

INFLUENȚA ACIDULUI HIALURONIC ASUPRA STABILITĂȚII UNOR COLORANȚI ROȘII NATURALI

Larisa ZADOROJNĂI¹, Ana VEREJAN¹, Alexei BAERLE¹,
Mihail GHETIU¹, Alexandru ZADOROJNĂI²

¹ Universitatea Tehnică a Moldovei; ² Universitatea de Stat din Moldova

Резюме: Работа посвящена исследованию влияния гиалуроновой кислоты на стабильность некоторых природных красных красителей. Используя метод математического моделирования и регрессионного анализа в линейном приближении, определили, что гиалуроновая кислота дестабилизирует чистый препарат цианидина и стабилизирует бетанин свеклы, полученный "in situ", что открывает перспективы для применения в косметической промышленности.

Cuvinte cheie: Acid hialuronic (HU), alcool polivinilic (APV), inulina (In), cianidină (Cy), betanina (Bt), stabilitatea reciprocă, modelarea matematică EFC³, spectroscopia UV-Vis, produse cosmetice

Spre deosebire de alți hidranți cosmetici, acidul hialuronic își păstrează capacitatea de hidratare și în atmosferă uscată. Această proprietate este utilizată și în medicină la tratarea rănilor și arsurilor pielii [1]. Pe lângă agenții de hidratare, produsele cosmetice conțin mai mulți componenți, inclusiv coloranți, preponderent sintetici. Scopul lucrării este stabilirea influenței acidului hialuronic asupra stabilității unor coloranți roșii naturali în perspectiva elaborării produselor cosmetice noi inofensive.

Materiale și metode

Experimentul a fost realizat conform planului EFC³ folosind aproximația liniară [2]. Soluția de acid hialuronic a fost obținută, păstrată și deproteinizată conform [3]. A fost utilizat preparatul pur de clorură de cianidină [4]. Preparatele de betanină au fost pregătite prin extracția "in situ" a rădăcinilor de sfecla roșie (*Beta Vulgaris*). Spectrele electronice au fost înregistrate cu rezoluția 1nm, în regiunea 200 – 1100nm la spectrofotometrul "Hach-Lange DR-5000" (Germania-SUA).

Partea experimentală și discuția rezultatelor

I. Influența acidului hialuronic asupra preparatului pur de cianidină

Au fost preparate probe a câte 25ml de sisteme-model cu conținutul cianidinei 10mg/l (tabelul 1).

Tabelul 1. Volumul soluției polimer (v) per 25 ml / concentrația finală (ω) a polimerului

N _{exp.}	Coordonate codificate							Coordonate reale		
	Directe			De interacțiune				HU (X ₁)	APV(X ₂)	In(X ₃)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁₂	X ₁₃	X ₂₃	X ₁₂₃	v (0,1%) / ω (%)	v (4%) / ω (%)	v (4%) / ω (%)
1	+	+	+	+	+	+	+	10,0 / 0,040	2,00 / 0,32	2,00 / 0,32
2	+	+	-	+	-	-	-	10,0 / 0,040	2,00 / 0,32	0,50 / 0,08
3	+	-	+	-	+	-	-	10,0 / 0,040	0,50 / 0,08	2,00 / 0,32
4	+	-	-	-	-	+	+	10,0 / 0,040	0,50 / 0,08	0,50 / 0,08
5	-	+	+	-	-	+	-	2,00 / 0,008	2,00 / 0,32	2,00 / 0,32
6	-	+	-	-	+	-	+	2,00 / 0,008	2,00 / 0,32	0,50 / 0,08
7	-	-	+	+	-	-	+	2,00 / 0,008	0,50 / 0,08	2,00 / 0,32
8	-	-	-	+	+	+	-	2,00 / 0,008	0,50 / 0,08	0,50 / 0,08

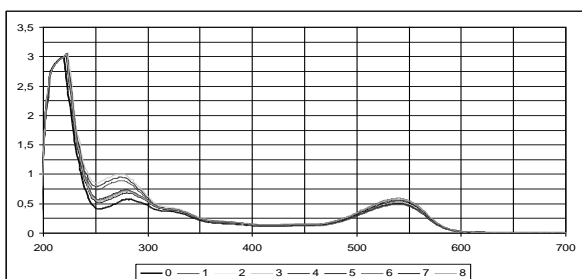


Figura 1. Spectrele soluțiilor Cy, 24 ore

Spectrele electronice (figura 1) au fost înregistrate peste 24 ore de la formarea amestecurilor respective. Spectrul "0" corespunde soluției de control, care nu conține nici una din substanțe macromoleculare (HU, APV, In), dar conține cantitatea inițială de cianidină. Spectrele obținute au fost supuse analizei parțiale matematice. Nu au fost înregistrate câte 2 experiențe paralele, de aceea estimarea validității coeficienților de influență a fost intuitivă.

A fost calculată ecuație de regresie pentru $D_{Cy,24,I}$ – valoarea absorbantei soluțiilor la 543nm (banda I) peste 126

24 ore de la pornirea experimentului cu cianidină:

$$D_{Cy,24,I} = 0.541X_0 - 0.029X_1 + 0.001X_2 - 0.010X_3 - 0.007X_{12} + 0.005X_{13} - 0.006X_{23} - 0.006X_{123} \quad (1)$$

S-a evidențiat, că cel mai mare, după valoarea absolută, este coeficientul de influență b_1 pe lângă X_1 , iar valorile tuturor celorlalți coeficienți sunt mult mai mici (0,001...0,010). De asemenea, în spectrele 1-8 se obțin diferențe substanțiale în regiunea 250-300nm. Spectrele formează 2 grupe: una "suprimată", care cuprinde spectrele 5-8, și alta "ridicată", formată din spectrele 1-4. Notând densitatea optică maximă în regiunea 250-300nm (banda II) prin $D_{Cy,24,II}$, a fost calculată ecuație de regresie:

$$D_{Cy,24,II} = 0.834X_0 + 0.120X_1 - 0.005X_2 - 0.003X_3 - 0.021X_{12} + 0.000X_{13} - 0.011X_{23} - 0.019X_{123} \quad (2)$$

Această ecuație confirmă influența impunătoare a factorului X_1 (concentrației HU) asupra spectrului UV-Vis, în comparație cu toți ceilalți factori. Creșterea densității optice în această regiune corespunde apariției produșilor de policondensare ale antocianilor. Menționăm, că factorii de influență directă, X_2 și X_3 , sunt mai mici, decât cei de interacțiune (X_{12} , X_{23} , X_{123}).

După 2 zile de la formare a soluțiilor spectrele suferă schimbări radicale (figura 2). Apar semne evidente de degradare a colorantului: diminuarea pronunțată a picului sărurilor de flaviliu la 500...550nm și creșterea absorbției produselor de degradare a antocianilor în regiunea UV apropiată, la 300...350nm. De asemenea, a avut loc și deplasarea hipsocromică a lungimii de undă, de la 543 (figura 1), la 529nm (figura 2). Ecuația de regresie (3) prezintă modelarea densității optice $D_{Cy,72,I}$, corespunzătoare maximului de absorbție a sării de flaviliu la 72 ore de la preparare a amestecurilor:

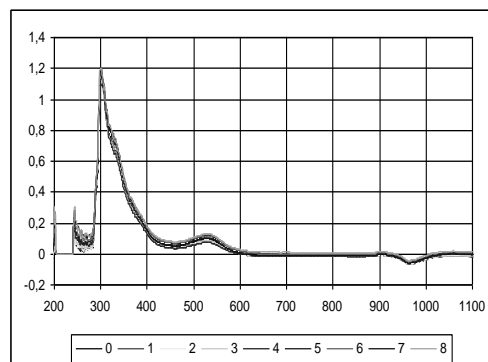


Figura 2. Spectrele soluțiilor Cy, 72

$$D_{Cy,72,I} = 0.100X_0 - 0.020X_1 + 0.002X_2 - 0.003X_3 - 0.001X_{12} + 0.005X_{13} + 0.001X_{23} - 0.004X_{123} \quad (3)$$

Ecuațiile (1), (2) și (3) manifestă unanim influența negativă a acidului hialuronic asupra stabilității antocianilor, concomitent, lipsa influenței celorlalți factori.

II. Influența acidului hialuronic asupra extractului „in situ” de betanină

Extractul „in situ” a betaninei a fost preparat prin extracția rumegușului de sfeclă cu amestec etanol-apă 2:1, distilarea în vid a etanolului (50°C, evaporator-rotor, pompa cu get), filtrarea concentratului apos obținut prin cărbunele activ, stabilizarea prin adăugarea acidului citric până la pH = 2,50. În fiecare sistem-model, elaborat conform planului experimentului (tabelul 2) au fost adăugate câte 5 ml extract. Spectrele electronice au fost înregistrate la 48 ore de la pornirea experimentului II (figura 3).

Tabelul 2. Matrice de planificare a experimentului în prezența Bt.

$N_{exp.}$	Coordonate codificate							Coordonate reale		
	Directe			De interacțiune				HU (X_1)	APV (X_2)	In (X_3)
	X_1	X_2	X_3	X_{12}	X_{13}	X_{23}	X_{123}	v (0,1%) / ω (%)	v (4%) / ω (%)	v (4%) / ω (%)
1	+	+	+	+	+	+	+	8,00 / 0,032	2,00 / 0,320	3,00 / 0,48
2	+	+	-	+	-	-	-	8,00 / 0,032	2,00 / 0,320	1,00 / 0,16
3	+	-	+	-	+	-	-	8,00 / 0,032	0,60 / 0,096	3,00 / 0,48
4	+	-	-	-	-	+	+	8,00 / 0,032	0,60 / 0,096	1,00 / 0,16
5	-	+	+	-	-	+	-	2,00 / 0,008	2,00 / 0,320	3,00 / 0,48
6	-	+	-	-	+	-	+	2,00 / 0,008	2,00 / 0,320	1,00 / 0,16
7	-	-	+	+	-	-	+	2,00 / 0,008	0,60 / 0,096	3,00 / 0,48
8	-	-	-	+	+	+	-	2,00 / 0,008	0,60 / 0,096	1,00 / 0,16

Densitatea optică maximă a soluțiilor de betanină s-a înregistrat pentru $\lambda = 535$ nm, și s-a descris conform ecuației de regresie (4):

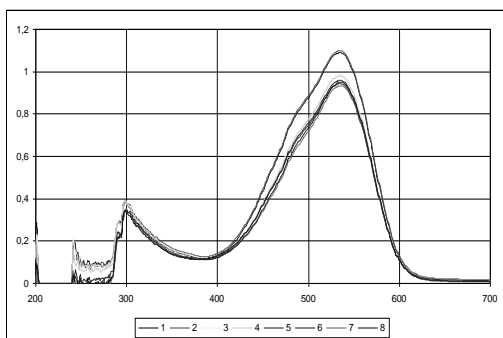


Figura 3. Spectrele Betaninei

crescătoare ale acidului hialuronic (câte 8 soluții cu concentrații de la 0.004% până la 0.032%, pasul variației HU = 0.004%), prin adăugarea a 1...8ml soluție acid HU de 0.1%, pH-ul căreia a fost modelat prin adăugarea cristalelor de acid citric. Apoi în vase cu HU au fost adăugate soluții de coloranți:

Seria Cy: 5ml soluție cianidină 0.025mg/ml, pH = 3.00;

Seria Bt: extractul de betanină (astfel ca absorbanta soluțiilor finale să fie egală cu 1.00), pH = 4.00.

Spectrele au fost înregistrate peste 24 de ore. Pe Figura 4 sunt prezentate fragmentele spectrelor soluțiilor 1...4 din Seria Cy. Odată cu creșterea concentrației acidului HU, în mod aproape linear scade absorbanta la 530nm, care corespunde antocianului nedegradat.

Spectrele electronice ale soluțiilor de betanină în aceleași condiții nu au demonstrat deosebiri esențiale între ele. Însă soluțiile rămase au manifestat stabilitate impresionantă a culorii. Peste o lună, culorile probelor cu betanină rămân destul de pronunțate. Pentru a verifica stabilitatea termică a culorii, porțiunile din probele respective au fost extrase și supuse încălzirii la baia de apă fierbinte, timp de 5 minute. În rezultat, primele șase probe au căpătat culoare brună, caracteristică betaninei degradate termic, iar ultimele două, cu $\omega(\text{HU}) = 0.028\%$ și cu $\omega(\text{HU}) = 0.032\%$, după tratamentul termic, au devenit portocalii, manifestând astfel predominanța în amestec a formelor nedegradate a betaninei.

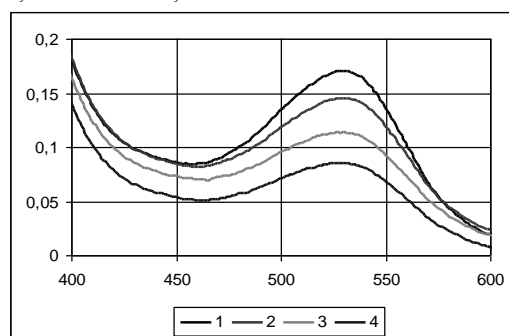


Figura 4. Fragmentele spectrelor Cianidinei:

Concluzii:

1. Acidul Hialuronic destabilizează preparatul pur de cianidină, fapt, confirmat prin trei ecuații de regresie independente și experiențe de control prin spectroscopia UV-Vis;
2. Prezența acidului hialuronic asigură atât stabilitatea cinetică, cât și cea termică a betaninei. Influența stabilizatoare termică se observă la concentrațiile acidului hialuronic de peste 0.028%;
3. Pe lângă aportului acidului hialuronic, stabilitatea betaninei este puternic influențată de alcoolul polivinilic și de factorul mixt de influență concomitentă a acidului HU și a APV { X_{12} din ecuația (4)};
4. Compoziții, care conțin acidul hialuronic și betanină, sunt de perspectivă pentru elaborarea produselor cosmetice noi inofensive, datorită efectelor constatate de stabilizare ale colorantului natural.

Bibliografie

1. Радаева И.Ф.; Костина Г.А.; Масычева В.И. и др. *Фармакологическое средство на основе гиалуроновой кислоты...* Патент РФ RU2195262C2, опубл. 27.12.2002;
2. Советов Б. Я., Яковлев С. А. *Моделирование систем: Учебник для вузов*. Москва, "Высшая школа", 2001. – 343 с.
3. Zadorojnâi L., Zadorojnâi A. *Procedeu de obținere a hialuronatului de sodiu, acidului hialuronic și complexului acid hialuronic-proteină*. Patent MD, 3099, C08B 37/08, 2006.01;
4. Baerle A., Guțanu V. *Procedeu de obținere a colorantului glucozidă de cianidină*. Patent MD-2774. BOPI, 2005, No. 5. – p. 37.