 5% MeOH; - szybkość przepływu: 1 ml/min, detekcja elektrochemiczna (vs Ag/AgCl).

Fig. 12. HPLC/ED chromatograms: extract of green tea (green line) and extract of blue clay doped with green tea (blue line). Experimental conditions: column - Eurospher C18, 5 μ m, 150 x 4 mm (Knauer); temperature - 20°C;

mobile phase – phosphate buffer pH 5,8 / 5% MeOH; flow rate – 1 ml/min, electrochemical detection – 0,6 V, (vs Ag/AgCl).



Rys. 13. HPLC/ED chromatogramy: ekstraktu herbaty białej (zielona linia) oraz ekstraktu glinki niebieskiej domieszkowanej herbatą białą (linia niebieska), zarejestrowane przy 0,6 V. Warunki chromatograficzne jak na rys. 12.

Fig. 13. HPLC/ED chromatograms: extract of white tea (green line) and extract of blue clay doped with white tea (blue line). Experimental conditions the same as on fig. 12.

4. Wnioski (Conclusions)

Glinki kosmetyczne w większości przypadków zmniejszają właściwości antyoksydacyjne ekstraktów roślinnych, jednakże z punktu widzenia maseczek na twarz dodatek ekstraktu roślinnego jest korzystny, ponieważ maska zyskuje właściwości antyoksydacyjne. To jak glina zmienia właściwości antyoksydacyjne ekstraktów roślinnych zależy prawdopodobnie od budowy minerału z którego powstała. Tonik o deklarowanych przez producenta właściwościach odmładzających nie ma większego wpływu na właściwości antyoksydacyjne ekstraktów roślinnych. Dodatek ekstraktów roślinnych wpływa pozytywnie na wzrost właściwości antyoksydacyjnych zarówno masek z glin, jak i toników kosmetycznych. Dodatki ekstraktów roślinnych w produktach gotowych nie wykazują żadnego działania antyoksydacyjnego.

5. Literatura (Literature)

1. I. Savic, S. Stojilkovic, I. Savic, D. Dajic, Industrial application of clays and clay minerals, Nova Science Publishers, Nowy York, 2014.
2. J.B. Weems, Chemistry of clays, Iowa Geological Survey Annual Report.
3. D.M.E. Matike, G.I.E. Ekosse, V.M. Ngole, Physico-chemical properties of clayey soils used traditionally for cosmetics in Eastern Cape, South Africa, International Journal of the Physical Sciences, 6, 7557-7566, 2011.
4. M. I. Carretero, Clay minerals and they beneficial effects upon human health. A review, Applied Clay Science, 21, 155-157, 2002.
5. B.K.G. Theng, Formation and properties of clay- polymer complexes, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1979.

6. <http://emiliowelove.blog.pl/2015/06/10/glinki/> (dostęp 27.06.17)
7. <http://www.naturalniepiekna.info/2015/10/abc-glinek-rodzaje-i-zastosowanie.html> (dostęp 27.06.17).
8. www.naturesgardencandles.com, Cosmetic Clays Class, (dostęp 28.06.17).
9. J. Konta, Quantitative mineralogical analysis of 'blue clay' from Vonsov, Bohemia: a comparative study by nine laboratories, Charles University, Praga, Clay Minerals Bulletin, 5, 257, 1963.
10. J. Małyшко, M. Karbarz, Spektrofotometryczne i elektrochemiczne metody oznaczania aktywności antyoksydacyjnej, Wiadomości Chemiczne, 63, 1-2, 2009.
11. P.M. Wantusiak, P. Piszcz, B.K. Głód, A fast and simple method for the measurement of total antioxidant potential and a fingerprint of antioxidants, Journal of Chromatographic Science, 50, 909-913, 2012.