

Kosmetyki enzymatyczne

dr n. chem. Anna Oborska

Polskie Stowarzyszenie Producentów Kosmetyków i Środków Czystości

Ciągły wzrost oczekiwań ze strony konsumentów powoduje dynamiczny rozwój przemysłu kosmetycznego. Prowadzi on do poszukiwania coraz to nowych i lepszych surowców. Producenci wciąż zadają sobie pytanie – jakich składników użyć, aby klient był zadowolony z efektu działania produktu finalnego? Jedną z grup związków, która pomaga skórze zachować młody i zdrowy wygląd, są enzymy oraz niektóre związki, które wpływają na ich działanie.

Enzymy to substancje o budowie białkowej warunkujące przebieg wielu procesów chemicznych zachodzących w organizmach żywych, pełniące rolę katalizatorów. Związki te, obniżając energię niezbędną do zapoczątkowania reakcji chemicznej, wpływają na szybkość i specyficzność ogromnych procesów metabolicznych zachodzących w komórkach.

Istnieją enzymy składające się z samego białka, takie jak np. trypsyna i rybonukleaza. Większość z nich jednak, oprócz części białkowej (tzw. apoenzymu), zawiera jeszcze część niebiałkową zwaną koenzymem. Apoenzym wraz z koenzymem tworzą holoenzym.

APOENZYM + KOENZYM = HOLOENZYM

Podczas reakcji enzymatycznej powstaje przejściowy kompleks pomiędzy enzymem a związkiem, z którym oddziałuje. Związek ten zostaje związany w ściśle określonym miejscu enzymu zwanym centrum aktywnym. Warto wiedzieć, że enzym jest w stanie katalizować tylko te reakcje, które mogłyby zachodzić bez jego udziału, tyle że nieporównywalnie wolniej.

Od teorii do praktyki

Ze względu na swoje właściwości niektóre grupy enzymów znalazły również zastosowanie w przemy-

śle ko
prote
proces
ponad
proce
w dals

Dział

Za
neum,
25 wa
mórk
wypeł
wcho
chole
D
w wa
– pro
Usuw
pośre
w wa
spiesz

P
marty
skóry
gląd.
wnik
barier
komó
skórk
w kos
O
chani
ścier
owoc
ogran
zmian

śle kosmetycznym. Są przede wszystkim tzw. enzymy proteolityczne, jak i enzymy wywierające wpływ na procesy wolnorodnikowe, takie jak katalaza i dysmutaza ponadtlenkowa. Wykorzystuje się je w różnego rodzaju produktach kosmetycznych, co zostanie omówione w dalszej części artykułu.

Działanie keratolityczne

Zewnętrzna warstwę naskórka stanowi *stratum corneum*, czyli warstwa rogowa. Złożona jest ona z 10 do 25 warstw martwych, które tworzą skleratynizowane komórki zwane korneocytami. Przestrzeń pomiędzy nimi wypełnia cement międzykomórkowy, w skład którego wchodzi lipidy, takie jak: ceramidy, cholesterol, siarczan cholesterylu, wolne kwasy tłuszczowe i węglowodory.

Dzięki podziałom komórkowym zachodzącym w warstwie podstawnej naskórka stale jest odnawiany – proces ten ulega niestety spowolnieniu wraz z wiekiem. Usuwając i złuszczać warstwę *stratum corneum* można pośrednio wpływać na tempo proliferacji komórek w warstwie podstawnej naskórka, a tym samym przyspieszać jego odnowę.

Peeling jest zabiegiem mającym na celu usunięcie martwych, zrogowaciałych komórek z powierzchni skóry. Wpływa on także na kolorysty cery i jej zdrowy wygląd. Innym istotnym efektem jest ułatwienie związkom wniknięcia w naskórek. Warstwa rogowa stanowi bowiem barierę dla wielu substancji. Usuwając wierzchnią część komórek, możliwa jest lepsza penetracja przeznaskórkowa związków biologicznie czynnych zawartych w kosmetykach.

Obumarłe komórki można usuwać w sposób mechaniczny poprzez złuszczenie przy pomocy materiału ściernego, który mogą stanowić np. zmielone pestki owoców i łupiny orzechów. Stosowanie tego zabiegu ogranicza jednak typ skóry lub jej stan (np. ewentualne zmiany skórne). Bardziej odpowiedni i bezpieczny jest

peeling enzymatyczny, którego działanie oparte jest na proteolitycznej (m.in. keratolitycznej) aktywności enzymów. Jego zaletą jest brak tarcia, które może działać na skórę drażniaco.

Dostępne na naszym rynku peelingsi enzymatyczne zawierają zwykle wyciągi z papai lub ananasa. Papaja

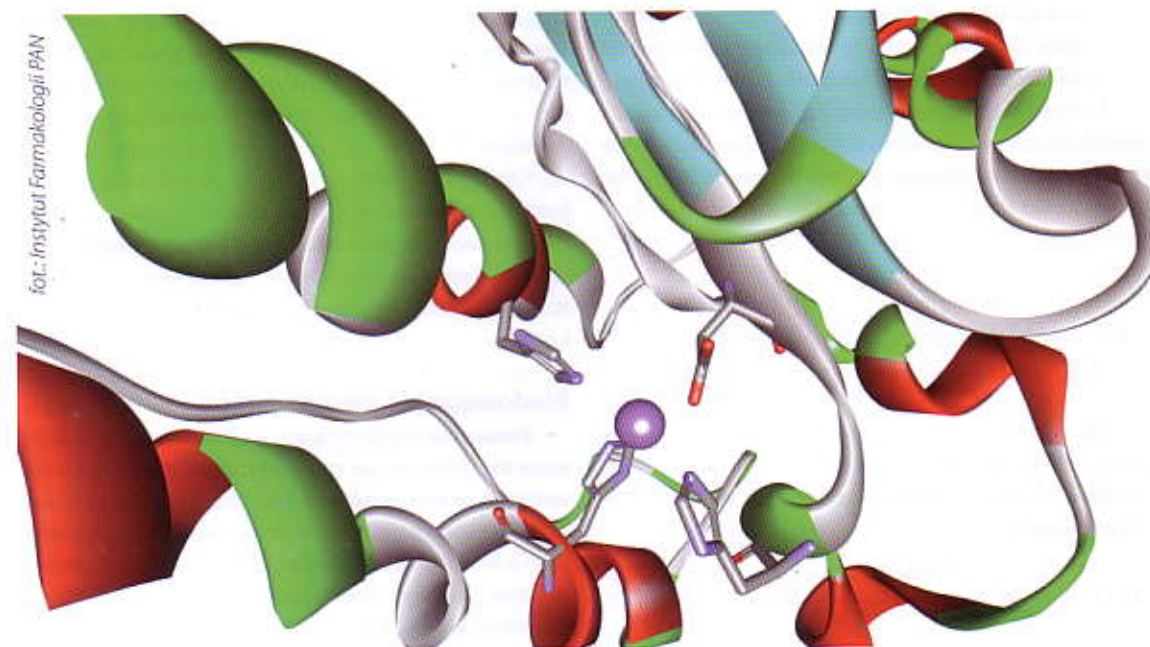
” Enzymy proteolityczne wykazują właściwości przeciwzapalne, przeciwobrzękowe i zapobiegające agregacji płytek krwi

jest rośliną stosowaną już przez Indian do leczenia grzybiczych infekcji skórnych. Wśród wielu substancji roślina ta zawiera enzym zwany papainą. Zastosowanie produktu kosmetycznego z tym składnikiem powoduje rozkład substancji białkowych, co prowadzi do usunięcia obumarłych komórek warstwy rogowej. Podobne działanie mają bromelainy znajdujące się w ananasi. Są to enzymy proteolityczne wykazujące ponadto właściwości przeciwzapalne, przeciwobrzękowe i zapobiegające agregacji płytek krwi.

Walka z wolnymi rodnikami

Zastosowanie w produktach kosmetycznych znalazły również enzymy, które w organizmach żywych wywierają wpływ na przebieg procesów wolnorodnikowych. Są to dysmutaza ponadtlenkowa i katalaza.

Wolne rodniki to cząstki wykazujące dużą reaktywność chemiczną. Uczestniczą one w reakcjach przebiegających łańcuchowo i wieloetapowo. Procesom metabolicznym, zachodzącym w różnych komórkach naszego organizmu, towarzyszy wytwarzanie reaktywnych form tlenu i ich pochodnych. Cząstki te mogą z kolei reagować z lipidami, białkami i DNA, co w efekcie prowadzi do zaburzenia funkcjonowania enzymów, uszkodzeń błon



Enzymy to substancje o budowie białkowej warunkujące przebieg wielu procesów chemicznych zachodzących w organizmach żywych, pełniące rolę katalizatorów.



Dysmutaza ponadtlenkowa katalizując przekształcenie dwóch anionorodników ponadtlenkowych w nadtlenek wodoru i tlen cząsteczkowy, unieszkodliwia anionorodnik ponadtlenkowy

foto: Instytut Farmakologii PAN

fosfolipidowych i wielu zaburzeń w przebiegu procesów metabolicznych. Organem szczególnie narażonym na atak wolnych rodników jest skóra, której kontakt ze środowiskiem zewnętrznym jest bardzo duży. Zawiera ona łatwo ulegające procesowi utleniania rodnikowej struktury lipidowe. W celu ograniczenia negatywnych skutków działania wolnych rodników organizm wytworzył własny system obronny, w skład którego wchodzi m.in. enzymy wykazujące aktywność antyoksydacyjną.

Jednym z takich enzymów jest właśnie dysmutaza ponadtlenkowa. Katalizując przekształcenie dwóch anionorodników ponadtlenkowych w nadtlenek wodoru i tlen cząsteczkowy, unieszkodliwia ona anionorodnik ponadtlenkowy.



Tak wytworzony nadtlenek wodoru (H_2O_2) może zostać rozłożony przez inny enzym – katalazę, która katalizuje rozpad nadtlenku wodoru do wody i tlenu cząsteczkowego.



Procesy te pozwalają na skuteczne neutralizowanie bardzo szkodliwego anionorodnika ponadtlenkowego, a następnie na rozłożenie nadtlenku wodoru do wody i tlenu.

Katalaza jest enzymem posiadającym ogromną zdolność katalityczną. Badania wykazują, że jedna cząsteczka tego enzymu jest w stanie rozłożyć około pięć milionów cząsteczek nadtlenku wodoru w ciągu jednej minuty w temperaturze 0°C. Bardzo efektywnie więc chroni ona komórki przed negatywnym działaniem wolnych rodników.

Obydwa enzymy, dysmutaza ponadtlenkowa oraz katalaza, są wykorzystywane w nowoczesnej kosmologii. Stosowane są w preparatach przeciwzmarszczkowych mających opóźnić oznaki starzenia się skóry, a ponadto w kosmetykach pielęgnacyjnych zarówno na dzień, jak i na noc.

Biodostępność pierwszorzędna

Poruszając temat związany z kosmetycznym zastosowaniem enzymów, nie można pominąć problemu związanego z biodostępnością tych związków. Aby działanie enzymów przyczyniających się do neutralizacji wolnych rodników mogło być w pełni wykorzystane, muszą one posiadać zdolność dotarcia do odpowiedniego miejsca w skórze. Oznacza to, że substancje te muszą pokonać

barierę, jaką jest warstwa rogowa naskórka. Zdolność substancji do przenikania przez barierę naskórkową i umiejscowienia się w odpowiednim obszarze staje się punktem kluczowym ich aktywności kosmetycznej. Nie-

” Enzymy są strukturami białkowymi o dużej masie cząsteczkowej, co skutecznie limituje ich możliwość penetracji przez naskórkową

stety, enzymy są strukturami białkowymi o dużej masie cząsteczkowej, co skutecznie limituje ich możliwość penetracji. Wnikanie substancji w skórę jest problemem bardzo złożonym i wiadomo obecnie, że na proces ten wpływ mają m.in. wielkość cząstki, jej struktura przestrzenna, własności fizykochemiczne i wiele innych czynników.

Flawonoidy w natarciu

Innym rodzajem składników kosmetycznych, o których należałoby wspomnieć w niniejszym opracowaniu, są związki niebędące enzymami, natomiast posiadające zdolność do oddziaływania na układy enzymatyczne w skórze.

Skóra jest organem w obrębie którego działa szereg enzymów. Nietrudno sobie wyobrazić, że wiele składników kosmetycznych może modyfikować aktywność enzymów funkcjonujących w skórze. Ponieważ związków tego typu jest bardzo dużo, a objętość niniejszego artykułu jest ograniczona, skoncentrujemy się na kilku rodzajach składników.

Jedną z ważniejszych grup związków są flawonoidy stanowiące zróżnicowaną grupę polifenoli. Pełnią one zwykle funkcje barwników znajdujących się w wakuolach lub chromoplastach roślin. Ze względu na stopień rozpowszechnienia w przyrodzie związki te są obecnie składnikiem wielu kosmetyków zawierających ekstrakty i wyciągi roślinne. Wykazują one wielokierunkowe działanie na skórę. Są czynnikami o aktywności przeciwutleniającej, przeciwzapalnej, wpływają pozytywnie na stan naczyń krwionośnych i mikrokrążenie skórne oraz wspomagają syntezę kolagenu.

Wiadomo obecnie, że związki te wykazują zdolność do kompleksowania metali. Enzymy są strukturami białkowymi zawierającymi bardzo często w swojej cząsteczce atom metali. Poprzez kompleksowanie jonów metali flawonoidy mogą hamować aktywność wielu katalizatorów, takich jak: oksydoreduktazy, transferazy, hydrolazy i wiele innych.

Ogromne znaczenie dla ogólnej kondycji skóry ma kolagen. Związek ten jest rozkładany przez kolagenazę, której aktywność może być hamowana przez flawonoidy. Dowiedziono także, że związki te hamują działanie hialuronidazy rozkładającej cenny kwas hialuronowy. Działanie przeciwzapalne flawonoidów jest z kolei związane z ich zdolnością do wpływania na działania enzymów biorących udział w procesie wytwarzania mediatorów stanów zapalnych, takich jak lipoksygenaza czy cyklooksygenaza.

Witaminy nie tylko do jedzenia

Znaczący wpływ na aktywność enzymów w skórze mają witaminy. Witamina C, modulując aktywność hydroksylazy prolilowej, oddziałuje na proces syntezy kolagenu. Jednym z głównych składników kolagenu zawartego w skórze jest aminokwas - hydroksyprolina. Związek ten powstaje w reakcji hydroksylacji proliny w łańcuchach plicpeptydowych, a cały proces jest katalizowany przez enzym hydroksylazę prolilową. Wpływając na aktywność tego enzymu, witamina C stymuluje jednocześnie syntezę kolagenu. Witamina B₆ z kolei, poprzez hamowanie aktywności enzymu 5- α -reduktazy, blokuje wytwarzanie DHT stymulującego wydzielanie sebum.

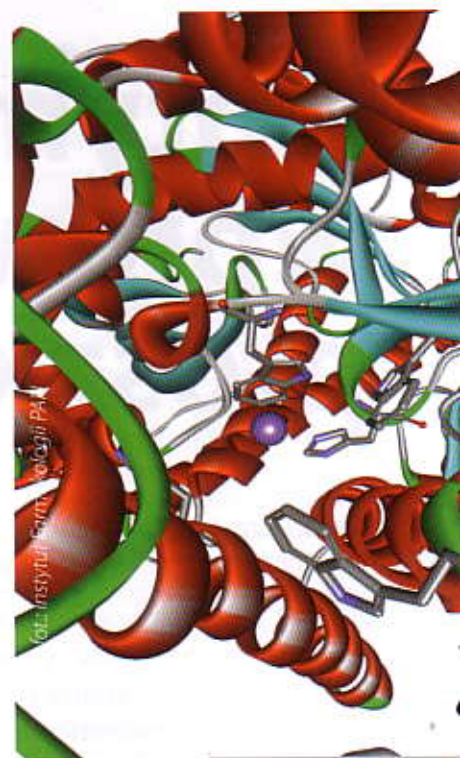
Wpływ metali na enzymy

Na funkcjonowanie enzymów w skórze oddziałują także jony metali. Świetnym przykładem jest cynk, który bierze udział w ponad 200 różnych procesach enzymatycznych. Hamując aktywność 5- α -reduktazy, przyczynia się do zmniejszenia wydzielania sebum. Formy jonowe jodu zawarte w algach wpływają na aktywność lipaz biorących udział w procesie lipolizy. Znalazło to zastosowanie w preparatach antycellulitowych. Często ich głównym składnikiem aktywnym jest również kofeina, która aktywuje działanie lipazy poprzez hamowanie aktywności fosfodiesterazy przyczyniającej się do rozkładu cAMP.

W przemyśle kosmetycznym enzymy odgrywają bardzo ważną rolę. Jedynym czynnikiem limitującym ich działanie jest ich rozmiar cząsteczkowy. Może on często utrudniać penetrację przez naskórkową, co powoduje ograniczenie ich aktywności do powierzchni skóry. Zdolność do pokonywania tej bariery mają

” Poprzez kompleksowanie jonów metali flawonoidy mogą hamować aktywność wielu katalizatorów

natomiast liczne związki wykazujące istotny wpływ na funkcjonowanie i aktywność wielu katalizatorów. Również one są powszechnie stosowane jako substancje czynne w kosmetykach – umożliwiają bowiem uzyskanie efektu, którego oczekują konsumenci – zdrowo i młodo wyglądającą skórę.



Enzymy wykazujące aktywność antyoksydacyjną stosowane są w preparatach przeciwzmarszczkowych mających opóźnić oznaki starzenia się skóry, a ponadto w kosmetykach pielęgnacyjnych zarówno na dzień, jak i na noc