

Zastosowanie glikozaminoglikanów w preparatach kosmetycznych

Anna KROMA, Agnieszka FELICZAK-GUZIŁ, Izabela NOWAK - Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 2, 136-139

Wstęp

Suchość skóry jest jedną z najczęstszych dolegliwości, na którą cierpią przede wszystkim osoby powyżej 30. roku życia. Przyczyny suchości skóry nie są w pełni poznane, wymienia się głównie czynniki środowiskowe i patologiczne, jednak najczęściej na nasz naskórek działają synergicznie oba rodzaje tych czynników. Objawy suchej skóry, takie jak: płatkowa, łuszcząca się powierzchnia, szorstkość, utrata elastyczności i często towarzyszące temu swędzenie, są bardzo dokuczliwe i nasilają się pod wpływem surowych warunków atmosferycznych, np. zimą podczas mrozu, silnego wiatru czy obniżonej wilgotności powietrza.

Większość obecnie dostępnych na rynku preparatów kosmetycznych zawiera w swym składzie związki o działaniu nawilżającym. Wśród nich ważną pozycję zajmują glikozaminoglikany, które dzięki swej strukturze przyczyniają się nie tylko do poprawy stanu nawodnienia skóry, ale również do wzmocnienia bariery naskórkowej i zwiększenia odporności skóry na działanie szkodliwych czynników zewnętrznych [1, 2].

Informacje ogólne

Glikozaminoglikany (GAG) są nierozgałęzionymi, liniowymi polisacharydami złożonymi z powtarzających się jednostek disacharydowych. Jednostki te składają się z aminocukru (galaktozaminy lub glukozaminy) oraz kwasu uronowego (glukuronowego lub iduronowego), które w większości przypadków połączone są między sobą wiązaniem 1,3-β lub 1,4-β- glikozydowym. Zarówno kwasy uronowe, jak i aminocukry mogą być siarczanowane lub/i acetylowane [3, 4]. Wszystkie glikozaminoglikany, poza kwasem hialuronowym, zawierają w swoim składzie grupy siarczanowe. Występują w połączeniu z białkami tworząc związki zwane proteoglikanami. W odróżnieniu od pozostałych typów GAG, kwas hialuronowy nie tworzy wiązań kowalencyjnych z białkami, lecz oddziałuje niekowalencyjnie z wieloma cząsteczkami obecnymi w przestrzeni zewnątrzkomórkowej [5].

Glikozaminoglikany są silnie hydrofilowe i zazwyczaj przybierają mocno wydłużone konfiguracje zajmujące dużą objętość w stosunku do ich masy. Związki te, nawet w bardzo małych stężeniach, formują żełe. Ich silny ładunek ujemny, związany z obecnością kwaśnych reszt siarczanowych oraz kwasów uronowych, przyciąga kationy, takie jak np. Na⁺, które są silnie aktywne osmotycznie, co wywołuje wiązanie dużej ilości wody w substancji międzykomórkowej [4, 6].

Wyróżnia się siedem rodzajów glikozaminoglikanów; wszystkie, wraz z wzorami strukturalnymi, przedstawiono w Tablicy I [3].

Zarówno wolne glikozaminoglikany, jak i ich kompleksy z białkami (*proteoglikany*), są charakterystycznym i bogato reprezentowanym składnikiem macierzy międzykomórkowej [4]. Podstawową funkcją tych makrocząteczek jest podtrzymywanie i łączenie komórek w tkanki, tkanek w organy oraz dalsza organizacja w poszczególne części ciała. Glikozaminoglikany są bardzo ważne zarówno w fizjologii, jak i patologii pojedynczych komórek i tkanek. Ze względu na to, iż wszystkie metabolity oraz składniki pokarmowe transportowane są przez substancję podstawową, zmiany składu chemicznego i wła-

ściwości fizykochemicznych GAG w substancji podstawowej tkanki łącznej mają wpływ na procesy fizjologiczne oraz patologiczne w otaczających komórkach i tkankach.

Tablica I

Wzory strukturalne poszczególnych typów GAG

Kwas hialuronowy (HA)	Heparyna	Siarczan chondroityny (CS)
Siarczan heparanu	Siarczan keratanu (KSI lub II)	Siarczan dermatanu

Funkcje GAG oraz proteoglikanów związane są nie tylko z ich wielkością i strukturą, ale przede wszystkim zależą od polianionowego charakteru tych związków, wynikiem którego jest:

- udział w zachowaniu strukturalnej integralności substancji międzykomórkowej tkanki oraz w nadaniu jej pożądanej sprężystości i elastyczności
- udział w wewnątrzkomórkowych procesach transportowych
- powinowactwo tych związków do kationów, którego konsekwencją jest możliwość transportowania kationów i odkładania ich w tkankach [7].

Biosynteza glikozaminoglikanów

Glikozaminoglikany syntetyzowane są w komórkach tkanki łącznej jako proteoglikany, których proces biosyntezy rozpoczyna się od powstania białek rdzeniowych na rybosomach. Łańcuchy glikozaminoglikanów powstają w aparacie Golgiego. Proces ich syntezy rozpoczyna się od rozpoznania odpowiednich reszt aminokwasowych białka rdzeniowego i przeniesienia na nie, za pośrednictwem glikozylotransferaz, reszt cukrowych tzw. regionu łączącego. Następnie dochodzi do naprzemiennego przyłączenia reszty odpowiedniej N-acetyloheksosaminy oraz kwasu glukuronowego (bądź galaktozy) do końca nieredukującego ostatniej reszty cukrowej regionu łączącego. Prowadzi to w efekcie do utworzenia łańcucha glikozaminoglikanowego [8]. Ostatni etap biosyntezy GAG ma miejsce w cysternach aparatu Golgiego i polega na modyfikacji zsintetyzowanych łańcuchów glikanowych. Proces ten zachodzi odmiennie w zależności od klasy GAG i związany jest z epimeryzacją niektórych reszt kwasu glukuronowego do kwasu iduronowego oraz z siarczanowaniem reszt cukrowych. Modyfikacje te są przyczyną występowania różnic w obrębie każdego typu GAG. Kompletnie polimery glikozaminoglikanów uwalniane są w skutek degradacji proteolitycznej rdzenia białkowego proteoglikanów [9].

Charakterystyka glikozaminoglikanów

Poszczególne rodzaje glikozaminoglikanów różnią się między sobą: składem aminocukrowym, występowaniem kwasu glukuronowego lub iduronowego, długością łańcucha, rodzajem wiązania między składnikami jednostek disacharydowych, występowaniem lub brakiem grup siarczanowych, składem aminokwasowym rdzeni białkowych, rodzajem wiązania pomiędzy rdzeniem białkowym a GAG, rozmieszczeniem w strukturach subkomórkowych i tkankach oraz funkcjami biologicznymi [3]. Ze względu na znaczną heterogenność w obrębie tej grupy związków w Tabelcy 2 przedstawiono krótką charakterystykę poszczególnych typów GAG.

Tabela 2

Charakterystyka poszczególnych typów GAG: GlcNAc- D-glukozamina; GlcUA- kwas D- glukuronowy; GalNAc- D-galaktozamina; Gal- D- galaktoza, IdUA- kwas L- iduronowy [3, 10]

GAG	Cukry	Grupy N-acetylowe	Grupy O-siarczanowe	Grupy N-siarczanowe	Występowanie
HA	GlcNAc GlcUA	+	-	-	Płyn stawowy, ciało szkliste, tkanka łączna luźna
CS	GalNAc GlcUA	+	+	-	Kość, chrząstka, rogówka
KSI	GlcNAc Gal	+	+	-	Rogówka
KSII	GlcNAc Gal	+	+	-	Tkanka łączna luźna
Heparyna	GlcNAc GlcUA IdUA	+	+	++	Mastocyty
Siarczan heparanu	GlcNAc GlcUA IdUA	+	+	+	Ściana aorty, fibroblasty skóry
Siarczan dermatanu	GalNAc IdUA GlcUa	+	+	-	Powszechnie obecny

Rola GAG w skórze oraz ich zastosowanie w preparatach kosmetycznych

Glikozaminoglikany występują w skórze na poziomie tkanki łącznej tylko w postaci proteoglikanów, czyli w postaci związanej z białkami strukturalnymi, takimi jak kolagen i elastyna. Rola tych związków w skórze polega na: utrzymaniu odpowiedniego stopnia nawilżenia skóry, utrzymaniu odpowiedniej struktury skóry, spajaniu naskórka ze skórą właściwą, regulacji transportu surowców i metabolitów, regulacji ciśnienia osmotycznego oraz utrzymaniu właściwego turgoru. Glikozaminoglikany, ze względu na swoje cenne właściwości, znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle kosmetycznym. Działanie kosmetyczne tych związków polega na: wykorzystaniu ich doskonałych zdolności nawilżających, działaniu łagodzącym i kojącym, utrzymaniu odpowiedniej elastyczności skóry w wyniku wpływu na jędrność komórek skóry, znacznemu obniżeniu możliwości wywołania podrażnień i uczuleń, poniesieniu odporności skóry na szkodliwe działanie czynników zewnętrznych [1]. Glikozaminoglikany są składnikami nie tylko preparatów kosmetycznych do pielęgnacji skóry, takich jak kremy czy toniki [11], ale również wchodzi w skład preparatów przeznaczonych do pielęgnacji włosów. Związki te są naturalnie wytwarzane w skórze na poziomie ukrwionej brodawki włosa. Odgrywają one istotną rolę w procesie prawidłowego odżywiania macierzy, w metabolizmie i wzroście włosów. Większe skupiska GAG gromadzą się w obrębie macierzy włosów znajdujących się w fazie wzrostu, nie ma ich natomiast w pobliżu włosów przechodzących w stan spoczynku. Związki te wywierają stymulujący i pobudzający wpływ na macierz, przez co kontrolują wzrost włosów i mogą zapobiegać ich wypadaniu. Głównym zadaniem glikozaminoglikanów jest kontrolowanie prawidłowego przekazywania składników odżywczych między komórką a krwią. Faktem potwierdzonym jest to, iż związki te doprowadzają do macierzy składniki odżywcze, poprawiają metabolizm i mają po-

zytywny wpływ na wzrost włosów. Dzięki nim poprawia się wygląd włosów, które stają się mocniejsze, grubsze i bardziej odporne [12].

Literatura

- Dylewska-Grzelakowska J.: *Kosmetyka stosowana*. Wydawnictwo WSiP 2010, 129.
- Baran D., Bartkowiak G., Schroeder G.: *Mocznik i jego zastosowanie w preparatach kosmetycznych*. *Nanotechnologia, kosmetyki, chemia supramolekularna*. Praca zbiorowa pod redakcją Grzegorza Schroedera. Cursiva 2010, 123.
- Murray R. K., Granner D. K., Mayes P. A., Rodwell V.W.: *Biochemia Charpera*. Wydawnictwo Lekarskie PZWL 1995, 171, 749, 762, 763.
- Bañkowski E.: *Biochemia*. Wydawnictwo MedPharm Polska 2006, 376.
- Koźma E.M., Glowacki A., Olczyk K., Jaźwiec M.: *Proteoglikany – struktura i funkcja*. *Post. Biochem.* 1997, **43**, 158–172.
- Alberts B., Bray D., Johnson A., Lewis J., Raff M., Roberts K., Walter P.: *Podstawy biologii komórki. Wprowadzenie do biologii molekularnej*. Wydawnictwo Naukowe PWN 1999, 609.
- Daroszewski J., Rybka J., Gamian A.: *Glikozaminoglikany w patogenezie i diagnostyce oftalmopatii Gravesa*. *Postępy Hig Med Dosw.* (online) 2006, **60**, 370-378.
- Varma R. Varma R.S.: *Mucopolysaccharides – Glycosaminoglycans– of Body Fluids in Health Disease*. 1983.
- Kula B., Jurczak T, Przeniosło L, Pawłowska-Goral K., Szade A.,
- Wardas M.: *Glikozaminoglikany (GAG) – właściwości, występowanie i funkcja*. *Ann. Acad. Med. Siles.* 1995, 273–281.
- Lamberg S. I., Stoolmiller A. C.: *Glycosaminoglycans. A biochemical and clinical review*. *The Journal of Investigative Dermatology* 1974, **63**, 433-449.
- Steinberg D. C.: *Mucopolysaccharides for cosmetics*. *Cosmetic Technology*, 1982, **23**, 41-44.
- <http://www.bio-med.pl/wlos.html>

Mgr Anna KROMA jest doktorantką Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracę magisterską obroniła w 2011 r. na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Jej zainteresowania naukowe dotyczą chemii kosmetyków.

Dr Agnieszka FELICZAK-GUZIŁ jest adiunktem w Pracowni Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. Stopień naukowy doktora uzyskała w 2011 r. na Wydziale Chemii UAM. Jej zainteresowania naukowe obejmują syntezę i charakterystykę materiałów mezoporowatych modyfikowanych różnymi heteroatomami oraz ich potencjalne zastosowanie. Jest autorką 5 prac w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, 14 prac opublikowanych w innych materiałach, 5 rozdziałów w monografiach oraz 63 prezentacji na konferencjach.

Prof. UAM dr hab. Izabela NOWAK jest profesorem nadzwyczajnym i kierownikiem Pracowni Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. W ramach stypendium TEMPUS przebywała w latach 1992-1993 na Uniwersytecie w Reading, UK, gdzie napisała pracę magisterską. W roku 1993 otrzymała tytuł magistra chemii, zaś w 1997 r. stopień naukowy doktora w zakresie chemii. Otrzymała także staż podoktorski w Leverhulme Centre for Catalysis w Liverpool. W 2006 roku otrzymała stopień naukowy doktora habilitowanego za badania nad syntezą, charakterystyką i katalitycznymi właściwościami nanoporowatych materiałów w procesach utleniania w fazie ciekłej. Amerykańskie Towarzystwo Chemiczne wraz z IUPAC przyznało jej w 2011 roku nagrodę „Distinguished Women in Chemistry / Chemical Engineering”. Jej obecne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół syntezy i modyfikacji uporządkowanych materiałów, ich właściwościach teksturalnych/ strukturalnych/ powierzchniowych/ kwasowo-zasadowych/redoks, heterogenicznie katalizowanych syntezach wysokowartościowych chemikaliów oraz nowoczesnych strategiach syntez dla celów kosmetycznych. Jest współautorem ponad 80 prac naukowych, 3 patentów i przedstawiła ponad 140 prezentacji na sympozjach i konferencjach naukowych. kontakt: nowakiza@amu.edu.pl