

Oddziaływanie dihydroksyacetonu (DHA) zawartego w samoopalaczach z ludzką skórą – badania spektroskopowe i teoretyczne

The influence of dihydroxyacetone (DHA) contained in the self-tanning lotions with human skin – spectroscopic and theoretical studies

Wojciech Pietruś ^{a,b}, Rafał Kurczab ^a, Dariusz Latowski ^{a,c,*}

^a*Institute of Mathematical and Natural Science, State Higher Vocational School, Mickiewicza 8, 33-100, Tarnow, Poland*

^b*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060, Cracow, Poland*

^c*Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, Jagiellonian University, Gronostajowa 7, 30-001 Cracow, Poland*

*Corresponding author: dariuszlatowski@gmail.com

Streszczenie

Celem pracy było zbadanie wybranych właściwości ośmiu samoopalaczy różniących się konsystencją i zawartością dihydroksyacetonu (DHA). Badane bronzery podzielono na trzy grupy: płynne produkty samoopalające zawierające około 15% DHA, półpłynne samoopalacze (spryskiwacze lub pianki) oraz bronzery w postaci kremu. Produkty z tych dwóch ostatnich grup zawierały około 5% DHA. Badanie miało na celu sprawdzenie, czy samoopalacze są w stanie absorbować promieniowanie UV. Celem zastosowania spektroskopii w podczerwieni było zbadanie wpływu samoopalaczy na poziom nawilżenia skóry. W trakcie pracy wykonano obliczenia kwantowo-mechaniczne. Obliczenia dotyczyły komputerowego modelowania przepuszczalności DHA przez warstwę beta-keratyny skóry. Obliczono również energię wiązania wodorowego pomiędzy łańcuchami beta-keratyny oraz powierzchnię wykrystalizowanej formy beta-keratyny.

Wyniki badań wykazały, że DHA bardzo silnie absorbował promieniowanie UV-C, natomiast w mniejszym stopniu promieniowanie UV-B. Najmniejsza absorpcja została zarejestrowana w zakresie promieniowania UV-A. Płynne i częściowo półpłynne samoopalacze obniżyły poziom nawilżenia skóry, natomiast produkty w postaci kremu zawierały substancje nawilżające, które neutralizowały negatywny wpływ DHA na nawilżenie skóry. W badaniach *in silico* wykazano, że DHA nie przenika przez warstwę beta-keratyny skóry. Potencjalnymi przyczynami mogą być duże ilości energii wiązań wodorowych i naładowana powierzchnia beta-keratyny.

Słowa kluczowe: dihydroksyaceton, samoopalacze, skóra, modelowanie molekularne, FTIR, UV-VIS

Abstract

The purpose of this study was to investigate selected properties of eight bronzers differing in consistency and dihydroxyacetone (DHA) content. The investigated bronzers were divided into three groups including: liquid sunless tanning products containing DHA level of about 15%, half-liquid self-tanners (spray or foam), and bronzers in the form of a cream. The products from the two latter groups contained about 5% DHA. This study inspected if self-tanners have the ability to absorb UV radiation. The aim of using infrared spectroscopy was to investigate the influence of self-tanners on skin moisture level. During the study, quantum-mechanical calculations were done. The calculations were related to computer-based modeling of DHA permeability through the beta-keratin layer of the skin. The calculations were also done to estimate hydrogen bond energy between chains of the beta-keratin as well as the surface of the crystallized beta-keratin surface.

The results indicated that DHA absorbed UV-C radiation very strong, whereas UV-B radiation was absorbed to a lower degree. The least absorbancy was discovered in the UV-A range. Liquid and, partly, half-liquid self-tanners reduced skin moisture; however, products in the form of cream contained moisturizing substances that neutralize the negative effect of DHA on skin hydration. In silico studies indicated that DHA does not permeate through the beta-keratin layer of the skin. Potential reasons for this may be the large energy of hydrogen bonds and charged beta-keratin surface.

Key words: dihydroxyacetone, sunless tanning, skin, molecular modeling, FTIR, UV-VIS

Wstęp

Po wielu wiekach mody na jasną, chronioną przed promieniami słonecznymi cerę, w ostatnich kilkudziesięciu latach wyraźnie zaznaczył się trend w dążeniu do posiadania opalenizny. Obecnie jest ona kojarzona ze zdrowym i zapewniającym atrakcyjność stylem życia i pomimo wzrastającej świadomości szkodliwości promieniowania ultrafioletowego opalenizna nadal jest modna. Obecnie stosuje się trzy sposoby pozwalające uzyskać efekt opalenizny: korzystanie z naturalnego źródła promieniowania ultrafioletowego, jakim jest promieniowanie słoneczne, stosowanie sztucznych źródeł UV w postaci lamp solaryjnych oraz korzystanie z substancji chemicznych przyciemniających skórę [1].

Promieniowanie ultrafioletowe pochłaniane jest w większości przez chromofory komórkowe np. melaniny, które stanowią grupę barwników

produkowanych w melanosomach. Synteza barwników rozpoczyna się od oksydacji L-tyrozyny, która pod wpływem tyrozynazy (EC 1.14.18.1) utleniana jest najpierw do L-dihydroksyfenyloalaniny (DOPA), a następnie przekształcana w dopachinon. Związek ten jest substratem do produkcji produktów pośrednich takich jak eumelaniny i feomelaniny, które następnie w wyniku wielu reakcji przekształcane są w melaniny. Końcowe produkty gromadzą się w keratynocytach, absorbują promieniowanie UV i dezaktywują reaktywne formy tlenu, dzięki czemu chronią przed szkodliwym działaniem zarówno promieniowania pochodzenia naturalnego jak i sztucznego [2]. Mimo to, wysoka dawka promieniowania słonecznego, szczególnie w zakresie wysokich energii może doprowadzić do obniżenia zdolności absorpcji kwantów światła oraz podrażnienia skóry. Częste opalenie przyspiesza proces starzenia się skóry (ang. *photoaging*), który powoduje wzrost grubo-

ści naskórka, przewlekłe stany zapalne, zaburzenia funkcji gruczołów łojowych oraz powstawanie zmarszczek. Intensywne promieniowanie może dodatkowo stanowić podstawę procesów kancerogenezy [3].

Wraz z rozwojem nauki wzrasta także świadomość na temat zagrożeń jakie niesie za sobą promieniowanie UV, co przyczynia się z kolei do intensyfikacji badań nad preparatami, które mogłyby zapewniać efekt opalenizny bez skutków ubocznych. Przełomem była praca Evy Wittgenstein, która w 1950 roku na uniwersytecie w Cincinnati badała dihydroksyaceton (DHA) jako potencjalny lek na glikogenezę (zaburzenie magazynowania glikogenu) u dzieci [4]. Dzieci otrzymywały duże dawki DHA doustnie i zaobserwowano, że związek ten po przypadkowym zetknięciu się ze skórą powodował powstawanie brązowych plam. W ten sposób DHA stał się pierwszym samoopalaczem dopuszczonym do zastosowania kosmetycznego. Pierwszy produkt został wyprodukowany przez Coppertone w 1960 roku, a dziesięć lat później związek zatwierdzono przez US Food and Drug Administration (FDA) jako dodatek samoopalający do leków i kosmetyków [5]. Dzisiaj DHA jest podstawowym składnikiem środków samoopalających. Jednak DHA ma właściwości mutagenne, gdyż reaguje z zasadami aminowymi budującymi DNA, więc ważne jest, aby jego stężenie poniżej naskórka było jak najniższe [5]. Dihydroksyaceton w kontakcie ze skórą reaguje z aminokwasami budującymi pierwszą warstwę skóry (*stratum corneum*). Reakcja ta jest procesem zbliżonym do reakcji Maillarda (tzw. nieenzymatycznego brązowienia), która znana jest jako reakcja brązowienia produktów spożywczych podczas smażenia. W wieloetapowej reakcji DHA z aminokwasami jej produktami są brązowe polimery – melanoïdyny. Struktura tych związków nie jest do końca poznana, lecz wiadomo, iż wykazują one podobieństwo do melaniny pod względem właściwości absorpcyjnych [6].

Materiały i Metody

Samoopalacze użyte w badaniach

Użyte w badaniach preparaty samoopalające zróżnicowano pod względem konsystencji i zawartości DHA. Ze względu na konsystencję podzielono je na trzy grupy:

- środki płynne (15% DHA) – dwóch różnych producentów określone jako próbka nr 1 i nr 2; stosowane są do opalania natryskowego, zostały dostarczone przez gabinet kosmetyczny;
- środki półpłynne (< 5% DHA) – w postaci płynnego aerozolu oraz pianki, która w kontakcie ze skórą zmienia konsystencję na płynną (firmy: L'oreal – Model93 oraz Sublime Bronze);
- kremy (< 5% DHA) – dostępne w dwóch formach: kremu lub mleczka brązującego (firmy: Startann, Dax, Sunozone oraz Dax z dodatkiem proszku przyspieszającego brązowienie).

Badano zdolności absorpcyjne samoopalaczy w zakresie promieniowania UV-VIS oraz ich wpływ na stopień uwodnienia skóry. W niniejszej pracy wykonano również symulacje przenikalności głównego składnika samoopalaczy – DHA przez wierzchnią warstwę naskórka (zbudowana głównie z beta-keratyny).

Badanie właściwości spektralnych samoopalaczy

Celem badania było sprawdzenie właściwości fotoprotekcyjnych samoopalaczy w zakresie absorpcji promieniowa UV. W tym celu wybrano dwa produkty płynne oraz cztery kremy, które poddano pomiarom. Pomiary UV-VIS wykonano na spektrofotometrze firmy Jasco typ V-650. Widma rejestrowano w zakresie od 190 nm do 900 nm z rozdzielczością 1 nm. Próbkę płynną były umieszczane w kuwetach kwarcowych, a kremy i środki półpłynne na taśmie celofanowej. W celu zniwelowania błędów związanego z grubością warstwy nanoszonego kosmetyku dla każdej próbki wykonano po pięć niezależnych pomiarów.

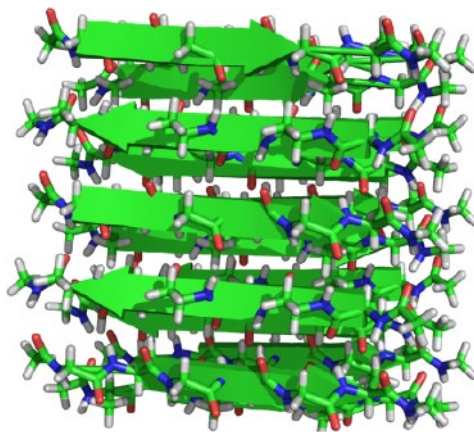
Badanie wpływu środków samoopalających na stopień nawilżenia skóry

Pomiary wykonano na spektrofotometrze FT-IR Nicolet™ iS™5 firmy Thermo Scientific, stosując metodę osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR) z wykorzystaniem dziesięcio-odbiciowej przystawki wykonanej z selenku cynku (ZnSe). Badanie wpływu testowanych środków na skórę przeprowadzono dla wszystkich badanych kosmetyków. Pomiary wykonywano na wewnętrznej stronie przedramienia w zakresie wartości liczb falowych od 650 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} z rozdzielczością 2 cm^{-1} . Między pomiarami kolejnych kosmetyków stosowano 10-dniowe okresy przerwy wykluczające możliwość interakcji dwóch różnych środków. Pierwszy pomiar wykonano po około 1 minucie od nałożenia preparatu, a kolejny po sześciu godzinach. Otrzymane widma porównano z widmem skóry zarejestrowanym przed nałożeniem testowanego środka.

Badanie przenikalności DHA przez warstwę beta-keratyny

Modelowanie komputerowe interakcji DHA i beta-keratyny wykonano przy użyciu następujących programów: MacMolPlt [7], AutoDock Vina [8], PyMOL [9]. Przy użyciu programu MacMolPlt narysowano cząsteczkę dihydroksyacetonu, a następnie zoptymalizowano jej geometrię przy użyciu programu Firefly [10,11] metodą HF w bazie 6-31G. Z bazy danych DrugPort [12] pobrano plik z geometrią wykrystalizowanego fragmentu beta-keratyny (Rys. 1). Następnie w ADF Tool ustawiono rozmiary siatki (gridu) o wymiarze $42 \times 22 \times 16\text{ \AA}$ i scentrowano ją na strukturze beta-keratyny. W programie AutoDock Vina wykonano dziesięć niezależnych dokowań cząsteczki DHA do powierzchni beta-keratyny i z otrzymanych rozwiązań wybrano optymalne kompleksy DHA–beta-keratyna. Analizę prowadzono przy założeniu, iż dokowanie DHA w warstwie beta-

-keratyny odbywa się w próżni a struktura beta-keratyny jest sztywna.



Rysunek 1. Struktura beta-keratyny. Wizualizacja utworzona przy użyciu programu PyMOL

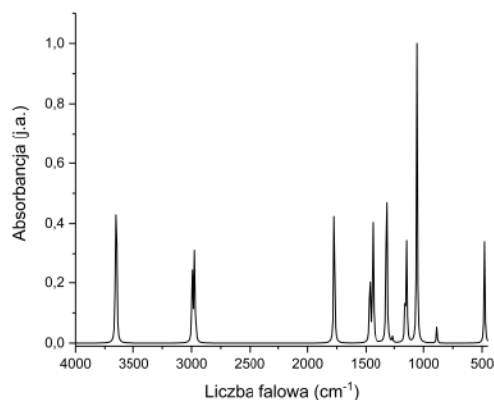
Aby sprawdzić możliwość przenikania DHA przez warstwę utworzoną przez beta-keratynę obliczono energię wiązań wodorowych między łańcuchami beta-keratyny. Używając bazy 6-31G utworzono plik do obliczenia energii układu dwóch łańcuchów przy użyciu programu Firefly. W ten sposób otrzymano energię kompleksu beta-keratyny ($E_{\text{kompleksu}}$). Następnie wykonano obliczenia zamrożonych geometrii izolowanych aminokwasów wykorzystując tą samą bazę ($E_{\text{aminokwas1}}$ i $E_{\text{aminokwas2}}$). Energię wiązań wodorowych w kompleksie obliczono z równania:

$$\sum E_{\text{hbond}} = E_{\text{kompleksu}} - (E_{\text{aminokwas1}} + E_{\text{aminokwas2}}) \quad (1)$$

Następnie, aby obliczyć energię pojedynczego wiązania występującego w kompleksie białka otrzymany wynik podzielono przez ilość wiązań widocznych w strukturze dwóch łańcuchów użytych do obliczeń.

W celu zbadania, czy DHA ma możliwość przenikania przez strukturę beta-keratyny obliczono „wartość” powierzchni oraz rozkład ładunków wokół atomów przy użyciu programu PyMOL.

Metodami modelowania molekularnego opracowano również teoretyczne widmo DHA w podczerwieni (baza 6-31G), na którym widoczne są poszczególne drgania wiązań pochodzących od różnych grup chemicznych tego związku (Rys. 2).



Rysunek 2. Teoretyczne widmo monomeru dihydroksyacetonu

Wyniki i Dyskusja

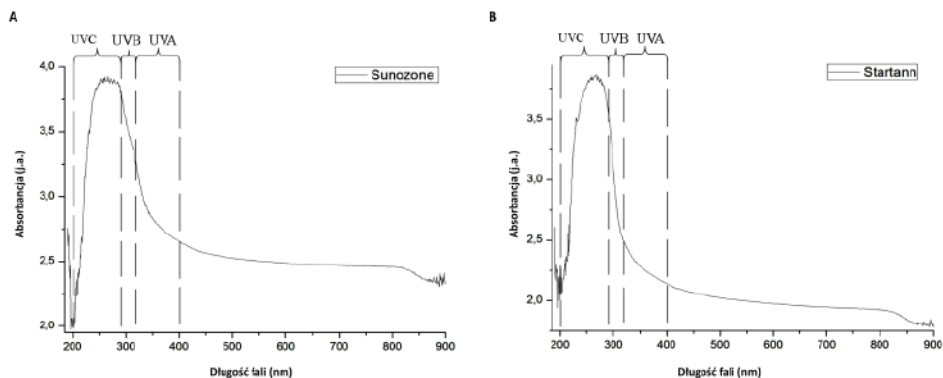
Badanie właściwości spektralnych samoopalaczy

W celu zbadania właściwości spektralnych analizowanych środków brązujących, dla każdego z nich zarejestrowano widma UV-VIS w zakresie od 190 nm do 900 nm. W przypadku preparatów w formie kremów zaobserwowano wyraźne mak-

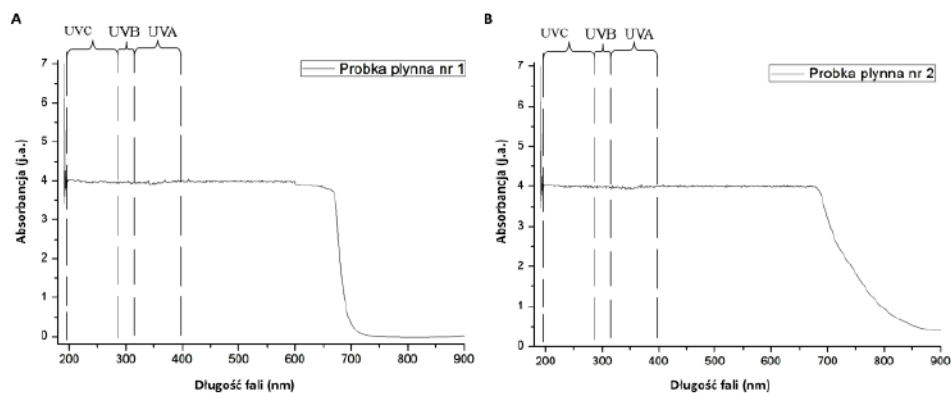
simum absorpcji przy długości fali 270 nm (Rys. 3).

Wspomniana długość fali mieści się w zakresie promieniowania UV-C (200-290 nm). Po osiągnięciu maksymalnej absorbancji następuje jej gwałtowny spadek do około 330 nm. Dalej aż do około 800 nm (daleka „czerwień”) absorbancja utrzymuje się na niemal stałym, ale niskim poziomie. Preparaty te absorbują promieniowanie ultrafioletowe głównie w zakresie UV-B (290-320 nm) i UV-C (200-290 nm). Absorbancja UV-A (320-400 nm) jest zauważalna i, choć większa niż światła widzialnego, to jednak najniższa z wszystkich zakresów UV.

Natomiast, widma próbek płynnych nr 1 i 2 wykazują podobieństwo między sobą i równie istotne różnice w stosunku do innych preparatów (Rys. 4A i 4B). Na obu widmach nie można zaobserwować wyraźnego maksimum absorpcji. Jednakże, największa wartość absorbancji (4 [j.a.]) utrzymuje się na stałym poziomie, odpowiadającym długości fali od 200 nm do 700 nm. Wspomniany zakres długości fali odpowiada promieniowaniu ultrafioletowemu (UV-A, UV-B, UV-C) włącznie z „bliską czerwiecią” (600-700 nm). Wskazuje to na szeroki zakres filtrujący badanych preparatów względem szkodliwego promieniowania UV. Po przekroczeniu długości fali równej 700 nm, wartość absorbancji ulega drastycznemu zmniejszeniu.



Rysunek 3. Widmo absorpcyjne UV-VIS produktu A) Sunozone oraz B) Startann



Rysunek 4. Widmo absorpcyjne UV-VIS produktu A) płynnego nr 1 B) płynnego nr 2

Badanie wpływu środków samoopalających na stopień nawilżenia skóry

Na Rysunkach 5-10 przedstawiono porównanie widm FT-IR czystej skóry z widmami: otrzymanym minutę po nałożeniu oraz po sześciu godzinach od nałożenia samoopalacza.

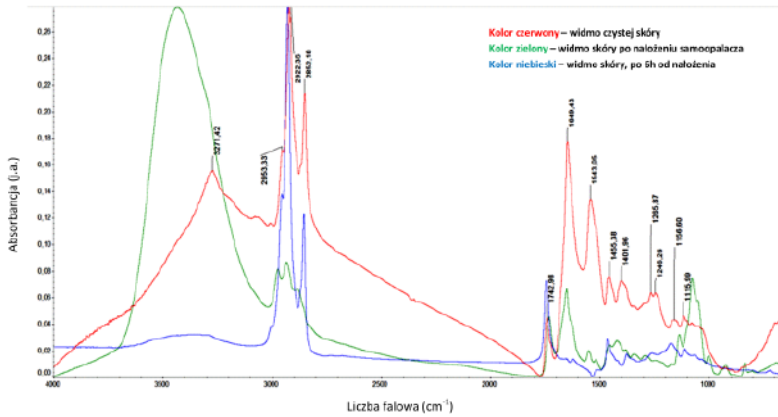
Płynne środki brązujące o stężeniu DHA 15%

Po aplikacji samoopalacza w formie płynnej, zaobserwowano wzrost intensywności pasma przy liczbie falowej $= 3271 \text{ cm}^{-1}$, co wiąże się z pojawieniem grup hydroksylowych zawartych w DHA (Rys. 5). Po upływie sześciu godzin od nałożenia próbki, intensywność tych pasm w znaczny sposób uległa obniżeniu, co oznacza, że ilość grup –OH z czasem ulega zmniejszeniu. Można to uznać za negatywny wpływ badanych samoopalaczy na stopień nawilżenia skóry. W widmie teoretycznym (Rys. 2) szczyt od grup wodorotlenowych znajduje się powyżej 4000 cm^{-1} jednak monomery DHA mogą łączyć się ze sobą w dimery za pomocą wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych [13], co powoduje przesunięcie pasma w kierunku fal o mniejszej długości. Widoczne pasma poniżej $v = 3000 \text{ cm}^{-1}$ odpowiedzialne są za drgania atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 (drgania w tłuszczach) również wykazują spore różnice [14]. Po nało-

żeniu preparatu, wartości absorbancji tych pasm zmniejszają się, co może być skutkiem „przykrycia” warstwy lipidów znajdujących się na skórze przez samoopalacz. Tak duże zmiany struktury widma mogą wyjaśniać przyczyny wysuszenia skóry. Związki zawarte w samoopalaczach mogą także powodować niedrożność gruczołów potowych, które nie mogą wydzielać potu i łju, co może powodować zmniejszenie intensywności omawianych pasm (Rys. 5).

Półpłynne środki brązujące o stężeniu DHA <5%

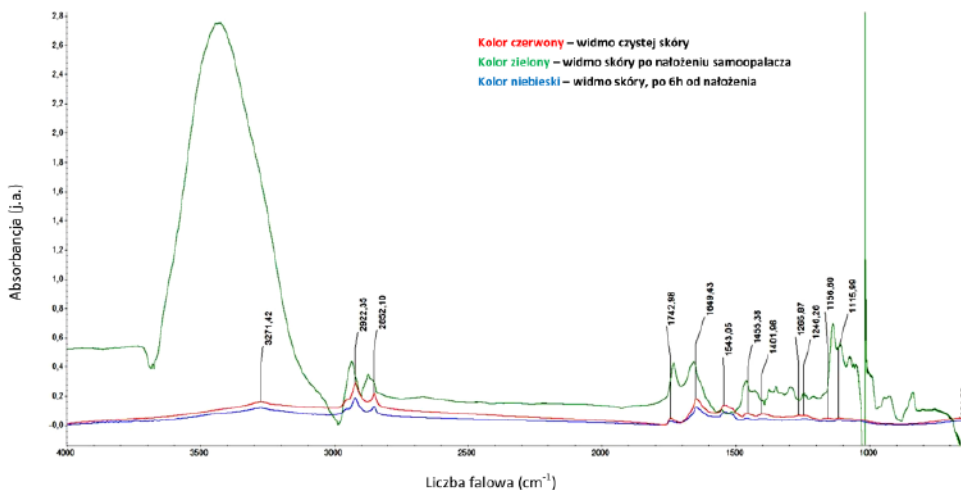
W zależności od konsystencji, środki półpłynne wykazują różny wpływ na stopień nawilżenia skóry. Może to być spowodowane rodzajem substancji znajdujących się w składzie produktów. W produkcie L'oreal – *model93* dostępnym w formie pianki, widoczny jest znaczny wzrost intensywności pasm pochodzących od drgań grup wodorotlenowych (Rys. 6), co można powiązać z obecnością DHA oraz innych substancji zawierających grupę –OH w badanym kosmetyku. W drugim produkcie firmy L'oreal – *Sublime Bronze* (Rys. 7), w formie aerozolu, widać wyraźne pasmo drgań grupy –OH, występującej w monomerycznej formie DHA [13]. Po sześciu godzinach kosmetyk w formie pianki zmniejsza jednak stopień nawilżenia skóry, a w formie aerozolu



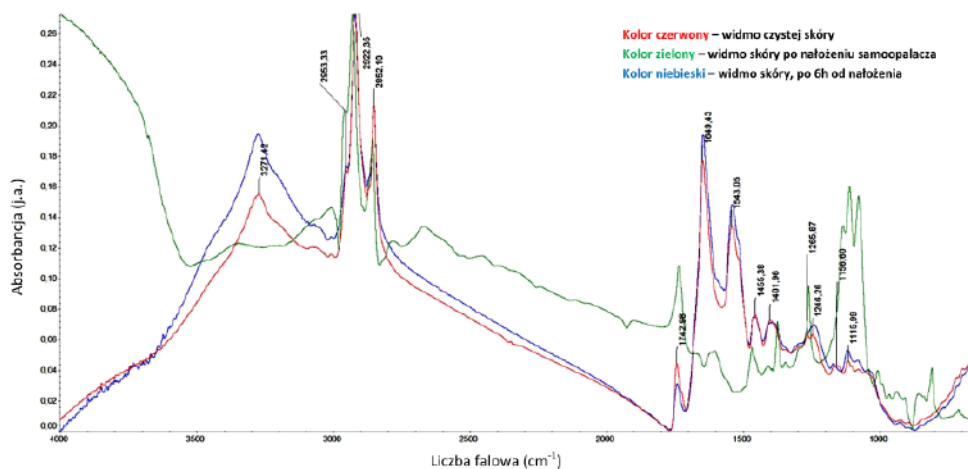
Rysunek 5. Porównanie widma czystej skóry (czerwony) z widmami zarejestrowanymi minutę (zielony) oraz 6 godzin (niebieski) po nałożeniu próbki płynnej I

nieznacznie podnosi poziom wartości absorbancji pasm odpowiedzialnych za drgania grup –OH. Kosmetyk *Sublime Bronze*, dostępny w formie aorezolu zmienia strukturę pasm leżących w rejonie *fingerprintu*. W znaczny sposób wzrasta intensywność pasma przy liczbie falowej =1742cm⁻¹ pochodzące od drgań w grupie karbonylowej C=O, co może być wynikiem długoterminowego przechowywania tego kosmetyku i pojawieniem się

aldehydu pirogronowego lub glicerynowego [6]. Kolejne pasma (1600–1080 cm⁻¹) pochodzące od drgań rozciągających C-N oraz zginających N-H w aminach zanikają co może być skutkiem reakcji DHA z powierzchnią skóry [14]. Po upływie sześciu godzin kształt widma naskórka przypomina jego stan sprzed eksperymentu, lecz wartości absorbancji są nieznacznie zmienione.



Rysunek 6. Porównanie widma czystej skóry (czerwony) z widmami zarejestrowanymi minutę (zielony) oraz 6 godzin (niebieski) po nałożeniu produktu L'oreal – model93

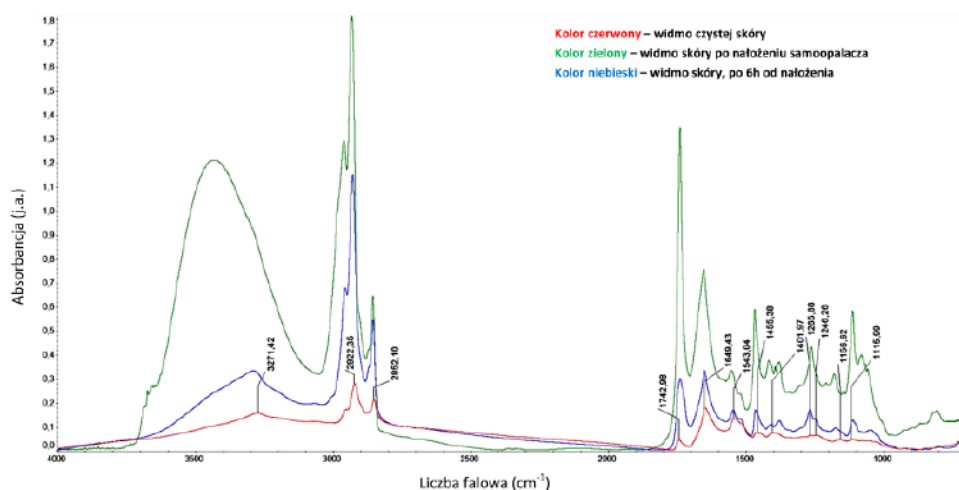


Rysunek 7. Porównanie widma czystej skóry (czerwony) z widmami zarejestrowanymi minutę (zielony) oraz 6 godzin (niebieski) po nałożeniu produktu L'oreal – Sublime Bronze

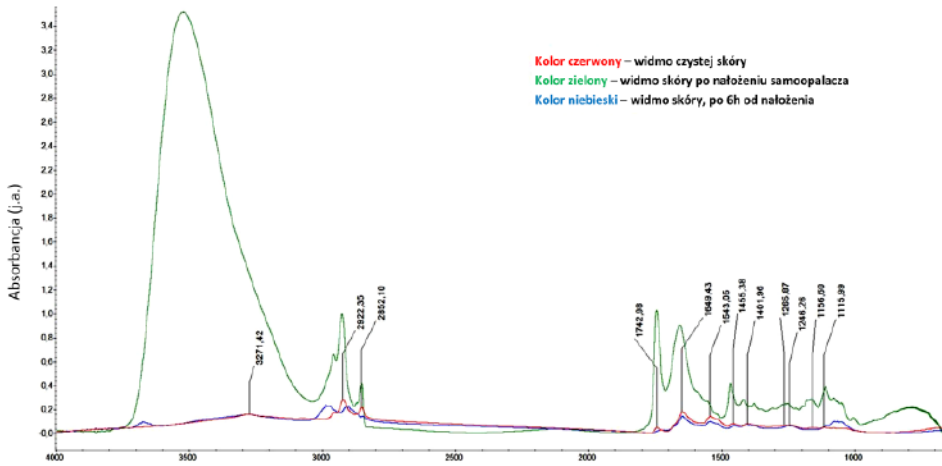
Kremy

W przypadku wszystkich badanych kremów samoopalających, tuż po ich nałożeniu intensywność pasma pochodzącego od drgań –OH ulega znacznemu wzmocnieniu, co może wiązać się z pojawieniem grup hydroksylowych (Rys. 8-10) pochodzących z wody, gliceryny lub innych alkoholi. Widmo FT-IR naskórka zarejestrowane

po sześciu godzinach wykazało wyższą wartość absorbancji tego pasma, co można powiązać ze zwiększonym nawilżeniem, niż w przypadku czystej skóry. Efekt ten jest możliwy, dzięki obecności w kremach np. palmitynianu izopropylu, który ma działanie zapobiegające nadmiernemu odparowywaniu wody [15]. Intensywności pasm, które występują poniżej 3000 cm⁻¹, odpowiedzialnych za drgania atomów węgla o hybrydyzacji sp³



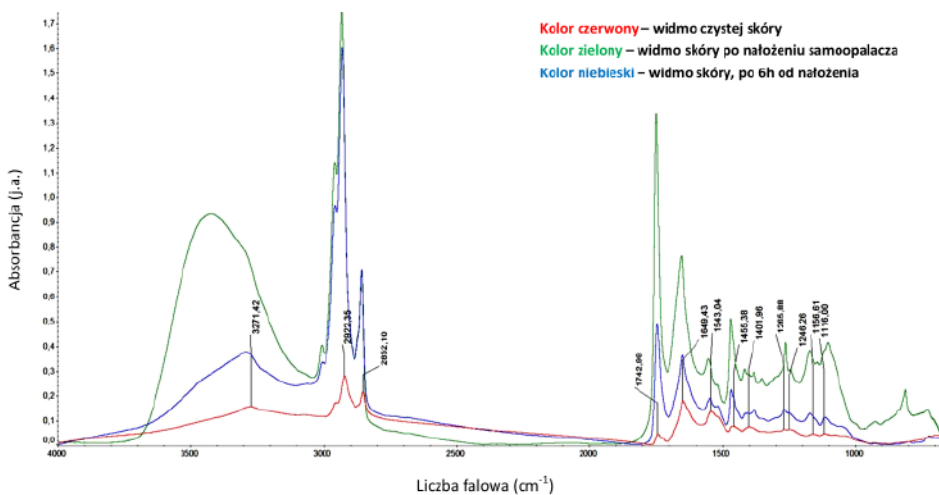
Rysunek 8. Porównanie widma czystej skóry (czerwony) z widmami zarejestrowanymi minutę (zielony) oraz 6 godzin (niebieski) po nałożeniu produktu Sunzone



Rysunek 9. Porównanie widma czystej skóry (czerwony) z widmami zarejestrowanymi minutę (zielony) oraz 6 godzin (niebieski) po nałożeniu produktu Dax

w tłuszczach [16], tuż po nałożeniu badanych kremów znacząco się zwiększają [14]. Preparaty te tworzą układ typu woda-olej oraz zawierają wiele innych substancji natłuszczających skórę. Pomiar wykonany po sześciu godzinach od nałożenia również wskazuje na natłuszczenie skóry, gdyż intensywności tych pasm są wzmożone w porównaniu z intensywnością pasm w widmie czy-

stej skóry. W widmach zmierzonych po upływie sześciu godzin widoczne jest zmniejszenie intensywności pasm (1543 cm^{-1}) odpowiadających za drgania (zginające N-H) występujące w aminach drugorzędowych [14]. Może być to wynikiem reakcji Maillarda, gdzie DHA reaguje z aminokwasami, zmniejszając ilość wolnych grup aminowych [17].

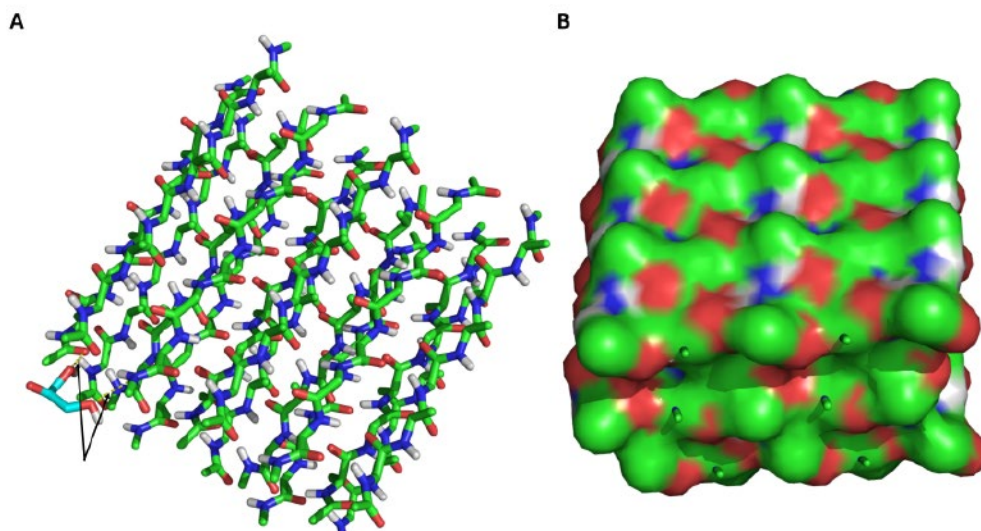


Rysunek 10. Porównanie widma czystej skóry (czerwony) z widmami zarejestrowanymi minutę (zielony) oraz 6 godzin (niebieski) po nałożeniu produktu Startann

Modelowanie przenikalności DHA przez naskórek

Wyniki symulacji wiązania cząsteczki DHA z powierzchnią beta-keratyny przedstawiono na Rysunku 11A. Zarówno przy najlepszym jak i najgorszym dopasowaniu energetycznym oddziaływania DHA z powierzchnią beta-keratyny widać, że DHA nie penetruje do środka struktury beta-keratyny, lecz wiąże się z powierzchnią za pomocą sieci wiązań wodorowych.

su była równa $-267554,17$ kcal/mol a energia pojedynczego monomeru beta-keratyny $-133758,07$ kcal/mol. Korzystając ze wzoru (1) otrzymano sumaryczną wartość energii wiązań wodorowych występujących między monomerami równą $-38,03$ kcal/mol (energia sześciu wiązań wodorowych), co w przeliczeniu na jedno wiązanie wodorowe daje wartość $-6,34$ kcal/mol.

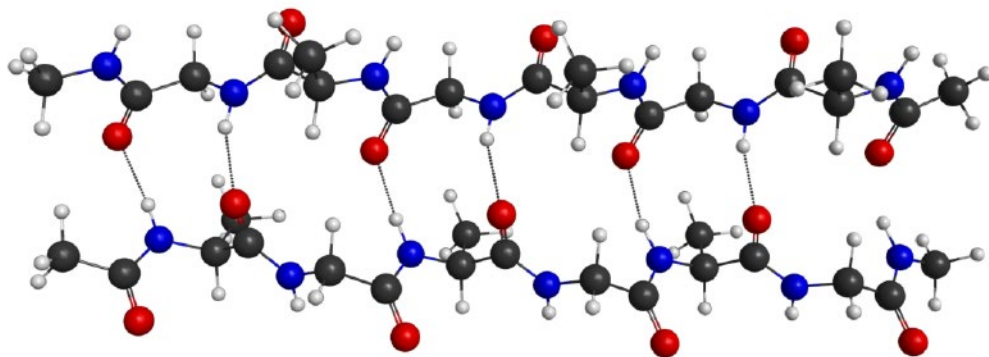


Rysunek 11. A) Najbardziej korzystne energetycznie dokowanie DHA do struktury beta-keratyny ($-2,3$ kcal/mol); cząsteczka DHA (niebieski) struktura beta-keratyny (zielony), czarne strzałki oznaczają wiązania wodorowe, B) struktura powierzchni molekularnej beta-keratyny uzyskana przy użyciu programu PyMOL

Za pomocą programu PyMOL wykonano wizualizację struktury powierzchni molekularnej beta-keratyny (Rys. 11B), która okazuje się bardzo regularna i zwarta. Czerwone obszary (bogatsze w elektrony) na jej powierzchni oraz obszary niebieskie (ubogie w elektrony) wskazują, że powierzchnia beta-keratyny charakteryzuje się obszarami o różnym potencjale elektrostatycznym.

Do dalszych obliczeń kwantowo-mechanicznych wycięto dwa łańcuchy beta-keratyny połączone międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi. Otrzymana energia komplek-

Teoretycznie po rozerwaniu tych wiązań cząsteczka DHA mogłaby przekroczyć zewnętrzną warstwę naskórka i dalej wnikać do głębszych warstw skóry. Cząsteczka DHA oddziałuje tylko z grupami amidowymi glicyny i alaniny na powierzchni beta-keratyny, dlatego samoopalacze barwią tylko wierzchnią warstwę skóry i są szybko usuwane wraz z martwym naskórkiem. Donosi się jednak, że DHA w szczątkowych ilościach może przenikać do głębszych warstw skóry [18]. Na podstawie otrzymanych wyników symulacji można zasugerować, że drogą, którą DHA może



Rysunek 12. Geometria dwóch łańcuchów beta-keratyny z widocznymi wiązaniami wodorowymi utworzonymi między atomami tlenu grup karbonylowych z atomami wodoru grup aminowych

wnikać w głąb skóry nie jest prawdopodobnie przechodzenie przez barierę beta-keratyny. Aczkolwiek należy zaznaczyć, iż dokowanie molekularne nie uwzględnia fleksyjności makrocząsteczki, co może być potencjalnym źródłem błędnych wyników symulacji. Jest więc wysoce prawdopodobne, że cząsteczki DHA mogą przeniknąć w głębsze rejony skóry przez tzw. przydatki skóry, takie jak zakończenia gruczołów potowych lub mieszków włosowych, które są przerwaniami bariery ochronnej.

Podsumowanie

Celem niniejszej pracy była charakterystyka wybranych środków brązujących pod kątem ich wpływu na skórę. W trakcie badań przeanalizowano osiem produktów, które podzielono na trzy grupy: środki płynne, środki półpłynne i kremy. Jako metody badawcze użyto spektroskopii UV-VIS, FT-IR oraz modelowania molekularnego.

Na podstawie badań z użyciem spektroskopii UV-VIS określano zakres absorpcji promieniowania UV przez środki płynne i kremowe. Analiza wykazała, że zarówno te pierwsze jak i drugie wykazują absorpcję w różnych zakresach promieniowania UV oraz posiadają wskaźnik ochrony przeciwsłonecznej (SPF) wynoszący około 3, przy

czym trzeba zaznaczyć, że produkty reakcji Maillarda (reakcja DHA z naskórkiem) – melanoidyny posiadają wskaźnik SPF > 18 [19]. Na podstawie uzyskanych wyników można zasugerować, że preparaty samoopalające nie powinny być stosowane jako środki ochrony przeciwsłonecznej.

Przy użyciu spektroskopii FT-IR monitorowano wpływ samoopalaczy na stopień nawilżenia skóry. Środki płynne negatywnie wpływały na stopień uwodnienia skóry. Ponadto, powodowały czasową modyfikację powierzchni naskórka poprzez wpływ na warstwę lipidów znajdujących się na skórze. Zmiany te mogą w znacznym stopniu uwrażliwić skórę na działanie niebezpiecznych czynników zewnętrznych takich jak drobnoustroje, promieniowanie słoneczne. Środki półpłynne działały dwukierunkowo tzn. w zależności od konsystencji preparatu (aerazol lub pianka) wysuszały lub nawilżały powierzchnię skóry nie zmieniając struktury naskórka. Natomiast środki kremowe, dzięki zawartym substancjom w swoim składzie powodowały nawilżenie skóry. Stosowanie środków półpłynnych i kremowych nie pozbawia skóry ochronnego płaszcza lipidowego.

Przenikalność DHA przez warstwę beta-keratyny budującą naskórek analizowana była metodami *in silico*. Analiza dokowania molekularnego do sztywnej struktury beta-keratyny wykazała, iż cząsteczka DHA nie przenika przez warstwę bu-

dującą naskórek, gdyż wiąże się z powierzchnią tej struktury nie wnikając w głębsze jej warstwy. Struktura beta-keratyny utrzymywana jest przez sieć wiązań wodorowych (każde w przybliżeniu ma energię równą -6,34 kcal/mol), co powoduje, że przenikanie DHA do głębszych warstw skóry jest utrudnione.

Firmy kosmetyczne wciąż badają nowe połączenia różnych substancji czynnych w produkcji środków samoopalających, aby samoopalacze były coraz bardziej skuteczne. Należy jednak pamiętać, że najważniejszym aspektem stosowania samoopalaczy pozostaje zdrowie ich użytkowników. Powyższa praca zwraca uwagę na istotność problemu i wskazuje konieczność prowadzenia dalszych i coraz bardziej wnikliwych analiz tego tematu.

Literatura

1. D. Sarnoff, *The Skin Cancer Foundation Journal - Beauty*, 2010, 18-23.
2. A. Altiner and A. Quintana, *The Skin Cancer Foundation Journal*, 2010, 23-25.
3. G. J. Fisher, S. Kang, J. Varani, Z. Bata-Csorgo, Y. Wan, S. Datta and J. J. Voorhees, *Archives of Dermatology* 2002, **138**, 1462-70.
4. E. Wittgenstein and H. K. Berry, *American Association for the Advancement of Science*, 1960, **132**, 894-895.
5. A. B. Petersen, H. C. Wulf, R. Gniadecki and B. Gajkowska, *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2004, **560**, 173-186.
6. R. K. Chaudhuri, *Surfactants in Personal Care Products and Decorative Cosmetics*, L. D. Rhein, M. Schlossman, A. O'Lenick and P. Samosundaran, CRC Press, 3th edn, 2007, pp. 326-337.
7. B. M. Bode and M. S. Gordon, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 1998, **16**, 133-138.
8. O. Trott, and A. J. Olson, *Journal of computational chemistry*, 2010, **31**, 2967-2970.
9. The PyMOL Molecular Graphics System, Version 1.8 Schrödinger, LLC.
10. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery, *Journal of Computational Chemistry*, 1993, **14**, 1347-1363.
11. A. A. Granovsky, Firefly, version 8, 2017.
12. J. J. Faith, M. E. Driscoll, V. A. Fusaro, E. J. Cosgrove, B. Hayete, F. S. Juhn, S. J. Schneider and T. S. Gardner, *Nucleic Acids Research*, 2008, **36**, 866-870.
13. K. Ślepokura and T. Lis, *Carbohydrate Research*, 2004, **339**, 1995-2007.
14. B. Wojtkowiak and M. Chabanel, *Spektroskopia molekularna*, PWN Warszawa 1984.
15. US Pat., US 5409706 A, 1991.
16. B. Zimmermann, 2016, *Mljekarstvo* **64**, 94-101.
17. M. C. Thomas and J. Forbes, *Interface between Aging*, from *Maillard Reaction I*-ed. Royal Society of Chemistry publishing, 2010 pp. 1-11.
18. G. Mark and A. Gitika, <http://abcnews.go.com/Health/safety-popular-spray-tans-question-protected/story?id=16542918&singlePage=true>. 2012 [04.02.2017].
19. R. M. Fusaro and E. G. Rice, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2005, **1043**, 174-183.