EVALUAREA POTENȚIALULUI ANTIOXIDANT AL UNOR INGREDIENTE COSMETICE CU ACȚIUNE DE HIDRATARE

EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT POTENTIAL OF SOME MOISTURIZING COSMETIC INGREDIENTS

Elena BUNDUCHI, ORCID: 0000-0003-2275-9918
Viorica GLADCHI, ORCID: 0000-0002-5847-4466
Universitatea de Stat din Moldova,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 577.112.3:542.943’7:665.5

e-mail: elena.bunduchi@usm.md
e-mail: viorica.gladchi@usm.md

The paper presents the results of the study on the involvement of four amino acids (glycine, leucine, alanine and phenylalanine) in the oxidation processes activated by solar radiation, namely UV radiation. Research was carried out to determine whether these amino acids could perform, in addition to the cosmetic care action, the protection, prevention and combating of oxidation processes activated by solar radiation, namely, those with the participation of OH radicals. The study used the method of competing acceptors and a radiation source that simulates the solar spectrum at the earth's surface. It has been established that amino acids participate in the regeneration processes of the active form of oxygen, OH radicals, so they cannot be recommended as multi-action ingredients in cosmetic formulas.

Cuvinte-cheie: *aminoacizi, antioxidanți, fotoprotecție, radiații UV, radicali OH.*

INTRODUCERE

Este cunoscut că expunerea moderată la soare oferă o serie de efecte benefice, așa ca producția de vitamina D, activitate antimicrobiană, îmbunătățirea sănătății cardiovasculare. Totuși, expunerea neprotejată la razele UV emise de soare poate duce și la efecte adverse: îmbătrânirea prematură a pielii, apariția ridurilor, precum și la unele tipuri de cancer de piele. Aceste procese nedorite sunt susținute de radiațiile solare UV, atât direct, cât și indirect, prin generarea radicalilor liberi și a particulelor active ale oxigenului. Organismul uman, inclusiv și pielea, se opun acțiunii razelor UV și formelor active ale oxigenului prin antrenarea unor componente (melanocite) și sisteme de protecție (catalaza, superoxidismutaza, glutationperoxidaza) proprii [1]. Iar industria cosmetică contribuie cu articolele de protecție solară, care conțin în calitate de ingrediente fotoprotectoare substanțe cu proprietăți de filtre UV (fizice și chimice) și antioxidanți [2, 3].

Dintre componentele de protecție native face parte și stratul cornos, stratul exterior al pielii, care împiedică accesul substanțelor străine și previne deshidratarea acesteia. Stratul cornos are în compoziția sa un complex de substanțe higroscopice, care leagă și reține apa, numit factorul natural de hidratare (*NMF – natural moisturizing factor*). Circa 40% din conținutul acestui complex le revin diferiților aminoacizi.

Cunoscând acest fapt, industria cosmetică folosește această proprietate a aminoacizilor şi a derivaţilor acestora oferind articole de îngrijire cu efect de hidratare, lifting și condiţionare a pielii [4].

Având în vedere că cercetările din domeniul cosmetic urmăresc ca țină identificarea unor ingrediente cu un spectru larg de acţiune și inofensive, pentru a face formulele cosmetice mai uşoare din punct de vedere a componenţei, dar, totodată, nu mai puțin eficiente din punct de vedere cosmetic, prezintă interes de a evalua comportamentul aminoacizilor în raport cu procesele de oxidare susținute de radicalii OH generați de razele UV pentru a stabili dacă aceștia pot fi recomandați ca ingrediente cu acțiune multiplă în formulele de produse cosmetice.

MATERIAL ȘI METODĂ

Comportamentul aminoacizilor în procesele de oxidare cu participarea radicalilor OH a fost studiat utilizând metoda acceptorilor concurenţi [5]. Au fost modelate sisteme de tipul ***Am-H_2O_2-PNDMA-hv***, unde: ***Am*** – aminoacid; ***H_2O_2*** – sursa de radicali OH; ***PNDMA*** (p-nitrozodimetilanilina) – substrat concurent pentru radicalii OH; ***hv*** – radiații UV.

Sursele de radiații UV antrenate în studiu au fost: lampa DPT-400 (modelarea spectrului de raze UV extins) și simulatorul de Soare, model Oriel 9119X cu filtrul AM 1.5 (modelarea intensității solare la suprafaţa solului). Ambele surse au modelat radiațiile solare din domeniul UV-A (λ=320-400 nm), iar lampa DPT-400 și radiațiile din domeniile UV-B și UV-C. Pasul de iradiere cu lampa ДРТ-400 a fost de 5 min, iar cu Simulatorul de Soare – 30 min.

Procesele de oxidare au fost urmărite spectrofotometric, după consumul de PNDMA, la lungimea de undă λ=440 nm. Procesele de oxidare au fost evaluate prin calcularea parametrului capacitatea de inhibiţie [4].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Dintre cele trei forme de raze UV (UVA, UVB și UVC), datorită ozonului atmosferic care absoarbe UVC (280-100 nm), lumina ambientală conține doar radiațiile UVA (90%-95%) și UVB (5%-10%). Pornind de la acest fapt, procesele de oxidare activizate de radiaţiile UV au fost modelate folosind surse policromatice de radiaţii UV, una pentru domeniile UVA şi UVB (lampa DRT-400) şi alta pentru domeniul UVA (Simulatorul de Soare). Utilizarea simulatorului a avut ca scop de a evalua procesele de oxidare în condiţii de iradiere cât mai apropiate de cele ale mediului ambiant și a pune în evidență impactul razelor UVA despre care se cunoaște că pătrund mai profund în piele și produc fotoîmbătrânirea.

În debutul cercetărilor a fost măsurat spectrul de absorbție al aminoacizilor (Fig. 1). Măsurările au arătat că maximele de absorbție ale substanțelor sunt amplasate în regiunea radiațiilor UV-C (λ < 200 nm), emisii care, datorită prezenței stratului de ozon în atmosferă, nu ajung la suprafața Terrei. Deci, în condițiile mediului ambiant, aceste

substanțe nu vor fi afectate direct de radiațiile solare din domeniile UV-A și UV-B ale spectrului solar terestru.

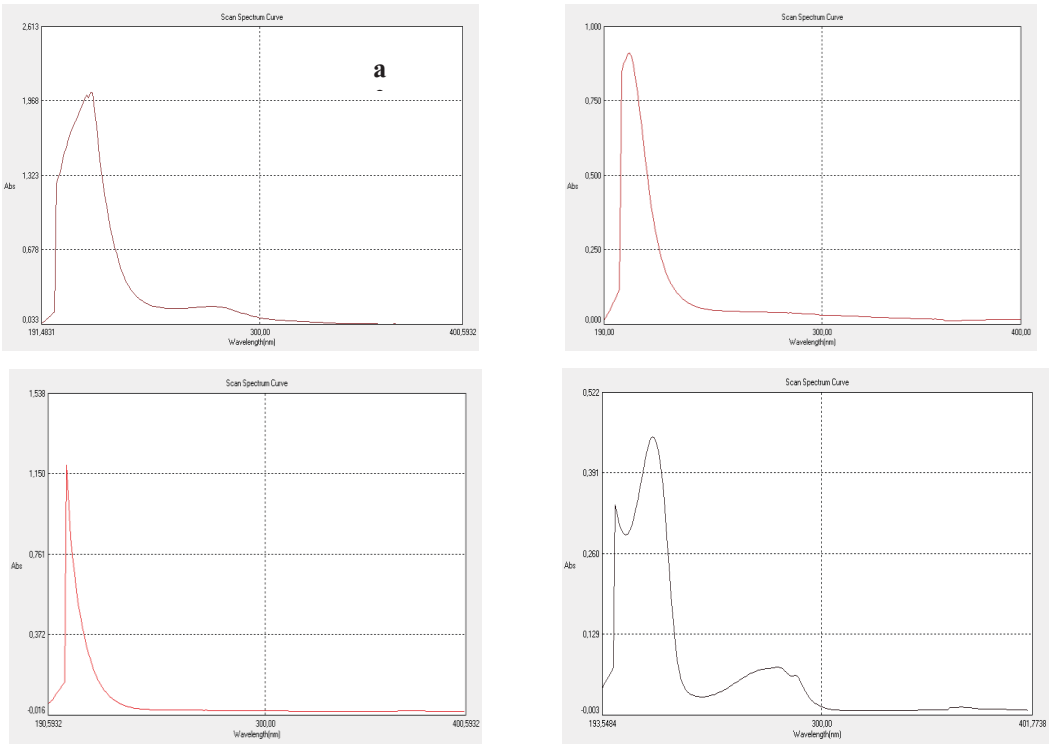


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale aminoacizilor: **a)** Alanina (Ala); **b)** Leucina (Leu); **c)** Glicina (Gly); **d)** Fenilalanina (Phe). [Am]=1·10^{-3} M, l=1 cm, Spectrofotometru UV/VIS T80 [date proprii]

Cercetările privind comportamentul unor aminoacizi în procesele de oxidare activizate de radiațiile UV au continuat cu evaluarea comportamentului substanțelor, atunci când în sistem sunt prezente particulele active, radicalii OH, generate la acțiunea radiațiilor UV.

Datele experimentale obținute la iradiarea sistemelor cu radiații UV de la ambele surse, denotă că odată cu majorarea concentrației aminoacizilor gradul de decolorare a colorantului PNDMA, substratul concurent al aminoacizilor pentru radicalii OH, crește. Acest fapt se poate produce doar atunci când în sistem au loc procese de regenerare a radicalilor OH. Situația constatată este dovedită și de valorile parametrului capacității de inhibiție ($\Sigma k_i[S_i]$), care au tendința de micșorare odată cu majorarea concentrației aminoacizilor (Fig. 2). Procesul de regenerare a particulelor active hidroxil poate fi prezentat prin următoarea schemă descrisă în literatura de specialitate [4].

La iradierea cu raze UV, ca urmare a fotolizei directe a H_2O_2, sunt generaţi radicalii $\dot{O}H$:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,\dot{O}H \qquad (1)$$

Ulterior, aceşti radicali interacţionează cu componenţii concurenți din sistem, colorantul PNDMA și aminoacidul:

$$\dot{O}H + \text{R–NO (PNDMA)} \xrightarrow{1{,}25\bullet10^{10}\,M^{-1}\cdot s^{-1}} \text{R} - \text{NO}^{+} \longrightarrow \text{P}_1 \qquad (2)$$

$$\text{Am–H} + \dot{O}H \xrightarrow{(10^{8}-10^{10})\,M^{-1}\cdot s^{-1}} \dot{A}m + H_2O \qquad (3)$$

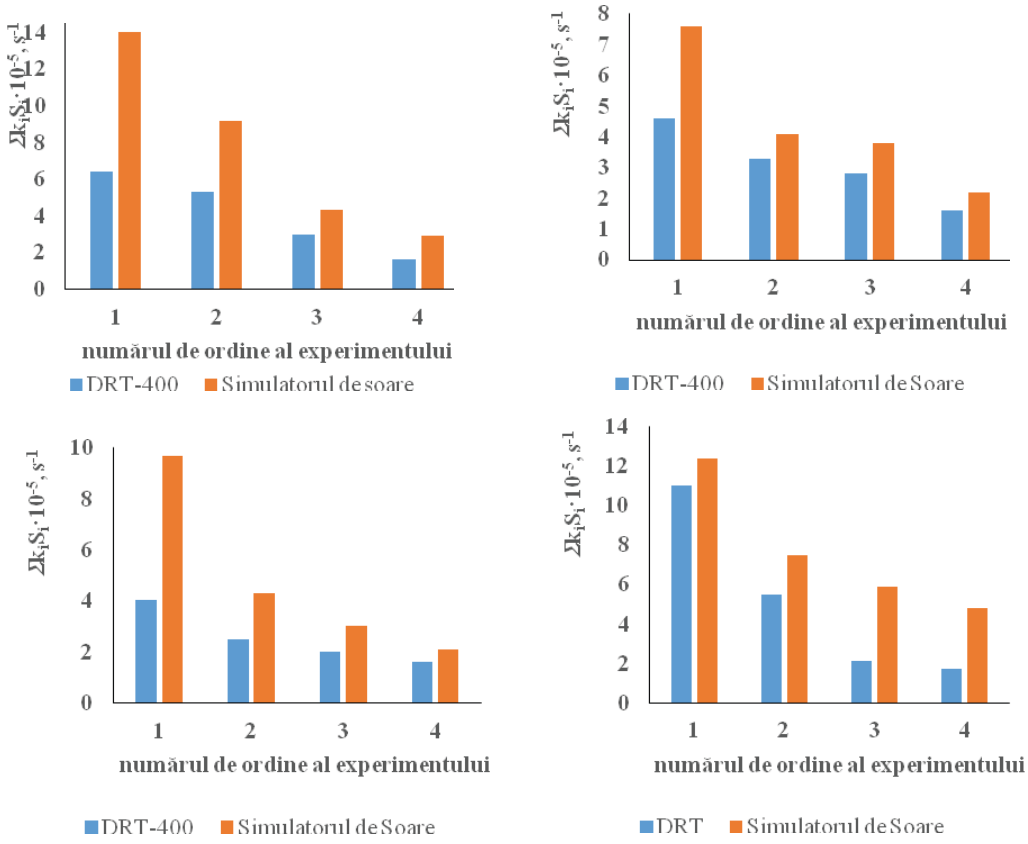


Fig. 2. Valorile capacității de inhibiție, $\Sigma k_i S_i\,(s^{-1})$, ale sistemelor ce conţin aminoacizi investigați la iradierea cu radiaţii UV. [Am] = (1, 3, 5, 7)·10^{-4} M, [PNDMA] = 1·10^{-4} M, [H_2O_2] = 1·10^{-3} M. [date proprii]

Dat fiind faptul că radicalii de aminoacizi rezultați sunt activi, aceștia nu se dezactivează prin reacție de combinare, dar se antrenează în procese de propagare a lanțului de oxidare radicalică, contribuind astfel la regenerarea radicalilor $\dot{O}H$:

$$\dot{Am} + O_2 \rightarrow AmO2^{\bullet} \quad (4)$$

$$AmO2^{\bullet} + Am–H \rightarrow Am–OOH + \dot{Am} \quad (5)$$

$$Am–OOH \xrightarrow{h\nu} Am\dot{O} + \dot{O}H \quad (6)$$

Rezultatele experimentale obținute ne sugerează că aminoacizii investigați (alanina, leucina, glicina, fenilalanina) participă în procese de regenerare a radicalilor hidroxil. Deci, substanțele date nu pot fi recomandate în calitate de ingrediente în formule cosmetice cu acțiune de protecție, deoarece nu se exclude participarea lor în procesele de oxidare susținute de radicalii OH, procese care conduc la îmbătrânirea pielii.

CONCLUZII

Rezultatele obţinute susţin că substanţele investigate nu sunt susceptibile la acțiunea directă a radiațiilor solare din spectrele UV-A și UV-B, dar participă în procesele activizate de aceste radiații, și anume, cele de oxidare cu participarea radicalilor OH.

Cercetările au relevat că aminoacizii studiați contribuie la realizarea proceselor de oxidare radicalică, deoarece participă în procesele de regenerare a radicalilor hidroxil. Acest comportament al aminoacizilor poate fi atribuit faptului că produsul rezultat de la interacțiunea particulelor OH cu aminoacizii este un radical activ care se antrenează în procese de dezvoltare a lanțului de oxidare radicalică.

Datele experimentale indică la imposibilitatea utilizării aminoaciziilor studiați în calitate de ingrediente cu acțiune antioxidantă, pentru prevenirea și combaterea proceselor de oxidare activizate de radiațiile solare.

Referințe:

1. D’ORAZIO, J. et al. UV Radiation and the Skin. În: *International Journal of Molecular Sciences*. 2013; 14(6): 12222-12248 doi: 10.3390/ijms140612222
2. HERRLING, T. et al. The role of melanin as protector against free radicals in skin and its role as free radical indicator in hair. În: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2008; 69:1429-1435 doi: 10.1016/j.saa.2007.09.030
3. NGOC, T. et al. Recent Trends of Sunscreen Cosmetic: An Update Review. În: *Cosmetics*. 2019, 6, 64; doi:10.3390/cosmetics6040064
4. SECCHI, G. F. Role of protein in cosmetics. În: *Clinics in Dermatology*. 2009; 26(4): 321-5, doi:10.1016/j.clindermatol.2008.04.004
5. СЫЧЁВ, А.Я., ДУКА, Дука Г.Г. *Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомлексами.* Кишинёв: Изд. Центр Молд. Госунивер., 2002, Ч. II (с. 332). ISBN 9975-70-168-x