



**UNIWERSYTET EKONOMICZNY
W POZNANIU**

**WYDZIAŁ TOWAROZNAWSTWA
KATEDRA EKOLOGII PRODUKTÓW**

ISO 9001:2000



No. 6870-2007-AQ-POL-RyA

PAULINA MALINOWSKA

PRACA DOKTORSKA

**AKTYWNOŚĆ PRZECIWUTLENIAJĄCA
EKSTRAKTÓW ROŚLINNYCH STOSOWANYCH
W EMULSJACH KOSMETYCZNYCH**

PROMOTOR:

dr hab. Henryk Szymusiak, prof. nadzw. UEP

POZNAŃ 2009

*Panu prof. dr hab. Henrykowi Szymusiakowi
składam serdeczne podziękowania
za opiekę naukową, cenne wskazówki, rady
i wszechstronną pomoc udzieloną
w trakcie realizacji niniejszej pracy*

*Pracownikom Katedry Technologii i Ochrony Środowiska
oraz innych Katedr,
w szczególności Pani dr Annie Gliszczyńskiej – Świąto
serdecznie dziękuję
za cenne wskazówki i rady
w trakcie realizacji niniejszej pracy*

SPIS TREŚCI

WYKAZ UŻYWANYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI.....	9
WSTĘP.....	10
CZEŚĆ LITERATUROWA.....	12
1. Rynek kosmetyczny w Polsce.....	12
1.1. Charakterystyka rynku kosmetyków.....	12
1.2. Trendy na rynku kosmetycznym.....	15
2. Bezpieczeństwo i jakość produktów kosmetycznych.....	18
3. Ekstrakty roślinne jako naturalne składniki kosmetyczne.....	22
3.1. Kierunki rozwoju rynku kosmetyków opartych na substancjach pochodzenia roślinnego.....	22
3.2. Rodzaje ekstraktów roślinnych dostępne na rynku kosmetycznym.....	24
3.3. Substancje biologicznie czynne zawarte w ekstraktach roślinnych..	25
3.4. Aktywność kosmetyczna ekstraktów roślinnych.....	25
3.5. Jakość ekstraktów roślinnych oraz fitokosmetyków dostępnych na rynku kosmetycznym.....	31
4. Tłuszcze roślinne jako podstawowe i aktywne składniki produktów kosmetycznych.....	33
4.1. Ogólna charakterystyka tłuszczów roślinnych.....	33
4.2. Zastosowanie tłuszczów roślinnych w kosmetyce pielęgnacyjnej...	35
4.2.1. Tłuszcze jako składniki bazy tłuszczowej emulsji kosmetycznych.....	35
4.2.2. Tłuszcze jako składniki aktywne w emulsjach kosmetycznych.....	37
5. Procesy wolnorodnikowe i ich znaczenie w kosmetologii.....	42
5.1. Reaktywne formy tlenu (RFT) i stres oksydacyjny.....	42
5.2. Wpływ stresu oksydacyjnego na fizjologię skóry.....	44
5.3. Procesy oksydacji tłuszczów obecnych w produktach kosmetycznych.....	48

6. Przeciwutleniacze w kosmetyce.....	50
6.1. Charakterystyka, mechanizm działania i skuteczność przeciwutleniaczy w produktach kosmetycznych.....	50
6.2. Rodzaje przeciwutleniaczy stosowane na rynku kosmetycznym.....	52
6.3. Polifenole – naturalne przeciwutleniacze obecne w ekstraktach roślinnych.....	54
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	57
1. Założenia badawcze.....	57
1.1. Cel pracy.....	57
1.2. Zakres badań.....	58
1.3. Hipotezy badawcze.....	60
2. Materiał badawczy.....	61
2.1. Przeciwutleniacze - ekstrakty roślinne i BHT.....	61
2.2. Oleje roślinne użyte do przygotowania emulsji kosmetycznych.....	67
3. Metodyka badań.....	69
3.1. Towaroznawcza analiza oferty rynkowej producentów kosmetyków pod kątem zawartości surowców pochodzenia roślinnego oraz syntetycznych przeciwutleniaczy w emulsjach pielęgnacyjnych dostępnych na polskim rynku.....	69
3.2. Oznaczenie zawartości związków fenolowych w ekstraktach roślinnych.....	72
3.2.1. Oznaczenie ogólnej zawartości związków fenolowych.....	72
3.2.2. Oznaczenie zawartości flawonoidów.....	73
3.3. Badanie właściwości przeciwutleniających ekstraktów roślinnych.....	74
3.3.1. Ocena aktywności przeciwutleniającej opartej na zmiataniu rodników DPPH*	74
3.3.2. Oznaczenie siły redukującej FRAP.....	76
3.3.3. Oznaczenie potencjału przeciwutleniającego TEAC.....	77
3.4. Badanie zasięgu zmian oksydacyjnych w próbkach olejów roślinnych i w modelowych emulsjach kosmetycznych.....	78
3.4.1. Oznaczenie liczby nadtlenkowej w olejach roślinnych.....	78
3.4.2. Oznaczenie liczby kwasowej w olejach roślinnych.....	79
3.4.3. Oznaczenie liczby anizydynowej w olejach roślinnych.....	80

3.4.4. Obliczenie wskaźnika oksydacji tłuszczu TOTOX.....	81
3.4.5. Przygotowanie modelowych emulsji kosmetycznych.....	81
3.4.6. Testy przechowalnicze próbek modelowych emulsji kosmetycznych.....	82
3.4.7. Oznaczanie zawartości nadtlenków w modelowych emulsjach kosmetycznych.....	83
3.5. Analiza statystyczna.....	84
3.6. Wykaz odczynników, aparatury i sprzętu laboratoryjnego.....	84
WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA.....	87
1. Towaroznawcza analiza polskiego rynku emulsji pielęgnacyjnych pod kątem zawartości surowców pochodzenia roślinnego oraz syntetycznych przeciwutleniaczy.....	87
1.1. Ekstrakty roślinne w emulsjach kosmetycznych dostępnych na polskim rynku kosmetycznym.....	87
1.2. Tłuszcze i oleje roślinne w emulsjach kosmetycznych dostępnych na rynku kosmetycznym.....	90
1.3. Syntetyczne przeciwutleniacze w emulsjach kosmetycznych dostępnych na rynku kosmetycznym.....	93
2. Charakterystyka wybranych właściwości ekstraktów roślinnych.....	94
2.1. Zawartość związków fenolowych ogółem i flawonoidów.....	94
2.2. Aktywność przeciwutleniająca oparta na zmiataniu rodników DPPH*	97
2.3. Siła redukująca FRAP.....	103
2.4. Potencjał przeciwutleniający TEAC.....	105
3. Ocena stabilności oksydacyjnej i efektywności działania przeciwutleniającego ekstraktów roślinnych w modelowych emulsjach kosmetycznych na podstawie badań przechowalniczych.....	110
3.1. Stabilność oksydacyjna olejów roślinnych użytych do przygotowania emulsji kosmetycznych.....	111
3.2. Ocena aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych w modelowych emulsjach kosmetycznych sporządzonych na bazie zimnotłoczonego oleju arganowego.....	113

3.2.1.	Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju arganowego w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy.....	114
3.2.2.	Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju arganowego w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy...	115
3.2.3.	Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju arganowego w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie...	117
3.3.	Ocena aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych w modelowych emulsjach kosmetycznych sporządzonych na bazie rafinowanego oleju z kielków pszenicy.....	118
3.3.1.	Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju z kielków pszenicy w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy.....	119
3.3.2.	Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju z kielków pszenicy w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy.....	120
3.3.3.	Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju z kielków pszenicy w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie.....	121
3.4.	Ocena aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych w modelowych emulsjach kosmetycznych sporządzonych na bazie rafinowanego oleju wiesiołkowego.....	123
3.4.1.	Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju wiesiołkowego w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy.	123
3.4.2.	Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju wiesiołkowego w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy.....	125
3.4.3.	Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju wiesiołkowego w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie.....	126
3.5.	Wpływ warunków przechowywania, rodzaju substratu tłuszczowego oraz stężenia przeciwutleniacza na jego aktywność w emulsjach kosmetycznych.....	128

3.5.1. Ekstrakt z aceroli.....	128
3.5.2. Ekstrakt z wierzby białej.....	130
3.5.3. Ekstrakt z róży dzikiej.....	132
3.5.4. Syntetyczny przeciwutleniacz BHT.....	134
3.6. Porównanie aktywności przeciwutleniaczy w emulsjach kosmetycznych.....	135
PODSUMOWANIE WYNIKÓW.....	139
WNIOSKI.....	145
LITERATURA.....	148
SPIS TABEL.....	162
SPIS WYKRESÓW.....	165
SPIS RYSUNKÓW.....	170
SPIS SCHEMATÓW.....	171
ZAŁĄCZNIK.....	172

WYKAZ UŻYWANYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

ABTS ⁺⁺	kationorodnik 2,2'-azynobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonianu)
AP _{DPPH}	aktywność przeciwutleniająca zmierzona w teście z rodnikiem DPPH [•]
BHA	butylohydroksyanizol
BHT	butylohydroksytoluen
DPPH [•]	rodnik 2,2-difenylo-1-pikrylo-hydrazylu
EC ₅₀	stężenie przeciwutleniacza potrzebne do obniżenia początkowej zawartości DPPH [•] o 50%
FRAP	zdolność redukcji kompleksu żelaza Fe ⁺³ z tripirydylotriazyną (Fe ⁺³ -TPTZ) do kompleksu żelaza Fe ⁺² z tripirydylotriazyną (Fe ⁺² -TPTZ) (ang. Ferric Reducing Antioxidant Power)
G	glikolowy (dotyczy ekstraktu roślinnego)
INCI	Międzynarodowe Nazewnictwo Składników Kosmetycznych (ang. International Nomenclature of Cosmetic Ingredients)
LA	liczba anizydynowa
LK	liczba kwasowa
LN	liczba nadtlenkowa
meq O ₂ /kg	miligramorównoważniki aktywnego tlenu na kilogram próbki
NNKT	niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe
r	współczynnik korelacji liniowej Pearsona
RFT	reaktywne formy tlenu
TEAC	ekwiwalent potencjału przeciwutleniającego Troloksu w reakcji z kationorodnikiem ABTS ⁺⁺ (ang. Trolox Equivalent Antioxidant Capacity)
TEWL	transepidermalna utrata wody (ang. Transepidermal Water Loss)
TPTZ	2,4,6-tripirydylo-s-triazyna
WE	wodno-etanolowy (dotyczy ekstraktu roślinnego)
WG	wodno-glikolowy (dotyczy ekstraktu roślinnego)
WKT	wielonienasycone kwasy tłuszczowe
WO	współczynnik ochronny określający aktywność przeciwutleniającą ekstraktów roślinnych i BHT w emulsjach kosmetycznych

WSTĘP

„Jak pięknie dziś wyglądasz”, „Jesteś tego warta”, „Zdrowie to podstawa. Zaczynij od skóry” – to hasła reklamowe firm kosmetycznych, próbujących zachęcić konsumenta do kupna oferowanych przez nich wyrobów. Współczesny klient wybiera jednak nie tylko produkty promowane, ale zwraca coraz większą uwagę na ich jakość.

Zwiększona podatność skóry na podrażnienia oraz alergie spowodowały, iż konsumenci poszukują obecnie kosmetyków opartych na surowcach roślinnych, pozbawionych syntetycznych przeciwutleniaczy, konserwantów, barwników oraz środków zapachowych. Producenci kosmetyków nadali strategiczne znaczenie tworzeniu skutecznych preparatów o wysokiej jakości, nieuczulających, opartych na naturalnych składnikach, bez syntetycznych dodatków.

Jednym z problemów współczesnego przemysłu kosmetycznego jest zapewnienie stabilności oksydacyjnej kosmetyków, przechowywanych przez konsumentów w różnych warunkach. W celu zabezpieczenia surowców lipidowych i gotowych wyrobów przed autooksydacją, producenci wykorzystują przeciwutleniacze zarówno naturalne, jak i syntetyczne. Stosowanie tych ostatnich jest sporną kwestią ze względu na potencjalne działanie alergogenne dla skóry. Z tego powodu dużym zainteresowaniem producentów kosmetyków cieszą się ekstrakty roślinne, bogate w związki fenolowe, które mogą nie tylko przedłużyć trwałość wyrobów, ale również poprawić kondycję skóry bez narażenia jej na podrażnienia.

Producenci oferujący ekstrakty roślinne, zalecają ich użycie w kosmetykach najczęściej w stężeniach rzędu 1–5%, w tym zakresie według nich ich działanie jest najskuteczniejsze. Jednakże w problematyce stabilności oksydacyjnej lipidów mamy do czynienia ze stężeniami przeciwutleniaczy rzędu 0,001-0,1%, które w tym zakresie zapewniają stabilność produktu i którego przekroczenie może spowodować nie tylko brak efektu ochronnego, ale również działanie proutleniające.

Próby analizy działania ekstraktów roślinnych w wyższych stężeniach w emulsjach i olejach roślinnych były podejmowane przez niektórych badaczy, takich jak np. Peschel i in. [2006], Georgetti i in. [2006] czy Ahn i in. [2008]. Istotną kwestią jest aktywność przeciwutleniająca handlowych ekstraktów roślinnych dostępnych na polskim rynku kosmetycznym.

Podjęte w ramach rozprawy doktorskiej badania pozwoliły zweryfikować nie tylko jakość ekstraktów roślinnych dostępnych na współczesnym rynku kosmetycznym, ale również ocenić, czy stosowanie ich w wyższych stężeniach (1–5%) wywiera efekt ochronny w stosunku do olejów roślinnych zawartych w emulsjach kosmetycznych, przechowywanych w różnych warunkach temperaturowych. Przeprowadzone i opisane badania, z wykorzystaniem zakresu stężeń ekstraktów roślinnych zalecanych rutynowo przez ich producentów, stanowią element nowości, a zastosowane w produkcji kosmetyków mogą stać się ważnym krokiem w rozwoju produktów kosmetycznych oraz przyczynić się do poprawy ich jakości i bezpieczeństwa.

Zasadność podjęcia badań empirycznych wynika z przeprowadzonej analizy polskiego rynku emulsji pielęgnacyjnych, która wykazała dużą popularność surowców naturalnych oraz zobrazowała wykorzystanie syntetycznych przeciwutleniaczy w kosmetykach przez czołowych producentów. Cel niniejszej pracy łączy w sobie zatem aspekt nie tylko poznawczy, ale i praktyczny.

Treść prezentowanej pracy została podzielona na trzy części: literaturową, doświadczalną oraz dyskusję wyników badań.

W części literaturowej pracy scharakteryzowano współczesny rynek kosmetyczny oraz przedstawiono trendy na nim panujące. Omówiono również zagadnienia związane z bezpieczeństwem i jakością produktów kosmetycznych na nim dostępnych. Szczególną uwagę poświęcono charakterystyce oraz zastosowaniu ekstraktów i tłuszczów roślinnych jako naturalnych składników w kosmetykach. Poruszono również kwestię znaczenia procesów wolnorodnikowych oraz przeciwutleniaczy we współczesnej kosmetologii.

W części doświadczalnej pracy przedstawiono hipotezy badawcze, cele pracy, zakres podjętych badań, dobór materiału badawczego oraz metodykę badań.

W ostatniej części pracy omówiono wyniki badań oraz sformułowano na ich podstawie podsumowanie oraz wnioski.

CZEŚĆ LITERATUROWA

1. Rynek kosmetyczny w Polsce

1.1. Charakterystyka rynku kosmetyków

Przemysł kosmetyczny jest jednym z atrakcyjniejszych sektorów polskiej gospodarki, o czym świadczy stale rosnąca aktywność czołowych koncernów zagranicznych, a także widoczne inwestycje wiodących polskich firm kosmetycznych [<http://www.rynekkosmetyczny.pl/>].

Przemysł kosmetyczny w Polsce w latach 80. i 90. przechodził poważny kryzys wywołany spadkiem osiąganych wyników produkcyjno – handlowych. Powodem tego była przede wszystkim utrata tradycyjnych rynków zbytu oraz nowe uwarunkowania podatkowo – celne, które stały się dużym utrudnieniem dla producentów krajowych. W tym okresie na polski rynek zaczęły również wkraczać zagraniczne firmy z konkurencyjnymi produktami. Konsumenci powoli rezygnowali z krajowych produktów na rzecz zagranicznej, równie atrakcyjnej cenowo oferty. Dopiero po 1993 roku za sprawą inwestycji zachodniego kapitału w rodzimy przemysł nastąpiła znaczna poprawa, której wynikiem było podwojenie się ilościowo produkcji krajowej. Polacy po krótkim okresie zainteresowania importowanymi kosmetykami, zaczęli powracać do coraz lepszych jakościowo, estetycznie opakowanych oraz równie skutecznych i jednocześnie tańszych produktów krajowych [Nowakowski 2006].

Obecnie rynek kosmetyczny w Polsce jest w połowie zdominowany przez wielkie korporacje międzynarodowe. Na polskim rynku działa czołówka znanych w świecie firm, takich jak: Avon, Oriflame, Grupa Beiersdorf, Johnson & Johnson, L'Oréal, Unilever, Procter & Gamble, Coty, Henkel. Istotnymi graczami na rynku kosmetyków są również podmioty zależne od wielkich koncernów międzynarodowych oraz polskie przedsiębiorstwa, do których należą przede wszystkim: Dr Irena Eris, Soraya, Oceanic, Ziaja, Dermika, Dax Cosmetics, Eveline Cosmetics, Floslek, Farmona, Grupa Kolastyna, Bielenda, Pharma CF, Ingot, Bell, Joko, Joanna i inne. Obok nich produkcją kosmetyków zajmuje się kilkaset małych przedsiębiorstw [<http://www.grupakolastyna.pl/>].

Na rynek kosmetyków składają się środki do higieny osobistej, czyli kosmetyki przeznaczone do pielęgnacji skóry twarzy i całego ciała, produkty do pielęgnacji włosów, środki do higieny jamy ustnej, kosmetyki upiększające, tj. kolorowe oraz wyroby zapachowe [Piechocińska 2005; Sztolcman i in. 2003].

Segment kosmetyków do twarzy obejmuje kremy, toniki, mlecza i emulsje do demakijażu twarzy i oczu, żele myjące, peelingi oraz maseczki. Oddzielną kategorię stanowią kosmetyki przeznaczone dla mężczyzn, używane przez nich do golenia, czyli pianki, kremy i żele oraz preparaty pielęgnacyjne po goleniu w postaci wód toaletowych, balsamów i lotionów. Następny segment to środki przeznaczone do pielęgnacji ciała, które można podzielić na dwie części. Pierwszą z nich tworzą produkty typu bath care, czyli tradycyjne mydła w kostkach, mydła w płynie, żele pod prysznic oraz płyny do kąpieli. Druga część obejmuje produkty używane głównie po kąpieli, takie jak: mlecza, balsamy, emulsje, jak również kremy do rąk i stóp [<http://www.poradnikhandlowca.com.pl/2002/1>]. Producenci wprowadzają również na rynek coraz szerszą gamę produktów przeznaczonych do pielęgnacji i upiększania włosów. Składają się na nie cztery kategorie wyrobów: szampony, odżywki, środki koloryzujące oraz kosmetyki pomocne przy układaniu włosów (tzw. stylingi) [Sztolcman i in. 2003]. Segment kosmetyków kolorowych z kolei obejmuje środki do upiększania: twarzy (podkłady, pudry, korektory, róże do policzków), oczu (kredki do powiek, eyelinery, ołówki do brwi, tusze do rzęs, cienie do powiek), warg (szminki, błyszczki i kredki) oraz paznokci (emalie, lakiery) [Petsitis i Kipper 2007].

Rynek kosmetyków charakteryzuje się szeroką i bardzo różnorodną gamą produktów, nieustannie doskonalonych i modyfikowanych. Coraz bardziej wymagający konsumenci nie są obecnie usatysfakcjonowani podstawowymi wyrobami, które były dla nich innowacjami na początku lat 90. Wraz z rosnącymi potrzebami rynku, producenci starają się więc wprowadzać ulepszone warianty znanych już środków do pielęgnacji skóry czy włosów, od czasu do czasu oferując autentyczne innowacje [Goć i Ratajczak 2006]. Taki szeroki i zróżnicowany asortyment pozwala konsumentowi na wybór w obrębie jednej grupy asortymentowej produktów o różnych właściwościach, pojemnościach, zapachach, wreszcie też o różnych cenach. Z całą pewnością rynek kosmetyków należy do rynków bardzo rozległych i dochodowych, przez co toczy się na nim nieustanna walka o klienta [Sztolcman i in. 2003].

Zakup produktów kosmetycznych jest nierozzerwalnie związany z tym, jak dużą wagę przywiązuje się do higieny osobistej i dbałości o czystość i estetykę. Te z kolei są

w dużej mierze warunkowane nie tylko przez cechy osobowe, ale też socjo-demograficzne, takie jak: wiek, wykształcenie czy zasobność portfela [Sztolcman i in. 2003]. W samym procesie zakupowym konsumenci zwracają uwagę na markę produktu, jego cenę, właściwości i działanie. Istotną rolę odgrywa również reklama oraz rekomendacje osób trzecich [Brewiński 2007; Kleszczewska i Jaszczuk 2008].

Polacy coraz częściej sięgają po kosmetyki zarówno te służące higienie osobistej, jak i upiększające [<http://www.poradnikhandlowca.com.pl/2001/1>]. W rankingach sprzedaży wartościowej prym wiodą jednak kosmetyki pielęgnacyjne do twarzy i ciała. W tabelach 1 i 2 przedstawiono wartości sprzedaży tych kategorii kosmetyków w Polsce oraz ich udział % w całkowitej sprzedaży w latach 2003-2008.

Tabela 1. Wartość sprzedaży kosmetyków pielęgnacyjnych na przełomie lat 2003-2008

Wartość sprzedaży [w mln PLN]	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Całkowita sprzedaż	1.517,1	1.484,9	1.415,6	1.521,4	1.736,5	1.945,0
Kosmetyki do pielęgnacji twarzy	876,7	824,6	763,9	808,9	933,0	1.075,0
Kosmetyki antybakteryjne	69,8	81,3	75,4	72,6	76,6	85,5
Kosmetyki do pielęgnacji ciała	444,6	459,2	465,9	531,3	623,0	680,7
Kosmetyki uniwersalne	126,0	119,8	110,4	108,6	103,9	105,8

Źródło: opracowanie własne na podstawie badania MEMRB w latach 2003-2008

Tabela 2. Procentowy udział poszczególnych kategorii kosmetyków pielęgnacyjnych w całkowitej wartości sprzedaży na przełomie lat 2003-2008

Wartość sprzedaży [w mln PLN]	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Całkowita sprzedaż	1.517,1	1.484,9	1.415,6	1.521,4	1.736,5	1.945,0
Kosmetyki do pielęgnacji twarzy	58%	56%	54%	53%	54%	55%
Kosmetyki antybakteryjne	5%	5%	5%	5%	4%	4%
Kosmetyki do pielęgnacji ciała	29%	31%	33%	35%	36%	35%
Kosmetyki uniwersalne	8%	8%	8%	7%	6%	6%

Źródło: opracowanie własne na podstawie badania MEMRB w latach 2003-2008

1.2. Trendy na rynku kosmetycznym

Współczesna branża kosmetyczna charakteryzuje się swoistą dynamiką i cały czas żywo reaguje na zmieniające się wymagania rynku. Polscy konsumenci wydają na kosmetyki kilkakrotnie mniej niż konsumenci w krajach wysoko rozwiniętych, jednak w ostatnich latach dzięki zmianie swojego stylu życia i nawyków higienicznych, stali się bardziej wymagający. Dlatego obecnie producenci kosmetyków starają się nadążać za potrzebami i uprzedzać życzenia konsumentów [Fedko i in. 2008].

Polscy producenci wykorzystują najnowsze technologie i surowce, sięgają po innowacyjne rozwiązania, zapełniają nisze rynkowe nowszymi, ulepszonymi preparatami. Ponoszą coraz większe nakłady na reklamę, gdyż konsumenci, robiąc zakupy, chętnie kierują się znajomością marki. Poza tym firmy kosmetyczne szczególną uwagę przywiązują do estetyki opakowania i tworząc nowe produkty, uważniej niż do tej pory kierują się również wskaźnikami demograficznymi. Wynika to z tego, iż po kosmetyki sięgają coraz młodsi klienci, a dojrzałym konsumenci świadomi swoich potrzeb, oczekują produktów stworzonych specjalnie dla nich [Laskowska 2006].

Producenci kosmetyków zwracają również szczególną uwagę na skład i formę wprowadzanych na rynek wyrobów. Oferują coraz bardziej wysublimowane rozwiązania w postaci różnorodnych kuracji dla ściśle określonych, wąskich grup klientów, które działają kompleksowo i pozwalają uzyskać efekty w możliwie najkrótszym czasie. Wprowadzają również na rynek preparaty dające podobne efekty do tych, jakich można się spodziewać po zabiegach kosmetycznych, takich jak peeling mechaniczny czy niektóre formy operacji estetycznych [Fedko i in. 2008].

Na rynku pojawiły się również nowoczesne preparaty wielofunkcyjne do pielęgnacji twarzy np. o właściwościach uszczelniających naczynka i jednocześnie przeciwzmarszczkowych lub normalizujących pracę gruczołów łojowych i regenerujących [Frydrych 2007; Fedko i in. 2008]. W kierunku tworzenia produktów o wielokierunkowym działaniu podążają również producenci kosmetyków kolorowych, oferując np. podkłady o właściwościach upiększających i jednocześnie nawilżających lub przeciwzmarszczkowych [Frydrych 2007].

Dużemu rozszerzeniu uległa oferta preparatów do pielęgnacji ciała o specjalnym przeznaczeniu, czyli wyszczuplających, antycellulitowych, ujędrniających, likwidujących rozstępy skórne oraz spowalniających porost włosów. Producenci oferują coraz więcej innowacyjnych kosmetyków do pielęgnacji wybranych obszarów ciała,

takich jak biust, uda, brzuch czy ramiona. Rynek został opanowany przez produkty wielofunkcyjne typu „dwa w jednym”, np. o właściwościach zarazem wyszczuplających i głęboko nawilżających [Pietrucha 2006].

Równocześnie z zapotrzebowaniem na produkty działające z niespotykaną dotąd intensywnością, rośnie popularność składników naturalnych. Producenci łącząc te dwa nurty proponują linie kosmetyczne o dużej nośności marketingowej. Na rynku pojawiła się ogromna ilość substancji naturalnych z różnych regionów świata [Fedko i in. 2008; Frydrych 2008]. Na rozwój tego trendu wpływ mają głównie takie czynniki jak: przywiązywanie większej wagi do zdrowia i dobrego samopoczucia, częstsze występowanie alergii skórnych oraz obawa przed obecnością składników syntetycznych [Euromonitor International 2007; Siekierski 2008]. Trzy podstawowe nurty w zakresie surowców naturalnych i organicznych w kosmetykach to stosowanie egzotycznych roślin (np. z amazońskich lasów tropikalnych i afrykańskich sawann), minerałów (głównie w makijażu) oraz składników produktów żywnościowych i napojów (np. kolagen wzbogacony aromatem ptasiego mleczka, owocowe kosmetyki pielęgnacyjne) [Euromonitor International 2007].

Innym silnym trendem obserwowanym na rynku jest coraz większa popularność kosmetyków typu anti-ageing, często działających jak kosmeceutyki, czyli produkty z pogranicza kosmologii, biochemii i dermatologii, wpływające na głębsze struktury skóry. Rynek obfituje w rozmaite systemy nośnikowe transportujące składniki w głąb skóry, nowoczesne substancje aktywne produkowane z wykorzystaniem nanotechnologii oraz składniki zastępujące inwazyjne zabiegi chirurgiczne, takie jak: peptydy typu „botox-like”, liofilizowany kwas hialuronowy czy lipidowe wypełniacze [Frydrych 2007].

Współcześni konsumenci poszukują kompleksowej metody dbania o dobry wygląd i samopoczucie, stąd producenci zaczęli wprowadzać na rynek preparaty odwołujące się do filozofii SPA oraz produkty holistyczne, czyli poprawiające urodę nie tylko „od zewnątrz”, ale także „od wewnątrz” [Fedko i in. 2008]. Preparaty holistyczne np. w formie kremu i suplementu diety działają nie tylko w miejscu ich stosowania, ale wpływają również na cały organizm. Kosmetyk niweluje drobne niedoskonałości, natomiast suplement diety uzupełnia deficyt składników, które są niezbędne w pielęgnacji skóry w najgłębszych jej warstwach. Skuteczność kosmetyków jest zatem wzmocniona działaniem preparatów od wewnątrz organizmu.

Dynamicznie rozwija się również sprzedaż kosmetyków przeznaczonych do pielęgnacji skóry dla mężczyzn, którzy coraz częściej korzystają ze współczesnej kosmologii, usług kosmetyczek i solarium. Nadal rynek kosmetyków męskich stanowi zaledwie 25% wartości rynku kosmetyków dla kobiet, ale obserwuje się coraz większą tendencję do stosowania przez mężczyzn nie tylko wód toaletowych i produktów do i po goleniu, ale również kremów do twarzy, odżywek do włosów, balsamów do ciała oraz żeli do układania włosów [Gryc 2006].

Wraz ze wzrostem zanieczyszczenia środowiska naturalnego, powodującego zwiększoną podatność skóry na podrażnienia oraz alergie, rozwija się również produkcja kosmetyków hypoalergicznycch. Są to preparaty oparte na specjalnie dobranych surowcach, pozbawione syntetycznych konserwantów, barwników oraz środków zapachowych.

Wraz z rozwojem rynku kosmetycznego dochodzi nie tylko do ciągłego rozszerzania ofert producentów i unowocześniania przez nich składu produktów, ale obserwuje się bardzo ważny trend - dbałość o wysoką jakość i bezpieczeństwo wytwarzanych wyrobów.

2. Bezpieczeństwo i jakość produktów kosmetycznych

Produkty kosmetyczne, ze względu na przeznaczenie (do zewnętrznego kontaktu z ciałem człowieka) i skład, mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla zdrowia użytkownika [Kruszelnicka-Szapała 2004].

Jakość i bezpieczeństwo produktów kosmetycznych dla zdrowia konsumentów mają priorytetowe znaczenie dla całego przemysłu kosmetycznego. Obecnie w nowoczesnych technologiach produkcji kosmetyków wykorzystuje się osiągnięcia z wielu dziedzin, w celu stworzenia efektywnych i wiarygodnych wyrobów, z jednoczesnym zachowaniem zasady całkowitego bezpieczeństwa [Miller i Rawdanowicz 2005]. Bezpieczeństwo produktu kosmetycznego to ocena ryzyka dla zdrowia człowieka przy stosowaniu wyrobu zgodnie z przeznaczeniem i zalecanym sposobem użycia oraz przy użyciu pomyłkowym (nawet połknięciu) [Śmietanka 2006]. W celu ochrony konsumenta przed bezwartościowymi i niebezpiecznymi produktami, wprowadzono przepisy dotyczące wyrobów kosmetycznych [Miller i Rawdanowicz 2005].

Obowiązujące w Polsce przepisy prawne nakładają na producenta wymóg wprowadzania do obrotu jedynie kosmetyków bezpiecznych. Podstawą prawną dotyczącą tych zagadnień jest Ustawa z dnia 30 marca 2001 roku o kosmetykach [2001], będąca implementacją Europejskiej Dyrektywy Kosmetycznej 76/768/EWG z dnia 27 lipca 1976 roku [1976]. Ustawa ta wprowadziła nowe wymagania dotyczące produkcji i obrotu kosmetyków w Polsce. Określa ona przede wszystkim wymagania dotyczące składu, oznakowania kosmetyków oraz warunków związanych z obrotem, w zakresie niezbędnym dla zapewniania bezpieczeństwa i zdrowia ludzi [Gertig 2007].

Ustawa o kosmetykach [2001] jest podstawowym aktem prawnym mającym zastosowanie w zakresie bezpieczeństwa kosmetyków i odpowiedzialności producenta [Starzyk i Pytkowska 2007]. Artykuł 4 Ustawy o kosmetykach [2001] stanowi, iż „kosmetyk wprowadzony do obrotu nie może zagrażać zdrowiu ludzi” oraz jednocześnie „zakazuje stosowania w kosmetykach komórek, tkanek oraz innych substancji lub ich ekstraktów pochodzących z ciała ludzkiego”. Ponadto Ustawa [2001] „zakazuje stosowania w kosmetykach substancji uznanych za rakotwórcze, mutagenne lub działające szkodliwie na rozrodczość”. W 2004 roku wprowadzono do Ustawy o kosmetykach [2001] artykuł 4a zabraniający „wprowadzania do obrotu kosmetyków

testowanych na zwierzętach oraz zawierających składniki lub ich kombinacje testowane na zwierzętach”.

Istotnymi narzędziami prawnymi regulującymi bezpieczeństwo kosmetyków są także negatywne i pozytywne listy składników, o których jest mowa w artykule 5 Ustawy o kosmetykach [Starzyk i Pytkowska 2007]. Ta część Ustawy [2001] zajmuje się problemem wprowadzania do obrotu kosmetyków zawierających określone substancje niedozwolone, dozwolone w ograniczonych ilościach oraz barwniki, konserwanty i środki promieniochronne, których to listy określane są na drodze rozporządzeń przez odpowiednich ministrów. Listy te uwzględniają charakterystykę toksykologiczną składników kosmetyków, a w szczególności skład chemiczny substancji, barwników, konserwantów i środków promieniochronnych [Gertig 2007].

Istotny jest również artykuł 11 Ustawy o kosmetykach [2001] mówiący o tym, iż każdy producent kosmetyków musi posiadać ocenę wpływu produktów kosmetycznych na bezpieczeństwo zdrowia ludzi, z uwzględnieniem charakterystyki toksykologicznej składników, ich struktury chemicznej i stopnia kontaktu z ciałem człowieka. Ponadto w myśl artykułu 12 „w razie wystąpienia udokumentowanych przypadków lub stwierdzenia w wyniku badań naukowych lub klinicznych, że kosmetyk spełniający wymagania określone w ustawie zagraża zdrowiu ludzi, Główny Inspektor Sanitarny podejmuje decyzję o czasowym zakazie obrotu kosmetykami lub określa warunki jego obrotu, mając na uwadze w szczególności skład, przeznaczenie oraz dostępność kosmetyku”.

Nadzór nad przestrzeganiem przepisów Ustawy o kosmetykach [2001] w zakresie znakowania, zafałszowań i prawidłowości obrotu sprawują Państwowa Inspekcja Sanitarna i Inspekcja Handlowa. Poza tym produkty kosmetyczne są badane przez kliniki dermatologiczne i wyspecjalizowane ośrodki, a w przypadku kosmetyków dla niemowląt i dzieci konieczna jest opinia Instytutu Matki i Dziecka [Miller i Rawdanowicz 2005].

Ustawa o kosmetykach [2001] nie wyczerpuje zapisów prawnych dotyczących bezpieczeństwa produktu i odpowiedzialności producenta. Zagadnienia te określane są również przez Kodeks Cywilny (Dz. U. z 1963 r. Nr 16, poz. 93 ze zm.) oraz Ustawę o ogólnym bezpieczeństwie produktów (Dz. U. z 2003 r. Nr 229, poz. 2275 ze zm.) [Starzyk i Pytkowska 2007]. Zgodnie z tą Ustawą [2003] „produktem bezpiecznym jest produkt, który w zwykłych lub w innych, dających się w sposób uzasadniony przewidzieć, warunkach jego używania, z uwzględnieniem czasu korzystania

z produktu, nie stwarza żadnego zagrożenia dla konsumentów lub stwarza znikome zagrożenie, dające się pogodzić ze zwykłym używaniem i uwzględniające wysoki poziom wymagań dotyczących ochrony zdrowia i życia ludzkiego”.

Zgodnie z wymogami Unii Europejskiej produkcja kosmetyków odbywać się powinna według standardów Dobrej Praktyki Produkcyjnej (GMP – Good Manufacturing Practice), co oznacza przede wszystkim odpowiednie pomieszczenia, właściwie przeszkolony personel, zapewnienie systemu jakości, podejmowanie działań naprawczych i ulepszających przy nieprawidłowościach oraz zapewnienie nadzoru nad produkcją. Stosowanie się do zasad GMP wpływa pozytywnie nie tylko na bezpieczeństwo, ale i na jakość produktów kosmetycznych [Petsitis i Kipper 2007].

Z kolei cechy jakościowe wyrobów kosmetycznych powinny spełniać oczekiwania konsumentów w zakresie efektywnej ochrony, pielęgnacji, poprawy wyglądu oraz uzyskania dobrego samopoczucia [Miller i Rawdanowicz 2005].

Jakość użytych surowców i gotowego wyrobu, pomimo zastosowania się do wszystkich ustawowych przepisów, może być jednak różna. Trudno stworzyć odpowiednią miarę określającą jakość danego kosmetyku, na której mógłby się oprzeć konsument nabywając dany produkt. Nie jest możliwe rozpoznanie z zewnątrz, jak dalece świadoma jest odpowiedzialność producenta za jakość wyrobu kosmetycznego. Istnieje zbyt wiele czynników, które wpływają na tę jakość przed, w trakcie i po zakończeniu procesu produkcji. Dlatego istnieją pewne parametry, na które producent zwraca uwagę już w fazie wdrożeniowej, mające wpływ na jego późniejszą jakość, czyli [Petsitis i Kipper 2007; Martini 2007]:

- odpowiedni wybór surowców (profil toksykologiczny surowców),
- pierwsze sprawdzenie przydatności przy wstępnej recepturze,
- zabezpieczenie stabilności produktu (stabilność mikrobiologiczna i trwałość w różnych temperaturach),
- potwierdzenie tolerancji przez skórę (testy bezpieczeństwa produktów),
- udowodnienie skuteczności (ocena działania kosmetyków na skórę).

Spełnienie tych wszystkich punktów powinno wiązać się z powstaniem bezpiecznego produktu kosmetycznego o wysokiej jakości.

Podobnie jak w przypadku produktów spożywczych jakość kosmetyków w ujęciu kompleksowym można traktować jako zespół cech jakościowych. Kryteria jakości zależnie od metod ich określania lub potrzeb zaspokajanych przez kosmetyki można zestawić w trzy grupy, takie jak: wartość zdrowotna, dyspozycyjność oraz cechy

sensoryczne. Na wartość zdrowotną składają się przede wszystkim właściwości użytkowe kosmetyków dla skóry oraz ich bezpieczeństwo dla zdrowia. Dyspozycyjność to głównie funkcjonalność opakowania, trwałość kosmetyku oraz wielkość jednostkowa i rozpoznawalność gatunku. Atrakcyjność sensoryczna kosmetyku z kolei to przede wszystkim wygląd zewnętrzny jego opakowania oraz zapach i barwa. W trakcie oceny organoleptycznej zwraca się uwagę na szereg właściwości produktu, które w odczuciach konsumentów są bardzo istotne. W przypadku produktów do pielęgnacji skóry, w tym emulsji kosmetycznych wymienia się wiele parametrów, takich jak [Bush i Eisfeld 2004]:

- przyczepność,
- konsystencja,
- jednolitość,
- efekt poduszki (tekstura),
- rozprowadzanie,
- wchłanianie,
- gładkość,
- kleistość,
- tłustość,
- natłuszczanie,
- wygładzenie.

Odmienne parametry użytkowe odnoszą się do innych preparatów kosmetycznych, takich jak produkty pielęgnujące włosy, środki myjące czy pasty do zębów, gdyż konsument oczekuje po ich zastosowaniu zupełnie innych efektów końcowych.

Producenci kosmetyków są zobowiązani do zapewnienia wysokiej jakości i bezpieczeństwa na wszystkich etapach produkcji, przechowywania i dystrybucji swoich wyrobów. Celem firm kosmetycznych powinno być oferowanie konsumentom produktów nie tylko skutecznych i bezpiecznych o wysokiej jakości, ale również:

- nowoczesnych, zawierających najnowszej generacji składniki aktywne,
- spełniających ich obecne i przyszłe potrzeby oraz oczekiwania,
- atrakcyjnych cenowo.

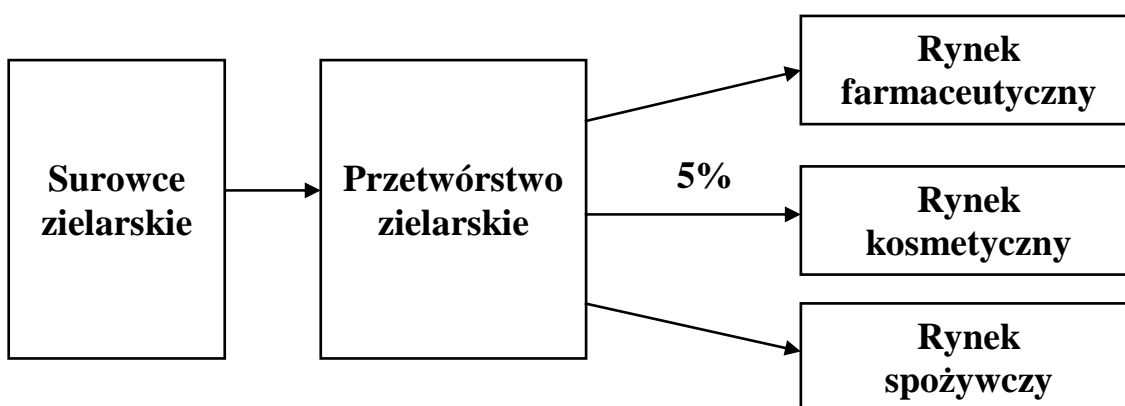
Te wszystkie elementy gwarantują obustronne zadowolenie producenta i konsumenta.

3. Ekstrakty roślinne jako naturalne składniki kosmetyczne

3.1. Kierunki rozwoju rynku kosmetyków opartych na substancjach pochodzenia roślinnego

Kosmetolodzy poszukując nowszych i bardziej zaawansowanych technologicznie terapii i metod, powracają często do środków naturalnych [Jędrzejko i Wolszczyk 2006]. Surowce naturalne pochodzenia roślinnego odgrywają bardzo ważną rolę w kosmetyce pielęgnacyjnej już od czasów starożytnych. Wraz z rozwojem chemii w XX wieku wzrosła popularność preparatów opartych na substancjach syntetycznych, które jednak po dłuższym stosowaniu wykazywały coraz więcej działań niepożądanych, często wywołując objawy alergiczne. Dlatego obecnie wśród kosmetologów rośnie zainteresowanie preparatami kosmetycznymi pochodzenia naturalnego, które mogą wszechstronnie wpływać na skórę zarówno pod względem pielęgnacyjnym, upiększającym, jak i leczniczym [Jabłońska-Trypuć i Czerpak 2008; Mielczarek i Brzezińska 2000a].

Przemysł kosmetyczny jest niewielkim odbiorcą surowców zielarskich w porównaniu do branży farmaceutycznej i spożywczej (schemat 1), jednak przemysł zielarski wiele uwagi poświęca pracom nad nowymi wyciągami ziołowymi mającymi zastosowanie w kosmetyce [Jambor 1998].

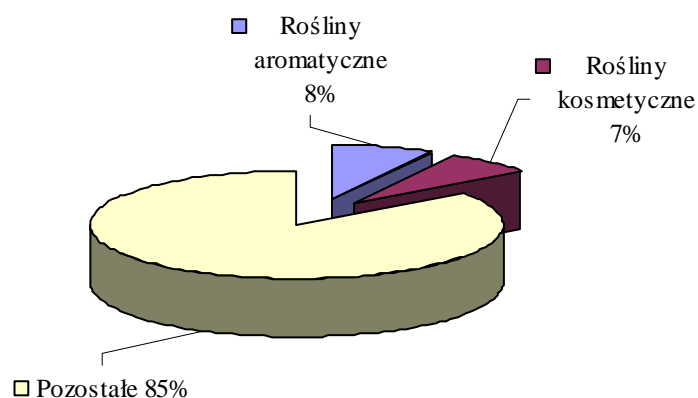


Schemat 1. Surowce zielarskie – kierunki zagospodarowania

Źródło: [Jambor 1998]

Na rynku kosmetycznym dostępnych jest kilkaset różnych ekstraktów z roślin rodzimych i egzotycznych. Możliwości wykorzystania surowców roślinnych zarówno importowanych, jak i rodzimych, są znaczne. Rodzime surowce obejmują około 120

gatunków kosmetycznych i około 130 o właściwościach aromaterapeutycznych (wykres 1) [Jędrzejko i Wolszczyk 2006].



Wykres 1. Udział rodzimych roślin kosmetycznych i aromatycznych w całkowitej florze naczyniowej w Polsce

Źródło: [Jędrzejko i Wolszczyk 2006]

Producenci kosmetyków w szybkim tempie wprowadzają do obrotu wyroby, w składzie których obecne są coraz nowsze i ciekawsze ekstrakty roślinne, wykorzystywane głównie dzięki ich wielokierunkowemu działaniu. Współczesny konsument poszukuje kosmetyków o szerokim spektrum właściwości, czyli takich, które jednocześnie pełnią rolę ochronną, przeciwstarzeniową, przeciwzapalną i wiele innych. Dlatego częściej wybiera on kosmetyki naturalne (tzw. fitokosmetyki), zawierające wyciągi roślinne, reklamowane jako te, które łączą działanie przeciwrodnikowe ze stymulacją odnowy tkankowej, usprawnieniem mikrokrążenia oraz zdolnością do łagodzenia podrażnień [Ciołkowska-Paluch 2002].

Naturalne kosmetyki pielęgnacyjne są dobrze przyjmowane przez polskich konsumentów, co świadczy o dużych perspektywach dla kosmetyki opartej na surowcach roślinnych [Jambor 1998]. Do 2015 roku przewidywany jest wzrost udziału preparatów naturalnych w stosunku do konwencjonalnych kosmetyków o średnio 10,9% [Jędrzejko i Wolszczyk 2006].

3.2. Rodzaje ekstraktów roślinnych dostępne na rynku kosmetycznym

Ekstrakty roślinne są to najczęściej wyciągi z liści, korzeni, owoców, łodyg, nasion, gałązek, kory i kwiatów [Thornfeldt 2005]. Wybór części botanicznej, z której powinien być przygotowany ekstrakt zależy w dużej mierze od składu chemicznego rośliny. Ekstrakty uzyskuje się na drodze ekstrakcji z suszonego, rozdrobnionego surowca roślinnego rozpuszczalnikami o różnej polarności. Najczęściej stosowane rozpuszczalniki polarne to woda, alkohol etylowy, gliceryna i glikole, natomiast niepolarne to oleje roślinne, mirystynian izopropylu i palmitynian oktylu. Rozpuszczalniki te mogą być również mieszane w odpowiednio dobranych proporcjach [Jędrzejko i in. 2006]. W celu uzyskania najefektywniejszych ekstraktów roślinnych, producenci dobierają odpowiednie metody pozyskania surowców, rodzaj rozpuszczalnika oraz warunki, w których będą prowadzone procesy. Na rynku kosmetycznym dostępnych jest kilka rodzajów ekstraktów roślinnych produkowanych z suszonych części roślin [Martini 2007]:

- wodno-glikolowe uzyskiwane poprzez moczenie części rośliny w mieszaninie wody i glikolu propylenowego lub butylenowego, które to pełnią dodatkowo rolę składnika nawilżającego i konserwującego. Taki rodzaj ekstraktu pozwala na wyekstrahowanie z rośliny śluzów, tanin, antocyjanów, flawonoidów, saponin, cukrów, aminokwasów i witamin rozpuszczalnych w wodzie;
- glikolowe są rzadziej stosowane niż wodno-glikolowe ze względu na większą lepkość glikolu. Z drugiej strony ekstrakty takie są stabilniejsze mikrobiologicznie oraz posiadają więcej pożądaných składników aktywnych, których glikole są bardzo dobrymi rozpuszczalnikami;
- wodno-alkoholowe stosowane są rzadko w kosmetyce, ze względu na zawartość wysuszającego skórę alkoholu etylowego i ograniczenie ekstrakcji substancji o małej polarności, które uzyskuje się w ekstraktach wodno-glikolowych;
- glicerynowe pomimo wysokiej lepkości rozpuszczalnika i mniejszej zawartości składników aktywnych są stosowane ze względu na efekt nawilżający gliceryny;
- olejowe uzyskiwane są poprzez moczenie części roślin w oleju roślinnym, syntetycznym triglicerydzie lub estrze tłuszczowym, takim jak palmitynian oktylu. Ten rodzaj ekstraktu pozwala na wyekstrahowanie z rośliny karotenów, olejków eterycznych oraz witamin rozpuszczalnych w tłuszczach;

- suche zawierają nie więcej niż 5% wody, a sporządza się je poprzez odparowanie rozpuszczalnika z przygotowanego wcześniej, najczęściej wodno-alkoholowego wyciągu z surowca roślinnego;
- wieloskładnikowe to wyciągi mieszane, otrzymywane poprzez działanie na roślinę kolejno rozpuszczalnika polarnego i niepolarnego.

Do celów kosmetycznych korzysta się również ze świeżych roślin, z których sporządza się ekstrakty roślinne, intrakty, czyli stabilizowane i standaryzowane wyciągi wodno-alkoholowe oraz soki utrwalane alkoholem etylowym [Jędrzejko i in. 2006].

3.3. Substancje biologicznie czynne zawarte w ekstraktach roślinnych

Ekstrakty roślinne ze względu na bogate źródło substancji biologicznie czynnych stanowią największą grupę surowców kosmetycznych.

Rośliny lecznicze zawierają w swoim składzie substancje pierwotne i wtórne. Metabolity pierwotne to substancje podstawowe, niezbędne dla życia każdej rośliny i spełniające w niej podstawowe funkcje fizjologiczne (budulcowe, energetyczne i zapasowe). Zalicza się do nich węglowodany, tłuszcze, białka, aminokwasy, enzymy i chlorofil. Metabolity wtórne z kolei są produktami przemiany materii roślin i zwykle nie spełniają w ich życiu podstawowych funkcji, nie występują we wszystkich roślinach, a jedynie w określonych grupach. Metabolity wtórne to przede wszystkim saponiny, kumaryny, flawonoidy, alkaloidy, steroidy, antybiotyki, żywice i balsamy, olejki eteryczne, garbniki, składniki mineralne i witaminy [Kohlmünzer 2003].

Z punktu widzenia kosmetologii ważne są zarówno metabolity pierwotne, jak i wtórne, obecne w ekstrakcie roślinnym wchodzącym w skład kosmetyku, gdyż to one właśnie decydują o skuteczności danego preparatu. Wybrane substancje roślinne oraz ich działanie kosmetyczne przedstawiono w tabeli 3.

3.4. Aktywność kosmetyczna ekstraktów roślinnych

Surowce roślinne występują w produktach pielęgnujących i upiększających zarówno w roli nośników, jak i składników czynnych. Oprócz ekstraktów roślinnych w kosmetyce stosuje się również składniki aktywne wydzielone z roślin [Konopacka-Brud i Brud 2002]. Kosmetyki zawierające ekstrakty roślinne są zdecydowanie łagodniejsze i lepiej przyswajalne przez skórę ludzką niż produkty oparte na

syntetycznych substancjach, a poza tym powodują mniej uczuleń i podrażnień [Jędrzejko i in. 2006].

Ekstrakty roślinne wykorzystywane w kosmetyce odgrywają ważną rolę w pielęgnacji i leczeniu skóry [Baumann 2007]. Przede wszystkim mogą one wykazywać działanie przeciwutleniające [Miliauskas i in. 2004; Djeridane i in. 2006; Aqil i in. 2006; Pourmorad i in. 2006; Cai i in. 2004], nawilżające [Lazarus i Baumann 2001; Gao i in. 2008], regenerujące [Gao i in. 2008], sebostatyczne, keratolityczne [Jurkowska 2003], oczyszczające [Dobrev 2007], ściągające [Lutomski 2002; Draelos 2001], przeciwzapalne [Choi i Berson 2006; Lutomski 2002; Dattner 2003], przeciwalergiczne [Dattner 2003; Artik i Ruzicka 2003; Bedi i Shenefelt 2002], przeciwbakteryjne [Bedi i Shenefelt 2002; Artik i Ruzicka 2003; Horan i in. 2003; Sparg i in. 2004], przeciwgrzybicze [Artik i Ruzicka 2003; Bedi i Shenefelt 2002; Sparg i in. 2004] i przeciwwirusowe [Jassim i Naji 2003; Sparg i in. 2004]. Poza tym ekstrakty roślinne opóźniają procesy starzenia się skóry [Huang i Miller 2007; Gao i in. 2008; Chiu i Kimball 2003], chronią przed promieniowaniem UV [F'guyer i in. 2003; Rosen 2003; Yusuf i in. 2007; González i in. 2008], rozjaśniają przebarwienia skórne [Solano i in. 2006; Choi i Berson 2006; Gao i in. 2008; Wang i in. 2006], goją urazy i skaleczenia [Farstvedt i in. 2004], łagodzą podrażnienia [Draelos 2001], aktywizują system obronny skóry [Manosroi i in. 2005], pobudzają krążenie w naczyniach włosowatych oraz je uszczelniają i uelastyczniają [Dattner 2003; Gao i in. 2008].

Klasyfikację ziół stosowanych w kosmetologii według posiadanych właściwości pielęgnujących i leczniczych przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 3. Roślinne substancje biologicznie czynne i ich działanie kosmetyczne

Lp.	Substancja biologicznie czynna	Działanie kosmetyczne roślinnej substancji czynnej w preparatach kosmetycznych	Źródło roślinne
1.	Flawonoidy	<ul style="list-style-type: none"> - są naturalnymi przeciwutleniaczami - uszczelniają naczynia włosowate - zmniejszają stany zapalne skóry - hamują zmiany uczuleniowe - wykazują działanie przeciwrzybicze, przeciwbakteryjne i przeciwwirusowe - zapobiegają uszkodzeniom skóry pod wpływem promieni UV - indukują lub hamują działanie enzymów w skórze - wykazują działanie zbliżone do fitoestrogenów 	<ul style="list-style-type: none"> - kwiatostan i owoc głogu - liść brzozy - ziele skrzypu polnego - kwiat bzu czarnego - kwiatostan lipy - ziele rdestu ptasiego - ziele fiołka trójbarwnego - ziele nawłoci - kwiatostan kocanek - pączki kwiatów perełkowca japońskiego - liść miłorzębu japońskiego
2.	Saponiny	<ul style="list-style-type: none"> - działają jak detergenty, gdyż mają zdolność obniżania napięcia powierzchniowego cieczy - zwiększają przepuszczalność błon komórkowych, przez co ułatwiają przenikanie do skóry składników aktywnych - wykazują działanie przeciwrzybicze, przeciwbrzękowe i przeciwbakteryjne - uszczelniają naczynia włosowate - zmiękczenia, uelastyczniają i regenerują naskórek 	<ul style="list-style-type: none"> - korzeń lukrecji - korzeń pierwiosnka - korzeń mydlnicy - ziele połonicznika - nasiona kasztanowca - kwiat dziewanny - korzeń żeń-szenia - liść bluszczu - kora mydłki
3.	Garbniki	<ul style="list-style-type: none"> - wykazują działanie ściągające, przeciwzapalne i przeciwbakteryjne - zmniejszają podrażnienia, pieczenie i swędzenie skóry - uszczelniają naczynia włosowate - hamują działanie histaminy odpowiedzialnej za występowanie zmian uczuleniowych 	<ul style="list-style-type: none"> - kora dębu - kłącze pięciornika - kłącze węzownika - owoc borówki czernicy - liść jeżyny - ziele rzepiku - liść oczaru wirginijskiego
4.	Śluzy	<ul style="list-style-type: none"> - chronią skórę przed wysuszeniem i substancjami drażniącymi - działają przeciwzapalnie - zmiękczenia i uelastyczniają naskórek - łagodzą podrażnienia i spierzchnięcia - leczą wypryski alergiczne 	<ul style="list-style-type: none"> - korzeń i liść prawoślazu - nasiona lnu - porost islandzki - liść podbiału - nasiona kozieradki - nasiona pigwy - kwiat ślazu - korzeń żywokostu

Lp.	Substancja biologicznie czynna	Działanie kosmetyczne roślinnej substancji czynnej w preparatach kosmetycznych	Źródło roślinne
5.	Balsamy i żywice	<ul style="list-style-type: none"> - wykazują silne właściwości antyseptyczne, przeciwzapalne i ściągające - rozjaśniają przebarwienia - wygładzają naskórek 	<ul style="list-style-type: none"> - sosna zwyczajna - pistacja kleista - ambrowiec wschodni - jodła wonna - drzewo balsamowe - balsamowiec mirra
6.	Olejki eteryczne	<ul style="list-style-type: none"> - wykazują działanie antybakteryjne, przeciwwirusowe, przeciwzapalne i przeciwgrzybicze - nawilżają i wygładzają naskórek - przyspieszają procesy regeneracyjne naskórka - poprawiają mikrokrażenie - są przeciwutleniaczami - mają działanie sebotatyczne - zapobiegają powstawaniu cellulitu 	<ul style="list-style-type: none"> - koszyczek arniki - koszyczek rumianku - liść melisy - liść mięty pieprzowej - liść szalwii lekarskiej - ziele bylicy piołun - ziele krwawnika - ziele tymianku - owoc kminku - owoc kolendry siewnej - owoc kopru włoskiego - owocnia pomarańczy - korzeń omanu - korzeń lubczyku - korzeń kozłka lekarskiego
7.	Enzymy np. papaina, bromelina	<ul style="list-style-type: none"> - wykazują działanie przeciwzapalne - odnawiają naskórek - przyspieszają gojenie się ran - neutralizują szkodliwe produkty przemiany materii 	<ul style="list-style-type: none"> - aloes zwyczajny - ananas jadalny - melonowiec właściwy - bananowiec właściwy - owoce cytrusowe
8.	Kwasy organiczne np. hydroksykwasy	<ul style="list-style-type: none"> - usuwają zewnętrzną warstwę zrogowaciałych komórek - odblokowują pory skórne - przyspieszają odnowę naskórka - zwiększają uwodnienie naskórka - rozjaśniają przebarwienia i poprawiają koloryt skóry - wykazują działanie antyseptyczne i bakteriobójcze - spływają drobne zmarszczki powierzchniowe i poprawiają elastyczność skóry - ułatwiają wchłanianie innych substancji z kosmetyków 	<ul style="list-style-type: none"> - owoce cytryny zwyczajnej - owoce jabłoni domowej - owoce gruszy pospolitej - owoce brzoskwini zwyczajnej - owoce maliny właściwej - owoce jeżyny fałdowanej - owoce jarzębiny pospolitej - owoce winorośli właściwej - kora wierzby białej - liście brzozy brodawkowatej

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Jurkowska 2003; Jędrzejko i in. 2006; Kohlmünzer 2003; Jabłońska-Trypuć i Czerpak 2008]

Tabela 4. Działanie kosmetyczne ekstraktów roślinnych

Lp.	Działanie ekstraktów roślinnych	Rośliny o specyficznym działaniu
1.	Przeciwzapalne	Ziele rzepiku, liść szalwii, kłącze pięciornika, kwiat nagietka lekarskiego, ziele świetlika, liść mięty pieprzowej, kora dębu, kwiat arniki, nasienie kozieradki, liść i kora oczaru wirginijskiego, ziele dziurawca, liść orzecha, kwiat jasnoty białej, nasienie lnu, kwiat rumianku, ziele babki lancetowatej, bez czarny, fiołek lekarski, kasztanowiec, nostryk żółty, róża dzika, byllica piołun, korzeń lukrecji, rozmaryn, mącznica, szałwia, lawenda, wierzba biała, ruta zwyczajna, świetlik łąkowy, chaber bławatek, dziewanna, brzoza brodawkowata
2.	Przeciwalergiczne	Ziele dziurawca, korzeń kozłka lekarskiego, kwiat rumianku, korzeń lukrecji gładkiej
3.	Przeciwbakteryjne	Liść borówki brusznicy, owoce czarnej jagody, ziele piołunu, liść mącznicy, ziele szalwii, mięty, dziurawca, tymianku, macierzanki, majeranku, kwiat wrotyczu, rumianku pospolitego, korzeń omanu, kora wierzby, kłącze kosaćca, owoc anyżu, owoc kolendry siewnej, ziele i korzeń jeżówki purpurowej, ziele goryczki żółtej, owoc jałowca, kwiat nagietka, ziele rozmarynu lekarskiego, ruty zwyczajnej, byllicy
4.	Przeciwgrzybicze	Ziele glistnika, tymianek pospolity, macierzanka piaskowa
5.	Gojące (rany, skaleczenia)	Aloes zwyczajny, kwiat bzu czarnego, babka zwyczajna, prawoślaz lekarski, żywokost, malwa, liście łośnianu, ziele ptasznika, macierzanki, krwawnika pospolitego, rdestu ptasiego, szalwii, kwiat nagietka, ziele jeżówki purpurowej, ziele skrzyphu, liść i kora oczaru wirginijskiego, ziele dziurawca, kwiat rumianku, pączki topoli, liść orzecha włoskiego, arnika górską, stokrotka pospolita, kozieradka pospolita, nasiona lnu, kasztanowiec zwyczajny, nostryk żółty, lukrecja gładka
8.	Ściągające (tamują i zapobiegają krwawieniom)	Ziele i kwiat krwawnika, ziele rzepiku pospolitego, skrzyphu polnego, rdestu ptasiego, liść pokrzywy, mącznicy lekarskiej, kłącze rdestu, wężownika, pięciornika, kora kaliny, ziele świetlika, nawłoci pospolitej, miodunki, korzeń i liść prawoślazu, kora dębu, liść babki zwyczajnej, szalwii lekarskiej, ziele rozmarynu lekarskiego, dziurawca, kłącze pięciornika kurzego ziela, liść oczaru wirginijskiego, zielona herbata, borówka czarna, brzoza brodawkowata, wierzba biała
9.	Łagodzące, osłaniające, powlekające	Korzeń i liść prawoślazu lekarskiego, owoce i nasiona pigwy, korzeń żywokostu lekarskiego, liść podbiału pospolitego, kwiat ślazu dzikiego, kłącze perzu, nasiona lnu, ziele miodunki, liść babki lancetowatej, kwiat lipy, dziewanny, nasienie gorczycy, nasiona kozieradki, korzeń lukrecji gładkiej, ziele ogórecznika, aloes
10.	Pobudzające ukrwienie	Imbir, pokrzywa zwyczajna, ruta zwyczajna, lawenda wąskolistna, szałwia lekarska, bez czarny, borówka czarna, fiołek lekarski, głóg, macierzanka, mimoza meksykańska, miłorząb japoński, marzanka wonna, kasztanowiec zwyczajny
11.	Immunostymulujące	Aloes, aralia mandżurska, arnika górską, jeżówka purpurowa, korzeń łośnianu, owoce cytrynowca, grejpfruta, korzeń żeńszenia, lukrecja gładka, nagietek lekarski, olsza czarna

Lp.	Działanie ekstraktów roślinnych	Rośliny o specyficznym działaniu
12.	Uszczelniające i uelastyczniające naczynia włosowate	Kwiaty i owoce bzu czarnego, liście brzozy białej, fiołek lekarski, ziele arniki górskiej, kwiaty i liście głogu, korzeń morwy białej, miłorząb japoński, kora mimozy meksykańskiej, liść porzeczki, owoce i kwiaty dzikiej róży, ziele szafalii, pestki winogron, korzeń lukrecji, owoce wiśni, aronii, porzeczki i ciemnych winogron, kwiat chabru, prawoślaz, kasztanowiec zwyczajny, skrzyp polny, rdest ptasi, babka lancetowata, perłowiec japoński
13.	Rewitalizujące i regenerujące	Korzeń aralii, żeń-szenia, dziurawiec, kozieradka, kasztanowiec zwyczajny, rumianek, aloes, brzoza biała, pierwiosnek, rdest ptasi, mimoza meksykańska, rumian rzymski, kielki psznicy, kwiaty nagietka, ziele lnu, ostropest, przywrotnik, wąkrota azjatycka, mniszek lekarski, skrzyp polny, babka lancetowata, borówka czarna
14.	Sebostatyczne	Jałowiec, krwawnik, łopian, macierzanka, melisa, pierwiosnek, ziele fiołka lekarskiego, nagietek, wierzba biała, brzoza, babka lancetowata, jemiolo, kozieradka, olsza czarna, oczar wirginijski, nawłóć, skrzyp polny, bluszcz, pokrzywa
15.	Keratolityczne	Brzoza biała biała, nagietek lekarski, wierzba biała, topola, wiązówka, fiołek lekarski, chmiel, morwa, owoce cytrusowe, owoce róży dzikiej, jarzębiny
16.	Oczyszczające	Barwinek, brzoza biała, cytrynowiec, fiołek lekarski, herbata, jabłoń, jałowiec, krwawnik, lawenda, łubin, łopian, macierzanka, mniszek, mydlnica, mimoza meksykańska, ogórecznik, olsza czarna, nagietek, nostrzyk, męczennica, pierwiosnek, pistacja, skrzyp, róża dzika, rumian rzymski
17.	Promieniochronne	Aloes, rumianek, owoce aronii, oczar wirginijski, orzech laskowy i włoski, liście herbaty, miłorząb japoński, ostryż długi, ostropest plamisty, konieczyna łąkowa, kostrzew łąkowa, arcydzięgiel, arnika górską
18.	Przeciwtleniające	Liście herbaty, soja, ostryż długi, ruta zwyczajna, ostropest plamisty, miłorząb japoński, fiołek lekarski, rdest ptasi, skrzyp polny, głóg, bez czarny, brzoza biała, sosna kanadyjska, pestki winogron, kostrzew łąkowa, nawłóć, kasztanowiec, arnika górską, dzika róża, kozieradka, mimoza meksykańska
19.	Wybielające przebarwienia	Lukrecja gładka, owoce cytrusowe, ziele glistnika, mącznica lekarska, morwa, borówka czarna, tarczycza bajkalska
20.	Nawilżające	Aloes, borówka, brzoskwinia, cytrynowiec, jabłoń, porzeczka czerwona, malwa, korzeń prawoślazu, żywokostu, nasiona lnu, liście łopianu, podbiału i lili wodnej, nasiona kozieradki, lnu, topola kanadyjska, owoce pigwy, ziele ogórecznika, lukrecja, kwiaty lipy, męczennica, owoce głogu, dyni, jarzębiny, pigwy, rumianek lekarski, krwawnik pospolity, nagietek lekarski, babka lancetowata, skrzyp polny

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Senderski 2004; Jurkowska 2003; Jędrzejko i in. 2006]

3.5. Jakość ekstraktów roślinnych oraz fitokosmetyków dostępnych na rynku kosmetycznym

Ocena jakości kosmetyków, zawierających tę samą substancję leczniczą, nabiera coraz większego znaczenia, dzięki możliwości wyboru korzystniejszej dla konsumenta pielęgnacji. Dwa preparaty kosmetyczne są równoważne, gdy wykazują porównywalną biodostępność oraz wywierają takie same działanie pod względem skuteczności i bezpieczeństwa. W przypadku fitokosmetyków mamy jednak do czynienia z mieszaniną wielu składników, spośród których poszczególne związki można wyizolować oraz rozpoznać ich strukturę tylko w ograniczonym zakresie. O działaniu fitokosmetyku decyduje obecność ekstraktu roślinnego, którego skład i cechy mogą również zależeć od wielu czynników [Brud i Glinka 2001]. Na zawartość składników w roślinie oraz na aktywność biologiczną ekstraktów z niej przygotowanych wpływa przede wszystkim [Draelos 2005; Senderski 2004; Thornfeldt 2005]:

- źródło pochodzenia materiału surowcowego,
- środowisko rozwoju rośliny: właściwości gleby, ilość dostępnej wody, warunki klimatyczne,
- czas zbioru surowca,
- warunki suszenia i przechowywania surowca zielarskiego,
- metody przygotowania ekstraktów,
- postać końcowego produktu, w którym zostanie zastosowany ekstrakt.

Działanie ekstraktu roślinnego zależy od struktury chemicznej substancji czynnej, dawki oraz sposobu jej stosowania [Jędrzejko i in. 2006]. Poza tym często złożony skład ekstraktów może spowodować powstawanie różnic między wyizolowanym związkiem aktywnym, a substancją czynną zawartą w ekstrakcie. Znaczenie mają również substancje towarzyszące, które mogą wzmacniać lub osłabiać działanie głównego związku aktywnego oraz wpływać na jego uwalnianie z kosmetyku i wchłanianie w naskórek. Zastosowanie kilku składników w emulsji może wyeliminować spodziewane działanie biologiczne [Brud i Glinka 2001].

Ekstrakty roślinne dostępne obecnie na rynku kosmetycznym różnią się zawartością substancji czynnych, a co za tym idzie również jakością. Dzisiaj w pogoni za zyskiem większe i mniejsze firmy produkujące ekstrakty roślinne, często nie przywiązują uwagi do jakości swoich wyrobów. Poza tym przerób roślinny zgodny z zasadami GMP wymaga wysoko wykwalifikowanej kadry, nowoczesnych linii

produkcyjnych oraz odpowiedniej kontroli analitycznej, na co nie wszystkie mniejsze firmy mogą sobie pozwolić. Innym problemem jest również czystość mikrobiologiczna ekstraktów, która często odbiega od standardów. W konsekwencji w dostępnych na rynku produktach kosmetycznych często stosowane są ekstrakty roślinne o niskiej jakości oraz z niewielką zawartością składników czynnych [Glinka 2003]. Poza tym nie zawsze firmy kosmetyczne wytwarzając swoje preparaty dodają do nich ekstrakty roślinne w takich ilościach, w jakich są one zalecane do stosowania w recepturze produktu. To sprawia, że niektóre fitokosmetyki, zawierające ekstrakty roślinne w większych ilościach, mają bezsporne działanie pielęgnacyjne, w przeciwieństwie do tych, które zawierając śladową ich ilość wykazują iluzoryczne właściwości [Jambor 1998]. Preparaty takie nie tylko nie posiadają deklarowanego działania biologicznego i tym samym nie spełniają oczekiwań konsumentów, ale również stają się dodatkowo czynnikiem alergogennym. Niektóre firmy produkują ekstrakty roślinne standaryzowane na określone związki chemiczne o udowodnionym działaniu klinicznym [Glinka 2003]. Standaryzacja ma zapewnić ich odpowiednią wartość leczniczą i najczęściej jest oparta na badaniu cech makroskopowych, mikroskopowych, ocenie czystości, badaniu zawartości składników aktywnych, czasami na badaniu biologicznym [Kohlmünzer 2003].

4. Tłuszcze roślinne jako podstawowe i aktywne składniki produktów kosmetycznych

4.1. Ogólna charakterystyka tłuszczów roślinnych

Tłuszcze roślinne są triglicerydami, czyli estrami gliceryny i wyższych kwasów tłuszczowych, zawierającymi najczęściej 16, 18 lub 20 atomów węgla [Glinka 2003]. Substancje towarzyszące obecne w tłuszczach to przede wszystkim fosfolipidy, wolne kwasy tłuszczowe, alkohole tłuszczowe, sterole, węglowodory, barwniki i witaminy. Tłuszcze roślinne w temperaturze pokojowej mają zazwyczaj konsystencję płynną, chociaż znane są również tłuszcze stałe, takie jak: masło karite, kakaowe czy borneo. Tłuszcze roślinne otrzymywane są z nasion, liści, korzeni, miąższu owoców, pestek oraz kiełków roślinnych. Ich właściwości biologiczne zależą w dużej mierze od ilości i rodzaju kwasów tłuszczowych w nich występujących [Jurkowska 2003]. Są to najczęściej kwasy nasycone – kwas palmitynowy i stearynowy oraz kwasy nienasycone (zawierające wiązania podwójne) – kwas oleinowy, linolowy, linolenowy, arachidonowy [Sułek i in. 2006].

We współczesnych produktach kosmetycznych znalazły zastosowanie tłuszcze pochodzenia roślinnego, różnorodne pod względem zawartości nasyconych (tabela 5), mononienasyconych (tabela 6) i wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (tabela 7).

Tabela 5. Przybliżony skład kwasów tłuszczowych występujących w naturalnych tłuszczach roślinnych stosowanych w kosmetyce

Nazwa tłuszczu roślinnego	Kwasy tłuszczowe [%]						
	8-10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2
Olej babassowy	11	45	16	9	4	15	3
Masło kakaowe	-	-	-	25	35	38	2
Olej kokosowy	15	48	18	9	2	6	2
Masło shea (karite)	-	-	-	6	41	49	4
Masło shorea (borneo)	-	-	-	18	43	37	-

Źródło: [Glinka 2003]

Tabela 6. Przybliżony skład mononienasyconych kwasów tłuszczowych występujących w naturalnych olejach roślinnych stosowanych w kosmetyce

Nazwa oleju roślinnego	Kwasy tłuszczowe [%]						
	14:0	16:0	18:0	16:1	18:1	18:2	18:3
Olej morelowy	-	5	1	1	64	27	-
Olej awokado	4	10	-	-	70	15	-
Olej canola	-	4	2	-	60	20	12
Olej rycynowy	-	1	1	1	4	<1	-
Olej z orzechów laskowych	-	6	2	-	75	13	-
Olej z orzechów makadamia	<1	9	3	21	58	<3	<3
Olej z oliwek	-	10	2	-	77	9	-
Olej palmowy	3	40	3	-	45	8	-
Olej ryżowy	1	15	2	-	45	35	2
Olej migdałowy	7	1	-	-	66	26	-

Źródło: [Glinka 2003]

Tabela 7. Przybliżony skład wielonienasyconych kwasów tłuszczowych występujących w naturalnych olejach roślinnych stosowanych w kosmetyce

Nazwa oleju roślinnego	Kwasy tłuszczowe [%]				
	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Olej z kiełków pszenicy	13	3	14	58	8
Olej z czarnej porzeczki	7	2	10	49	30
Olej ogórecznikowy	9	3	14	38	25
Olej kukurydziany	11	2	30	55	1
Olej wiesiołkowy	6	2	8	71	12
Olej winogronowy	6	2	25	69	-
Olej z orzechów arachidowych	10	2	48	40	-
Olej sezamowy	10	5	40	45	-
Olej sojowy	11	4	25	55	5
Olej słonecznikowy	6	4	15	75	-

Źródło: [Glinka 2003]

Oleje roślinne dzieli się na trzy kategorie, w zależności od ich właściwości i tendencji do wysychania, tzn. przemiany cienkiej warstwy w stan stały pod wpływem

tlenu z powietrza [http://pl.wikipedia.org/wiki/Oleje_roślinne; Drozdowski 2002; Athar i Nasir 2005]:

- oleje schnące zawierają powyżej 50% wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (WKT), przez co szybko utleniają się, tworząc twardą, przejrzystą i elastyczną błonę. Po otwarciu opakowania mogą być przechowywane około 3-4 miesięcy. Zalicza się do nich: olej z dzikiej róży, konopny, z krokosza barwierskiego, ogórecznikowy, z kiełków pszenicy, rokitnikowy, lniany, słonecznikowy, sojowy, wiesiołkowy, winogronowy, kukurydziany;
- oleje półschnące zawierają od 20-49% WKT i ulegają wolnemu utlenieniu. Po otwarciu opakowania mogą być przechowywane około 4-6 miesięcy. Zalicza się do nich: olej arganowy, migdałowy, morelowy, arachidowy, sezamowy;
- oleje nieschnące zawierają do 19% WKT i dlatego ulegają bardzo wolno utlenianiu, długo pozostając w stanie ciekłym bez tworzenia błony. Po otwarciu opakowania mogą być przechowywane około 6-8 miesięcy. Zalicza się do nich: olej z awokado, z pestek brzoskwini, z pestek dyni, kokosowy, z orzeszków makadamia, z orzeszków laskowych, palmowy, rycynowy, rzepakowy, oliwę z oliwek.

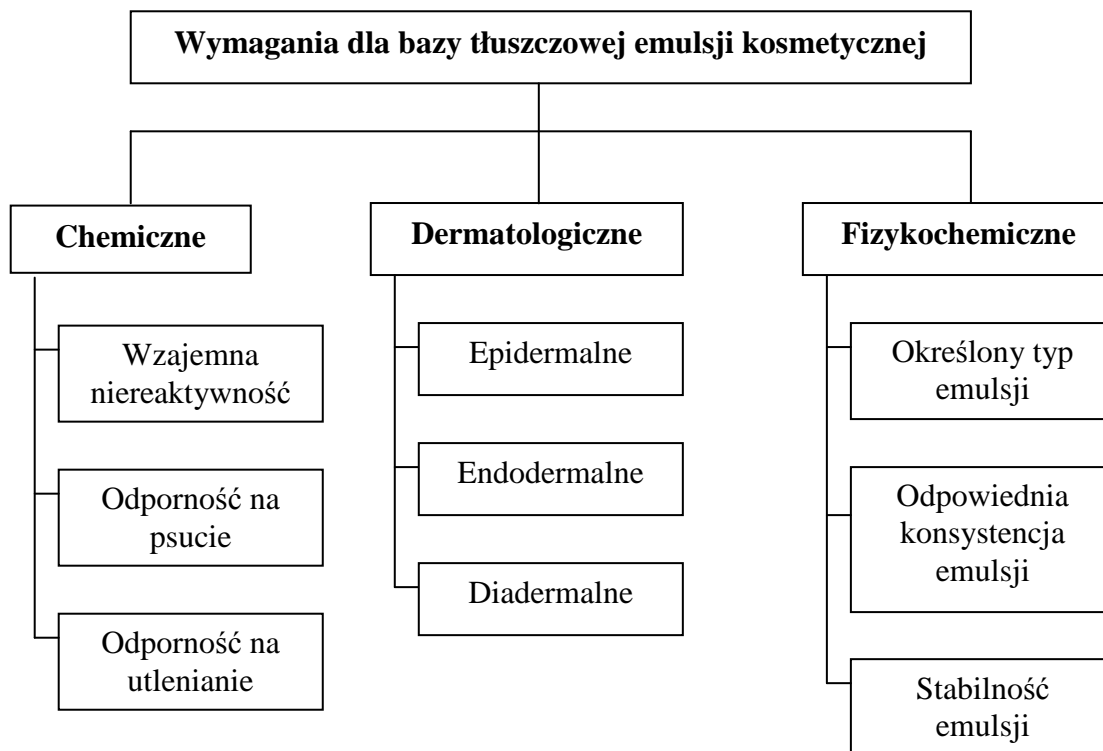
4.2. Zastosowanie tłuszczów roślinnych w kosmetyce pielęgnacyjnej

Od starożytnych czasów tłuszcze roślinne stosowane są w kosmetyce pielęgnacyjnej w czystej formie lub jako składniki w różnych formułacjach. Większość z nich pełni funkcję surowców podstawowych, wchodzących w skład fazy tłuszczowej emulsji kosmetycznych, natomiast dodatkowo, dzięki biogodności ze skórą ludzką, chętnie są wykorzystywane jako substancje biologicznie czynne [Sikora 2008; Stamatas i in. 2008]. Tłuszcze roślinne są podstawową formą „podawania” przez skórę substancji odżywczych i witamin w nich rozpuszczalnych. Mogą pełnić funkcję neutralnych nośników oraz rozpuszczalników innych substancji aktywnych [Sułek i in 2006].

4.2.1. Tłuszcze jako składniki bazy tłuszczowej emulsji kosmetycznych

Baza tłuszczowa ma zasadniczy wpływ na właściwości emulsji kosmetycznej, dlatego też powinna spełniać szereg określonych wymagań, które przedstawiono na schemacie 2 [Marcinkiewicz-Salmonowiczowa 1995; Marzec 2005]. Podstawowym wymogiem z punktu widzenia chemicznego jest brak wzajemnej aktywności

składników bazy tłuszczowej, brak zanieczyszczeń związkami metali oraz czystość mikrobiologiczna. Obecność metali ciężkich może przyczynić się do rozkładu substancji aktywnych oraz wywołać alergię u osoby stosującej preparat oparty na takiej bazie.



Schemat 2. Wymagania dla bazy tłuszczowej emulsji kosmetycznej

Źródło: [Marcinkiewicz-Salmonowiczowa 1995]

Istotnym wymaganiem jest również odporność na skażenie mikrobiologiczne produktu, które w kontakcie ze skórą może wywołać jej podrażnienie. Wymusza to na producencie stosowanie znacznej ilości środków konserwujących, których z kolei obecność w preparacie może doprowadzić do zachwiania równowagi flory bakteryjnej skóry.

Ze względu na obecność w emulsji kosmetycznej tłuszczów nienasyconych, należy chronić ją przed utlenieniem, w wyniku którego dochodzi do zmiany barwy, zapachu i trwałości emulsji. Powstające produkty jęłczenia tłuszczów mogą stać się przyczyną uczuleń i podrażnień. Z tego względu producenci powinni stosować surowce tłuszczowe świeże, niezjęłczone oraz dodawać do produktów przeciwutleniacze powstrzymujące proces utleniania [Marcinkiewicz-Salmonowiczowa 1995].

Właściwości dermatologiczne baz tłuszczowych związane są natomiast z zastosowaniem preparatów emulsyjnych do pielęgnacji różnego rodzaju cer oraz problemów skórnych. Preparaty emulsyjne mogą posiadać różną zdolność penetracji naskórka i tym samym wykazywać różne działanie [Marcinkiewicz-Salmonowiczowa 1995, Marzec 2005]:

- epidermalne (naskórne) – tworząc na powierzchni naskórka cienki film, który zapobiega odparowywaniu wody ze skóry oraz zabezpiecza ją przed wpływem czynników zewnętrznych (preparaty ochronne i częściowo oczyszczające przeznaczone dla cery suchej);
- endodermalne (doskórne) – częściowo przenikając do głębszych warstw naskórka i regenerując warstwę rogową (preparaty wygładzające, nawilżające i oczyszczające przeznaczone dla cery tłustej);
- diadermalne – głęboko przenikając i ułatwiając resorpcję substancji czynnych (preparaty lecznicze).

Baza tłuszczowa powinna również zapewnić preparatowi kosmetycznemu odpowiednie właściwości fizykochemiczne, czyli określony typ emulsji, jej konsystencję i stabilność [Marcinkiewicz-Salmonowiczowa 1995; Marzec 2005].

Kierując się takimi kryteriami producenci kosmetyków dobierają odpowiednie tłuszcze roślinne do sporządzenia różnorodnych preparatów emulsyjnych. Współczesne wyroby po spełnieniu tych wszystkich wymagań są dla konsumenta nie tylko przyjemniejsze w użyciu, ale również bardziej bezpieczne i efektywne.

4.2.2. Tłuszcze jako składniki aktywne w emulsjach kosmetycznych

Ważną cechą produktów kosmetycznych opartych na tłuszczach roślinnych jest ich biozgodność, wiążąca się z tym, iż posiadają one budowę i funkcje bardzo zbliżone do substancji zawartych w ludzkiej skórze. Dlatego składniki naturalne, takie jak tłuszcze roślinne są lepiej tolerowane przez skórę niż związki syntetyczne [Sikora 2008; Lautenschläger 2008]. Działanie lipidów można określić jako uzupełnienie lub modyfikację naturalnych barier lipidowych skóry [Pytkowska 2003].

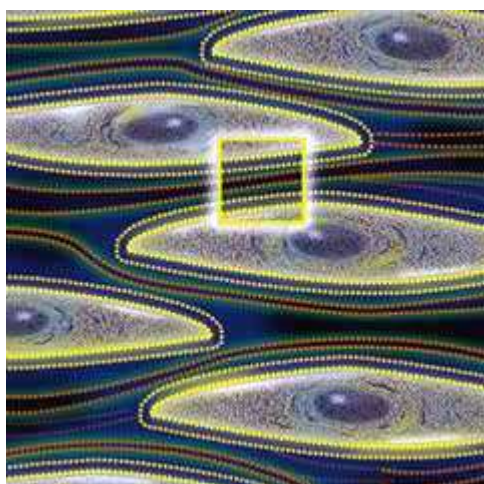
Substancje tłuszczowe są podstawowymi składnikami naskórka, chroniącymi głębsze warstwy skóry przed czynnikami zewnętrznymi i utratą wody [Lautenschläger 2004]. Skóra ludzka posiada dwie bariery ochronne bogate w lipidy: zewnętrzną – sebum oraz wewnętrzną – cement międzykomórkowy naskórka. Skład chemiczny tych

dwóch barier przedstawiono w tabeli 8. Pierwsza bariera, czyli sebum tworzy na powierzchni skóry płaszcz lipidowy, zabezpieczający ją przed odparowywaniem wody oraz czynnikami zewnętrznymi, takimi jak: wiatr, mróz, promienie UV i detergenty. Druga bariera znajduje się w warstwie rogowej naskórka (rys. 1), jest to tzw. cement międzykomórkowy (rys. 2) o uporządkowanej, warstwowej strukturze złożonej z wody i mieszaniny różnych lipidów [Pytkowska 2003; Morganti 2003; Schäfer-Korting i in. 2007; Bergfeld i in. 2004].

Tabela 8. Skład chemiczny sebum i cementu międzykomórkowego

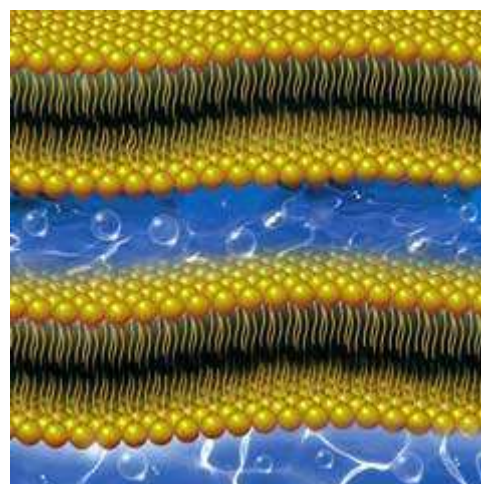
Związki chemiczne	Cement międzykomórkowy [%]	Sebum [%]
Triglicerydy	25	43
Ceramidy	18	-
Wolne kwasy	19	10
Sterole	14	-
Alkany	6	-
Fosfolipidy	5	-
Skwalen	5	12
Woski	2,5	25
Estry steroli	2,5	-
Estry cholesterolu	2	2,5

Źródło: [Pytkowska 2003]



Rys. 1. Warstwa rogowa naskórka złożona z korneocytów i tzw. cementu międzykomórkowego

Źródło: www.scf-online.com



Rys. 2. Cement międzykomórkowy naskórka

Źródło: www.scf-online.com

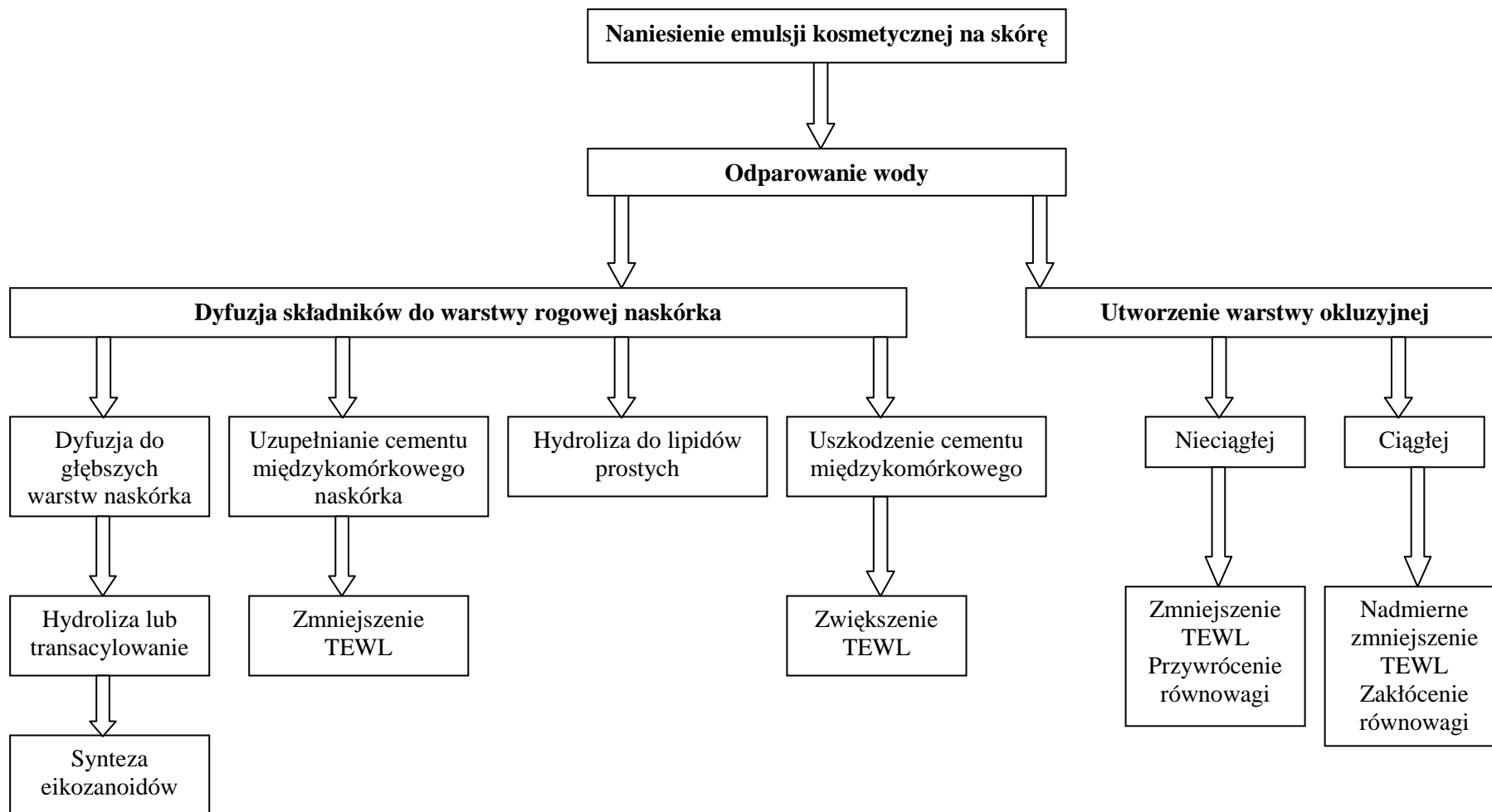
Porównując skład chemiczny naturalnych tłuszczów roślinnych ze składem dwóch barier skóry ludzkiej zauważyć można duże podobieństwa. Tłuszcze roślinne zawierają korzystne dla skóry związki chemiczne i dlatego są chętnie wykorzystywane przez współczesny przemysł kosmetyczny. Surowce tłuszczowe, zaaplikowane na skórę w postaci emulsji kosmetycznej, działają na barierę naskórkową na trzy sposoby [Pytkowska 2003; Jurkowska 2003]:

- fizykochemicznie – wbudowując się w struktury cementu międzykomórkowego i zmieniając właściwości bariery naskórkowej. Taki mechanizm zwiększa lub zmniejsza tzw. transepidermalną utratę wody TEWL (Transepidermal Water Loss) oraz wpływa na penetrację innych składników z kosmetyków;
- okluzyjnie – tworząc na powierzchni skóry hydrofobowy film ochronny, który utrudnia lub uniemożliwia odparowywanie wody z naskórka. Takie działanie sprawia, że substancje tłuszczowe są chętnie wykorzystywane jako surowce emoliencyjne, zmiękczające i nawilżające skórę;
- biologicznie – regulując podziały komórkowe naskórka i przebieg procesów zapalnych.

Te trzy kierunki działania lipidów obrazowo przedstawiono na schemacie 3.

Tłuszcze roślinne stosowane są w przemyśle kosmetycznym jako niezbędne składniki preparatów do pielęgnacji twarzy, ciała i włosów. I chociaż rodzaj surowców tłuszczowych wykorzystywanych w produkcji kosmetyków pielęgnacyjnych ulega ciągłym zmianom, tłuszcze roślinne nadal cieszą się dużą popularnością wśród firm kosmetycznych. Przyczyną takiego zainteresowania jest przede wszystkim możliwość korzystnego działania tłuszczów roślinnych na struktury skóry oraz względy marketingowe. Producenci wykorzystują na opakowaniach i etykietach produktów chwytliwe i egzotycznie brzmiące nazwy naturalnych emolientów, przyciągających uwagę konsumenta [Arct i Pytkowska 2005].

Tłuszcze roślinne wchodzi w skład podłoża kremów, emulsji, maseczek, mleczek kosmetycznych, maści, pomad, brylantyn, odżywek do włosów, płynów do kąpieli, szamponów i mydeł leczniczych, pełniąc w nich nie tylko funkcję surowców bazowych, ale również składników aktywnych. W tabeli 9 przedstawiono kilka najważniejszych z punktu widzenia kosmetologii składników tłuszczów roślinnych oraz ich wpływ na funkcjonowanie skóry.



Schemat 3. Kosmetyczne działanie lipidów naniesionych w postaci emulsji na ludzką skórę

Źródło: wykłady z przedmiotu [Kosmetykologia w Wyższej Szkole Zawodowej Kosmetyki i Pielęgnacji Zdrowia w Warszawie]

Tabela 9. Działanie wybranych składników tłuszczów roślinnych na ludzką skórę

Związki chemiczne	Działanie składników tłuszczów roślinnych na ludzką skórę
NNKT – Niezbędne Nienasycone Kwasy Tłuszczowe	<ul style="list-style-type: none"> - stanowią substrat do syntezy eikozanoidów – substancji regulujących podziały komórkowe i wpływających na przebieg stanów zapalnych - odpowiadają za prawidłowe nawilżenie skóry i procesy regeneracyjne - wzmacniają barierę wodno-lipidową naskórka - chronią skórę przed infekcjami i działają przeciwalergiczenie
Fosfolipidy	<ul style="list-style-type: none"> - zabezpieczają skórę przed detergentami, tworząc na jej powierzchni film ochronny - działają zmiękczająco i natłuszczająco na skórę - regenerują zniszczoną skórę, poprawiając jej elastyczność i jędrność - ułatwiają wchłanianie składników czynnych z kosmetyków
Ceramidy	<ul style="list-style-type: none"> - wbudowują się w struktury cementu międzykomórkowego, ograniczając utratę wody - pobudzają syntezę ceramidów w skórze ludzkiej - hamują nadmierną proliferację komórek naskórka, dzięki czemu zapobiegają nadmiernemu rogowaceniu
Fitosterole	<ul style="list-style-type: none"> - posiadają właściwości przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe i przeciwzapalne - działają zmiękczająco i uelastyczniająco na skórę - stymulują komórki i regenerują naskórek
Skwalen	<ul style="list-style-type: none"> - pełni funkcję przeciwutleniacza - chroni przed transepidermalną utratą wody - przyspiesza gojenie się ran - posiada właściwości bakterio- i grzybobójcze
Alkohole tłuszczowe	<ul style="list-style-type: none"> - zmiękczają naskórek - przyspieszają wchłanianie innych składników aktywnych z kosmetyku
Karotenoidy	<ul style="list-style-type: none"> - warunkują prawidłowy wzrost naskórka - przeciwdziałają nadmiernemu złuszczeniu naskórka - przyspieszają gojenie uszkodzeń skóry - poprawiają koloryt skóry - chronią przez szkodliwym wpływem czynników zewnętrznych
Tokoferole	<ul style="list-style-type: none"> - pełnią funkcję przeciwutleniaczy, zapewniając skórze ochronę jej struktur i hamując starzenie się komórek - poprawiają gospodarkę wodną naskórka - wzmacniają tkankę łączną - poprawiają mikrocyrkulację w naczyniach włosowatych - przyspieszają gojenie się oparzeń - wygładzają blizny - rozjaśniają przebarwienia skóry - odbudowują płaszcz lipidowy skóry

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Jurkowska 2003; Molski 2005; Jabłońska-Trypuć i Czerpak 2008; Rabasco i González 2000; Lautenschläger 2003; Lautenschläger 1999; Arct i Pytkowska 2003]

5. Procesy wolnorodnikowe i ich znaczenie w kosmetologii

5.1. Reaktywne formy tlenu (RFT) i stres oksydacyjny

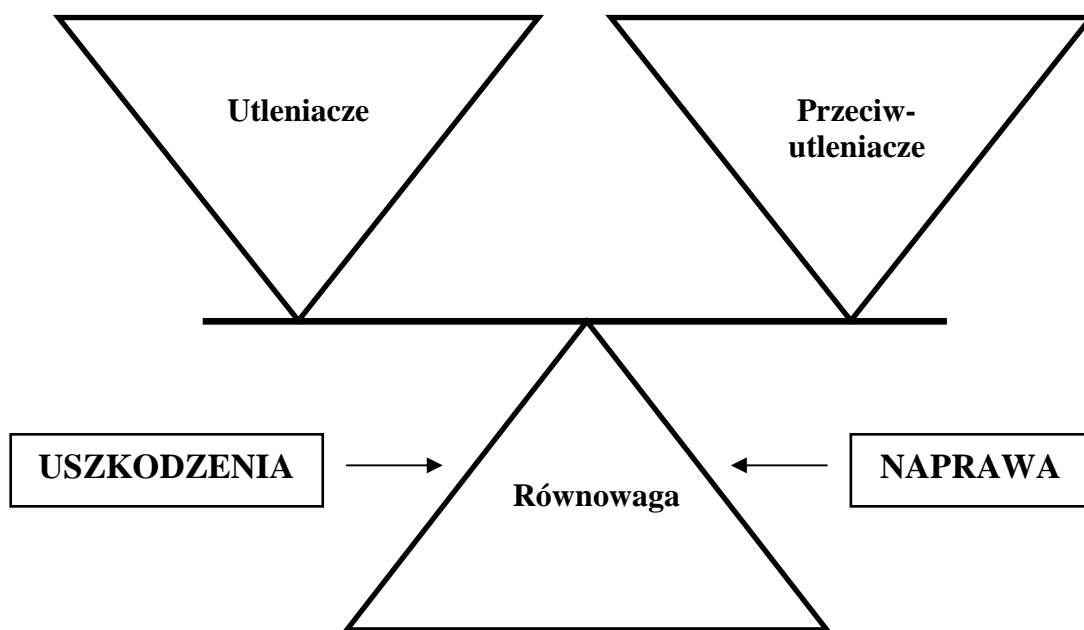
Wolne rodniki to atomy lub cząsteczki z niesparowanym elektronem i wolną luką elektronową. Są one chemicznie nietrwałe i dlatego łatwo reagują z wieloma innymi cząsteczkami, „dążąc” do sparowania elektronów – pozbycia się nadmiarowego elektronu lub przyłączenia elektronu od innej cząsteczki. W zetknięciu z innymi związkami powodują ich rozkład i powstanie nowych wolnych rodników, rozpoczynając w ten sposób reakcję łańcuchową [Bartosz 2004; Härtel 1996].

Wolne rodniki powstają w żywym organizmie w warunkach zarówno fizjologicznych, jak i patologicznych. W warunkach fizjologicznych występuje równowaga oksydacyjna (schemat 4), czyli wolne rodniki nie gromadzą się w tkankach, dzięki stałemu nadzorowi lokalnych mechanizmów antyoksydacyjnych. W stanach patologicznych z kolei mogą one prowadzić do degeneracji i obumierania komórek w wyniku stresu oksydacyjnego (szoku tlenowego), czyli zaburzenia równowagi między ilością wyprodukowanych wolnych rodników a ilością przeciwutleniaczy (schemat 5) [Lee i in. 2004; Głód i in. 2006; Sezer i in. 2007; Thannickal i Fanburg 2000; Sorg 2004].

W procesie powstawania stresu oksydacyjnego biorą udział głównie reaktywne formy tlenu (RFT), do których oprócz wolnych rodników tlenowych zalicza się również tlen singletowy ($^1\text{O}_2$) i nadtlenek wodoru (H_2O_2) [Głód i in. 2006]. RFT są bardziej reaktywne niż cząsteczka tlenu ($^3\text{O}_2$) w podstawowym, trypletowym stanie elektronowym. Inne reaktywne formy tlenu to [Bartosz 2004]:

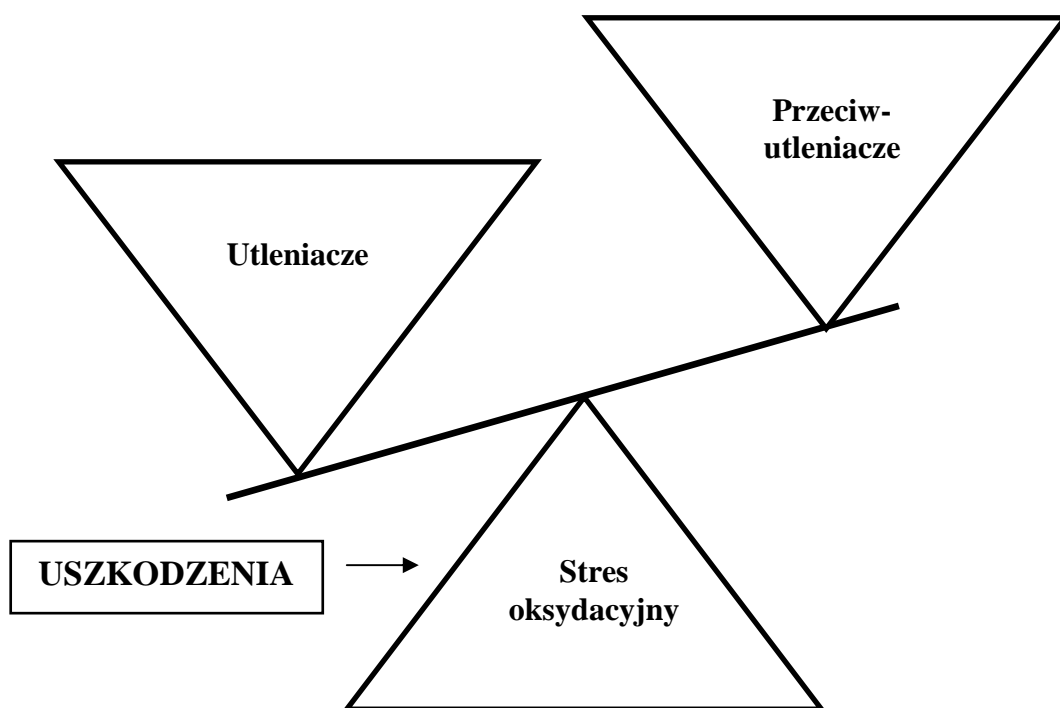
- ozon (O_3),
- rodnik wodoronadtlenkowy (HO_2^\cdot),
- anionorodnik ponadtlenkowy ($\text{O}_2^{\cdot-}$),
- rodnik hydroksylowy ($^\cdot\text{OH}$),
- rodnik alkoksyłowy (RO^\cdot),
- rodnik nadtlenkowy (ROO^\cdot),
- nadtlenek (ROOH) i wiele innych.

Źródła egzo- i endogenne powstawania reaktywnych form tlenu (RFT) przedstawiono w tabeli 10.



Schemat 4. Równowaga oksydacyjna

Źródło: [Głód i in. 2006]



Schemat 5. Stres oksydacyjny

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Głód i in. 2006]

Tabela 10. Źródła powstawania reaktywnych form tlenu RFT

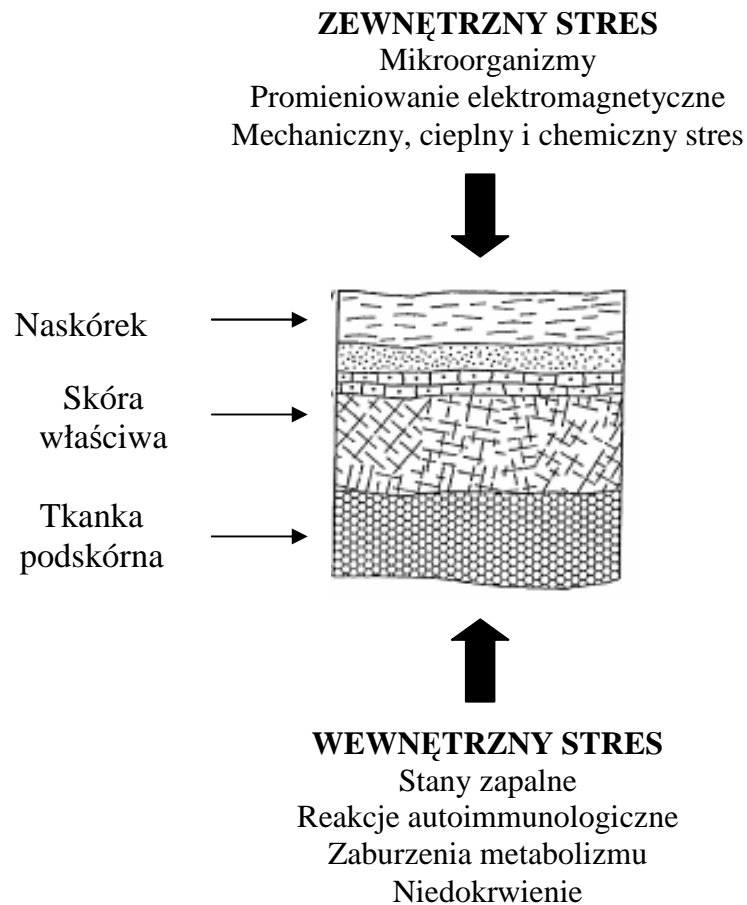
Lp.	Źródła egzogenne	Źródła endogenne
1.	Promieniowanie jonizujące	Łańcuch oddechowy
2.	Promieniowanie UV	Reakcje enzymatyczne
3.	Ultradźwięki	Stany zapalne
4.	Ksenobiotyki	Zaburzenia procesów metabolicznych
5.	Dym tytoniowy	
6.	Alkohol	Peroksysomy
7.	Zanieczyszczenia środowiska	Ekspozycja na wysokie i obniżone ciśnienie tlenu oraz w czasie reperfuzji poischemicznej
8.	Zwiększony wysiłek fizyczny	
9.	Stres	Wybuch tlenowy
10.	Procesy utleniania żywności	Utlenianie białek oddechowych

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Bartosz 2004]

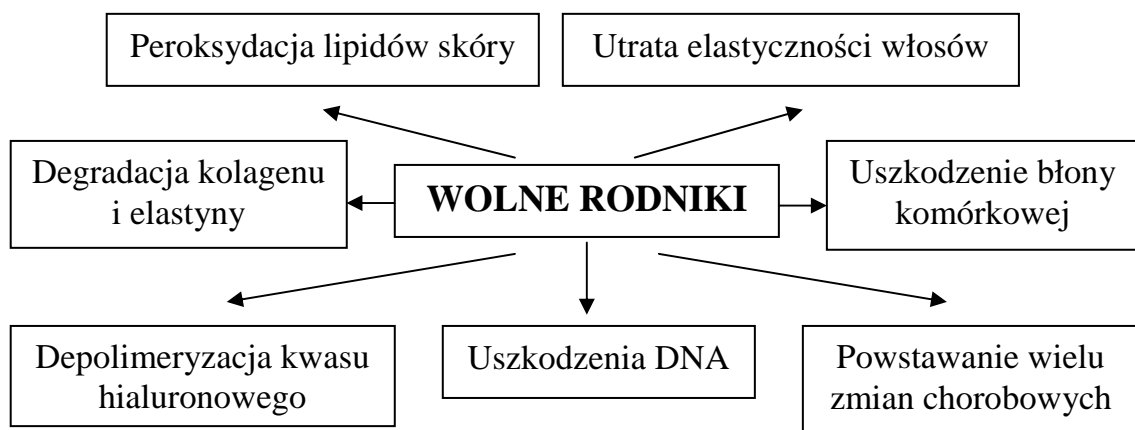
5.2. Wpływ stresu oksydacyjnego na fizjologię skóry

Skóra jest największym organem ludzkiego ciała i stanowi jego podstawową barierę ochronną. Pełni ona ważne funkcje dla całego ustroju, utrzymując równocześnie równowagę między nim a otoczeniem. Skóra osłania wewnętrzne organy przed wpływami środowiska zewnętrznego, takimi jak: czynniki mechaniczne i chemiczne, promieniowanie UV oraz infekcje wywołane przez drobnoustroje. Chroniąc organy wewnętrzne, skóra ludzka jest w znacznie większym stopniu narażona na wpływ czynników zewnętrznych niż inne narządy [Sander i in. 2004; Maccarrone i in. 1997; Herrling i in 2006].

Wolne rodniki, wytwarzane przez egzo- i endogenne bodźce, mogą wywołać stres oksydacyjny w skórze (rys. 3), który prowadzi do zaburzeń funkcji życiowych i metabolizmu komórek. Objawia się to wieloma niekorzystnymi zmianami w fizjologii skóry (schemat 6), z których najważniejsza z punktu widzenia kosmetycznego jest peroksydacja lipidów błon komórkowych, depolimeryzacja kwasu hialuronowego oraz inaktywacja białek i enzymów [Potargowicz i Szerszenowicz 2006].



Rys. 3. Stres oksydacyjny w skórze
 Źródło: [Herrling i in. 2006]



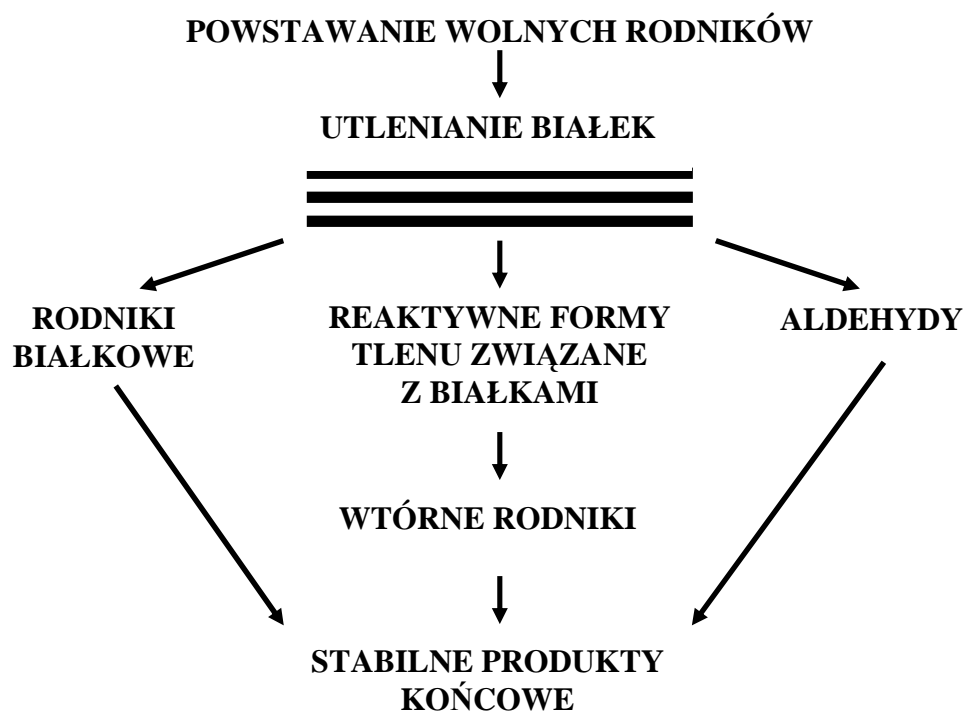
Schemat 6. Szkodliwe działanie wolnych rodników na skórę

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Rabe i in. 2006; Yaar i Gilchrest 2007; Potargowicz i Szerszenowicz 2006]

Peroksydacja lipidów to wolnorodnikowy proces utleniania nienasyconych kwasów tłuszczowych, glicerofosfolipidów, sfingolipidów i cholesterolu, wchodzących w skład lipidów skóry, prowadzący do powstawania głównie nadtlenczków tych związków, a ponadto epoksydów, związków karbonylowych oraz kolejnych wolnych rodników. Niektóre produkty peroksydacji lipidów np. aldehydy są toksyczne, mutagenne i kancerogenne, gdyż mogą reagować z proteinami oraz nićmi DNA [Lasch i in. 1997; Marnett 1999; Spiteller 2001]. Produkty peroksydacji lipidów modyfikują właściwości fizyczne błon komórkowych, co powoduje zwiększenie ich przepuszczalności i hamuje aktywność enzymów błonowych. W konsekwencji prowadzi to do utraty integralności błon wewnątrzkomórkowych i błony plazmatycznej [Bartosz 2004]. Stres oksydacyjny i związana z nim zwiększająca się ilość reaktywnych form tlenu (RFT) i nadtlenczków lipidów mogą odgrywać zasadniczą rolę w patogenezie chorób skóry, takich jak atopowe zapalenie skóry [Omata i in. 2001; Evans i in. 2004], kontaktowe zapalenie skóry [Briganti i Picardo 2003], łuszczyca [Relhan i in. 2002; Evans i in. 2004], bielactwo [Yildirim i in. 2003; Briganti i Picardo 2003] oraz trądzik [Briganti i Picardo 2003].

Na uszkodzenia oksydacyjne wrażliwe są również aminokwasy i białka, które pod wpływem utlenienia zmieniają swoją strukturę chemiczną, ulegają inaktywacji oraz zwiększa się ich podatność na proteiny. Zmiany w funkcjonowaniu i strukturze białek wpływają na metabolizm komórek. Zmodyfikowane białka gromadzą się w komórkach, powodując ich starzenie się [Bartosz 2004; Linton i in. 2001]. Efekt działania reaktywnych form tlenu na proteiny przedstawiono na schemacie 7.

Wolne rodniki uszkadzają również kwasy nukleinowe, powodując sieciowanie i pękanie ich nici, co prowadzi do mutacji i powstania komórek nowotworowych, dzielących się w sposób niekontrolowany [Jurkowska 2003; Evans i in. 2004]. Uszkodzenia DNA w mniejszym lub większym stopniu zmieniają więc strukturę chromosomów i zaburzają procesy ich replikacji [Dębowska i in. 2005]. Organizm ludzki cały czas narażony na uszkodzenia DNA, posiada własne mechanizmy chroniące funkcjonowanie wszystkich komórek. Równowaga między uszkodzeniami a naprawą nici DNA w dużej mierze determinuje częstotliwość mutacji i ma zasadniczy wpływ na proces starzenia [Hadshiew i in. 2000].



Schemat 7. Efekty działania RFT na białka i aminokwasy

Źródło: [Chapple i Matthews 2007]

Węglowodany również są podatne na utlenianie pod wpływem reaktywnych form tlenu. Szczególnie istotne z punktu widzenia kosmetycznego jest uszkodzenie kwasu hialuronowego, który odpowiada za utrzymanie optymalnego poziomu nawilżenia skóry. Ulega on łatwo depolimeryzacji, która zakłóca jego prawidłowe funkcje [Bartosz 2004].

Stres oksydacyjny przyczynia się również do przyspieszenia procesu starzenia się organizmu, na który wpływają nie tylko uwarunkowania genetyczne, ale także czynniki zewnętrzne, takie jak: palenie papierosów, spożywanie w nadmiarze alkoholu czy promieniowanie UV [Getoff 2007; Biesalski i in. 2003; Ley 2001]. Reaktywne formy tlenu (RFT), tworzące się pod wpływem czynników środowiskowych, są jedną z przyczyn przyspieszonego starzenia się skóry. Skutki fotostarzenia, wywołanego działaniem promieniowania UV, można zaobserwować na skórze, która jest narażona na jego wpływ w większym stopniu niż organy wewnętrzne. Zwiększona ilość reaktywnych form tlenu w skórze przyczynia się do uszkodzeń mitochondrialnego DNA, degradacji elastyny, zmian w strukturze kolagenu oraz utleniania lipidów błon komórkowych i lipidów naskórka. W procesie fotostarzenia zmniejsza się ilość lipidów i glikozoaminoglikanów, rozszerzają się naczynia włosowate oraz nasilają się procesy zapalne i kancerogenezy. Te wewnętrzne zmiany objawiają się na skórze w postaci

głębokich zmarszczek i bruzd, teleangiektazji, suchości i szorstkości naskórka, nierównomiernej pigmentacji i przebarwień, zmian przednowotworowych i nowotworowych oraz wielu innych [Hadshiew i in. 2000; Biesalski i in. 2003; Pillai i in. 2005; Yaar i Gilchrest 2007; Rabe i in. 2006; Okayama 2005; Majeed i Prakash 2005].

5.3. Procesy oksydacji tłuszczów obecnych w produktach kosmetycznych

Tłuszcze, stosowane w produkcji preparatów kosmetycznych należą do składników stosunkowo nietrwałych, narażonych na procesy utleniania wywołane przez: tlen, światło, ciepło, drobnoustroje, enzymy, metale ciężkie i inne inicjatory. Te niepożądane przemiany rozpoczynają się już w momencie zbioru nasion lub owoców i zachodzą podczas procesów wydobywania i rafinacji tłuszczów, a później przechowywania gotowego produktu tłuszczowego [Szukalska 2003]. Procesy utleniania, które dotyczą nie tylko nienasyconych kwasów tłuszczowych, ale i innych składników nietrwałych chemicznie, takich jak witaminy czy kompozycje zapachowe, prowadzą do znacznego pogorszenia jakości, a nawet do zepsucia preparatu kosmetycznego.

Problem oksydacji tłuszczów występuje w przemyśle kosmetycznym na etapie surowców i gotowego wyrobu kosmetycznego. Producenci tłuszczów roślinnych w swoich ofertach proponują lipidy naturalne i rafinowane. Naturalne, tłoczone na zimno tłuszcze, chociaż zapewniają lepszy efekt pielęgnacyjny, z powodu podatności na procesy oksydacyjne, często zastępowane są przez tłuszcze rafinowane. Te z kolei po przejściu szeregu operacji technologicznych, w czasie których usuwa się niepożądane substancje, mają częściowo lub całkowicie zniszczoną naturalną ochronę antyoksydacyjną. Niekorzystnym zmianom ulegają również kompozycje zapachowe, w wyniku utleniania się obecnych w nich związków zapachowych, zawierających wiązania podwójne np. terpenoidów [Glinka i Góra 2000]. Układy emulsyjne o/w i w/o, czyli kremy, mleczka, balsamy są szczególnie narażone na procesy oksydacyjne wskutek rozwiniętej powierzchni fazy tłuszczowej [Marcinkiewicz-Salmonowiczowa 1995].

Rozkład biologiczny tłuszczów, następujący pod wpływem drobnoustrojów i enzymów, prowadzi do uwolnienia się wolnych kwasów tłuszczowych oraz powstania aldehydów i ketonów. Rozkład chemiczny wywołany obecnością tlenu, metali ciężkich

i światła, przyczynia się z kolei do utworzenia rodników alkilowych i nadtlenkowych [Petsitis i in. 2007]. Proces powstawania nadtlenków jest często katalizowany przez śladowe ilości metali ciężkich, które obecne są w tłuszczach lub dodawane są do produktów kosmetycznych, w celu nadania im pożądaných właściwości [Marcinkiewicz-Salmonowiczowa 1995]. Rodniki nadtlenkowe reagują z cząsteczkami kwasów tłuszczowych, co prowadzi do utworzenia się wodoronadtlenków i kolejnych wolnych rodników. Wodoronadtlenki nie wpływają na właściwości sensoryczne tłuszczów, natomiast są bardzo nietrwałe i rozkładają się zazwyczaj do wtórnych produktów. Powstałe aldehydy, ketony i kwasy wpływają na pojawienie się charakterystycznego zapachu zjełczałego tłuszczu [Petsitis i Kipper 2007; Frankel 1998].

Reakcje utleniania tłuszczów obecnych w produktach kosmetycznych są zatem przyczyną zmiany właściwości sensorycznych oraz obniżenia się ich wartości pielęgnacyjnej. Preparaty emulsyjne, zawierające zjełczone tłuszcze, mogą zmieniać zabarwienie, zapach, konsystencję oraz może następować ich rozwarstwienie. Zmiana barwy wiąże się zazwyczaj z utlenieniem barwników, takich jak antocyjany, karotenoidy i chlorofile. Konsystencja natomiast ulega zmianie podczas reakcji polimeryzacji, powodującej wzrost lepkości oraz pod wpływem interakcji między składnikami kosmetyków a produktami utlenienia tłuszczów [Wąsowicz i in. 2004; Frankel 1998].

Aplikacja zjełczonych emulsji, zawierających szczególnie wolne kwasy tłuszczowe, aldehydy i ketony, może przyczyniać się do powstawania uczuleń, stanów zapalnych i podrażnień skóry [Marcinkiewicz-Salmonowiczowa 1995, Jurkowska 2003]. Poza tym nienasycone kwasy tłuszczowe i inne składniki tłuszczów, ulegając utlenieniu, tracą swoje cenne właściwości pielęgnacyjne, a powstające wolne rodniki wpływają niekorzystnie na poszczególne jej struktury, przyspieszając proces starzenia oraz przyczyniając się do powstawania różnych defektów dermatologicznych.

Cechy sensoryczne i wartości pielęgnacyjne produktu kosmetycznego są dla konsumenta zasadniczym kryterium oceny jego jakości. Procesy utleniania tłuszczów stanowią jedną z głównych przyczyn ograniczonej trwałości i stopniowego obniżania się jakości kosmetyków w czasie przechowywania, aż do utraty wartości użytkowych [Glinka i Góra 2000]. Konsekwencje, jakie niosą za sobą procesy oksydacyjne, zmuszają producentów do stosowania przeciwutleniaczy zarówno w surowcach tłuszczowych, jak i gotowych wyrobach.

6. Przeciwutleniacze w kosmetyce

W celu zabezpieczenia surowców lipidowych i gotowych wyrobów kosmetycznych przed autooksydacją, stosuje się różne metody, takie jak [Glinka i Góra 2000]:

- ograniczenie dostępu tlenu i światła (np. przechowywanie w atmosferze gazu obojętnego, hermetyczne opakowania),
- przechowywanie w niskich temperaturach,
- eliminacja związków utleniających lub przyspieszających utlenianie (jonów metali, chlorofilu),
- stosowanie środków przeciwutleniających.

Najlepsze zabezpieczenie zapewnia jednoczesne stosowanie wszystkich wymienionych środków ochronnych, ale w praktyce jest to trudne do zrealizowania, gdyż surowce i produkty tłuszczowe przechowywane są u producenta i dystrybutorów w różnych, nie zawsze odpowiednich warunkach. Z reguły trwałość kosmetyków wynosi około trzech lat. Czas ten ulega skróceniu, jeśli nie są one właściwie przechowywane nie tylko przez dystrybutorów, ale również przez finalnego konsumenta. Dlatego producenci kosmetyków stosują przeciwutleniacze jako jedną z bardziej dostępnych i skutecznych metod ochrony surowców i wyrobów tłuszczowych.

6.1. Charakterystyka, mechanizm działania i skuteczność przeciwutleniaczy w produktach kosmetycznych

Przeciwutleniacze to związki chemiczne, które używane w bardzo małych stężeniach, rzędu 0,001-0,1%, opóźniają reakcję utleniania lipidów [Szukalska 2003]. Przeciwutleniacze w kosmetyce nie podlegają ani prawodawstwu farmaceutycznemu, ani kosmetycznemu [Martini 2007].

Przeciwutleniacze stosuje się w przemyśle kosmetycznym z dwóch powodów:

- hamują proces peroksydacji wielonienasyconych kwasów tłuszczowych NNKT obecnych w preparatach kosmetycznych oraz osłaniają naturalne i syntetyczne kompozycje zapachowe, przez co przedłużają trwałość produktów kosmetycznych [Mielczarek i Brzezińska 2000a],

- neutralizują wolne rodniki zapobiegając powstawaniu uszkodzeń lipidów skóry, nici DNA, struktur kolagenu i elastyny, opóźniając tym samym procesy starzenia się skóry [Lupo 2001].

Przeciwutleniacze działają według dwóch mechanizmów [Szukalska 2003; Frankel 1998]:

1. pierwotne (pierwszorzędowe) przerywają reakcję łańcuchową poprzez konwersję rodników do bardziej stabilnych związków (np. związki fenolowe: BHA, BHT, galusany, tokoferole).
2. wtórne (drugorzędowe) opóźniają proces utleniania lipidów poprzez:
 - kompleksowanie jonów metali katalizujących autooksydację (środki chelatujące, takie jak: kwas winowy, askorbinowy, cytrynowy, fosforowy, kwas etylenodiaminotetraoctowy EDTA, flawonoidy),
 - utworzenie ochronnej powierzchni granicznej między olejem a powietrzem (np. fosfolipidy),
 - częściową regenerację przeciwutleniaczy pierwotnych (np. kwas askorbinowy i substancje o budowie tiolowej regenerujące witaminę E, hydrolizaty białkowe regenerujące przeciwutleniacze fenolowe),
 - „zmiatanie” („scavenging”) tlenu (np. kwas askorbinowy i jego ester palmitynowy, kwas izoaskorbinowy i jego sól sodowa),
 - rozkład nadtlenu do produktów nierodnikowych (np. niektóre enzymy),
 - absorpcję promieniowania UV,
 - dezaktywację tlenu singletowego (np. β -karoten, flawonoidy).

Działanie przeciwutleniaczy polega na przedłużeniu czasu indukcji, czyli okresu, w którym zmiany zachodzące w tłuszczu (np. tworzenie się nadtlenu) są jeszcze niewykrywalne lub bardzo małe [Szukalska 2003]. Jest to czas niezbędny dla wzrostu stężenia wybranego wskaźnika od wartości początkowej do umownie ustalonego poziomu końcowego [Evans i in. 2002].

Istotne znaczenie podczas doboru przeciwutleniacza ma jego optymalne stężenie, którego przekroczenie może prowadzić do wystąpienia efektu proutleniającego. Zbyt niskie stężenia nie przynoszą zadowalającego działania przeciwutleniającego, z kolei w wysokich stężeniach przeciwutleniacze fenolowe mogą stawać się prooksydantami, przyspieszając reakcję regenerowania się rodnika

peroksylogo. Stężenie optymalne powinno być tak dobrane, aby działanie przeciwutleniacza było korzystne w wybranym substracie tłuszczowych [Frankel 1998].

Aktywność przeciwutleniaczy zależy od ich struktury chemicznej, warunków, w których zachodzi proces utleniania lipidów, rodzaju i stopnia utlenienia badanego substratu tłuszczowego oraz zastosowanej metody badawczej. Warunki towarzyszące procesowi utleniania to przede wszystkim temperatura otoczenia, dostęp światła i tlenu, pH, obecność innych przeciwutleniaczy i pozostałych składników układu. Rodzaj tłuszczu, zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych, heterogeniczność układu oraz początkowe stężenie nadtlenków surowca lipidowego mają również zasadniczy wpływ na skuteczność przeciwutleniaczy [Frankel 1998].

Z aktywnością przeciwutleniaczy związany jest również tzw. paradoks polarności, mówiący o zdolności antyoksydantów do podziału międzyfazowego. Przeciwutleniacze hydrofilowe (np. kwas askorbinowy, związki polifenolowe) są skuteczniejsze w układach niepolarnych (bezwodnych), czyli tzw. oleju w masie, w którym olej stanowi fazę ciągłą, a powierzchnia i pęcherzyki powietrza - fazę zdyspergowaną. W tym przypadku przeciwutleniacze lipofilowe (np. tokoferol, karotenoidy) rozpuszczają się w fazie tłuszczowej, natomiast przeciwutleniacze hydrofilowe chronią układ przed dostępem tlenu, ustawiając się na granicy faz olej-powietrze. W układach polarnych (heterogenicznych) np. emulsjach o/w skuteczniejsze są z kolei przeciwutleniacze lipofilowe. Tworzą one warstwę ochronną, ustawiając się na granicy faz olej-woda, podczas gdy przeciwutleniacze hydrofilowe rozpuszczają się w fazie wodnej [Frankel 1998; Laguerre i in. 2007].

Procesy utleniania mają ważne znaczenie w kosmetologii, stąd istotne jest poszukiwanie skutecznych i nietoksycznych przeciwutleniaczy, które nie tylko przedłużą trwałość wyrobów, ale również poprawią kondycję skóry.

6.2. Rodzaje przeciwutleniaczy stosowane na rynku kosmetycznym

Przeciwutleniacze obecne w kosmetykach muszą posiadać odpowiednie właściwości, takie jak [Petsistis i Kipper 2007; Marcinkiewicz-Salmonowiczowa 1995]:

- tolerancja skórna i nietoksyczność,
- duża skuteczność w małych stężeniach przez długi okres czasu,
- brak wpływu na zapach, barwę i konsystencję preparatu,
- trwałość w podwyższonej temperaturze,

- odporność na działanie czynników fizycznych i chemicznych,
- niereaktywność z innymi składnikami produktu,
- dobra rozpuszczalność w podłożu preparatu,
- dostępność i niska cena.

W kosmetologii stosuje się najczęściej trzy grupy przeciwutleniaczy, działających według różnych mechanizmów (tabela 11) [Petsitis i Kipper 2007].

Tabela 11. Grupy przeciwutleniaczy stosowane w przemyśle kosmetycznym

Rodzaj przeciwutleniacza	Stosowane stężenia [%, w/w]	Mechanizm działania przeciwutleniacza
Tokoferol	0,01 – 0,05	<ul style="list-style-type: none"> przerywanie reakcji łańcuchowej poprzez tworzenie mniej reaktywnych, nie reagujących z tlenem rodników
Galusan propylu	0,05	
Galusan dodecylu	0,05	
Galusan oktylu	0,05	
Butylohydroksytoluen (BHT)	0,01 – 0,02	
Butylohydroksyanizol (BHA)	0,01 – 0,02	
Kwas askorbinowy Palmitynian askorbylu	0,001 – 0,015 0,001 – 0,2	<ul style="list-style-type: none"> „zmiatanie” („scavenging”) tlenu
Disiarczan sodu	0,01 - 1	
Kwas etylenodiaminotetraoctowy EDTA i jego sole	0,01 – 0,04	<ul style="list-style-type: none"> kompleksowanie jonów metali katalizujących autooksydację lipidów
Kwas cytrynowy i jego sole	0,005 – 0,01	
Kwas fosforowy	0,005 – 1	
Kwas winowy i jego sole	0,01 – 0,02	

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Petsitis i Kipper 2007]

Najczęściej stosowanymi przeciwutleniaczami są tokoferole, palmitynian askorbylu, BHA i BHT oraz ostatnio ekstrakty z roślin zawierające związki fenolowe. W olejkach eterycznych, syntetycznych związkach zapachowych i kompozycjach perfumeryjnych najczęstsze zastosowanie znajdują BHA i BHT. W kremach i płynach kosmetycznych z kolei preferowane są tokoferole, palmitynian askorbylu oraz ekstrakty roślinne. Stosowanie przeciwutleniaczy w surowcach i produktach kosmetycznych jest w pełni uzasadnione i konieczne. Ma ono duże znaczenie ekonomiczne – przedłuża okres trwałości i przydatności kosmetyków, co zdecydowanie wpływa na ich jakość [Glinka i Góra 2000].

W ostatnich latach kontrowersyjne stało się stosowanie w kosmetykach syntetycznych przeciwutleniaczy jako związków ksenobiotycznych, stanowiących potencjalne zagrożenie toksyczne [Glinka i Góra 2000]. W związku z tym obserwuje się tendencję do wyeliminowania syntetycznych antyoksydantów na korzyść naturalnych. Przewodniacze z naturalnych źródeł mogą zastępować w produktach kosmetycznych BHA i BHT, które często są przyczyną występowania swędzącej wysypki, rumienia i alergicznego kontaktowego zapalenia skóry [Field i in. 2007; Yamaki i in. 2007].

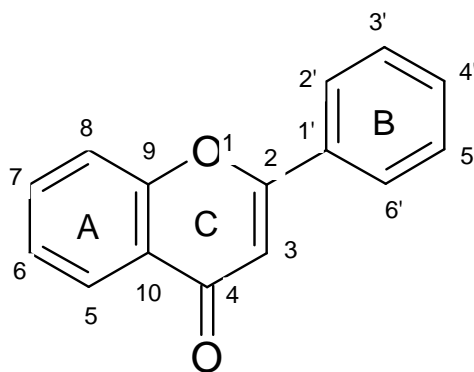
W świecie roślinnym występuje ogromne bogactwo naturalnych związków organicznych o właściwościach przeciwutleniających. Do najważniejszych i najliczniejszych należą polifenole, które w kosmetyce dostępne są zazwyczaj w postaci ekstraktów roślinnych. Naturalne polifenole dodawane do kremów i płynów kosmetycznych nie tylko chronią je przed niepożądanym utlenianiem, ale wykazują również dodatkowe korzystne działanie fizjologiczne na skórę [Glinka i Góra 2000].

6.3. Polifenole - naturalne przeciwutleniacze obecne w ekstraktach roślinnych

Polifenole (związki fenolowe) są liczną i urozmaiconą rodziną związków chemicznych, należących do metabolitów wtórnych roślin. Najbardziej rozpowszechnioną i najczęściej badaną grupą polifenoli są flawonoidy – związki o charakterze barwników nadające kwiatom, owocom i liściom barwę. Ich podstawowym zadaniem w organizmie roślinnym jest ochrona przed chorobami oraz szkodliwym działaniem słońca, grzybów i insektów [Shahidi i Naczek 2004].

Szkielet podstawowy flawonoidów składa się z 15 atomów węgla i zawiera charakterystyczne ugrupowanie C₆-C₃-C₆ [Brand-Garnys i in. 2004; Shahidi i Naczek 2004; Wojdyło i in. 2007]. Budowę pierścienia flawonoidów przedstawiono na rys. 4.

Od czasów starożytnych ekstrakty roślinne są stosowane w medycynie, farmacji i kosmetyce. Wśród surowców roślinnych będących bogatym źródłem flawonoidów wymienia się kocanki piaskowe, zieloną herbatę, winogrona, miłorząb japoński, skrzyp polny, rdest ostrogorzki, rdest ptasi, rutę zwyczajną, dziurawiec zwyczajny, fiołek trójbarwny, tarczycę bajkalską, jasnotę białą, borówkę czernicę, macierzankę piaskową, arnikę górską, soję zwyczajną, bez czarny, wierzbę białą i bluszcz pospolity [Oborska i in. 2001; Mielczarek i Brzezińska 2000b].



Rys.4. Budowa pierścienia flawonoidów

Źródło: [Maławska 2005]

Flawonoidy wykazują szczególnie specyficzne działanie farmakologiczne i witaminopochodne oraz znacząco wpływają na fizjologię skóry. W branży kosmetycznej wykorzystywane jest głównie ich silne działanie przeciwutleniające, w celu przedłużenia trwałości produktów kosmetycznych [Mielczarek i Brzezińska 2000a] oraz zapobiegania przedwczesnemu starzeniu się skóry [Baxter 2008]. Flawonoidy hamują reakcje utleniania na kilka sposobów [Mielczarek i Brzezińska 2000a; Sroka i in. 2005]:

- redukują nadtlenki i wodoronadtlenki,
- usuwają wolne rodniki,
- zapobiegają reakcjom spowodowanym przez aktywny tlen, dezaktywując go i ograniczając tym samym jego zdolność inicjacji wolnorodnikowych reakcji łańcuchowych,
- tworzą kompleksy z metalami katalizującymi reakcje utleniania,
- hamują działanie enzymów utleniających.

Oprócz właściwości przeciwutleniających, flawonoidy wykazują również działanie uszczelniające naczynia kapilarne [Glinka i Ochocki 2004], przeciwzapalne [Michniak i in. 2001; Sevin i in. 2007], przeciwalergiczne [Mielczarek i Brzezińska 2000a], promieniochronne [Svobodova i in. 2003; Elmets i in. 2001; Afaq i Mukhtar 2006], przeciwgrzybicze, przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe [Glinka i Ochocki 2005; Michniak i in. 2001] oraz indukujące lub hamujące działanie enzymów w skórze [Brand-Garnys i in. 2004; Arct i Pytkowska 2008]. Występują również flawonoidy, takie jak genisteina czy daidzeina o właściwościach fitoestrogenów [Dweck 2005; Schmid i Züllli 2003].

Ta wielokierunkowość działania flawonoidów sprawia, że związki te są stosowane głównie w preparatach przeciwmarszczkowych, antycellulitowych, rozjaśniających skórę, dla cer naczynkowych, wrażliwych, z trądzikiem różowatym, w kosmetykach promieniochronnych, regulujących czynność gruczołów łojowych – dla cer tłustych i trądzikowych oraz pielęgnujących włosy [Jurkowska 2003; Farris 2007].

W kosmetyce wykorzystywane są ekstrakty roślinne zawierające bogactwo flawonoidów, co decyduje o szerokim spektrum działania preparatu kosmetycznego oraz wyizolowane flawonoidy pochodzenia roślinnego i syntetycznego o ściśle określonych właściwościach. Mieszanki flawonoidów zawarte w roślinach wywierają silniejsze działanie na cały organizm, nie wyłączając skóry, ale i tak nie słabnie zainteresowanie pojedynczymi flawonoidami [Mielczarek i Brzezińska 2000a].

Flawonoidy wywierają wpływ na poszczególne warstwy skóry – naskórek i skórę właściwą. W warstwie rogowej naskórka ze względu na zawartość w nim substancji lipidowych łatwo ulegających utlenianiu, flawonoidy działają przeciwrodnikowo. W głębszych warstwach naskórka wpływają na aktywność enzymów oraz wykazują działanie promieniochronne. W skórze właściwej natomiast stymulują mikrokrążenie skórne i chronią naczynia krwionośne [Oborska i in. 2001; Potargowicz i Szerszenowicz 2006].

Flawonoidy hamują proces peroksydacji wielonienasyconych kwasów tłuszczowych NNKT obecnych w preparatach kosmetycznych oraz osłaniają naturalne i syntetyczne kompozycje zapachowe, przez co przedłużają trwałość różnych produktów kosmetycznych [Mielczarek i Brzezińska 2000a].

Z drugiej strony flawonoidy neutralizując wolne rodniki, przyczyniają się do opóźnienia procesów starzenia się skóry, zapobiegają powstawaniu rozszerzonych naczynek włosowatych, stanów zapalnych, przebarwień skórnych oraz zmian przednowotworowych i nowotworowych [Sikora 2003; Svobodova i in. 2003].

Współczesna kosmetologia coraz częściej sięga po surowce naturalne, w tym także ekstrakty roślinne bogate we flawonoidy. Te naturalne związki posiadają tak szerokie spektrum aktywności biochemicznej, że mogą być stosowane we wszelkiego rodzaju preparatach pielęgnacyjnych począwszy od kremów dla dzieci, poprzez produkty dla cer wymagających, a skończywszy na kremach o działaniu przeciwstarzeniowym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Założenia badawcze

1.1. Cel pracy

W przemyśle kosmetycznym, w celu zabezpieczenia surowców lipidowych i gotowych wyrobów przed autooksydacją, stosuje się przeciwutleniacze zarówno naturalne, jak i syntetyczne. Aplikowanie na skórę preparatów zawierających syntetyczne antyoksydanty może stać się przyczyną powstawania odczynów alergicznych. Z tego powodu dużym zainteresowaniem producentów kosmetyków cieszą się ekstrakty roślinne, które nie tylko przedłużają trwałość wyrobów, ale również poprawiają kondycję skóry.

Przedmiotem dotychczasowych badań były ekstrakty roślinne stosowane w niskich stężeniach w przemyśle spożywczym. Przedstawione do tej pory w literaturze wyniki badań dotyczą zakresu stężeń oraz warunków, w których ekstrakty roślinne wykazują efekt ochronny w stosunku do olejów i emulsji spożywczych. W przemyśle kosmetycznym z kolei producenci oferują ekstrakty roślinne, zalecając ich użycie w kosmetykach najczęściej w stężeniach o wiele wyższych (rzędu 1–5%), niż ma to miejsce w branży spożywczej. Analizując literaturę naukową zauważono istnienie luki w problematyce stabilizacji emulsji kosmetycznych ekstraktami roślinnymi w zakresie stężeń zalecanych przez ich producentów, czyli zazwyczaj od 1 do 5%. Ma to istotne znaczenie, gdyż przeciwutleniacze wykazują skuteczne działanie w niskich zakresach stężeń, których przekroczenie może spowodować nie tylko brak efektu ochronnego, ale również działanie proutleniające.

Podjęte w ramach rozprawy doktorskiej badania pozwoliły zweryfikować nie tylko jakość ekstraktów roślinnych dostępnych na współczesnym rynku kosmetycznym, ale również ocenić, czy stosowanie ich w wyższych stężeniach (1–5%) wywiera efekt ochronny w stosunku do olejów roślinnych zawartych w emulsjach kosmetycznych. Przeprowadzone badania umożliwiły sprawdzenie skuteczności i zgodności rzeczywistego działania ekstraktów roślinnych z deklarowanym przez producentów.

Celem pracy było określenie aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych, stosowanych w zakresie stężeń 1-5% w przemyśle kosmetycznym, jako

składników przedłużających stabilność oksydacyjną emulsji kosmetycznych, otrzymywanych na bazie olejów roślinnych, zawierających kwasy tłuszczowe o różnym stopniu nienasycenia. Aby osiągnąć powyższy cel główny sformułowano również cele szczegółowe, do których należały:

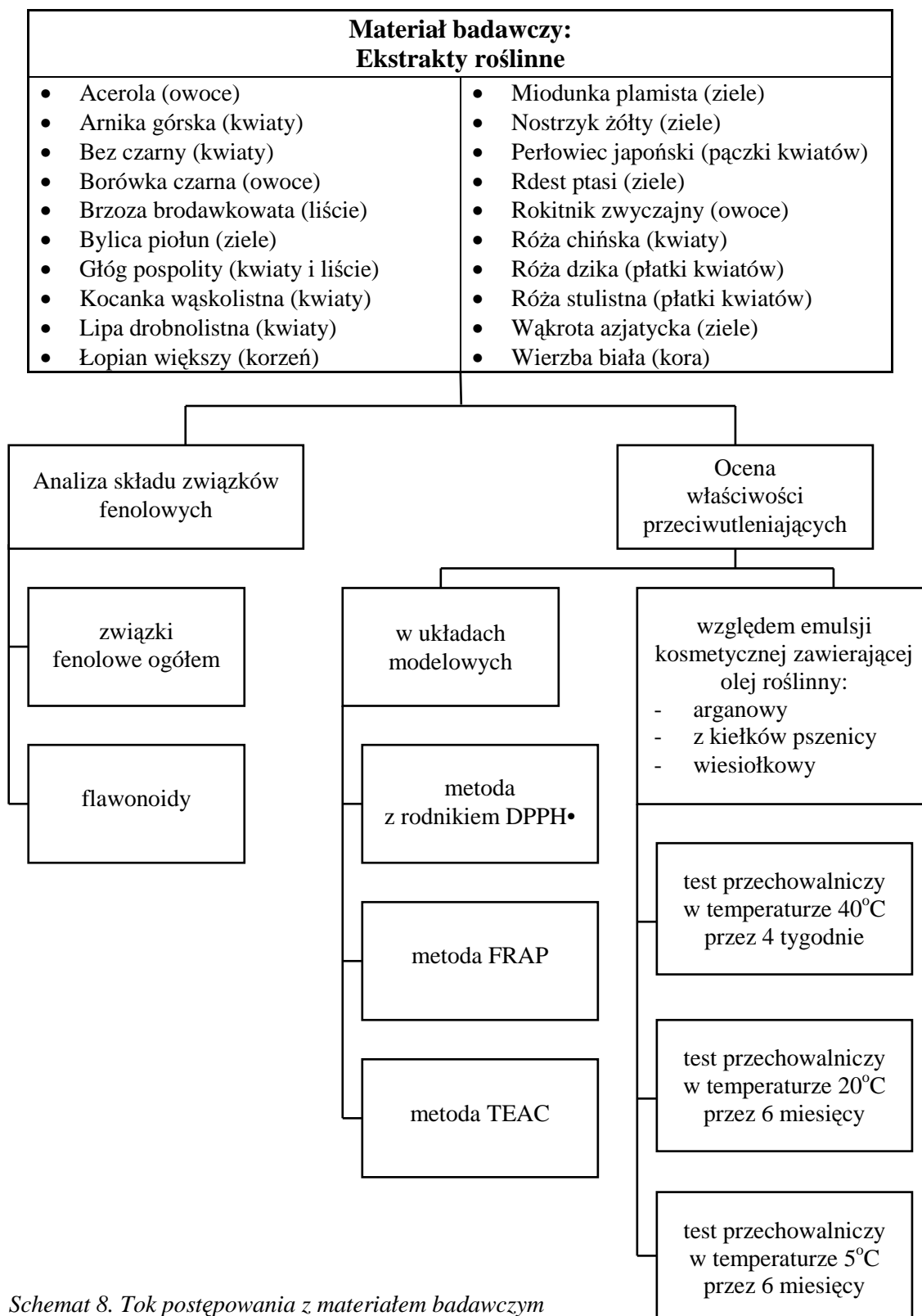
- oznaczenie zawartości związków fenolowych ogółem i flawonoidów w ekstraktach roślinnych;
- zbadanie aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych w układach nielipidowych;
- analiza zależności między zawartością związków fenolowych ogółem w ekstraktach roślinnych a ich aktywnością przeciwutleniającą;
- ocena aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych w emulsjach kosmetycznych zawierających oleje roślinne (olej arganowy, z kiełków pszenicy i wiesiołkowy), przechowywanych w temperaturach 5°C, 20°C i 40°C;
- ocena wpływu warunków przechowywania, rodzaju substratu tłuszczowego oraz stężenia ekstraktów roślinnych na ich aktywność przeciwutleniającą w emulsjach kosmetycznych;
- porównanie właściwości przeciwutleniających syntetycznego przeciwutleniacza BHT z badanymi naturalnymi ekstraktami roślinnymi.

Zasadność badań empirycznych potwierdziła przeprowadzona dodatkowo towaroznawcza analiza oferty rynkowej producentów kosmetyków, która pozwoliła na oszacowanie zakresu wykorzystania surowców roślinnych i syntetycznych przeciwutleniaczy w emulsjach kosmetycznych dostępnych na polskim rynku. Cel niniejszej pracy łączy zatem w sobie aspekt nie tylko poznawczy, ale i praktyczny. Przeprowadzone badania z wykorzystaniem zakresu stężeń ekstraktów roślinnych, zalecanych przez ich producentów, stanowią element nowości, a zastosowane w produkcji kosmetyków mogą przyczynić się do poprawy ich jakości i bezpieczeństwa.

1.2. Zakres badań

Podjęte w ramach niniejszej pracy badania zostały podzielone na dwie części. W pierwszej części przeprowadzono towaroznawczą analizę polskiego rynku emulsji kosmetycznych, w celu oszacowania najczęściej stosowanych przez producentów surowców roślinnych oraz syntetycznych przeciwutleniaczy. Druga część polegała na ocenie aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych dostępnych na polskim

rynku kosmetycznym oraz zastosowaniu ich do przedłużenia stabilności oksydacyjnej emulsji kosmetycznych, otrzymywanych na bazie olejów roślinnych, zawierających kwasy tłuszczowe o różnym stopniu nienasycenia. Zakres przeprowadzonych w drugiej części pracy badań przedstawiono na schemacie 8.



Schemat 8. Tok postępowania z materiałem badawczym

1.3. Hipotezy badawcze

Na podstawie analizy literatury naukowej sformułowano następujące hipotezy badawcze, które zostały poddane weryfikacji w procesie badań empirycznych:

1. Naturalne ekstrakty roślinne zawierają związki fenolowe, dzięki czemu wykazują aktywność przeciwutleniającą zależną od składu ilościowego tych związków.
2. Przebieg procesu utleniania olejów roślinnych obecnych w emulsjach kosmetycznych zależy w dużej mierze od stężenia użytego ekstraktu roślinnego oraz od stopnia nienasycenia oleju roślinnego.
3. Warunki przechowywania emulsji kosmetycznych, przygotowanych na bazie olejów roślinnych, wpływają na ich stabilność oksydacyjną.

2. Materiał badawczy

Materiał badawczy stanowiły ekstrakty roślinne zawierające naturalne przeciwutleniacze oraz oleje roślinne posiadające w składzie kwasy tłuszczowe o różnym stopniu nienasycenia, na bazie których sporządzono modelowe emulsje kosmetyczne. Surowce te otrzymano od polskich i zagranicznych firm kosmetycznych.

2.1. Przeciwutleniacze - ekstrakty roślinne i BHT

W przeprowadzonych badaniach zastosowano 20 ekstraktów roślinnych (wodno-glikolowych, glikolowych i wodno-etanolowych) dostępnych na polskim rynku kosmetycznym. Charakterystykę użytych do badań ekstraktów roślinnych - skład surowca zielarskiego, ich działanie na skórę oraz zastosowanie w kosmetyce - przedstawiono w tabeli 12. Ekstrakty roślinne do badań wybrano spośród 50 początkowo dostępnych surowców, po uprzedniej analizie zawartości związków fenolowych ogółem oraz aktywności przeciwutleniającej, zmierzonej w teście z rodnikiem DPPH^{*}. Wstępne badania dla 50 ekstraktów roślinnych przedstawiono w [Malinowska i Szymusiak 2008].

Poszukując nowych źródeł naturalnych przeciwutleniaczy dla przemysłu kosmetycznego, postanowiono wykorzystać do badań nie tylko ekstrakty roślinne (takie jak: róża dzika, bez czarny czy perłowiec japoński) znane z właściwości przeciwutleniających, ale również i takie, które stosowane są ze względu na inne działanie kosmetyczne (np. wąkrota azjatycka, bylica piołun czy łopian większy).

Ze względu na fakt, iż producenci zalecają stosowanie badanych ekstraktów roślinnych w podobnych stężeniach (1-5%), uznano je za równorzędne substancje aktywne, czyli nie brano pod uwagę rodzaju użytego do ekstrakcji rozpuszczalnika, typu surowca zielarskiego i zawartości suchej masy. Dla przemysłu kosmetycznego ekstrakty roślinne mają równoznaczną wartość i stosowane są w produktach kosmetycznych w zalecanych stężeniach, bez przeliczania na suchą masę.

Okres przydatności ekstraktów roślinnych wynosił 24 miesiące. Przechowywano je według zaleceń producentów, czyli w oryginalnych plastikowych pojemnikach w temperaturze pokojowej, z dala od światła i ciepła. Dla porównania, w trakcie badań aplikacyjnych w emulsjach kosmetycznych oceniono również aktywność syntetycznego przeciwutleniacza BHT.

Tabela 12. Ekstrakty roślinne użyte do badań – skład surowca zielarskiego, działanie na skórę i zastosowanie w kosmetyce

Lp.	Nazwa polska/ nazwa łacińska/ rodzaj ekstraktu/ surowiec zielarski/ producent	Ważniejsze związki chemiczne występujące w surowcu zielarskim	Działanie na skórę i jej przydatki	Zastosowanie w kosmetyce
1.	Acerola (<i>Malpigia granatolistna</i>)/ <i>Malpighia punicifolia</i> L./ Wodno-glikolowy/ Owoce/ Ennagram, Francja	<ul style="list-style-type: none"> - witamina C - flawonoidy - fenolokwasy - karotenoidy - cukry - kwasy organiczne 	<ul style="list-style-type: none"> - wzmacnia naczynia włosowate - działa przeciwzapalnie i bakteriobójczo - stymuluje syntezę kolagenu - zapobiega podrażnieniom - wspomaga rozjaśnianie przebarwień 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty dla cery naczynkowej i wrażliwej - kosmetyki regenerujące i przeciwzmarszczkowe - preparaty wybielające przebarwienia skórne - produkty nawilżające do opalania i do pielęgnacji ciała
2.	Arnika góraska/ <i>Arnica montana</i> L./ Glikolowy/ Kwiaty/ L'Angelica, Włochy	<ul style="list-style-type: none"> - flawonoidy - laktony - seskwiterpenowe - olejek eteryczny - triterpeny - kwasy organiczne - aminy - fitosterole - karotenoidy 	<ul style="list-style-type: none"> - łagodzi podrażnienia - przyspiesza proces gojenia skóry - wzmacnia i uszczelnia naczynia włosowate - działa antyseptycznie i przeciwzapalnie - pochłania promieniowanie UV - zapobiega powstawaniu obrzęków 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty dla cery zmęczonej, pozbawionej blasku oraz naczynkowej - kosmetyki przeciwzapalne, oczyszczające i regenerujące - stymulujące i oczyszczające szampony i odżywki do włosów - płyny do kąpieli i żele pod prysznic - produkty do pielęgnacji stóp - kremy dla sportowców i dezodoranty - preparaty leczące krwinki, stłuczenia, obrzęki, oparzenia, wylewy podskórne i rany pooperacyjne
3.	Bez czarny/ <i>Sambucus nigra</i> L./ Wodno-glikolowy/ Kwiaty/ L'Angelica, Włochy	<ul style="list-style-type: none"> - flawonoidy - kwasy fenolowe - kwasy organiczne - triterpeny - olejek eteryczny - garbniki - związki śluzowe - fitosterole 	<ul style="list-style-type: none"> - łagodzi podrażnienia i oparzenia - uszczelnia ściany naczyń włosowatych - zmiękcza skórę - rozjaśnia przebarwienia - działa przeciwzapalnie 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty dla cery dojrzałej, ziemistej, naczynkowej, trądzikowej i skłonnej do przebarwień - szampony i odżywki do włosów - płyny do kąpieli i żele pod prysznic - dezodoranty - produkty antycellulitowe

4.	Borówka czarna/ <i>Vaccinium myrtillus</i> L./ Wodno-glikolowy/ Owoce/ L'Angelica, Włochy	<ul style="list-style-type: none"> - garbniki - antocyjany - fenolokwasy - cukry - kwasy organiczne - witaminy: C i z grupy B - karotenoidy 	<ul style="list-style-type: none"> - przyspiesza gojenie się skóry - zapobiega powstawaniu obrzęków - oczyszcza skórę - działa antyseptycznie i przeciwzapalnie - uszczelnia naczynia włosowate 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty dla cery dojrzałej, naczynkowej, trądzikowej - płyny do kąpieli i żele pod prysznic - preparaty leczące liszaje, egzemy, zapalenie skóry oraz trudno gojące się rany
5.	Brzoza biała/ <i>Betula alba</i> L./ Glikolowy/ Liście/ Bielenda, Polska	<ul style="list-style-type: none"> - flawonoidy - garbniki - kwasy organiczne - triterpeny - olejek eteryczny - żywice - witamina C 	<ul style="list-style-type: none"> - działa bakteriobójczo i przeciwzapalnie - ułatwia gojenie się ran - łagodzi podrażnienia - rozjaśnia przebarwienia - pochłania promieniowanie UV - zapobiega przetłuszczaniu się włosów - wspomaga leczenie łupieżu - pobudza porost włosów 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty dla cery trądzikowej i tłustej oraz dojrzałej - preparaty przeciw zaczerwienieniom, przebarwieniom, wysychaniu i łuszczeniu się naskórka - szampony i odżywki do włosów przetłuszczających się, skłonnych do wypadania i z łupieżem - olejki i płyny do kąpieli i pod prysznic - dezodoranty
6.	Bylica piołun/ <i>Artemisia absinthium</i> L./ Wodno-etanolowy/ Ziele/ Bielenda, Polska	<ul style="list-style-type: none"> - laktony seskwiterpenowe - olejek eteryczny - flawonoidy - garbniki - kwasy organiczne 	<ul style="list-style-type: none"> - odżywia i nawilża skórę - zapobiega powstawaniu obrzęków - działa antyseptycznie 	<ul style="list-style-type: none"> - kosmetyki przeciwtrądzikowe - preparaty leczące oparzenia, egzemy, trudno gojące się rany, owrzodzenia, liszaje i łuszczycę
7.	Głóg jednoszyjkowy/ <i>Crataegus monogyna</i> L./ Wodno-glikolowy/ Kwiaty i liście/ L'Angelica, Włochy	<ul style="list-style-type: none"> - flawonoidy - procyjanidyny - fenolokwasy - triterpeny i garbniki - kumaryny - witaminy: C i z grupy B 	<ul style="list-style-type: none"> - koi podrażnioną skórę - regeneruje i wzmacnia skórę i włosy - ściąga i tonizuje skórę 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty do pielęgnacji cery wrażliwej - szamponu i odżywki do włosów suchych, łamliwych oraz tłustych i skłonnych do łupieżu - relaksujące płyny do kąpieli i żele pod prysznic

8.	Kocanka włoska/ <i>Helichrysum italicum</i> L./ Wodno-glikolowy/ Kwiaty/ L'Angelica, Włochy	<ul style="list-style-type: none"> - flawonoidy - olejek eteryczny - kwasy organiczne - fitosterole 	<ul style="list-style-type: none"> - działa przeciwzapalnie, antybakteryjnie i przeciwobrzękowo - oczyszcza i ściąga skórę - łagodzi podrażnienia - obkurcza naczynia włosowate - regeneruje skórę - wspomaga redukcję blizn i rozstępów 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty dla cery tłustej, trądzikowej, naczynekowej i dojrzałej - kosmetyki przeciw rozstępom - szampony i odżywki do włosów - relaksujące płyny i żele do kąpieli dla skóry wrażliwej - produkty po goleniu i depilatory
9.	Lipa drobnolistna/ <i>Tilia cordata</i> L./ Wodno-glikolowy/ Kwiaty/ L'Angelica, Włochy	<ul style="list-style-type: none"> - flawonoidy - olejek eteryczny - związki śluzowe - kwasy organiczne - triterpeny - garbniki 	<ul style="list-style-type: none"> - łagodzi podrażnienia i alergię skórne - zapobiega powstawaniu stanów zapalnych - ściąga i zamyka pory skórne - zmiękcza i ochrania naskórek - uszczelnia naczynia włosowate - poprawia połysk włosów - wzmacnia włosy 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty dla skóry wrażliwej, suchej, naczynekowej i tłustej - kosmetyki dla dzieci - szampony i odżywki wzmacniające włosy oraz nadające im połysk i puszystość - relaksujące płyny do kąpieli
10.	Łopian większy/ <i>Arctium lappa</i> L./ Glikolowy/ Korzeń/ Bielenda, Polska	<ul style="list-style-type: none"> - związki poliacetylenowe - olejek eteryczny - fitosterole - inulina - związki śluzowe - garbniki 	<ul style="list-style-type: none"> - łagodzi podrażnienia skóry - normalizuje wydzielanie łoju - przyspiesza gojenie skóry - działa bakterio- i grzybobójczo oraz przeciwzapalnie - wzmacnia cebulki włosowe - wspomaga leczenie łupieżu 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty dla cery tłustej, łojotokowej i trądzikowej - wzmacniające oraz przeciwłupieżowe szampony i odżywki do włosów - preparaty przeciw wypadaniu włosów - preparaty leczące egzemy, oparzenia, liszaje, łuszczycę, grzybicę, świąd i trądzik pospolity
11.	Miodunka plamista/ <i>Pulmonaria officinalis</i> L./ Glikolowy/ Ziele/ Bielenda, Polska	<ul style="list-style-type: none"> - garbniki - saponiny - krzemionka - flawonoidy - kwasy organiczne - związki śluzowe - alantoina 	<ul style="list-style-type: none"> - regeneruje i przyspiesza gojenie się naskórka - koi podrażnienia - działa przeciwzapalnie 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty dla cery tłustej, trądzikowej i wrażliwej - kosmetyki regenerujące - preparaty leczące rany i trądzik pospolity

12.	Nostrzyk żółty/ <i>Melilotus officinalis</i> L./ Wodno-etanolowy/ Ziele/ Bielenda, Polska	<ul style="list-style-type: none"> - kumaryny - flawonoidy - alantoina - kwasy organiczne - garbniki - olejek eteryczny 	<ul style="list-style-type: none"> - zmiękcza naskórek - zmniejsza obrzęki i stany zapalne - poprawia krążenie - wzmacnia naczynia włosowate - przyspiesza gojenie skóry - oczyszcza rany 	<ul style="list-style-type: none"> - produkty dla cery tłustej i trądzikowej - relaksujące płyny do kąpieli - preparaty antycellulitowe - preparaty leczące owrzodzenia, stany zapalne tkanki podskórnej, trądzik pospolity, wrzody, trudno gojące się i ropiejące rany
13.	Perełkowiec japoński/ <i>Sophora japonica</i> L./ Wodno-glikolowy/ Pączki kwiatowe/ Ennagram, Francja	<ul style="list-style-type: none"> - flawonoidy - triterpenoidy - polisacharydy 	<ul style="list-style-type: none"> - działa przeciwzapalnie - uelastycznia skórę - uszczelnia naczynia włosowate - poprawia krążenie - pochłania promienie UV 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty do pielęgnacji cery naczynkowej i wrażliwej - szampony i odżywki do włosów - relaksujące płyny do kąpieli dla skóry wrażliwej
14.	Rdest ptasi/ <i>Polygonum aviculare</i> L./ Wodno-etanolowy/ Ziele/ Bielenda, Polska	<ul style="list-style-type: none"> - flawonoidy - fenolokwasy - garbniki - krzemionka - cukry 	<ul style="list-style-type: none"> - zamyka pory skórne - ściąga i napina skórę - regeneruje skórę - przyspiesza gojenie skóry - hamuje krwawienia - działa przeciwzapalnie i bakteriobójczo 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty do pielęgnacji cery tłustej i trądzikowej - odprężające płyny do kąpieli - preparaty leczące trudno gojące się i ropiejące rany, trądzik pospolity, oparzenia i ubytki pooperacyjne
15.	Rokitnik zwyczajny/ <i>Hippophae rhamnoides</i> L./ Wodno-etanolowy/ Owoce/ Bielenda, Polska	<ul style="list-style-type: none"> - witaminy: C, E, z grupy B - karotenoidy - kwasy organiczne - flawonoidy - garbniki i cukry 	<ul style="list-style-type: none"> - odżywia i regeneruje skórę - wzmacnia naczynia włosowate - wybiela przebarwienia - pobudza metabolizm skóry - działa przeciwzapalnie - wspomaga gojenie ran 	<ul style="list-style-type: none"> - kosmetyki dla cery dojrzałej, wrażliwej, suchej, skłonnej do przebarwień, naczynkowej - preparaty leczące oparzenia, egzemy, odmrożenia i rany - produkty do pielęgnacji włosów
16.	Róża chińska (Ketmia)/ <i>Hibiscus rosa-sinensis</i> L./ Glikolowy/ Kwiaty/ Bielenda, Polska	<ul style="list-style-type: none"> - flawonoidy (w tym antocyjany) - cukry - kwasy organiczne 	<ul style="list-style-type: none"> - łagodzi podrażnienia i odczyny alergiczne - działa antyseptycznie, przeciwobrzękowo i przeciwzapalnie - obkurcza rozszerzone pory skórne 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty dla cery tłustej, trądzikowej, naczynkowej i wrażliwej - szampony do włosów - preparaty leczące trądzik pospolity, egzemę, pokrzywkę i owrzodzenia

17.	Róża dzika/ <i>Rosa canina</i> L./ Glikolowy/ Płatki kwiatów/ Bielenda, Polska	<ul style="list-style-type: none"> - flawonoidy (w tym antocyjany) - garbniki - olejek eteryczny 	<ul style="list-style-type: none"> - ujędźnia i regeneruje skórę - łagodzi stany zapalne - uelastycznia i uszczelnia naczynia włosowate - stymuluje produkcję kolagenu - zmiękcza i nawilża skórę 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty dla cery suchej, wrażliwej, zmęczonej, zniszczonej - kosmetyki przeciwzmarszczkowe i regenerujące - płyny do kąpieli i żele pod prysznic
18.	Róża stulistna/ <i>Rosa centifolia</i> L./ Glikolowy/ Płatki kwiatów/ L'Angelica, Włochy	<ul style="list-style-type: none"> - flawonoidy (w tym antocyjany) - olejek eteryczny - garbniki 	<ul style="list-style-type: none"> - ściąga i odświeża skórę - przyspiesza proces gojenia skóry - działa antyseptycznie i przeciwozłuszczeniowo - zapobiega powstawaniu stanów zapalnych 	<ul style="list-style-type: none"> - preparaty dla cery wrażliwej, dojrzałej, trądzikowej i naczynekowej - regenerujące płyny do kąpieli - szampony i odżywki do włosów
19.	Wąkrota azjatycka/ <i>Centella asiatica</i> L./ Glikolowy/ Ziele/ Bielenda, Polska	<ul style="list-style-type: none"> - saponozydy triterpenowe - olejek eteryczny - kumaryny - flawonoidy - fenolokwasy - kwasy organiczne 	<ul style="list-style-type: none"> - przyspiesza gojenie się ran - pobudza tworzenie kolagenu, elastyny i kwasu hialuronowego - redukuje blizny - nawilża i zmiękcza skórę - poprawia mikrokrążenie - działa antyseptycznie i przeciwzapalnie 	<ul style="list-style-type: none"> - produkty przeciwzmarszczkowe i regenerujące - preparaty dla cery naczynekowej i suchej - kosmetyki antytrądzikowe - produkty antycellulitowe i przeciw rozstępom - preparaty redukujące blizny, leczące odleżyny i oparzenia
20.	Wierzba biała/ <i>Salix alba</i> L./ Glikolowy/ Kora/ Bielenda, Polska	<ul style="list-style-type: none"> - glikozydy fenolowe (np. salicyna) - garbniki - flawonoidy - kwasy organiczne 	<ul style="list-style-type: none"> - łagodzi stany zapalne - przyspiesza gojenie skóry - działa antyseptycznie - ściąga skórę - wspomaga leczenie łupieżu 	<ul style="list-style-type: none"> - kosmetyki do pielęgnacji skóry tłustej i trądzikowej - płyny do kąpieli i żele pod prysznic - szampony i odżywki przeciwłupieżowe - kosmetyki do pielęgnacji stóp

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Specyfikacje Techniczne ekstraktów roślinnych firm: Bielenda, L'Angelica i Ennagram; Senderski 2004; Kohlmünzer 2003; Matławska 2005; Martini 2007; Jędrzejko i in. 2006; Mayer i in. 2004; Mindell 1999; Jurkowska 2003; Czerpak i Jabłońska-Trypuć 2008]

2.2. Oleje roślinne użyte do przygotowania emulsji kosmetycznych

W celu przygotowania modelowych emulsji kosmetycznych, wykorzystano trzy oleje roślinne dostępne na rynku kosmetycznym:

- olej arganowy zimnotłoczony – półschnący (Statfold, Wielka Brytania);
- olej z kielków pszenicy rafinowany – schnący (FPI Sales, USA);
- olej wiesiołkowy rafinowany - schnący (Statfold, Wielka Brytania).

Wyróżniki jakościowe oraz zawartość najważniejszych kwasów tłuszczowych w badanych olejach roślinnych przedstawiono w tabelach 13 i 14.

Tabela 13. Wyróżniki jakościowe badanych olejów roślinnych

Nazwa oleju roślinnego	Wyróżniki jakościowe			
	LN [meq O ₂ /kg]	LA	Totox	LK [mg KOH/g]
Olej arganowy zimnotłoczony <i>Argania Spinosa</i> Kernel Oil	1,4	0,4	3,2	0,3
Olej z kielków pszenicy rafinowany <i>Triticum Vulgare</i> Germ Oil	1,8	3,0	6,6	0,5
Olej wiesiołkowy rafinowany <i>Oenothera Biennis</i> Seed Oil	1,1	2,0	4,2	0,4

Źródło: badania własne

Tabela 14. Zawartość najważniejszych kwasów tłuszczowych w badanych olejach roślinnych

Nazwa oleju roślinnego	Kwasy tłuszczowe [%]				
	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Olej arganowy zimnotłoczony <i>Argania Spinosa</i> Kernel Oil	13,0	5,0	45,0	36,0	0,5
Olej z kielków pszenicy rafinowany <i>Triticum Vulgare</i> Germ Oil	16,0	0,5	15,0	55,0	7,0
Olej wiesiołkowy rafinowany <i>Oenothera Biennis</i> Seed Oil	6,2	1,7	7,1	75,3	9,1

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Specyfikacje Techniczne olejów roślinnych firmy FPI Sales i Statfold]

Olej arganowy jest żółtawobrazowym olejem o gorzkawo-orzechowym smaku i lekko orzechowym zapachu, otrzymywanym z tłoczenia nasion drzewa arganowego (*Argania Spinosa* L.) rosnącego w Maroku. Oprócz korzystnych dla skóry kwasów tłuszczowych, olej ten zawiera także tokoferole, sterole, saponiny, polifenole (głównie kwas ferulowy) i alkohole triterpenowe [Cherki i in. 2006]. Olej arganowy posiada

właściwości antyseptyczne, przeciwzapalne, ochronne, ujędrniające, nawilżające i wygładzające. W kosmetyce stosowany jest w pielęgnacji skóry wrażliwej, dojrzałej i suchej oraz wspomagająco w leczeniu egzemy, blizn, trądziku pospolitego i oparzeń słonecznych. Polecany jest również w celu wzmocnienia oraz regeneracji włosów i paznokci [Jędrzejko i in. 2006]. Olej arganowy znalazł zastosowanie w produktach przeznaczonych do pielęgnacji okolic oczu i ust, mydłach, olejkach przeciwsłonecznych, w kremach regenerujących, maseczkach oraz preparatach do masażu.

Olej z kielków pszenicy (*Triticum Vulgare L.*) jest bogatym źródłem nienasyconych kwasów tłuszczowych, dzięki czemu regeneruje i natłuszcza naskórek, łagodzi podrażnienia oraz rewitalizuje skórę właściwą. Stosuje się go w pielęgnacji skóry dojrzałej, zniszczonej, suchej i wrażliwej. Pomocny jest w leczeniu egzemy, łuszczycy, blizn i rozstępów. Jest składnikiem kosmetyków do twarzy o działaniu odżywczym, balsamów pielęgnujących do ciała, olejków do opalania, szamponów odżywczych i przeciwłupieżowych [Jurkowska 2003].

Olej wiesiołkowy (pozyskiwany z nasion wiesiołka dwuletniego *Oenothera Biennis L.*) jest jednym z najcenniejszych olejów kosmetycznych i również niezwykle bogatym źródłem nienasyconych kwasów tłuszczowych, szczególnie γ -linolenowego. Olej ten, jako składnik kosmetyków, zapobiega utracie wody z naskórka, poprawia krążenie i odżywia skórę oraz działa przeciwzapalnie i przeciwalergicznie [Jurkowska 2003, Muggli 2005]. Tworzy na powierzchni naskórka cienką warstwę ochronną, która zabezpiecza go przed czynnikami zewnętrznymi [Glinka i Góra 2000]. Polecany jest do pielęgnacji cery suchej, dojrzałej, wrażliwej i trądzikowej [Czerpak i Jabłońska-Trypuć 2008]. Działa leczniczo na skórę z łuszczycą, atopowym zapaleniem skóry, egzemą, wysypkami alergicznymi, nadmiernym rogowaceniem oraz fotouczeniami [Jurkowska 2003, Jędrzejko i in. 2006]. Może być stosowany jako składnik kremów odżywczych, nawilżających, przeciwmarszczkowych oraz mleczek do ciała, żeli do kąpieli, szminek i preparatów do masażu.

Otrzymane od producentów próbki olejów były zapakowane w nieprzeźroczyste, plastikowe pojemniki. Okres ich przydatności wynosił w przypadku oleju arganowego zimnotłoczonego – 12 miesięcy, w przypadku olejów rafinowanych – 24 miesiące. Oleje zostały wykorzystane do badań w ciągu dwóch dni po ich otrzymaniu od producenta. Przechowywano je według zaleceń wytwórców, czyli w oryginalnych pojemnikach w temperaturze chłodniczej, z dala od światła i ciepła.

3. Metodyka badań

3.1. Towaroznawcza analiza oferty rynkowej producentów kosmetyków pod kątem zawartości surowców pochodzenia roślinnego oraz syntetycznych przeciwutleniaczy w emulsjach pielęgnacyjnych dostępnych na polskim rynku

Surowce pochodzenia roślinnego należą do ważniejszych składników produktów kosmetycznych do pielęgnacji twarzy i ciała. Producenci chętnie opisują i pokazują w mediach zalety swoich preparatów, podkreślając ich „naturalność”. Obecnie w obawie przed alergizującymi składnikami chemicznymi konsumenci częściej sięgają po kosmetyki, w których składzie znajdują się naturalne substancje aktywne.

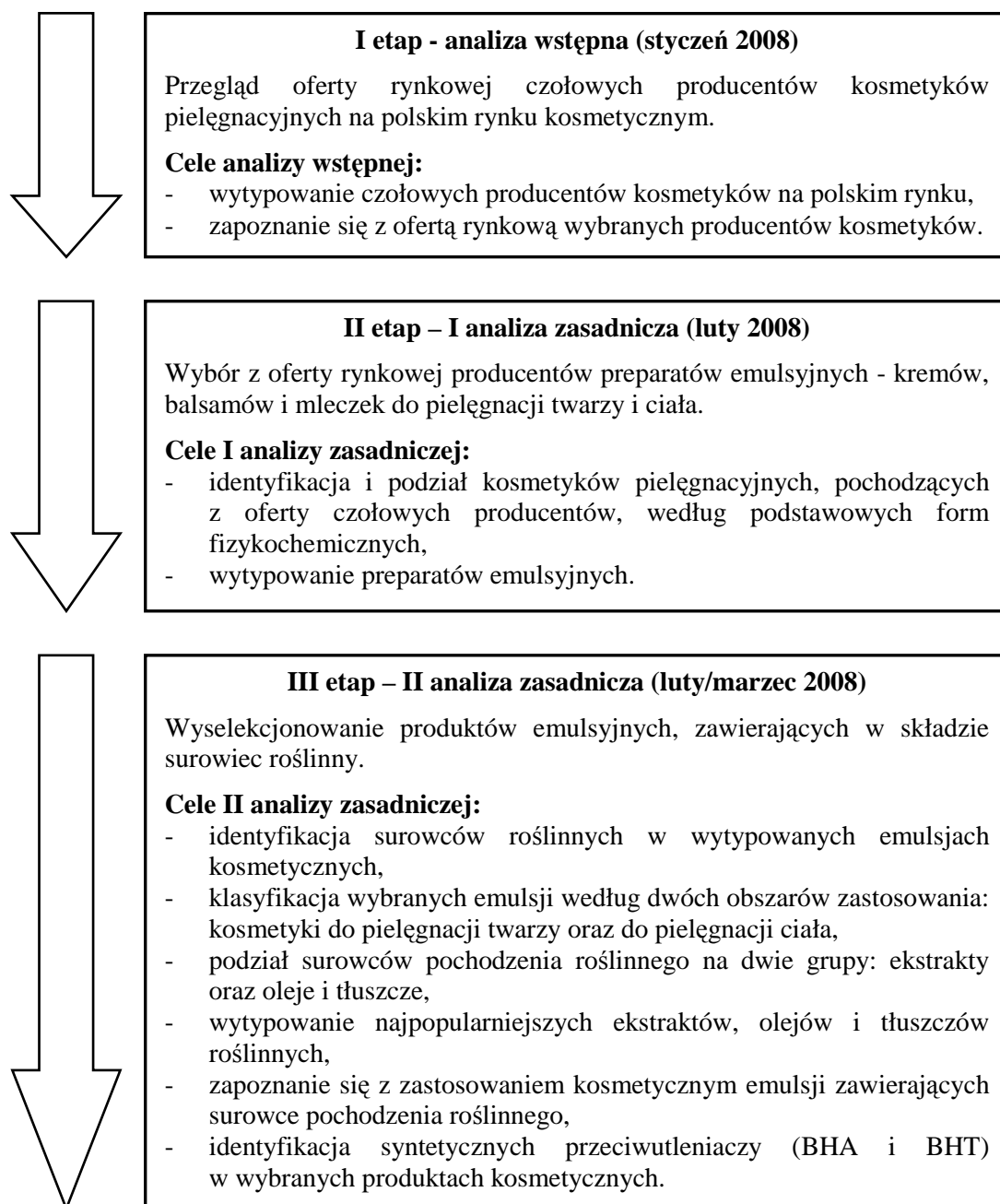
W celu oszacowania zakresu wykorzystania surowców naturalnych oraz syntetycznych przeciwutleniaczy przez producentów kosmetyków, przeprowadzono towaroznawczą analizę oferty rynkowej firm kosmetycznych dostępnej na polskim rynku.

Analizę wykonano w drogeriach i sklepach kosmetycznych w I kwartale 2008 roku. Etapy procesu towaroznawczej analizy oferty rynkowej producentów kosmetyków przedstawiono na schemacie 9.

W pierwszym etapie na podstawie badania MEMRB [Badanie Retail Tracking 2003-2008] wytypowano czołowych producentów kosmetyków pielęgnacyjnych dostępnych na polskim rynku kosmetycznym. Wśród nich znalazły się firmy polskie i zagraniczne takie jak: Dr Irena Eris, Soraya (w tym marka St. Ives), Grupa Beiersdorf (marka Nivea), L'Oréal (w tym marka Garnier), Procter & Gamble (marka Olay), Eveline Cosmetics, Dax Cosmetics, Oceanic, Floslek, Farmona, Unilever (marka Dove), Dermika, Grupa Kolastyna (marka Kolastyna i Miraculum), Bielenda, Ziaja, Johnson & Johnson oraz Pulanna. W ramach pierwszego etapu zapoznano się również szczegółowo z ofertą rynkową ww. producentów kosmetyków dostępną w ich katalogach, broszurach, ulotkach oraz na portalach internetowych.

W drugim etapie szczegółowo zidentyfikowano poszczególne kosmetyki należące do oferty producentów i podzielono je na podstawowe formy fizykochemiczne, do których należały roztwory (toniki, lotiony), emulsje, żele

i lipozele. W tej części analizy wybrano do dalszej weryfikacji preparaty emulsyjne, czyli kremy, balsamy i mlecza.



Schemat 9. Etapy procesu towaroznawczej analizy oferty rynkowej producentów kosmetyków

Źródło: opracowanie własne

Trzeci etap analizy obejmował selekcję produktów zawierających surowce roślinne spośród wszystkich wybranych w poprzednim etapie emulsji kosmetycznych. Selekcji tej dokonano na podstawie łacińskich lub angielskich nazw składników roślinnych, obecnych w podanym na opakowaniach składzie INCI (International

Nomenclature of Cosmetic Ingredients). Po wstępnej selekcji preparatów zawierających składniki roślinne, podzielono wszystkie wybrane produkty według dwóch obszarów ich zastosowania, na kosmetyki do pielęgnacji twarzy oraz do pielęgnacji ciała. Spośród wytypowanych produktów, które spełniały powyższe kryterium selekcji, znalazło się 930 preparatów kosmetycznych, w tym 683 produkty do pielęgnacji twarzy oraz 247 produktów do pielęgnacji ciała. Wśród wybranych kosmetyków obecne były preparaty emulsyjne do pielęgnacji twarzy do stosowania na dzień i na noc, pod oczy, na szyję i dekolt oraz preparaty do pielęgnacji całego ciała (kremy, balsamy, mleczka) i określonych jego partii, takich jak uda, pośladki, brzuch, biust, stopy i dłonie. W ramach tego etapu po zidentyfikowaniu surowców roślinnych podzielono je na dwie grupy, czyli na ekstrakty oraz oleje i tłuszcze, a następnie w obrębie tego podziału wytypowano te najpopularniejsze. W analizie brano pod uwagę nie tylko rodzaj, ale i częstotliwość stosowania poszczególnych substancji roślinnych. Istotnym krokiem w tej części badania było również zapoznanie się z zastosowaniem kosmetycznym analizowanych emulsji oraz funkcjami zawartych w nich surowców pochodzenia roślinnego. Na tym etapie analizy, w celu dodatkowego rozeznania się w zakresie stosowania przez producentów syntetycznych przeciwutleniaczy (BHT i BHA), zidentyfikowano i określono częstość ich występowania w wybranych produktach emulsyjnych.

Przeprowadzona analiza oferty rynkowej producentów kosmetyków dała pełen obraz wykorzystania surowców roślinnych oraz syntetycznych przeciwutleniaczy w emulsjach kosmetycznych dostępnych na polskim rynku.

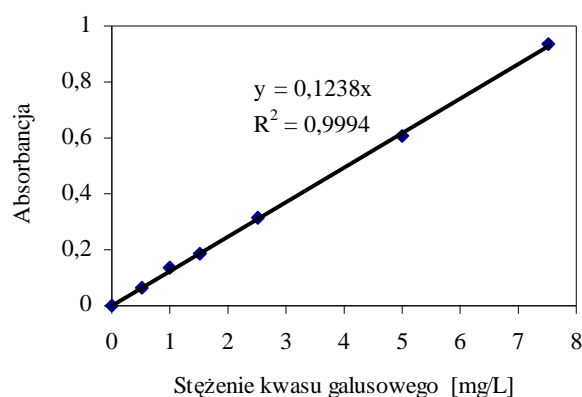
3.2. Oznaczenie zawartości związków fenolowych w ekstraktach roślinnych

3.2.1. Oznaczenie ogólnej zawartości związków fenolowych

Zawartość związków fenolowych ogółem w ekstraktach roślinnych oznaczono metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem odczynnika Folina–Ciocalteu [Singleton i Rossi 1965], stosując kwas galusowy jako wzorzec.

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzone 0,1 ml ekstraktu roślinnego w 96% alkoholu etylowym, o stężeniu ustalonym doświadczalnie, 0,5 ml odczynnika Folina–Ciocalteu oraz 6 ml wody redestylowanej. Powstały roztwór wymieszano i pozostawiono na 3 minuty. Po upływie tego czasu dodano 1,5 ml 20% (w/w) wodnego roztworu węgla sodu i wypełniono wodą redestylowaną do kreski. Tak przygotowaną próbkę pozostawiono w ciemności na 2h, po czym zbadano jej absorbancję przy długości fali 765 nm wobec próby zerowej za pomocą spektrofotometru UV-VIS Genesis 2. Wykonano cztery oznaczenia dla każdego ekstraktu roślinnego.

Równolegle sporządzono krzywą wzorcową, obrazującą zależność absorbancji etanolowego roztworu kwasu galusowego od jego stężenia (wykres 2). Wyniki wyrażono w mg kwasu galusowego/g ekstraktu roślinnego.



Wykres 2. Krzywa wzorcową do oznaczania zawartości związków fenolowych ogółem w ekstraktach roślinnych

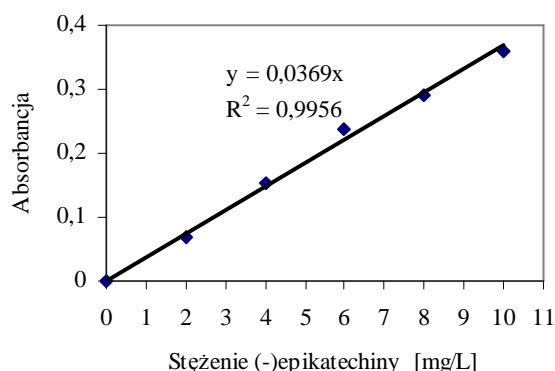
Źródło: badania własne

3.2.2. Oznaczenie zawartości flawonoidów

Zawartość flawonoidów w ekstraktach roślinnych oznaczono metodą spektrofotometryczną [Karadeniz i in. 2005] stosując (-)epikatechinę jako wzorzec.

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzone 1 ml ekstraktu roślinnego w 96% alkoholu etylowym, o stężeniu ustalonym doświadczalnie, dodano 5 ml wody redestylowanej i 0,3 ml 5% (w/w) wodnego roztworu azotanu (III) sodu. Powstały roztwór wymieszano i pozostawiono na 5 minut. Po upływie tego czasu dodano 0,6 ml 10% (w/w) wodnego roztworu chlorku glinu sześciowodnego i powtórnie wymieszano. Po 5 minutach dodano 2 ml 1 M wodnego roztworu wodorotlenku sodu i uzupełniono wodą redestylowaną do kreski. Następnie zbadano absorbancję tak przygotowanej próby przy długości fali 510 nm wobec próby zerowej za pomocą spektrofotometru UV-VIS Genesis 2. Wykonano cztery oznaczenia dla każdego ekstraktu roślinnego.

Równoległe sporządzono krzywą wzorcową, obrazującą zależność absorbancji etanolowego roztworu (-)epikatechiny od jej stężenia (wykres 3). Wyniki wyrażono w mg (-)epikatechiny/g ekstraktu roślinnego.



Wykres 3. Krzywa wzorcowa do oznaczania zawartości flawonoidów w ekstraktach roślinnych

Źródło: badania własne

3.3. Badanie właściwości przeciwutleniających ekstraktów roślinnych

3.3.1. Ocena aktywności przeciwutleniającej opartej na zmiataniu rodników DPPH•

Aktywność przeciwutleniającą ekstraktów roślinnych oznaczono metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem rodnika DPPH• [Sánchez-Moreno i in. 1998], z modyfikacją polegającą na zastosowaniu wyższego stężenia rodnika w próbie, proporcji dodawanych ekstraktów oraz czasu pomiaru.

Oznaczenie polegało na ocenie zdolności ekstraktów roślinnych do wygaszania rodnika DPPH• (2,2-difenylo-1-pikrylhydrazylu), co odzwierciedlało się w spadku absorbancji roztworu metanolowego DPPH• podczas reakcji z badanym ekstraktem.

Na początku oznaczenia przygotowano roztwór metanolowy DPPH• poprzez rozpuszczenie 7 mg DPPH• w 100 ml alkoholu metylowego. Przed rozpoczęciem testu ekstrakty roślinne, w zależności od przewidywanej aktywności, były odpowiednio rozcieńczane. W celu wyznaczenia stężenia ekstraktu roślinnego, potrzebnego do wygaszenia 50% rodnika DPPH• (EC₅₀), przygotowano 5 lub 6 rozcieńczeń dla każdego ekstraktu. Z każdego tak przygotowanego rozcieńczonego roztworu ekstraktu pobrano 1 ml próby i umieszczono w kolbie miarowej o pojemności 10 ml. Do tego dodano 3 ml alkoholu metylowego i 6 ml roztworu DPPH•. Stężenie rodnika DPPH• w każdej próbie wynosiło 105 µM. Natychmiast po zmieszaniu mierzono absorbancję próbki przy długości fali 515 nm wobec alkoholu metylowego przez 10 minut za pomocą spektrofotometru UV-VIS Genesis 2. Częstotliwość pomiarów absorbancji wynosiła 2 sekundy. Wykonano po trzy oznaczenia dla każdego rozcieńczenia ekstraktu roślinnego.

Ponadto sporządzono krzywą wzorcową, przedstawiającą zależność absorbancji metanolowego roztworu DPPH• od jego stężenia (wykres 4). Na jej podstawie obliczono stężenie rodnika DPPH• w układzie reakcyjnym, a następnie procentową zawartość pozostałego rodnika za pomocą wzoru:

$$\% \text{ DPPH}^{\bullet}_{\text{POZ}} = \frac{[\text{DPPH}^{\bullet}]_{t=10}}{[\text{DPPH}^{\bullet}]_{t=0}} \cdot 100\% ,$$

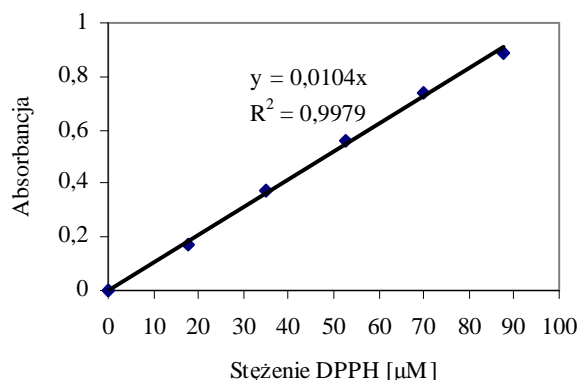
w którym:

% DPPH[•]_{POZ} - procentowa zawartość pozostałego, niezredukowanego rodnika DPPH[•],

[DPPH[•]]_{t=10} - stężenie rodnika DPPH[•] w układzie reakcyjnym z dodatkiem ekstraktu roślinnego po 10 minutach,

[DPPH[•]]_{t=0} - początkowe stężenie rodnika DPPH[•] w układzie reakcyjnym bez dodatku ekstraktu roślinnego.

Znając zawartość pozostałego rodnika DPPH[•] w układzie reakcyjnym, dla każdego stężenia badanego ekstraktu roślinnego wyznaczono parametr EC₅₀, czyli stężenie ekstraktu roślinnego potrzebne do obniżenia początkowej zawartości DPPH[•] o 50%. Następnie, podobnie jak Maisuthisakul i in. [2007], określono aktywność przeciwutleniającą AP_{DPPH} ekstraktów roślinnych zdefiniowaną jako 1/EC₅₀.



Wykres 4. Krzywa wzorcowa do obliczania zawartości DPPH[•] w układzie reakcyjnym

Źródło: badania własne

3.3.2. Oznaczenie siły redukującej FRAP

Ocenę zdolności ekstraktów roślinnych do redukowania jonów żelaza FRAP (ang. Ferric Reducing Antioxidant Power) przeprowadzono metodą spektrofotometryczną [Benzie i Strain 1996].

Oznaczenie polegało na pomiarze wzrostu absorbancji podczas redukcji związku Fe^{+3} -TPTZ (kompleks żelazowo-2,4,6-tripirydylo-s-triazyny) do Fe^{+2} -TPTZ pod wpływem działania ekstraktu roślinnego.

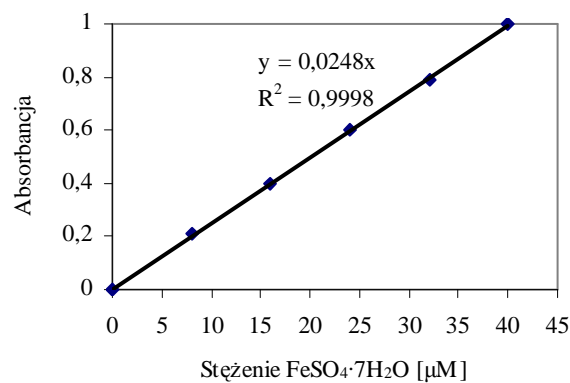
Przed przystąpieniem do oznaczenia przygotowano następujące reagenty:

- 300 mM roztwór buforu octanowego o pH 3,6 poprzez rozpuszczenie w 1000 ml kolbie 3,1 g octanu sodu trójwodnego w 16 ml lodowatego kwasu octowego i uzupełnieniu do kreski wodą redestylowaną,
- 10 mM roztwór TPTZ (2,4,6-tripirydylo-s-triazyny) w 40 mM kwasie solnym,
- 20 mM roztwór wodny chlorku żelaza (III).

Odczynnik FRAP sporządzono poprzez zmieszanie 25 ml buforu octanowego z 2,5 ml roztworu TPTZ i 2,5 ml roztworu wodnego chlorku żelaza (III). Przed rozpoczęciem badania przygotowano dla każdego ekstraktu roślinnego po 5 rozcieńczeń w alkoholu metylowym, w zależności od przewidywanej aktywności.

Do badań pobierano 30 μl roztworu metanolowego ekstraktu roślinnego o odpowiednim stężeniu i 2970 μl odczynnika FRAP, co stanowiło proporcję 1:100. Po 4 minutach od zmieszania mierzono absorbancję próbki przy długości fali 593 nm wobec próby zerowej za pomocą spektrofotometru UV-VIS Genesis 2. Wykonano po trzy oznaczenia dla każdego stężenia ekstraktu roślinnego.

Ponadto sporządzono krzywą wzorcową, przedstawiającą zależność absorbancji wodnego roztworu siarczanu (VI) żelaza (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) od jego stężenia (wykres 5). Wartości FRAP ekstraktów roślinnych wyznaczono na podstawie porównania nachylenia krzywej zależności zmian absorbancji próbek z dodatkiem ekstraktu, z nachyleniem krzywej wzorcowej wodnego roztworu siarczanu (VI) żelaza (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), przygotowanej w tych samych warunkach doświadczenia. Wartości FRAP wyrażono w $\mu\text{mol Fe}^{+2}/\text{g}$ ekstraktu roślinnego.



Wykres 5. Krzywa wzorcowa do obliczania wartości FRAP

Źródło: badania własne

3.3.3. Oznaczenie potencjału przeciwutleniającego TEAC

Ocenę potencjału przeciwutleniającego TEAC (ang. Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) ekstraktów roślinnych przeprowadzono metodą spektrofotometryczną [Re i in. 1999].

Oznaczenie polegało na pomiarze spadku absorbancji podczas redukcji kationorodnika ABTS⁺ pod wpływem działania ekstraktu roślinnego z wytworzeniem bezbarwnego ABTS. Kationorodniki ABTS⁺ powstają w wyniku reakcji ABTS z nadsiarczanem potasu.

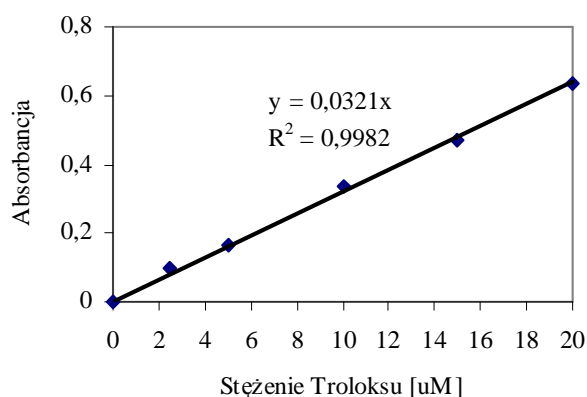
Przed wykonaniem właściwego oznaczenia przygotowano roztwór kationorodnika ABTS⁺, poprzez zmieszanie 0,2 ml 24,5 mM roztworu wodnego nadsiarczanu potasu z 7,7 mg ABTS i 1,8 ml wody redestylowanej. Stężenia końcowe wynosiły odpowiednio dla ABTS⁺ – 7 mM, dla nadsiarczanu potasu – 2,45 mM. Tak przygotowany roztwór pozostawiono na 14-16h w temperaturze pokojowej, w ciemności. Do badań analitycznych roztwór podstawowy kationorodnika ABTS⁺ rozcieńczano alkoholem metylowym, w celu otrzymania absorbancji około 0,7 – 0,8 przy długości fali 734 nm.

Przed rozpoczęciem badania przygotowano dla każdego ekstraktu roślinnego po 5 rozcieńczeń w alkoholu metylowym, w zależności od przewidywanej aktywności. W celu oznaczenia spadku absorbancji kationorodnika ABTS⁺, pobierano do kuwet 792 µl roztworu podstawowego kationorodnika ABTS⁺ i mierzono jego absorbancję przy długości fali 734 nm wobec alkoholu metylowego. Następnie do kationorodnika ABTS⁺ dodawano 8 µl roztworu ekstraktu roślinnego o odpowiednim stężeniu ustalonym doświadczalnie. Po upływie 6 minut mierzono absorbancję roztworów przy

długości fali 734 nm wobec alkoholu metylowego za pomocą spektrofotometru UV-VIS Genesis 2. Wykonano po trzy oznaczenia dla każdego stężenia ekstraktu roślinnego.

Ponadto sporządzono krzywą wzorcową, przedstawiającą zależność absorbancji roztworu metanolowego Troloksu od jego stężenia (wykres 6). Wartości TEAC ekstraktów roślinnych wyznaczono na podstawie porównania nachylenia krzywej zależności zmian absorbancji próbek z dodatkiem ekstraktu, z nachyleniem krzywej wzorcowej roztworu Troloksu, przygotowanej w tych samych warunkach doświadczenia.

Wartość TEAC oznacza milimolowe stężenie Troloksu, które w identycznych warunkach wykazuje aktywność przeciwutleniającą równoważną 1 mM badanej substancji. Wartości TEAC wyrażono w μmol Troloksu/g ekstraktu roślinnego.



Wykres 6. Krzywa wzorcowo do obliczania wartości TEAC

Źródło: badania własne

3.4. Badania zasięgu zmian oksydacyjnych w próbkach olejów roślinnych i w modelowych emulsjach kosmetycznych

3.4.1. Oznaczenie liczby nadtlenkowej w olejach roślinnych

Oznaczenie liczby nadtlenkowej w olejach roślinnych, użytych do sporządzenia emulsji, wykonano metodą jodometryczną opisaną w PN-ISO 3960:1996. Liczba nadtlenkowa oznacza ilość substancji w próbce, które utleniają jodek potasu w warunkach opisanych w procedurze normy.

Do kolby stożkowej o pojemności 250 ml odważono około 2 g oleju, z dokładnością do 0,001 g, dodano 10 ml chloroformu, po czym próbkę dokładnie

wymieszano. Następnie dodano 15 ml kwasu octowego lodowatego i 1 ml nasyconego roztworu jodku potasu. Kolbę zamknięto, mieszano przez 1 minutę i pozostawiono na 5 minut z dala od światła, w temperaturze pokojowej. Po tym czasie dodano 75 ml wody redestylowanej i całość energicznie wymieszano. Następnie miareczkowano wydzielony jod 0,002 N roztworem wodnym tiosiarczanu sodu, w obecności kilku kropli roztworu skrobi jako wskaźnika, aż do odbarwienia roztworu, utrzymującego się około 30 sekund. Równoległe z oznaczeniem wykonano próbę ślełą bez dodatku oleju. Przeprowadzono po trzy oznaczenia liczby nadtlencowej tej samej próbki oleju do badań.

Liczbę nadtlencową (LN), wyrażoną w miligramorównoważnikach aktywnego tlenu w kilogramie próbki, obliczono według wzoru:

$$LN = \frac{(V_1 - V_o) \cdot T}{m} \cdot 1000 \text{ [meq O}_2\text{/kg]},$$

w którym:

V_1 – objętość roztworu wodnego tiosiarczanu sodu użytego do miareczkowania próby badanej [ml],

V_o – objętość roztworu wodnego tiosiarczanu sodu użytego do miareczkowania próby ślepej [ml],

T – normalność roztworu wodnego tiosiarczanu sodu,

m – masa badanej próbki oleju [g].

3.4.2. Oznaczenie liczby kwasowej w olejach roślinnych

Oznaczenie liczby kwasowej w olejach roślinnych, użytych do sporządzenia emulsji, wykonano metodą alkacymetryczną opisaną w PN-ISO 660:1998/A1:2004. Liczba kwasowa to liczba miligramów wodorotlenku potasu potrzebna do zneutralizowania wolnych kwasów tłuszczowych zawartych w 1 g oleju, oznaczona w warunkach opisanych w procedurze normy.

Do kolby stożkowej o pojemności 50 ml odważono około 1 g oleju, z dokładnością do 0,01 g, dodano do niego 5 ml alkoholu etylowego, po czym próbkę dokładnie wymieszano, w celu rozpuszczenia wolnych kwasów tłuszczowych. Następnie miareczkowano próbkę oleju 0,01 M roztworem wodnym wodorotlenku potasu w obecności kropli fenolftaleiny jako wskaźnika, aż do uzyskania lekko

różowego zabarwienia, utrzymującego się około 30 sekund. Wykonano po trzy oznaczenia liczby kwasowej tej samej próbki oleju do badań.

Liczbę kwasowa (LK), wyrażoną w miligramach wodorotlenku potasu na gram próbki, obliczono według wzoru:

$$LK = \frac{V \cdot C \cdot 56,11}{m} \text{ [mg KOH/g]},$$

w którym:

V – objętość 0,01 N roztworu wodnego wodorotlenku potasu zużytego do zobojętnienia wolnych kwasów tłuszczowych w próbce [ml],

C – stężenie molowe użytego roztworu wodnego wodorotlenku potasu [mol/L],

56,11 – ilość miligramów wodorotlenku potasu zawarta w 1 ml 1 M roztworu wodorotlenku potasu,

m – masa badanej próbki oleju [g].

3.4.3. Oznaczenie liczby anizydynowej w olejach roślinnych

Liczba anizydynowa określa zawartość wtórnych produktów utleniania, powstających w wyniku rozkładu nadtlenków i hydroksynadtlenków w olejach [Wroniak i in. 2006].

Oznaczenie liczby anizydynowej w olejach roślinnych, użytych do sporządzenia emulsji, wykonano metodą spektrofotometryczną opisaną w PN-EN ISO 6885:2001. Liczba anizydynowa to stokrotnie zwiększona wartość absorbancji badanego roztworu powstałego w reakcji z p-anizydyną w warunkach opisanych w procedurze normy, zmierzona przy długości fali 350 nm w kuwecie 10 mm.

Do kolby miarowej o pojemności 25 ml odważono około 4 g oleju, z dokładnością do 0,001 g, rozpuszczono w 5 ml 2,2,4-trimetylopentanu i uzupełniono do kreski tym samym rozpuszczalnikiem. Następnie do dwóch kolb miarowych o pojemności 10 ml pobrano po 5 ml rozpuszczonej próbki. Do jednej z nich dodano 1 ml lodowatego kwasu octowego, zamknięto korkiem i wstrząśnięto (roztwór nie przereagowany). Do drugiej kolby pobrano 1 ml odczynnika anizydynowego (przygotowanego przez rozpuszczenie 0,125 g p-anizydyny w 50 ml lodowatego kwasu octowego), zakorkowano, zmieszano i umieszczono w ciemności na 10 minut (roztwór przereagowany). W taki sam sposób wykonano próbę ślepa, zastępując roztwór próbki

oleju 2,2,4-trimetylopentanem. Absorbancję przereagowanego, nie przereagowanego roztworu oraz próby ślepej zmierzono przy długości fali 350 nm wobec 2,2,4-trimetylopentanu za pomocą spektrofotometru UV-VIS Genesis 2. Wykonano po trzy oznaczenia liczby anizydynowej tej samej próbki oleju do badań.

Liczbę anizydynową (LA) obliczono według wzoru:

$$LA = \frac{100 \cdot Q \cdot V}{m} \cdot [1,2 \cdot (A_1 - A_2) - A_o],$$

w którym:

- V – objętość, w jakiej próbka do badań została rozpuszczona (V = 25 ml),
- Q – zawartość próbki w zmierzonym roztworze, na której podstawie wyrażona jest liczba anizydynowa (Q = 0,01 g/ml),
- m – masa badanej próbki oleju [g],
- A_o – absorbancja nie przereagowanego roztworu do badań,
- A₁ – absorbancja przereagowanego roztworu do badań,
- A₂ – absorbancja próby ślepej.

3.4.4. Obliczenie wskaźnika oksydacji tłuszczu TOTOX

Wskaźnik oksydacji tłuszczu TOTOX [PN-93/A-86926] wyraża ogólny stopień utlenienia tłuszczów i dla badanych olejów roślinnych obliczony został z następującego wzoru:

$$TOTOX = 2 \cdot LN + LA ,$$

w którym:

- LN – liczba nadtlenkowa oleju [meq O₂/kg],
- LA – liczba anizydynowa oleju.

3.4.5. Przygotowanie modelowych emulsji kosmetycznych

Modelowe emulsje kosmetyczne o/w przygotowano przez zmieszanie następujących odczynników:

- 4% (w/w) Tweenu 20,
- 5% (w/w) oleju arganowego lub z kiełków pszenicy lub wiesiołkowego,
- 0,8% (w/w) konserwantu Phenochem,

- 1 lub 5% (w/w) przeciwutleniacza naturalnego w postaci ekstraktu z aceroli, róży dzikiej, wierzby białej lub 0,01 % (w/w) syntetycznego przeciwutleniacza BHT,
- 0,1 M roztworu buforu fosforanowego o pH = 6 (do 100% (w/w)).

Substancje mieszano przez 5 minut na mieszadle magnetycznym, a następnie zhomogenizowano przez 1,5 minuty za pomocą kruszarki Silent Crusher S. Warunki przygotowania emulsji dobrano doświadczalnie, biorąc pod uwagę również stabilność fizyczną sporządzonych próbek emulsji.

3.4.6. Testy przechowalnicze próbek modelowych emulsji kosmetycznych

Badania przechowalnicze modelowych emulsji kosmetycznych, na bazie olejów roślinnych o różnym stopniu nienasycenia kwasów tłuszczowych, przeprowadzono w trzech wariantach temperatur:

- 5°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) przez okres 6 miesięcy,
- 20°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) przez okres 6 miesięcy,
- 40°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) przez okres 4 tygodni.

Modelowe emulsje kosmetyczne sporządzono na bazie jednego z olejów roślinnych (arganowego, wiesiołkowego lub z kielków pszenicy) z dodatkiem przeciwutleniacza - ekstraktu roślinnego lub BHT oraz bez dodatku przeciwutleniacza (próba kontrolna).

W badaniu zastosowano następujące warianty prób:

a) z olejem arganowym:

- emulsja bez dodatku przeciwutleniacza (próba kontrolna),
- emulsja z dodatkiem ekstraktu z aceroli (1% i 5% (w/w)),
- emulsja z dodatkiem ekstraktu z wierzby białej (1% i 5% (w/w)),
- emulsja z dodatkiem ekstraktu z róży dzikiej (1% i 5% (w/w)),
- emulsja z dodatkiem BHT (0,01% (w/w)),

b) z olejem wiesiołkowym:

- emulsja bez dodatku przeciwutleniacza (próba kontrolna),
- emulsja z dodatkiem ekstraktu z aceroli (1% i 5% (w/w)),
- emulsja z dodatkiem ekstraktu z wierzby białej (1% i 5% (w/w)),
- emulsja z dodatkiem ekstraktu z róży dzikiej (1% i 5% (w/w)),
- emulsja z dodatkiem BHT (0,01% (w/w)),

c) z olejem z kielków pszenicy:

- emulsja bez dodatku przeciwutleniacza (próbka kontrolna),
- emulsja z dodatkiem ekstraktu z aceroli (1% i 5% (w/w)),
- emulsja z dodatkiem ekstraktu z wierzby białej (1% i 5% (w/w)),
- emulsja z dodatkiem ekstraktu z róży dzikiej (1% i 5% (w/w)),
- emulsja z dodatkiem BHT (0,01% (w/w)).

Sporządzone emulsje umieszczono w zamkniętych pojemniczkach polipropylenowych, identycznych, jakie są stosowane w produkcji kremów pielęgnacyjnych dostępnych na rynku kosmetycznym. Tak przygotowane próbki przechowywano z okresowym dostępem światła i tlenu (próbki otwierane były codziennie na 10 sekund).

Celem badania przechowalniczego była ocena stabilności oksydacyjnej próbek emulsji kosmetycznych, rozumianej jako miara odporności substratów tłuszczowych w nich zawartych na procesy utleniania. Wyznacznikiem zmian oksydacyjnych zachodzących w badanych emulsjach była wartość liczby nadtlenkowej, którą określono na początku testu, a następnie oznaczano okresowo, w zależności od spodziewanego jej przyrostu. W badaniach stabilności oksydacyjnej zastosowano tzw. testy normalne, podczas których próbki przechowywane były w warunkach normalnych i które najdokładniej obrazują zmiany zachodzące w produktach, przechowywanych przez ostatecznego konsumenta.

3.4.7. Oznaczanie zawartości nadtlenczków w modelowych emulsjach kosmetycznych

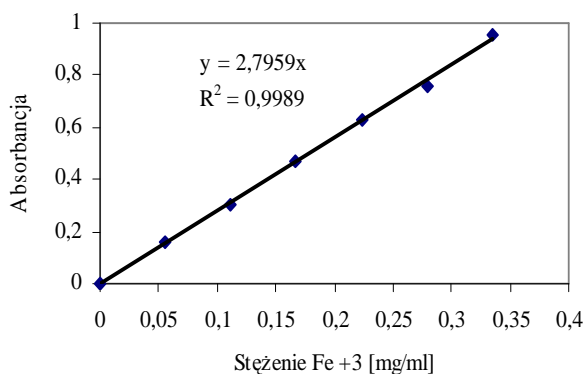
Oznaczenie zawartości nadtlenczków w emulsjach przeprowadzono metodą rodankową [Endrini i in. 2002], z modyfikacją polegającą na zastosowaniu mieszaniny rozpuszczalników: alkoholu metylowego i 1-butyłowego zamiast etanolowego.

Metoda ta jest oparta na utlenianiu przez nadtlencki tłuszczów związków żelaza (II) do żelaza (III). Analiza polegała na spektrofotometrycznym oznaczeniu stężenia kompleksów żelaza (II) z rodankiem amonu, których natężenie czerwonej barwy było proporcjonalne do stężenia nadtlenczków obecnych w emulsji.

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzono 0,1 ml emulsji kosmetycznej, 9,7 ml mieszaniny alkoholu metylowego i 1-butyłowego (2:1, obj./obj.), 0,1 ml 30% (w/w) roztworu wodnego rodanku amonu oraz 0,1 ml 0,02 M roztworu chlorku żelaza (II) (w 3,5% (w/w) kwasie solnym). Powstały roztwór dokładnie

wymieszano i pozostawiono na 3 minuty. Po upływie tego czasu zbadano absorbancję próbki przy długości fali 500 nm wobec próby zerowej za pomocą spektrofotometru UV-VIS Genesis 2. Wykonano po 2 oznaczenia dla każdej próby, sporządzonej w dwóch powtórzeniach.

Dodatkowo sporządzono krzywą wzorcową, obrazującą zależność absorbancji jonów żelaza Fe^{+3} (obecnych w roztworze chlorku żelaza (III) - $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) od jego stężenia (wykres 7). Wyniki wyrażono w mmol O_2/ml emulsji.



Wykres 7. Krzywa wzorcowo do oznaczania zawartości nadtlenków w badanych emulsjach kosmetycznych

Źródło: badania własne

3.5. Analiza statystyczna

Obliczenia statystyczne wykonano za pomocą programu SPSS Statistics 14.0. Przedstawione w pracy wyniki stanowią średnią arytmetyczną co najmniej trzech równoległych pomiarów. Przeprowadzono procedurę ANOVA (analizę wariancji), podczas której zweryfikowano istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi, stosując test F oraz test porównań wielokrotnych Games'a-Howell'a. W celu określenia zależności między poszczególnymi parametrami, obliczono współczynniki korelacji liniowej Pearsona. Za poziom istotności przyjęto $p < 0,05$.

3.6. Wykaz odczynników, aparatury i sprzętu laboratoryjnego

W celu przeprowadzenia badań wykorzystano następujące odczynniki:

- ABTS (2,2'-azynobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian) diamonowy), Roche Diagnostics, USA,
- alkohol 1-butyłowy, cz.d.a., POCH S.A., Gliwice, Polska,

- alkohol etylowy, 96%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska,
- alkohol metylowy, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska,
- azotan (III) sodu, cz.d.a., POCH S.A., Gliwice, Polska,
- butylohydroksytoluen (BHT), >99%, Merck, Niemcy,
- chlorek glinu sześciowodny, cz.d.a., POCH S.A., Gliwice, Polska,
- chlorek żelaza (II), 98%, cz.d.a., Sigma-Aldrich, Niemcy,
- chlorek żelaza (III) sześciowodny, cz.d.a., POCH S.A., Gliwice, Polska,
- chloroform, cz.d.a., POCH S.A., Gliwice, Polska,
- diwodorofosforan potasu, bezwodny, cz.d.a., Merck, Niemcy,
- DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylo-hydrazyl), Sigma-Aldrich, Niemcy,
- fenoloftaleina, 2% roztwór, POCH S.A., Gliwice, Polska,
- jodek potasu, cz.d.a., Aktyn, Suchy Las, Polska,
- konserwant - Phenochem (mieszanina estrów parabenów w 2-fenoksyetanolu), Custom Ingredients, Teksas,
- kwas galusowy, 98%, Acros Organic, New Jersey, USA,
- kwas octowy, min. 99,5%, cz.d.a., POCH S. A., Gliwice, Polska,
- kwas solny, 35-38%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska,
- octan sodu trójwodny, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska,
- odczynnik Folina – Cioalciu, POCH S.A., Gliwice, Polska,
- p-anizydyna, $\geq 98\%$, Fluka, Japonia,
- rodanek amonu, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska,
- siarczan (VI) żelaza (II) siedmiowodny, cz.d.a., POCH S.A., Gliwice, Polska,
- skrobia, cz., POCH S. A., Gliwice, Polska,
- nadsiarczan potasu, cz.d.a., Merck, Niemcy,
- tiosiarczan sodu pięciowodny, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska,
- TPTZ (2,4,6 – tripyrydylo - s – triazina), $\geq 99\%$, cz.d.a., Fluka, Szwajcaria,
- 2,2,4-trimetylopentan (izooktan), cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska,
- Trolox[®] (kwas 6-hydroksy-2,5,5,8-tetrametylochromano-2-karboksyłowy), Sigma-Aldrich, Niemcy,
- Tween 20, Fluka, Niemcy,
- węglan sodu bezwodny, cz.d.a., POCH S.A., Gliwice, Polska,
- wodorofosforan sodu, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska,
- wodorotlenek potasu, cz.d.a., POCH S.A., Gliwice, Polska,

- wodorotlenek sodu, cz.d.a., POCH S.A., Gliwice, Polska.

Badania wykonano wykorzystując następującą aparaturę, przyrządy i sprzęt laboratoryjny:

- bibuła i saszki,
- biureta o pojemności 25 ml,
- cylindry miarowe o pojemności 50 i 100 ml,
- kolby miarowe o pojemności 10, 25, 50, 100, 500 i 1000 ml,
- kolby stożkowe o pojemności 50 i 250 ml,
- kruszarka Silent Crusher S (Heidolph Instruments GmbH&Co.KG, Niemcy),
- kuwety kwarcowe o długości ścieżki optycznej 1 cm,
- lejki szklane,
- łopatkę metalową,
- mieszadło magnetyczne typu ES-21H, Wigg, Polska,
- mikrokomputerowy pH-metr CP-551, Elmetron, Polska,
- naczynka wagowe,
- piknometr,
- pipety automatyczne o pojemności 20, 200, 1000 μ l oraz 5 ml,
- pipety szklane o pojemności 1, 2, 5 i 10 ml,
- spektrofotometr UV-VIS Genesis 2, Milton – Roy, USA,
- stoper,
- strzykawki Hamiltona o pojemności 50 μ l i 0,5 ml,
- suszarka laboratoryjna KBC G-65/250, Premed, Warszawa,
- termometry laboratoryjne,
- waga analityczna z dokładnością do $\pm 0,0001$ g, Sartorius, Niemcy,
- wytrząsarka laboratoryjna typu 358 S, Elpan, Polska.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

1. Towaroznawcza analiza polskiego rynku emulsji pielęgnacyjnych pod kątem zawartości surowców pochodzenia roślinnego oraz syntetycznych przeciwutleniaczy

W przeprowadzonej analizie dokonano przeglądu wybranych grup kosmetyków do pielęgnacji twarzy i ciała dostępnych w drogeriach i sklepach kosmetycznych. Wyselekcjonowano 930 produktów emulsyjnych zawierających w składzie surowce pochodzenia roślinnego, w tym także bardzo popularne ekstrakty z roślin niższych, czyli alg. W analizie uwzględniono rodzaj i częstotliwość stosowania poszczególnych substancji roślinnych: olejów, tłuszczów i ekstraktów. Dodatkowo określono również częstotliwość występowania syntetycznych przeciwutleniaczy, takich jak BHA i BHT.

1.1. Ekstrakty roślinne w emulsjach kosmetycznych dostępnych na polskim rynku kosmetycznym

Ekstrakty roślinne są najpopularniejszymi surowcami pochodzenia naturalnego stosowanymi w przemyśle kosmetycznym. Przeprowadzona w ramach niniejszej pracy analiza wykazała obecność 222 ekstraktów roślinnych w 930 produktach emulsyjnych dostępnych na polskim rynku kosmetycznym. Surowce te wymieniane były na analizowanych opakowaniach 1977 razy. W zależności od działania, jakie producenci przypisywali analizowanym produktom, zawierały one w składzie kilka lub tylko jeden ekstrakt roślinny. Najpopularniejsze ekstrakty roślinne oraz ich częstotliwość pojawiania się na opakowaniach produktów przedstawiono w tabeli 15.

Przeprowadzona analiza wykazała, że ekstrakty roślinne obecne są w rozmaitych produktach kosmetycznych, przeznaczonych dla wszystkich rodzajów cer w każdym wieku, a także z problemami skórnymi, takimi jak: trądzik pospolity, różowaty, rozszerzone naczynka włosowate, alergie i przebarwienia. Producenci kosmetyków chętnie stosują ekstrakty roślinne w produktach do pielęgnacji twarzy, przeznaczonych zarówno do stosowania na dzień, jak i na noc, w preparatach matujących, normalizujących, nawilżających, odżywczych, w maskach kosmetycznych, kremach pod oczy oraz na szyję i dekolte.

Tabela 15. Najpopularniejsze ekstrakty roślinne występujące w emulsjach kosmetycznych dostępnych na polskim rynku

Lp.	Nazwa polska rośliny	Nazwa według INCI	Obecność w produktach [ilość] ^a	Obecność w produktach [%] ^b
1.	Algi (różne rodzaje)	Różne nazwy gatunków alg	252	27,1
2.	Soja owłosiona	<i>Glycine max (Glycine soya)</i>	88	9,5
3.	Wąkrota azjatycka	<i>Centella asiatica</i>	74	8,0
4.	Pszenvica zwyczajna	<i>Triticum vulgare</i>	66	7,1
5.	Herbata chińska	<i>Camelia sinensis</i>	60	6,5
6.	Kasztanowiec zwyczajny	<i>Aesculus hippocastanum</i>	57	6,1
7.	Aloes zwyczajny	<i>Aloe barbadensis</i>	50	5,4
8.	Jabłóń domowa	<i>Pyrus malus</i>	47	5,1
9.	Miórzáb japoński	<i>Gingo biloba</i>	39	4,2
10.	Winorośl właściwa	<i>Vitis vinifera</i>	39	4,2
11.	Kukurydza zwyczajna	<i>Zea mays</i>	38	4,1
12.	Żeń-szeń właściwy	<i>Panax ginseng</i>	31	3,3
13.	Rumianek pospolity	<i>Chamomilla recutita</i>	28	3,0
14.	Bluszcz pospolity	<i>Hedera helix</i>	27	2,9
15.	Drzewo Tara	<i>Caesalpinia spinosa</i>	26	2,8
16.	Bylica bóże drzewko	<i>Artemisia abrotanum</i>	25	2,7
17.	Oczar wirginijski	<i>Hamamelis virginiana</i>	25	2,7
18.	Skrzyp polny	<i>Equisetum arvense</i>	25	2,7
19.	Paulinia guarana	<i>Paullinia cupana</i>	22	2,4
20.	Arnika górska	<i>Arnica montana</i>	21	2,3
21.	Nagietek lekarski	<i>Calendula officinalis</i>	18	1,9
22.	Ogórek siewny	<i>Cucumis sativus</i>	18	1,9
23.	Śwvietlik łąkowy	<i>Euphrasia officinalis</i>	18	1,9
24.	Fiołek trójbarwny	<i>Viola tricolor</i>	18	1,9
25.	Pomarańcza olbrzymia	<i>Citrus grandis</i>	17	1,8
26.	Cytryna zwyczajna	<i>Citrus limonum</i>	17	1,8
27.	Imperata cylindryczna	<i>Imperata cylindrica</i>	17	1,8
28.	Limonka kwaśna	<i>Citrus aurantifolia</i>	16	1,7
29.	Lucerna siewna	<i>Medicago sativa</i>	16	1,7
30.	Imbir lekarski	<i>Zingiber officinalis</i>	16	1,7

^a – liczba produktów wśród 930 analizowanych, w których producent deklaruje obecność danego ekstraktu

^b – procentowy udział produktów zawierających (według deklaracji producenta) dany ekstrakt w 930 analizowanych

Źródło: badania własne

Duży udział ekstraktów roślinnych zaobserwować można również w produktach do pielęgnacji ciała o właściwościach antycellulitowych, nawilżających, ujędrniających oraz przeciw rozstępom skórnym.

Najpopularniejszymi surowcami naturalnymi okazały się ekstrakty z alg, których zidentyfikowano w analizowanych produktach aż 20 gatunków. Najczęściej w składzie kosmetyków pojawiały się algi brunatne (*Laminaria ochroleuca*, *Laminaria hyperborea* i *Fucus vesiculosus*), algi zielone (*Chlorella vulgaris* i *Enteromorpha compressa*) oraz alga czerwona (*Chondrus crispus*). Są one źródłem cennych witamin, minerałów, białek, polisacharydów i polifenoli, stąd nie słabnie zainteresowanie ich korzystnymi właściwościami. Wśród analizowanych kosmetyków algi pojawiały się praktycznie we wszystkich rodzajach produktów, takich jak: kremy i maseczki do pielęgnacji twarzy, oczu, szyi i dekoltu oraz w balsamach i mleczkach do pielęgnacji ciała o właściwościach nawilżających, ujędrniających i antycellulitowych.

W czołówce najpopularniejszych ekstraktów roślinnych znalazły się również ekstrakty z soi owłosionej, wąkroty azjatyckiej, pszenicy zwyczajnej, herbaty chińskiej, kasztanowca zwyczajnego, aloesu zwyczajnego, jabłoni domowej, miłorzębu japońskiego, winorośli właściwej i kukurydzy zwyczajnej. Zaobserwowano szczególnie duże zainteresowanie producentów kosmetyków egzotycznymi surowcami roślinnymi o dużej nośności marketingowej. Wśród tych najpopularniejszych pochodzenie egzotyczne posiada przede wszystkim soja owłosiona, wąkrota azjatycka, herbata chińska i miłorzęb japoński. Przeprowadzona analiza wykazała, iż w składzie kosmetyków dostępnych na polskim rynku egzotyczne ekstrakty roślinne dominują nad rodzimymi. Oprócz egzotycznych ekstraktów wymienionych w tabeli 15, na polskim rynku można znaleźć kosmetyki, w których recepturze pojawia się kadzidłowiec indyjski, tarczyca bajkalska, acerola, perłowiec japoński, kigelia afrykańska, noni, bambus zwyczajny, baobab afrykański i wiele innych. W ostatnich latach liczne laboratoria kosmetyczne prowadziły badania nad ogromną ilością substancji aktywnych, stosowanych dotychczas w medycynie naturalnej różnych regionów świata, które zostały docenione przez producentów kosmetyków. Obecne w produktach kosmetycznych wzbudzają one zaciekanie potencjalnego konsumenta, który poszukuje kosmetyku naturalnego, nieuczulającego i działającego z niespotykaną dotąd intensywnością.

Analiza wykazała również małą popularność roślin, które od wielu lat stosowane są w kosmetologii, takich jak szalwia, rozmaryn czy melisa. W zamian za to producenci coraz częściej wprowadzają do receptur kosmetyków substancje kojarzące się z kulinariami, takie jak: herbata, kawa, owoce cytrusowe, banany, pomidory, ziemniaki, groch i wiele innych owoców i warzyw.

1.2. Tłuszcze i oleje roślinne w emulsjach kosmetycznych dostępnych na rynku kosmetycznym

Tłuszcze i oleje roślinne są tuż po ekstraktach roślinnych najpopularniejszymi surowcami pochodzenia naturalnego stosowanymi w przemyśle kosmetycznym. I chociaż w kosmetyce wykorzystuje się różne emolienty, takie jak: syntetyczne triglicerydy, węglowodory, woski, silikony czy ceramidy, to tłuszcze i oleje roślinne nadal są znaczącą grupą surowców naturalnych, szczególnie docenianych przez konsumentów.

W ostatnich latach liczba stosowanych w kosmetyce tłuszczów i olejów roślinnych bardzo szybko rośnie i większość surowców zawierających tłuszcze już jest albo wkrótce będzie dostępna na rynku [Konopacka-Brud i Brud 2002].

Przeprowadzona w ramach niniejszej pracy analiza wykazała obecność 50 rodzajów tłuszczów i olejów roślinnych w 930 produktach emulsyjnych dostępnych na polskim rynku kosmetycznym. Surowce te w składzie 930 analizowanych produktów wymieniane były 1047 razy. Najpopularniejsze tłuszcze i oleje roślinne oraz ich częstotliwość pojawiania się na opakowaniach produktów przedstawiono w tabeli 16.

W wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono, iż tłuszcze i oleje roślinne są bardzo chętnie stosowane przez producentów jako składniki podstawowe i aktywne kosmetyków. Ich duża popularność wynika nie tylko z korzystnego działania na skórę, ale również ze względów marketingowych – producenci wykorzystują na etykietach egzotycznie brzmiące nazwy, które przyciągają uwagę klienta.

Analiza wykazała, iż tłuszcze i oleje roślinne obecne są w produktach nawilżających i odżywczych, przeznaczonych do pielęgnacji skóry szczególnie suchej, dojrzałej, zniszczonej i wrażliwej. Istotną rolę odgrywają one również w preparatach do pielęgnacji ciała o właściwościach nawilżających, wygładzających, regenerujących i ujędrniających, a także w kosmetykach do rąk i stóp.

Tabela 16. Najpopularniejsze tłuszcze i oleje roślinne występujące w emulsjach kosmetycznych dostępnych na polskim rynku

Lp.	Nazwa polska tłuszczu lub oleju roślinnego	Nazwa według INCI	Obecność w produktach [ilość] ^a	Obecność w produktach [%] ^b
1.	Masło karite (shea)	<i>Butyrospermum parkii</i> (shea) butter	210	22,6
2.	Olej sojowy	<i>Glycine max</i> (soybean) oil	106	11,4
3.	Olej migdałowy	<i>Prunus amygdalus dulcis</i> (almond) oil	78	8,4
4.	Olej awokado	<i>Persea gratissima</i> (avocado) oil	75	8,1
5.	Olej rycynowy	<i>Ricinus communis</i> (castrol) oil	46	4,9
6.	Olej palmowy	<i>Elaeis guineensis</i> (palm) oil	42	4,5
7.	Olej kukurydziany	<i>Zea mays</i> (corn) oil	36	3,9
8.	Oliwa z oliwek	<i>Olea europea</i> (olive) oil	33	3,5
9.	Olej jojoba	<i>Simmondsia chinensis</i> (jojoba) oil	28	3,0
10.	Olej abisyński	<i>Crambe abyssinica</i> (colewort) oil	28	3,0
11.	Olej słonecznikowy	<i>Helianthus annuus</i> (sunflower) oil	28	3,0
12.	Olej winogronowy	<i>Vitis vinifera</i> (grape) oil	25	2,7
13.	Olej makadamia	<i>Macadamia ternifolia</i> (macadamia) oil	22	2,4
14.	Olej krokoszowy	<i>Carthamus tinctorius</i> (safflower) oil	21	2,3
15.	Olej z rzepy olejnej	<i>Brassica rapa</i> (canola) oil	20	2,2
16.	Masło kakaowe	<i>Theobroma cacao</i> (cacao) butter	19	2,0
17.	Olej z dzikiej róży	<i>Rosa canina</i> (rose) oil	19	2,0
18.	Olej bawełniany	<i>Gossypium herbaceum</i> (cotton) seed oil	18	1,9
19.	Olej wiesiołkowy	<i>Oenothera biennis</i> (evening primrose) oil	14	1,5
20.	Masło z mango	<i>Mangifera indica</i> (mango) butter	14	1,5

^a – liczba produktów wśród 930 analizowanych, w których producent deklaruje obecność danego tłuszczu lub oleju

^b – procentowy udział produktów zawierających (według deklaracji producenta) dany tłuszcz lub olej w 930 analizowanych

Źródło: badania własne

W czołówce najpopularniejszych tłuszczów i olejów, stosowanych w produktach kosmetycznych dostępnych na polskim rynku, znalazły się: masło shea, olej sojowy, migdałowy, z awokado, rycynowy, palmowy, kukurydziany i oliwa z oliwek. Zaobserwowano duże zainteresowanie producentów kosmetyków olejami i tłuszczami egzotycznymi, których nazwy, podobnie jak nazwy ekstraktów z roślin egzotycznych, przyciągają uwagę potencjalnego konsumenta. Masło shea, olej abisyński czy makadamia wywołują także bardziej pozytywne skojarzenia, niż np. olej słonecznikowy czy rzepakowy z codziennych „kulinariów”. Odmierna sytuacja dotyczy ekstraktów roślinnych, z których herbata, kawa, czy pomarańcza wywołują pozytywne wrażenia u konsumentów. Zaobserwowano ponadto, iż producenci kosmetyków zaczynają doceniać mało niegdyś popularne oleje i tłuszcze egzotyczne, takie jak: olej arganowy, wiesiołkowy, z otrębów ryżowych, passiflory, z pestek dyni, babassu, masło illipe i wiele innych.

Porównując otrzymane w przeprowadzonej analizie wyniki z wnioskami wysuniętymi przez Arcta i Pytkowską [2005], zauważyć można pewne podobieństwa. Autorzy prześledzili 450 emulsji pielęgnacyjnych dostępnych na polskim rynku kosmetyków i zaobserwowali, iż najpopularniejszymi olejami i tłuszczami są: masło shea (w 13% analizowanych emulsji kosmetycznych), olej sojowy (w 10%), z pestek winogron (w 8%), awokado (w 7%), z pestek brzoskwiń (w 4%), ze słodkich migdałów (w 4%) i z kiełków pszenicy (w 3%). Na podstawie analizy przeprowadzonej w ramach niniejszej rozprawy nasuwają się wnioski, iż w przeciągu kilku lat umocniła się pozycja tych najbardziej rozpowszechnionych tłuszczów, takich jak masło shea, olej sojowy, awokado czy migdałowy. Poza tym producenci chętniej sięgają także po olej rycynowy, palmowy, kukurydziany czy oliwę z oliwek.

Porównując oferty producentów surowców roślinnych z faktycznym wykorzystaniem ich przez firmy kosmetyczne, zaobserwowano, że nie wszystkie dostępne handlowo ekstrakty, tłuszcze czy oleje są chętnie stosowane w produkcji kosmetyków. Wynika to zapewne z faktu, iż producenci kosmetyków starają się nadążać za trendami współczesnej kosmetologii, wypełniać istniejące nisze marketingowe i spełniać oczekiwania konsumentów. To decyduje o wyborze odpowiednich surowców do receptur oferowanych przez nich wyrobów.

W wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono, iż surowce pochodzenia roślinnego są bardzo popularne w preparatach kosmetycznych dostępnych na polskim rynku kosmetycznym. Szczególnie cenione są rośliny z egzotycznymi nazwami

i ciekawą legendą, które znacznie zwiększają popularność produktu, zawierającego dany ekstrakt czy olej.

1.3. Syntetyczne przeciwutleniacze w emulsjach kosmetycznych dostępnych na rynku kosmetycznym

Dokonując przeglądu preparatów emulsyjnych zawierających surowce roślinne, zwrócono również uwagę na obecność w ich składzie syntetycznych przeciwutleniaczy, takich jak BHT i BHA, które mogą być przyczyną występowania alergii skórnych [Kieć-Świerczyńska i in. 2004].

Przeprowadzona w ramach niniejszej pracy analiza wykazała, iż najpopularniejszym syntetycznym przeciwutleniaczem jest BHA, który znalazł się w 142 zanalizowanych produktach (15,3%), natomiast BHT był wymieniany 35 razy (3,8%). Syntetyczne przeciwutleniacze znajdują się w różnych grupach produktów do pielęgnacji twarzy i ciała, również dla skóry suchej, wrażliwej i naczynkowej, co może prowadzić do występowania odczynów alergicznych.

W wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono również, iż niektóre firmy kosmetyczne sporadycznie lub w ogóle nie stosują syntetycznych przeciwutleniaczy, inne z kolei posiadają je w większości swoich wyrobów. Firmy, które nie wykorzystują syntetycznych przeciwutleniaczy przy produkcji kosmetyków, prawdopodobnie zastępują je ekstraktami roślinnymi, których z kolei różnorodność na rynku jest ogromna.

Wyniki przeprowadzonej analizy zakresu stosowania surowców roślinnych i syntetycznych przeciwutleniaczy mają istotne znaczenie dla producentów i dystrybutorów składników kosmetycznych. Wiedza ta pozwala ocenić niewykorzystane do tej pory nisze marketingowe, zaplanować wdrożenia nowych wyrobów oraz określić strategię rozwoju i kierunki reklamy.

2. Charakterystyka wybranych właściwości ekstraktów roślinnych

2.1. Zawartość związków fenolowych ogółem i flawonoidów

Wyznaczoną zawartość związków fenolowych ogółem oraz flawonoidów w ekstraktach roślinnych przedstawiono w tabeli 17. Badane ekstrakty roślinne charakteryzowały się różną zawartością związków fenolowych, mieszczącą się w zakresie od 0,57 mg kwasu galusowego/g w ekstrakcie z wąkroty azjatyckiej do 11,77 mg kwasu galusowego/g w ekstrakcie z aceroli. Najwyższe ilości związków fenolowych zaobserwowano w ekstrakcie z aceroli, wierzby białej, róży dzikiej, brzozy białej, arniki górskiej oraz bzu czarnego, które charakteryzowały się kilka lub kilkanaście razy większą ilością tychże związków niż ekstrakty z róży chińskiej, rokitnika zwyczajnego, łopianu większego czy wąkroty azjatyckiej.

Zawartość flawonoidów w ekstraktach również była bardzo różnorodna i mieściła się w zakresie od 0,16 mg epikatechiny/g w ekstrakcie z rokitnika zwyczajnego do 2,34 mg epikatechiny/g w ekstrakcie z wierzby białej. Najwyższą zawartością flawonoidów charakteryzował się ekstrakt z wierzby białej, arniki górskiej, bzu czarnego, głogu jednoszyjkowego i lipy drobnolistnej, natomiast kilka lub kilkanaście razy niższą - ekstrakt z rokitnika zwyczajnego, aceroli, nostryka żółtego, róży chińskiej i wąkroty azjatyckiej.

Szczególnie wysoką, odbiegającą od pozostałych badanych surowców, zawartość związków fenolowych zaobserwowano w ekstrakcie z aceroli. Z kolei ilość flawonoidów w stosunku do ogólnej ilości związków fenolowych w tym ekstrakcie była bardzo niska i wynosiła zaledwie 2%, co może świadczyć o tym, iż prawdopodobnie główny składnik surowca – kwas askorbinowy reagował z odczynnikiem Folina-Ciocalteu, zawyżając uzyskany wynik.

Tabela 17. Zawartość związków fenolowych ogółem i flawonoidów w ekstraktach roślinnych

Lp.	Ekstrakt roślinny	Zawartość związków fenolowych ogółem ¹ [mg/g ekstraktu]	Zawartość flawonoidów ² [mg/g ekstraktu]	Zawartość flawonoidów w stosunku do związków fenolowych ogółem [%]
1.	Acerola WG <i>Malpighia punicifolia</i> L.	11,77 _a ±1,08	0,28 _k ±0,02	2
2.	Wierzba biała G <i>Salix alba</i> L.	6,22 _b ±0,15	2,34 _a ±0,05	38
3.	Róża dzika G <i>Rosa canina</i> L.	5,47 _c ±0,19	0,71 _h ±0,04	13
4.	Brzoza biała G <i>Betula alba</i> L.	4,60 _d ±0,17	1,14 _f ±0,04	25
5.	Arnika górską G <i>Arnica montana</i> L.	4,37 _d ±0,17	2,15 _b ±0,09	49
6.	Bez czarny WG <i>Sambucus nigra</i> L.	4,09 _d ±0,14	2,07 _b ±0,06	51
7.	Głóg jednoszyjkowy WG <i>Crataegus monogyna</i> L.	3,65 _e ±0,13	1,70 _c ±0,05	47
8.	Lipa drobnolistna WG <i>Tilia cordata</i> L.	3,38 _e ±0,31	1,56 _d ±0,07	46
9.	Kocanka włoska WG <i>Helichrysum italicum</i> L.	3,03 _e ±0,27	1,02 _g ±0,05	34
10.	Rdest ptasi WE <i>Polygonum aviculare</i> L.	2,19 _f ±0,22	0,54 _i ±0,01	25
11.	Borówka czarna WG <i>Vaccinium myrtillus</i> L.	1,94 _f ±0,19	0,47 _j ±0,02	24
12.	Miodunka plamista G <i>Pulmonaria officinalis</i> L.	1,88 _f ±0,15	1,34 _e ±0,03	71
13.	Róża stulistna G <i>Rosa centifolia</i> L.	1,73 _f ±0,08	0,58 _i ±0,01	34
14.	Perłowiec japoński WG <i>Sophora japonica</i> L.	1,67 _f ±0,14	0,65 _h ±0,02	39
15.	Bylica piołun WE <i>Artemisia absinthium</i> L.	1,49 _g ±0,06	0,65 _h ±0,01	44
16.	Nostrzyk żółty WE <i>Melilotus officinalis</i> L.	1,48 _g ±0,13	0,27 _k ±0,02	18
17.	Róża chińska (Ketmia) G <i>Hibiscus rosa-sinensis</i> L.	1,16 _h ±0,04	0,27 _k ±0,01	23
18.	Rokitnik zwyczajny WE <i>Hippophae rhamnoides</i> L.	1,14 _h ±0,11	0,16 _j ±0,01	14
19.	Łopian większy G <i>Arctium lappa</i> L.	1,12 _h ±0,16	0,62 _h ±0,01	55
20.	Wąkrota azjatycka G <i>Centella asiatica</i> L.	0,57 _i ±0,07	0,33 _k ±0,03	58

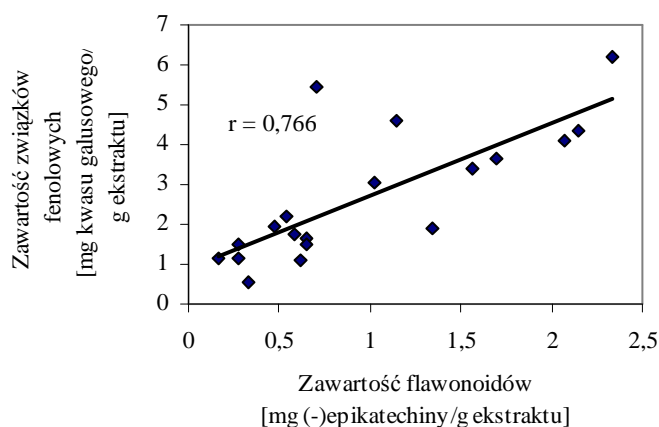
¹ – w przeliczeniu na kwas galusowy, ² – w przeliczeniu na (-)epikatechinę
wartości średnie, n=4

a,b,c... – średnie oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie między wierszami (p<0,05)

Źródło: badania własne

Zawartość związków fenolowych ogółem, wyznaczona z użyciem odczynnika Folina-Ciocalteu, nie daje dokładnego ilościowego i jakościowego oszacowania ilości tych związków w ekstraktach [Katsube i in. 2004; Wu i in. 2004], ale otrzymana wartość jest związana z ich aktywnością przeciwutleniającą. Prawdopodobnie, synergizm działania między przeciwutleniaczami obecnymi w ekstraktach roślinnych sprawia, że ich aktywność wynika nie tylko z ich stężenia, ale również z ich struktury oraz interakcji między nimi.

Analizując uzyskane wyniki (bez uwzględniania ekstraktu z aceroli, na którego aktywność wpływała prawdopodobnie głównie zawartość kwasu askorbinowego) zaobserwowano istotną statystycznie korelację ($r = 0,766$, $p < 0,05$) między zawartością związków fenolowych ogółem a ilością flawonoidów w badanych ekstraktach roślinnych (wykres 8). Uwzględniając natomiast ekstrakt z aceroli otrzymano niski współczynnik korelacji Pearsona $r = 0,282$ ($p < 0,05$).



Wykres 8. Zależność między ogólną zawartością związków fenolowych a ilością flawonoidów w badanych ekstraktach roślinnych ($r = 0,766$, $p < 0,05$)

Źródło: badania własne

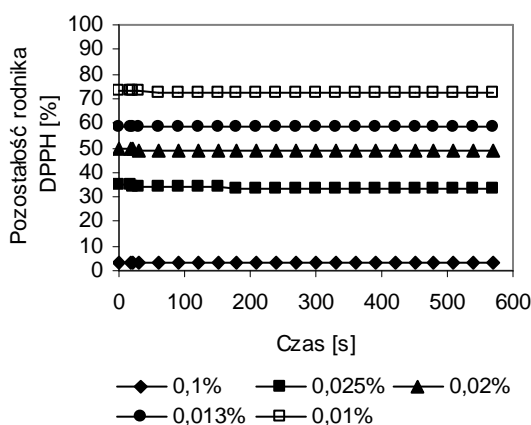
Dla porównania, Miliauskas i in. [2003] uzyskali dużo niższą korelację ($r = 0,43$), natomiast Maisuthisakul i in. [2007] o wiele wyższą korelację ($r = 0,92$) między ogólną zawartością związków fenolowych ogółem a ilością flawonoidów w badanych przez nich ekstraktach roślinnych.

Na zawartość związków fenolowych może wpływać szereg czynników związanych z surowcem zielarskim (źródło pochodzenia, środowisko rozwoju rośliny, czas zbioru, warunki suszenia i przechowywania) [Draeos 2005] oraz jego przetworzeniem (przygotowanie surowca do ekstrakcji, warunki ekstrakcji - rodzaj i ilość rozpuszczalnika, pH, temperatura, krotność ekstrakcji) [Oszmiański 2007].

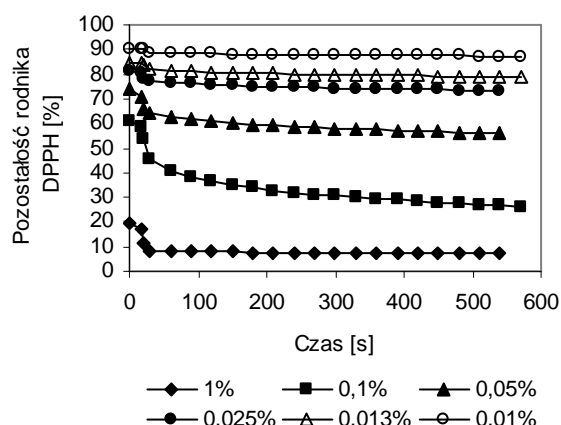
Obecnie na rynku kosmetycznym dostępna jest cała gama ekstraktów roślinnych o różnej zawartości związków fenolowych, a co z tym związane, zróżnicowanej aktywności przeciwutleniającej.

2.2. Aktywność przeciwutleniająca oparta na zmiataniu rodników DPPH•

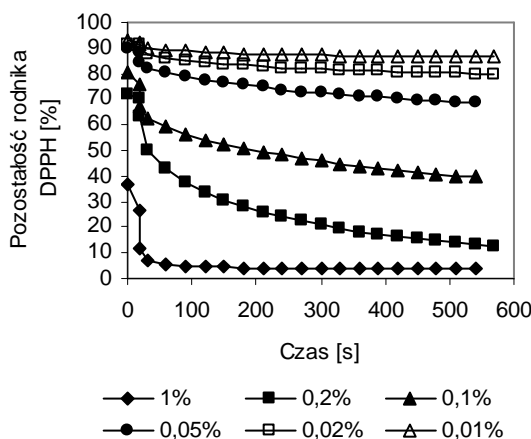
Aktywność przeciwutleniającą ekstraktów roślinnych oznaczono w teście z rodnikiem DPPH•, rejestrując spadek absorbancji metanolowego roztworu DPPH• podczas reakcji z badanymi ekstraktami. Zdolności do wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakty roślinne w dobranym doświadczalnie zakresie stężeń przedstawiono na wykresach od 9 do 28.



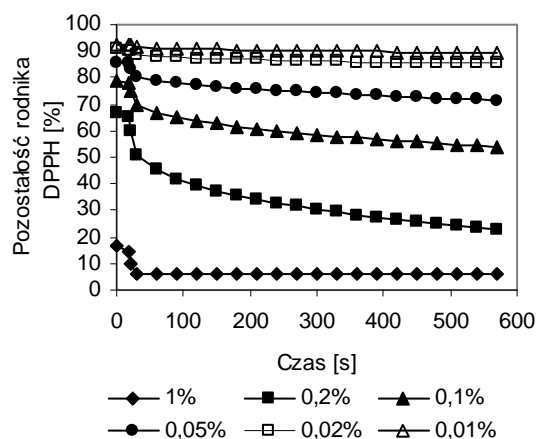
Wykres 9. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z aceroli w zależności od jego stężenia



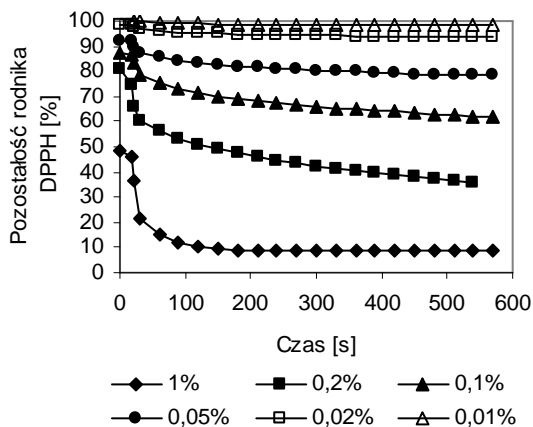
Wykres 10. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z róży dzikiej w zależności od jego stężenia



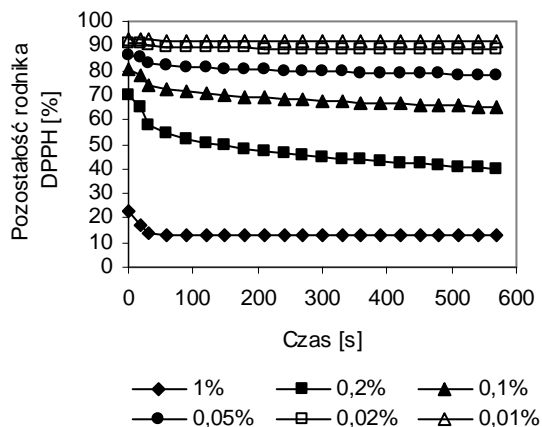
Wykres 11. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z wierzby białej w zależności od jego stężenia



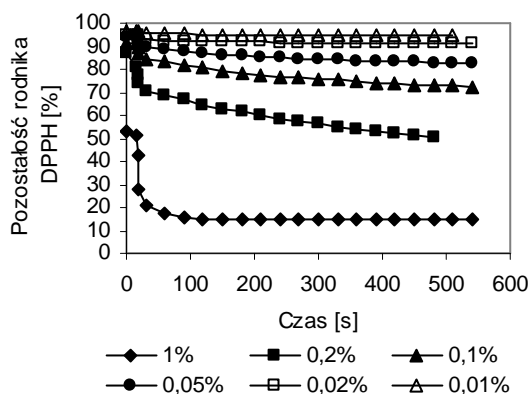
Wykres 12. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z arniki górskiej w zależności od jego stężenia



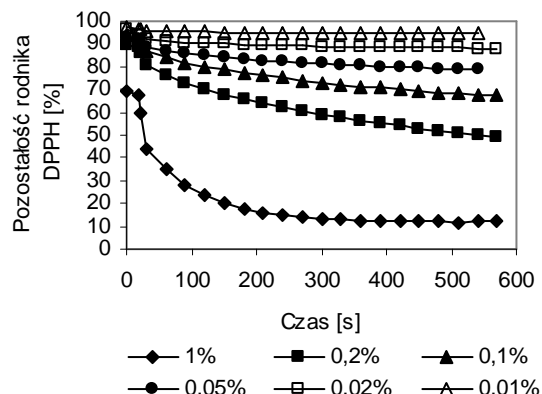
Wykres 13. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z brzozy białej w zależności od jego stężenia



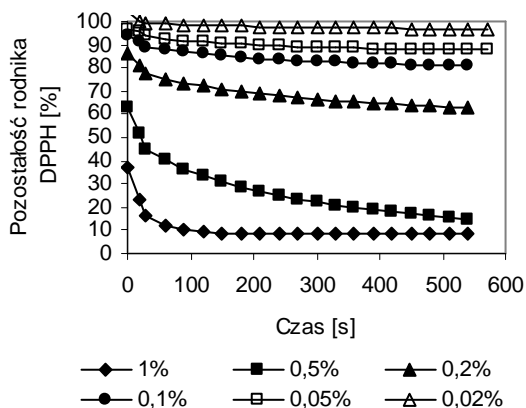
Wykres 14. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z bzu czarnego w zależności od jego stężenia



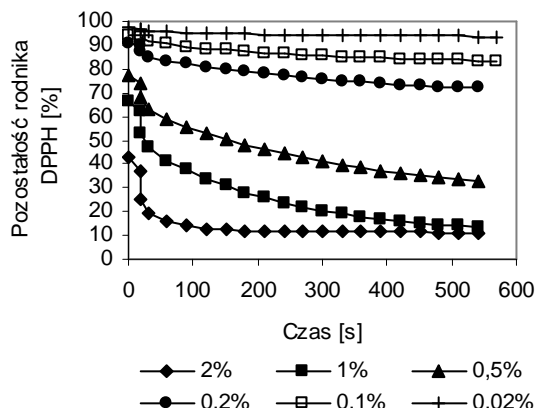
Wykres 15. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z głogu jednoszyjkowego w zależności od jego stężenia



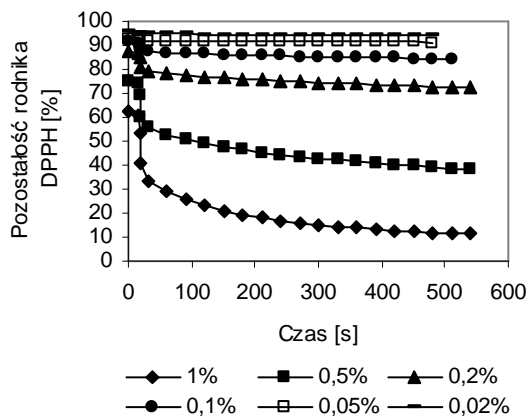
Wykres 16. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z lipy drobnolistnej w zależności od jego stężenia



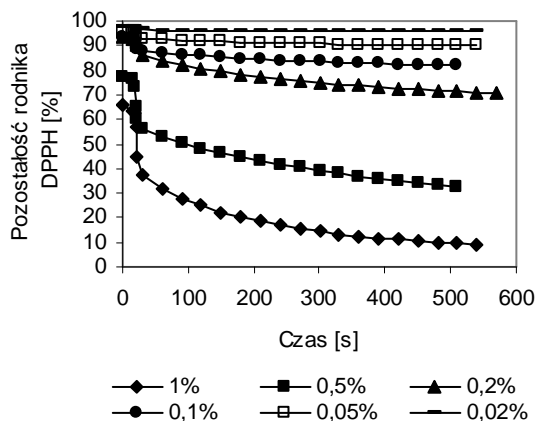
Wykres 17. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z miodunki plamistej w zależności od jego stężenia



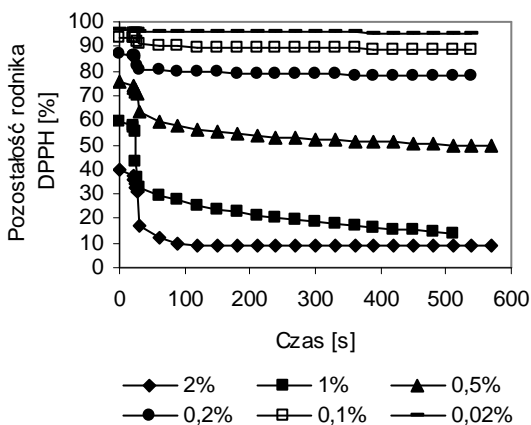
Wykres 18. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z rdestu ptasiego w zależności od jego stężenia



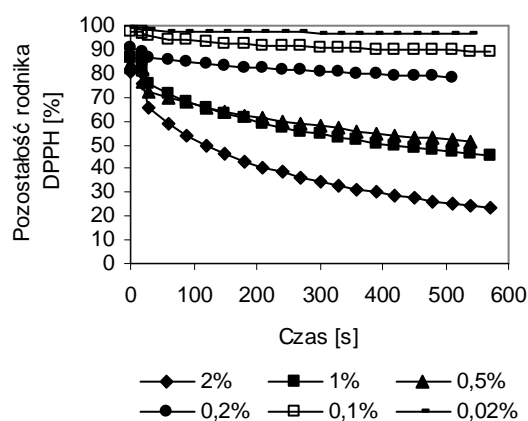
Wykres 19. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z perłowca japońskiego w zależności od jego stężenia



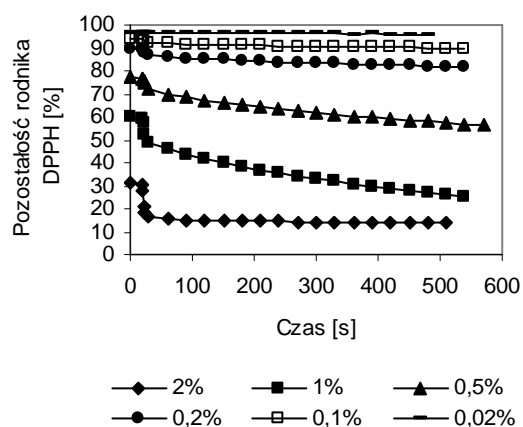
Wykres 20. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z kocanki włoskiej w zależności od jego stężenia



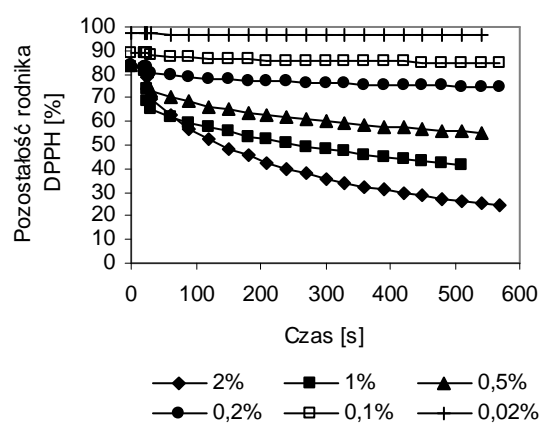
Wykres 21. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z łopianu większego w zależności od jego stężenia



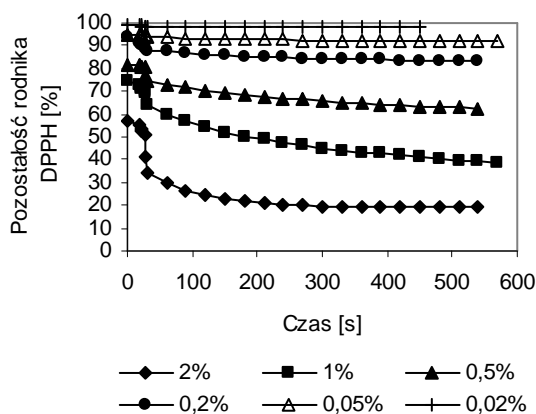
Wykres 22. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z róży stulistnej w zależności od jego stężenia



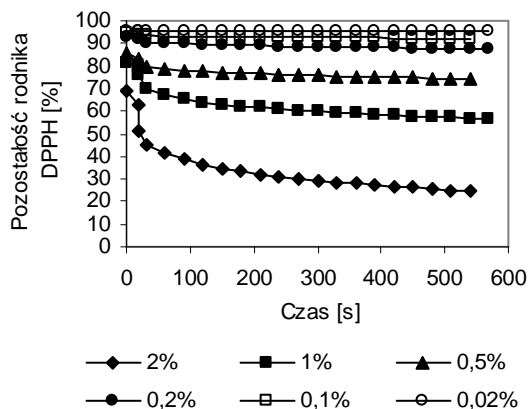
Wykres 23. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z bylicy piołun w zależności od jego stężenia



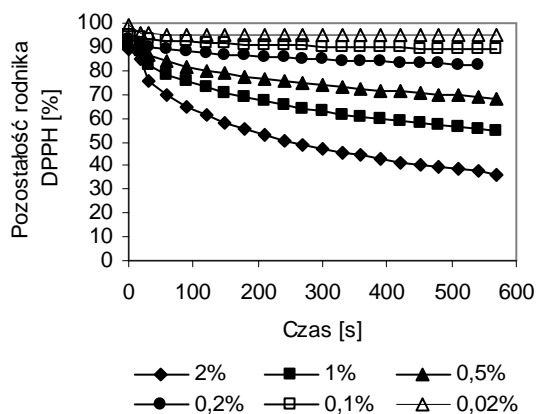
Wykres 24. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z róży chińskiej w zależności od jego stężenia



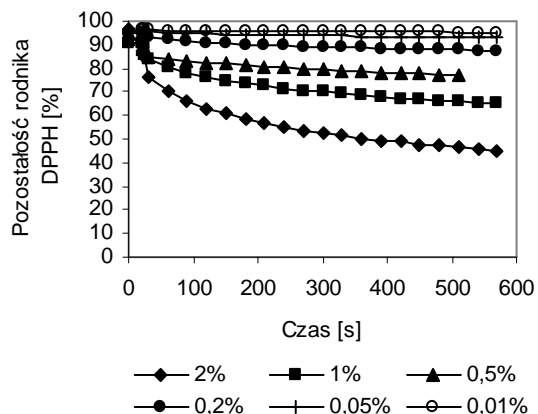
Wykres 25. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z nostrzyka żółtego w zależności od jego stężenia



Wykres 26. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z wąkroty azjatyckiej w zależności od jego stężenia



Wykres 27. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z borówki czarnej w zależności od jego stężenia



Wykres 28. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z rokitnika zwyczajnego w zależności od jego stężenia

Zdolność do wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakty roślinne wyrażono za pomocą dwóch parametrów: EC₅₀ oraz AP_{DPPH} (tabela 18). EC₅₀ to stężenie ekstraktu roślinnego potrzebne do obniżenia początkowej zawartości DPPH• o 50%. Im mniejsza jest wartość EC₅₀, tym wyższą aktywność posiada dany przeciwutleniacz. Badane ekstrakty roślinne wykazywały różną zdolność wygaszania rodnika DPPH• i wyznaczone dla nich wartości EC₅₀ mieściły się w zakresie od 0,02% [obj./obj.] dla ekstraktu z aceroli do 1,71% [obj./obj.] dla ekstraktu z rokitnika zwyczajnego. Najniższe wartości EC₅₀ posiadały ekstrakty, które charakteryzowały się największą zawartością związków fenolowych, czyli z aceroli, róży dzikiej, wierzby białej, arniki górskiej, brzozy białej i bzu czarnego.

Tabela 18. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktów roślinnych wyrażona wartością EC_{50} oraz AP [$1/EC_{50}$]

Lp.	Ekstrakt roślinny	EC_{50} [% , obj./obj.]	AP_{DPPH} ($1/EC_{50}$)
1.	Acerola WG <i>Malpighia punicifolia</i> L.	0,02 _a ±0,00	50,0
2.	Róża dzika G <i>Rosa canina</i> L.	0,06 _b ±0,01	16,7
3.	Wierzba biała G <i>Salix alba</i> L.	0,08 _b ±0,01	12,5
4.	Arnika góraska G <i>Arnica montana</i> L.	0,11 _c ±0,01	9,1
5.	Brzoza biała G <i>Betula alba</i> L.	0,15 _d ±0,01	6,7
6.	Bez czarny WG <i>Sambucus nigra</i> L.	0,16 _d ±0,01	6,3
7.	Głóg jednoszyjkowy WG <i>Crataegus monogyna</i> L.	0,19 _e ±0,01	5,3
8.	Lipa drobnolistna WG <i>Tilia cordata</i> L.	0,20 _e ±0,02	5,0
9.	Miodunka plamista G <i>Pulmonaria officinalis</i> L.	0,28 _f ±0,02	3,6
10.	Rdest ptasi WE <i>Polygonum aviculare</i> L.	0,35 _g ±0,03	2,9
11.	Perłowiec japoński WG <i>Sophora japonica</i> L.	0,36 _g ±0,02	2,8
12.	Kocanka włoska WG <i>Helichrysum italicum</i> L.	0,39 _g ±0,03	2,6
13.	Łopian większy G <i>Arctium lappa</i> L.	0,49 _h ±0,03	2,0
14.	Róża stulistna G <i>Rosa centifolia</i> L.	0,59 _i ±0,04	1,7
15.	Bylica piołun WE <i>Artemisia absinthium</i> L.	0,61 _i ±0,03	1,6
16.	Róża chińska (Ketmia) G <i>Hibiscus rosa-sinensis</i> L.	0,65 _i ±0,02	1,5
17.	Nostrzyk żółty WE <i>Melilotus officinalis</i> L.	0,75 _j ±0,05	1,3
18.	Wąkrota azjatycka G <i>Centella asiatica</i> L.	1,20 _k ±0,11	0,8
19.	Borówka czarna WG <i>Vaccinium myrtillus</i> L.	1,21 _k ±0,11	0,8
20.	Rokitnik zwyczajny WE <i>Hippophae rhamnoides</i> L.	1,71 _l ±0,12	0,6

wartości średnie, n=3

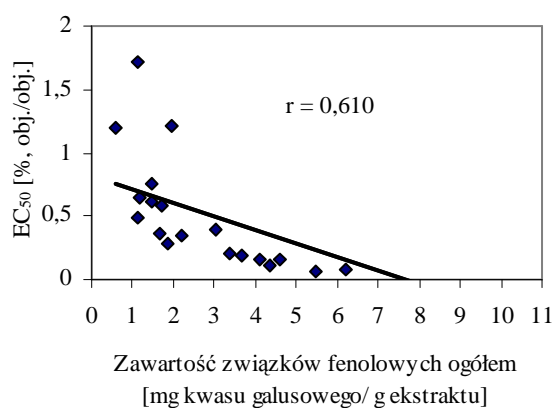
a,b,c... – średnie oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie między wierszami (p<0,05)

Źródło: badania własne

Aktywność przeciwutleniająca AP_{DPPH} ekstraktów roślinnych zdefiniowana jako $1/EC_{50}$ [Maisuthisakul i in. 2007], to wartość będąca odwrotnością EC_{50} , stąd im jest

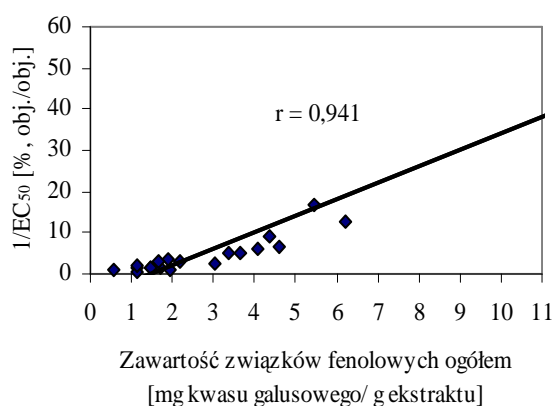
ona wyższa, tym wyższą aktywnością przeciwrodnikową charakteryzuje się dany przeciwutleniacz. W powyższym teście zaobserwowano, iż najefektywniejszymi zmiataczami rodników DPPH• były ekstrakty z aceroli, róży dzikiej, wierzby białej, arniki górskiej, brzozy białej i bzu czarnego, których aktywność przeciwutleniająca kilka lub kilkanaście razy przewyższała aktywność ekstraktów z rokitnika zwyczajnego, borówki czarnej, wąkroty azjatyckiej, nostryka żółtego czy róży chińskiej.

Współczynnik korelacji liniowej Pearsona między zawartością związków fenolowych ogółem w badanych ekstraktach, a wyznaczoną dla nich wartością EC_{50} wyniósł $r = 0,610$ ($p < 0,05$) (wykres 29), natomiast między zawartością związków fenolowych a aktywnością przeciwutleniającą AP_{DPPH} ekstraktów roślinnych $r = 0,941$ ($p < 0,05$) (wykres 30). Wynik taki pozwala stwierdzić dominujący wpływ związków fenolowych na zdolność badanych ekstraktów roślinnych do wygaszania rodnika DPPH•.



Wykres 29. Zależność między ogólną zawartością związków fenolowych a wartością EC_{50} ekstraktów roślinnych ($r = 0,610$; $p < 0,05$)

Źródło: badania własne



Wykres 30. Zależność między ogólną zawartością związków fenolowych a aktywnością przeciwutleniającą AP [$1/EC_{50}$] ekstraktów roślinnych ($r = 0,941$; $p < 0,05$)

Źródło: badania własne

Na podstawie przeprowadzonych badań można wywnioskować, iż lepszym parametrem do przedstawiania wyników z testu z rodnikiem DPPH• jest AP_{DPPH} . Dla porównania, Mongkolsilp i in. [2004] stwierdzili istnienie wyższej korelacji ($r = 0,995$), natomiast Maisuthisakul i in. [2007] niższej korelacji ($r = 0,830$) między aktywnością przeciwutleniającą AP_{DPPH} , a zawartością związków fenolowych ogółem w badanych przez nich ekstraktach roślinnych.

W wielu publikacjach przedstawiane są zależności między zawartością związków fenolowych w ekstraktach roślinnych a ich aktywnością przeciwutleniającą, wyznaczoną różnymi metodami. Niektórzy autorzy [Katsube i in. 2004; Djeridane i in. 2006; Katalinic i in. 2006] zaobserwowali liniową zależność między tymi wartościami, inni [Czapecka i in. 2005; Wong i in. 2006] z kolei słabą.

2.3. Siła redukująca FRAP

Siłę redukującą FRAP ekstraktów roślinnych wyznaczono na podstawie ich zdolności do redukcji związku Fe^{+3} -TPTZ do Fe^{+2} -TPTZ. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 19. Im wyższą wartość FRAP posiada dany przeciwutleniacz, tym wyższa jest jego siła redukująca.

Badane ekstrakty roślinne wykazały różną siłę redukującą, mieszczącą się w zakresie od $3,68 \mu\text{mol } Fe^{2+}/\text{g}$ dla ekstraktu z wąkroty azjatyckiej do $141,82 \mu\text{mol } Fe^{2+}/\text{g}$ dla ekstraktu z aceroli. Najwyższą siłą redukującą FRAP charakteryzowały się ekstrakty, w których stwierdzono najwyższą zawartość związków fenolowych ogółem, czyli z aceroli, wierzby białej, róży dzikiej, arniki górskiej, brzozy białej i bzu czarnego. Najniższą siłę redukującą zaobserwowano w przypadku ekstraktu z wąkroty azjatyckiej, nostrzyka żółtego, rokitnika zwyczajnego, łopianu większego i róży chińskiej.

Współczynnik korelacji Pearsona między zawartością związków fenolowych w badanych ekstraktach roślinnych a wyznaczoną dla nich wartością FRAP wyniósł $r = 0,949$ ($p < 0,05$) (wykres 31), co świadczy o bardzo dużym wpływie związków fenolowych obecnych w badanych ekstraktach roślinnych na ich siłę redukującą.

Dla porównania, bardzo zbliżoną korelację między siłą redukującą FRAP a ilością związków fenolowych ogółem w ekstraktach roślinnych ($r = 0,931$) zaobserwowali Li i in. [2008]. Z kolei Agbor i in. [2007] wykazali istnienie niższej korelacji ($r = 0,779$), a Liu i in. [2008] wyższej korelacji ($r = 0,973$) między powyższymi wartościami.

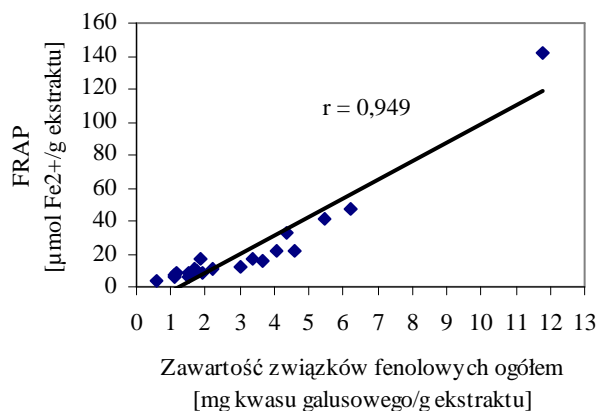
Tabela 19. Siła redukująca FRAP ekstraktów roślinnych

Lp.	Nazwa ekstraktu roślinnego	FRAP [μmol Fe ²⁺ /g ekstraktu]
1.	Acerola WG <i>Malpighia puniceifolia</i> L.	141,82 _a ±3,58
2.	Wierzba biała G <i>Salix alba</i> L.	46,81 _b ±1,91
3.	Róża dzika G <i>Rosa canina</i> L.	41,33 _c ±2,30
4.	Arnika góraska G <i>Arnica montana</i> L.	32,22 _d ±2,10
5.	Brzoza biała G <i>Betula alba</i> L.	22,30 _e ±0,06
6.	Bez czarny WG <i>Sambucus nigra</i> L.	21,87 _e ±0,99
7.	Lipa drobnolistna WG <i>Tilia cordata</i> L.	16,99 _f ±0,32
8.	Miodunka plamista G <i>Pulmonaria officinalis</i> L.	16,61 _f ±0,19
9.	Głóg jednoszyjkowy WG <i>Crataegus monogyna</i> L.	16,36 _f ±0,56
10.	Kocanka włoska WG <i>Helichrysum italicum</i> L.	11,78 _g ±0,09
11.	Rdest ptasi WE <i>Polygonum aviculare</i> L.	10,51 _h ±0,32
12.	Perłowiec japoński WG <i>Sophora japonica</i> L.	10,42 _h ±0,11
13.	Róża stulistna G <i>Rosa centifolia</i> L.	9,16 _i ±0,15
14.	Bylica piołun WE <i>Artemisia absinthium</i> L.	8,21 _j ±0,53
15.	Borówka czarna WG <i>Vaccinium myrtillus</i> L.	8,10 _j ±0,52
16.	Róża chińska (Ketmia) G <i>Hibiscus rosa-sinensis</i> L.	8,01 _j ±0,69
17.	Łopian większy G <i>Arctium lappa</i> L.	6,95 _k ±0,17
18.	Rokitnik zwyczajny WE <i>Hippophae rhamnoides</i> L.	6,20 _i ±0,11
19.	Nostrzyk żółty WE <i>Melilotus officinalis</i> L.	5,88 _i ±0,23
20.	Wąkrota azjatycka G <i>Centella asiatica</i> L.	3,68 _i ±0,33

wartości średnie, n = 3

a,b,c... – średnie oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie między wierszami (p<0,05)

Źródło: badania własne



Wykres 31. Zależność między ogólną zawartością związków fenolowych a wartością FRAP ekstraktów roślinnych ($r = 0,949$, $p < 0,05$)

Źródło: badania własne

2.4. Potencjał przeciwutleniający TEAC

Potencjał przeciwutleniający TEAC ekstraktów roślinnych wyznaczono mierząc ich zdolność do redukcji kationorodnika ABTS⁺. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 20. Im wyższą wartość TEAC posiada dany przeciwutleniacz, tym wyższy jest jego potencjał przeciwutleniający.

Badane ekstrakty roślinne wykazały różne wartości TEAC, mieszczące się w zakresie od 2,28 µmol Troloksu/g dla ekstraktu z wąkroty azjatyckiej do 55,31 µmol Troloksu/g dla ekstraktu z aceroli. Najwyższe wartości TEAC posiadały ekstrakty, które charakteryzowały się największą zawartością związków fenolowych, czyli z aceroli, wierzby białej, róży dzikiej, arniki górskiej i brzozy białej. Najniższe wartości potencjału przeciwutleniającego TEAC zaobserwowano z kolei w przypadku ekstraktu z wąkroty azjatyckiej, rokitnika zwyczajnego, łopianu większego, róży chińskiej i nostrzyka żółtego.

Zaobserwowano istotną statystycznie korelację między zawartością związków fenolowych w ekstraktach roślinnych a wyznaczonymi dla nich wartościami TEAC ($r = 0,944$, $p < 0,05$) (wykres 32), świadczącą po raz kolejny o tym, iż związki fenolowe są dominującymi składnikami przeciwutleniającymi w badanych ekstraktach roślinnych. W wielu publikacjach przedstawiono różne wartości współczynników korelacji Pearsona między zawartością związków fenolowych ogółem, a wartościami TEAC ekstraktów roślinnych. Dla porównania, Wojdyło i in. [2007] zaobserwowali niewiele wyższą korelację ($r = 0,962$), Mongkolsilp i in. [2004] - niższą korelację

($r = 0,840$), natomiast Gramza – Michałowska i in. [2008] dużo słabszą korelację ($r = 0,720$) niż korelację uzyskane w niniejszej pracy.

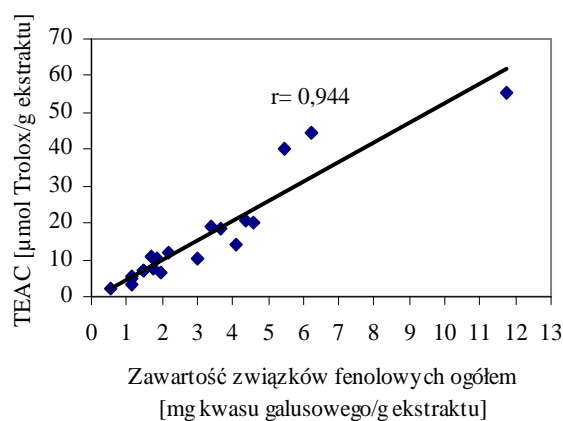
Tabela 20. Potencjał przeciwutleniający TEAC ekstraktów roślinnych

Lp.	Ekstrakt roślinny	TEAC [$\mu\text{mol Troloksu/g ekstraktu}$]
1.	Acerola WG <i>Malpighia punicifolia</i> L.	55,31 _a ±1,88
2.	Wierzba biała G <i>Salix alba</i> L.	44,36 _b ±1,80
3.	Róża dzika G <i>Rosa canina</i> L.	40,36 _c ±1,43
4.	Arnika góraska G <i>Arnica montana</i> L.	20,53 _d ±1,48
5.	Brzoza biała G <i>Betula alba</i> L.	20,34 _d ±0,41
6.	Lipa drobnolistna WG <i>Tilia cordata</i> L.	18,87 _d ±1,11
7.	Głóg jednoszyjkowy WG <i>Crataegus monogyna</i> L.	18,23 _d ±0,34
8.	Bez czarny WG <i>Sambucus nigra</i> L.	14,32 _e ±1,02
9.	Rdest ptasi WE <i>Polygonum aviculare</i> L.	11,69 _f ±0,42
10.	Perłowiec japoński WG <i>Sophora japonica</i> L.	10,76 _f ±1,22
11.	Kocanka włoska WG <i>Helichrysum italicum</i> L.	10,51 _f ±0,36
12.	Miodunka plamista G <i>Pulmonaria officinalis</i> L.	10,41 _f ±0,34
13.	Róża stulistna G <i>Rosa centifolia</i> L.	7,51 _g ±0,52
14.	Bylica piołun WE <i>Artemisia absinthium</i> L.	7,31 _g ±0,22
15.	Borówka czarna WG <i>Vaccinium myrtillus</i> L.	6,97 _g ±0,33
16.	Nostrzyk żółty WE <i>Melilotus officinalis</i> L.	6,82 _g ±0,25
17.	Róża chińska (Ketmia) G <i>Hibiscus rosa-sinensis</i> L.	5,20 _h ±0,59
18.	Łopian większy G <i>Arctium lappa</i> L.	4,91 _h ±0,44
19.	Rokitnik zwyczajny WE <i>Hippophae rhamnoides</i> L.	3,02 _i ±0,15
20.	Wąkrota azjatycka G <i>Centella asiatica</i> L.	2,28 _j ±0,24

wartości średnie, $n = 3$

a,b,c... – średnie oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie między wierszami ($p < 0,05$)

Źródło: badania własne



Wykres 32. Zależność między ogólną zawartością związków fenolowych a wartością TEAC ekstraktów roślinnych ($r = 0,944$, $p < 0,05$)

Źródło: badania własne

Wysokie wartości współczynników korelacji między zawartością związków fenolowych w 20 przebadanych ekstraktach roślinnych a ich aktywnością przeciwutleniającą, wyznaczoną w testach DPPH, FRAP i TEAC, wskazują, iż dominujący udział w aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych wynika z obecności w ich składzie związków fenolowych. Pewien wkład do aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych mogą wносить również inne składniki przeciwutleniające, takie jak witaminy czy olejki eteryczne. Bardzo wysoką korelację między zawartością związków fenolowych w wielu ekstraktach roślinnych, a ich aktywnością przeciwutleniającą stwierdza się coraz częściej w publikacjach naukowych z ostatnich lat [Adedapo i in. 2009].

Zastosowane w ramach niniejszej pracy testy DPPH, FRAP i TEAC są szeroko rozpowszechnione w wielu laboratoriach do analizy czystych substancji, ekstraktów żywnościowych, płynów ustrojowych itp. Uzyskane wyniki badań wskazują, iż testy te są nie tylko efektywnymi metodami oznaczania właściwości przeciwutleniających ekstraktów roślinnych stosowanych w przemyśle kosmetycznym, ale jednocześnie dobrymi parametrami oceny ich jakości.

Analiza właściwości ekstraktów roślinnych przeprowadzona w układach modelowych wykazała, iż na polskim rynku kosmetycznym dostępnych jest wiele ekstraktów roślinnych o różnej zawartości związków fenolowych, zróżnicowanej sile przeciwutleniającej, a co się z tym wiąże również różnorodnej jakości. Ekstrakty roślinne znane z wysokiej zawartości związków fenolowych czy kwasu askorbinowego, takie jak np. rokitnik zwyczajny czy borówka czarna, w niniejszych badaniach wykazały się bardzo niską aktywnością przeciwutleniającą. Podobnie reklamowane

i egzotyczne ekstrakty, takie jak np. perłowiec japoński czy wąkrota azjatycka, charakteryzowały się słabszymi właściwościami przeciwutleniającymi niż te rodzime (np. lipa drobnolistna). Problem niskiej jakości niektórych handlowych ekstraktów roślinnych dostępnych na polskim rynku kosmetycznym może wynikać z wielu przyczyn, takich jak niewłaściwe przygotowanie surowca zielarskiego, nieprawidłowo przeprowadzona ekstrakcja czy nadmierne rozcieńczanie ekstraktów przez ich producentów.

Przeprowadzone w ramach niniejszej pracy oznaczenie zawartości związków fenolowych w ekstraktach roślinnych oraz ich właściwości przeciwutleniających, w oparciu o testy DPPH, FRAP oraz TEAC, pozwoliło na zaproponowanie ich podziału na trzy grupy przeciwutleniaczy (tabela 21):

- o wysokiej aktywności przeciwutleniającej,
- o średniej aktywności przeciwutleniającej,
- o niskiej aktywności przeciwutleniającej.

Tabela 21. Proponowany podział badanych ekstraktów roślinnych na trzy grupy przeciwutleniaczy

Ekstrakty roślinne o wysokiej aktywności przeciwutleniającej	Ekstrakty roślinne o średniej aktywności przeciwutleniającej	Ekstrakty roślinne o niskiej aktywności przeciwutleniającej
<ol style="list-style-type: none"> 1. Acerola 2. Wierzba biała 3. Róża dzika 4. Arnika góraska 5. Brzoza biała 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Bez czarny 2. Lipa drobnolistna 3. Głóg pospolity 4. Miodunka płamista 5. Perłowiec japoński 6. Kocanka włoska 7. Rdest ptasi 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Róża stulistna 2. Borówka czarna 3. Bylica piołun 4. Róża chińska 5. Łopian większy 6. Nostrzyk żółty 7. Rokitnik zwyczajny 8. Wąkrota azjatycka

Źródło: badania własne

Badane ekstrakty roślinne są składnikami rozmaitych produktów kosmetycznych do pielęgnacji twarzy i ciała. Ekstrakty o najwyższej sile przeciwutleniającej, czyli acerola, wierzba biała, róża dzika, Arnika góraska i brzoza biała mogą być źródłem naturalnych przeciwutleniaczy szczególnie w produktach przeciwzmarszczkowych i przeciwstarzeniowych. Preparaty kosmetyczne oparte na naturalnych źródłach polifenoli chronią skórę przed czynnikami zewnętrznymi i poprawiają jej wygląd.

Podjęte w ramach niniejszej pracy badania umożliwiły zweryfikowanie nie tylko aktywności przeciwutleniającej i tym samym jakości handlowych ekstraktów

roślinnych, ale również wytypowanie tych, które mogą być zastosowane w późniejszych testach aplikacyjnych w emulsjach kosmetycznych, zastępując syntetyczne przeciwutleniacze. Biorąc pod uwagę wstępną analizę właściwości przeciwutleniających, wybrano do kolejnych badań w układach lipidowych trzy ekstrakty roślinne o najwyższej aktywności zaobserwowanej w trzech różnych testach i charakteryzujących się jednocześnie najwyższą zawartością związków fenolowych ogółem (tabele 17-20), czyli ekstrakt z aceroli, wierzby białej i róży dzikiej.

3. Ocena stabilności oksydacyjnej i efektywności działania przeciwutleniającego ekstraktów roślinnych w modelowych emulsjach kosmetycznych na podstawie badań przechowalniczych

Badania przechowalnicze modelowych emulsji kosmetycznych, na bazie olejów roślinnych o różnym stopniu nienasycenia kwasów tłuszczowych, przeprowadzono w trzech wariantach temperatur:

- 5°C przez okres 6 miesięcy,
- 20°C przez okres 6 miesięcy,
- 40°C przez okres 4 tygodni.

Emulsje kosmetyczne sporządzono na bazie jednego z olejów roślinnych (arganowego, wiesiołkowego lub z kiełków pszenicy) z dodatkiem naturalnego przeciwutleniacza - ekstraktu roślinnego lub syntetycznego BHT oraz bez dodatku przeciwutleniacza (próba kontrolna). W badaniu zastosowano następujące warianty prób:

- emulsja bez dodatku przeciwutleniacza (próba kontrolna),
- emulsja z dodatkiem ekstraktu z aceroli (1% i 5% (w/w)),
- emulsja z dodatkiem ekstraktu z wierzby białej (1% i 5% (w/w)),
- emulsja z dodatkiem ekstraktu z róży dzikiej (1% i 5% (w/w)),
- emulsja z dodatkiem BHT (0,01% (w/w)).

O stopniu zmian oksydacyjnych w przechowywanych próbkach wnioskowano na podstawie kształtowania się wartości liczby nadtlenkowej. Nie dokonywano pomiaru zawartości wtórnych produktów utleniania, gdyż celem badania było oszacowanie siły ochronnej ekstraktów roślinnych w zapobieganiu początkowym zmianom oksydacyjnym. Stopień utlenienia próbek z dodatkiem przeciwutleniaczy oceniano w odniesieniu do próbki kontrolnej, przygotowanej bez dodatku przeciwutleniacza.

Aktywność przeciwutleniającą badanych ekstraktów roślinnych oraz BHT wyrażono współczynnikiem ochronnym WO, obliczonym według wzoru:

$$WO = \frac{T_{\text{próbka badana}}}{T_{\text{próbka kontrolna}}}$$

w którym:

$T_{\text{próbka badana}}$ – czas niezbędny dla wzrostu zawartości nadtlenków w próbce badanej do poziomu:

- 0,4 mmol O_2 /ml (w emulsjach z olejem arganowym),
- 1,1 mmol O_2 /ml (w emulsjach z olejem z kielków pszenicy i wiesiołkowym).

$T_{\text{próbka kontrolna}}$ – czas niezbędny dla wzrostu zawartości nadtlenków w próbce kontrolnej do poziomu:

- 0,4 mmol O_2 /ml (w emulsjach z olejem arganowym),
- 1,1 mmol O_2 /ml (w emulsjach z olejem z kielków pszenicy i wiesiołkowym).

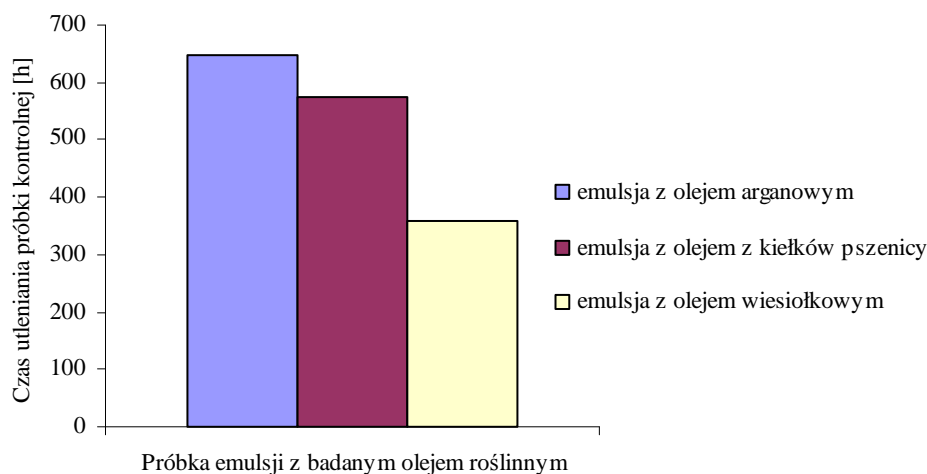
Im wyższą wartość osiąga współczynnik ochronny WO ($WO > 1$), tym skuteczniej dany przeciwutleniacz chroni badany substrat tłuszczowy. $WO = 1$ oznacza brak efektu ochronnego, natomiast $WO < 1$ wskazuje, że dany przeciwutleniacz skraca okres indukcji, czyli wykazuje działanie proutleniające [Szukalska 2003].

3.1. Stabilność oksydacyjna olejów roślinnych użytych do przygotowania emulsji kosmetycznych

Wybór poziomów utlenienia próbek emulsji kosmetycznych wynikał ze stabilności oksydacyjnej zastosowanych substratów tłuszczowych oraz warunków prowadzonych badań. Sporządzone emulsje różniły się stabilnością, gdyż zostały przygotowane na bazie olejów roślinnych o zróżnicowanym składzie kwasów tłuszczowych (tabela 14). Emulsje z olejem wiesiołkowym i z kielków pszenicy zawierały większe ilości nadtlenków w analogicznym okresie przechowywania w różnych temperaturach, w porównaniu z próbkami emulsji z olejem arganowym. Na podstawie wyników obserwacji przebiegu procesu oksydacji próbek, przyjęto odpowiednie poziomy utlenienia do analizy: 0,4 mmol O_2 /ml – dla emulsji z olejem arganowym i 1,1 mmol O_2 /ml - dla emulsji z olejem z kielków pszenicy i wiesiołkowym.

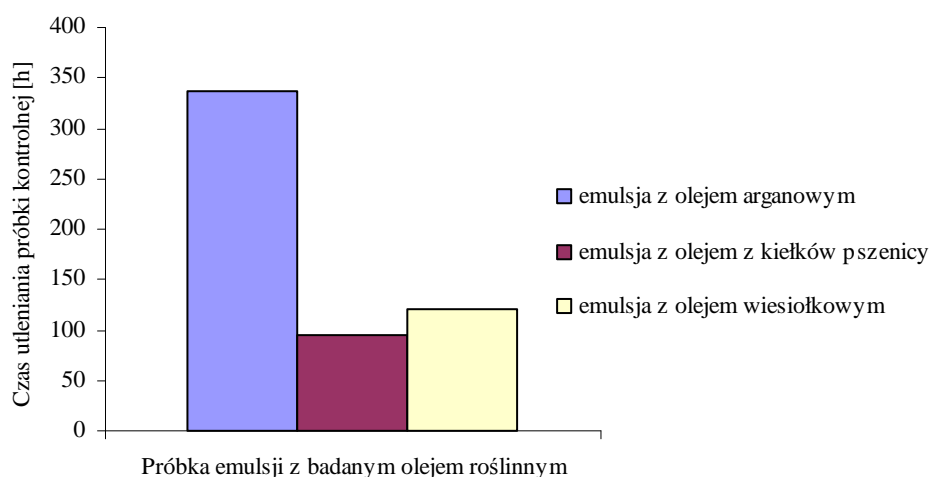
Na wykresach 33-35 przedstawiono wyniki badania stabilności oksydacyjnej próbek kontrolnych emulsji kosmetycznych, sporządzonych na bazie olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego, przechowywanych w różnych temperaturach: 5°C, 20°C i 40°C.

W trakcie badań zaobserwowano, iż procesy oksydacyjne we wszystkich próbkach kontrolnych emulsji zachodziły najwolniej w czasie przechowywania ich w temperaturze 5°C, szybciej w 20°C i najszybciej w 40°C.



Wykres 33. *Stabilność próbek kontrolnych emulsji kosmetycznych przechowywanych w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy*

Źródło: badania własne

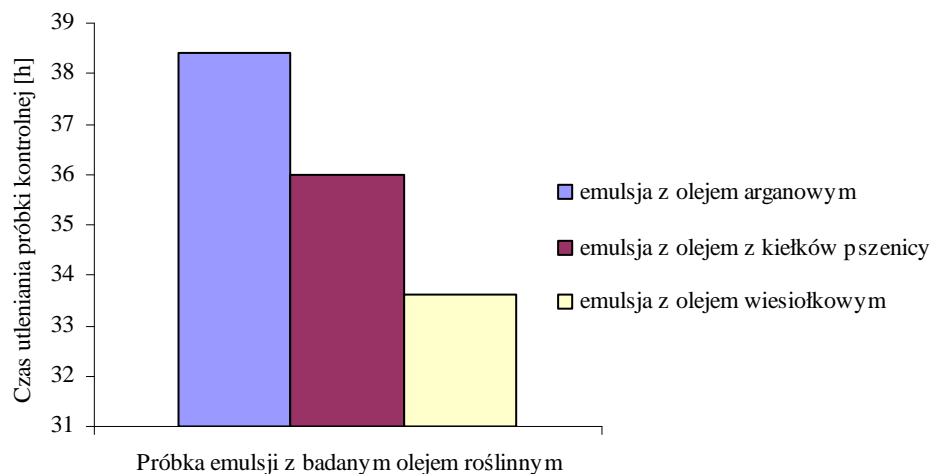


Wykres 34. *Stabilność próbek kontrolnych emulsji kosmetycznych przechowywanych w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy*

Źródło: badania własne

Procesy utleniania we wszystkich temperaturach najwolniej zachodziły w emulsjach z olejem arganowym. W temperaturze 5°C próbki emulsji z olejem wiesiołkowym utleniały się prawie dwukrotnie, a w temperaturze 20°C prawie trzykrotnie szybciej niż próbki emulsji z olejem arganowym. Podobnie w tej samej temperaturze 20°C w próbkach emulsji z olejem z kielków pszenicy proces oksydacji

zachodził ponad trzykrotnie szybciej niż w próbkach z olejem arganowym. W temperaturze 5°C z kolei zaobserwowano, iż emulsje z olejem arganowym były odporniejsze na zmiany oksydacyjne o 72h niż emulsje z olejem z kielków pszenicy. Najmniejsza różnica w stabilności wszystkich próbek emulsji kosmetycznych widoczna była w temperaturze 40°C.



Wykres 35. Stabilność próbek kontrolnych emulsji kosmetycznych przechowywanych w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie

Źródło: badania własne

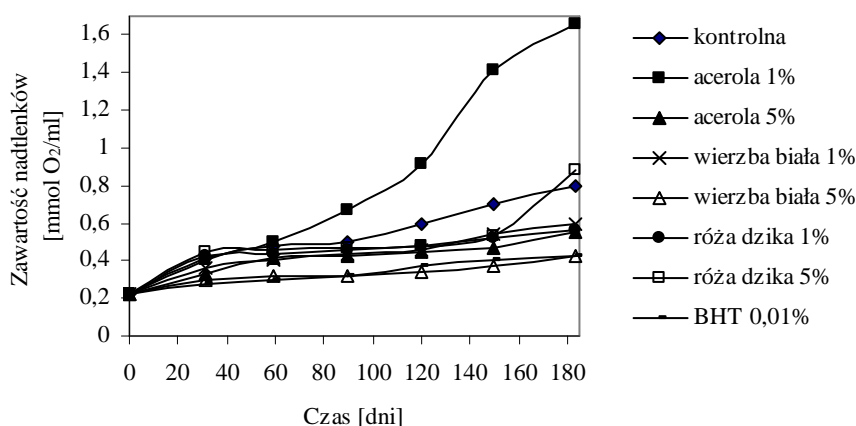
Uzeregowanie badanych emulsji według malejącej stabilności oksydacyjnej, kształtowało się więc następująco: emulsje z oleje arganowym > emulsje z olejem z kielków pszenicy > emulsje z olejem wiesiołkowym. Mniejsza stabilność emulsji z olejem wiesiołkowym i z kielków pszenicy wynikała z dwukrotnie wyższej zawartości w tych olejach wielonienasyconych kwasów tłuszczowych niż w oleju arganowym (tabela 14).

3.2. Ocena aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych w modelowych emulsjach kosmetycznych sporządzonych na bazie zimnotłoczonego oleju arganowego

W celu oceny wpływu ekstraktów z aceroli, róży dzikiej, wierzby białej oraz BHT na zmiany oksydacyjne emulsji kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju arganowego, przeprowadzono testy przechowalnicze w temperaturach 5°C, 20°C oraz 40°C, podczas których okresowo oznaczano zawartość nadtlenków w badanych emulsjach.

3.2.1. Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju arganowego w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy

Przebieg procesu utleniania w próbkach emulsji kosmetycznych z olejem arganowym, przechowywanych w temperaturze 5°C przez 183 dni, przedstawiono na wykresie 36 (pełne zestawienie wyników w załączniku w tabeli 1). Aktywność przeciwutleniającą ekstraktów roślinnych oraz BHT, wyrażoną jako współczynnik ochronny WO, pokazano w tabeli 22.



Wykres 36. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju arganowego, podczas ich przechowywania w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy (wartości średnie, n=4)

Źródło: badania własne

Tabela 22. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju arganowego, przechowywanych w temperaturze 5°C

Warianty próbek	WO
Próbka kontrolna	1,0
+ acerola 1%	1,1
+ acerola 5%	2,0
+ wierzba biała 1%	2,2
+ wierzba biała 5%	6,6
+ róża dzika 1%	0,9
+ róża dzika 5%	0,8
+ BHT 0,01%	5,6

Źródło: badania własne

W warunkach przeprowadzonego testu zaobserwowano, iż ekstrakt z aceroli 5%, wierzby białej (1% i 5%) oraz BHT opóźniały proces tworzenia się pierwotnych produktów utleniania przez cały okres przechowywania próbek. Wśród nich najskuteczniejsze działanie w kierunku zapobiegania powstawaniu nadtlenuków wykazał ekstrakt z wierzby białej 5% (WO = 6,6) oraz BHT (WO = 5,6), których wartości współczynnika ochronnego były kilkakrotnie wyższe od pozostałych ekstraktów roślinnych. Z kolei ekstrakty z róży dzikiej 1% (do 40. dnia) (WO = 0,9) i 5% (do 45. dnia) (WO = 0,8), czyli w początkowym okresie przechowywania, wykazały efekt proutleniający, dopiero po tym okresie ich aktywność przeciwutleniająca była wyższa w stosunku do próby kontrolnej. Po 165. dniu ekstrakt z róży dzikiej 5% znowu zaczął wykazywać efekt proutleniający. Z kolei ekstrakt z aceroli 1% tylko do 50. dnia zapobiegał powstawaniu nadtlenuków w badanych emulsjach (WO = 1,1), natomiast po 50. dniu, aż do końca testu, nie chronił emulsji przed ich powstawaniem.

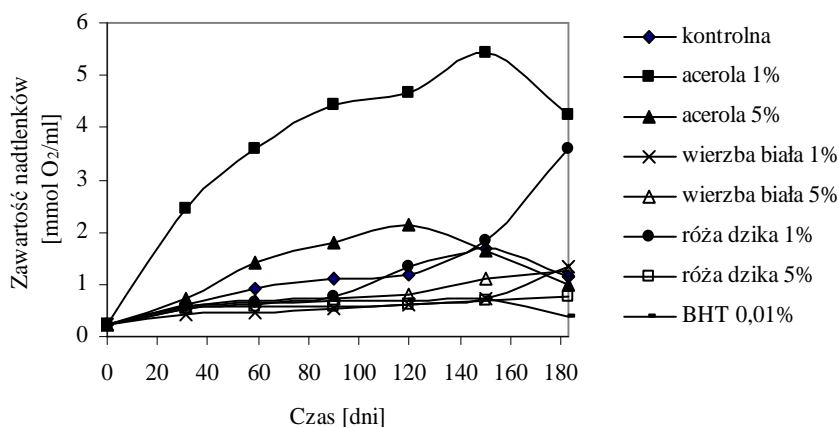
W niniejszym badaniu zaobserwowano, iż ekstrakty roślinne użyte w wyższym stężeniu (5%, z wyjątkiem ekstraktu z róży dzikiej) skuteczniej zwiększały stabilność oksydacyjną badanych emulsji z olejem arganowym, w porównaniu do tych samych ekstraktów zastosowanych w mniejszych stężeniach (1%).

3.2.2. Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju arganowego w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy

Przebieg procesu utleniania w próbkach emulsji kosmetycznych z olejem arganowym, przechowywanych w temperaturze 20°C przez 183 dni, przedstawiono na wykresie 37 (pełne zestawienie wyników w załączniku w tabeli 2). Aktywność przeciwutleniającą ekstraktów roślinnych oraz BHT, wyrażoną jako współczynnik ochronny WO, pokazano w tabeli 23.

W niniejszym badaniu zaobserwowano, iż w największym stopniu utlenianie emulsji kosmetycznych opóźniały ekstrakty z wierzby białej 1%, z róży dzikiej 5% oraz BHT, których współczynniki ochronne WO wynosiły odpowiednio: 1,8; 1,4 i 1,3. Ekstrakt z róży dzikiej i BHT chroniły emulsje przed powstawaniem nadtlenuków przez cały okres przechowywania, natomiast ekstrakt z wierzby białej 1% po 175. dniu zaczął wykazywać efekt proutleniający. Podobny efekt zaobserwowano w przypadku ekstraktu z wierzby białej 5%, który chronił emulsje przed utlenieniem do 178. dnia przechowywania, jednak w ostatnich 5 dniach badania zawartość nadtlenuków

w emulsjach z jego udziałem była wyższa niż w próbie kontrolnej. W przeprowadzonym teście efekt proutleniający wykazały ekstrakty z aceroli 1% i 5%.



Wykres 37. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju arganowego, podczas ich przechowywania w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy (wartości średnie, n=4)

Źródło: badania własne

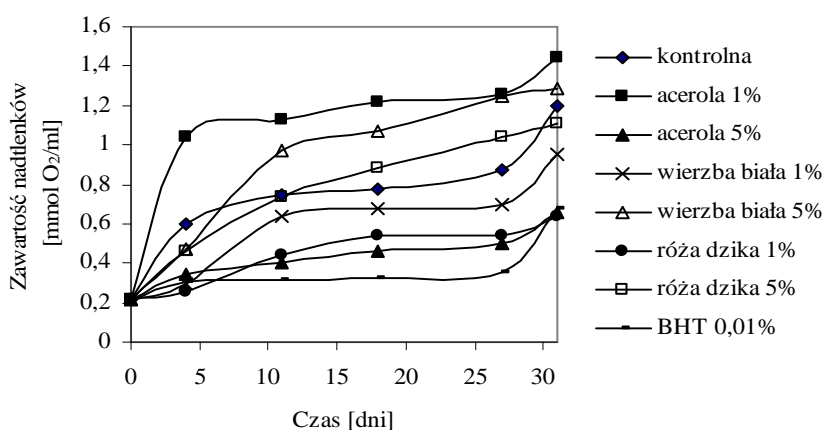
Tabela 23. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju arganowego, przechowywanych w temperaturze 20°C

Warianty próbek	WO
Próbka kontrolna	1,0
+ acerola 1%	0,2
+ acerola 5%	0,9
+ wierzba biała 1%	1,8
+ wierzba biała 5%	1,1
+ róża dzika 1%	1,2
+ róża dzika 5%	1,4
+ BHT 0,01%	1,3

Źródło: badania własne

3.2.3. Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju arganowego w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie

Przebieg procesu utleniania w próbkach emulsji kosmetycznych z olejem arganowym, przechowywanych w temperaturze 40°C przez 31 dni, przedstawiono na wykresie 38 (pełne zestawienie wyników w załączniku w tabeli 3). Aktywność przeciwutleniającą ekstraktów roślinnych oraz BHT, wyrażoną jako współczynnik ochronny WO, pokazano w tabeli 24.



Wykres 38. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju arganowego, podczas ich przechowywania w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie (wartości średnie, n=4)

Źródło: badania własne

Tabela 24. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju arganowego, przechowywanych w temperaturze 40°C

Warianty próbek	WO
Próbka kontrolna	1,0
+ acerola 1%	0,5
+ acerola 5%	6,9
+ wierzba biała 1%	3,9
+ wierzba biała 5%	1,9
+ róża dzika 1%	5,8
+ róża dzika 5%	1,9
+ BHT 0,01%	17,6

Źródło: badania własne

W przeprowadzonym doświadczeniu zaobserwowano, iż ekstrakt z aceroli 5%, wierzby białej 1%, róży dzikiej 1% oraz BHT opóźniły proces utleniania badanych emulsji przez cały okres ich przechowywania. Wśród nich najskuteczniejsze działanie w kierunku zapobiegania powstawaniu nadtlenków wykazały kolejno: BHT (WO = 17,6) > ekstrakt z aceroli 5% (WO = 6,9) > ekstrakt z róży dzikiej 1% (WO = 5,8) > ekstrakt z wierzby białej 1% (WO = 3,9). Ich aktywność przeciwutleniająca była kilka razy wyższa od pozostałych ekstraktów. Nieznaczny efekt ochronny w początkowym okresie przechowywania wykazał również ekstrakt z wierzby białej 5% (do 6. dnia; WO = 1,9) oraz ekstrakt z róży dzikiej 5% (do 11. dnia; WO = 1,9). Po tym czasie szybkość tworzenia nadtlenków w emulsjach z ich udziałem było większa niż w próbie kontrolnej, z tym, że po 29. dniach zawartość nadtlenków w emulsji z dodatkiem ekstraktu z róży dzikiej 5% znowu była niższa w stosunku do próby kontrolnej. Efekt proutleniający przez cały okres trwania badania wykazywał ekstrakt z aceroli 1%.

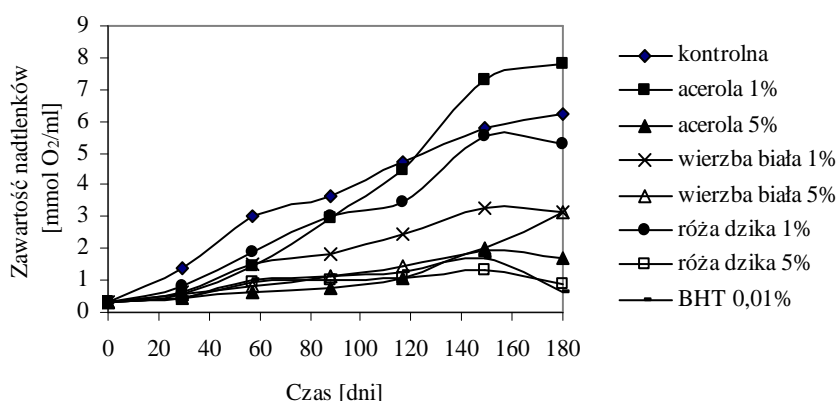
W przeprowadzonym teście zaobserwowano, iż zastosowanie ekstraktów z wierzby białej i róży dzikiej w niższym stężeniu (1%) było skuteczniejszym sposobem hamowania procesu utleniania próbek emulsji kosmetycznych z olejem arganowym, niż użycie tych samych ekstraktów w stężeniu 5%. Odwrotna sytuacja dotyczyła ekstraktu z aceroli, który dopiero użyty w stężeniu 5% wykazał wysoką aktywność przeciwutleniającą.

3.3. Ocena aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych w modelowych emulsjach kosmetycznych sporządzonych na bazie rafinowanego oleju z kielków pszenicy

W celu oceny wpływu ekstraktów z aceroli, róży dzikiej, wierzby białej oraz BHT na zmiany oksydacyjne emulsji kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju z kielków pszenicy, przeprowadzono testy przechowalnicze w temperaturach 5°C, 20°C oraz 40°C, podczas których okresowo oznaczano zawartość nadtlenków w badanych emulsjach.

3.3.1. Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju z kielków pszenicy w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy

Przebieg procesu utleniania w próbkach emulsji kosmetycznych z olejem z kielków pszenicy, przechowywanych w temperaturze 5°C przez 180 dni, przedstawiono na wykresie 39 (pełne zestawienie wyników w załączniku w tabeli 4). Aktywność przeciwutleniająca ekstraktów roślinnych oraz BHT, wyrażoną jako współczynnik ochronny WO, pokazano w tabeli 25.



Wykres 39. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju z kielków pszenicy, podczas ich przechowywania w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy (wartości średnie, n=4)

Źródło: badania własne

Tabela 25. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju z kielków pszenicy, przechowywanych w temperaturze 5°C

Warianty próbek	WO
Próbka kontrolna	1,0
+ acerola 1%	2,0
+ acerola 5%	4,9
+ wierzba biała 1%	1,8
+ wierzba biała 5%	3,5
+ róża dzika 1%	1,5
+ róża dzika 5%	4,9
+ BHT 0,01%	2,7

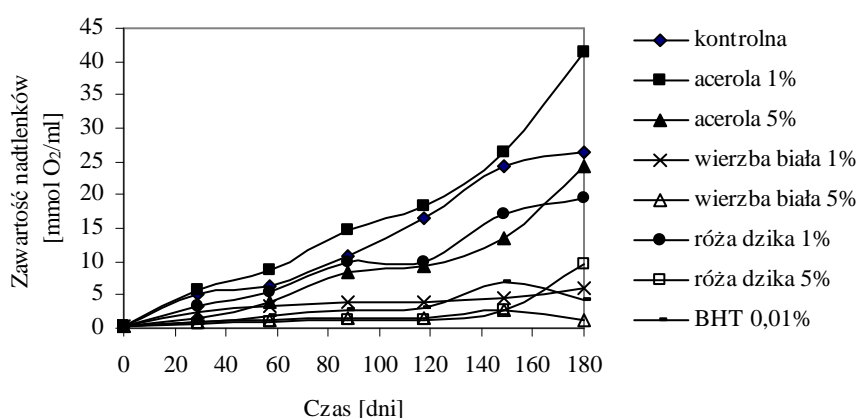
Źródło: badania własne

W przeprowadzonym doświadczeniu zaobserwowano, iż wszystkie ekstrakty roślinne (z wyjątkiem aceroli 1%) oraz BHT zwiększały stabilność oksydacyjną badanych emulsji kosmetycznych przez cały okres ich przechowywania. Ekstrakt z aceroli 1% hamował proces powstawania nadtlenków do 120. dnia (WO = 2,0), po którym zaczął działać jako proutleniacz. Najaktywniejszymi przeciwutleniaczami w badanych emulsjach z olejem z kielków pszenicy były kolejno: ekstrakt z aceroli 5% (WO = 4,9), ekstrakt z róży dzikiej 5% (WO = 4,9) oraz ekstrakt z wierzby białej 5% (WO = 3,5).

W niniejszym teście zaobserwowano, iż użycie ekstraktów roślinnych w wyższym stężeniu (5%) skuteczniej przedłużyło stabilność oksydacyjną badanych emulsji, w porównaniu do zastosowania tych samych ekstraktów w niższych stężeniach (1%).

3.3.2. Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju z kielków pszenicy w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy

Przebieg procesu utleniania w próbkach emulsji kosmetycznych z olejem z kielków pszenicy, przechowywanych w temperaturze 20°C przez 180 dni, przedstawiono na wykresie 40 (pełne zestawienie wyników w załączniku w tabeli 5). Aktywność przeciwutleniającą ekstraktów roślinnych oraz BHT, wyrażoną jako współczynnik ochronny WO, pokazano w tabeli 26.



Wykres 40. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju z kielków pszenicy, podczas ich przechowywania w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy (wartości średnie, n=4)

Źródło: badania własne

W warunkach przeprowadzonego testu zaobserwowano, iż wszystkie ekstrakty (z wyjątkiem ekstraktu z aceroli 1%) oraz BHT zapobiegały powstawaniu nadtlenczków przez cały okres przechowywania. Proces utleniania najskuteczniej opóźniały ekstrakty z róży dzikiej 5% (WO = 22,5) oraz z wierzby białej 5% (WO = 16,3), których aktywność przeciwutleniająca była kilkanaście razy wyższa od aktywności pozostałych ekstraktów. Wysoką siłą ochronną w emulsjach z olejem z kielków pszenicy w temperaturze 20°C charakteryzował się BHT (WO = 9,5) oraz ekstrakt z aceroli 5% (WO = 5,5). Ekstrakt z aceroli 1% przez cały okres trwania doświadczenia wykazywał efekt proutleniający (WO = 0,8).

W niniejszym doświadczeniu zaobserwowano, iż zastosowanie wyższych stężeń (5%) ekstraktów roślinnych skuteczniej zwiększyło stabilność oksydacyjną badanych emulsji kosmetycznych, w porównaniu do tych samych ekstraktów użytych w niższych stężeniach (1%).

Tabela 26. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju z kielków pszenicy, przechowywanych w temperaturze 20°C

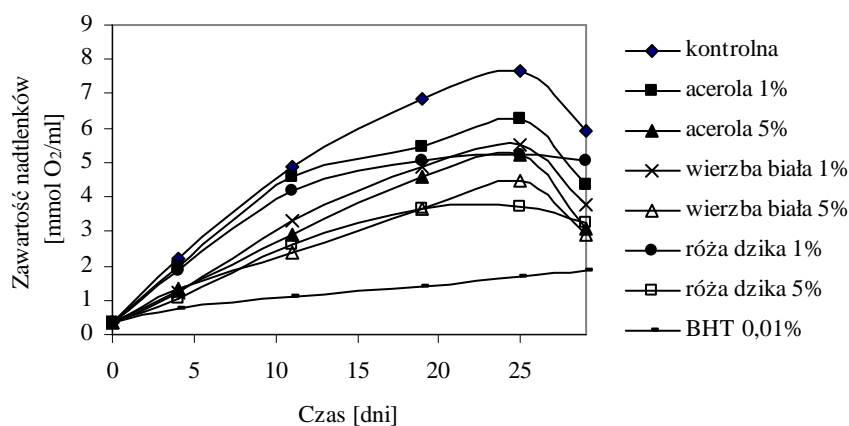
Warianty próbek	WO
Próbka kontrolna	1,0
+ acerola 1%	0,8
+ acerola 5%	5,5
+ wierzba biała 1%	2,8
+ wierzba biała 5%	16,3
+ róża dzika 1%	2,0
+ róża dzika 5%	22,5
+ BHT 0,01%	9,5

Źródło: badania własne

3.3.3. Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju z kielków pszenicy w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie

Przebieg utleniania w próbkach emulsji kosmetycznych z olejem z kielków pszenicy, przechowywanych w temperaturze 40°C przez 29 dni, przedstawiono na wykresie 41 (pełne zestawienie wyników w załączniku w tabeli 6). Aktywność

przeciwutleniającą ekstraktów roślinnych oraz BHT, wyrażoną jako współczynnik ochronny WO, pokazano w tabeli 27.



Wykres 41. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju z kielków pszenicy, podczas ich przechowywania w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie (wartości średnie, n=4)

Źródło: badania własne

Tabela 27. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju z kielków pszenicy, przechowywanych w temperaturze 40°C

Warianty próbek	WO
Próbka kontrolna	1,0
+ acerola 1%	1,1
+ acerola 5%	2,0
+ wierzba biała 1%	2,2
+ wierzba biała 5%	1,8
+ róża dzika 1%	1,2
+ róża dzika 5%	2,6
+ BHT 0,01%	6,3

Źródło: badania własne

W przeprowadzonym doświadczeniu wszystkie badane ekstrakty roślinne oraz BHT hamowały proces powstawania pierwotnych produktów utleniania przez cały okres przechowywania próbek. Najniższy stopień utlenienia zaobserwowano w emulsjach z dodatkiem BHT, który jednocześnie charakteryzował się najwyższą aktywnością przeciwutleniającą (WO = 6,3). Ekstrakty roślinne wykazały kilkukrotnie

niższy efekt ochronny w badanych emulsjach niż BHT. Wśród ekstraktów najwyższą siłą ochronną charakteryzował się ekstrakt z róży dzikiej 5% (WO = 2,6).

W niniejszym teście zaobserwowano, iż zastosowanie wyższych stężeń (5%) ekstraktów z aceroli i róży dzikiej skuteczniej zwiększyło stabilność oksydacyjną emulsji z ich udziałem, w porównaniu do ekstraktów użytych w niższych stężeniach, natomiast nie uzyskano tego efektu w przypadku użycia wyższego stężenia ekstraktu z wierzby białej.

3.4. Ocena aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych w modelowych emulsjach kosmetycznych sporządzonych na bazie rafinowanego oleju wiesiołkowego

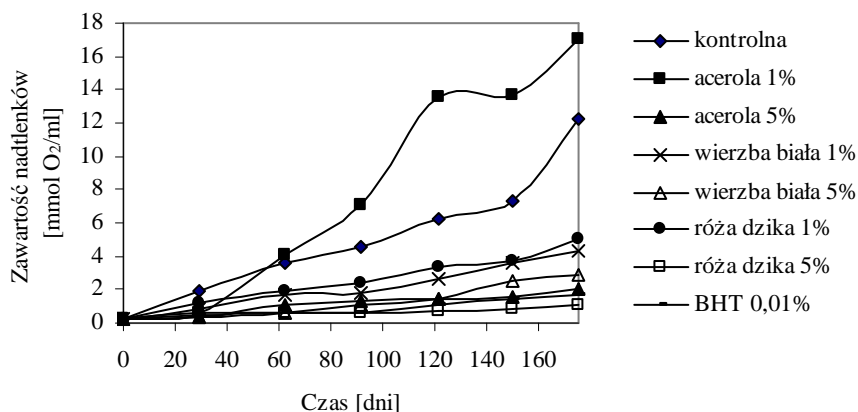
W celu oceny wpływu ekstraktów z aceroli, róży dzikiej, wierzby białej oraz BHT na zmiany oksydacyjne emulsji kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju wiesiołkowego, przeprowadzono testy przechowalnicze w temperaturach 5°C, 20°C oraz 40°C, podczas których okresowo oznaczano zawartość nadtlenków w badanych emulsjach.

3.4.1. Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju wiesiołkowego w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy

Przebieg procesu utleniania w próbkach emulsji kosmetycznych z olejem wiesiołkowym, przechowywanych w temperaturze 5°C przez 175 dni, przedstawiono na wykresie 42 (pełne zestawienie wyników w załączniku w tabeli 7). Aktywność przeciwutleniającą ekstraktów roślinnych oraz BHT, wyrażoną jako współczynnik ochronny WO, pokazano w tabeli 28.

W przeprowadzonym doświadczeniu zaobserwowano, iż wszystkie ekstrakty roślinne (z wyjątkiem aceroli 1%) oraz BHT wykazały efekt ochronny wobec powstawania pierwotnych produktów utleniania przez cały okres przechowywania próbek. Ekstrakt z aceroli 1% przedłużał stabilność oksydacyjną emulsji (WO = 2,3) do 55. dnia ich przechowywania, po tym czasie działał jako proutleniacz. Najwyższą aktywnością przeciwutleniającą charakteryzował się ekstrakt z róży dzikiej 5% (WO = 11,6), który był kilka razy bardziej skuteczny niż dodatek ekstraktu z róży dzikiej 1% czy aceroli 1%.

W niniejszym teście zaobserwowano, iż zastosowanie ekstraktów roślinnych w wyższym stężeniu (5%) skuteczniej zwiększyło stabilność oksydacyjną badanych emulsji kosmetycznych, w porównaniu z użyciem tych samych ekstraktów w stężeniu 1%.



Wykres 42. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju wiesiołkowego, podczas ich przechowywania w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy (wartości średnie, n=4)

Źródło: badania własne

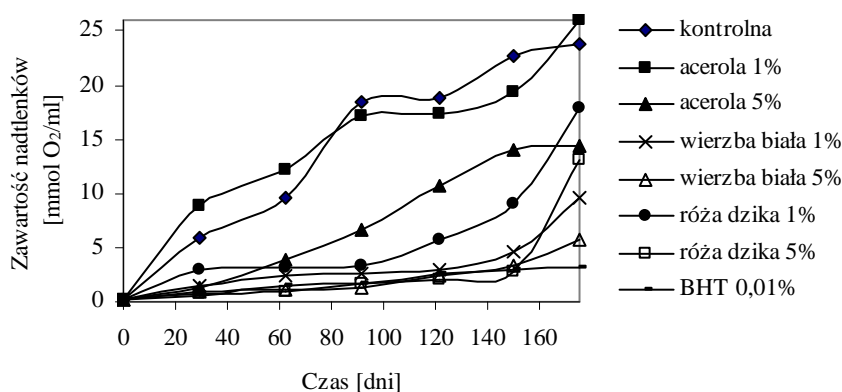
Tabela 28. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju wiesiołkowego, przechowywanych w temperaturze 5°C

Warianty próbek	WO
Próbka kontrolna	1,0
+ acerola 1%	2,3
+ acerola 5%	4,0
+ wierzba biała 1%	2,5
+ wierzba biała 5%	6,1
+ róża dzika 1%	1,7
+ róża dzika 5%	11,6
+ BHT 0,01%	8,0

Źródło: badania własne

3.4.2. Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju wiesiołkowego w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy

Przebieg procesu utleniania w próbkach emulsji kosmetycznych z olejem wiesiołkowym, przechowywanych w temperaturze 20°C przez 175 dni, przedstawiono na wykresie 43 (pełne zestawienie wyników w załączniku w tabeli 8). Aktywność przeciwutleniającą ekstraktów roślinnych oraz BHT, wyrażoną jako współczynnik ochronny WO, pokazano w tabeli 29.



Wykres 43. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju wiesiołkowego, podczas ich przechowywania w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy (wartości średnie, n=4)

Źródło: badania własne

Tabela 29. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju wiesiołkowego, przechowywanych w temperaturze 20°C

Warianty próbek	WO
Próbka kontrolna	1,0
+ acerola 1%	0,6
+ acerola 5%	5,0
+ wierzba biała 1%	4,0
+ wierzba biała 5%	12,4
+ róża dzika 1%	1,6
+ róża dzika 5%	13,6
+ BHT 0,01%	9,6

Źródło: badania własne

W warunkach przeprowadzonego testu zaobserwowano, iż wszystkie ekstrakty (z wyjątkiem aceroli 1%) oraz BHT zapobiegały powstawaniu pierwotnych produktów utleniania w próbkach emulsji przez cały okres ich przechowywania. Ekstrakt z aceroli 1% od początku doświadczenia aż do 80. dnia wykazywał efekt proutleniający ($WO = 0,6$), od 80. do 165. dnia hamował proces powstawania nadtlenków, następnie po 165. dniu aż do końca doświadczenia nie zwiększał stabilności oksydacyjnej emulsji. Najefektywniejszymi przeciwutleniaczami w badanych emulsjach okazały się ekstrakty z róży dzikiej 5% ($WO = 13,6$) i z wierzby białej ($WO = 12,4$), których aktywność była kilkukrotnie wyższa od pozostałych ekstraktów roślinnych i BHT.

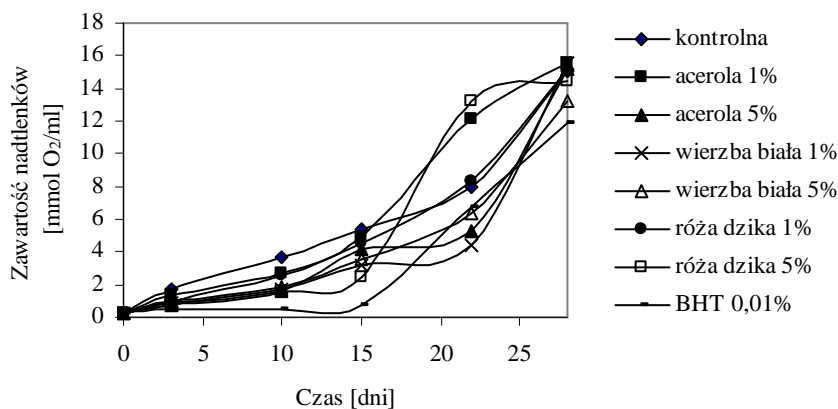
W przeprowadzonym doświadczeniu zaobserwowano, iż zastosowanie ekstraktów roślinnych w wyższym stężeniu (5%) skuteczniej zwiększyło stabilność oksydacyjną badanych emulsji kosmetycznych, niż użycie tych samych ekstraktów w 1% stężeniu. Dla porównania, Peschel i in. [2006] wykazali, iż w emulsjach z olejem wiesiołkowym, przechowywanych w temperaturze 20°C przez 5 miesięcy, najwyższym efektem ochronnym charakteryzowały się ekstrakty z jabłka, karczochów i nawłoci kanadyjskiej, zastosowane w stężeniach o wiele niższych - od 0,1% do 0,5%.

3.4.3. Badanie przechowalnicze emulsji kosmetycznych na bazie oleju wiesiołkowego w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie

Przebieg procesu utleniania w próbkach emulsji kosmetycznych z olejem wiesiołkowym, przechowywanych w temperaturze 40°C przez 28 dni, przedstawiono na wykresie 44 (pełne zestawienie wyników w załączniku w tabeli 9). Aktywność przeciwutleniającą ekstraktów roślinnych oraz BHT, wyrażoną jako współczynnik ochronny WO , pokazano w tabeli 30.

W warunkach przeprowadzonego testu zaobserwowano, że jedynie ekstrakt z wierzby białej 5% oraz BHT skutecznie hamowały proces utleniania emulsji przez cały czas przechowywania próbek. Najwyższą aktywność przeciwutleniającą wykazał BHT ($WO = 11,1$), osiągając efekt ochronny kilkukrotnie wyższy niż ekstrakty roślinne. Ekstrakt z wierzby białej 5% chronił emulsje skutecznie przed procesem utleniania przez cały okres przechowywania, ale nie wykazał najwyższej aktywności przeciwutleniającej. Wśród naturalnych przeciwutleniaczy najaktywniejszy był ekstrakt z aceroli 5% ($WO = 4,9$), z tym że pod koniec okresu przechowywania (27. dnia) jego aktywność była niższa w stosunku do próby kontrolnej. Pozostałe ekstrakty zapobiegały

powstawaniu pierwotnych produktów utleniania kolejno do 16. dnia (acerola 1%, WO = 1,6), do 19. dnia (róża dzika 1%, WO = 2,5) oraz do 27. dnia (wierzba biała 1% - WO = 3,0; róża dzika 5% - WO = 4,3) w stosunku do próby kontrolnej.



Wykres 44. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju wiesiołkowego, podczas ich przechowywania w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie (wartości średnie, n=4)

Źródło: badania własne

Tabela 30. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju wiesiołkowego, przechowywanych w temperaturze 40°C

Warianty próbek	WO
Próbka kontrolna	1,0
+ acerola 1%	1,6
+ acerola 5%	4,9
+ wierzba biała 1%	3,0
+ wierzba biała 5%	2,7
+ róża dzika 1%	2,5
+ róża dzika 5%	4,3
+ BHT 0,01%	11,1

Źródło: badania własne

W niniejszym doświadczeniu zaobserwowano, iż zastosowanie ekstraktów roślinnych w wyższym stężeniu (5%) efektywniej zwiększyło stabilność oksydacyjną emulsji w przypadku ekstraktów z aceroli i róży dzikiej, natomiast w przypadku wierzby białej skuteczniejsze było użycie 1% ekstraktu. Dla porównania, Peschel i in.

[2006] wykazali, iż w emulsjach z olejem wiesiołkowym, przechowywanych w temperaturze 40°C przez 5 tygodni, najwyższy efekt ochronny wykazały ekstrakty z jabłka, karczochów i nawłoci kanadyjskiej, zastosowane w stężeniach o wiele niższych - od 0,1% do 0,5%.

3.5. Wpływ warunków przechowywania, rodzaju substratu tłuszczowego oraz stężenia przeciwutleniacza na jego aktywność w emulsjach kosmetycznych

Zaobserwowano zależność skuteczności działania badanych przeciwutleniaczy od wielu czynników, takich jak:

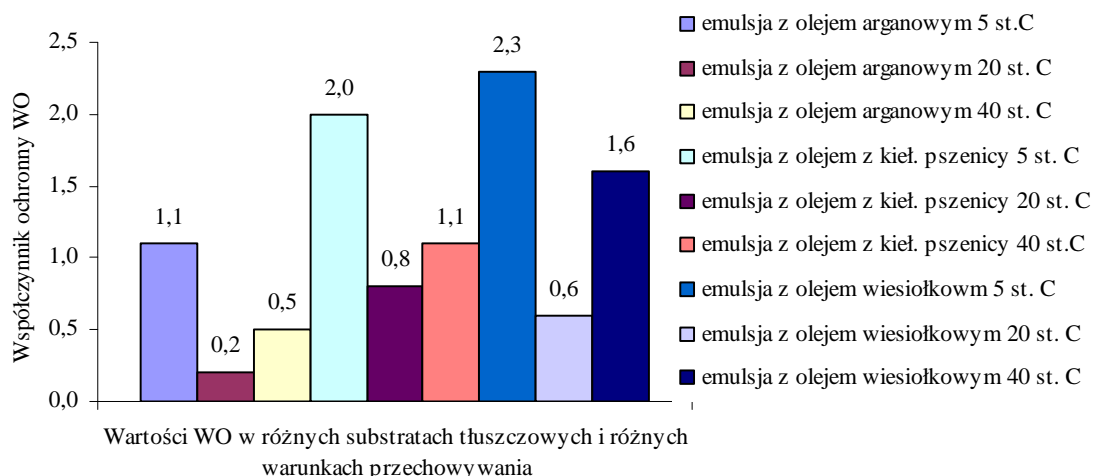
- stężenie przeciwutleniacza w emulsji kosmetycznej,
- rodzaj substratu tłuszczowego (stopień nienasycenia kwasów tłuszczowych w oleju), użytego do sporządzenia emulsji kosmetycznej,
- warunki przechowywania emulsji kosmetycznych.

3.5.1. Ekstrakt z aceroli

Na wykresach 45 i 46 zestawiono wartości aktywności przeciwutleniającej ekstraktu wodno-glikolowego z aceroli, zastosowanego w stężeniu odpowiednio 1% i 5% w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie trzech różnych olejów roślinnych (arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego), przechowywanych w trzech wariantach temperatur (5°C, 20°C i 40°C).

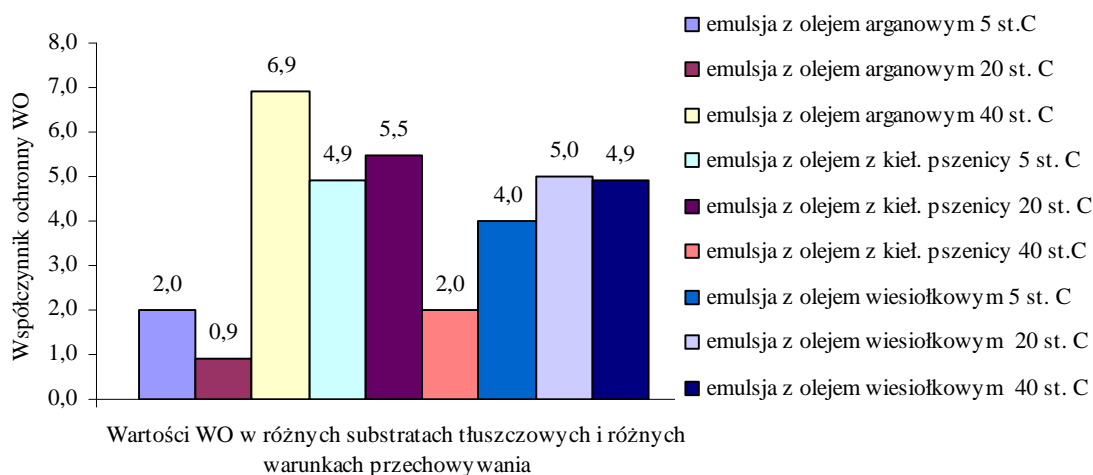
Ekstrakt z aceroli wykazał zróżnicowaną aktywność przeciwutleniającą, zależną nie tylko od zastosowanego stężenia w emulsjach kosmetycznych, ale również od rodzaju użytego do sporządzenia emulsji oleju roślinnego i warunków przechowywania.

W niniejszych badaniach przechowalniczych zaobserwowano, iż ekstrakt z aceroli 1% najefektywniej chronił przed powstawaniem nadtlenków (WO = 2,3) emulsje z olejem wiesiołkowym, przechowywane w temperaturze 5°C. Sumaryczną najwyższą aktywność przeciwutleniającą wykazał w emulsjach z olejem wiesiołkowym i z kielków pszenicy, czyli w substratach o najwyższym stopniu nienasycenia kwasów tłuszczowych. W temperaturze 5°C ekstrakt z aceroli 1% był najskuteczniejszym przeciwutleniaczem we wszystkich rodzajach emulsji kosmetycznych, w przeciwieństwie do temperatury 20°C, w której wykazał właściwości proutleniające.



Wykres 45. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z aceroli 1% w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C)

Źródło: badania własne



Wykres 46. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z aceroli 5% w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C)

Źródło: badania własne

Zaobserwowano ponadto kilkakrotnie wyższą aktywność ekstraktu z aceroli 5%, w porównaniu do ekstraktu 1%, we wszystkich rodzajach emulsji oraz we wszystkich zadanych warunkach przechowywania. Ekstrakt z aceroli 5% najskuteczniej chronił przed powstawaniem nadtlenków emulsje z olejem arganowym, przechowywane w temperaturze 40°C (WO = 6,9), natomiast w tych samych emulsjach w temperaturze 20°C zaobserwowano jego niewielkie działanie proutleniające (WO = 0,9). Sumaryczną najwyższą aktywność przeciwutleniającą ekstrakt z aceroli 5% wykazał, podobnie jak ekstrakt 1%, również w emulsjach z olejem wiesiołkowym i z kielków pszenicy, czyli

w substratach o najwyższym stopniu nienasycenia kwasów tłuszczowych. Oprócz zaobserwowanego niewielkiego działania protleniającego ekstraktu z aceroli 5% w temperaturze 20°C w emulsjach z olejem arganowym, można stwierdzić, iż emulsje z dodatkiem tego ekstraktu mogą być przechowywane we wszystkich warunkach temperaturowych, bez narażenia na szybsze jęłczenie produktu kosmetycznego.

W niniejszym teście jedynie w temperaturze 5°C w emulsjach na bazie olejów arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego z dodatkiem ekstraktu z aceroli (1% i 5%) jako przeciwutleniacza, nie stwierdzono jego działania protleniającego.

Podczas badań przechowalniczych emulsji kosmetycznych z dodatkiem ekstraktu z aceroli zaobserwowano, iż zastosowanie wyższych stężeń ekstraktu (5% zamiast 1%) było efektywniejszym sposobem powstrzymania zachodzących w próbkach procesów utleniania.

3.5.2. Ekstrakt z wierzby białej

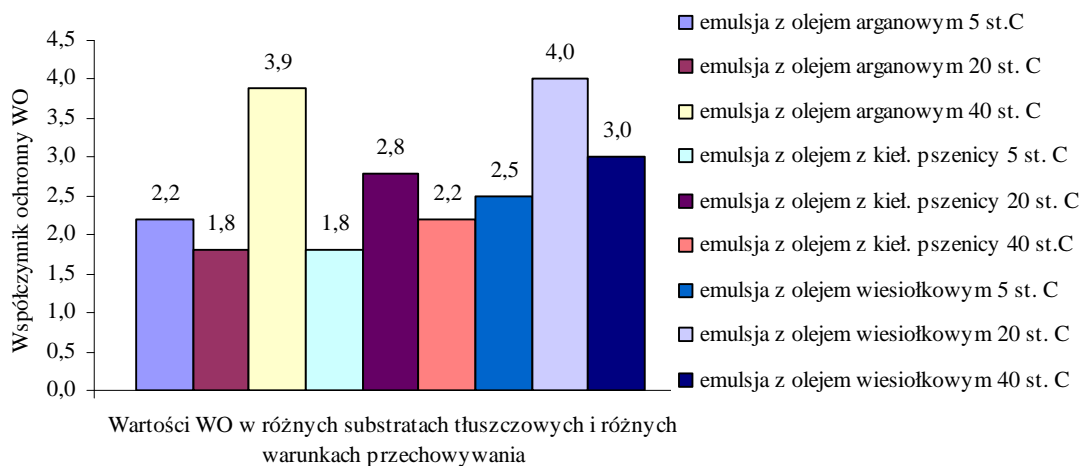
Na wykresach 47 i 48 zestawiono wartości aktywności przeciwutleniającej ekstraktu glikolowego z wierzby białej, zastosowanego w stężeniu odpowiednio 1% i 5% w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie trzech różnych olejów roślinnych (arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego), przechowywanych w trzech wariantach temperatur (5°C, 20°C i 40°C).

Ekstrakt z wierzby białej, podobnie jak ekstrakt z aceroli, wykazał zróżnicowaną aktywność przeciwutleniającą, zależną nie tylko od zastosowanego stężenia w badanych emulsjach kosmetycznych, ale również od rodzaju użytego do sporządzenia emulsji oleju roślinnego i warunków przechowywania.

Zaobserwowano, iż ekstrakt z wierzby białej 1% wykazał najsilniejszy efekt ochronny w emulsjach z olejem wiesiołkowym, przechowywanych w temperaturze 20°C (WO = 4,0). Sumaryczną najwyższą aktywność przeciwutleniającą ekstrakt z wierzby białej 1% wykazał również w emulsjach z olejem wiesiołkowym, czyli w substracie o najwyższym stopniu nienasycenia kwasów tłuszczowych. Nie stwierdzono działania protleniającego ekstraktu z wierzby białej 1% w żadnej z przechowywanych emulsji z jego dodatkiem.

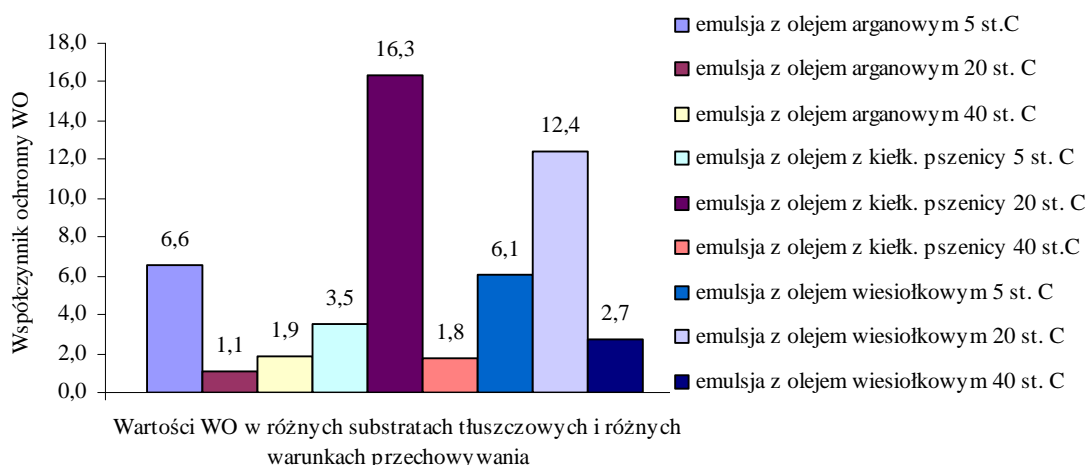
Ekstrakt z wierzby białej 1% charakteryzował się najsilniejszym działaniem przeciwutleniającym w temperaturze 40°C w emulsjach z olejem

arganowym, natomiast w temperaturze 20°C w emulsjach z olejem z kiełków pszenicy i wiesiołkowym.



Wykres 47. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z wierzby białej 1% w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kiełków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C)

Źródło: badania własne



Wykres 48. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z wierzby białej 5% w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kiełków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C)

Źródło: badania własne

Ekstrakt z wierzby białej 5% z kolei wykazał kilkakrotnie wyższą aktywność przeciwutleniającą niż ekstrakt 1% w większości badanych emulsji, z wyjątkiem emulsji z olejem arganowym w 20°C, z olejem z kiełków pszenicy w 40°C oraz z olejem wiesiołkowym w 40°C. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z wierzby białej 5% w tych przypadkach była jednak nieznacznie mniejsza od aktywności ekstraktu 1%. Zaobserwowano najwyższy efekt ochronny ekstraktu z wierzby białej 5%

w emulsjach z olejem z kiełków pszenicy, przechowywanych w temperaturze 20°C (WO = 16,3). Nie stwierdzono działania proutleniającego ekstraktu 5% w żadnej z badanych emulsji z jego dodatkiem. Sumaryczną najwyższą aktywność przeciwutleniającą ekstrakt z wierzby białej 5% wykazał w emulsjach z olejem wiesiołkowym i z kiełków pszenicy, czyli w substratach o najwyższym stopniu nienasyceń kwasów tłuszczowych.

Zaobserwowano, iż ekstrakt z wierzby białej 5% charakteryzował się najskuteczniejszym działaniem przeciwutleniającym w emulsjach z olejem arganowym w temperaturze 5°C, natomiast w emulsjach z olejem z kiełków pszenicy i wiesiołkowym w temperaturze 20°C.

Podczas badań przechowalniczych emulsji kosmetycznych na bazie olejów roślinnych z dodatkiem ekstraktu z wierzby białej jako przeciwutleniacza stwierdzono, iż zastosowanie obu stężeń ekstraktu (1% i 5%) było optymalnym sposobem opóźniania zachodzących w próbkach procesów utleniania. Z tym, że ekstrakt z wierzby białej 1% skuteczniej chronił przed procesem utleniania emulsje z olejem arganowym, natomiast ekstrakt 5% efektywniej zwiększał stabilność emulsji z olejem z kiełków pszenicy i wiesiołkowym.

Emulsje z dodatkiem ekstraktu z wierzby białej w stężeniach zarówno 1%, jak i 5%, zachowywały odpowiednią stabilność oksydacyjną we wszystkich warunkach przechowywania.

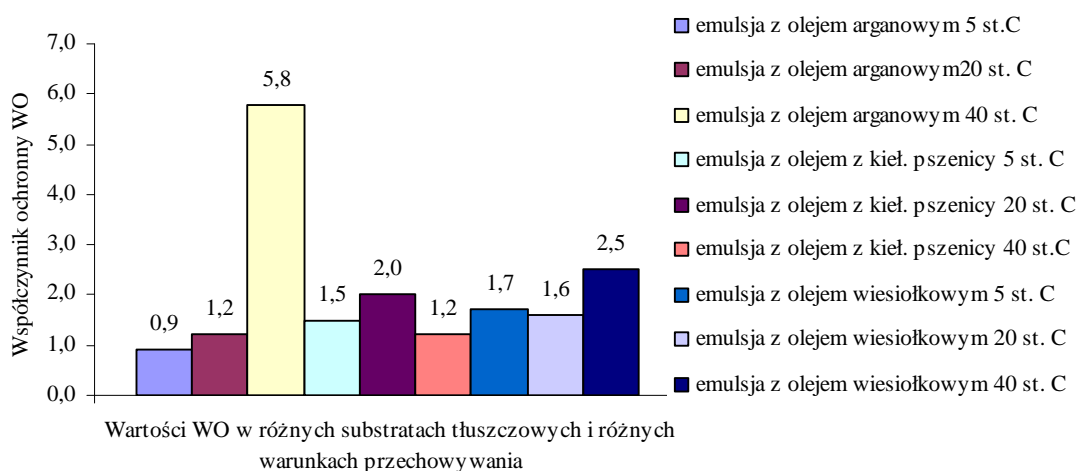
3.5.3. Ekstrakt z róży dzikiej

Na wykresach 49 i 50 zestawiono wartości aktywności przeciwutleniającej ekstraktu glikolowego z róży dzikiej, zastosowanego w stężeniu odpowiednio 1% i 5% w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie trzech różnych olejów roślinnych (arganowego, z kiełków pszenicy i wiesiołkowego), przechowywanych w trzech wariantach temperatur (5°C, 20°C i 40°C).

Ekstrakt z róży dzikiej, podobnie jak ekstrakt z aceroli i wierzby białej, wykazywał zróżnicowaną aktywność przeciwutleniającą, zależną nie tylko od zastosowanego stężenia w badanych emulsjach kosmetycznych, ale również od rodzaju użytego do sporządzenia emulsji oleju roślinnego i warunków przechowywania.

W niniejszych badaniach przechowalniczych zaobserwowano, iż ekstrakt z róży dzikiej 1% wykazał najwyższy efekt ochronny (WO = 5,8) w emulsjach z olejem

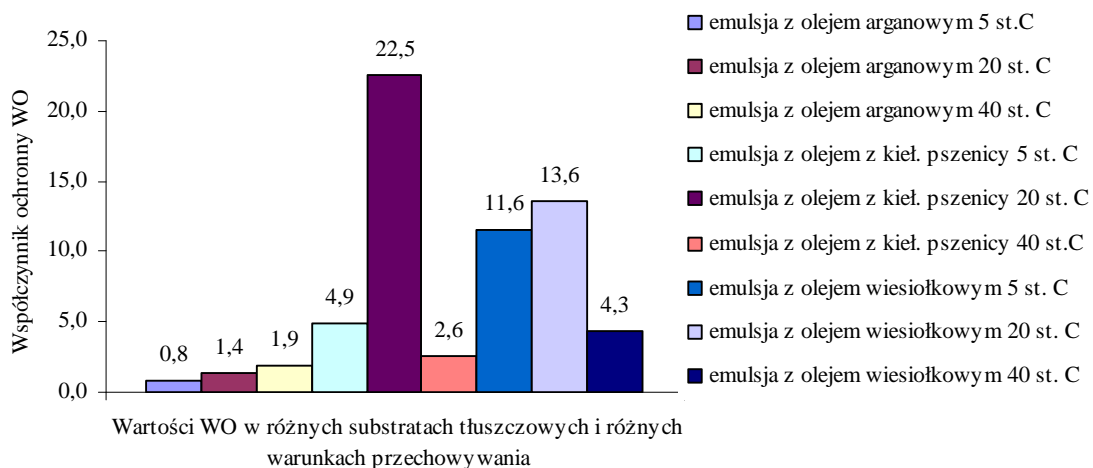
arganowym, przechowywanych w temperaturze 40°C. W temperaturze 5°C w emulsji z tym samym olejem działał jak proutleniacz do 40. dnia przechowywania (WO = 0,9). Zaobserwowano, iż ekstrakt z róży dzikiej 1% charakteryzował się najwyższą aktywnością przeciwutleniającą w emulsjach z olejem arganowym i wiesiołkowym w temperaturze 40°C, natomiast w emulsjach z olejem z kiełków pszenicy w temperaturze 20°C.



Wykres 49. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z róży dzikiej 1% w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kiełków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C)

Źródło: badania własne

W emulsjach na bazie oleju z kiełków pszenicy i wiesiołkowego z kolei ekstrakt z róży dzikiej 5% charakteryzował się kilkukrotnie wyższą aktywnością przeciwutleniającą niż ekstrakt 1%. Najwyższy efekt ochronny (10-krotnie wyższy w porównaniu do aktywności ekstraktu 1%) wykazał ekstrakt z róży dzikiej 5% w emulsjach z olejem z kiełków pszenicy, przechowywanych w temperaturze 20°C. Wysoką aktywność przeciwutleniającą ekstraktu z róży dzikiej 5% zaobserwowano również w emulsjach z olejem wiesiołkowym, przechowywanych w temperaturze 5°C (WO = 11,6) i 20°C (WO = 13,6). Ekstrakt z róży dzikiej 5% w emulsjach z olejem arganowym w początkowym okresie przechowywania (do 45. dnia) w temperaturze 5°C, wykazał efekt proutleniający (WO = 0,8).



Wykres 50. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z róży dzikiej 5% w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C)

Źródło: badania własne

Z badań przechowalniczych emulsji kosmetycznych z dodatkiem ekstraktu z róży dzikiej jako przeciwutleniacza wynika, iż zastosowanie wyższych stężeń ekstraktu (5% zamiast 1%) było skuteczniejszym sposobem opóźniania zachodzących w próbkach procesów utleniania. Zaobserwowano ponadto, że emulsje z dodatkiem ekstraktu z róży dzikiej w stężeniach zarówno 1%, jak i 5%, mogły być przechowywane we wszystkich warunkach temperaturowych (z wyjątkiem emulsji na bazie oleju arganowego w temperaturze 5°C), z zachowaniem odpowiedniej stabilności oksydacyjnej zawartych w nich olejów roślinnych.

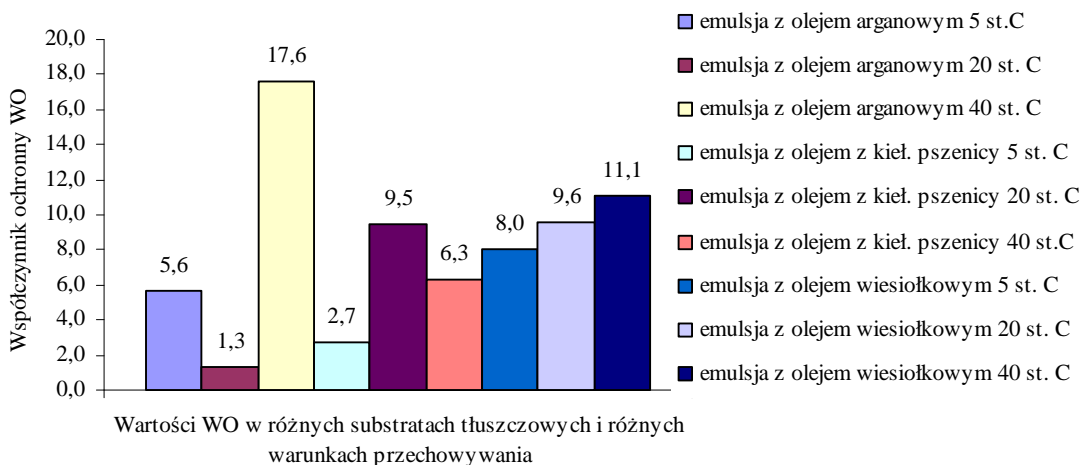
3.5.4. Syntetyczny przeciwutleniacz BHT

Na wykresie 51 zestawiono wartości aktywności przeciwutleniającej BHT zastosowanego w stężeniu 0,01% w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie trzech różnych olejów roślinnych (arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego), przechowywanych w trzech wariantach temperatur (5°C, 20°C i 40°C).

BHT, podobnie jak pozostałe ekstrakty roślinne, wykazywał zróżnicowaną aktywność przeciwutleniającą, zależną od rodzaju zastosowanego do sporządzenia emulsji oleju roślinnego i warunków przechowywania.

Zaobserwowano, iż 0,01% BHT zapewnił stabilność oksydacyjną wszystkich badanych emulsji w każdym wariantcie temperatury. Najwyższą aktywność przeciwutleniającą 0,01% BHT wykazał w emulsjach z olejem z arganowym,

przechowywanych w temperaturze 40°C (WO = 17,6), najniższą w emulsjach z tym samym olejem w temperaturze 20°C. BHT był najskuteczniejszym przeciwutleniaczem w emulsjach z olejem arganowym i wiesiołkowym w temperaturze 40°C, natomiast w emulsjach z olejem z kielków pszenicy w temperaturze 20°C. BHT nie wykazał działania proutleniającego w zadanych warunkach przechowywania.



Wykres 51. Aktywność przeciwutleniająca 0,01% BHT w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C)

3.6. Porównanie aktywności przeciwutleniaczy w emulsjach kosmetycznych

W tabelach 31, 32 i 33 porównano aktywność przeciwutleniającą (wyrażoną jako WO) ekstraktów roślinnych i BHT w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego, w różnych temperaturach przechowywania: 5°C, 20°C i 40°C. Przeprowadzone badania pozwoliły wskazać najskuteczniejsze naturalne przeciwutleniacze w emulsjach kosmetycznych.

Zaobserwowano, że najaktywniejszym naturalnym przeciwutleniaczem w emulsjach z olejem arganowym, przechowywanych w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy, był ekstrakt z wierzby białej 5%, który okazał się skuteczniejszy od BHT. Pozostałe ekstrakty roślinne wykazały kilkukrotnie niższy efekt ochronny w porównaniu z ekstraktem z wierzby białej 5% oraz BHT. W tej samej temperaturze w emulsjach z olejem z kielków pszenicy najaktywniejszymi inhibitorami procesów utleniania i jednocześnie efektywniejszymi przeciwutleniaczami niż BHT były ekstrakty z aceroli 5% oraz z róży dzikiej 5%. Ten ostatni posiadał również najlepsze

właściwości przeciwutleniające w emulsjach z olejem wiesiołkowym w temperaturze 5°C, wykazując siłę ochronną wyższą od BHT oraz kilkukrotnie wyższą od pozostałych ekstraktów roślinnych.

Tabela 31. Porównanie aktywności przeciwutleniającej (wyrażonej jako WO) ekstraktów roślinnych i BHT w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego, przechowywanych w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy

Ekstrakty roślinne i BHT zastosowane jako przeciwutleniacze	Współczynnik ochronny WO		
	Emulsja o/w z 5% olejem arganowym	Emulsja o/w z 5% olejem z kielków pszenicy	Emulsja o/w z 5% olejem wiesiołkowym
	5°C		
Acerola 1%	1,1	2,0	2,3
Acerola 5%	2,0	4,9	4,0
Wierzba biała 1%	2,2	1,8	2,5
Wierzba biała 5%	6,6	3,5	6,1
Róża dzika 1%	0,9	1,5	1,7
Róża dzika 5%	0,8	4,9	11,6
BHT 0,01%	5,6	2,7	8,0

Źródło: badania własne

W emulsjach kosmetycznych na bazie oleju z kielków pszenicy i wiesiołkowego, przechowywanych w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy, ekstrakt z róży dzikiej 5% charakteryzował się najlepszymi właściwościami ochronnymi, wyższymi niż BHT. W omawianych emulsjach wysoką aktywność wykazał również ekstrakt z wierzby białej 5%. Z kolei w emulsjach z olejem arganowym w temperaturze 20°C najskuteczniejszy przeciwutleniaczem, aktywniejszym również od BHT, był ekstrakt z wierzby białej 1%.

Inne wnioski wysunięto po analizie wyników badań przechowalniczych emulsji przeprowadzonych w temperaturze 40°C, podczas których BHT okazał się najskuteczniejszym przeciwutleniaczem. Wśród ekstraktów roślinnych jednak najwyższą siłę ochronną w emulsjach zarówno z olejem arganowym, jak i wiesiołkowym, wykazał ekstrakt z aceroli 5%. Z kolei w emulsjach z olejem z kielków pszenicy jeszcze raz ekstrakt z róży dzikiej 5% charakteryzował się najwyższą aktywnością przeciwutleniającą.

Tabela 32. Porównanie aktywności przeciwutleniającej (wyrażonej jako WO) ekstraktów roślinnych i BHT w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego, przechowywanych w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy

Ekstrakty roślinne i BHT zastosowane jako przeciwutleniacze	Współczynnik ochronny WO		
	Emulsja o/w z 5% olejem arganowym	Emulsja o/w z 5% olejem z kielków pszenicy	Emulsja o/w z 5% olejem wiesiołkowym
	20°C		
Acerola 1%	0,2	0,8	0,6
Acerola 5%	0,9	5,5	5,0
Wierzba biała 1%	1,8	2,8	4,0
Wierzba biała 5%	1,1	16,3	12,4
Róża dzika 1%	1,2	2,0	1,6
Róża dzika 5%	1,4	22,5	13,6
BHT 0,01%	1,3	9,5	9,6

Źródło: badania własne

Tabela 33. Porównanie aktywności przeciwutleniającej (wyrażonej jako WO) ekstraktów roślinnych i BHT w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego, przechowywanych w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie

Ekstrakty roślinne i BHT zastosowane jako przeciwutleniacze	Współczynnik ochronny WO		
	Emulsja o/w z 5% olejem arganowym	Emulsja o/w z 5% olejem z kielków pszenicy	Emulsja o/w z 5% olejem wiesiołkowym
	40°C		
Acerola 1%	0,5	1,1	1,6
Acerola 5%	6,9	2,0	4,9
Wierzba biała 1%	3,9	2,2	3,0
Wierzba biała 5%	1,9	1,8	2,7
Róża dzika 1%	5,8	1,2	2,5
Róża dzika 5%	1,9	2,6	4,3
BHT 0,01%	17,6	6,3	11,1

Źródło: badania własne

Porównując aktywność przeciwutleniającą ekstraktów roślinnych i BHT w powyższych badaniach przechowalniczych można wywnioskować, iż naturalne przeciwutleniacze chociaż nie zawsze są skuteczniejsze od BHT (szczególnie w temperaturze 40°C), to w każdym przypadku można wskazać taki ekstrakt roślinny, który w zadanych warunkach będzie optymalny dla zapewnienia stabilności oksydacyjnej emulsji kosmetycznej.

PODSUMOWANIE WYNIKÓW

Zrealizowane w ramach niniejszej pracy badania aktywności przeciwutleniającej handlowych ekstraktów roślinnych w układach modelowych i lipidowych pozwoliły szerzej spojrzeć na zagadnienia jakości emulsji kosmetycznych oraz surowców pochodzenia roślinnego dostępnych na polskim rynku kosmetycznym. Jakość kosmetyków nabiera bowiem coraz większego znaczenia dla współczesnego konsumenta, który poszukuje produktu skutecznego i zarazem bezpiecznego.

Przeprowadzona w pierwszej części pracy towaroznawcza analiza polskiego rynku kosmetyków potwierdziła dużą popularność surowców roślinnych: ekstraktów, olejów oraz tłuszczów w preparatach kosmetycznych. Analiza wykazała obecność 222 ekstraktów roślinnych oraz 50 rodzajów tłuszczów i olejów roślinnych w 930 analizowanych produktach emulsyjnych dostępnych na polskim rynku kosmetycznym. Ich duża popularność wynika nie tylko z korzystnego działania na skórę, ale również ze względów marketingowych – producenci często wykorzystują na etykietach egzotycznie brzmiące nazwy, które przyciągają uwagę klienta.

Przeprowadzona analiza wykazała największą popularność ekstraktów z alg, których aż 20 gatunków zidentyfikowano w 27,1% badanych preparatów emulsyjnych, a także dominację egzotycznych ekstraktów roślinnych, takich jak: soja owłosiona, wąkrota azjatycka, herbata chińska czy miłorząb japoński, nad ekstraktami rodzimymi. Zaobserwowano również zdumiewająco małą popularność roślin, które od wielu lat stosowane są w kosmetologii, takich jak szałwia, rozmaryn czy melisa, a także duże zainteresowanie producentów substancjami kojarzącymi się z kulinariami, takimi jak: herbata, kawa, owoce cytrusowe, banany, pomidory, ziemniaki, groch i wiele innych owoców i warzyw.

Zgodnie z wynikami przeprowadzonej analizy wśród najpopularniejszych tłuszczów i olejów stosowanych w produktach kosmetycznych znalazły się: masło shea, olej sojowy, migdałowy, z awokado, rycynowy, palmowy, kukurydziany oraz oliwa z oliwek. Zaobserwowano również, iż producenci kosmetyków zaczęli doceniać mało nigdyś popularne oleje i tłuszcze egzotyczne, takie jak: olej arganowy, wiesiołkowy, z otrębów ryżowych, passiflory, z pestek dyni, babassu czy masło illipe.

Analiza potwierdziła również wykorzystywanie syntetycznych przeciwutleniaczy, takich jak BHA i BHT (w 19,1% zbadanych kosmetyków) przez

czołowych producentów kosmetyków w rozmaitych produktach do pielęgnacji twarzy i ciała, również dla skóry suchej, wrażliwej i naczynkowej, co może prowadzić do występowania odczynów alergicznych.

Wyniki uzyskane w przeprowadzonej analizie potwierdziły zasadność badań empirycznych zrealizowanych w dalszej części niniejszej pracy, które poświęcone były problemowi badawczemu, jakim jest zapewnienie stabilności oksydacyjnej emulsji kosmetycznych na bazie olejów roślinnych poprzez dodatek naturalnych przeciwutleniaczy – ekstraktów roślinnych.

We wstępnych badaniach modelowych 20 ekstraktów roślinnych zaobserwowano, iż najwyższe ilości związków fenolowych występowały w ekstrakcie z aceroli, wierzby białej, róży dzikiej, brzozy białej, arniki górskiej oraz bzu czarnego, natomiast najwyższą zawartością flawonoidów charakteryzowały się ekstrakty z wierzby białej, arniki górskiej, bzu czarnego, głogu jednoszyjkowego i lipy drobnolistnej.

Analiza właściwości przeciwutleniających ekstraktów roślinnych przeprowadzona za pomocą trzech testów: DPPH, FRAP i TEAC, pozwoliła na wytypowanie grupy najlepszych przeciwutleniaczy, do których należały: ekstrakt z aceroli, wierzby białej, róży dzikiej, arniki górskiej i brzozy białej.

W badaniach modelowych zaobserwowano, iż ekstrakty roślinne znane z wysokiej zawartości związków fenolowych czy kwasu askorbinowego (np. rokitnik zwyczajny czy borówka czarna) wykazały się bardzo niską aktywnością przeciwutleniającą, a reklamowane i egzotyczne ekstrakty (np. perłowiec japoński czy wąkrota azjatycka) posiadały niższą aktywność niż te rodzime (np. lipa drobnolistna).

Zaobserwowane, istotne statystycznie korelacje między zawartością związków fenolowych ogółem w ekstraktach roślinnych a ich aktywnością przeciwutleniającą, wyznaczoną w testach DPPH ($r = 0,941$; $p < 0,05$), FRAP ($r = 0,949$; $p < 0,05$), i TEAC ($r = 0,944$; $p < 0,05$), wskazują, iż około 94% właściwości przeciwutleniających ekstraktów roślinnych wynikało z obecności w ich składzie związków fenolowych. Aktywność ekstraktów roślinnych pochodzić może również w niewielkim stopniu (około 6%) z zawartości innych składników przeciwutleniających, takich jak witaminy czy olejki eteryczne.

Na podstawie otrzymanych korelacji można stwierdzić, iż zastosowane w niniejszej pracy testy DPPH, FRAP i TEAC, są nie tylko efektywnymi metodami oznaczania właściwości przeciwutleniających ekstraktów roślinnych w przemyśle

kosmetycznym, ale jednocześnie dobrymi parametrami oceny ich jakości. Z analizy uzyskanych wyników badań można wywnioskować, że na polskim rynku kosmetycznym dostępnych jest wiele ekstraktów roślinnych o różnej zawartości związków fenolowych, zróżnicowanej sile przeciwutleniającej, a co się z tym wiąże również różnorodnej jakości.

Wyniki eksperymentów w układach modelowych pozwoliły na udowodnienie pierwszej przyjętej na początku badań hipotezy, mówiącej o tym, iż naturalne ekstrakty roślinne zawierają związki fenolowe, dzięki czemu wykazują aktywność przeciwutleniającą zależną od składu ilościowego tych związków.

Po wstępnej analizie właściwości przeciwutleniających ekstraktów roślinnych, do późniejszych badań aplikacyjnych w emulsjach kosmetycznych wybrano ekstrakt z aceroli, wierzby białej i róży dzikiej, które wykazały się w układach modelowych najwyższą aktywnością, obserwowaną w trzech różnych testach i charakteryzujących się jednocześnie najwyższą zawartością związków fenolowych ogółem (tabela 34).

Tabela 34. Zestawienie właściwości przeciwutleniających ekstraktu z aceroli, wierzby białej i róży dzikiej w układach modelowych

Ekstrakt roślinny	Zawartość związków fenolowych ogółem¹ [mg/g ekstraktu]	AP_{DPPH} (1/EC₅₀)	FRAP [μmol Fe²⁺/g ekstraktu]	TEAC [μmol Troloksu/g ekstraktu]
Ekstrakt z aceroli	11,77	50,0	141,82	55,31
Ekstrakt z wierzby białej	6,22	12,5	46,81	44,36
Ekstrakt z róży dzikiej	5,47	16,7	41,33	40,36

¹ – w przeliczeniu na kwas galusowy

Źródło: badania własne

Przeprowadzone w dalszej części pracy badania przechowalnicze były istotnym krokiem w kierunku oszacowania aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych (zastosowanych w stężeniach 1-5%) oraz oceny ich wpływu na stabilność oksydacyjną emulsji kosmetycznych, zawierających oleje roślinne, w różnych warunkach przechowywania. Badania pozwoliły na wskazanie najbardziej optymalnego naturalnego przeciwutleniacza, który mógłby zastąpić BHT.

W przeprowadzonych badaniach w temperaturze 5°C, 20°C oraz 40°C ekstrakty z aceroli, wierzby białej i róży dzikiej wykazały zróżnicowaną aktywność

przeciwutleniającą, zależną nie tylko od zastosowanego stężenia w badanych emulsjach kosmetycznych, ale również od rodzaju użytego do sporządzenia emulsji oleju roślinnego oraz warunków przechowywania.

Ekstrakt z aceroli, który w układach modelowych wykazał najwyższą aktywność przeciwutleniającą, w badaniach przechowalniczych dopiero w stężeniu 5% skutecznie hamował proces powstawania nadtlenków w emulsjach kosmetycznych. Zaobserwowano, iż zastosowanie wyższych stężeń ekstraktu z aceroli (5% zamiast 1%) było efektywniejszym sposobem powstrzymania procesów utleniania zachodzących w próbkach emulsji. Stwierdzono, iż ekstrakt z aceroli 5% był optymalnym naturalnym przeciwutleniaczem w emulsjach z olejem z kiełków pszenicy i wiesiołkowym. W emulsjach z olejem arganowym w temperaturze 20°C ekstrakt 5% nie spełnił jednak swojej funkcji jako inhibitor procesu utleniania. Stąd można przypuszczać, iż w przypadku emulsji z olejem arganowym należałoby zwiększyć stężenie ekstraktu z aceroli powyżej 5%, w celu utrzymania ich stabilności oksydacyjnej również w temperaturze 20°C, w której to kosmetyk jest zazwyczaj przechowywany przez konsumenta.

Ekstrakt z wierzby białej w obu stężeniach (1% i 5%) wykazał się dobrymi właściwościami przeciwutleniającymi w emulsjach z różnymi olejami roślinnymi. Z tym, że ekstrakt z wierzby białej 1% skuteczniej chronił emulsje z olejem arganowym przed procesem utleniania, natomiast ekstrakt 5% efektywniej zwiększał stabilność emulsji z olejem z kiełków pszenicy i wiesiołkowym. Bardzo istotny jest fakt, iż jedynie emulsje z dodatkiem ekstraktu z wierzby białej w stężeniach zarówno 1%, jak i 5%, zachowywały odpowiednią stabilność oksydacyjną we wszystkich warunkach przechowywania. I chociaż najwyższą aktywność przeciwutleniającą ekstrakty z wierzby białej, w porównaniu do innych ekstraktów, wykazały tylko w emulsjach z olejem arganowym, to można z badań wysunąć wniosek, iż zastosowanie ich w produkcji kosmetyków może być najbardziej optymalnym sposobem na zapewnienie odpowiedniej jakości emulsji kosmetycznych.

Ekstrakt z róży dzikiej wykazał skuteczniejsze działanie przeciwutleniające w wyższym stężeniu 5%. Ekstrakty z róży dzikiej zapewniały odpowiednią stabilność oksydacyjną we wszystkich warunkach przechowywania i z dodatkiem wszystkich olejów roślinnych, z wyjątkiem emulsji z olejem arganowym przechowywanych w temperaturze 5°C. W tym przypadku wskazane byłoby przeprowadzenie

dotatkowych badań, w celu określenia bardziej optymalnego stężenia ekstraktu z róży dzikiej w powyższych warunkach.

Porównanie aktywności przeciwutleniającej ekstraktów roślinnych w emulsjach kosmetycznych, przygotowanych na bazie olejów roślinnych, przechowywanych w różnych temperaturach, pozwoliło przypisać tym ekstraktom warunki najskuteczniejszego działania (tabela 35). Dobór odpowiedniego przeciwutleniacza do sporządzenia emulsji na bazie olejów roślinnych jest istotnym elementem receptury produktów kosmetycznych. Dane zawarte w tabeli 35 mogą być zatem przydatną informacją dla chemików, zajmujących się opracowywaniem receptur nowych produktów zarówno kosmetycznych, jak i farmaceutycznych.

Tabela 35. Sugerowane zastosowanie ekstraktów z aceroli, wierzby białej i dzikiej róży w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie 5% olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego, przechowywanych w trzech wariantach temperatur: 5°C, 20°C i 40°C

Rodzaj emulsji kosmetycznej	Temperatura przechowywania	Najskuteczniejszy ekstrakt roślinny w emulsji kosmetycznej
Emulsja o/w z 5% olejem arganowym	5°C	Wierzba biała 5%
Emulsja o/w z 5% olejem arganowym	20°C	Wierzba biała 1%
Emulsja o/w z 5% olejem arganowym	40°C	Acerola 5%
Emulsja o/w z 5% olejem z kielków pszenicy	5°C	Acerola 5% Róża dzika 5%
Emulsja o/w z 5% olejem z kielków pszenicy	20°C	Róża dzika 5%
Emulsja o/w z 5% olejem z kielków pszenicy	40°C	Róża dzika 5%
Emulsja o/w z 5% olejem wiesiołkowym	5°C	Róża dzika 5%
Emulsja o/w z 5% olejem wiesiołkowym	20°C	Róża dzika 5%
Emulsja o/w z 5% olejem wiesiołkowym	40°C	Acerola 5%

Źródło: badania własne

Przeprowadzone badania przechowalnicze przyczyniły się do udowodnienia kolejnych przyjętych na początku badań hipotez, mówiących o tym, iż przebieg procesu utleniania olejów roślinnych obecnych w emulsjach kosmetycznych zależy w dużej mierze od stężenia użytego ekstraktu roślinnego i od stopnia nienasycenia oleju roślinnego oraz że warunki przechowywania emulsji kosmetycznych wpływają na ich stabilność oksydacyjną.

Badania stabilności oksydacyjnej emulsji kosmetycznych są ważnym krokiem w rozwoju technologii i receptury produktów kosmetycznych. Emulsje kosmetyczne należy testować w szerokim zakresie temperatur, w celu upewnienia się, iż produkty pozostaną stabilne przez cały czas użytkowania przez konsumenta. Badania takie należy przeprowadzić już w fazie wdrożeniowej, gdyż dają one informację o tzw. shelf-life produktu oraz o optymalnych warunkach jego przechowywania. Skład chemiczny preparatów powinien być tak zoptymalizowany, aby zapewnić produktom nie tylko stabilność fizyczną, ale również oksydacyjną w szerokim zakresie temperatur, gdyż producent nie jest w stanie przewidzieć, w jakich warunkach konsument będzie dany kosmetyk przechowywał.

Podjęte w ramach rozprawy doktorskiej badania umożliwiły zweryfikowanie nie tylko jakości ekstraktów roślinnych dostępnych na współczesnym rynku kosmetycznym, ale również pozwoliły ocenić, czy stosowanie ich w wyższych stężeniach (1–5%) wywiera efekt ochronny w stosunku do olejów roślinnych zawartych w emulsjach kosmetycznych. Przeprowadzone badania z wykorzystaniem zakresu stężeń ekstraktów roślinnych, zalecanych przez ich producentów, stanowią element nowości, a zastosowane w produkcji kosmetyków mogą przyczynić się do poprawy ich jakości i bezpieczeństwa.

WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Ekstrakty roślinne oraz tłuszcze i oleje roślinne są bardzo popularnymi składnikami preparatów kosmetycznych. Stwierdzono obecność 222 ekstraktów oraz 50 rodzajów tłuszczów i olejów roślinnych w 930 przeanalizowanych produktach emulsyjnych dostępnych na polskim rynku, przeznaczonych do pielęgnacji twarzy, zwalczających podstawowe problemy skórne, jak i do pielęgnacji ciała, o właściwościach nawilżających, antycellulitowych oraz ujędrniających.
2. Największą popularnością u producentów kosmetyków cieszą się ekstrakty z alg, których aż 20 gatunków zidentyfikowano w 27,1% analizowanych preparatów emulsyjnych, a także ekstrakty z soi owłosionej, wąkroty azjatyckiej, pszenicy zwyczajnej, herbaty chińskiej i kasztanowca zwyczajnego. Spośród tłuszczów i olejów producenci najchętniej wykorzystują masło shea, olej sojowy, migdałowy, z awokado, rycynowy, palmowy, kukurydziany oraz oliwę z oliwek.
3. Syntetyczne przeciwutleniacze (BHA i BHT) znalazły się w składzie 19,1% spośród 930. analizowanych kosmetyków, w tym także w produktach dla skóry suchej, wrażliwej i naczynkowej, co może stać się przyczyną występowania odczynów alergicznych u konsumentów.
4. Handlowe ekstrakty roślinne dostępne na rynku kosmetycznym różniły się zawartością związków fenolowych ogółem (0,57-11,77 mg/g ekstraktu, w przeliczeniu na kwas galusowy), które wpływają na ich zróżnicowaną aktywność przeciwutleniającą.
5. Najwyższą zawartość związków fenolowych stwierdzono w ekstrakcie z aceroli, wierzby białej, róży dzikiej, brzozy białej oraz arniki górskiej. Ekstrakty te wykazały również najwyższą aktywność przeciwutleniającą w trzech testach: DPPH, FRAP i TEAC.
6. Stwierdzone, istotne statystycznie korelacje między zawartością związków fenolowych ogółem w 20 badanych ekstraktach roślinnych a ich aktywnością przeciwutleniającą, wyznaczoną w testach DPPH ($r = 0,941$; $p < 0,05$), FRAP ($r = 0,949$; $p < 0,05$) i TEAC ($r = 0,944$; $p < 0,05$), wskazują, iż w około 94% za

właściwości przeciwutleniające przebadanych ekstraktów roślinnych odpowiedzialne są związki o strukturze fenolowej.

7. Na podstawie wyników badań własnych oraz opublikowanych przez innych autorów, testy DPPH, FRAP i TEAC można uznać za wiarygodne metody oznaczania właściwości przeciwutleniających ekstraktów roślinnych stosowanych w przemyśle kosmetycznym. Testy te mogą jednocześnie służyć do szybkiej wstępnej oceny jakości ekstraktów roślinnych pod względem zawartości w nich aktywnych biologicznie związków o strukturze fenolowej.
8. Stwierdzono niską jakość niektórych handlowych ekstraktów roślinnych dostępnych na polskim rynku kosmetycznym. Może ona wynikać z wielu przyczyn, takich jak niewłaściwe przygotowanie surowca zielarskiego lub nieprawidłowo przeprowadzona ekstrakcja. Niewykluczone, że producenci nadmiernie rozcieńczają ekstrakty otrzymywane z kosztownych importowanych surowców roślinnych.
9. Zaobserwowano, że ekstrakty roślinne o szczególnie wysokiej zawartości związków fenolowych, dodane w ilościach stosowanych w przemyśle kosmetycznym (1-5%) do emulsji kosmetycznych, zawierających 5% oleju roślinnego, mogłyby w wielu przypadkach zastąpić kontrowersyjny syntetyczny przeciwutleniacz BHT.
 - Ekstrakt z aceroli, dodany w ilości 5%, okazał się optymalnym naturalnym przeciwutleniaczem w emulsjach o/w na bazie oleju z kiełków pszenicy lub wiesiołkowego. Zastosowanie wyższego stężenia ekstraktu (5% zamiast 1%) było efektywniejszym sposobem powstrzymania zachodzących w próbkach emulsji procesów utleniania.
 - Ekstrakt z wierzby białej, zastosowany w stężeniach zarówno 1%, jak i 5%, wykazał się dobrymi właściwościami przeciwutleniającymi w emulsjach o/w z dodatkiem wszystkich badanych olejów roślinnych. Zastosowany w ilości 1% skuteczniej chronił emulsje o/w z olejem arganowym przed procesem utleniania, natomiast użyty w ilości 5% efektywniej zwiększał stabilność emulsji o/w z olejem z kiełków pszenicy i wiesiołkowym.
 - Ekstrakt z róży dzikiej wykazał skuteczniejsze działanie przeciwutleniające w stężeniu 5%. Ekstrakty z róży dzikiej w obu stężeniach (1 i 5%) zachowywały odpowiednią stabilność oksydacyjną we wszystkich zadanych warunkach przechowywania i z dodatkiem wszystkich olejów roślinnych,

z wyjątkiem emulsji o/w z olejem arganowym, przechowywanych w temperaturze 5°C.

- Wszystkie trzy badane ekstrakty roślinne wykazały wyższą aktywność przeciwutleniającą w emulsjach o/w, zawierających oleje rafinowane o wysokiej zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych (takie jak olej z kielków pszenicy czy wiesiołkowy), niż w emulsjach o/w z zimnotłoczonym olejem arganowym.
 - Ekstrakt z wierzby białej jako jedyny spośród trzech przebadanych, dodany w ilości 1% lub 5%, zapewniał odpowiednią stabilność oksydacyjną emulsji kosmetycznych o/w na bazie olejów roślinnych, we wszystkich warunkach przechowywania.
10. Na podstawie uzyskanych wyników można przypuszczać, że zastosowanie ekstraktu z wierzby białej (w stężeniach 1 i 5%) jako przeciwutleniacza w kosmetykach może zapewnić odpowiednią jakość emulsji kosmetycznych o/w na bazie 5% olejów roślinnych, przechowywanych przez konsumenta w różnych warunkach.

LITERATURA

1. Adedapo A.A., Jimoh F.O., Afolayan A.J., Masika P.J. (2009): *Antioxidant properties of the methanol extracts of the leaves and stems of Celtis africana*, Rec. Nat. Prod., 3 (1), 23-31.
2. Afaq F., Mukhtar H. (2006): *Botanical antioxidants in the prevention of photocarcinogenesis and photoaging*, Exp. Dermatol., 15, 678–684.
3. Agbor G.A., Kuate D., Oben J.E. (2007): *Medicinal plants can be good source of antioxidants: case study in Cameroon*, Pak. J. Biol. Sci., 10 (4), 537-544.
4. Ahn J.H., Kim Y.P., Seo E.M., Choi Y.K., Kim H.S. (2008): *Antioxidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil*, J. Food Eng., 84, 327-334.
5. Arct J., Pytkowska K. (2003): *Biologiczne aktywne lipidy i ich pochodne w kosmetyce*, J. Pol. Soc. Cosm. Chem., 1, 8-11.
6. Arct J., Pytkowska K. (2005): *Emolliency – common oil vs. exotic oils*, J. Pol. Soc. Cosm. Chem., 1, 6-9.
7. Arct J., Pytkowska K. (2008): *Flavonoids as components of biologically active cosmeceuticals*, Clin. Dermatol., 26, 347–357.
8. Artik S., Ruzicka T. (2003): *Complementary therapy for atopic eczema and other allergic skin diseases*, Dermatol. Ther., 16 (2), 150-163.
9. Aqil F., Ahmad I., Mehmood Z. (2006): *Antioxidant and free radical scavenging properties of twelve traditionally used Indian medicinal plants*, Turk. J. Biol., 30, 177-183.
10. Athar M., Nasir S.M. (2005): *Taxonomic perspective of plant species yielding vegetable oils used in cosmetics and skin care products*, Afr. J. Biotechnol., 4 (1), 36-44.
11. Bartosz G. (2004): *Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.
12. Baumann L.S. (2007): *Less-known botanical cosmeceuticals*, Dermatol. Ther., 20 (5), 330-342.
13. Baxter R.A. (2008): *Anti-aging properties of resveratrol: review and report of a potent new antioxidant skin care formulation*, J. Cosmet. Dermatol., 7 (1), 2–7.

14. Bedi M.K., Shenefelt P.D. (2002): *Herbal therapy in dermatology*, Arch. Dermatol., 138 (2), 232–242.
15. Benzie I.F., Strain J.J. (1996): *The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: the FRAP assay*, Anal. Biochem, 239 (1), 70-76.
16. Bergfeld W.F., Fowler J.F., Baumann L.S., Taylor S.C. (2004): *The four seasons of skin care: the utility of natural ingredients*, Cosm. Dermatol., 17 (12), 1-9.
17. Biesalski H.K., Berneburg M., Grune T., Kerscher M., Krutmann J., Raab W., Reimann J., Reuther T., Robert L., Schwarz T. (2003): *Oxidative and premature skin ageing*, Exp. Dermatol., 12 (3), 3–15.
18. Brand-Garnys E.E., Denzer H., Meijer H., Brand H.M. (2004): *Flavonoids: the ultimate functionality*, J. Pol. Soc. Cosm. Chem., 7 (1/2), 22-27.
19. Brewiński W. (2007): *Pielęgnacja twarzy – kategoria w rozumieniu konsumentek*, Wiadomości Kosmetyczne, 1-3 (11), 24-26.
20. Briganti S., Picardo M. (2003): *Antioxidant activity, lipid peroxidation and skin diseases. What's new*, J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol., 17 (6), 663–669.
21. Brud W., Glinka R. (2001): *Technologia kosmetyków*, Wyd. MA Oficyna Wydawnicza, Łódź.
22. Busch P., Eisfeld W. (2004): *Ocena sensoryczna – dostosowanie kosmetyków do oczekiwań konsumentów*, J. Pol. Soc. Cosm. Chem., Nr specjalny, 6-12.
23. Cai Y., Luo Q., Sun M., Corke H. (2004): *Antioxidant activity and phenolic compounds of 112 traditional Chinese medicinal plants associated with anticancer*, Life Sci., 74, 2157-2184.
24. Chapple I.L.C., Matthews J.B. (2007): *The role of reactive oxygen and antioxidant species in periodontal tissue destruction*, Periodontol. 2000, 43, 160–232.
25. Cherki M., Berrougui H., Drissi A., Adlouni A., Khalil A. (2006): *Argan oil: Which benefits on cardiovascular diseases?*, Pharmacol. Res., 54 (1), 1-5.
26. Chiu A., Kimball A.B. (2003): *Topical vitamins, minerals and botanical ingredients as modulators of environmental and chronological skin damage*, Brit. J. Dermatol., 149, 681-691.
27. Choi C.M., Berson D.S. (2006): *Cosmeceuticals*, Semin. Cutan. Med. Surg., 25 (3), 163-168.
28. Ciołkowska-Paluch G. (2002): *Produkty roślinne w kosmetyce*, Wiadomości Zielarskie, 8/9, 31.

29. Czapecka E., Mareczek A., Leja, M. (2005): *Antioxidant activity of fresh and dry herbs of some Lamiaceae; Food Chem.*, 93 (2), 223-226.
30. Czerpak R., Jabłońska-Trypuć A. (2008): *Roślinne surowce kosmetyczne*, Wyd. MedPharm Polska, Wrocław.
31. Dattner A.M. (2003): *From medical herbalism to phytotherapy in dermatology: back to the future*, *Dermatol. Ther.*, 16 (2), 106–113.
32. Dębowska R., Schwarz A., Eris I. (2005): *Ochronne działanie wybranych surowców kosmetycznych na komórki naskórka poddane działaniu promieniowania ultrafioletowego*, *Dermatologia Estetyczna*, 7 (2), 87-94.
33. Djeridane A., Yousfi M., Nadjemi B., Boutassouna D., Stocker P., Vidal N. (2006): *Antioxidant activity of some algerian medicinal plant extracts containing phenolic compounds*, *Food Chem.*, 97 (4), 654-660.
34. Dobrev H. (2007): *Clinical and instrumental study of the efficacy of a new sebum control cream*, *J. Cosmet. Dermatol.*, 6 (2), 113-118.
35. Draelos Z.D. (2001): *Botanicals as topical agents*, *Clin. Dermatol.*, 19 (4), 474-477.
36. Draelos Z.D. (2005): *Cosmeceuticals*, Wyd. Elsevier, USA.
37. Drozdowski B. (2002): *Charakterystyka ogólna tłuszczów jadalnych*, w: *Chemia żywności*, praca zbiorowa pod red. Z. E. Sikorskiego, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 229-242.
38. Dweck A.C. (2005): *Scrutinising special qualities of phytochemicals*, *Personal Care Magazine*, 6 (2), 29-38.
39. Dyrektywa Rady 76/768/EWG z dnia 27 lipca 1976 roku.
40. Elmets C.A., Singh D., Tubesing K., Matsui M., Katiyar S., Mukhtar H. (2001): *Cutaneous photoprotection from ultraviolet injury by green tea polyphenols*, *J. Am. Acad. Dermatol.*, 44 (3), 425-432.
41. Endrini S., Rahmat A., Ismail P., Hin T.Y.Y. (2002): *Anticarcinogenic properties and antioxidant activity of henna (Lawsonia inermis)*, *J. Med. Sci.*, 2 (4), 194-197.
42. Euromonitor International (2007): *Nowe trendy na rynku kosmetycznym 2007*, *Cosmetic Reporter*, 5/6 (14/15), 4-10.
43. Evans M.D., Dizdaroglu M., Cooke S. (2004): *Oxidative DNA damage and disease: induction, repair and significance*, *Mutat. Res.*, 567 (1), 1–61.
44. Evans J.C., Kodali D.R., Addis P.B. (2002): *Optimal tocopherol concentrations to inhibit soybean oil oxidation*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 79 (1), 47-51.

45. Farris P. (2007): *Idebenone, green tea, and Coffeeberry® extract: new and innovative antioxidants*, Dermatol. Ther., 20 (5), 322–329.
46. Farstvedt E., Stashak T.S., Othic A. (2004): *Update on topical wound medications*, Clin. Tech. Equine Pract., 3 (2), 164-172.
47. Fedko J., Filutowska E., Arct J. (2008): *Tendencje rozwoju na polskim rynku kosmetyków aptecznych*, Cosmetic Reporter, 1 (22), 10-11.
48. F'guyer S., Afaq F., Mukhtar H. (2003): *Photochemoprevention of skin cancer by botanical agents*, Photodermatol. Photoimmunol. Photomed., 19 (2), 56-72.
49. Field S., Hazelwood E., Bourke B., Bourke J.F. (2007): *Allergic contact dermatitis from tertiarybutylhydroquinone and Laureth 12 in a hair dye*, Contact Dermatitis, 56 (2), 116–117.
50. Frankel E.N. (1998): *Lipid Oxidation*, Wyd. The Oily Press LTD, Dundee, Scotland.
51. Frydrych A. (2007): *Najnowsze trendy rynkowe*, Cosmetic Reporter, 11/12, (20/21), 32-33.
52. Frydrych A. (2008): *Wiek naturalności – kosmetyczny ekotrend czy świadomy wybór*, Cosmetic Reporter, 2 (23), 30-31.
53. Gao X.H., Zhang L., Wei H., Chen H.D. (2008): *Efficacy and safety of innovative cosmeceuticals*, Clin. Dermatol., 26 (4), 367–374.
54. Georgetti S.R., Casagrande R., Moura-de-Carvalho Vicentini F.T., Verri W.A., Fonseca M.J.V. (2006): *Evaluation of the antioxidant activity of soybean extract by different in vitro methods and investigation of this activity after its incorporation in topical formulations*, Eur. J Pharm. Biopharm., 64 (1), 99–106.
55. Gertig H. (2007): *Regulacje prawne w kosmetyce*, Wyd. Naukowe Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu.
56. Getoff N. (2007): *Anti-aging and aging factors in life. The role of free radicals*, Radiat. Phys. Chem., 76 (10), 1577–1586.
57. Glinka Ł., Ochocki J. (2004): *Flavonoids and their synthetic derivatives in contemporary therapy of the diseases of the cardiovascular and urinary systems*, Pol. J. Cosmetol., 2, 70-80.
58. Glinka Ł., Ochocki J. (2005): *Natural antioxidants – the properties and applications in antineoplastic and antimicrobial therapy*, Pol. J. Cosmetol., 3, 162-172.
59. Glinka R. (2003): *Receptura kosmetyczna*, Wyd. MA Oficyna Wydawnicza, Łódź.

60. Glinka R. Góra J. (2000): *Związki naturalne w kosmetyce*, Wyd. Warsaw Voice, Warszawa.
61. Głód B.K., Olszewska E., Piszcz P. (2006): *Wolne rodniki a stres oksydacyjny*, *Tłuszcze Jadalne*, 3/4, 254-263.
62. Goć K., Ratajczak J. (2006): *Rynek kosmetyków*, *Poradnik Handlowca*, 6 (<http://www.poradnikhandlowca.com.pl>).
63. González S., Fernández-Lorente M., Gilaberte-Calzada Y. (2008): *The latest on skin photoprotection*, *Clin. Dermatol.*, 26 (6), 614–626.
64. Gramza-Michałowska A., Abramowski Z., Jovel E., Hęś M. (2008): *Antioxidant potential of herbs extracts and impact on HepG2 cells viability*, *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 7(4), 61-72.
65. Gryc A. (2006): *Płeć skóry*, *Kosmetyki i Biznes*, 1 (26), 62-66.
66. Hadshiew I.M., Eller M.S., Gilchrest B.A. (2000): *Skin aging and photoaging: the role of DNA damage and repair*, *Am. J. Contact Dermatitis*, 11 (1), 19-25.
67. Härtel B. (1996): *Mechanizmy obronne komórek przed wolnymi rodnikami*, *Pollena – TŚPK*, 5, 200-211.
68. Herrling T., Jung K., Chatelain E., Langenauer M. (2006): *Radical skin/sun protection factor RSF – Protection against UV-induced free radicals in skin*, *SÖFW-J.*, 132 (7), 24-30.
69. Herrling T., Jung K., Fuchs J. (2006): *Measurements of UV-generated free radicals/reactive oxygen species (ROS) in skin*, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 63 (4), 840–845.
70. Horan I., Clotworthy M., Fokunang C.N., Tomkins P.T. (2003): *The development of an in vitro screening strategy for topically applied products*, *J. Ethnopharmacol.*, 89 (1), 81–90.
71. http://pl.wikipedia.org/wiki/Oleje_roślinne.
72. http://www.grupakolastyna.pl/files/pdf/Raport_o_rynku.pdf
Rynek kosmetyczny w Polsce.
73. <http://www.poradnikhandlowca.com.pl/>
Rynek chemii gospodarczej, kosmetyków i artykułów higienicznych, *Poradnik Handlowca*, 2001/1.
74. <http://www.poradnikhandlowca.com.pl/>
Rynek chemii gospodarczej, kosmetyków i artykułów higienicznych, *Poradnik Handlowca*, 2002/1.

75. <http://www.rynekkosmetyczny.pl/> - *Kondycja krajowej branży kosmetycznej*.
76. Huang C.K., Miller T.A. (2007): *The truth about Over-the-Counter topical anti-aging products: a comprehensive review*, *Aesthetic Surg. J.*, 27 (4), 402-412.
77. Jabłońska-Trypuć J., Czerpak R. (2008): *Surowce kosmetyczne i ich składniki*, Wyd. MedPharm Polska, Wrocław.
78. Jambor J. (1998): *Kierunki rozwoju rynku kosmetyków ziołowych*, *Wiadomości Zielarskie*, 7/8, 4-7.
79. Jassim S.A., Naji M.A. (2003): *Novel antiviral agents: a medicinal plant perspective*, *J. Appl. Microbiol.*, 95 (3), 412-427.
80. Jędrzejko K., Kowalczyk B., Bacler B. (2006): *Rośliny kosmetyczne*, Wyd. Śląskiej Akademii Medycznej, Katowice.
81. Jędrzejko K., Wolszczyk W. (2006): *Naturalne, krajowe zasoby surowców roślinnych o właściwościach kosmetycznych – możliwości ich wykorzystania w przemyśle kosmetycznym i obrocie międzynarodowym*, *Herba Polonica*, 52 (3), 33-34.
82. Jurkowska S. (2003): *Surowce kosmetyczne*, Wyd. Wyższej Szkoły Fizykoterapii, Wrocław.
83. Karadeniz F., Burdurlu H.S., Koca N., Soyer Y (2005): *Antioxidant activity of selected fruits and vegetables grown in Turkey*, *Turk. J. Agric. For.*, 29 (4), 297-303.
84. Katalinic V., Milos M., Jukic M. (2006): *Screening of 70 medicinal plant extracts for antioxidant capacity and total phenols*; *Food Chem.*, 94 (4), 550-557.
85. Katsube T., Tabata H., Ohta Y., Yamasaki Y., Anuurad E., Shiwaku K., Yamane Y. (2004): *Screening for antioxidant activity in edible plant products: Comparison of low-density lipoprotein oxidation assay, DPPH radical scavenging assay and Folin-Ciocalteu assay*, *J. Agric. Food Chem.*, 52 (8), 2391-2396.
86. Kieć-Świerczyńska M., Kręcisz B., Świerczyńska-Machura D. (2004): *Uczulenia na kosmetyki II. Środki konserwujące*, *Medycyna Pracy*, 55 (3), 289-292.
87. Kleszczewska E., Jaszczuk A. (2008): *Badania nad stosowaniem kosmetyków przez kobiety i mężczyzn*, *Prob. Hig. Epidemiol.*, 89 (2), 275-278.
88. Kohlmünzer S. (2003): *Farmakognozja*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa
89. Konopacka-Brud I., Brud W. (2002): *Aktywne substancje roślinne w kosmetyce pielęgnacyjnej – nowe trendy*, *Wiadomości PTK*, 2, 2-10.

90. Kruszelnicka-Szapała I. (2004): *Badanie bezpieczeństwa kosmetyków rynkowych i profesjonalnych*, Materiały z konferencji: Polska Kosmetyka w Unii Europejskiej, Warszawa, 6-7.XI.2004.
91. Laguerre M., Lecomte J., Villeneuve P. (2007): *Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges*, Prog. Lipid Res., 46 (5), 244–282.
92. Lasch J., Schönfelder U., Walke M., Zellmer S., Beckert D. (1997): *Oxidative damage of human skin lipids. Dependence of lipid peroxidation on sterol concentration*, Biochim. Biophys. Acta, 1349 (2), 171-181.
93. Laskowska A. (2006): *Polski rynek kosmetyczny dobrze rokuje*, Cosmetic Reporter, 7, 30-31.
94. Lautenschläger H. (1999): *Ceramides – lipids with multiple assignments*, Kosmetik International, 11, 124-126.
95. Lautenschläger H. (2003): *Essential fatty acids – cosmetic from inside and outside*, Beauty Forum, 4, 54-56.
96. Lautenschläger H. (2004): *Lipophilic substances – oils and lipids in cosmetic products*, Kosmetik International, 4, 46-48.
97. Lautenschläger H. (2008): *Oils and fats in cosmetics products – Mother Nature contra petrochemical industry?*, Beauty Forum, 3, 102-106.
98. Lazarus M.C., Baumann L.S. (2001): *The use of cosmeceutical moisturizers*, Dermatol. Ther., 14, 200-207.
99. Lee J., Koo N., Min D.B. (2004): *Reactive Oxygen Species, Aging and Antioxidative Nutraceuticals*, Compr. Rev. Food Sci. Food Safety, 3, 21-33.
100. Ley J.P. (2001): *Phenolics acid amides of phenolics benzylamines against UVA-induced oxidative stress in skin*, Int. J. Cosmet. Sci., 23, 35-48.
101. Li H.B., Wong C.C., Cheng K.W., Chen F. (2008): *Antioxidant properties in vitro and total phenolic contents in methanol extracts from medicinal plants*, LWT-Food Sci. Technol., 41 (3), 385–390.
102. Linton S., Davies M.J., Dean R.T. (2001): *Protein oxidation and ageing*, Exp. Gerontol., 36 (9), 1503-1518.
103. Liu H., Qiu N., Ding H., Yao R. (2008): *Polyphenols contents and antioxidant capacity of 68 Chinese herbals suitable for medical or food uses*, Food Res. Int., 41 (4), 363–370.

104. Lupo M.P. (2001): *Antioxidants and vitamins in cosmetics*, Clin. Dermatol., 19 (4), 467-473.
105. Lutomski J. (1998): *Kosmetyki ziołowe – moda czy przyszłość*, Wiadomości Zielarskie, 7/8, 1-3.
106. Lutomski J. (2002): *Surowce zielarskie w zewnętrznym leczeniu skóry*, Wiadomości Zielarskie, 7, 4-6.
107. Maccarrone M., Catani M.V., Iraci S., Melino G., Finazzi A. (1997): *A survey of reactive oxygen species and their role in dermatology*, J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol., 8, 185-202.
108. Maisuthisakul P., Suttajit M., Pongsawatmanit R. (2007): *Assessment of phenolic content and free radical-scavenging capacity of some Thai indigenous plants*, Food Chem., 100 (4), 1409–1418.
109. Majeed M., Prakash L. (2005): *Novel natural approaches to anti-aging skin care*, Cosmetics & Toiletries Manufacture Worldwide, 11-15 (<http://www.in-cosmetics.com>).
110. Malinowska P., Szymusiak H. (2008): *Plant extracts as cosmetic ingredients*, Pol. J. Commodity Sci., 2 (15), 33-40.
111. Manosroi A., Saraphanchotiwitthaya A., Manosroi J. (2005): *In vitro immunomodulatory effect of Pouteria cambodiana (Pierre ex Dubard) Baehni extract*, J. Ethnopharmacol., 101 (1-3), 90–94.
112. Marcinkiewicz-Salmonowiczowa J. (1995): *Zarys chemii i technologii kosmetyków*, Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk.
113. Marnett L.J. (1999): *Lipid peroxidation—DNA damage by malondialdehyde*, Mutat. Res., 424 (1-2), 83–95.
114. Martini M.C. (2007): *Kosmetologia i farmakologia skóry*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa.
115. Marzec A. (2005): *Chemia kosmetyków*, Wyd. Dom Organizatora, Toruń.
116. Matławska I. (2005): *Farmakognozja*, Wyd. Akademii Medycznej, Poznań.
117. Mayer J.G., Uehleke B., Saum O.K. (2004): *Zioła Ojców Benedyktynów. Mieszanki i leczenie*, Wyd. Świat Książki, Warszawa.
118. MEMRB - Badanie Retail Tracking z lat 2003-2008.
119. Michniak J., Stolarczyk A., Burczyk J. (2001): *Działanie i zastosowanie polifenoli i garbników w medycynie*, Wiadomości Zielarskie, 9, 19-22.

120. Mielczarek C., Brzezińska E. (2000a): *Flavonoids in cosmetics and cosmetology. Part 1. Biological properties of flavonoids*, Pol. J. Cosmetol., 1, 11-21.
121. Mielczarek C., Brzezińska E. (2000b): *Flavonoids in cosmetics and cosmetology. Part 2. Flavonoid substances and their practical application*, Pol. J. Cosmetol., 2, 74-87.
122. Miliauskas G., Venskutonis P.R., van Beek T.A. (2004): *Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts*, Food Chem., 85, 231-237.
123. Miller P., Rawdanowicz H. (2005): *Towaroznawstwo wyrobów nieżywnościowych*, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa.
124. Mindell E. (1999): *Biblia ziół*, Wyd. Prószyński i S-ka S.A., Warszawa.
125. Molski M. (2005): *Chemia piękna*, Wyd. Wyższej Szkoły Zawodowej Pielęgnacji Zdrowia i Urody w Poznaniu, Poznań.
126. Mongkolsilp S., Pongbupakit I., Sae-Lee N., Sitthithaworn W. (2004): *Radical scavenging activity and total phenolic content of medicinal plants used in primary health care*, SWU J. Pharm. Sci., 9 (1), 32-35.
127. Morganti P. (2003): *Dry skin and moisturization*, Materiały z konferencji: AFC All For Cosmetics, Warszawa, 19-20.XI.2003.
128. Muggli R. (2005): *Systemic evening primrose oil improves the biophysical skin parameters of healthy adults*, Int. J. Cosmet. Sci., 27 (4), 243-249.
129. Nowakowski P. (2006): *Rynek kosmetyków*, Magazyn Wspólnoty Europejskiej, 15, 28.
130. Oborska A., Arct J., Mojski M. (2001): *Cosmetic application of flavonoids – practical aspects*, J. Pol. Soc. Cosm. Chem., 4 (3-4), 26-31.
131. Okayama Y. (2005): *Oxidative stress in allergic and inflammatory skin diseases*, Curr. Drug Targets Inflamm. Allergy, 4 (4), 517-519.
132. Omata N., Tsukahara H., Ito S., Ohshima Y., Yasutomi M., Yamada A., Jiang M., Hiraoka M., Nambu M., Deguchi Y., Mayumi M. (2001): *Increased oxidative stress in childhood atopic dermatitis*, Life Sci., 69 (2), 223–228.
133. Oszmiański J. (2007): *Metody oznaczania właściwości przeciwutleniających*, w: *Przeciwutleniacze w żywności. Aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne*, praca zbiorowa pod red. W. Grajka, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 519-532.

134. Peschel W., Sánchez-Rabaneda F., Diekmann W., Plescher A., Gartzía I., Jiménez D., Lamuela-Raventós R., Buxaderas S., Codina C. (2006): *An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes*, Food Chem., 97 (1), 137-150.
135. Petsitis X., Kipper K. (2007): *Kosmetyka ozdobna i pielęgnacja twarzy*, Wyd. MedPharm Polska, Wrocław.
136. Piechocińska K. (2005): *Rynek sprzedaży detalicznej wybranych kategorii kosmetycznych*, Kosmetyki i Biznes, 5 (24), 7-8.
137. Pietrucha K. (2006): *Europejskie trendy w kosmetyce pielęgnacyjnej do ciała*, Kosmetyki i Biznes, 1 (26), 16-18.
138. Pillai S., Oresajo C., Hayward J. (2005): *Ultraviolet radiation and skin aging: roles of reactive oxygen species, inflammation and protease activation, and strategies for prevention of inflammation-induced matrix degradation – a review*, Int. J. Cosmet. Sci., 27 (1), 17–34.
139. PN-93/A-86926. Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu Totox.
140. PN-EN ISO 6885:2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
141. PN-ISO 660:1998/A1:2004. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
142. PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
143. Potargowicz E., Szerszenowicz E. (2006): *Vegetal polyphenols in cosmetics*, Pol. J. Cosmetol., 9 (2), 70-76.
144. Pourmorad F., Hosseinimehr S.J., Shahabimajd N. (2006): *Antioxidant activity, phenol and flavonoids contents of some selected Iranian medicinal plants*, Afr. J. Biotechnol., 5 (11), 1142-1145.
145. Pytkowska K. (2003): *Wpływ lipidów na barierę naskórkową*, Wiadomości PTK, 2, 7-10.
146. Rabasco A.A.M., González R.M.L. (2000): *Lipids in pharmaceutical and cosmetic preparations*, Grasas y Aceites, 51 (1-2), 74-96.
147. Rabe J.H., Mamelak A.J., McElgunn P.J.S., Morison W.L., Sauder D.N. (2006): *Photoaging: mechanisms and repair*, J. Am. Acad. Dermatol., 55 (1), 1-19.

148. Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C (1999): *Antioxidant activity applying improved ABTS radical cation decolorization assay*, Free Radic. Biol. Med., 26 (9-10), 1231-1237.
149. Relhan V., Gupta S.K., Dayal S., Pandey R., Lal H. (2002): *Blood thiols and malondialdehyde levels in psoriasis*, J. Dermatol., 29 (7), 399–403.
150. Rosen C.F. (2003): *Topical and systemic photoprotection*, Dermatol. Ther., 16 (1), 8–15.
151. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 9 czerwca 2003 r. w sprawie kategoryzacji produktów będących kosmetykami (Dz. U. Nr 125, poz. 1168).
152. Sánchez-Moreno C., Larrauri J.A, Saura-Calixto F. (1998): *A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols*, J. Sci. Food. Agric, 76 (2), 270-276.
153. Sander C.S., Hong C., Hamm F., Elsner P., Thiele J.J. (2004): *Role of oxidative stress and the antioxidant network in cutaneous carcinogenesis*, Int. J. Dermatol., 43 (5), 326–335.
154. Schäfer-Korting M., Mehnert W., Korting H.C. (2007): *Lipid nanoparticles for improved topical application of drugs for skin diseases*, Adv. Drug Deliv. Rev., 59 (6), 427–443.
155. Schmid D., Züllli F., Nissen H.P, Prieur H. (2003): *Penetration and metabolism of isoflavones in human skin*, Cosmetics & Toiletries Magazine, 118 (9), 71-76.
156. Senderski M.E. (2004): *Prawie wszystko o ziołach*, Wyd. Senderski, Podkowa Leśna.
157. Sevin A, Öztaş P, Senen D, Han Ü, Karaman Ç, Tarimci N., Kartal M., Erdoğan B. (2007): *Effects of polyphenols on skin damage due to ultraviolet A rays: an experimental study on rats*, J. Eur. Acad. Dermatol. Venerol., 21 (5), 650–656.
158. Sezer E., Ozugurlu F., Ozyurt H., Sahin S., Etikan I. (2007): *Lipid peroxidation and antioxidant status in lichen planus*, Clin. Exp. Dermatol., 32 (4), 430–434.
159. Shahidi F., Naczki M. (2004): *Phenolics in food and nutraceuticals*, Wyd. CRC Press LLC, Florida.
160. Siekierski M. (2008): *Zasady certyfikacji kosmetyków naturalnych i organicznych*, Wiadomości Kosmetyczne, 11 (28), 10-13.
161. Sikora M. (2003): *Bioflawonoidy – naturalne antyoksydanty*, Rynek chemiczny, 2, 30-33.

162. Sikora M. (2008): *Egzotyczne oleje w kosmetykach*, Bez recepty, 2 (<http://bez-recepty.pgf.com.pl>).
163. Sikorski A. (2002): *Rynek kosmetyków w Polsce*, Kosmetyki & Biznes, 7 (<http://www.kosmetyk.pl>).
164. Singleton V.L., Rossi J.A. (1965): *Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents*, Am. J. Enol. Vitic., 16 (3), 144-158.
165. Solano F., Briganti S., Picardo M., Ghanem G. (2006): *Hypopigmenting agents: an updated review on biological, chemical and clinical aspects*, Pigment Cell Res., 19 (6), 550-571.
166. Sorg O. (2004): *Oxidative stress: a theoretical model or a biological reality?*, C. R. Biologies, 327 (7), 649–662.
167. Sparg S.G., Light M.E., van Staden J. (2004): *Biological activities and distribution of plant saponins*, J. Ethnopharmacol. 94 (2-3), 219–243.
168. Specyfikacje Techniczne ekstraktów roślinnych firm: Bielenda Polska, L'Angelica Włochy oraz Ennagram Francja.
169. Specyfikacje Techniczne olejów roślinnych firm: Statfold Wielka Brytania i FPI Sales USA.
170. Spiteller G. (2001): *Lipid peroxidation in aging and age-dependent diseases*, Exp. Gerontol., 36 (9), 1425-1457.
171. Sroka Z., Gamian A., Cisowski W. (2005): *Niskocząsteczkowe związki przeciwutleniające pochodzenia naturalnego*, Postępy Hig. Med. Dośw., 59, 34-41.
172. Stamatias G.N., de Sterke J., Hauser M., von Stetten O., van der Pol A. (2008): *Lipid uptake and skin occlusion following topical applications of oils on adult and infant skin*, J. Dermatol. Sci., 50, 135-142.
173. Starzyk E., Pytkowska K. (2007): *The safety of cosmetics is not only the Act on cosmetics. Responsibility. Information retrieval - sources and methods*, Materiały z konferencji: All For Cosmetics, Warszawa, 20-21.XI.2007.
174. Sułek M.W., Małysa A., Pytlas K. (2006): *Quality estimation of creams containing plant oils: soybean oil, grapeseed oil and corn oil*, Pol. J. Commodity Sci., 4 (9), 75-89.
175. Svobodová A., Psotová J., Walterová D. (2003): *Natural phenolics in prevention of UV-induced skin damage*, Biomed. Papers, 147 (2), 137-145

176. Sztolcman T., Puakowski R., Janowicz R. (2003): *Rynek chemii gospodarczej i kosmetyków*, Poradnik Handlowca, 1 (<http://www.poradnikhandlowca.com.pl/>).
177. Szukalska E. (2003): *Wybrane zagadnienia utleniania tłuszczów*, *Tłuszcze Jadalne*, 38 (1-2), 42-61.
178. Śmietanka B. (2006): *Ocena bezpieczeństwa kosmetyków. Warunki bezpieczeństwa składników i gotowego wyrobu*. Materiały z seminarium towarzyszącego Targom Biotechnologii i Biobiznesu Bio-Forum VII, Łódź, 19-20. IX. 2006.
179. Thannickal V.J., Fanburg B.L. (2000): *Reactive oxygen species in cell signaling*, *Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol.*, 279 (6), 1005-1028.
180. Thornfeldt C. (2005): *Cosmeceuticals containing herbs: fact, fiction and future*, *Dermatol. Surg.*, 31, 873-880.
181. Ustawa o kosmetykach z dnia 30 marca 2001 r. (Dz. U. Nr 42, poz. 473 ze zmianami).
182. Ustawa o ogólnym bezpieczeństwie produktów z dnia 12 grudnia 2003 r. (Dz. U. z 2003 r. Nr 229, poz. 2275 ze zmianami).
183. Wang K.H., Lin R.D., Hsu F.L., Huang Y.H., Chang H.C., Huang C.Y., Lee M.H. (2006): *Cosmetic applications of selected traditional Chinese herbal medicines*, *J. Ethnopharmacol.*, 106 (3), 353-359.
184. Wąsowicz E., Gramza A., Heś M., Jeleń H. H., Korczak J., Małecka M., Mildner-Szkudlarz S., Rudzińska M., Samotyja U., Zawirska-Wojtasiak R. (2004): *Oxidation of lipids in food*, *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 13, 87-100.
185. Wojdyło A., Oszmiański J., Czemerys R. (2007): *Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs*, *Food Chem.*, 105 (3), 940-949.
186. Wong C.C., Li H.B., Cheng K.W., Chen F. (2006): *A systematic survey of antioxidant activity of 30 Chinese medicinal plants using the ferric reducing antioxidant power assay*; *Food Chem.*, 97 (4), 705-711.
187. Wroniak M., Kwiatkowska M., Krygier K. (2006): *Charakterystyka wybranych olejów tłoczonych na zimno*, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.*, 2 (47), 46-58.
188. Wu X., Beecher G.R., Holden J.M., Haytowitz D.B., Gebhardt S.E., Prior R.L. (2004): *Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States*, *J. Agric. Food Chem.*, 52 (12), 4026-4037.

189. Yaar M., Gilchrest B.A. (2007): *Photoageing: mechanism, prevention and therapy*, Brit. J. Dermatol., 157 (5), 874–887.
190. Yamaki K., Taneda S., Yanagisawa R., Inoue K.I., Takano H., Yoshino S. (2007): *Enhancement of allergic responses in vivo and in vitro by butylated hydroxytoluene*, Toxicol. Appl. Pharmacol., 223 (2), 164–172.
191. Yildirim M., Baysal V., Inaloz H.S., Kesici D., Delibas N. (2003): *The role of oxidants and antioxidants in generalized vitiligo*, J. Dermatol., 30 (2), 104–108.
192. Yusuf N., Irby C., Katiyar S.K., Elmets C.A. (2007): *Photoprotective effects of green tea polyphenols*, Photodermatol. Photoimmunol. Photomed., 23 (1), 48–56

SPIS TABEL

1. Wartość sprzedaży kosmetyków pielęgnacyjnych na przełomie lat 2003-2008.....	14
2. Procentowy udział poszczególnych kategorii kosmetyków pielęgnacyjnych w całkowitej wartości sprzedaży na przełomie lat 2003-2008.....	14
3. Roślinne substancje biologicznie czynne i ich działanie kosmetyczne..	27
4. Działanie kosmetyczne ekstraktów roślinnych.....	29
5. Przybliżony skład kwasów tłuszczowych występujących w naturalnych tłuszczach roślinnych stosowanych w kosmetyce.....	33
6. Przybliżony skład mononienasyconych kwasów tłuszczowych występujących w naturalnych olejach roślinnych stosowanych w kosmetyce.....	34
7. Przybliżony skład wielonienasyconych kwasów tłuszczowych występujących w naturalnych olejach roślinnych stosowanych w kosmetyce.....	34
8. Skład chemiczny sebum i cementu międzykomórkowego.....	38
9. Działanie wybranych składników tłuszczów roślinnych na ludzką skórę.....	41
10. Źródła powstawania reaktywnych form tlenu RFT.....	44
11. Grupy przeciwutleniaczy stosowane w przemyśle kosmetycznym.....	53
12. Ekstrakty roślinne użyte do badań – skład surowca zielarskiego, działanie na skórę i zastosowanie w kosmetyce.....	62
13. Wyróżniki jakościowe badanych olejów roślinnych.....	67
14. Zawartość najważniejszych kwasów tłuszczowych w badanych olejach roślinnych.....	67
15. Najpopularniejsze ekstrakty roślinne występujące w emulsjach kosmetycznych dostępnych na polskim rynku.....	88
16. Najpopularniejsze tłuszcze i oleje roślinne występujące w emulsjach kosmetycznych dostępnych na polskim rynku.....	91
17. Zawartość związków fenolowych ogółem i flawonoidów w ekstraktach roślinnych.....	95

18. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktów roślinnych wyrażona wartością EC ₅₀ i AP (1/ EC ₅₀).....	101
19. Siła redukująca FRAP ekstraktów roślinnych.....	104
20. Potencjał przeciwutleniający TEAC ekstraktów roślinnych.....	106
21. Proponowany podział badanych ekstraktów roślinnych na trzy grupy przeciwutleniaczy.....	108
22. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju arganowego, przechowywanych w temperaturze 5°C.....	114
23. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju arganowego, przechowywanych w temperaturze 20°C.....	116
24. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju arganowego, przechowywanych w temperaturze 40°C.....	117
25. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju z kiełków pszenicy, przechowywanych w temperaturze 5°C.....	119
26. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju z kiełków pszenicy, przechowywanych w temperaturze 20°C.....	121
27. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju z kiełków pszenicy, przechowywanych w temperaturze 40°C.....	122
28. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju wiesiołkowego, przechowywanych w temperaturze 5°C.....	124
29. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju wiesiołkowego, przechowywanych w temperaturze 20°C.....	125
30. Aktywność przeciwutleniaczy (wyrażona jako współczynnik ochronny WO) w emulsjach kosmetycznych na bazie oleju wiesiołkowego, przechowywanych w temperaturze 40°C.....	127

31. Porównanie aktywności przeciwutleniającej (wyrażonej jako WO) ekstraktów roślinnych i BHT w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego, przechowywanych w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy.....	136
32. Porównanie aktywności przeciwutleniającej (wyrażonej jako WO) ekstraktów roślinnych i BHT w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego, przechowywanych w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy.....	137
33. Porównanie aktywności przeciwutleniającej (wyrażonej jako WO) ekstraktów roślinnych i BHT w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego, przechowywanych w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie.....	137
34. Zestawienie właściwości przeciwutleniających ekstraktu z aceroli, wierzby białej i róży dzikiej w układach modelowych.....	141
35. Sugerowane zastosowanie ekstraktów z aceroli, wierzby białej i dzikiej róży w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie 5% olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego, przechowywanych w trzech wariantach temperatur: 5°C, 20°C i 40°C.....	143

SPIS WYKRESÓW

1. Udział rodzimych roślin kosmetycznych i aromatycznych w całkowitej florze naczyniowej w Polsce.....	23
2. Krzywa wzorcowa do oznaczania zawartości związków fenolowych ogółem w ekstraktach roślinnych.....	72
3. Krzywa wzorcowa do oznaczania zawartości flawonoidów w ekstraktach roślinnych.....	73
4. Krzywa wzorcowa do obliczania zawartości DPPH [•] w układzie reakcyjnym.....	75
5. Krzywa wzorcowa do obliczania wartości FRAP.....	77
6. Krzywa wzorcowa do obliczania wartości TEAC.....	78
7. Krzywa wzorcowa do oznaczania zawartości nadtlenków w badanych emulsjach kosmetycznych.....	84
8. Zależność między ogólną zawartością związków fenolowych a ilością flawonoidów w badanych ekstraktach roślinnych.....	96
9. Zdolność wygaszania rodnika DPPH [•] przez ekstrakt z aceroli w zależności od jego stężenia.....	97
10. Zdolność wygaszania rodnika DPPH [•] przez ekstrakt z róży dzikiej w zależności od jego stężenia.....	97
11. Zdolność wygaszania rodnika DPPH [•] przez ekstrakt z wierzby białej w zależności od jego stężenia.....	97
12. Zdolność wygaszania rodnika DPPH [•] przez ekstrakt z arniki górskiej w zależności od jego stężenia.....	97
13. Zdolność wygaszania rodnika DPPH [•] przez ekstrakt z brzozy białej w zależności od jego stężenia.....	98
14. Zdolność wygaszania rodnika DPPH [•] przez ekstrakt z bzu czarnego w zależności od jego stężenia.....	98
15. Zdolność wygaszania rodnika DPPH [•] przez ekstrakt z głogu jednoszyjkowego w zależności od jego stężenia.....	98
16. Zdolność wygaszania rodnika DPPH [•] przez ekstrakt z lipy drobnolistnej w zależności od jego stężenia.....	98

17. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z miodunki plamistej w zależności od jego stężenia.....	98
18. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z rdestu ptasiego w zależności od jego stężenia.....	98
19. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z perłowca japońskiego w zależności od jego stężenia.....	99
20. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z kocanki włoskiej w zależności od jego stężenia.....	99
21. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z łopianu większego w zależności od jego stężenia.....	99
22. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z róży stulistnej w zależności od jego stężenia.....	99
23. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z bylicy piołun w zależności od jego stężenia.....	99
24. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z róży chińskiej w zależności od jego stężenia.....	99
25. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z nostrzyka żółtego w zależności od jego stężenia.....	100
26. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z wąkroty azjatyckiej w zależności od jego stężenia.....	100
27. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z borówki czarnej w zależności od jego stężenia.....	100
28. Zdolność wygaszania rodnika DPPH• przez ekstrakt z rokitnika zwyczajnego w zależności od jego stężenia.....	100
29. Zależność między ogólną zawartością związków fenolowych a wartością EC ₅₀ ekstraktów roślinnych.....	102
30. Zależność między ogólną zawartością związków fenolowych a aktywnością przeciwutleniającą AP [1/EC ₅₀] ekstraktów roślinnych..	102
31. Zależność między ogólną zawartością związków fenolowych a wartością FRAP ekstraktów roślinnych.....	105
32. Zależność między ogólną zawartością związków fenolowych a wartością TEAC ekstraktów roślinnych.....	107

33. Stabilność próbek kontrolnych emulsji kosmetycznych przechowywanych w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy.....	112
34. Stabilność próbek kontrolnych emulsji kosmetycznych przechowywanych w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy.....	112
35. Stabilność próbek kontrolnych emulsji kosmetycznych przechowywanych w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie.....	113
36. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju arganowego, podczas ich przechowywania przez 6 miesięcy w temperaturze 5°C.....	114
37. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju arganowego, podczas ich przechowywania przez 6 miesięcy w temperaturze 20°C.....	116
38. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju arganowego, podczas ich przechowywania przez 4 tygodnie w temperaturze 40°C.....	117
39. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju z kiełków pszenicy, podczas ich przechowywania przez 6 miesięcy w temperaturze 5°C.....	119
40. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju z kiełków pszenicy, podczas ich przechowywania przez 6 miesięcy w temperaturze 20°C.....	120
41. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju z kiełków pszenicy, podczas ich przechowywania przez 4 tygodnie w temperaturze 40°C.....	122
42. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju wiesiołkowego, podczas ich przechowywania przez 6 miesięcy w temperaturze 5°C.....	124

43. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju wiesiołkowego, podczas ich przechowywania przez 6 miesięcy w temperaturze 20°C.....	125
44. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na przebieg utleniania w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju wiesiołkowego, podczas ich przechowywania przez 4 tygodnie w temperaturze 40°C.....	127
45. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z aceroli 1% w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C).....	129
46. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z aceroli 5% w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C).....	129
47. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z wierzby białej 1% w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C).....	131
48. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z wierzby białej 5% w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C).....	131
49. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z róży dzikiej 1% w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C).....	133
50. Aktywność przeciwutleniająca ekstraktu z róży dzikiej 5% w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kielków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C).....	134

51. Aktywność przeciwutleniająca 0,01% BHT w emulsjach kosmetycznych na bazie trzech różnych olejów roślinnych: arganowego, z kiełków pszenicy i wiesiołkowego w różnych warunkach przechowywania (5°C, 20°C i 40°C).....	135
---	-----

SPIS RYSUNKÓW

1.	Warstwa rogowa naskórka złożona z korneocytów i tzw. cementu międzykomórkowego.....	38
2.	Cement międzykomórkowy naskórka.....	38
3.	Stres oksydacyjny w skórze.....	45
4.	Budowa pierścienia flawonoidów.....	55

SPIS SCHEMATÓW

1.	Surowce zielarskie – kierunki zagospodarowania.....	22
2.	Wymagania dla bazy tłuszczowej emulsji kosmetycznej.....	36
3.	Kosmetyczne działanie lipidów naniesionych w postaci emulsji na ludzką skórę.....	40
4.	Równowaga oksydacyjna.....	43
5.	Stres oksydacyjny.....	43
6.	Szkodliwe działanie wolnych rodników na skórę.....	45
7.	Efekty działania RFT na białka i aminokwasy.....	47
8.	Tok postępowania z materiałem badawczym.....	59
9.	Etapy procesu towaroznawczej analizy oferty rynkowej producentów kosmetyków.....	70

ZAŁĄCZNIK

Tabela 1. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na zmiany zawartości nadtlenu w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju arganowego, podczas ich przechowywania w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy (wartości średnie, n=4)

Warianty próbek	Czas [dni]						
	0	31	59	90	120	150	183
Próba kontrolna	0,22 ±0,01	0,41 ±0,02	0,48 ±0,02	0,50 ±0,02	0,59 ±0,02	0,70 ±0,02	0,80 ±0,03
+ acerola 1%	0,22 ±0,01	0,40 ±0,01	0,50 ±0,02	0,67 ±0,03	0,91 ±0,05	1,41 ±0,06	1,66 ±0,03
+ acerola 5%	0,22 ±0,01	0,33 ±0,01	0,41 ±0,02	0,42 ±0,03	0,45 ±0,01	0,47 ±0,02	0,55 ±0,02
+ wierzba biała 1%	0,22 ±0,01	0,36 ±0,03	0,40 ±0,01	0,44 ±0,01	0,46 ±0,02	0,54 ±0,03	0,60 ±0,04
+ wierzba biała 5%	0,22 ±0,01	0,30 ±0,02	0,32 ±0,02	0,32 ±0,02	0,34 ±0,03	0,37 ±0,02	0,41 ±0,02
+ róża dzika 1%	0,22 ±0,01	0,43 ±0,01	0,44 ±0,01	0,46 ±0,03	0,48 ±0,03	0,52 ±0,02	0,56 ±0,02
+ róża dzika 5%	0,22 ±0,01	0,45 ±0,02	0,46 ±0,02	0,47 ±0,04	0,48 ±0,02	0,53 ±0,01	0,88 ±0,04
+ BHT 0,01%	0,22 ±0,01	0,28 ±0,01	0,30 ±0,01	0,32 ±0,01	0,37 ±0,02	0,40 ±0,01	0,42 ±0,03

Źródło: badania własne

Tabela 2. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na zmiany zawartości nadtlenu w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju arganowego, podczas ich przechowywania w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy (wartości średnie, n=4)

Warianty próbek	Czas [dni]						
	0	31	59	90	120	150	183
Próba kontrolna	0,22 ±0,01	0,63 ±0,02	0,92 ±0,04	1,09 ±0,05	1,17 ±0,09	1,69 ±0,11	1,15 ±0,08
+ acerola 1%	0,22 ±0,01	2,46 ±0,11	3,61 ±0,22	4,45 ±0,06	4,66 ±0,11	5,42 ±0,31	4,24 ±0,23
+ acerola 5%	0,22 ±0,01	0,72 ±0,03	1,43 ±0,02	1,81 ±0,04	2,13 ±0,12	1,64 ±0,06	0,99 ±0,03
+ wierzba biała 1%	0,22 ±0,01	0,43 ±0,02	0,45 ±0,03	0,55 ±0,02	0,62 ±0,03	0,73 ±0,03	1,34 ±0,07
+ wierzba biała 5%	0,22 ±0,01	0,57 ±0,03	0,69 ±0,04	0,73 ±0,02	0,79 ±0,03	1,10 ±0,08	1,25 ±0,11
+ róża dzika 1%	0,22 ±0,01	0,56 ±0,02	0,65 ±0,05	0,78 ±0,04	1,34 ±0,12	1,85 ±0,13	3,60 ±0,21
+ róża dzika 5%	0,22 ±0,01	0,53 ±0,03	0,56 ±0,02	0,58 ±0,04	0,61 ±0,03	0,67 ±0,01	0,75 ±0,06
+ BHT 0,01%	0,22 ±0,01	0,54 ±0,02	0,63 ±0,01	0,67 ±0,05	0,69 ±0,04	0,71 ±0,03	0,38 ±0,02

Źródło: badania własne

Tabela 3. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na zmiany zawartości nadtlenczków w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju arganowego, podczas ich przechowywania w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie (wartości średnie, n=4)

Warianty próbek	Czas [dni]					
	0	4	11	18	27	31
Próba kontrolna	0,22 ±0,01	0,60 ±0,03	0,75 ±0,05	0,78 ±0,03	0,87 ±0,05	1,20 ±0,09
+ acerola 1%	0,22 ±0,01	1,04 ±0,04	1,13 ±0,03	1,22 ±0,11	1,26 ±0,05	1,44 ±0,08
+ acerola 5%	0,22 ±0,01	0,34 ±0,02	0,40 ±0,01	0,46 ±0,03	0,50 ±0,02	0,66 ±0,05
+ wierzba biała 1%	0,22 ±0,01	0,29 ±0,01	0,64 ±0,02	0,68 ±0,03	0,70 ±0,01	0,95 ±0,05
+ wierzba biała 5%	0,22 ±0,01	0,47 ±0,03	0,97 ±0,05	1,07 ±0,02	1,25 ±0,05	1,29 ±0,06
+ róża dzika 1%	0,22 ±0,01	0,26 ±0,01	0,44 ±0,03	0,54 ±0,03	0,54 ±0,05	0,64 ±0,03
+ róża dzika 5%	0,22 ±0,01	0,46 ±0,02	0,74 ±0,05	0,88 ±0,05	1,04 ±0,03	1,11 ±0,10
+ BHT 0,01%	0,22 ±0,01	0,30 ±0,02	0,31 ±0,01	0,32 ±0,03	0,35 ±0,02	0,68 ±0,05

Źródło: badania własne

Tabela 4. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na zmiany zawartości nadtlenczków w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju z kielków pszenicy, podczas ich przechowywania w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy (wartości średnie, n=4)

Warianty próbek	Czas [dni]						
	0	29	57	88	117	149	180
Próba kontrolna	0,33 ±0,01	1,36 ±0,10	3,05 ±0,21	3,68 ±0,11	4,70 ±0,17	5,80 ±0,09	6,22 ±0,22
+ acerola 1%	0,33 ±0,01	0,55 ±0,02	1,43 ±0,05	2,93 ±0,11	4,47 ±0,12	7,33 ±0,09	7,82 ±0,31
+ acerola 5%	0,33 ±0,01	0,43 ±0,02	0,66 ±0,03	0,77 ±0,03	1,08 ±0,05	1,93 ±0,08	1,72 ±0,11
+ wierzba biała 1%	0,33 ±0,01	0,63 ±0,04	1,52 ±0,12	1,82 ±0,12	2,46 ±0,11	3,27 ±0,14	3,15 ±0,07
+ wierzba biała 5%	0,33 ±0,01	0,57 ±0,04	0,82 ±0,02	1,12 ±0,08	1,43 ±0,07	2,04 ±0,12	3,15 ±0,22
+ róża dzika 1%	0,33 ±0,01	0,82 ±0,07	1,90 ±0,11	3,00 ±0,13	3,45 ±0,11	5,52 ±0,34	5,26 ±0,21
+ róża dzika 5%	0,33 ±0,01	0,46 ±0,02	0,92 ±0,06	1,03 ±0,09	1,09 ±0,04	1,33 ±0,02	0,85 ±0,03
+ BHT 0,01%	0,33 ±0,01	0,47 ±0,02	1,02 ±0,02	1,15 ±0,08	1,26 ±0,07	1,73 ±0,11	0,63 ±0,06

Źródło: badania własne

Tabela 5. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na zmiany zawartości nadtlenczków w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju z kielków pszenicy, podczas ich przechowywania w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy (wartości średnie, n=4)

Warianty próbek	Czas [dni]						
	0	29	57	88	117	149	180
Próba kontrolna	0,33 ±0,01	5,19 ±0,23	6,43 ±0,14	10,86 ±0,78	16,56 ±0,65	24,32 ±1,45	26,37 ±1,34
+ acerola 1%	0,33 ±0,01	5,85 ±0,12	8,81 ±0,32	14,79 ±0,52	18,40 ±1,22	26,33 ±1,14	41,33 ±2,43
+ acerola 5%	0,33 ±0,01	1,50 ±0,07	3,92 ±0,22	8,50 ±0,43	9,43 ±0,31	13,59 ±1,10	24,29 ±1,32
+ wierzba biała 1%	0,33 ±0,01	2,35 ±0,08	3,33 ±0,12	3,94 ±0,14	4,00 ±0,21	4,43 ±0,29	5,86 ±0,32
+ wierzba biała 5%	0,33 ±0,01	0,79 ±0,22	1,05 ±0,07	1,35 ±0,11	1,39 ±0,09	2,57 ±0,14	1,05 ±0,10
+ róża dzika 1%	0,33 ±0,01	3,44 ±0,18	5,30 ±0,21	9,81 ±0,65	9,98 ±0,32	17,19 ±1,11	19,52 ±0,99
+ róża dzika 5%	0,33 ±0,01	0,70 ±0,05	0,78 ±0,03	1,08 ±0,04	1,16 ±0,09	2,59 ±0,16	9,47 ±0,56
+ BHT 0,01%	0,33 ±0,01	0,83 ±0,04	1,81 ±0,11	2,70 ±0,07	2,93 ±0,12	7,00 ±0,42	4,12 ±0,21

Źródło: badania własne

Tabela 6. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na zmiany zawartości nadtlenczków w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju z kielków pszenicy, podczas ich przechowywania w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie (wartości średnie, n=4)

Warianty próbek	Czas [dni]					
	0	4	11	19	25	29
Próba kontrolna	0,33 ±0,01	2,18 ±0,12	4,88 ±0,32	6,85 ±0,11	7,65 ±0,53	5,90 ±0,41
+ acerola 1%	0,33 ±0,02	1,98 ±0,12	4,61 ±0,32	5,45 ±0,41	6,27 ±0,11	4,36 ±0,13
+ acerola 5%	0,33 ±0,01	1,29 ±0,09	2,93 ±0,12	4,57 ±0,31	5,22 ±0,11	3,05 ±0,12
+ wierzba biała 1%	0,33 ±0,01	1,24 ±0,08	3,33 ±0,22	4,86 ±0,11	5,43 ±0,12	3,77 ±0,32
+ wierzba biała 5%	0,33 ±0,01	1,33 ±0,08	2,39 ±0,10	3,64 ±0,31	4,48 ±0,12	2,93 ±0,10
+ róża dzika 1%	0,33 ±0,01	1,85 ±0,12	4,19 ±0,32	5,07 ±0,16	5,22 ±0,30	5,04 ±0,20
+ róża dzika 5%	0,33 ±0,01	1,07 ±0,08	2,63 ±0,13	3,64 ±0,20	3,72 ±0,21	3,27 ±0,18
+ BHT 0,01%	0,33 ±0,01	0,78 ±0,04	1,13 ±0,02	1,40 ±0,03	1,68 ±0,10	1,87 ±0,32

Źródło: badania własne

Tabela 7. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na zmiany zawartości nadtlenczków w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju wiesiołkowego, podczas ich przechowywania w temperaturze 5°C przez 6 miesięcy (wartości średnie, n=4)

Warianty próbek	Czas [dni]						
	0	29	62	91	121	150	175
Próba kontrolna	0,20 ±0,01	1,87 ±0,07	3,64 ±0,04	4,54 ±0,11	6,25 ±0,31	7,29 ±0,22	12,29 ±0,84
+ acerola 1%	0,20 ±0,01	0,59 ±0,03	4,10 ±0,15	7,13 ±0,23	13,55 ±0,17	13,72 ±0,97	17,05 ±1,00
+ acerola 5%	0,20 ±0,01	0,40 ±0,02	1,13 ±0,09	1,32 ±0,07	1,40 ±0,10	1,54 ±0,12	2,06 ±0,08
+ wierzba biała 1%	0,20 ±0,01	0,87 ±0,02	1,69 ±0,06	1,84 ±0,09	2,65 ±0,12	3,57 ±0,22	4,28 ±0,17
+ wierzba biała 5%	0,20 ±0,01	0,42 ±0,01	0,57 ±0,02	1,07 ±0,09	1,48 ±0,04	2,52 ±0,11	2,94 ±0,12
+ róża dzika 1%	0,20 ±0,01	1,16 ±0,05	1,93 ±0,08	2,39 ±0,20	3,32 ±0,17	3,69 ±0,13	4,99 ±0,21
+ róża dzika 5%	0,20 ±0,01	0,55 ±0,04	0,57 ±0,02	0,63 ±0,02	0,71 ±0,03	0,83 ±0,04	1,11 ±0,05
+ BHT 0,01%	0,20 ±0,01	0,50 ±0,02	0,60 ±0,01	0,65 ±0,03	1,11 ±0,05	1,49 ±0,02	1,62 ±0,06

Źródło: badania własne

Tabela 8. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na zmiany zawartości nadtlenczków w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju wiesiołkowego, podczas ich przechowywania w temperaturze 20°C przez 6 miesięcy (wartości średnie, n=4)

Warianty próbek	Czas [dni]						
	0	29	62	91	121	150	175
Próba kontrolna	0,20 ±0,01	5,93 ±0,22	9,53 ±0,34	18,44 ±0,88	18,88 ±1,11	22,74 ±0,87	23,83 ±1,06
+ acerola 1%	0,20 ±0,01	8,89 ±0,27	12,24 ±1,00	17,20 ±0,98	17,31 ±1,09	19,36 ±1,22	25,96 ±0,78
+ acerola 5%	0,20 ±0,01	1,36 ±0,07	3,79 ±0,27	6,55 ±0,14	10,74 ±0,27	14,09 ±1,11	14,33 ±1,20
+ wierzba biała 1%	0,20 ±0,01	1,47 ±0,11	2,33 ±0,19	2,61 ±0,14	2,91 ±0,09	4,69 ±0,12	9,55 ±0,47
+ wierzba biała 5%	0,20 ±0,01	0,96 ±0,04	1,10 ±0,07	1,22 ±0,09	2,40 ±0,10	3,30 ±0,17	5,74 ±0,23
+ róża dzika 1%	0,20 ±0,01	2,89 ±0,10	3,08 ±0,13	3,26 ±0,21	5,70 ±0,17	9,10 ±0,27	17,84 ±1,08
+ róża dzika 5%	0,20 ±0,01	0,65 ±0,03	0,97 ±0,07	1,64 ±0,09	1,95 ±0,05	2,80 ±0,11	13,04 ±0,51
+ BHT 0,01%	0,20 ±0,01	0,61 ±0,03	1,40 ±0,09	1,71 ±0,08	2,61 ±0,11	2,92 ±0,13	3,20 ±0,21

Źródło: badania własne

Tabela 9. Wpływ dodatku przeciwutleniacza na zmiany zawartości nadtlenków w emulsjach kosmetycznych, sporządzonych na bazie oleju wiesiołkowego, podczas ich przechowywania w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie (wartości średnie, n=4)

Warianty próbek	Czas [dni]					
	0	3	10	15	22	28
Próba kontrolna	0,20 ±0,01	1,75 ±0,09	3,70 ±0,11	5,44 ±0,07	7,96 ±0,32	15,02 ±0,87
+ acerola 1%	0,20 ±0,01	1,29 ±0,09	2,70 ±0,07	4,94 ±0,11	12,07 ±0,11	15,49 ±0,13
+ acerola 5%	0,20 ±0,01	0,75 ±0,02	1,58 ±0,05	4,18 ±0,12	5,21 ±0,14	15,20 ±1,08
+ wierzba biała 1%	0,20 ±0,01	0,90 ±0,06	1,74 ±0,09	3,18 ±0,12	4,44 ±0,13	15,54 ±0,67
+ wierzba biała 5%	0,20 ±0,01	0,99 ±0,07	1,81 ±0,05	3,59 ±0,14	6,38 ±0,21	13,17 ±0,98
+ róża dzika 1%	0,20 ±0,01	0,98 ±0,05	2,58 ±0,11	4,56 ±0,21	8,34 ±0,45	15,15 ±0,87
+ róża dzika 5%	0,20 ±0,01	0,69 ±0,05	1,64 ±0,11	2,43 ±0,09	13,26 ±0,12	14,49 ±0,80
+ BHT 0,01%	0,20 ±0,01	0,50 ±0,03	0,55 ±0,02	0,70 ±0,03	6,76 ±0,23	11,86 ±1,05

Źródło: badania własne