



Nanotechnologia, termin wprowadzony stosunkowo niedawno, bo na przełomie XX i XXI wieku, to dział nauki zajmujący się małymi strukturami, które przynajmniej w jednym wymiarze przestrzennym są mniejsze od 100 nm, a ścisła definicja nanocząstek jest wciąż przedmiotem dyskusji.

Nanotechnologia w kosmetyce

Elżbieta Szczepańska

Nanocząstki, niemające jeszcze wtedy takiej nazwy, stosowano już w starożytności, w celu barwienia witraży czy ceramiki. Na przykład nanocząstki złota o rozmiarze 20 nm wykorzystywano dla uzyskania koloru czerwonego, 30 nm – różowego, a 80 nm – pomarańczowego. Należy zaznaczyć, że barwione w ten sposób materiały zachowały swoją barwę po dziś dzień.

Obecnie nanocząstki stosuje się w wielu dziedzinach, a naukowcy prześcigają się w coraz to nowszych zastosowaniach. Między innymi, nanotechnologię wykorzystuje się w medycynie (do wytwarzania opatrunków przyspieszających proces gojenia czy leków niszczących komórki nowotworowe), w przemyśle tekstylnym (w produkcji odzieży odpornej na zabrudzenia, nieprzemakalnej i nieprzepuszczalnej dla nieprzyjemnych zapachów), w przemyśle spożywczym (w produkcji opakowań wydłużających okres przydatności produktów do spożycia). Jednym z ciekawszych zastosowań nanotechnologii, która omówiona zostanie poniżej, jest kosmetologia [1].

Typy nanostruktur zawartych w kosmetykach

Nanostruktury, stanowiące składniki kosmetyków, można podzielić na: nanocząstki metali, nanocząstki niemetalu, w tym – nanomateriały węglowe i krzemionkowe, nanoglinki oraz grupę połączeń wykorzystujących nanonośniki.

Konstruowanie nanonośników, czyli struktur zdolnych do zamykania w swoim wnętrzu substancji czynnych, które same nie przeniknęłyby przez warstwę naskórkową, to stosunkowo nowy pomysł. Nanonośniki, stanowiące rozwiązanie alternatywne w stosunku do nanocząstek metalicznych, powszechnie używanych w kosmetykach, wykazują mniejszą od nich toksyczność, lepszą skuteczność przenikania w głąb skóry oraz pozwalają na kontrolowanie szybkości dostarczania do niej składników aktywnych. Jednym z najczęstszych rodzajów nanonośników są ich różne pochodne lipidowe, które zbudowane są z w pełni naturalnych, a zarazem bezpiecznych składników, które po dotarciu do skóry rozpadają się, nie powodując zagrożenia przedostania się do narządów wewnętrznych [3]. Wyróżniamy nanonośniki typu matrycowego (w ich wnętrzu znajduje się substancja aktywna zawieszona w swe-

go rodzaju materiale, tzw. matrycy), typu depo (inaczej kapsułki, w których wewnątrz znajduje się luźno zawieszona substancja aktywna), o strukturze dendrymerycznej (wewnątrz tego nośnika przypomina drzewo, między którego gałęziami zawieszono są cząstki substancji aktywnej), typu „warstwy przy warstwie” (LBL = *Layer by layer*; których powłoka składa się z wielu naprzemiennych warstw o przeciwnych ładunkach), stałe nanocząstki lipidowe (SLN – *Solid Liquid Nanoparticles*, których rdzeń złożony jest z lipidów stałych), nanośniki lipidowe (NLC – *Nano Lipid Carriers*, składające się z lipidów płynnych i stałych), nanotopy (jednowarstwowe pęcherzyki fosfolipidowe, zawierające rdzeń hydrofobowy) oraz liposomy – małe, kuliste struktury zbudowane z dwuwarstw lipidowych (Rys.1).

Najczęściej w praktyce kosmologicznej można spotkać się z nanocząstkami metalicznymi, nanośnikami lipidowymi oraz liposomami [2].

Dlaczego nanocząstki w kosmetykach?

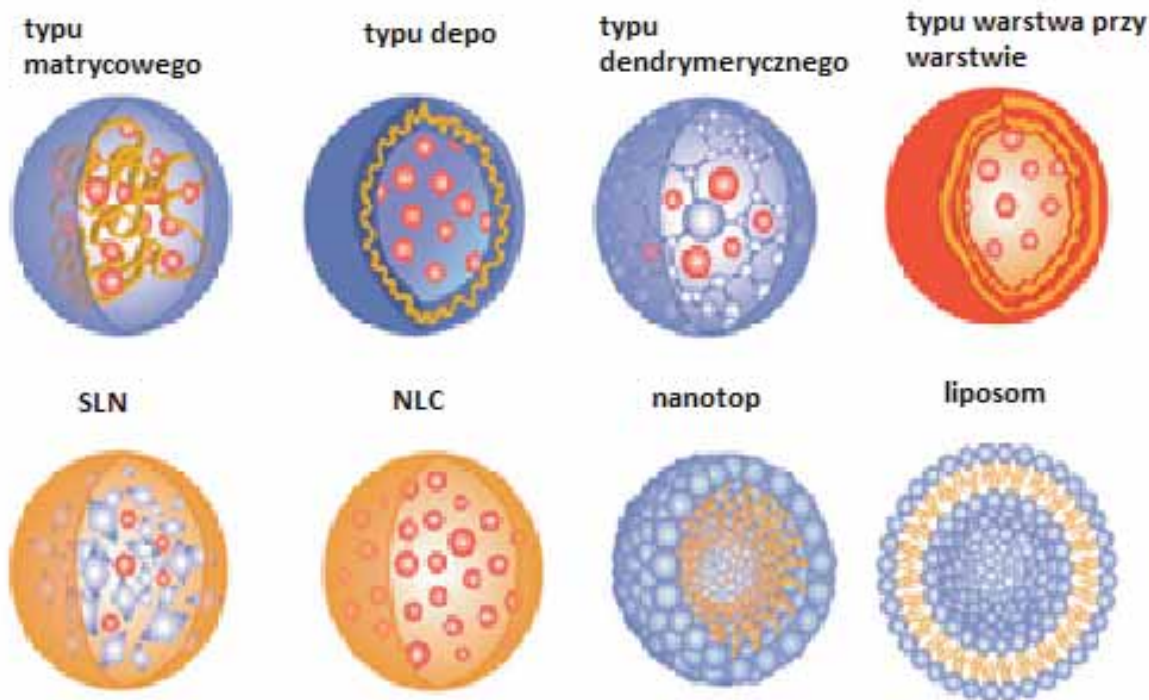
Nanocząstki, ze względu na małe rozmiary, wykazują specyficzne właściwości, stanowiące o szczególnej wartości zawierających je kosmetyków – mogą one działać nie tylko na powierzchni skóry (w obrębie naskórka), ale także przenikać do głębszych jej warstw, czyli do skóry właściwej, wykazując tam swoiste właściwości, takie jak niszczenie drobnoustrojów (nanocząstki srebra), pobudzanie procesów regeneracyjnych w skórze (nanocząstki złota), czy chronienie przed szkodliwym promieniowaniem UV (nanocząstki ditlenku tytanu). Kosmetyki z nanocząstkami zawierają z reguły mniej substancji

konserwujących i mają mniejszą lepkość niż kosmetyki tradycyjne. Nie bez znaczenia jest także to, że nanocząstki wykazują istotną trwałość w szerokim zakresie temperatur.

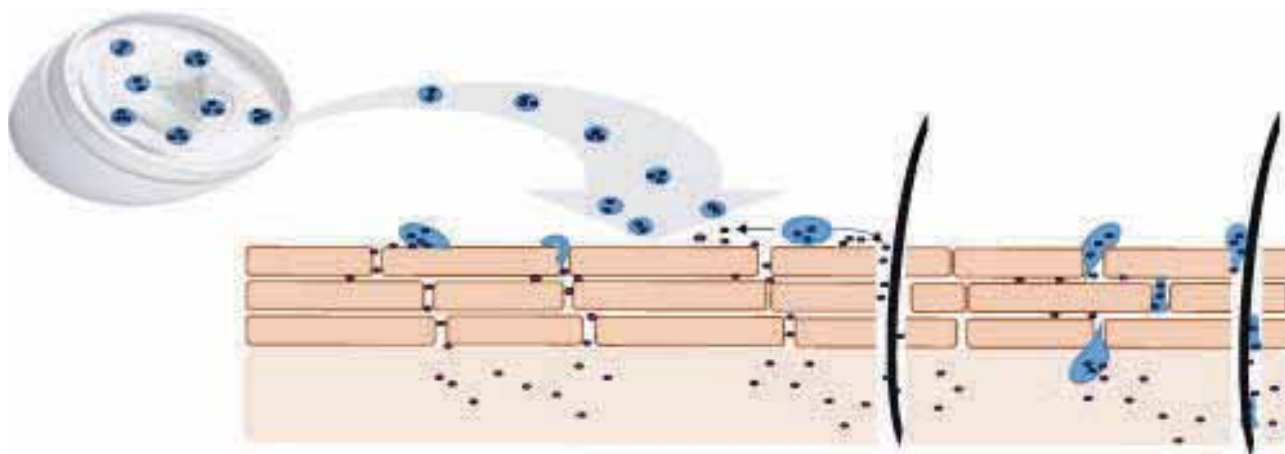
Dobór nanocząstek do kosmetyków

Projektując kosmetyki z dodatkiem nanostruktur należy oczywiście znać ich charakterystykę i procesy, na drodze których są wchłaniane przez skórę. Najczęstszą drogą dotarcia składników kosmetyków do skóry właściwej jest dyfuzja bierna (niewymagająca nakładu energii), podczas gdy dyfuzja aktywna ma mniejsze znaczenie.

Dla dyfuzji biernej stosuje się regułę pięciu (tzw. reguła Lipińskiego), która określa czynniki gwarantujące dobre przenikanie substancji przez skórę. Reguły te są następujące: współczynnik podziału logP oktanol- woda (logarytm dziesiętny współczynnika podziału danej substancji między oktanol i wodę) jest mniejszy od 5 (wartość wyższa od 5 oznacza, że substancja jest wysoce lipofilowa, a między 1 a 5 – średnio lipofilowa), masa cząsteczkowa wynosi poniżej 500 Daltonów, występowanie w cząsteczce nie więcej niż 10 akceptorów wiązania wodorowego (związek, który zawiera atomy silnie elektropujemnego pierwiastka) oraz nie więcej niż 5 donorów wiązania wodorowego (dostarcza atomy wodoru do wiązania). Powyższa reguła pozostaje jednak w sprzeczności z faktem, że substancjami o najlepszej przenikalności przez skórę są te o charakterze lipofilowym, ze względu na lipidową strukturę naskórka, stanowiącego pierwszą, a zarazem najtrudniejszą barierę do przebycia w naszej skórze. Wynika z tego, że stopień przenikania substancji



Rys. 1. Różne typy nanoskładników stosowanych w kosmetyce [2].



Rys. 2. Najczęstsze drogi przenikania przeznaskórkowego składników w formie nano (droga pomiędzy korneocetami oraz poprzez mieszki włosowe) [5].

przez skórę zależy od wielu czynników, a masa cząsteczkowa czy współczynnik podziału to tylko jedne z nich. Pewną rolę odgrywają także kształty cząsteczek (np. kulisty, gwiazdasty lub podłużny) oraz stopień ich jonizacji, przy czym preferowane są cząsteczki pozbawione ładunku [4].

Drogi przenikania nanocząstek przez skórę

Skóra zdrowego człowieka składa się z trzech warstw, poczynając od najbardziej zewnętrznej: z naskórka, skóry właściwej oraz tkanki podskórnej. Najbardziej istotna dla procesów z udziałem składników kosmetyków jest skóra właściwa. Dotarcie do niej aktywnych składników kosmetyków jest jednak trudne, ponieważ wymaga pokonania bariery, jaką stanowi naskórek, sam składający się aż z pięciu warstw – najbardziej oddalonej od skóry warstwy rogowej, następnie jasnej, ziarnistej, koleczystej oraz na końcu postawnej. Kosmetyk na początku styka się z warstwą rogową, zbudowaną z korneocytów, czyli martwych komórek pozbawionych jądra, ściśle ze sobą połączonych i wykazujących charakter lipofilowy. Z tego powodu składniki o charakterze hydrofilowym mają utrudnioną drogę przenikania.

Jednak nanocząstki, ze względu na małe rozmiary, są w stanie wniknąć w powierzchniowe kanały pomiędzy korneocytami, umożliwiając w ten sposób dyspersję składnika aktywnego. Penetracja i rozprowadzanie substancji czynnych i systemów dostarczania nano jest możliwa również za pośrednictwem mieszków włosowo-łojowych (Rys. 2). Bariera stwarzana przez lipofilowe korneocyty w dolnym mieszkule włosowym jest krucha i mniejsza, co czyni tę strefę bardziej podatną na penetrację.

Penetracja nanoosiłków takich jak SLN i NLC, zależy głównie od ich wielkości, podczas gdy skład chemiczny i ewentualny ładunek są mniej znaczące. Ponadto, jak pokazały badania, duża zawartość wody w kosmetyku może wspomagać przenikanie nanocząstek do głębszych

warstw skóry. Dzieje się tak, ponieważ woda pęczniąc, zmiękcza skórę, w konsekwencji prowadząc do powstania szczelin między korneocytami, zwiększając tym samym penetrację [5].

Czy kosmetyki z nanocząstkami naprawdę je zawierają?

Na półkach sklepowych znajdziemy bardzo dużo produktów obiecujących zawartość w swojej formule dodatków nano. Jednak część z nich to produkty zawierające cząstki o rozmiarze większym niż 100 nm. Spowodowane to jest brakiem dokładnej definicji nanocząstek. Oczywiście nano oznacza coś miliard razy mniejszego od metra, ale mimo to producenci nadużywają tego sformułowania w celach marketingowych. W prawie regulującym wytwarzanie kosmetyków nie zawarto także wskazania, że producent powinien w składzie podać dokładny rozmiar użytych „nanocząstek”, co dodatkowo sprzyja nadużyciom. Kosmetyk musi być przede wszystkim bezpieczny, a wszystkie informacje o jego składzie powinny być umieszczone na portalu internetowym odpowiedzialnym za zgłoszenie kosmetyku (CPNP), przed dopuszczeniem go do obrotu.

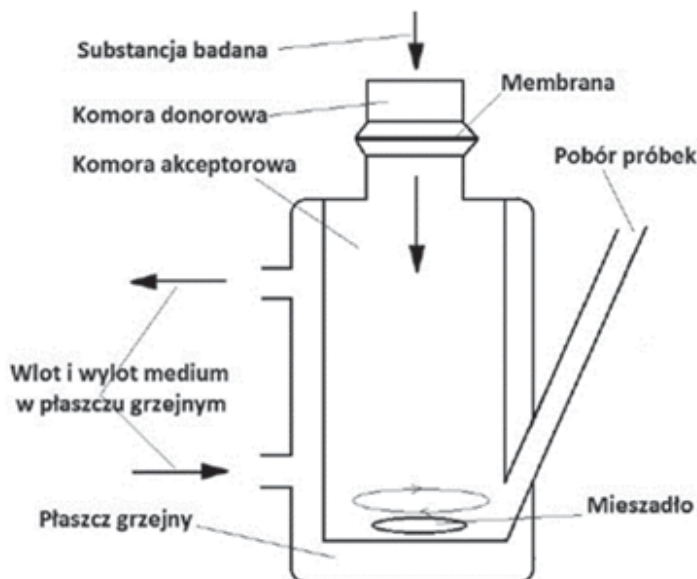
Zagrożenia ze strony nanocząstek

Kwestia bezpieczeństwa kosmetyku jest istotna, ponieważ stosowanie nanocząstek w produktach codziennego użytku może przynieść nie tylko korzystne skutki. Wyróżnia się trzy drogi narażenia na działanie tego typu struktur: drogę przez naskórek, wziewną i pokarmową. Ze względu na specyfikę kosmetyków najważniejsza jest pierwsza z nich. Krytyczna kwestia dotyczy przenikania nanocząstek do naczyń krwionośnych, w których może odbywać się ich dalszy niekontrolowany transport oraz akumulacja w narządach wewnętrznych. Należy więc projektować tylko takie substancje, które będą docierały wyłącznie do skóry właściwej.

Na podstawie istniejących publikacji naukowych Komitet Naukowy do spraw konsumenta (SCCP) ogłosił protokół, odnoszący się do bezpieczeństwa nanostruktur, zawierający następujące wnioski. Nie udowodniono jednoznacznie, że nanocząstki o średnicy około 20 nm i większe przenikają przez nienaruszoną skórę do żywych komórek. Istnieją jednak dowody na to, że nanocząstki o rozmiarach mniejszych niż 10 nm przenikają przez skórę do tkanek żywych (przede wszystkim do warstwy kolczystej naskórka, a czasami do skóry właściwej). Powyższe dwa stwierdzenia dotyczą zdrowej skóry ludzkiej i świńskiej, natomiast brak jest informacji o przenikaniu przez skórę z różnego typu chorobami, np. atopowym zapaleniem skóry lub uszkodzonej przez oparzenia słoneczne. Jedną z chorób skóry jest łuszczyca, polegająca na uszczerbku bariery skórnej, co może ułatwiać przenikanie nanostruktur. Ponadto stwierdzono, że niektóre działania mechaniczne, którym poddawana jest skóra (np. pocieranie, odginanie), mogą wpływać na przenikanie przez nią nanocząstek. Badano także penetrację nanocząstek przez przydatki skóry i wykazano, że cząstki o rozmiarze 20 nm i większym wnikają co prawda głęboko w mieszki włosowe, lecz nie akumulują się w żywych częściach skóry [6].

Jak zbadać bezpieczeństwo nanostruktur?

Bezpieczeństwo stosowania nanostruktur w preparatach kosmetycznych podawanych na powierzchnię skóry jest więc kwestią niezwykle ważną. Badania, które pokazują takie działania kosmetyku, często prowadzi się najczęściej z wykorzystaniem komory Franza (Rys. 3), zbudowanej z górnej, tzw. części donorowej i dolnej, tzw. części akceptorowej, modelowo odpowiadającej układowi krwionośnemu w żywym organizmie. W tej dolnej komorze, o temperaturze zbliżonej do panującej w ciele człowieka, znajduje się roztwór buforowy lub woda. Równomierne rozmieszczenie substancji rozpuszczonych zapewnione jest przez mieszanie magnetyczne. Obie komory rozdzielone są za pomocą membrany – sztucznego konstruktury skóry (celulozowych dysków nasączonych surowcem liposomowym) bądź skóry pochodzenia świńskiego (wykazującej podobieństwo w budowie i grubości do skóry ludzkiej). Na taką membranę nanosi się kosmetyk z nanocząstkami i po pewnym czasie pobiera się próbkę roztworu z komory akceptorowej,



Rys. 3. Komora Franza [8]

którą analizuje się, np. pod kątem zawartości konkretnego metalu, z którego składają się nanocząstki zawarte w kosmetyku. Metody służące do tego celu do m.in. ASA (Absorpcyjna spektrometria atomowa), ICP-OES (spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej) czy ICP-MS (spektrometrię mas sprzężoną z jonizacją w plazmie indukcyjnie) [7].

mgr Elżbieta Szczepańska
Doktorantka, Uniwersytet Gdański

Literatura:

- [1] Krajczewski J., Kudelski A., *Fotochemiczna synteza nanocząstek srebra i złota*, Wiadomości chemiczne, 69 (2015) 3-4.
- [2] Mhryanyan A., Ferraz N., Strömme M., *Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics*, Progress in Materials Science, 57 (2012) 875.
- [3] Świdwińska-Gajewska A.M., *Nanocząstki (część 1) – Produkt nowoczesnej technologii i nowe zagrożenie w środowisku pracy*, Medycyna Pracy, 39 (2007) 243.
- [4] Lipinski C.A., Lombardo F., Dominy B.W., Feeney P.J., *Advanced Drug Delivery Reviews*, 46(1-3) (2001) 3.
- [5] Costa R., Santos L., *Delivery systems for cosmetics – From manufacturing to the skin of natural antioxidants*, Powder Technology 322 (2017) 402-416.
- [6] Gratieri T., Schaefer U.F., Jing L., Gao M., Kostka K.H., Lopez R.F., Schneider M., *Penetration of quantum dot particles through human skin*, Journal of Biomedical Nanotechnology, 6 (2010) 586.
- [7] Hendrickson O.D., Safenkova I.V., Zherdev A.V., Dzantiev B.B., Popov V.O., *Methods of detection and identification of manufactured nanoparticles*, Biophysics, 56 (2011) 961.
- [8] Malinowska M., Sikora E., Ogonowski J., *Percutaneous penetration of active cosmetics ingredients*, Wiadomości Chemiczne, 67 (2013) 3.

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

1. Aromatyczność i reguła Hückla
2. Zadania z II etapu 64. Krajowej Olimpiady Chemicznej