

Komerčiālo kosmētisko mālu sastāvs un Latvijas mālu piemērotība lietojumam kosmētikā

Jana Vecstaudža¹, Agnese Stunda-Zujeva², Zilgma Irbe³, Līga Bērziņa-Cimdiņa⁴, ¹⁻⁴Rīga Technical University

Kopsavilkums. Kosmētiskiem un ārstnieciskiem mērķiem mālus izmanto jau vairākus tūkstošus gadu to daudzveidīgo īpašību dēļ. Pētījumā apkopoti jaunākie literatūras dati par mālu lietojumu šajās nozarēs.

Apskatot Latvijas patērētājam pieejamo mālus saturošo kosmētisko produktu piedāvājumu, ir apkopota informācija par produktu izcelsmes valstīm, uz iepakojuma norādīto sastāvu, krāsu, produkta veidu un cenu, kā arī eksperimentāli analizēts to minerālais un granulometriskais sastāvs.

Minerālā un granulometriskā sastāva noteikšana veikta ar rentgenstaru difrakcijas analīzes (RDA) un lāzera granulometrijas metodēm. Pētījumā novērtēta Latvijas mālu piemērotība pielietojumam kosmētikā.

Atslēgas vārdi: kosmētiskie māli, minerālais sastāvs, granulometriskais sastāvs.

I. IEVADS

Māli ir viens no Latvijā visbiežāk sastopamākajiem un pieejamākajiem derīgajiem izrakteņiem [1, 2]. Šobrīd lielākā daļa Latvijas mālu resursu tiek izmantota būvkeramikas ražošanai. Tā kā mūsdienās ir aktuāla jaunu produktu ar augstu pievienoto vērtību izstrāde, kā arī aug pieprasījums pēc dabīgas kosmētikas, kļūst aktuāla Latvijas mālu izpēte kosmētiskam pielietojumam. Šī pētījuma mērķis ir izpētīt literatūru par mālu izmantošanu kosmētikā un medicīnā, kā arī izvērtēt Latvijas mālu potenciālu jaunu produktu izveidei šajās nozarēs. Komerčiālo kosmētisko mālu izpēte balstīta uz minerālā un granulometriskā sastāva pētījumiem, jo mālu īpašības galvenokārt ir atkarīgas no šiem raksturlielumiem.

II. MĀLI UN MĀLU MINERĀLI

Māli ir sīkdispersi nogulumieži, kuru granulometriskā sastāvu raksturo ar trīs frakciju saturu attiecību – smilšu (> 63 μm), aleirīta (2–63 μm) un mālu (< 2 μm) [3, 4]. Mālu frakcija ir bagāta ar mālu minerāliem, kurus var iedalīt šādās grupās – kaolinīti, smektīti, illīti, hlorīti, paligorskīti un citi. Visizplatītākais smektītu grupas pārstāvis ir montmorilonīts [3, 5]. Māli ir dažādu minerālu maisījums un bez mālu minerāliem var saturēt arī laukšpatus, vizlas, sārmzemju karbonātus, kvarcu, dzelzs oksīdus un citus piemaisījumus [4, 6].

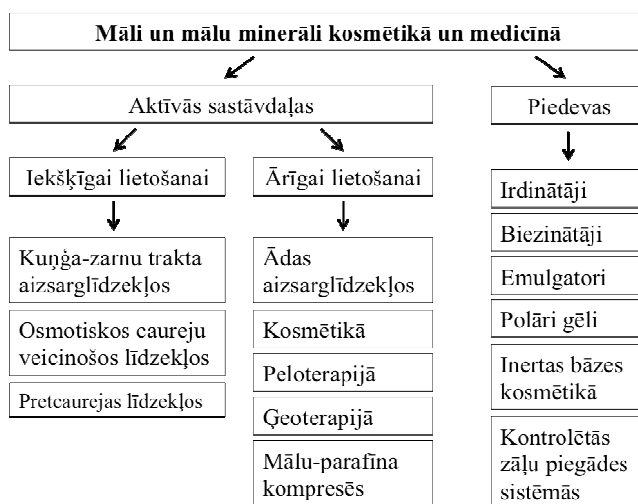
Māliem piemīt daudzveidīgas īpašības – adsorbcijas/absorbcijas spēja, katjonu apmaiņas spēja, liela īpatnējā virsma, uzbriestamība, plasticitāte un viskozitāte, kas ir atkarīgas no mālu minerālā un granulometriskā sastāva. Šīs īpašības ne vienmēr ir vienlīdz svarīgas visās mālu izmantošanas nozarēs [3, 6, 7]. Katrai mālu minerālu grupai ir atšķirīgas īpašības, piemēram, kaolinīts un illīts ir neuzbriestoši mālu minerāli, bet smektīti ievērojami palielina

savu tilpumu, uzbriestot ūdenī [3]. Salīdzinot mālu minerālus pēc katjonu apmaiņas spējas, tos dīlstošā secībā var sarindot šādi: smektīti, illīts, kaolinīts [3, 8, 9]. Līdzīga sakarība pastāv arī virsmas lādiņa sadalījuma un īpatnējās virsmas gadījumā [3, 10]. Kaut gan kaolinīts ir praktiski elektroneitrāls, tas spēj adsorbēt ne tikai mazas molekulas, bet arī proteīnus, baktērijas un pat vīrusus [8, 9]. Smektītu un illīta struktūrās izpaužas izomorfā aizvietošanās, līdz ar to uz šo mālu minerālu daļiņu virsmas rodas negatīvs lādiņš. Šie mālu minerāli uz savas virsmas spēj adsorbēt dažādus katjonus un polāras molekulas. Adsorbcijas spēja nosaka arī mālu reoloģiskās īpašības, kas illīta un smektītu māliem ir ievērojami labākas nekā kaolinītam [2, 3].

Kaolinītu saturoši māli visbiežāk ir balti, gaiši pelēki vai nedaudz iekrāsoti nelielu piemaisījumu dēļ [9]. Smektītus vai illītu saturošu mālu krāsa var atšķirties atkarībā no dzelzs savienojumu un organisko vielu daudzuma tajos [6, 7].

III. MĀLU IZMANTOŠANA MEDICĪNĀ UN KOSMĒTIKĀ

Jau gadu tūkstošiem mālus ārstnieciskiem nolūkiem izmanto gan iekšķīgi (perorāli), gan ārīgi (kompreses un vannas). Mūsdienās mālu pielietojums ir paplašinājies, tos izmanto kosmētikā, SPA un estētiskajā medicīnā, farmaceitiskos preparātos, kā arī terapeitiskiem mērķiem [7, 9, 11]. Mālu minerālus medicīnā un kosmētikā lieto aktīvo sastāvdaļu vai piedevu veidā (sk. 1. att.) [7].



1. att. Māli un mālu minerāli kosmētikā un medicīnā

Kosmētiskiem un ārstnieciskiem mērķiem parasti lieto mālus, kuru sastāvā dominē šādi mālu minerāli – kaolinīts, smektīts, illīts un paligorskīts [7, 10, 12, 13]. Mālus kosmētikā izmanto to lielās īpatnējās virsmas, reoloģisko, sorbcijas, augstās katjonu apmaiņas kapacitātes, adhēzijas, pretiekaisuma īpašību, granulometriskā sastāva, neitrāla pH,

augstās siltumietilpības, augsta gaismas atstarošanas koeficienta un audus savelkošu īpašību dēļ [3, 9, 12, 14 -17].

Mālu kā aktīvās komponentes raksturīgās īpašības ir sorbcijas un jonu apmaiņas spēja, savukārt SPA procedūrās liela nozīme ir mālu siltumietilpībai [7]. Mālu sorbcijas īpašības izmanto dažādu dermatoloģisko slimību, piemēram, aknes, izsitumu, čūlu un seborejas ārstēšanā [3]. Mālu minerāli ļoti labi adsorbē taukus un toksīnus, tāpēc tos izmanto kosmētikā kā aktīvās sastāvdaļas sejas maskās [7].

Kosmētiskajā rūpniecībā mālus izmanto ķermeņa masku, šampūnu, saules aizsarglīdzekļu, zobu pastu, krēmu, pūderu, losjonu, dezodorantu, lūpukrāsu un acu ēnu ražošanā [10, 18]. SPA salonos un estētiskajā medicīnā mālus pārsvarā izmanto aukstu vai karstu komprešu veidā: māliem pievieno ūdeni (ģeoterapija), sālsūdeni vai minerālūdeni (peloterapija) vai parafīnu (mālu-parafīna kompreses) [7, 10, 12, 19].

Ģeoterapija ir procedūra, kurā mālu maisījumu ar ūdeni lieto uz ādas lokālu komprešu vai vannu veidā. Ģeoterapiju galvenokārt izmanto sejas ādas kopšanā, pārsvarā aukstu komprešu veidā. Izmanto arī dermatoloģisko slimību ārstēšanā, hronisku reimatisma iekaisumu un sporta traumatu sāpju mazināšanai [7]. Procedūra veicina svīšanu un tauku sekrēciju [16].

Peloterapijā mālus sajauc ar minerālajiem ūdeņiem, karsto avotu minerālūdeņiem vai jūras ūdeni un iztur (mēnešus-gadus). Izturēšanas rezultātā māli iegūst terapeitiskās īpašības un bagātinās ar organiskām vielām [19, 20]. Šādu mālu, sālsūdeņu un organisko vielu maisījumu sauc par peloīdu [21, 22]. Izturēšanas laikā māli ne tikai bagātinās ar organiskiem savienojumiem, bet palielinās to plasticitāte, sorbcijas spēja un siltumvadītspēja. Organiskie savienojumi rodas bioloģiskos un bioķīmiskos procesos, kas saistīti ar mikroorganismu un aļģu veidošanos peloīdu izturēšanas tvertnēs. Optimālā mālu-ūdens attiecība un izturēšanas ilgums ir katra konkrēta peloīda individuāli raksturlielumi, kas tiek noteikti empīriski; zinātniskajā literatūrā attiecīgie dati nav aprakstīti [19, 20]. Peloīdus var lietot gan aukstu, gan karstu komprešu veidā. Peloīdiem ir stimulējoša, pretiekaisuma un pretsāpju iedarbība. Peloīdus izmanto tādiem pašiem nolūkiem kā mālus ģeoterapijā [7]. Peloīda granulometriskais sastāvs nosaka tā mijiedarbību starp minerālu daļiņām, sālsūdeni un augošajiem mikroorganismiem, kā arī starpgraudu telpas izmēru un formu un līdz ar to šķīduma jonu mobilitāti. Minerālajam sastāvam ir nozīme procesos, kas notiek peloīdu izturēšanas laikā, piemēram, mālu uzbriešanā un jonu apmaiņā [23].

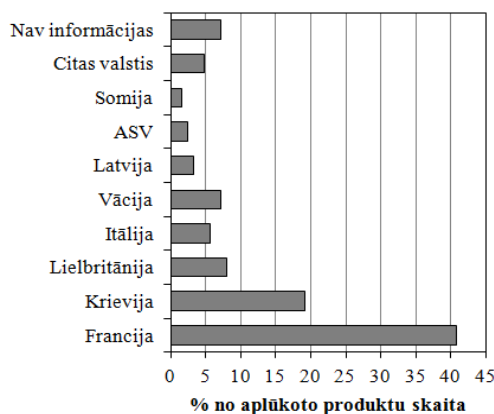
Mālu-parafīna kompreses ir mālu un parafīna maisījums. Kompreses uzklāj siltas (40–45 °C) un procedūras laikā tās pārklāj ar audumu, lai samazinātu siltuma zudumus. Šo metodi lieto, lai attīrītu un mitrinātu ādu un lai ārstētu lipodistrofiju, aknes un celulītu. Pēc procedūras āda ir hiperporainā stāvoklī, tādēļ pēc tam lietotā kosmētika nokļūst dziļākos ādas slāņos [7, 10]. Mālu-parafīna kompresēm piemīt pretiekaisuma iedarbība [16].

Kaolīnītu, smektītu un paligorskītu kā piedevas lieto farmaceitiskos produktos, lai uzlabotu organoleptiskās īpašības (piemēram, mālu minerāli kā garšas korektori), uzlabotu fizikāli-ķīmiskās īpašības (kā emulgatori, biezinātāji un pretsalīpes piedevas), koriģētu krāsu un kontrolētu aktīvās sastāvdaļas izdalīšanos organismā [7, 12].

IV. KOMERCIĀLI PIEEJAMIE MĀLUS SATUROŠIE KOSMĒTISKIE PRODUKTI – TIRGUS APSKATS

A. Izcelsmes valstis

Tirgus apskatā iekļauti 125 mālus saturoši produkti (no 7 veikaliem un 30 interneta veikaliem), kas pieejami patērētājiem Latvijā. Ražotājvalsts norādīta 92,3% produktu, tie ražoti 14 pasaules valstīs, galvenokārt Eiropā (sk. 2. att.).

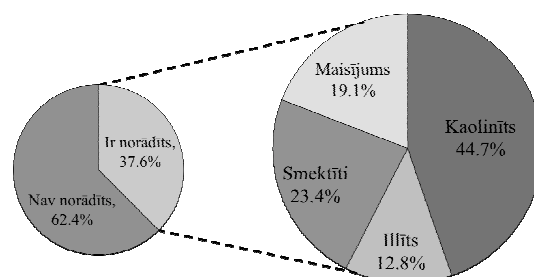


2.att. Latvijā nopērkamu mālu saturošu kosmētisko produktu sadalījums pa ražotājvalstīm.

Lielākā Latvijā pieejamo produktu daļa (40,8%) ir ražota Francijā. Neskatoties uz to, ka māli ir viens no populārākajiem un vieglāk pieejamajiem derīgajiem izrakteņiem Latvijā [1, 2, 4], tikai 3,2% no mālu saturošajiem kosmētiskajiem produktiem tiek ražoti Latvijā.

B. Minerālais sastāvs

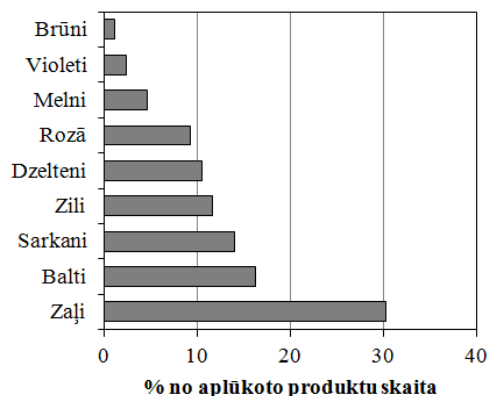
Konkrēts mālu minerālais sastāvs minēts 37,6% aplūkoto produktu sastāvā (3. att.). Apskatītie kosmētiskie produkti satur šādus mālu minerālus: kaolīnītu, smektītu un illītu tīrā veidā vai dažādās kombinācijās. Paligorskīta un citu retāk sastopamu mālu minerālu klātbūtne Latvijā nopērkamajos produktos netika konstatēta. Pārējo produktu sastāvdaļu sarakstā norādīts 'māli'.



3.att. Uz mālus saturošo kosmētisko produktu iepakojuma norādītie mālu minerāli.

C. Krāsa

Mālu krāsu uz produktu iepakojumiem norāda divreiz biežāk (68,8% gadījumu) nekā sastāvā esošos mālu minerālus. Kosmētiskos produktos biežāk lieto zaļos, baltos un sarkanos mālus, retāk brūnos, violetos un melnos (sk. 4. att.).

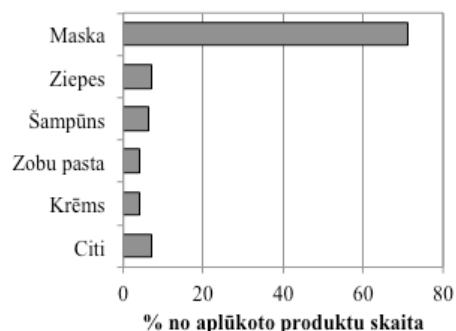


4.att. Uz iepakojuma norādītā kosmētisko mālu krāsa.

Mālu fizikālās un ķīmiskās īpašības nozīmīgi ietekmē dominējošais mālu minerāls, savukārt iekrāsot var patniecīgs piemaisījumu daudzums [3, 6]. Mālu krāsa ir atkarīga no tajos esošo organisko vielu daudzuma, dzelzs oksīdu un citu savienojumu klātbūtnes [6, 24].

D. Mālus saturošo produktu veidi

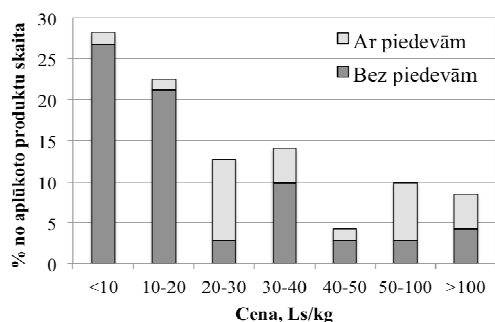
Latvijā pieejamo mālus saturošo kosmētisko produktu klāstu veido šādi produkti: sejas un ķermeņa maskas, ziepes, šampūni, krēmi, zobu pastas un citi produkti (sk. 5. att.).



5.att. Patērētājam pieejamo mālus saturošo kosmētisko produktu veidi.

E. Produktu cena

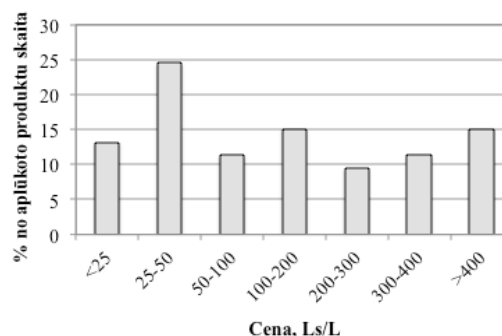
Produktu cenas svārstās no 3,9–468 Ls/kg un 15,2–525 Ls/L (daļai produktu norādīts svars, daļai – tilpums), kas uzskatāmi attēlots 6. un 7. attēlā. Apskatītajiem produktiem, kam apjoms norādīts tilpuma vienībās, tiek pievienotas dažādas piedevas.



6. att. Mālus saturošo kosmētisko produktu cena Ls/kg.

Puse aplūkoto produktu maksā mazāk nekā 20 Ls/kg. Šie produkti lielākoties ir māli bez piedevām. Lētākie produkti pārsvarā tiek importēti no Krievijas, dārgākie no

rietumvalstīm. Vidējā cena produktiem bez piedevām ir 21,4 Ls/kg, ar piedevām 48,4 Ls/kg un 182,5 Ls/l.



7.att. Mālus saturošo kosmētisko produktu cena Ls/l

Kosmētiskā produkta galīgo cenu pārsvarā ietekmē piedevu pievienošana, kā arī citi faktori, piemēram, mālu iegūšanas vietas ekskluzivitāte, piemēram, no populāra kūrorta.

F. Piedevas

Latvijā nopērkami mālus saturoši produkti gan bez piedevām (35,2%), gan ar piedevām (64,8%). Visbiežāk lietotās piedevas ir glicerīns, alveja, citronskābe, salicilskābe, cinka oksīds, mentols, talka, guāra sveķi, skuju ekstrakts, ehinācijas ekstrakts un dažādas eļļas. Apskatīto produktu sastāvā visbiežāk minētas tējas koka, lavandas, piparmētru, olīvu, sezama, kurkumas, eikalipta, ķirbju, citrona, cipreses, rozmarīna un bergamotes eļļas.

V. MATERIĀLI UN METODES

A. Paraugu raksturojums

Analizēti 12 Latvijā lielākajos tirdzniecības tīklos pieejamie kosmētiskie mālu produkti bez piedevām. Visi kosmētisko mālu paraugi bija pulverveida sejas maskas. Produktu izcelsmes valstis: Krievija (10), Francija (1) un Latvija (1). Visās analīzēs lietoti vidējie paraugi, kas iegūti kvartēšanas ceļā.

B. Mitruma satura noteikšana

Mitruma saturs noteikts pēc LVS ISO 11465:2006. Turpmākajās analīzēs izmantotie paraugi žāvēti 105±5 °C [25] 16 h. Izžāvētie paraugi atdesēti eksikatorā.

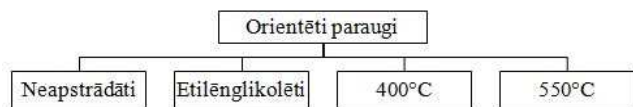
C. Krāsas noteikšana

Mālu paraugu krāsa noteikta pēc Manceļa augšņu krāsu skalas. Krāsa noteikta sausiem pulverveida paraugiem.

D. Minerālā sastāva analīze

Uz segstikliņa, izžāvējot mālu suspensijas pilieni, sagatavoti orientēti (teksturēti) paraugi. Minerālā sastāva analīze veikta, analizējot orientētu paraugu pulverdifraktogrammas, kas uzņemtas ar rentgenstaru difraktometru PANalytical X'Pert PRO ar Cu K α_1 starojumu un Ni filtru. Rentgena lampai pieliktais spriegums 40 kV un strāva 30 mA. Izmantota fiksētā maska 15 mm, pretizkliedes sprauga 1/2°, apstarotā laukuma diametrs 15,0 mm. Paraugi uzņemti 20 posmā no 2,42 – 70,00°, solis 0,050° 2 θ , laiks uz soli – 40 s.

Difraktogrammas uzņemtas četros veidos apstrādātiem paraugiem (sk. 8. attēlu).



8.att. Orientētu paraugu apstrādes shēma mālu minerālu identifikācijai, izmantojot rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzi (RDA).

Etilēnglikolēti paraugi. Paraugus ievieto traukā ar etilēnglikolu pie 70 °C uz 12 h [5].

Termiski apstrādāti paraugi. Orientētos paraugus divas stundas termiski apstrādā 400°C un 550°C [5].

E. Granulometriskā sastāva noteikšana

Granulometriskais sastāvs noteikts, izmantojot lāzera difrakcijas granulometru FRITSCH "Analysette 22" NanoTec (lāzera gaismas viļņa garums 650 nm, jauda 7 mW, diapazons 0,1–1000 μm). Izmantota datu iegūšanas un apstrādes programma – Analysette 22 32Bit.

Paragu sagatavošana granulometrijas mērījumiem veikta pēc LVS ISO 11277:2010.

Granulometriskais sastāvs aprēķināts pēc Mie teorijas. Atbilstoši paraugu minerālajam sastāvam pēc literatūras datiem tika izvēlētas šādas gaismas laušanas koeficienta n vērtības – kaolīnītiem un smektiītiem 1,56, illītiem 1,57 – un gaismas absorbcijas koeficients $k=0,1$ [25, 26]. Katrs granulometriskā sastāva noteikšanas mērījums atkārtots vismaz trīs reizes.

VI. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Lai noteiktu kosmētisko mālu kopējās likumsakarības, pētījumam izvēlēti komerciālie kosmētiskie produkti, kas satur mālus bez papildus pievienotām organiskām piedevām.

A. Analizēto komerciālo kosmētisko mālu krāsa

Visiem analizētajiem produktiem uz iepakojumiem ir norādīta mālu krāsa. Arī literatūrā, kas apskata mālu lietojumu tautas medicīnā, māli tiek iedalīti pēc krāsas. Zinātniskajā literatūrā mālu īpašības pēc krāsas netiek klasificētas.

1. TABULA

KOMERCIĀLO KOSMĒTISKO MĀLU KRĀSA

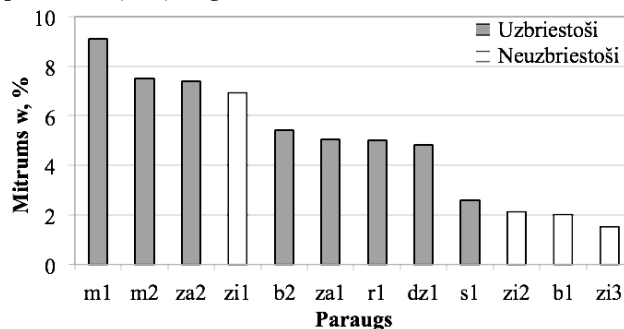
Paraugs	Krāsa (uz iepakojuma)	Krāsa pēc Manceļa skalas	Krāsas kods
b1	Balta	Gaiši zaļganpelēka	GLE1 8/10G
za2	Zaļa	Gaiši zaļganpelēka	GLE1 8/5GY
zi3	Zila	Gaiši zaļganpelēka	GLE1 7/5GY
zi1	Zila	Zaļganpelēka	GLE1 6/10GY
s1	Sarkana	Sarkana	2.5YR 5/8
r1	Rozā	Rozā	5YR 7/3
m2	Melna	Pelēka	5YR 5/1
m1	Melna	Pelēka	10YR 5/1
b2	Balta	Gaiši dzeltena	2.5Y 8/2
dz1	Dzeltena	Gaiši dzeltena	2.5Y 8/4
za1	Zaļa	Gaiši dzeltena	5Y 8/2

Uz iepakojuma norādītā krāsa un pēc Manceļa augšņu krāsu skalas noteiktā parauga krāsa un tai atbilstošais krāsas kods ir apkopoti 1. tabulā. Mālu krāsa, kas norādīta uz produkta iepakojuma, 54% gadījumu sakrīt vai daļēji sakrīt ar noteikto krāsu; pārējos gadījumos krāsa atšķiras, piemēram, viena veida baltie māli (paraugs b2) bija praktiski vienlīdz dzelteni kā dzeltenie māli (dz1).

Latvijas mālu atradnēs pieejama samērā plaša krāsu izvēle: dominē brūnie, rūsganie un sarkanie mālu toņi, tomēr ir sastopami arī gaiši zili, gaiši zaļi, violeti, iepelēki, zaļganpelēki, tumši pelēki un melni māli [2].

B. Mitruma saturs

Visu paraugu mitruma saturs noteikts uzreiz pēc to izņemšanas no iepakojuma. Mitruma saturs izteikts masas procentos (w%). Iegūtie dati attēloti 9. attēlā.



9.att. Komerciālo kosmētisko mālu mitruma saturs.

Kosmētisko mālu paraugos mitruma saturs ir 1,5–9,1%. Salīdzinot minerālā sastāvu (2. tabula) un mitruma saturu datus (9. att.), konstatēts, ka $w > 2,5\%$ ir paraugiem, kuru sastāvā ir uzbriestošie mālu minerāli, izņemot zi1 paraugu.

C. Komerciālo kosmētisko mālu minerālā sastāva analīze

Kā iepriekš minēts, uz komerciālo kosmētisko mālu iesaiņojuma ne vienmēr norāda minerālo sastāvu, taču tas būtiski ietekmē mālu īpašības [1–3, 6]. Ar rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzi (RDA) iegūtie dati par paraugu minerālo sastāvu apkopoti 2. tabulā.

Visi kosmētiskie māli satur vairākus mālu minerālus dažādās kombinācijās. Paraugi, kas satur gan illītu, gan smektiītu, satur arī jauktslāņu illītu-smektiītu, kas saskan ar literatūras datiem [5]. Visu paraugu sastāvā identificēti arī kvarcs. Dažu paraugu sastāvā identificēti nelieli kalcīta un dolomīta piemaisījumi.

Uz produktu iesaiņojumiem parasti tiek minēts viens mālu minerāls, kas ne visos gadījumos ir dominējošais, kā tas ir paraugu b2, zi3 un dz1 gadījumā. Var secināt, ka informācija par mālu minerālo sastāvu tiek norādīta daļēji.

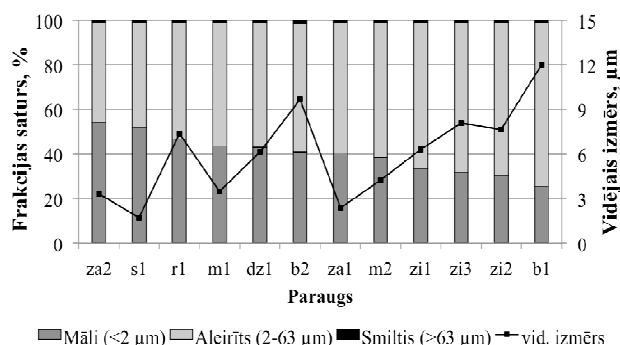
Analizējot RDA datus, konstatēts, ka visu analizēto paraugu sastāvā ir illīts. Literatūrā minēts, ka lielākajā daļā Latvijas mālu atradņu dominējošais mālu minerāls ir illīts ar kaolīnīta (līdz 20%) un hlorīta (līdz 10%) piemaisījumiem. Smektiīta grupas mālu minerālu piejaukums (līdz 10%) konstatēts dažās mālu atradnēs (piemēram, Ugāle, Kuprava) [1, 2]. Līdz ar to Latvijas māli ir perspektīvi un tiem var tikt rasts daudzveidīgs pielietojums izmantošanā kosmētikā to minerālā sastāva dēļ.

2. TABULA
KOMERCIĀLO KOSMĒTISKO MĀLU MINERĀLAIS SASTĀVS

Paraugs	Informācija uz iepakojuma	Illīts	Smektitīts	Illīts/Smektitīts	Kaolinīts	Hlorīts	Kvarcs	Kalcīts	Dolomīts
m1	-	+	+	+			+	+	
za2	Smektitīts	+	+	+			+	+	
m2	Smektitīts	+	+	+			+	+	
zi3	Kaolinīts	+			+	+	+		
b1	-	+			+	+	+		+
zi1	-	+			+	+	+		+
s1	Smektitīts	+	+	+	+		+		
dz1	Kaolinīts	+	+	+	+		+	+	
za1	Smektitīts	+	+	+	+		+		
r1	Smektitīts	+	+	+	+		+		
b2	Kaolinīts	+	+	+	+		+		
zi2	-	+			+		+		

D. Granulometriskais sastāvs

Komerčiālo kosmētisko mālu granulometriskais sastāvs parādīts 10. attēlā. Mālu frakcijas daudzums kosmētiskajos mālos ir 25–54%. Smilšu daudzums visos paraugos aptuveni 1%. Var secināt, ka kosmētiskajos mālos smilšu frakcija tiek atdalīta no smalkās mālu frakcijas vai arī tiek izmantoti māli ar zemu smilšu frakcijas saturu.

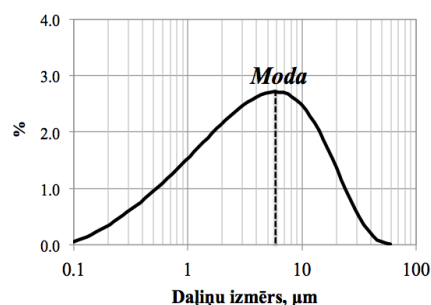


10.att. Komerčiālo kosmētisko mālu granulometriskais sastāvs.

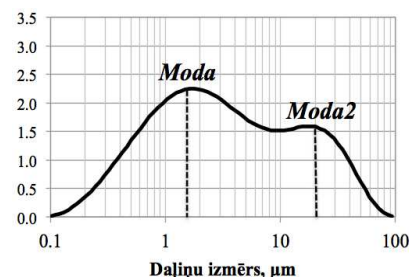
Komerčiālo kosmētisko mālu vidējais daļiņu izmērs svārstās no 2,4 (paraugs za1) līdz 12,0 (b1) μm (sk. 10. att.).

Kosmētisko mālu daļiņu izmēru sadalījumu var raksturot kā platu, monomodālu, bez viena izteikti bieži sastopama daļiņu izmēra, piemēram, zi1 paraugam (sk. 11. att.). Atšķirībā no pārējiem paraugiem b2 un r1 daļiņu izmēru sadalījumu raksturo plakans bimodāls sadalījums (sk. 12. att.).

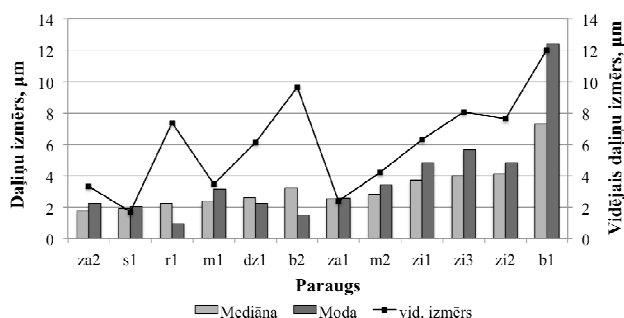
Pilnīgākam daļiņu raksturojumam tiek lietots ne tikai frakciju (smiltis, aleirīts, māli) daudzums, bet arī vidējais daļiņu izmērs, moda un mediāna [27]. Moda ir daļiņu izmērs, kas sastopams visbiežāk. Mediāna ir daļiņu izmērs, pie kura 50% daļiņu ir mazākas par šo izmēru [28,29]. Dati par kosmētisko mālu paraugu modu un mediānu apkopoti 13. attēlā.



11.att. Plats monomodāls zi1 daļiņu izmēru sadalījums.



12.att. Plakans bimodāls b2 daļiņu izmēru sadalījums, modas 1,5 μm un 20 μm.



13.att. Komerčiālo kosmētisko mālu modas un mediānas vērtības.

Analizētajos kosmētiskajos mālos puse daļiņu (mediāna) ir mazākas par 1,8–7,3 μm . Modas vērtības 1,0 (paraugs r1) līdz 12,5 (b1) μm .

Novērtējot Latvijas mālu atradņu piemērotību kosmētiskam pielietojumam pēc granulometriskā sastāva, perspektīvākās varētu būt Apriķu, Lažas, Prometeja un Ugāles atradnes. Šajās atradnēs irniecīgs smilšu frakcijas saturs (1,0–4,3%) un augsts mālu frakcijas (46,4–63,6%) saturs [1].

VII. SECINĀJUMI

Komerčiālo kosmētisko mālu minerālais un granulometriskais sastāvs svārstās plašās robežās. Lai gan mālus dažādās kosmētikas un ārstniecības nozarēs izmanto jau sen, zinātniskajā literatūrā optimālie sastāvi konkrētiem pielietojumiem nav norādīti.

Pētot Latvijas patērētājam pieejamo produktu klāstu, var secināt, ka ir pieejami visdažādākie kosmētisko produktu veidi – no sejas maskām, kas satur tikai mālus, līdz šampūniem, kuriem māli pievienoti piedevas veidā. Tāpat produktu cenas svārstās no dažiem latiem līdz dažiem simtiem latu par kilogramu vai litru. Gandrīz visi aplūkoti produkti tiek importēti.

Pēc uz produktu iepakojuma norādītās informācijas izpēti, konstatēts, ka mālu krāsu norāda biežāk nekā mālu minerālo sastāvu. Arī tautas medicīnu aprakstošā literatūrā mālu terapeitisko iedarbību klasificē pēc to krāsas, lai gan zinātniskajā literatūrā ir pierādīts, ka mālu krāsa nav viennozīmīgi saistīta ar tā īpašībām.

Analizējot Latvijā lielākajos tirdzniecības tīklos pieejamo kosmētisko mālu produktu, kas nesatur piedevas, difraktogrammas, konstatēts, ka visi paraugi satur vairākus mālu minerālus (illītu, smektitu, kaolīnu, jauktslāņu illītu/smektitu, hlorītu) dažādās kombinācijās, kā arī kvarcu. Visu paraugu sastāvā ir Latvijā visbiežāk sastopamais mālu minerāls illīts, kas norāda uz Latvijas mālu piemērotību lietojumam kosmētikā pēc to minerālā sastāva. Uz komerciālo kosmētisko mālu iepakojuma ne vienmēr tiek norādīts pilns mālu minerālais sastāvs.

Komerčiālos kosmētiskos mālos mālu frakcijas (<2 μm) daudzums ir 25–54%, smilšu daudzums ir neliels (~ 1%). Kosmētisko mālu daļiņu izmēra sadalījums pārsvarā ir plats, monomodāls.

Salīdzinot pētījumā iegūtos datus ar literatūras datiem par Latvijas mālu minerālo un granulometriskā sastāvu, var secināt, ka daudzas Latvijas mālu atradnes var būt perspektīvas mālu saturošu kosmētisku produktu izstrādei.

PATEICĪBAS

Autori izsaka pateicību par finansiālo atbalstu Valsts pētījumu programmai “Vietējo resursu (zemes dziļu, meža, pārtikas un transporta) ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (NatRes)” apakšprojektam Nr.1 “Jaunu tehnoloģiju izstrādāšana inovatīvu produktu radīšanai no Latvijas zemes dziļu resursiem (ZEMES DZĪLES)”, projekta Nr. V7804.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] Segliņš, V., Sedmale G., Virca I. Latvijas minerālās izejvielas: īpašību apkopojums. RTU zin. rakstu krāj. Materiālnātnē un lietišķā ķīmijā, 2011, 24. sējums, 116.–135. lpp.
- [2] Kuršs, V., Stinkule, A. Māli Latvijas zemes dziļēs un rūpniecībā. Rīga: Liesma, 1972, 84 lpp.
- [3] Bergaya, F., Theng, B. K., Lagaly, G. Handbook of Clay Science. Elsevier Science, 2006, p. 1246.
- [4] Švinka, R., Švinka, V. Silikātu materiālu ķīmija un tehnoloģija. SIA “SAKNES,” 1997, 192 lpp.
- [5] Moore, D. M., Reynolds, R. C. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, 1997, p. 400.
- [6] Reeves, G. M., Sims, I., Cripps, J. C. Clay Materials Used in Construction. Geological Society, 2006, p. 525.
- [7] Carretero M. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. Applied Clay Science, 2002, vol. 21, no. 3-4, pp. 155–163.
- [8] Al-Ani T., Sarapaa O. Clay and Clay Mineralogy, Physical-Chemical Properties and Industrial Uses. Geological Survey of Finland, 2008, p. 94.
- [9] López-Galindo, A., Viseras, C., Cerezo, P. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. Applied Clay Science, 2007, vol. 36, no. 1–3, pp. 51–63.
- [10] Carretero, M. I., Pozo, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Applied Clay Science, 2009, vol. 46, no. 1, pp. 73–80.
- [11] Carretero, M. I., Lagaly, G. Clays and health: An introduction. Applied Clay Science, 2007, vol. 36, no. 1–3, pp. 1–3.
- [12] Carretero, M. I., Pozo, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. Applied Clay Science, 2010, vol. 47, no. 3–4, pp. 171–181.
- [13] Williams, L. B., Haydel, S. E. Evaluation of the medicinal use of clay minerals as antibacterial agents. International geology review, 2010, vol. 52, no. 7/8, pp. 745–770.
- [14] Rebelo, M., Viseras, C., López-Galindo, A., et. al. Rheological and thermal characterization of peloids made of selected Portuguese geological materials. Applied Clay Science, 2011, vol. 52, pp. 219–227.
- [15] Çelik Karakaya, M., Karakaya, N., Sarıoğlu, Ş., et. al. Some properties of thermal muds of some spas in Turkey. Applied Clay Science, 2012, vol. 48, no. 3, pp. 531–537.
- [16] Choy, J., Choi, S., Oh, J., et. al. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. Applied Clay Science, 2007, vol. 36, no. 1–3, pp. 122–132.
- [17] Legido, J., Medina, C., Lourdesmourelle, M., et. al. Comparative study of the cooling rates of bentonite, sepiolite and common clays for their use in pelotherapy. Applied Clay Science, 2007, vol. 36, no. 1–3, pp. 148–160.
- [18] Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P., et. al. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. Applied Clay Science, 2007, vol. 36, no. 1–3, pp. 37–50.
- [19] Tateo, F., Summa, V. Element mobility in clays for healing use. Applied Clay Science, 2007, vol. 36, no. 1–3, pp. 64–76.
- [20] Veniale, F., Barberis, E., Carcangiu, G., et. al. Formulation of muds for pelotherapy: effects of ‘maturation’ by different mineral waters. Applied Clay Science, 2004, vol. 25, no. 3–4, pp. 135–148.
- [21] Casás, L. M., Legido, J. L., Pozo, M., et. al. Specific heat of mixtures of bentonitic clay with sea water or distilled water for their use in thermotherapy. Thermochimica Acta, 2011, vol. 524, no. 1–2, pp. 68–73.
- [22] Carretero, M., Pozo, M., Sanchez, C., et. al. Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with seawater for pelotherapy. Applied Clay Science, 2007, vol. 36, no. 1–3, pp. 161–173.
- [23] Veniale, F., Bettero, A., Jobstraibizer, P., et. al. Thermal muds: Perspectives of innovations. Applied Clay Science, 2007, vol. 36, no. 1–3, pp. 141–147.
- [24] Conklin, A. R. Introduction To Soil Chemistry: Analysis And Instrumentation. John Wiley & Sons, 2005, p. 218.
- [25] Pieri, L., Bittelli, M., Pisa, P. Laser diffraction, transmission electron microscopy and image analysis to evaluate a bimodal Gaussian model for particle size distribution in soils. Geoderma, 2006, vol. 135, pp. 118–132.

- [26] **Eshel, G., Levy, G. J., Mingelgrin, U., et. al.** Critical Evaluation of the Use of Laser Diffraction for Particle-Size Distribution Analysis. *Soil Society of America Journal*, 2004, vol 68, pp. 736–743.
- [27] **Vaasma, T.** Grain-size analysis of lacustrine sediments: a comparison of pre-treatment methods. *Estonian Journal of Ecology*, 2008, vol. 57, no. 4, p. 231.
- [28] **Allen, T.** Powder Sampling and Particle Size Determination. Elsevier, 2003, p. 660.
- [29] **Syvitski, J. P. M.** *Principles, Methods and Application of Particle Size Analysis*. Cambridge University Press, 2007, p. 388.

Jana Vecstaudza received her BSc. ing. in Chemical Engineering from Riga Technical University in 2012. Currently she is a Senior lab technician in Institute of General Chemical Engineering (since 2011); a member of Association of Latvian Young Scientists.
Main fields of study: X-Ray diffraction analysis, particle size characterization, clay and clay minerals, phase change materials.
Address: Azenes 14/24, Riga, LV 1048, Latvia
e-mail: jana.vecstaudza@rtu.lv

Agnese Stunda-Zujeva received her Dr. Sc. ing. from Riga Technical University in 2012. At the moment she is a Researcher in Rudolfs Cimdins Biomaterials Innovation and Development Centre of Riga Technical University; a member of Association of Latvian Young Scientists.
Main fields of study: glass ceramics, glass crystallization, calcium niobophosphates, X-Ray diffraction analysis.
Address: Pulka 3/3, Riga, LV 1007, Latvia
e-mail: agnese.stunda-zujeva@rtu.lv

Jana Vecstaudza, Agnese Stunda-Zujeva, Zilgma Irbe, Līga Bērziņa Cimdina. Composition of Commercial Cosmetic Clay and Suitability of Latvian clay for Cosmetic Purposes

Clay is used for cosmetic and medicinal purposes for thousands of years because of well known clay properties. Analysis about commercial cosmetic clay products available on Latvia market is done by gathering information about manufacturer country, clay color, product type and price. Mineral and granulometric composition of some cosmetic clay were determined by X-Ray diffraction analysis (XRD) and laser diffraction method. The study evaluates Latvian clay suitability for cosmetic purposes.

Data analysis of cosmetic clay available on the market showed that product types range from facial masks to shampoos. On cosmetic product packages clay color is stated twice more often than a specific clay mineral. In traditional medicine clay therapeutic properties are classified by clay colour. There are no data in scientific literature about clay color effect on therapeutic properties.

XRD analysis of 12 clay containing products without additives showed that products contain variety of clay minerals (illite, smectite, kaolinite, illite/smectite, chlorite) and quartz. XRD analysis demonstrated that information about mineral composition on clay cosmetic products is partially incomplete. All samples contained illite which is the most abundant clay mineral in Latvia. Particle size distribution of analyzed cosmetic clay are broad monomodal. Clay fraction amount in commercial cosmetic clay varies between 25 till 54%.

Comparison of literature data and data obtained in this study on mineral and granulometric compositions of cosmetic clay and Latvian clay showed that Latvian clay is suitable for cosmetic and medicinal purposes. For complete characterization of Latvian clay usage in cosmetic further studies are needed.

Яна Вецстауджа, Агнесе Стунда-Зуева, Зилгма Ирбе, Лига Берзиня-Цимдиня. Состав коммерческих косметических глин и пригодность латвийских глин для косметических целей

Глину для косметических и медицинских целей использует уже тысячи лет. Анализ коммерческих косметических глин, доступных латвийским покупателям, содержит информацию о странах производства, типе продукта, цвете и цене. Минеральный и гранулометрический состав некоторых косметических глин определен рентгеноструктурным анализом и методом лазерной дифракции. В исследовании оценивается возможность использования латвийских глин для косметических целей.

Латвийскому покупателю доступны разные типы продуктов - от масок для лица до шампуней. На упаковках косметических продуктов цвет глин упоминается в два раза чаще, чем конкретный глинистый минерал. В народной медицине терапевтические свойства разделяют по цвету глин. В научной литературе данные о влиянии цвета на терапевтические свойства глин не отображены.

Рентгеновский анализ косметических глин показал, что в составе продуктов - разные глинистые минералы (иллит, смектит, каолинит, иллит-смектит, хлорит) и кварц. Информация о минеральном составе на упаковках косметических глин указана частично. В составе всех образцов иллит, который в Латвии самый распространенный глинистый минерал. Распределение частиц по размерам анализированных образцов широкий, мономодальный. Количество глинистой фракции от 25 до 54%.

Сравнение литературных данных о латвийских глинах и данных полученных в исследовании косметических глин показывает, что латвийские глины пригодны для косметических и медицинских целей. Для полной характеристики глин необходимы дальнейшие исследования.

Zilgma Irbe received her MSc. ing. from Riga Technical University in 2008. At the moment she is Researcher in Rudolfs Cimdins Biomaterials Innovation and Development Centre of Riga Technical University; a member of Latvian Materials Research Society; a member of Association of Latvian Young Scientists.

Main fields of study: bone cements, calcium phosphates, particle size characterization.

Address: Pulka 3/3, Riga, LV 1007, Latvia

e-mail: zilgma.irbe@rtu.lv

Līga Bērziņa-Cimdina received Dr.sc.ing. from Riga Technical University in 1989. Currently she is a director of Institute of General Chemical technology (since 2010), Professor (since 2009) and Head of Department of General Chemical Technology (from 2006), director of Rudolfs Cimdins Biomaterial Innovation and Development Centre of Riga Technical University from 2006; The member of the Latvian Materials Research Society from 1994. The member of ECerS journal "Journal of the European Ceramic Society" editorial board from 1996. The member of European Biomaterial Society from 2000.

Address: 3/3 Pulka street, Riga, LV-1045, Latvia.

e-mail: liga.berzina-cimdina@rtu.lv