POŁĄCZENIE FILTRÓW NATURALNYCH I SZTUCZNYCH JAKO NAJLEPSZE ŹRÓDŁO OCHRONY PRZECIWSŁONECZNEJ W PREPARATACH KOSMETYCZNYCH

Paulina Smyk[1], Ernest Smyk[2], Iga Hołyńska-Iwan[1], Dorota Olszewska-Słonina[1]

1. WSTĘP

Jednym z najbardziej istotnych czynników zewnętrznych wpływających na wygląd skóry i jej kondycję jest promieniowanie słoneczne. Widmo elektromagnetyczne promieniowania słonecznego dzieli się na trzy zakresy: promieniowanie ultrafioletowe, światło widzialne i promieniowanie podczerwone. Wyróżniono trzy pasma promieniowania ultrafioletowego: promieniowanie ultrafioletowe A, B, C, które różnią się długością fali. Promieniowanie UVA (tzw. bliski nadfiolet) charakteryzuje się długością fali w zakresie 320-400 nm, promieniowanie UVB (tzw. promieniowanie Dorno) w zakresie 280-320 nm, natomiast UVC cechuje się najkrótszą długością fali: 200-280 nm. Promieniowanie UVA i UVB różnią się efektem, jaki wywołują na powierzchni skóry człowieka [Wolnicka-Głubisz i Płonka 2007].

2. WPŁYW PROMIENIOWANIA UVA NA SKÓRĘ

Promieniowanie ultrafioletowe A (UVA) charakteryzuje się najdłuższą falą oraz niską energią. W większości nie jest zatrzymywane przez warstwę ozonową stratosfery. Przenika przez szyby, chmury. Dociera w głąb skóry właściwej. Wyróżnia się dwa podtypy promieniowania: promieniowanie UVA1 – długie (340-400 nm) i promieniowanie UVA2 – krótkie (315-340 nm). Podtypy promieniowania różnią się siłą wywoływania rumienia i powstawania barwnika w skórze. Przewlekła i długotrwała ekspozycja na promieniowanie UVA skutkuje kumulacją dawek promieniowania. Dochodzi do powstawania reaktywnych form tlenu pośrednio uszkadzających struktury komórkowe oraz wywołujących stres oksydacyjny. Reaktywnymi formami tlenu są m.in. anion ponadtlenkowy, nadtlenek wodoru i tlen singletowy, które powodują zmiany w materiale genetycznym. Na skórze pojawiają się reakcje fotouczulające, natychmiastowy rumień oraz trwałe zmiany w postaci: plam barwnikowych, piegów, odbarwień, ściemnienia skóry [Brenner i Hearing 2008].

Promieniowanie UVA wpływa na fibroblasty, komórki immunokompetentne i śródbłonka naczyniowego. Powoduje ono degradację kolagenu, zmniejsza elastyczność skóry, obniża zdolność wiązania wody, odpowiadając tym samym za tworzenie zmarszczek [Draelos 2011, Moyal 2012, Bauman 2013, Hughes i in. 2013].

---

[1] Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Collegium Medicum w Bydgoszczy , Wydział Farmaceutyczny, ul. M. Skłodowskiej-Curie 9, 85-094 Bydgoszcz, e-mail: tu.paulina18@wp.pl

[2] Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Collegium Medicum w Bydgoszczy , Wydział Lekarski, ul. Jagiellońska 13-15, 85-067 Bydgoszcz

Do wytworzenia rumienia jest konieczna 1000 razy większa dawka UVA w porównaniu z UVB. Indukowanie rumienia i efektu opalenizny w przypadku promieniowania UVA jest dwufazowe. Rumień często pojawia się pod koniec okresu napromieniowania, zanika w ciągu kilku godzin. Po około 6 godzinach pojawia się rumień opóźniony, który osiąga swoje maksimum w czasie 24 godzin. Promieniowanie UVA jest w większym stopniu odpowiedzialne za wywoływanie efektu opalenizny niż promieniowanie UVB [Brenner i Hearing 2008].

3. WPŁYW PROMIENIOWANIA UVB NA SKÓRĘ

Promieniowanie ultrafioletowe B nie przenika przez szyby okienne, chmury. W miejscach zacienionych ilość promieniowania ulega zmniejszeniu w granicach od 50 do 95%. Promieniowanie ograniczają także czynniki atmosferyczne (mgła, pyły, zanieczyszczenia powietrza). UVB penetruje maksymalnie do warstwy podstawnej naskórka. Działa powierzchniowo na komórki Langerhansa, melanocyty i keratynocyty [Draelos 2011, Moyal 2012, Bauman 2013, Hughes i in. 2013].

Powoduje powstawanie rumienia w czasie około 4 godzin od ekspozycji. Rumień osiąga szczyt w czasie 8-24 godzin, a zanika w ciągu jednej doby lub utrzymuje się przez kilka dni. Rumień związany jest z rozszerzeniem naczyń włosowatych w skórze. Oprócz tego zjawiska UVB powoduje powstawanie apoptotycznych keratynocytów (komórki sun-burn), przyspiesza tworzenie zmarszczek na skutek fotostarzenia skóry, a także indukuje powstawanie nowotworów skóry. Promieniowanie UVB jest bardziej toksyczne i mutagenne niż UVA. Jest bezpośrednio pochłaniane przez DNA. Powoduje strukturalne uszkodzenia materiału genetycznego komórek, uszkadza białka i błony komórkowe. Wykazuje działanie zmniejszające możliwość obrony immunologicznej organizmu, a tym samym zwiększa ryzyko rozwoju zmian nowotworowych skóry [Narayanan i in. 2010].

4. OCHRONA SKÓRY PRZED SŁOŃCEM

Ilość promieniowania ultrafioletowego docierającego do powierzchni skóry zależy od wielu czynników: szerokości geograficznej, wysokości nad poziomem morza, pory dnia i roku, zachmurzenia, wiatru, miejsca pobytu na obszarze o powierzchni odbijającej lub pochłaniającej promieniowanie oraz od sposobu ubrania i zabezpieczenia skóry preparatem ochronnym. Ochrona skóry przed promieniowaniem ultrafioletowym poprzez stosowanie środków przeciwsłonecznych zawartych w preparatach kosmetycznych wywołuje korzystny skutek w postaci zmniejszenia częstości występowania nowotworów skóry i efektów fotostarzenia [Wolnicka-Głubisz i Płonka 2007].

4. 1. Cechy charakterystyczne preparatów ochrony przeciwsłonecznej

Nowoczesne preparaty kosmetyczne zawierają w swoim składzie jeden lub kilka filtrów przeciwsłonecznych, które powinny być wodoodporne, fotostabilne i charakteryzować się niską penetracją w głąb skóry (najdalej do warstwy rogowej).

Zaleca się, aby filtry były nietoksyczne, bezpieczne dla skóry, nie powodowały reakcji alergicznych. Bezpieczeństwo i skuteczność filtrów są regulowane i zatwierdzane przez międzynarodowe stowarzyszenia. W krajach Unii Europejskiej, Stanach Zjednoczonych i Japonii kosmetyki przechodzą rygorystyczną ocenę bezpieczeństwa toksykologicznego. Analizowane są ich następujące cechy: toksyczność, tendencja do wywoły-

wania podrażnień, uczuleń, fototoksyczność, fotouczulanie, genotoksyczność, fotogenotoksyczność, rakotwórczość. Tylko substancje o bezpiecznym profilu toksykologicznym są zatwierdzane jako odpowiednie do stosowania u ludzi. Nowoczesne filtry przeciwsłoneczne są bezpieczne dla dzieci i dorosłych [Nohynek i Schaefer 2001].

Filtry ochronne powinny cechować się bezpieczeństwem i efektywnością ochrony przeciwsłonecznej. Skuteczność mierzona jest za pomocą: wskaźnika ochrony przeciwsłonecznej (SPF, ang. *Sun Protection Factor*), wskaźnika przebarwienia bezpośredniego po 20 minutach ekspozycji na promieniowanie (IPD, ang. *Immediate Pigment Darkening*) i wskaźnika trwałego przebarwienia po 2 godzinach ekspozycji (PPD, ang. *Persistent Pigment Darkening*). Wskaźnik SPF jest miarą skuteczności ochrony przed promieniowaniem ultrafioletowym (UVB). Wyraża się go poprzez stosunek minimalnej dawki promieniowania, powodującej powstawanie rumienia w skórze chronionej preparatem przeciwsłonecznym, do minimalnej dawki rumieniowej (MED, ang. *Minimal Erythema Dose*) w skórze nieobjętej ochroną [Latha i in. 2013].

Współczynnik ochrony przeciwsłonecznej należy dobierać do fototypu skóry. Według Fitzpatricka wyróżnia się VI fototypów skóry w zależności od ilości melaniny, z uwzględnieniem cech charakterystycznych skóry, genetycznych uwarunkowań i reakcji na światło słoneczne. I fototyp charakteryzuje się bladą skórą, często obecne są na skórze twarzy piegi, włosy są jasne, blond lub rude, skóra bardzo łatwo ulega poparzeniom słonecznym i trudno się opala. II fototyp podobnie jak pierwszy cechuje skórę bladą, z tendencją do poparzeń. Do III fototypu skóry zalicza się skórę, która opala się po uprzednim oparzeniu. IV fototyp to jasno brązowa skóra, która łatwo się opala, oparzenia są minimalne, natomiast V skóra brązowa, która rzadko ulega poparzeniom, łatwo i mocno się opala. Ostatni, VI fototyp występuje u osób z ciemnobrązowym lub czarnym zabarwieniem skóry, a skóra tych osób prawie nigdy nie ulega poparzeniom [Sachdeva i Sachdeva 2009].

Osoby z jasną karnacją powinny przy wyborze kosmetyku zwracać uwagę, aby wartość SPF była wyższa niż u osób z ciemniejszą karnacją. Dla takich osób szczególnie polecane są wartości SPF powyżej 30. Współczynnik ochrony równy 2 blokuje 25-30% promieniowania ultrafioletowego B, SPF 4 na poziomie 50%, SPF 10: 85%, SPF 15: 95-96%, SPF 30-50 na poziomie 98%, natomiast SPF powyżej 50 na poziomie 98,5% promieniowania. Wraz ze wzrostem wartości SPF wzrasta stężenie filtru zawartego w preparacie ochrony przeciwsłonecznej. Wartość SPF określa bezpieczny czas przebywania na słońcu po właściwej aplikacji preparatu na powierzchnię skóry. Wedle przykładu SPF 30 pozwala na bezpieczne przebywanie na słońcu przez 450 minut (wartość współczynnika mnożymy przez 15) [Sachdeva i Sachdeva 2009].

Piętnaście minut to czas, w którym minimalna dawka rumieniowa wnika w skórę. Ze względu na poziom ochrony wartość SPF 2-15 określa się jako niski, SPF 15-30 średni, SPF 30-50 wysoki, natomiast SPF > 50 jako maksymalny, bardzo wysoki poziom ochrony przeciwsłonecznej [Dutra i in. 2004, Schalka i Silva dos Reis 2011].

Właściwości ochronne kosmetyku przed promieniowaniem UVB nie są jednoznaczne z ochroną przed UVA. Aby kosmetyk zapewnił odpowiednią ochronę przeciwsłoneczną, konieczne jest zabezpieczenie skóry przed promieniowaniem UVA. Zdolność ochrony przed promieniowaniem ultrafioletowym A określa IPD i PPD. Innymi oznaczanymi czynnikami są: PFA (ang. *Protection Factor UVA*) i PPF (ang. *Phototoxic Protection Factor*). Im wyższa wartość wskaźników, tym lepszy stopień ochrony przed UVA. Aktualnie nie istnieje jednolita skala oceny kosmetyków w zakresie ochrony przed promieniowaniem ultrafioletowym typu A. Zgodnie z rekomendacją Komisji

Europejskiej stopień ochrony przed promieniowaniem UVA powinien stanowić co najmniej 1/3 wartości współczynnika ochrony przed UVB (UVA – PF ≥ 1/3 SPF) [Zalecenia Komisji… 2006].

Nawet najbardziej skuteczne preparaty ochrony przeciwsłonecznej nie mogą zagwarantować całkowitej, pełnej ochrony przed promieniowaniem. W związku z tym na opakowaniach przeznaczonych dla konsumentów firmy kosmetyczne nie powinny zamieszczać informacji typu: 100% ochrony przed UV, blokada przeciwsłoneczna, całkowita ochrona, brak konieczności ponownego nanoszenia produktu niezależnie od okoliczności czy całodzienna ochrona. Kosmetyki powinny zawierać informację, że nie zapewniają one stuprocentowej ochrony i nawet przy stosowaniu produktu niewskazane jest długotrwałe przebywanie na słońcu, nadmierne narażenie na promieniowanie stanowi zagrożenie dla zdrowia, zapewnij ochronę niemowlętom i dzieciom przed bezpośrednim działaniem słońca. Ponadto powinny zawierać informację, w jaki sposób osiągnąć właściwą skuteczność preparatu typu: produkt należy aplikować przed wyjściem na słońce, należy powtarzać aplikację preparatu po 2-3 godzinach, po kąpielach słonecznych, kąpielach w wodzie, intensywnym poceniu lub wycieraniu ręcznikiem [Zalecenia Komisji… 2006].

Niewłaściwa ilość naniesionego na powierzchnię skóry preparatu zmniejsza jego możliwości ochronne (współczynnik SPF). Prawidłowo zaleca się stosowanie preparatu w ilości 2 $mg \cdot cm^{-2}$, co odpowiada około 36 gramom emulsji naniesionym na ciało dorosłego człowieka [Gilaberte i Carrascosa 2014].

5. FILTRY PRZECIWSŁONECZNE W PREPARATACH KOSMETYCZNYCH

5.1. Cechy charakterystyczne filtrów fizycznych i chemicznych

Substancje promieniochronne, nazywane potocznie filtrami przeciwsłonecznymi, są wykorzystywane w kosmetykach w celu ochrony przed negatywnym skutkiem promieniowania ultrafioletowego, złagodzenia procesów fotostarzenia, powstawania zmarszczek, przebarwień, utraty kolagenu [Draelos 2011, Hongbo i in. 2013, Hughes i in. 2013].

We współczesnych kosmetykach stosowane są dwa rodzaje filtrów, różniące się mechanizmem działania: filtry fizyczne (nieorganiczne) i filtry chemiczne (organiczne). Filtry fizyczne odbijają promieniowanie ultrafioletowe od powierzchni skóry, natomiast filtry chemiczne wykazują zdolność absorbowania promieniowania. Filtry fizyczne i większość filtrów chemicznych chroni przed promieniowaniem UVA i UVB. Nie wszystkie filtry organiczne absorbują oba pasma UV. Nieorganiczne filtry UV wykazują istotne zalety w stosunku do filtrów organicznych. Należą do nich: szersze spektrum ochrony obejmujące UVA i UVB, mniejsze właściwości uczulające, co ma znaczenie w preparatach przeznaczonych dla dzieci i osób ze skórą z tendencją do występowania podrażnień i atopii, większa fotostabilność. Ze względu na właściwości absorbujące promieniowanie filtry organiczne mogą uwalniać wolne rodniki tlenowe, przyczyniając się do degradacji kolagenu, elastyny i DNA komórek skóry.

Jedną z niekorzystnych cech filtrów fizycznych jest ich zdolność do tworzenia na powierzchni skóry białego filmu. Ta właściwość wynika z dużego rozmiaru cząsteczek oraz wysokiego współczynnika załamania, które uniemożliwiają odbicie UV. Na skutek tego wielu producentów kosmetyków produkuje mikronizowane nieorganiczne filtry UV. Pod wpływem zmniejszenia wielkości cząsteczek zwiększa się absorpcja promie-

niowania i zdolność rozpraszania. Filtry fizyczne produkowane są w postaci mikropigmentów o wielkości cząsteczek mieszczącej się w zakresie 1-30 nm. Filtry te sprawiają wrażenie przezroczystych, prawie niewidocznych substancji.

5.2. Podział filtrów fizycznych

Do filtrów nieorganicznych zaliczane są substancje takie jak tlenek cynku i dwutlenek tytanu [Hongbo i in. 2013].

Dwutlenek tytanu odbija od powierzchni skóry promieniowanie ultrafioletowe i je rozprasza. W stężeniu do 25% wagowych jest uważany za bezpieczny składnik preparatu. Stanowi ochronę przed promieniowaniem UVA2 i UVB. Jest bezpieczny dla skóry, nie powoduje powstawania podrażnień, nie przenika w głąb skóry, zatrzymuje się na poziomie warstwy rogowej [Hongbo i in. 2013].

Tlenek cynku chroni przed promieniowaniem UVA1, UVA2 i UVB, jednak zakres ochrony przed promieniowaniem UV jest niski w porównaniu z innymi organicznymi filtrami UV [Hongbo i in. 2013].

Tlenek cynku i dwutlenek tytanu nie przenikają w głąb skóry, dlatego ich stosowanie jest bezpiecznie. W celu zmniejszenia nagromadzenia cząsteczek pigmentu i ułatwienia rozprowadzenia na powierzchni skóry często pokrywane są silikonami, tlenkiem glinu czy kwasami tłuszczowymi [Hongbo i in. 2013].

5.3. Podział filtrów chemicznych

Filtry chemiczne klasyfikuje się jako:

- filtry o wąskim spektrum działania (ochrona przeciwsłoneczna UVB),
- filtry o szerokim spektrum działania (ochrona przeciwsłoneczna UVA i UVB),
- filtry o średnio szerokim spektrum działania (główna ochrona przeciwsłoneczna UVA) [Stanisz 2009].

Do filtrów chemicznych zapewniających ochronę przed UVB należą kwas paraaminobenzoesowy, pochodne kwasu p-metoksycynamonowego i oktokrylen [Stanisz 2009].

Kwas paraaminobenzoesowy (PABA) należy do pierwszych powszechnie stosowanych filtrów chemicznych, zapewniających ochronę przed promieniowaniem UVB. Wprowadzony został na rynek kosmetyczny w 1943 roku. Jego zaletą są wiązania wodorowe, za pomocą których w sposób stabilny wiąże się z proteinami keratynocytów, co umożliwia odporność na zmywanie podczas kąpieli słonecznych i mechaniczne ścieranie. Obecnie nie zaleca się stosowania PABA i jego pochodnych ze względu na możliwość występowania reakcji fotoalergicznych i/lub fototoksycznych. Reakcje te szczególnie często występują u pacjentów ze schorzeniami dermatologicznymi. PABA w większości wywołuje reakcje fotoalergiczne na poziomie 0-3%. Filtr został wycofany w 2009 roku z „Listy substancji promieniochronnych dozwolonych do stosowania w kosmetykach" [Lowe 2006, http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_058.pdf].

Pochodne kwasu p-metoksycynamonowego (INCI: Octyl Methoxycinnamate, Isoamyl p-methoxycinnamate) umożliwiają ochronę przed promieniowaniem UVB, są dobrze tolerowane, w niewielkim stopniu wywołują podrażnienia. Stosuje się je w preparatach ochrony przeciwsłonecznej, a także kosmetykach kolorowych. Parsol MCX

(INCI: Octyl Methoxycinnamate: ester 2-etoksylowy kwasu 4-metoksycynamonowego) jest obecnie najczęściej stosowanym filtrem UVB, stanowi 2-10% substancji zawartych w kosmetyku ochrony przeciwsłonecznej, natomiast w preparacie przeznaczonym do codziennego stosowania występuje w ilości 2-6% pozostałych substancji [Stanisz 2009, http://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/ethylhexyl-methoxycinnamate].

Profil absorpcji oktokrylenu (INCI: Octocrylene, ester 2-etyloheksylowy kwasu 2-cyjano-3,3-difenyloakrylowego) rozciąga się w granicach 290-360nm, a szczyt absorpcji przypada na 307 nm. Charakteryzuje się wysokim poziomem bezpieczeństwa, niskim ryzykiem wywoływania podrażnień, fototoksyczności i fotoalergii. Jego wadą jest utrata skuteczności pod wpływem styczności z wodą podczas kąpieli oraz na skutek pocenia [Wang i in. 2010].

Do filtrów chemicznych zapewniających ochronę przed UVA i UVB należą: benzofenony i benzotriazole. Benzofenony mają zdolność absorbowania promieniowania w zakresie UVA i UVB. W połączeniu z innymi filtrami wykazują właściwości zwiększające możliwości ochronne SPF. W kosmetykach stosowane są trzy bezofenony (INCI: Benzophenone-3, Benzophenone-4, Benzophenone-5). Benzofenon-3 (syn. Oksybenzon) wykazuje właściwości alergizujące, które zostały potwierdzone przez testy skórne. Badania przeprowadzone z udziałem ludzi dowodzą, że substancja wchłania się przez skórę, ponadto przenika do moczu i mleka kobiecego, w związku z tym istnieje obawa o zdrowie dzieci karmionych piersią [Krause i in. 2012, Bojarowicz i Bartnikowska 2014].

Tinosorb®M (INCI: Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol) i Tinosorb®S (INCI: Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine) rozpraszają i odbijają promienie UV oraz pochłaniają energię promieniowania słonecznego, dlatego zapewniają ochronę przed promieniowaniem UVA i UVB. Nie wywołują reakcji alergicznej i są dobrze tolerowane. Filtr Tinosrob M jest fotostabilny, ma dwa maksima absorpcji (303 nm i 360 nm). Duży rozmiar cząsteczki zmniejsza ryzyko penetracji w głąb skóry i wchłaniania ogólnoustrojowego. Filtr przyczynia się do stabilizacji filtrów UVA, np. Avobenzone. Maksymalne stężenie Tinosorb M dozwolone do stosowania w Europie wynosi 10%. Filtr Tinosorb S również jest fotostabilny. Spektrum absorpcji rozciąga się na poziomie 280-380 nm, przy czym dwa maksima absorpcji wynoszą 310 i 343 nm. Maksymalne stężenie filtru dozwolone do stosowania w Europie, podobnie jak Tinosorbu M, wynosi 10% [Wang i in. 2010].

Do filtrów chemicznych zapewniających ochronę przed UVA należą pochodne benzylidenokamfory i butylometoksydibenzoilometan.

Pochodna benzylidenokamfory występuje pod nazwą handlową Mexoryl SX® (INCI: Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid). Jest to filtr szerokopasmowy UVA o profilu absorpcji na poziomie 290-390 nm, ze szczytem absorpcji 345 nm. Jest fotostabilny i wodoodporny. Stosowany w połączeniu z dwutlenkiem tytanu czy Avobezone.

Butylometoksydibenzoilometan (INCI: Butyl Methoxydibenzoylomethane) występuje pod nazwą handlową Parsol 1789® lub Avobenzon i jest szeroko stosowanym filtrem chemicznym w Stanach Zjednoczonych. Jego profil absorpcji wynosi 310-400 nm, a maksimum absorpcji około 360 nm. Pomimo szerokiego spektrum działania jest filtrem niestabilnym. Aby zwiększyć jego stabilność i zapobiec degradacji stosowany jest w połączeniu z filtrem UVB, np. z oktokrylenem [Wang i in. 2010].

6. SUBSTANCJE POCHODZENIA NATURALNEGO JAKO FILTRY PRZECIWSŁONECZNE

Ze względu na zwiększone zainteresowanie kosmetykami pochodzenia naturalnego firmy kosmetyczne coraz częściej do swojej oferty produktów przeciwsłonecznych dodają substancje pochodzenia roślinnego o właściwościach pochłaniających promieniowanie. Substancje te w większości wywierają słaby efekt fotoprotekcyjny i powinny być stosowane w połączeniu z filtrami fizycznymi i chemicznymi. Składniki naturalne są szczególnie polecane do stosowania w produktach przeznaczonych do codziennego użytku z uwagi na działanie pielęgnujące [Mishra i in. 2011, Yarnell i Abascal 2012].

6.1. Ekstrakty roślinne

Działanie fotoprotekcyjne wykazują ekstrakty z: kwiatostanu kocanek (łac. *Helichrysi inflorescentia*), koszyczków rumianku (łac. *Chamomillae anthodium*), kłącza i korzenia tarczycy bajkalskiej (łac. *Scutellariae rhizoma et radix*), liścia aloesu drzewiastego (łac. *Aloe arborescens folium*), liścia zielonej herbaty (łac. *Theae folium*), owocu cytryńca chińskiego (łac. *Schisandrae fructus*) [Mishra i in. 2011, Yarnell i Abascal 2012].

Ekstrakt z liści zielonej herbaty (łac. *Thea sinesis*) znalazł zastosowanie w kosmetykach do całodziennej ochrony przeciwsłonecznej. Zawiera wysokie stężenia polifenoli (epikatechiny, epigallokatechiny i ich pochodnych). Wykazuje silniejsze od witamin C i E właściwości antyoksydacyjne. Polifenole w niej zawarte są zdolne do wychwytywania tlenu singletowego, nadtlenku wodoru, rodników hydroksylowych. Polifenole mogą ponadto regenerować witaminę E, podobnie jak witamina C. Galusan epigallokatechiny (EGCG) wykazuje właściwości przeciwzapalne i przeciwnowotworowe, hamuje aktywność kolagenaz. Niesfermentowany ekstrakt z zielonej herbaty wykazuje wysoką aktywność antyoksydacyjną, natomiast pod wpływem procesu produkcji, w celu włączenia do preparatów kosmetycznych, zmniejsza swoją aktywność biologiczną, stając się niestabilnym [Wang i in. 2010].

Ekstrakty 2-3% stosowane są w celu ochrony przed fotouszkodzeniami wywołanymi promieniowaniem UVB. Zaleca się stosowanie ekstraktu z zielonej herbaty łącznie z dwutlenkiem tytanu i tlenkiem cynku, ponieważ zwiększa to właściwości ochronne kosmetyków przed UVA i UVB.

Bogaty w polifenole ekstrakt etanolowy z cytryńca chińskiego (łac. *Schisandra chinensis*) ze względu na potwierdzone w badaniach *in vitro* działanie ochronne na fibroblasty poddane ekspozycji na promieniowanie UVA oraz zdolność hamowania procesu melanogenezy powinien stanowić cenny składnik ochronnych preparatów kosmetycznych [Łyko-Ratz 2013].

6.2. Tłuszcze roślinne

Tłuszcze roślinne wykazują niskie zdolności promieniochronne, choć pochłaniają promieniowanie ultrafioletowe w szerokim zakresie.

Do tłuszczów roślinnych należą: masło shea, olej makadamia, olej arganowy, masło kakaowe, olej z awokado i olej jojoba [Wilczyński i in. 2010].

Badanie potencjału antyoksydacyjnego następujących olejów: arganowego, makadamia, jojoba, za pomocą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), potwierdza różną efektywność przeciwrodnikową badanych związków.

Rosnące zdolności antyoksydacyjne wykazują kolejno: olej arganowy otrzymywany tradycyjnie, olej jojoba, olej makadamia, olej arganowy otrzymywane przez tłoczenie na zimno. W badaniu nie stwierdzono korelacji pomiędzy zawartością tokoferoli a zdolnością przeciwrodnikową. Olej arganowy tłoczony na zimno wykazuje lepsze właściwości w porównaniu z olejem arganowym uzyskiwanym z wykorzystaniem metody tradycyjnej. Różnica jest spowodowana degradacją termiczną antyoksydantów w metodzie tradycyjnej [Wilczyński i in. 2010].

6.3. Karotenoidy

Karotenoidy stosowane są również jako substancje uzupełniające w filtrach przeciwsłonecznych ze względu na swoje właściwości antyoksydacyjne. Aplikowane są nie tylko na powierzchnię skóry, ale również doustnie pod postacią diety owocowo-warzywnej, zwiększającej odporność skóry na działanie słońca [Igielska-Kalwat i in. 2015].

Działanie ochronne karotenoidów na skórę związane jest z ich właściwościami antyoksydacyjnymi. Na skutek oddziaływania promieniowania ultrafioletowego skóra ludzka jest narażona na uszkodzenia fotooksydacyjne wywołane generowaniem wolnych rodników tlenowych. Niszczą one błonę komórkową, lipidy, proteiny, a także materiał genetyczny komórki. Uszkodzenia fotooksydacyjne są zaangażowane w powstawanie rumienia, przedwczesne starzenie się skóry, rozwój fotodermatoz. Liczne badania dowodzą, że poziomy karotenoidów, mierzone w osoczu i skórze, zmniejszają się pod wpływem promieniowania ultrafioletowego [Stahl i Sies 2005].

Badanie przeprowadzone przez Heinrich i wsp. [Heinrich i in. 2003] miało na celu porównanie rumienia występującego po ekspozycji na światło słoneczne w grupie osób stosujących β-karoten, mieszankę karotenoidów oraz niestosujących karotenoidów. Grupę badawczą podzielono na dwie podgrupy: pierwsza stosowała β-karoten w dawce 24 mg na dzień, druga mieszankę karotenoidów (karoten, likopen, luteinę) w dawce 8 mg na dzień. Skórę naświetlano promieniowaniem ultrafioletowym przed badaniem, następnie po 6 i 12 tygodniach leczenia. Podczas badania obserwowano wzrost poziomu karotenoidów w osoczu i skórze. Intensywność rumienia 24 godziny po naświetlaniu uległa zmniejszeniu w grupach badawczych, nie zaobserwowano zmian w grupie kontrolnej. Badania dowodzą, że w celu zmniejszenia reakcji skóry na promieniowanie słoneczne należy stosować suplementację karotenoidów w diecie. Długotrwała suplementacja karotenoidów przez 12 tygodni w dawce 24 mg na dzień łagodzi rumień indukowany promieniowaniem UV u ludzi [Heinrich i in. 2003].

7. ANTYOKSYDANTY W PREPARATACH OCHRONY PRZECIWSŁONECZNEJ

W kosmetykach przeciwsłonecznych coraz częściej są stosowane przeciwutleniacze, które neutralizują wolne rodniki tlenowe. Powinny one wnikać w głąb skóry i osiągać wyższe stężenie w przeciwieństwie do filtrów UV, które nie powinny przekraczać bariery naskórkowej. Do najczęściej stosowanych antyoksydantów zalicza się witaminy C i E [Wang i in. 2010].

7.1. Witamina C

Witamina C (kwas L-askorbinowy) jako źródło antyoksydantów wykazuje około 200 razy silniejsze działanie niż witamina E. Jest rozpuszczalna w wodzie, zaliczana do kofaktorów syntezy kolagenu, może zmniejszać pigmentację skóry poprzez hamowanie tyrozynazy oraz poprawiać funkcję bariery naskórkowej. Miejscowe stosowanie kwasu L-askorbinowego chroni przed uszkodzeniami wywołanymi promieniowaniem UV poprzez zmniejszenie rumienia i oparzeń słonecznych [Wang i in. 2010]. Witamina C wykazuje zdolność do reagowania z wolnymi rodnikami tlenowymi i przekształcania ich w związki mniej toksyczne lub nietoksyczne. Kwas askorbylowy jest zastępowany w kosmetykach przez jego pochodne ze względu na jego charakter hydrofilny, nietrwałość oraz trudności w przenikaniu przez warstwę rogową naskórka. Estry kwasu askorbinowego, tj. palmitynian askorbylu, stearynian askorbylu, wykazują umiarkowaną liofilność i większe zdolności przenikania w głąb skóry [Kleszczewska 2007].

7.2. Witamina E

Witamina E w kosmetykach stosowana jest ze względu na właściwości antyoksydacyjne oraz stabilizowanie struktury tłuszczów nienasyconych. Wykazuje właściwości kojące, nawilżające, uelastyczniające, ochronne, odżywiające oraz przeciwstarzeniowe. Łagodzi podrażnienia i poparzenia skóry wywołane intensywnym promieniowaniem słonecznym. Pochodne witaminy E (octan tokoferolu, linolenian α-tokoferolu) stosowane w filtrach przeciwsłonecznych są odporne na światło i działanie tlenu, zapewniają ochronę przed utlenianiem i degradacją lipidów naskórka. Linolenian α-tokoferolu wbudowuje się w lipidy naskórka, a zastosowany w kosmetykach wywołuje efekt nawilżający i promieniochronny. Coraz częściej w kosmetykach przeciwsłonecznych stosowany jest acetylosalicylan tokoferolu, który łatwo się wchłania przez skórę i włosy [Zielińska i Nowak 2014].

8. STRATEGIA OCHRONY PRZECIWSŁONECZNEJ – FILTRY STOSOWANE U DZIECI

Strategia ochrony przeciwsłonecznej powinna obejmować nie tylko osoby dorosłe, ale przede wszystkim dzieci. Konieczne jest prowadzenie kampanii profilaktycznych ukierunkowanych na edukację każdej grupy wiekowej w zakresie ochrony przeciwsłonecznej. Ze względu na różnice anatomiczne i funkcjonalne skóra dzieci poniżej 2. roku życia jest szczególnie wrażliwa na ekspozycję na słońce. U dzieci naskórek i jego warstwa rogowa są cieńsze, korneocyty i komórki ziarniste są mniejsze i bardziej liczne. 12-miesięczne niemowlęta mają niższe stężenie melaniny w porównaniu z dziećmi w wieku 16 i 24 miesięcy. U dzieci powyżej 2. roku życia grubość skóry jest zbliżona do skóry dorosłych, jednak ze względu na różnice anatomiczne jest ona bardziej podatna na działanie promieniowania słonecznego. Komórki macierzyste warstwy podstawnej są narażone na wyższe dawki promieniowania. Różnice w strukturze skóry nie mają wpływu na minimalną dawkę rumieniową u dzieci powyżej 15. roku życia i dorosłych [Gilaberte i Carrascosa 2014].

Nieorganiczne filtry przeciwsłoneczne są najbezpieczniejszym wyborem dla dzieci, chociaż dodawanie niewielkich ilości filtrów organicznych jest konieczne w celu osiągnięcia wysokiego współczynnika ochrony przeciwsłonecznej. Dzieci, podobnie jak osoby dorosłe, powinny unikać ekspozycji na słońce w południe, ponieważ w naszej

strefie klimatycznej intensywność promieniowania jest największa w godzinach 11-15, dodatkowo stosować odzież ochronną na ciało i okrycie głowy [Gilaberte i Carrascosa 2014].

9. PODSUMOWANIE

Kosmetyki fotoprotekcyjne stanowią niezbędny element ochrony powierzchni skóry przed negatywnym wpływem promieniowania ultrafioletowego. Stosowanie ich zmniejsza ryzyko występowania poparzeń skóry, fotouszkodzeń, fotodermatoz czy przedwczesnego starzenia się skóry. Preparaty kosmetyczne zawierające filtry przeciwsłoneczne powinny być stosowane nie tylko latem, ale również w warunkach szczególnego narażenia na promieniowanie słoneczne. Zawarte w kosmetykach filtry fizyczne i chemiczne umożliwiają ochronę poprzez pochłanianie i/lub odbijanie i/lub rozpraszanie promieniowania. Filtry powinny działać wyłącznie na powierzchni skóry, ich przenikanie do głębszych warstw naskórka jest niepożądane. Właściwy dobór preparatu do fototypu skóry oraz jego odpowiednia aplikacja umożliwiają zapewnienie należytej ochrony. W nowoczesnej kosmetologii obserwuje się wzbogacanie receptur kosmetyków ochrony przeciwsłonecznej naturalnymi składnikami promieniochronnymi, tj. ekstraktami roślinnymi, tłuszczami roślinnymi i karotenoidami. Ponadto dodawane są również antyoksydanty. Substancje te wykazują niewielkie właściwości fotoprotekcyjne, dlatego należy je stosować w połączeniu z filtrami fizycznymi i chemicznymi. Substancje naturalne wzbogacają preparaty ochrony przeciwsłonecznej w wiele związków aktywnych, wpływając na właściwości preparatu, kondycję oraz wygląd skóry. Są szczególnie popularne w preparatach przeznaczonych do codziennej pielęgnacji. Ochrona skóry przed niekorzystnym wpływem promieniowania jest ważna przez całe życie, a szczególnie w okresie wczesnego dzieciństwa.

LITERATURA

Bauman L., 2013. Dermatologia estetyczna. PZWL Warszawa.

Bojarowicz H., Bartnikowska N., 2014. Kosmetyki ochrony przeciwsłonecznej. Część I. Filtry UV oraz ich właściwości. Probl. Hig. Epidemiol. 95, 596-601.

Brenner M., Hearing V.J., 2008. The Protective Role of Melanin Against UV Damage in Human Skin. Photochem. Photobiol. 84, 539-549.

Draelos Z.D., 2011. Kosmeceutyki. Elsevier Urban & Partner Wrocław.

Dutra E.A., da Costa e Oliveira D.A.G., Kedor-Hackmann E.R.M., Santoro M.I.R.M., 2004. Determination of sun protection factor (SPF) of sunscreens by ultraviolet spectrophotometry. Braz. J. Pharm. Sci. 40, 381-385.

Gilaberte Y., Carrascosa J.M., 2014. Sun protection in children: realities and challenges. Actas Dermosifiliogr. 105, 253-262.

Heinrich U., Gärtner C., Wiebusch M., Eihler O., Sies H., Tronnier H., Stahl W., 2003. Supplementation with beta-carotene or a similar amount of mixed carotenoids protects humans from UV-induced erythema. J. Nutr. 133, 98-101.

Hongbo S., Magaye R., Castranova V., Zhao J., 2013. Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological. Part. Fibre Toxicol. 10, 2-33.

Hughes M.C., Williams G.M., Baker P., 2013. Sunscreen and Prevention of the Skin Aging. Ann. Intern. Med. 158, 781-790.

Igielska-Kalwat J., Gościańska J., Nowak I., 2015. Karotenoidy jako naturalne antyoksydanty. Post. Hig. Med. Dosw. 69, 418-428.

Kleszczewska E., 2007. Biologiczne znaczenie witaminy C ze szczególnym z uwzględnieniem jej znaczenia w metabolizmie skóry. Merk. Lek. 138, 462-465.

Krause M., Klit A., Blomberg Jensen M., Søeborg T., Frederiksen H., Schlumpf M., Lichtensteiger W., Skakkebaek N.E., Drzewiecki K.T., 2012. Sunscreen: are they beneficial for health? An overview of endocrine disrupting properties of UV-filters. Int. J. Androl. 35, 424-436.

Latha M.S., Martis J., Shobha V., Sham Shinde R., Bangera S., Krishnankutty B., Bellary S., Varughese S., Rao P., Naveen Kumar B.R., 2013. Sunscreening agents: a review. J. Clin. Aesthet. Dermatol. 6, 16-26.

Lowe N.J., 2006. An overview of ultraviolet radiation, sunscreens and photo-induced dermatoses. Dermatol. Clin. 24, 9-17.

Łyko-Ratz A., 2013. Składniki aktywne pochodzenia roślinnego w kosmetykach anti-age. Cosmetol. Today Patents Invent. 3, 10-13.

Mishra A.K., Mishra A., Chattopadadhyay P., 2011. Herbal cosmeceuticals from ultraviolet B radiation: a review. Trop. J. Pharm. Res. 10, 351-359.

Moyal D., 2012. Need for a well-balanced sunscreen to protect human skin from both Ultraviolet A and Ultraviolet B damage. Indian J. Dermatol. Venereol. Leprol. 78, 24-30.

Narayanan D.L., Saladi R.N., Fox J.L., 2010. Ultraviolet radiation and skin cancer. Int. J. Dermatol. 49, 978-986.

Nohynek G.J., Schaefer H., 2001. Benefit and risk of organic ultraviolet filters. Regul. Toxicol. Pharmacol. 33, 285-299.

Sachdeva S., Sachdeva I., 2009. Fitzpatrick skin typing: Applications in dermatology Fitzpatrick skin typing: Applications in dermatology. Indian J. Dermatol. Venereol. Leprol. 75, 93-96.

Schalka S., Silva dos Reis V.M., 2011. Sun protection factor: meaning and controversies. An Bras. Dermatol. 86, 507-515.

Stahl W., Sies H., 2005. Bioactivity and protective effects of natural carotenoids. Biochim. Biophys. Acta Protein Molec. Enzym. 1740, 101-107.

Stanisz B., 2009. Ochrona skóry przed negatywnymi skutkami promieniowania UV. Farm. Pol. 65, 363-368.

Wang S.Q., Balagula Y., Osterwalder U., 2010. Photoprotection: a Review of the Current and Future Technologies. Dermatol. Th. 23, 31-47.

Wilczyński S., Wiewióra M., Deda A., Zdybel M., 2010. Porównanie właściwości antyoksydacyjnych metodą EPR wybranych olei roślinnych stosowanych w kosmetologii. Pol. J. Cosmetol. 13,139-146.

Wolnicka-Głubisz A., Płonka P., 2007. Rola promieniowania UV w etiopatogenezie czerniaka. Współcz. Onkol. 11, 419-429.

Yarnell E, Abascal K., 2012. Herbal sunscreens and ultraviolet protections. Altern. Compl. Ther. 18, 141-144.

Zalecenia Komisji z dnia 22 września 2006 r. w sprawie skuteczności produktów ochrony przeciwsłonecznej i odnoszących się do nich oświadczeń (notyfikowana jako dokument nr C(2006) 4089) (Tekst mający znaczenie dla EOG), http://www.nettax.pl/serwis/imgpub/duuel/2006/265/l_26520060926pl00390043.pdf

Zielińska A., Nowak I., 2014. Tokoferole i tokotrienole jako witamina E. Chemik 68, 585-591.

Źródła internetowe

http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_058.pdf.

http://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/ethylhexyl-methoxycinnamate.