

Metody analityczne do identyfikacji oraz oznaczania wybranych składników kosmetycznych

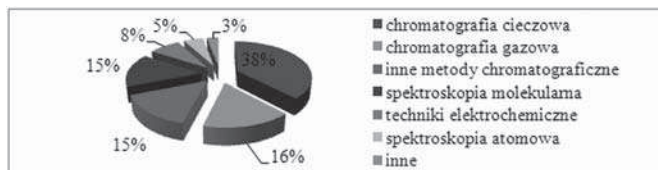
Katarzyna JAGODZIŃSKA, Agnieszka FELICZAK-GUZIK, Izabela NOWAK - Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza; Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 2, 88-93

Wstęp

Olbrymi popyt na dobrej jakości produkty kosmetyczne jest prawdziwym wyzwaniem światowego przemysłu kosmetycznego. Przemysł kosmetyczny nie skupia się obecnie wyłącznie na kosmetykach dla kobiet, ale także dla mężczyzn dbających o poprawę swojego wyglądu. Szeroki asortyment produktów i zawiłość ich składu są ogromnym wyzwaniem dla chemii analitycznej. Rozszyfrowanie skomplikowanych składników mikstur na listach popularnych kremów do twarzy, jest dużym wyzwaniem dla analityków. W pracy opisano przegląd metodologii analitycznej do badania składników kosmetycznych.

Matryce próbek kosmetycznych zazwyczaj zawierają dużą liczbę składników, a analiza formulacji często wymaga odpowiednich warunków, takich jak: solubilizacja, oczyszczanie i/lub zateżnienie. Sygnał analityczny jest mierzony z lub bez uprzedniej reakcji analitycznej. Rozpuszczanie analitów może być prowadzone z użyciem odpowiednich chemikaliów, przez ogrzewanie lub ekspozycję na ultradźwięki albo promieniowanie mikrofalowe; w niektórych przypadkach jest potrzebna ekstrakcja silnymi kwasami lub zasadami. Procedury analityczne wymagają niekiedy oczyszczania lub zateżnienia analitów; stosuje się w tym celu zarówno ekstrakcję w fazie stałej albo ekstrakcję ciecz-ciecz. Techniki destylacji oraz *headspace* są rzadko stosowane. W niniejszym artykule będą omówione metody analityczne, które mogą być wykorzystywane w analizie perfum i filtrów UV. Szeroko stosowane metody bazujące na wcześniejszej separacji analitów są np. chromatografia cieczowa (38%), chromatografia gazowa (16%) i inne techniki (rys. 1).



Rys. 1. Rozkład procentowy metod analitycznych stosowanych w analizie kosmetyków

Przemysł perfumeryjny i aromatów

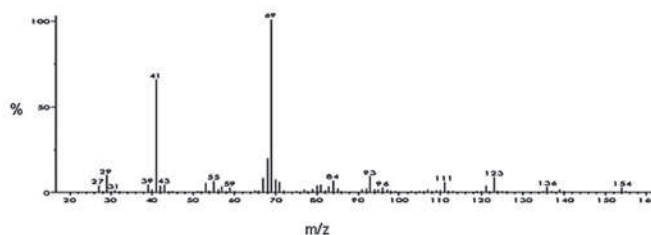
Konwencjonalne często stosowane do analizy perfum/aromatów, to: próżniowa-, parowa- albo hydrodestylacja do przygotowania próbek, kapilarna GC, kapilarna GC-MS i, w mniejszym stopniu, analiza kapilarna GC-FT-IR. Przez ostatnie dwadzieścia lat rozwinęły się strategie analityczne przemysłu perfumeryjnego używane do analizy lotnych frakcji, co zdeterminowało:

- nowe podejście do próbkowania z użyciem techniki *headspace* lub w połączeniu z innymi technikami np. *headspace*-mikroekstrakcja do fazy stałej (HS-SPME), *headspace*-ekstrakcja na sorbentach (HSSE) i *headspace*-ekstrakcja dynamiczna do fazy stałej (HS-SP-DE) [1]
- wprowadzenie bardzo szybkich, obojętnych i selektywnych technik ekstrakcji, takich jak: superkrytycznej płynnej ekstrakcji (SFE), przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikowej (ASE) i ekstrakcji wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym (MAE)

- radykalny wzrost szybkości analizy GC (szybka GC) skracający czas analizy z kilkudziesięciu do kilku minut albo nawet sekund [3, 4]
- wprowadzenie ogólnodostępnej metody GC×GC (technika wielowymiarowej chromatografii gazowej), która pokonuje większość ograniczeń chromatografii gazowej podczas rozdzielania złożonych [5, 6]
- wykorzystanie chiralnej selektywności pochodnych cyklodekstryn przez zastosowanie ich jako fazy stacjonarnej dla enancjoselektywnej metody GC (ES-GC), co umożliwia rozdział enancjomerów z lotnych mieszanin racemicznych [7].

Chromatografia gazowa i chromatografia gazowa sprzężona z detektorem mas

Środki zapachowe są oznaczane w produktach kosmetycznych z różnych powodów, a techniki rozdzielu, takie jak chromatografie, są dla nich najbardziej odpowiednie. Metoda chromatografii gazowej jest najczęściej wybierana do analizy środków zapachowych, ponieważ zwykle mają one niską temperaturę wrzenia. Po odpowiednim przygotowaniu próbki oraz zoptymalizowaniu warunków eksperymentalnych, przy użyciu detektora płomieniowo-jonizującego (FID) można ustalić Indeks Kovatsa (KI), charakterystyczny dla każdego ze składników, który odpowiada pomiarom czasu retencji nieznannej substancji względem znanych grup węglowodorów. Identyfikacja jest prowadzona przez porównanie eksperymentalnie wyznaczonego KI z wartościami umieszczonymi w bazie danych [8]. Metoda ta jest pomocna dla identyfikacji np. związków zapachowych. Do oznaczania struktury chemicznej używa się czasami chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem mas. Detektor MS ma bowiem wyższą czułość i selektywność do identyfikacji oraz oznaczania składników kosmetycznych, np. komponentów perfum [8]. Na rysunku 2 przedstawiono widmo MS geraniolu.



Rys. 2. Widmo MS geraniolu

Środki zapachowe mogą być klasyfikowane według ich natury, a wynika to z otrzymywania ich z różnych źródeł. Mogą one być perfumami produkowanymi z naturalnych produktów, zarówno z roślin jak i materiałów pochodzenia zwierzęcego, bądź też syntetycznymi, gdy są wytwarzane z chemikaliów. Olejki eteryczne, określane także jako perfumy naturalne, są otrzymywane z różnych części roślin, jak: kwiaty, owoce, korzenie, liście, kora, żywice oraz nasiona albo też z całej rośliny. Olejki eteryczne mogą być też pozyskiwane z gruczołów lub organów np.: piżmo – wytwarzane z jąder piżmowca; cywet – wydzielina gruczołów kota cyweta; ambra – otrzymywana z wydzieliny jelita kaszalota albo kastoreum - pozyskiwane z organów

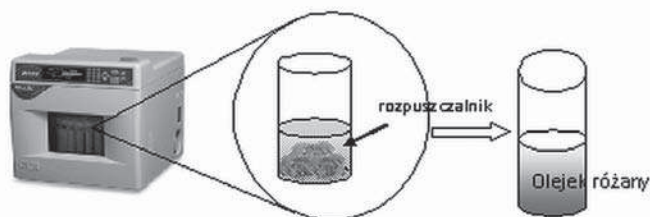
rozrodczych bobra. Wszystkie naturalne perfumy otrzymywane są w procesie ekstrakcji. Dobór procesu zależy od rodzaju produktu naturalnego [8].

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa [9]

Rozpuszczalniki węglowodorowe (takie jak heksan, metanol, czy etanol) są dodawane do materiału roślinnego bądź zwierzęcego w celu otrzymania ekstraktu delikatnych substancji zapachowych; po destylacji, po usunięciu rozpuszczalnika. Taki ekstrakt może być używany samodzielnie, bądź po zastosowaniu zimnego etanolu dodanego do reekstrakcji olejków lub tłuszczów w celu uzyskania dobrej czystości ekstraktu. W wyniku odparowania etanolu, olejki są bardziej czyste; tak otrzymany ekstrakt nosi nazwę absolutu. Absolut jest najczystsza i najbardziej skoncentrowana forma olejków eterycznych. Metoda ta jest stosowana dla związków zapachowych termolabilnych i/lub posiadających zbyt wysoką temperaturę wrzenia, aby być wyekstrahowane przez zastosowanie destylacji z parą wodną.

Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym (MAE)

Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym (MAE) jest coraz częściej stosowana, ponieważ energia mikrofalowa stanowi alternatywę do termicznych źródeł promieniowania, dzięki efektywnemu objętościowemu wydzielaniu ciepła. Mikrofały są falami elektromagnetycznymi w zakresie od 300 MHz do 300 GHz lub długością od 1 cm do 1 m. MAE jest bardzo prostą techniką; umożliwia nowy sposób ekstrakcji rozpuszczalnych produktów do cieczy z szerokiego zakresu materiałów. Ponieważ w ekstrakcji mikrofalowej wykorzystywane jest połączenie wysokiej temperatury, zamkniętego naczynia oraz magnetycznego mieszadła, to w konsekwencji ekstrakcja może być lepsza w porównaniu do tradycyjnej metody, np. destylacji [10]. Olejki eteryczne, (np. z róży), mogą być otrzymane poprzez ekstrakcję wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym (CEM MARS X'Press – rys. 3, z pąków róży przy użyciu mieszaniny acetonu i heksanu jako rozpuszczalników). Róża jest ważnym składnikiem perfum; jest naturalnym źródłem geraniolu [9].

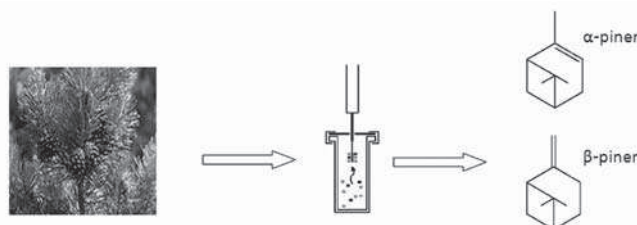


Rys. 3. Synteza wspomagana promieniowaniem mikrofalowym olejku różanego

Mikroekstrakcja do fazy stałej (SPME)

SPME jest bezrozpuszczalnikową metodą ekstrakcji, w której anality są absorbowane na włóknie krzemionkowym pokrytym fazą polimerową a potem desorbowane na dozowniku chromatograficznym. Metoda ta jest stosunkowo nowa, wprowadzona przez Arthura i Pawliszyna w 1990 r. do analizy zanieczyszczeń w środowiskowych próbkach wody i powietrza. Jest to bardzo prosta, szybka, wrażliwa oraz wszechstronna metoda przygotowania próbki, odpowiednia dla rutynowej analizy, np. monoterpenu w tkankach drzewa. SPME umożliwia analizę materiałów roślinnych w tych samych warunkach, niezależnie od pochodzenia tych materiałów. Taka metodyka nie zawsze możliwa z wykorzystaniem innych metod ekstrakcji. W technice tej, obojętna chemicznie igła pokryta jest adsorbentem i zależy od rodzaju pokrycia igły, lotne związki (w zależności od swojego

powinowactwa) przemieszczają się od materiału roślinnego do powierzchniowej warstwy igły, gdzie ulegają adsorpcji [11]. Metodę tę zastosowano do analizy olejku sosnowego. Olejek terpentynowy (olejek sosnowy) jest używany jako materiał wyjściowy w dużych ilościach przez przemysł perfumeryjny. Otrzymywany jest z balsamów albo z drewna należącego do rodzaju *Pinus*, rodziny *Pinaceae*. Głównymi składnikami olejku terpentynowego są węglowodory terpenoidowe. Olejek sosnowy produkowany w Polsce zawiera głównie α - (~ 80%) i β -pinen (~ 5%). α -pinen jako substancja zapachowa polepsza właściwości zapachowe wszelkich produktów przemysłowych oraz jest ważną substancją wyjściową w syntezach przemysłowych, np.: borneolu, kamfory, terpineoli. Na rysunku 4 pokazano proces mikroekstrakcji drewna sosnowego, *sylvestris Pinus*.



Rys. 4. Mikroekstrakcja do fazy stałej SPME

Filtry UV

Pomimo, że opublikowano oficjalne metody analizy filtrów UV w preparatach kosmetycznych, to ich zawartość jest regulowana z mocy prawodawstwa, zatem istnieje ogromna potrzeba stworzenia.

Przegląd metod analizy filtrów UV

Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC)

Za odkrywcę chromatografii cieczowej uznawany jest rosyjski naukowiec Mikhail Tswett [12]. Znaczenie akronimu HPLC zmieniło się kilkakrotnie; na początku HPLC było akronimem wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej. Stosowane kolumny, lepkość rozpuszczalników i natężenie przepływu często generują wysokie ciśnienie, dlatego HPLC może być tłumaczone jako wysokociśnieniowa chromatografia cieczowa. Ale nie zawsze obserwowano wysokie ciśnienie, zatem pojęcie to zostało zastąpione akronimem wysokosprawna chromatografia cieczowa. Obecnie HPLC jest techniką wskazaną do analizy i oczyszczania rozpuszczalnych molekuł, począwszy od leków aż po proteiny. HPLC jest główną techniką stosowaną dla analizy najszerszej klasy biomolekuł zawierających kwasy aminowe, peptydy, proteiny, węglowodany, kwasy nukleinowe oraz lipidy [13]. Kontrola analityczna wielu produktów kosmetycznych jest konieczna do identyfikacji ich składników, np. do oznaczenia produktów preparatów kosmetycznych zawierających filtry ochronne. Chromatografia cieczowa w szczególności jest używana do ilościowego oznaczenia filtrów UV zwanych PABA, które są zakazane w produktach kosmetycznych wprowadzanych do obrotu w krajach Unii Europejskiej od 1992 r.

Techniki chromatograficzne, zwłaszcza chromatografia cieczowa, są najbardziej powszechnie stosowane do oznaczania filtrów UV, dlatego, że filtrów UV typu organicznego jest więcej niż nieorganicznych. Ponadto nie łatwo je oznaczyć przez bezpośredni pomiar, bez wcześniejszego etapu wydzielania (zwykle stosowana jest kombinacja). Chociaż technika GC ma wyższą rozdzielczość niż chromatografia cieczowa, to chromatografie preferuje się do ilościowego oznaczania filtrów UV; efektywnie lepiej radzi sobie ze związkami niskolotnymi. Zgodnie z literaturą, do analizy filtrów UV można stosować GC po wcześniejszym procesie derywatywacji.

Rozdział składników prowadzony jest głównie na kolumnach z odwróconymi fazami otrzymywanymi poprzez modyfikację krzemionki koloidalnej, np. typu C18 lub C8. Rzadziej prowadzi się rozdział na kolumnach z fazą normalną, takich jak żel krzemionkowy

(Si). LC sprzężona z detektorem mas jest wykorzystywana dla oznaczania filtrów UV albo do badania produktów ubocznych z procesu fotodegradacji filtrów UV.

Obecnie HPLC z wykorzystaniem detekcji UV-Vis jest najczęściej stosowaną metodą analityczną do oznaczania filtrów UV. Z kolei zastosowanie detektora z matrycą diodową (DAD) pozwala na otrzymywanie pełnego widma dla każdego pików i jest używane do identyfikacji związków. Rozpuszczalnikami stosowanymi zwykle w chromatografii są: woda, acetonitryl (MeCN), metanol (MeOH) i tetrahydrofuran (THF) lub ich kombinacje – z elucją izokratyczną lub gradientową. Metoda analityczna (zaakceptowana przez prawodawstwo unijne po zwalidowaniu dla analizy 27. komercyjnych próbek) pozwala na rozdział i oznaczanie 18. najczęściej używanych filtrów UV [14]. Do eluentu często dodaje się wybrane substancje chemiczne w celu redukcji ogonowania pików niektórych związków, np. kwasy (octowy i etylenodiaminotetraoctowy), nadchloran i chlorek tetrametyloamoniowy, chlorek stearyltrimetyloamoniowy [np. 15].

Warto przytoczyć artykuł Hauri i współpracowników [16], którzy jako pierwsi zastosowali LC sprzężone z MS do oznaczania filtrów UV. Warunki MS zostały zoptymalizowane dla cynamonianów i pochodnych kamfory, jednak nie można wykrywać salicylanów, a czułość metody do kwasów sulfonowych jest niska.

Chronologiczne podsumowanie szczegółów eksperymentalnych i interesujących komentarzy dotyczących oznaczania filtrów UV w kosmetykach promienioochronnych za pomocą LC opublikowano w pracy [17].

Wnioski

Chromatografia gazowa (GC) i spektrometria mas (MS) stanowią najważniejsze techniki analityczne spośród stosowanych w przemyśle perfumeryjnym do nastawienia składu (np. kompozycji perfum), kontroli jakości oraz analizy porównawczej i śladowej bezpośrednio w odniesieniu do substratów i do fazy nadpowierzchniowej. Standardowa metoda formułacji perfum bazuje na ich charakterystycznych cechach: indeksie Kovatsa (KI) oraz bazach danych MS. W związku ze złożonością perfum, preferuje się właściwy dobór kolumny oraz warunków analitycznych przed korzyścią wynikającą z krótkiego czasu analizy. Ostatnie odkrycia na polu szeroko rozumianej chromatografii gazowej (np. GC × GC) są obiecujące dla analizy perfum. Teraz chromatografia cieczowa jest najczęściej stosowaną techniką w analizie filtrów UV.

Literatura

1. Bicchi C., Cordero C., Rubiolo P.: *J. Chromatogr. Sci.* 2004, **42**, 402–409.
2. Bicchi C., Rubiolo P., Cordero C.: *Anal. Bioanal. Chem.* 2006, **384**, 53–56.
3. Korytar P., Janssen H.G., Matisova E., Brinkman U.: *Trends Anal. Chem.* 2002, **21**, 558–572.
4. Mondello L., Casilli A., Tranchida P.Q., Costa R., Dugo P., Dugo G.: *J. Chromatogr. Sci.* 2004, **42**, 410–416.
5. Marriott P.J., Shellie R.: *Trends Anal. Chem.* 2002, **21**, 573–583.
6. Marriott P.J., Shellie R., Cornwell C.: *J. Chromatogr. A* 2004, **936**, 1–22.
7. Koenig W.A., Hochmuth D.H.: *J. Chromatogr. Sci.* 2004, **42**, 423–439.
8. Salvador A., Chisvert A.: *Analysis of Cosmetic Products*. Elsevier 2007, 243–275.
9. Dolf De Rovira Sr.: *Dictionary of Flavors*, Wiley-Blackwell 2008.
10. Neas E.D., Collins M.J.: *Introduction to Microwave Sample Preparation Theory and Practise*. American Chemical Society 1988, 7–32.
11. Psillakis E., Kalogerakis N.: *J. Chromatogr. A* 2001, **938**, 113–120.
12. Tswett M.: *Trav. Soc. Naturalistes Varisovic* 1903, 14.
13. Cunico R.L., Gooding K.M., Wehr T.: *Basic HPLC and CE of Biomolecules*. Bay Bioanalytical Laboratory 1998.
14. Salvador A., Chisvert A.: *Anal. Chim. Acta* 2005, **537**, 15–24.
15. Schakel D.J., Kalsbeek D., Boer K.: *J. Chromatogr. A* 2004, **1049**, 127.
16. Hauri U., Tolf B. L., Schlegel U., Hohl C.: *Mitt. Lebensm. Hyg.* 2004, **95**, 147.
17. Salvador A., Chisvert A.: *Anal. Chimica Acta* 2005, **537**, 1–14.

Mgr Agnieszka FELICZAK-GUZIK jest doktorantką na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. Tytuł magistra uzyskała na UAM. Jej zainteresowania naukowe obejmują syntezę i charakterystykę materiałów mezoporowatych modyfikowanych różnymi heteroatomami oraz ich potencjalne zastosowanie. Jest autorką 5 prac w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, 8 prac opublikowanych w innych materiałach, 5 rozdziałów w monografiach oraz 48 prezentacji na konferencjach.

Dr hab. Izabela NOWAK jest profesorem nadzwyczajnym i kierownikiem Pracowni Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. W ramach stypendium TEMPUS przebywała (1992–1993) na Uniwersytecie w Reading, UK, gdzie napisała pracę magisterską. W 1993 r. otrzymała tytuł magistra chemii, a w 1997 r. stopień naukowy doktora w zakresie chemii. Otrzymała także staż doktorski w Leverhulme Centre for Catalysis w Liverpool. W 2006 r. otrzymała stopień naukowy doktora habilitowanego za badania nad syntezą, charakterystyką i katalitycznymi właściwościami nanoporowatych materiałów w procesach utleniania w fazie ciekłej. Jej obecne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół syntezy i modyfikacji uporządkowanych materiałów, ich właściwościach teksturalnych/strukturalnych/powierzchniowych/kwasowo-zasadowych/redoks, heterogenicznie katalizowanych syntezach wysokowartościowych chemikaliów oraz nowoczesnych strategiach syntez do celów kosmetycznych. Jest współautorem ponad 80 prac naukowych, 3 patentów; przedstawiła ponad 140 prezentacji na sympozjach i konferencjach naukowych.

Mgr Katarzyna JAGODZIŃSKA jest doktorantką na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. Tytuł magistra uzyskała na UAM (2006). Jej zainteresowania naukowe skupiają się na syntezie, modyfikacji oraz charakterystyce heterogenicznych katalizatorów oraz ich potencjalnym zastosowaniu. Jest autorką 2 prac w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, 2 prac opublikowanych w innych materiałach, 2 rozdziałów w monografiach oraz 12 prezentacji na konferencjach.

miesięcznik naukowo-techniczny science technical monthly
CHEMIK 10 • 2010
 nauka • technika • rynek science • technique • market
CHEMIK CHRONIA ŚRODOWISKO
PRENUMERATA 2011
 Cena I egz. w prenumeracie rocznej
 – 320,00 PLN + VAT
 Cena I egz. poza prenumeratą
 – 32,00 PLN + VAT
Zamówienia prenumeraty
 www.miesiecznikchemik.pl/prenumerata
 prenumerata@miesiecznikchemik.pl
 tel./fax 32 231 61 35
 www.miesiecznikchemik.pl ZAKŁAD WYDAWNICZY CHEMPRESS