

**Zastosowanie ekstraktu z kory dębu pozyskanego
w warunkach nadkrytycznego CO₂ jako składnika
kompozycji myjących**
**Use of supercritical CO₂ oak bark extract as a component
of cleansing cosmetics**

Elżbieta Sikora, Agnieszka Łach, Jan Ogonowski

Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki,
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, e-mail: esikora@pk.edu.pl

Słowa kluczowe: kosmetyki do mycia, ekstrakt z kory dębu
Keywords: cleansing cosmetics, oak bark extract

Streszczenie

Celem pracy było opracowanie kompozycji do mycia zawierających jako składnik przeciw-bakteryjny i sebotatyczny, ekstrakt z kory dębu pozyskany w warunkach nadkrytycznych CO₂ (SC-CO₂). Na podstawie opracowanych receptur otrzymano serię produktów zawierających w swoim składzie od 0,1% do 0,5% ekstraktu. Jako główne składniki myjące zastosowano łagodne związki powierzchniowo czynne (ZPCz): alkilopoliglukozydy, glutaminiany, glicyniany i sarkozyniany. Dla stabilnych produktów przeprowadzono badania właściwości fizykochemicznych i użytkowych, badano pH, napięcie powierzchniowe, lepkość, właściwości myjące i pianotwórcze. Dla wybranych produktów, za pomocą analizatora skóry AramoTS, przeprowadzono badania aparaturowe oceniające wpływ produktów na stan skóry. Analiza otrzymanych wyników wykazała, że ekstrakt SC-CO₂ z kory dębu może znaleźć zastosowanie jako składnik aktywny w kompozycjach myjących przeznaczonych do pielęgnacji cery tłustej i trądzikowej. Otrzymano stabilne produkty do mycia, które dzięki zawartości ekstraktu z kory dębu wykazywały działanie zmniejszające tłustość skóry.

Summary

The aim of this work was an elaboration of cleansing compositions, containing as an antimicrobial and sebotatic active, oak bark extract obtained by supercritical CO₂ extraction (SC-CO₂ oak bark extract). Series of the products consisting of mild surfactants (alkil polyglucoside, sarcosinate, glutamate and glycinate) and different amount of the extract (0,1 up to 0,5%) were obtained. The physicochemical and user properties of the formulations were studied. The foam ability, foam durability index, surface tension, pH and reological properties were determined. Additionally, for the selected products, their effect on skin conditions were investigated, using AramoTS skin diagnosis system. The obtained result showed that the SC-CO₂ oak bark extract could be successfully used in cleansing formulations designed for the care of greasy and acne skin. The prepared products exhibited the high stability and, due to the oak bark extract addition, antibacterial, astringent and antioxidant properties.

Wstęp

Wśród trendów obowiązujących obecnie na rynku produktów kosmetycznych, wyraźnie widoczne jest zapotrzebowanie na produkty naturalne, „bio-kosmetyki”, oparte na wysokiej jakości, bezpiecznych, przyjaznych dla środowiska surowcach, pozyskiwanych z roślin lub źródeł odnawialnych. Szczególną uwagę wśród surowców zwraca się na wybór, emulgatorów, emolientów czy w przypadku kosmetyków do mycia – surfaktantów. Powszechnie stosowane w kosmetykach do mycia, jako główne środki powierzchniowo czynne (ZPCz), alkilosiarczany wykazują dobre właściwości myjące i pieniące, niestety nadmiernie odtłuszczają powierzchnię skóry i włosów, w efekcie mogą powodować podrażnienia. Stąd coraz większą popularnością cieszą się produkty zawierające łagodne ZPCz, takie jak alkilopoliglukozydy, sulfobursztyniany czy pochodne aminokwasów i kwasów tłuszczowych (glicyniany, sarkozyniany czy glutaminiany). Związki te charakteryzują się dobrymi właściwościami myjącymi i pieniącymi, wykazując przy tym łagodne działanie w stosunku do skóry i włosów. Dużym powodzeniem cieszą się produkty wielofunkcyjne, np. w przypadku kosmetyków do mycia coraz częściej oprócz dobrych właściwości myjących i pieniących, oczekuje się działania pielęgnacyjnego. Chętnie stosowane są ekstrakty roślinne, z jednej strony jako surowce nadające kosmetykom naturalny charakter z drugiej jako źródło substancji aktywnych biologicznie. Przykładem surowca roślinnego, który znalazł zastosowanie jako składnik aktywny preparatów do higieny intymnej, kosmetyków do pielęgnacji cery tłustej i trądzikowej czy szamponów do włosów przetłuszczających się jest ekstrakt z kory dębu. Surowiec do pozyskiwania kory stanowią dwa gatunki dębu: szypułkowy (*Quercus robur* L.) i bezszypułkowy (*Quercus sessilis*). Oba gatunki występują powszechnie w strefie umiarkowanej w Europie (również w Polsce) i Ameryce Północnej [1]. Kora dębu stanowi bogate źródło garbników (nawet do 20%), ponadto zawiera triterpeny, flawonoidy (m.in. kwercetynę), kwasy fenolowe (galusowy i elagowy), katechiny, pektyny, żywice fenolowe, kwercytol $C_6H_7(OH)_5$ oraz fitoncydy [2, 3, 4]. Dzięki zawartości wymienionych substancji aktywnych ekstrakty z kory dębu wykazują szerokie spektrum aktywności biologicznej, działają ściągająco, przeciwzapalnie, przeciwbakteryjnie, przeciwgrzybicznie, przeciwwirusowo i antyoksydacyjnie [4, 5, 6, 7]. W produktach kosmetycznych najczęściej stosowane są wodne i wodnoetanolowe ekstrakty z kory dębu.

Celem pracy było opracowanie kompozycji do mycia zawierających, jako składnik przeciwbakteryjny i sebostatyczny, ekstrakt z kory dębu pozyskany w warunkach nadkrytycznych CO_2 (SC- CO_2).

Metody i materiały

Badano wpływ dodatku SC-CO₂ ekstraktu z kory dębu na właściwości preparatów do mycia. Na podstawie opracowanych receptur (Tabela 1). Otrzymano łącznie serię 12 produktów: trzy receptury bazowe R1, R2, R3 a następnie w oparciu o receptury bazowe, produkty zawierające odpowiednio 0,1%, 0,3% i 0,5% ekstraktu (R1-01, R1-03, R1-05; R2-01, R2-03, R2-05; R3-01, R3-03, R3-05). Każdy z produktów przygotowano według takiej samej metodyki. W pierwszej kolejności ekstrakt dyspergowano w mieszaninie surfaktantów, a następnie łączono z oddzielnie przygotowaną fazą wodną zawierającą pozostałe składniki (glicerynę, gumę ksantanową, benzoesan sodu). Całość mieszano, w temperaturze T=50°C, do uzyskania jednorodnego układu. W ostatnim etapie, w celu uzyskania wartości odpowiadającej fizjologicznemu pH skóry, regulowano pH kosmetyków za pomocą dodatku 30% roztworu kwasu cytrynowego.

Tabela 1. Skład bazowych receptur

Table 1. The composition of the base recipes

Składnik	Nazwa INCI	Producent	Zawartość [%] mas.		
			R1	R2	R3
Plantacare 1200 UP	Lauryl Glucoside	BASF SE	10	-	8
Plantapon ACG HC	Sodium Cocoyl Glutamate	BASF SE	10	15	-
Rewoteric AM C	Sodium cocoamphoacetate	EVONIC	10	-	10
Crodasinic LS30 ONT	Sodium Lauroyl Sarcosinate	Croda	-	15	10
Sodium Lauryl Sulfate	Sodium Lauryl Sulfate	Sigma - Aldrich	-	-	2
Benzoesan sodu	Sodium benzoate	Brenntag Polska	0,5	0,5	0,5
Gliceryna	Glycerin	Chempol	5	5	5
Kwas cytrynowy	Citric Acid	POCH Gliwice	q.s.	q.s.	q.s.
Guma ksantanowa	Ksantan gum	Brenntag Polska	0,5	0,5	0,5
Woda	Water	-	do 100	do 100	do 100

Dla stabilnych produktów przeprowadzono badania właściwości fizykochemicznych i użytkowych. Pomiar napięcia powierzchniowego 1% roztworów opracowanych produktów przeprowadzono metodą tensometryczną, z zastosowaniem pierścienia Du Nouya, (tensjometr STA-1 1.0.0.28 firmy Sinterface Technologies). Właściwości pianotwórcze badano w oparciu o metodę Ross'a Miles'a [8]. Lepkość szamponów wyznaczono za pomocą reometru rotacyjnego firmy Brookfield wyposażonego w układ pomiarowy

plytka/stożek (stożek: C-75-1). Wartości pH szamponów określano stosując pH-metr Seven Multi firmy Melttler Tolendo. Wszystkie wymienione powyżej, pomiary prowadzono w $T = 25^{\circ}\text{C}$. Stabilność szamponów oceniano organoleptycznie, obserwując preparaty przechowywane w temperaturze otoczenia przez okres 2 miesięcy. Na podstawie testu Mikrocount® Combi firmy Schülke sprawdzono czystość mikrobiologiczną otrzymanych kosmetyków. Efektywność działania kosmetyków określano w oparciu o test probantów, przeprowadzony na piętnastoosobowej grupie, za pomocą analizatora skóry „AramoTS” (Aram HUVIS Co., Ltd) wyposażonego w sebumetr. Pomiar został przeprowadzony na twarzy, w strefie T i U, przed zastosowaniem produktu i 15 minut po tym zabiegu. Produkty wytypowane do badania aparaturowego (R2, R2-0,5) poddano wcześniej ocenie na potencjał drażniący (zastosowano Zein Protein Test) [9].

Wyniki i dyskusja

Uzyskano produkty o jednorodnej konsystencji, stabilne w czasie przechowywania (okres 2 miesięcy), o jasnożółtym zabarwieniu. Wartości pH produktów mieściły się w granicach 5,9–6,0. Testy mikrobiologiczne potwierdziły czystość badanych receptur (na płytkach agarowych nie zaobserwowano rozwoju żadnych mikroorganizmów). Test z zeiną (proteiną kukurydzy) potwierdził łagodne działanie preparatów: bazy R2 oraz kompozycji zawierającej 0,5% ekstraktu CO_2 z kory dębu (R2-0,5). Ilość rozpuszczonego białka, w 10% roztworze badanych produktów, wyniosła mniej niż 5%, co wskazuje na brak działania drażniącego.

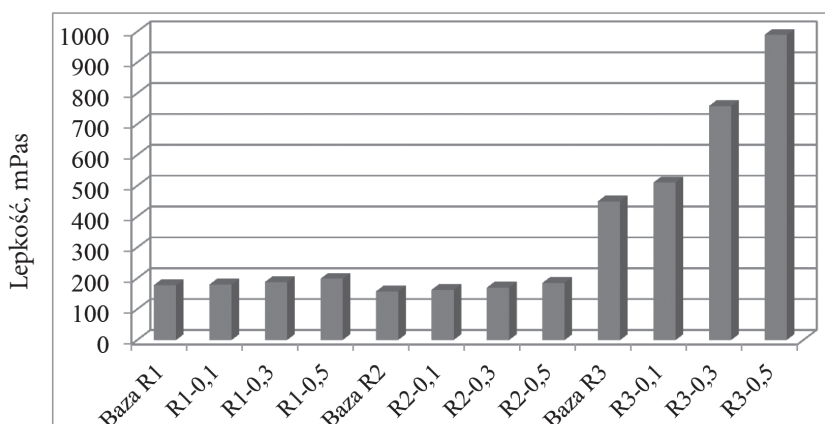
Wyniki badań fizykochemicznych wykazały, że otrzymane produkty charakteryzowały się dobrymi właściwościami użytkowymi, a dodatek ekstraktu nie zmieniał znacząco właściwości użytkowych kosmetyków. Zastosowanie w preparatach do mycia, jako źródła substancji czynnych, hydrofobowego ekstraktu z kory dębu pozyskanego w warunkach nadkrytycznych CO_2 , w ilości 0,1–0,5%, nie wpływa na właściwości pianotwórcze kosmetyków i zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego wody (Tabela 2). Wartości otrzymane dla produktów zawierających ekstrakt są porównywalne z wartościami otrzymanymi dla produktów bazowych. Natomiast dodatek ekstraktu modyfikuje lepkość produktów – wraz ze wzrostem stężenia ekstraktu w produkcie, wzrasta lepkość formulacji (Rysunek 1). Prawdopodobnie zawarte w ekstrakcie substancje żywiczne wpływają na obserwowany wzrost lepkości preparatów.

Tabela 2. Wybrane właściwości badanych produktów**Table 2.** Selected properties of the tested products

Próbka	Woda wodociągowa			Woda destylowana			Woda z sebum			γ [mN/m]
	V_0 [cm ³]	V_5 [cm ³]	S_p [%]	V_0 [cm ³]	V_5 [cm ³]	S_p [%]	V_0 [cm ³]	V_5 [cm ³]	S_p [%]	
R1	124	118	95	136	130	96	132	125	95	26,25
R1-0,1	138	136	99	143	141	99	136	133	98	26,91
R1-0,3	135	131	97	140	136	97	136	131	96	26,95
R1-0,5	131	127	97	136	132	97	134	127	95	27,1
R2	122	116	95	134	128	96	134	126	94	23,87
R2-0,1	130	126	97	133	129	97	126	119	94	24,27
R2-0,3	128	122	95	130	125	96	120	111	93	24,83
R2-0,5	121	113	93	119	114	96	116	107	92	25,56
R3	126	120	95	142	136	96	134	127	95	26,61
R3-0,1	158	152	96	150	148	99	139	133	96	26,35
R3-0,3	144	137	95	164	155	95	136	127	93	26,50
R3-0,5	138	130	94	140	132	94	132	123	93	26,63

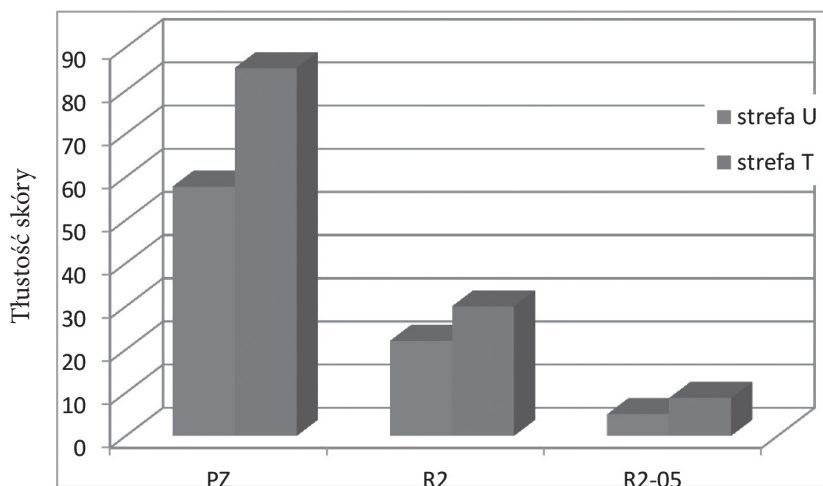
V_0 – początkowa objętość piany, V_5 – objętość piany po 5 minutach, γ – napięcie powierzchniowe

Najbardziej wyraźny wzrost lepkości (od 420 do 960 mPas) wykazywały produkty na bazie receptury R3, co związane jest prawdopodobnie z 2% zawartością SLS. W porównaniu do pozostałych baz (R1, R2) już sama formuła R3 charakteryzowała się wyższą lepkością, stąd dodatek ekstraktu wyraźniej zwiększył lepkość preparatów R3-01, R3-0,3, R3-0,5.



Rysunek 1. Wpływ dodatku SC-CO₂ ekstraktu z kory dębu na lepkość kompozycji myjących, ($v=100s^{-1}$, $T=25^{\circ}C$)

Badania aparaturowe potwierdziły, że zastosowanie ekstraktów z kory dębu w recepturze kosmetyków do mycia opartych o łagodne surfaktanty, pozwoli otrzymać produkt niepowodujący podrażnienia, ale delikatnie redukujący tłustość skóry. Na rysunku przedstawiono wyniki pomiarów, z zamieszczonych danych widać, że dodatek ekstraktu powoduje znaczne zmniejszenie ilości sebum na powierzchni skóry badanych osób.



Rysunek 2. Wpływ badanych kosmetyków na tłustość skóry probantów (PZ – przed umyciem; R2 – po umyciu produktem R2; R2-05 – po umyciu produktem zawierającym 0,5% ekstraktu z kory dębu)

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek hydrofobowego ekstraktu, pozyskanego w warunkach nadkrytycznych CO₂ z kory dębu, w ilości 0,1–0,5% do preparatów do mycia, nie zmienia właściwości myjących i pianotwórczych kosmetyków, natomiast zwiększa lepkość produktów. Wyniki badań aparaturowych wykazały, że opracowane produkty w wyraźny sposób zmniejszały tłustość skóry, mogą więc znaleźć zastosowanie jako kompozycje myjące przeznaczone do pielęgnacji cery tłustej i mieszanej.

Ponadto, biorąc pod uwagę zawartość w korze dębu różnorodnych substancji aktywnych, można stwierdzić, że zastosowanie badanych ekstraktów w recepturze kosmetyków do mycia opartych o naturalne surfaktanty, pozwoli otrzymać łagodne i równocześnie skutecznie działające produkty o właściwościach przeciwwzapalnych, antyutleniających i ściągających.

Literatura

- [1] Karioti A, Bilia A.R., Skaltsa H., *Quercus ilex* L., A rich source of polyacylated flavonoid glucosides, *Food Chemistry*, 2010, 123, s. 131–142.
- [2] Zhang B., Cai J., Duan Ch.Q., Reeves M.J., He F., A Review of Polyphenolics in Oak Woods, *International Journal. Molecular Sciences.*, 2015, 16, s. 6978–7014.
- [3] Paaver U., Matto V., Raal A., Total tannin content in distinct *Quercus robur* L.galls, *Journal of Medicinal Plants Research*, 2010, 4(8), s. 702–705.
- [4] Berahou A., Auhmanib A., Fdil N., Benharref A., Jana M., Gadhi C.A., Antibacterial activity of *Quercus ilex* bark's extracts, *Journal of Ethnopharmacology*, 2007, 112, s. 426–429.
- [5] Klaudel L., Kora dębu i dębianka, *Panacea*, 2005, 4(13), s. 6–7.
- [6] Sroka Z., Franciczek R., Antiradical and Antimicrobiological Activity of Extracts Obtained from Plant Raw Materials, *Advanced in Clinical Experimental Medicine*, 2008, 17(3), s. 275–283.
- [7] Duda-Chodak A., Tarko T., Rus M., Antioxidant activity of selected herbal plants, *Herba Polonica*, 2009, 55(4), s. 65–77.
- [8] PN – ISO 696:1994, Środki powierzchniowo czynne – Oznaczenie zdolności pianotwórczych zmodyfikowaną metodą Ross-Miles'a.
- [9] L. Rhein, M. Schlossman, A. O'Lenick, P. Somasundaran (Eds.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Volume 2: second ed., CRC Press Taylor& Francis Group, Boca Raton, 2006, 6142–6146.

Podziękowania

Praca finansowana z funduszy NCBiR, projekt nr PBS1/A5/18/2012, pt: „Opracowanie nowej generacji, ekologicznych, bezpiecznych w stosowaniu kosmetyków i produktów chemii gospodarczej z udziałem ekstraktów roślinnych otrzymanych w warunkach nadkrytycznego CO₂”.

Do cytowania:

Sikora E., Łach A., Ogonowski J., Zastosowanie ekstraktu z kory dębu pozyskanego w warunkach nadkrytycznego CO₂ jako składnika kompozycji myjących, *Herbalism*, 2016, 1 (2), s. 82–88.