

Monika Michalak¹, Katarzyna Paradowska², *Agnieszka Zielińska²

Możliwości wykorzystania w kosmetologii wybranych olejów roślinnych jako źródła karotenoidów

Selected plant oils as a source of carotenoids for the applications in cosmetology

¹Zakład Dermatologii i Kosmetologii, Instytut Nauk Medycznych, Wydział Lekarski i Nauk o Zdrowiu, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
Dyrektor Instytutu: dr hab. n. med. Beata Kręcisz, prof. UJK

²Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Warszawski Uniwersytet Medyczny
Kierownik Zakładu: prof. dr hab. n. farm. Iwona Wawer

SUMMARY

Introduction. Plant oils, due to the content of polyunsaturated fatty acids, which have a positive effect on the condition of the skin, are widely used in cosmetology. Some of them are also used as a rich source of carotenoids, plant dyes, which enjoy unmatched interest of cosmetics manufacturers because of their properties (color, physiological activity).

Aim. The aim of the study was to compare the total carotenoid content, including β -carotene, in selected plant oils applied in cosmetology.

Material and methods. The carotenoid content in sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.), carrot (*Daucus carota* L.), marigold (*Calendula officinalis* L.) and pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) was determined by UV/VIS spectrophotometry and HPLC methods.

Results. The tested plant oils have a different content of plant dyes. In terms of total carotenoid content, including β -carotene, they can be arranged as follows: sea buckthorn oil > carrot oil > marigold oil > pumpkin seed oil.

Conclusions. The results of this study show that the tested plant oils, especially sea buckthorn oil, can be used in cosmetic formulations as a source of carotenoids, including β -carotene.

Keywords: plant oils, carotenoids, β -carotene, cosmetology

STRESZCZENIE

Wstęp. Oleje roślinne z uwagi na zawartość wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, wpływających pozytywnie na kondycję skóry, znajdują szerokie zastosowanie w kosmetologii. Niektóre z nich wykorzystywane są również jako bogate źródło karotenoidów, barwników roślinnych, które ze względu na swe właściwości (barwa, aktywność fizjologiczna) cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem producentów kosmetyków.

Cel pracy. Celem pracy było porównanie całkowitej zawartości karotenoidów, w tym β -karotenu, w wybranych olejach roślinnych znajdujących zastosowanie w kosmetologii.

Materiał i metody. Zawartość karotenoidów w olejach z rokitnika zwyczajnego (*Hippophaë rhamnoides* L.), marchwi zwyczajnej (*Daucus carota* L.), nagietka lekarskiego (*Calendula officinalis* L.) i dyni zwyczajnej (*Cucurbita pepo* L.) oznaczono z wykorzystaniem spektrofotometrii UV/VIS oraz metodą HPLC.

Wyniki. Badane oleje roślinne cechuje odmienna zawartość barwników roślinnych. Pod względem ogólnej zawartości karotenoidów, w tym β -karotenu, można je uszeregować następująco: olej rokitnikowy > olej marchwiowy > olej nagietkowy > olej z nasion dyni.

Wnioski. Wyniki niniejszej pracy wskazują, że badane oleje roślinne, a szczególnie olej z owoców rokitnika, mogą być wykorzystywane w preparatach kosmetycznych jako źródło karotenoidów, w tym β -karotenu.

Słowa kluczowe: oleje roślinne, karotenoidy, β -karoten, kosmetologia

Wprowadzenie

Tłuszcze roślinne (oleje), będące mieszaniną estrów gliceryny oraz wyższych kwasów tłuszczowych, są powszechnie wykorzystywane przez przemysł

kosmetyczny. Oleje roślinne już od czasów starożytnych stanowią podstawę wielu kosmetyków, czego dowodzą liczne zapisy zawarte m.in. w staroegipskim papirusie Ebersa. Obecnie oleje roślinne również

używane są w recepturach kosmetyków bądź dla swych właściwości biologicznych, bądź jako nośniki innych substancji aktywnych (1). Wartość biologiczna oraz przydatność kosmetyczna olejów zależą od procentowego udziału składników aktywnych, czyli kwasów tłuszczowych, zarówno nasyconych (m.in. kwas stearynowy, palmitynowy), jak i nienasyconych (w tym kwasy: oleinowy, linolowy, linolenowy, arachidonowy).

Szczególnie korzystne działanie na skórę wykazują niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT, ang. *essential fatty acids* – EFA). NNKT odznaczają się dobrą wchłanianością, właściwościami leczniczymi (m.in. przeciwzapalnymi, przeciwalergicznymi) oraz działaniem ochronnym. Kwas α -linolenowy może być, podobnie jak kwas linolenowy, wbudowywany w fosfolipidy błon komórkowych oraz ceramidy cementu międzykomórkowego (2). NNKT tworzą na powierzchni skóry cienką warstwę zabezpieczającą przed szkodliwym działaniem czynników zewnętrznych oraz zapobiegającą transepidermalnej utracie wody – TEWL (ang. *transepidermal water loss*). NNKT zapobiegają licznym problemom skórny, np. nadmieremu złuszczeniu naskórka występującemu w przebiegu rybiej łuski, łuszczycy czy atopowego zapalenia skóry (2, 3). Oleje, będące bogatym źródłem NNKT, poprawiają stopień nawilżenia skóry, działają odnawiająco na uszkodzoną barierę lipidową naskórka, normalizują pracę gruczołów łojowych oraz regulują metabolizm skóry. Z tego względu znajdują szerokie zastosowanie w kosmologii i dermatologii (1).

W olejach roślinnych rozpuszcza się łatwo wiele związków o dużej aktywności biologicznej, w tym niektóre witaminy (A, D i E), a także barwniki roślinne. Zawartość barwników karotenoidowych w olejach roślinnych zależy od gatunku, dojrzałości surowca oraz technologii pozyskiwania (4).

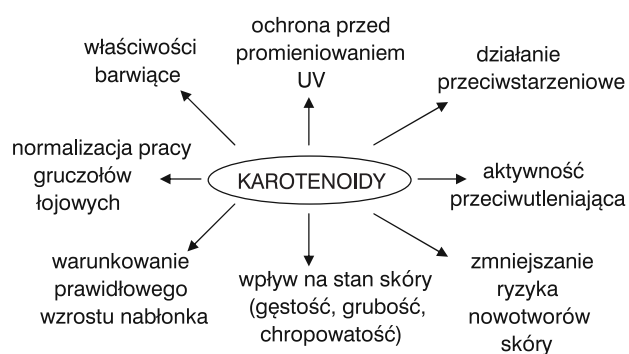
Karotenoidy są związkami szeroko rozpowszechnionymi w surowcach roślinnych. Spośród współcześnie zidentyfikowanych blisko 600 karotenoidów, większość występuje w świecie roślinnym. Zaliczamy do nich: karoteny (α -, β -, γ -karoten, likopen) oraz ich tlenowe pochodne – ksantofile (luteina, zeaksantyna, wiolaksantyna). Jest to grupa barwników roślinnych występujących w różnych częściach rośliny: w kwiatach, owocach i liściach, nadająca im barwę od żółtej do czerwonej (5).

W organizmie ludzkim karotenoidy gromadzone są głównie w komórkach tkanki tłuszczowej oraz wątrobie. Występują także w warstwie rogowej naskórka, co potwierdzają wyniki badań z wykorzystaniem spektroskopii Ramana. Zaobserwowano, że zawartość karotenoidów w skórze ludzi jest zróżnicowana, przy czym największe ich stężenie

występuje w partiach ciała charakteryzujących się wysokim zagęszczeniem gruczołów potowych i łojowych (m.in. czoło i dłonie). Na całkowitą zawartość karotenoidów w skórze wpływa wiele czynników, tj. spożycie owoców i warzyw, stosowanie kosmetyków zawierających prowitaminę A, ekspozycja na promieniowanie UV, zanieczyszczenie powietrza, spożywanie alkoholu, palenie papierosów czy stres (6). Udowodniono, że zewnętrzne stosowanie preparatów zawierających karotenoidy, połączone z doustną suplementacją, wpływa na zwiększenie stężenia tych związków w skórze (7).

Karotenoidy, w tym β -karoten będący prekursorem witaminy A, znajdują szerokie zastosowanie w kosmologii (ryc. 1). Wykazują działanie odnawiające, nawilżające, odżywcze, zmiękcżające i przeciwzmarszczkowe (8). β -karoten łatwo wnika w warstwę rogową naskórka, gdzie pochłania szeroki zakres promieniowania słonecznego (9). Karotenoidy (w tym β -karoten, likopen, luteina, zeaksantyna) zapobiegają postłecznym uszkodzeniom skóry, a także chronią przed stresem oksydacyjnym wynikającym z nadmiernej aktywności reaktywnych form tlenu, przez co zmniejszają ryzyko rozwoju nowotworów skóry (8-10).

W preparatach kosmetycznych β -karoten znajduje zastosowanie jako składnik o działaniu przeciwradikowym, promieniochronnym (SPF poniżej 2), przeciwstarzeniowym, ale także przeciwtrądzikowym i regulującym wydzielanie sebum (6, 9). Stanowi ponadto składnik kosmetyków przeznaczonych do opalania, poprawiających koloryt oraz nadających skórze charakterystyczny odcień opalenizny (6, 9, 11). Barwniki karotenoidowe i chlorofilowe pozyskiwane z roślin mają także znaczenie jako naturalne składniki wykorzystywane do barwienia produktów kosmetycznych (9). Są składową receptur kosmetyków kolorowych (m.in. fludy, kredki do ust, pomadki, bronzery,



Ryc. 1. Właściwości karotenoidów pochodzących z roślin oraz ich znaczenie w kosmologii (opracowanie własne z wykorzystaniem piśmiennictwa: 6, 8-10)

różę czy cienie do powiek), preparatów do kąpieli, jak i do pielęgnacji twarzy, ciała, rąk oraz włosów (8).

Barwniki roślinne, z uwagi na swe właściwości (barwa, aktywność fizjologiczna), cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem producentów kosmetyków. Poszukiwane są nowe surowce pochodzenia naturalnego, stanowiące alternatywę dla składników syntetycznych, które niekorzystnie wpływają na skórę. Cennym źródłem karotenoidów są niektóre oleje, w tym: olej buriti, rokitnikowy, marchwiowy, nagietkowy, makadamia, migdałowy, morelowy, brzoskwiński, śliwkowy, z róży rdzawej, orzecha włoskiego, czarnuszki, dyni, palmy oleistej (tłuszcz palmowy) czy olej shea (masło karite) (12).

Ze składników preparatów kosmetycznych dostępnych na rynku stosowane są w ostatnim czasie oleje: rokitnikowy, marchwiowy, nagietkowy oraz z nasion dyni. Olej rokitnikowy pozyskiwany jest z miąższu lub nasion owoców rokitnika zwyczajnego (*Hippophaë rhamnoides* L.) z rodziny oliwnikowatych (*Elaeagnaceae*). Miąższ owoców zawiera 15-20% oleju, natomiast nasiona 8-20% (13). Olej z miąższu owoców rokitnika odznacza się unikalnym składem kwasów tłuszczowych. Zawiera on wysokie stężenie kwasu oleopalmitynowego (omega-7) będącego naturalnym składnikiem lipidów skóry. Olej z nasion rokitnika zawiera natomiast duże ilości kwasu linolowego omega-6 (34-40%), α -linolenowego omega-3 (23-36%) oraz palmitynowego (26,3%) (3, 14). Kwas oleinowy (omega-9) występuje zarówno w oleju z miąższu owoców (10-26%), jak i w oleju pozyskiwanym z nasion rokitnika (15-20%) (14).

Olej rokitnikowy jest bogatym źródłem przeciwutleniaczy, w tym tokoferoli, tokotrienoli (witaminy E) i karotenoidów (15). Występujące głównie w miąższu owoców karotenoidy nadają pomarańczową barwę owocom oraz zapewniają intensywne zabarwienie i stabilność oleju (16). Zawartość karotenoidów (w tym β -karotenu, γ -karotenu, likopenu oraz tlenowych pochodnych karotenów) różni się w zależności od źródła pozyskiwania oleju (16). W skład oleju wchodzi ponadto cenione w kosmetologii fosfolipidy, a także garbniki, cukry, kwasy organiczne oraz witaminy (C, K, P oraz z grupy B) (15).

Liczne badania podkreślają lecznicze i kosmetyczne znaczenie oleju rokitnikowego (14, 15). Dobrze wchłaniający się, niepozostawiający uczucia tłustości olej z owoców rokitnika wykazuje działanie odnawiające, odżywcze, przeciwzmarszczkowe, przeciwzapalne i promieniochronne. Jest on znanym, naturalnym składnikiem przeznaczonym do pielęgnacji skóry dojrzałej, suchej i wrażliwej, a także naczyniowej i z trądzikiem różowatym (3, 15). Olej z nasion i owoców

rokitnika znajduje także zastosowanie w dermatologii w leczeniu łuszczycy, atopowego zapalenia skóry, tocznia rumieniowatego, trądziku różowatego oraz przewlekłych dermatoz (14).

Uznawanym składnikiem preparatów kosmetycznych jest także olej marchwiowy, uzyskiwany w procesie długotrwałej maceracji korzenia marchwi zwyczajnej (*Daucus carota* L.) z rodziny selerowatych (*Apiaceae*) (17). Macerat wykorzystywany jest w preparatach kosmetycznych, głównie z uwagi na zawartość karotenoidów (m.in. α - i β -karotenu) o silnych właściwościach nawilżających oraz hamujących proces starzenia się skóry (11, 17). Jak wskazują wyniki badań Shebaby i wsp. (18), olejowy ekstrakt z marchwi zawiera także związki polifenolowe, tj. luteolinę, kemferol, apigeninę, kwercetynę i kwas kawowy, wykazujące silne właściwości antyoksydacyjne. W oleju zidentyfikowano ponadto monoterpny, seskwiterpny, tokoferole (γ - i δ -tokoferol), witaminy z grupy B, K i D oraz biopierwiastki (Ca, P, Cl, Na, K, Fe, Zn, Mg) (11, 18).

Olej z marchwi wykazuje działanie przeciwzapalne, regenerujące, zmiękcżające, ponadto reguluje funkcje skóry, poprawia jej strukturę oraz przyspiesza gojenie drobnych uszkodzeń skóry (11, 18). Wykorzystywany jest w kosmetykach polecanych dla skóry suchej, dojrzałej, skłonnej do zmarszczek. Znajduje także zastosowanie w preparatach do opalania oraz samoopalających, gdyż poprawia koloryt skóry oraz chroni ją przed promieniowaniem UV (11).

Na drodze maceracji pozyskiwany jest także olej nagietkowy. Uzyskiwany jest drogą maceracji płatków kwiatowych nagietka lekarskiego (*Calendula officinalis* L.) z rodziny astrowatych (*Asteraceae*) (19). Kwiaty nagietka zawierają bioaktywne związki, w tym: karotenoidy, flawonoidy, taniny, saponiny triterpenowe, terpenoidy, kumaryny i in., które wpływają na właściwości przeciwzapalne, przeciwbakteryjne, przeciwutleniające i gojące surowca (20). Olej z nagietka odnawia, nawilża i zmiękcza skórę. Wskazany jest szczególnie do pielęgnacji skóry wrażliwej, przesuszonej, łuszczącej się, skłonnej do podrażnień. Może być wykorzystywany jako składnik maści i kremów ochronnych w leczeniu pęknięć skóry, blizn, owrzodzeń, oparzeń (słonecznych, termicznych, popromiennych), a także preparatów do oczyszczania skóry oraz masażu (19, 20).

Ważnym składnikiem kosmetycznym w ostatnim czasie jest także olej z nasion dyni zwyczajnej (*Cucurbita pepo* L.) z rodziny dyniowatych (*Cucurbitaceae*). Otrzymywany jest przez tłoczenie na zimno (temp. do 50°C) bądź w podwyższonej temperaturze (temp. 100-120°C) (21). Nasiona dyni zawierają od 400 do

540 g/kg oleju, w skład którego wchodzi m.in.: kwas palmitynowy (9,5-14,5%), stearynowy (3,1-7,4%), oleinowy (21,0-46,9%) i linolowy (35,6-60,8%). Olej z nasion dyni jest szczególnie bogaty w wielonienasycone kwasy tłuszczowe, które stanowią 84% wszystkich kwasów tłuszczowych. Zawiera ponadto sterole roślinne, biopierwiastki, witaminy rozpuszczalne w tłuszczach, szczególnie α - i γ -tokoferol (181-875 mg/kg), oraz karotenoidy, głównie zeaksantynę (98-116 mg/kg) i luteinę (93-121 mg/kg) (21-23). Obecność związków biologicznie aktywnych o silnych właściwościach przeciwzapalnych, przeciwbakteryjnych oraz przeciwutleniających w oleju z nasion dyni czyni go skutecznym składnikiem preparatów odnawiających i przyspieszających gojenie ran (23). Olej ten znajduje także zastosowanie w kosmetykach przeznaczonych dla cery suchej, łuszczącej się, zniszczonej oraz dojrzałej (12).

Cel pracy

Celem niniejszej pracy było zbadanie i porównanie całkowitej zawartości karotenoidów oraz β -karotenu w wybranych olejach stosowanych jako kosmetyki lub potencjalne składniki kosmetyczne.

Materiał i metody

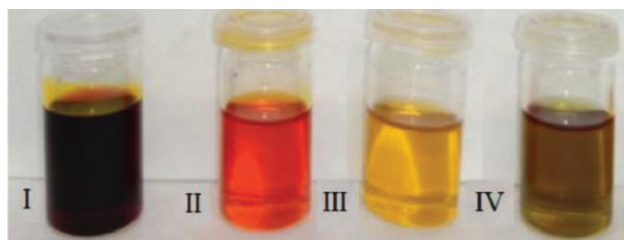
Materiał badawczy stanowiły dostępne na polskim rynku oleje z czterech surowców: rokitnika zwyczajnego (Chiny), marchwi zwyczajnej (Polska), nagietka lekarskiego (Ukraina) i dyni zwyczajnej (Ukraina) (ryc. 2). Charakterystyka badanych olejów roślinnych przedstawiona została w tabeli 1.

Całkowitą zawartość karotenoidów w olejach roślinnych oznaczono przy pomocy pomiarów absorpcji promieniowania UV/VIS przy użyciu spektrofotometru UV-VIS Evolution 60S. Absorbancję mierzono przy długości fali $\lambda = 450$ nm wobec próby ślepej (n-heksan). Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach. Zawartość karotenoidów obliczono na podstawie krzywej wzorcowej dla rozтворów β -karotenu:

$$A_{450} = 2,2808 \times C - 0,0770, R^2 = 0,997,$$

Tab. 1. Charakterystyka olejów roślinnych zastosowanych w badaniach

Próbka	Nazwa oleju	Nazwa INCI	Pozyskiwanie	Wygląd (kolor)
I	olej rokitnikowy	Hippophae Rhamnoides Fruit Oil	owoce rokitnika, tłoczenie	pomarańczowy lub czerwony
II	olej marchwiowy	Daucus Carota Sativa Root Oil	korzeń marchwi, maceracja	intensywnie pomarańczowy
III	olej nagietkowy	Calendula Officinalis Flower Oil	kwiat nagietka, maceracja	ciemnożółtobursztynowy
IV	olej z nasion dyni	Cucurbita Pepo Seed Oil	nasiona dyni, tłoczenie	ciemnozielonobrazowy



Ryc. 2. Próbki olejów roślinnych wykorzystanych w badaniach: I – olej rokitnikowy, II – olej marchwiowy, III – olej nagietkowy, IV – olej z nasion dyni

gdzie: A_{450} – absorbancja, C – stężenie β -karotenu. Wyniki wyrażano jako μg β -karotenu w 1 g oleju. Oznaczenia zawartości β -karotenu w olejach wykonano metodą HPLC według Weissenberga i wsp. (24) z modyfikacjami, przy użyciu aparatu Hitachi Chromaster HPLC z detektorem diodowym DAD (model 5430), wyposażonym w pompę gradientową, termostat kolumny i autosampler. Parametry pomiaru: kolumna Merck Purospher STAR RP-18e (250 mm \times 4,6 mm, 5 μm), temperatura 40°C, szybkość przepływu 1 ml/min, rozdział izokratyczny: acetonitryl/2-propanol/octan etylu 60/30/10, czas pomiaru 15 min, długość fali $\lambda = 450$ nm, czas retencji wzorca β -karotenu RT = 9,8 min. Zawartość β -karotenu w próbkach obliczono według krzywej wzorcowej:

$$A = 39983772 \times C - 104840,$$

gdzie: A – pole powierzchni pod pikiem, C – stężenie β -karotenu. Zawartość wyrażono w μg β -karotenu w 1 g oleju. Używano rozpuszczalników o czystości gradientowej (Merck). Wzorzec β -karotenu pochodził z firmy Sigma-Aldrich. Obliczenia statystyczne wykonano przy pomocy pakietu Microsoft Office 2016 Professional.

Wyniki

W tabeli 2 przedstawiono zawartość karotenoidów w badanych olejach roślinnych.

Stwierdzono, że badane oleje roślinne cechuje odmienna zawartość barwników karotenoidowych.

Tab. 2. Zawartość karotenoidów w badanych olejach roślinnych

Próbka	Całkowita zawartość karotenoidów ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) (UV/VIS)	Zawartość β -karotenu ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$) (HPLC)	% β -karotenu w CZK
I (rokitnik)	8860,5 \pm 18,5	1141,3 \pm 15,7	12,9
II (marchew)	1569,6 \pm 11,4	1033,1 \pm 7,9	65,8
III (nagietek)	274,2 \pm 1,3	24,3 \pm 0,8	8,9
IV (dynia)	260,0 \pm 0,9	16,7 \pm 0,2	6,4

SD – odchylenie standardowe; CZK – całkowita zawartość karotenoidów

Z przeprowadzonych badań wynika, że olejem znacznie wyróżniającym się pod względem ogólnej zawartości karotenoidów był olej z owoców rokitnika (8860,5 $\mu\text{g/g}$). Spośród analizowanych olejów stosunkowo dużą zawartością tych związków odznaczał się także olej marchwiowy (1569,6 $\mu\text{g/g}$). Natomiast najniższą ogólną zawartość barwników karotenoidowych oznaczono w oleju nagietkowym oraz w oleju z nasion dyni, w których była ona blisko 30-krotnie niższa w porównaniu z olejem rokitnikowym.

β -karoten, jako prekursor witaminy A, jest jednym z najważniejszych karotenoidów o dużym znaczeniu w kosmetologii i dermatologii. Dlatego, z punktu widzenia ewentualnych zastosowań olejów, istotnym wydawało się oznaczenie jego zawartości w próbkach. Na rycinie 3 przedstawiono widma absorpcji UV/VIS olejów i β -karotenu, co wskazuje, że karotenoidy te stanowią dominującą grupę związków barwnych.

W przypadku oleju z rokitnika zwyczajnego β -karoten stanowił ok. 13% puli karotenoidów. W owocach rokitnika, które swą intensywną barwę zawdzięczają ich bogatej mieszaninie, zidentyfikowano 39 barwników karotenoidowych spośród 600 opisanych w piśmiennictwie (16, 25). W oleju rokitnikowym dominującymi w tej grupie związkami były β -karoten i likopen (13).

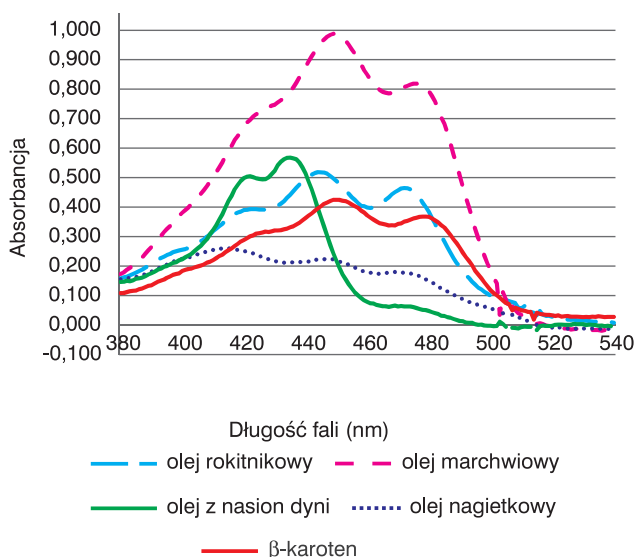
Zgodnie z danymi podawanymi w piśmiennictwie w oleju z marchwi występują dwa izomery: α - i β -karoten (11, 17). Według danych otrzymanych z pomiaru HPLC, β -karoten stanowi 65% puli karotenoidów. Na chromatogramie (ryc. 4) widoczny jest tuż za β -karotenem słabszy sygnał, pochodzący od innego izomeru, prawdopodobnie od formy α tego związku. W przeliczeniu na β -karoten jego zawartość wynosi 313,4 \pm 4,5 $\mu\text{g/g}$. Rozbieżności pomiędzy ogólną zawartością karotenoidów uzyskanych z pomiarów spektrofotometrycznych (1570 $\mu\text{g/g}$) i z pomiarów z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) ($\alpha + \beta = 1346 \mu\text{g/g}$) wynikają prawdopodobnie z domieszki składnika, który zwiększa

absorbancję całego oleju, natomiast został usunięty podczas przygotowywania próbki do analizy HPLC.

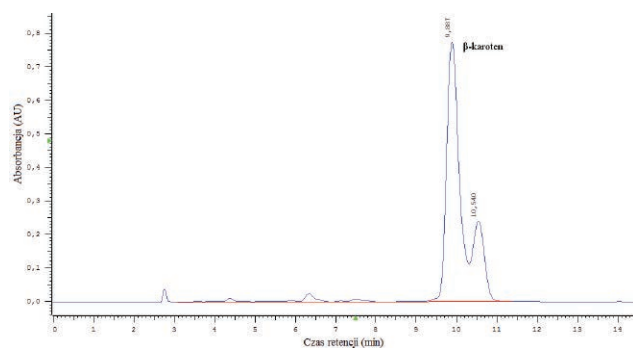
W odniesieniu do dwóch pozostałych surowców – kwiatów nagietka oraz nasion dyni, z których pozyskiwane są oleje – zawartość β -karotenu była znacząco niższa. Kishimoto i wsp. (19) analizując zawartość karotenoidów w kwiatach nagietka lekarskiego, zidentyfikowali 19 karotenoidów, wśród których w znacznych ilościach występowała flawoksantyna, odpowiedzialna za pomarańczową barwę płatków (19). Natomiast w przypadku oleju z nasion dyni, spośród wielu składników aktywnych, jak podaje piśmiennictwo, obok karotenoidów, w tym luteiny (93-121 mg/kg) i zeaksantyny (98-116 mg/kg) (21), dominującymi są tokoferole i sterole roślinne (22, 23).

Dyskusja

Istotnym źródłem karotenoidów mogą być niektóre oleje roślinne. Liczne prace naukowe podejmują



Ryc. 3. Widma UV-VIS dla badanych olejów oraz czystego β -karotenu



Ryc. 4. Chromatogram HPLC oleju z marchwi

tematykę dotyczącą sposobów pozyskiwania olejów roślinnych, stabilności oksydacyjnej, oceny profilu substancji bioaktywnych, właściwości leczniczych oraz możliwości ich wykorzystania w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym (4, 13, 17, 21). Oleje roślinne są także popularnym składnikiem recepturowym wielu kosmetyków pielęgnacyjnych. Z uwagi na ich korzystny wpływ na skórę, poszukiwane są wciąż nowe surowce będące źródłem olejów roślinnych, w tym także tych obfitujących w barwniki karotenoidowe.

Na profil karotenoidowy materiału roślinnego wpływ ma wiele czynników, w tym gatunek i odmiana rośliny (19). Carvahlo i wsp. (26) oznaczyli średnią zawartość karotenoidów w nasionach gatunku *Cucurbita moschata* Duch. na poziomie 234-405 $\mu\text{g/g}$. Podobne wyniki uzyskano w niniejszej pracy (260 $\mu\text{g/g}$) dotyczącej gatunku *Cucurbita pepo* L. Inny zespół w badaniach dotyczących oceny ogólnej zawartości karotenoidów w warzywach, roślinach leczniczych i przyprawach wskazuje na niższą zawartość tych związków (21 $\mu\text{g/g}$) w odniesieniu do gatunku *Cucurbita maxima* Duch. (27).

Kishimoto i wsp. (19) w swoich badaniach wykazali charakterystyczne różnice pod względem zawartości karotenoidów w płatkach *Calendula officinalis* L. w zależności od odmiany o żółtych bądź pomarańczowych kwiatach. Dziesięć związków (w tym α -, δ -, γ -karoten, a także rubiksantyna i likopen oraz ich izomery) spośród 19 karotenoidów zidentyfikowanych w badaniach z wykorzystaniem spektrofotometrii UV-VIS, metody HPLC oraz $^1\text{H-NMR}$ było charakterystycznych dla odmiany o pomarańczowych płatkach, natomiast nie występowały one w odmianie nagietka o żółtych płatkach (19).

Skład chemiczny oleju, w tym zawartość karotenoidów, zależy także od takich czynników, jak: cechy morfologiczne i stopień dojrzałości surowca, miejsce wzrostu, warunki klimatyczne (temperatura,

nasłonecznienie), sposób oraz czas zbioru (4). Przykładowo, w owocach rokitnika lipidy, a wraz z nimi barwniki karotenoidowe gromadzone są w różnych częściach owocu. Zawartość karotenoidów w oleju z miąższu owoców rokitnika (330-370 $\text{mg}/100\text{ g}$) jest znacznie wyższa w porównaniu z ilością karotenoidów oznaczanych w oleju z nasion (50-85 $\text{mg}/100\text{ g}$) (16, 25).

W badaniach nad zawartością karotenoidów istotne są również różnice w samym materiale oraz odmienna metodyka badań. Z uwagi na dużą wrażliwość karotenoidów na światło, wysoką temperaturę i obecność tlenu, ich izolacja z różnych surowców powinna uwzględniać czynniki wpływające na degradację tych związków. W piśmiennictwie można odnaleźć odmienne informacje na temat pozyskiwania karotenoidów z materiału roślinnego. Karotenoidy (w tym β -karoten) rozpuszczają się w wodzie w sposób ograniczony, co wynika z ich charakteru hydrofobowego. Z tego powodu do pozyskiwania tych związków z materiału roślinnego wykorzystuje się takie rozpuszczalniki organiczne, jak: aceton, etanol, heksan oraz chloroform (28).

Na podstawie piśmiennictwa oraz wyników badań niniejszej pracy można stwierdzić, iż lepszym surowcem do stosowania zewnętrznego, dostarczającym barwników karotenoidowych, są ekstrakty olejowe niż wodne czy glikolowe (13, 28). Jak zauważają Kumar i wsp. (13), ekstrakty olejowe z rokitnika zwyczajnego mają większy potencjał antyoksydacyjny niż wodne, z uwagi na zawartość rozpuszczalnych w nich karotenoidów.

Analiza profilu karotenoidowego wykonywana jest powszechnie z wykorzystaniem zarówno spektrofotometrii, jak i wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Jest to spowodowane tym, że niektóre z izomerów karotenoidów obecne w małym stężeniu nie są rejestrowane i wykrywane za pomocą HPLC. W analizie spektrofotometrycznej z kolei absorbancja może być wyższa, ze względu na absorbancję innych niż karotenoidy związków rozpuszczalnych w tłuszczach, aktywnych również w tym zakresie spektralnym.

Uważa się, że metody spektrofotometryczne nie są wiarygodne w przypadku próbek zawierających mieszaninę karotenoidów. Stąd też wynikać mogą różnice w badaniach z wykorzystaniem obu metod. Kruczek i wsp. (29) podają, iż ogólna zawartość karotenoidów oznaczonych w owocach rokitnika z wykorzystaniem spektrofotometrii mieści się w przedziale od 7,8 do 43,1 $\text{mg}/100\text{ g}$ świeżych owoców, w zależności od odmiany. Z kolei wyniki badań metodą HPLC wskazują na zawartość karotenoidów

w świeżych owocach w granicach 1,9-29,0 mg/100 g. Również w obecnej pracy można zauważyć, że ogólna zawartość karotenoidów w badanych olejach roślinnych różni się w zależności od zastosowanej metody pomiaru, co widoczne jest w przypadku oleju z marchwi (tab. 2).

W niniejszej pracy zwrócono uwagę na oleje roślinne znane od wieków jako źródło karotenoidów, takie jak olej rokitnikowy czy marchwiowy, ale także na te odkrywane obecnie na nowo, szczególnie jako składniki preparatów kosmetycznych, np. olej z pestek dyni. Badania wskazują, iż karotenoidy pełnią funkcję pielęgnacyjną, a także chronią skórę przed niekorzystnym działaniem czynników zewnętrznych. Dlatego należy uwzględnić czynniki mające wpływ na stężenia karotenoidów w skórze (6). Jak dowodzą badania, najlepszym sposobem mającym na celu uzupełnienie

brakujących substancji przeciwutleniających w skórze jest połączenie doustnej suplementacji z zewnętrznym stosowaniem preparatów zawierających karotenoidy (7). Bogatym źródłem tych związków biologicznie aktywnych mogą być, biorąc pod uwagę ich przyswajalność przez skórę, oleje roślinne.

Wnioski

1. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że badane oleje zawierają karotenoidy, przy czym olej z owoców rokitnika znacznie przewyższa pod względem zawartości karotenoidów oleje z marchwi, nagietka i dyni, uważane za bogate źródło tej grupy związków biologicznie aktywnych.
2. Wszystkie badane oleje roślinne mogą stanowić naturalne surowce do stosowania zewnętrznego.

Piśmiennictwo

1. Bialek A, Bialek M, Jelinska M i wsp. Fatty acid profile of new promising unconventional plant oils for cosmetic use. *Int J Cosmet Sci* 2016; 38(4):382-8.
2. Bojarowicz H, Woźniak B. Wielonienasycone kwasy tłuszczowe oraz ich wpływ na skórę. *Probl Hig Epidemiol* 2008; 84(9):471-5.
3. Cakir A. Essential oil and fatty acid composition of the fruits of *Hippophae rhamnoides* L. (Sea Buckthorn) and *Myrtus communis* L. from Turkey. *Biochem Syst Ecol* 2004; 32:809-16.
4. Rotkiewicz D, Konopka I, Tańska M. Barwniki karotenoidowe i chlorofilowe olejów roślinnych oraz ich funkcje. *Rośliny oleiste* 2002; 23(1):561-79.
5. Delgado-Vargas F, Jiménez AR, Paredes-López O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains-characteristics, biosynthesis, processing, and stability. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2000; 40(3):173-289.
6. Darvin ME, Sterry W, Lademann J, Vergou T. The role of carotenoids in human skin. *Molecules* 2011; 16:10491-506.
7. Darvin ME, Fluhr JW, Schanzer S i wsp. Dermal carotenoid level and kinetics after topical and systemic administration of antioxidants: enrichment strategies in a controlled *in vivo* study. *J Dermatol Sci* 2011; 64(1):53-8.
8. Arct J, Mieloch M. β -Carotene in skin care. *Pol J Cosmetol* 2016; 19(3):206-21.
9. Bayerl C. Beta-carotene in dermatology – does it help? *Acta Dermatoven APA* 2008; 17(4):160-6.
10. Igielska-Kalwat J, Nowak I. Carotenoids in cosmetics. *Pol J Cosmetol* 2016; 19(1):23-7.
11. Bocho-Janiszewska A, Dawidziuk M. Application of carrot macerate in self-tanning cosmetics. *TPJ* 2013; 4:131-6.
12. Lamer-Zarawska E, Chwała C, Gwardys A. Rośliny w kosmetyce i kosmologii przeciwstarzeniowej. Wyd Lek PZWL, Warszawa 2012.
13. Kumar R, Kumar GP, Chaurasia OP i wsp. Phytochemical and pharmacological profile of sea buckthorn oil. *Res J Med Plant* 2011; 5:491-9.
14. Yang B, Kalimo KO, Mattila LM i wsp. Effects of dietary supplementation with sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) seed and pulp oils on atopic dermatitis. *J Nutr Biochem* 1999; 10:622-30.
15. Beveridge T, Li TSC, Oomah BD i wsp. Sea buckthorn products: manufacture and composition. *J Agric Food Chem* 1999; 47:3480-8.
16. Zeb A, Mehmood S. Carotenoids contents from various sources and their potential health applications. *Pak J Nutr* 2004; 3(3):199-204.
17. Sharpless KE, Thomas JB, Duewer DL i wsp. Preparation and characterization of standard reference material 3276, carrot extraction oil. *Anal Bioanal Chem* 2007; 389(1):207-17.
18. Shebaby WN, Costantine F, Daher CF i wsp. Antioxidant and hepatoprotective activities of the oil fractions from wild carrot (*Daucus carota* sp. *carota*). *Pharm Biol* 2015; 5(9):1285-94.
19. Kishimoto S, Maoka T, Sumitomo K i wsp. Analysis of carotenoid composition in petals of *Calendula* (*Calendula officinalis* L.). *Biosci Biotechnol Biochem* 2005; 69(11):2122-18.
20. Okuma CH, Andrade TA, Caetano GF i wsp. Development of lamellar gel phase emulsion containing marigold oil (*Calendula officinalis*) as a potential modern wound dressing. *Eur J Pharm Sci* 2015; 71:62-72.
21. Procida G, Stancher B, Cateni F i wsp. Chemical composition and functional characterisation of commercial pumpkin seed oil. *J Sci Food Agric* 2013; 93(5):1035-41.
22. Nakić SN, Rade D, Škevin D i wsp. Chemical characteristics of oils from naked and husk seeds of *Cucurbita pepo* L. *Eur J Lipid Sci Tech* 2006; 108(11):936-43.
23. Baarda S, Halima NB, Aloui F i wsp. Oil from pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seeds: evaluation of its functional properties on wound healing in rats. *Lipids Health Dis* 2016; 15:73-85.
24. Weissenberg M, Levy A, Schaeffler I i wsp. Rapid isocratic HPLC analysis of beta-carotene in red peppers (*Capsicum annuum* L.) and food preparations. *Chromatographia* 1997; 46(7/8):339-403.
25. Andersson SC, Olsson ME, Johansson E i wsp. Carotenoids in sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) berries during ripening and use of pheophytin as a maturity marker. *J Agric Food Chem* 2009; 57(1):250-8.

26. Carvahlo LMJ, Gomes PB, Godoy RLO i wsp. Total carotenoid content, α -carotene and β -carotene, of landrace pumpkins (*Cucurbita moschata* Duch.): A preliminary study. *Food Res Int* 2012; 47(2):337-40.
27. Kandlakunta B, Rajendran A, Thingnganing L. Carotene content of some common (cereals, pulses, vegetables, spices and condiments) and unconventional sources of plant origin. *Food Chem* 2008; 106:85-9.
28. Oberholster A. Extraction of carotenoids from plants: a focus on carotenoids with vitamin A activity. *Vitamin A and carotenoids: Chemistry, analysis, function and effects*. Royal Soc Chem 2012; 19:316-31.
29. Kruczek M, Świdorski A, Mech-Nowak A i wsp. Antioxidant capacity of crude extracts containing carotenoids from the berries of various cultivars of sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.). *Acta Biochim Pol* 2012; 59(1):135-7.

Konflikt interesów

Conflict of interest

Brak konfliktu interesów

None

otrzymano/received: 21.07.2017

zaakceptowano/accepted: 10.08.2017

Adres/address:

*dr n. farm. Agnieszka Zielińska
Zakład Chemii Fizycznej
Wydział Farmaceutyczny
z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej
Warszawski Uniwersytet Medyczny
ul. Banacha 1, 02-097 Warszawa
tel.: +48 (22) 572-09-50
e-mail: agnieszka.zielinska@wum.edu.pl