

Kosmetologiczne zastosowanie glinu i jego pochodnych

Cosmetic application of aluminum and its derivatives

I WSTĘP

Glin (aluminium) oraz jego związki budzą w ostatnich latach kontrowersje. Niektóre badania wskazują na zależność pomiędzy stosowaniem pewnych produktów (aluminiowe garnki i łyżeczki, folia aluminiowa), z których do żywności mogą przenikać związki glinu, a występującymi chorobami typu: osteomalacja (rozmięczenie kości), ośłupienie typu Alzheimera, nadwrażliwość na migotanie światła, gwałtowne skurcze mięśni, postępująca demencja, zespół encefalopatii, obniżona kurczliwość mięśni żołądka i jelit, a także anemia.

Wymienione choroby występują w przypadku nadmiernego gromadzenia się glinu w organizmie.

I PRZYSWAJANIE GLINU

Glin w postaci związanej może dostać się do organizmu różnymi drogami, np. pokarmową, oddechową oraz według niektórych także przez stosowane kosmetyki, czyli transport przezskórny. Pojawiają się doniesienia o zależności stosowania antyperspirantów, opartych na związkach glinu, a występowaniem raka piersi. O ile dwie pierwsze drogi wchłaniania znajdują naukowe wytłumaczenie, ponieważ dochodzi wówczas do akumulacji pierwiastka w tkankach (w kolejności: tkanka kostna, śledziona, wątroba, mózg, mięśnie szkieletowe), o tyle z wchłanianiem przezskórnym proces ten wygląda inaczej. Warunkiem działania substancji czynnych w kosmetyku, jest jego zdolność do przenikania przez skórę. Rozumie się przez to wędrowkę cząsteczek substancji przez kolejne warstwy skóry od jej warstwy rogowej do wnętrza ustroju. Zatem, aby dana substancja mogła wykazać swoje działanie w ustroju, musi być wchłonięta z miejsca podania. Kosmetyki zatem mają

działanie miejscowe, jednakże po wchłonięciu do ustroju przez naczynia krwionośne substancje biologicznie czynne działają również ogólnoustrojowo [3]. Takie działanie powinno dotyczyć tylko leków, ponieważ w przypadku kosmetyków nie jest wskazane, aby przenikały one przez wszystkie warstwy skóry i trafiały do krwiobiegu, pomijając fakt, że skóra sama w sobie stanowi barierę. Kosmetyk oraz zawarta w nim substancja aktywna rozpoczyna wędrowkę w kilku etapach. Pierwszy związany jest z pokonaniem bariery naskórkowej, gdzie substancja dyfunduje do bardziej uwodnionych warstw naskórka, potem głębiej do uwodnionej skóry właściwej, gdzie może być również częściowo pochłonięta przez sieć naczyń krwionośnych, przedostać się do krwiobiegu i wywołać działanie ogólne. Jeżeli substancja czynna zostaje w najbardziej powierzchownych warstwach skóry, działając miejscowo, wówczas mówimy o adsorpcji. Natomiast w przypadku przenikania przez naskórek do skóry właściwej mówimy o penetracji. Gdy cząsteczki przenikają przez naczynia do krwi i limfy, następuje zjawisko resorpcji. Należy jednak podkreślić fakt, że wielkość cząsteczki będzie decydowała o głębokości jej wnikania. Gdy jej masa jest niewielka, tj. 500-1000 Da, jej wnikanie jest ułatwione. Długie, mniej lub bardziej rozgałęzione cząsteczki trudniej wnikają między komórki warstwy rogowej, a niektóre substancje wielkocząsteczkowe nie mają możliwości wnikania w tę warstwę bez zastosowania dodatkowych czynników wspomagających [3].

Transport przezskórny (transdermalny) substancji zależy od wielu czynników: stanu skóry, charakteru fizykochemicznego substancji, rodzaju podłoża, w którym są zawieszane cząsteczki czynne,

Maria Bernat¹, Marlena Matysek-Nawrocka¹, Marcin Domaciuk², Iwona Ślusarczyk¹

¹ Wydział Nauk Społecznych i Nauk Medycznych Wyższa Szkoła Nauk Społecznych w Lublinie ul. Zamojska 47

T: +48 81 531 85 56

E: mariabernat@wsns.pl

² Zakład Anatomii i Cytologii Roślin Wydział Biologii i Biotechnologii Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie ul. Akademicka 19 20-033 Lublin

» 604

I STRESZCZENIE

Glin oraz jego pochodne znajdują szerokie zastosowanie w kosmetyce i pielęgnacji ciała. W artykule przedstawiono trzy grupy związków glinu: nieorganiczne, organiczne oraz glinki.

Celem pracy było przedstawienie różnorodnych właściwości związków glinu, jego zastosowanie w kosmetologii i przemyśle kosmetycznym. Omówiono także możliwe zagrożenia dla zdrowia.

Słowa kluczowe: glin, glinki, pielęgnacja skóry, kosmetologia, toksyczność

I ABSTRACT

Aluminum and its derivatives finds practical application in cosmetics and skin care. The article presents three groups of chemical compounds of aluminum: inorganic, organic and argils.

The aim of the article was to present various properties of aluminum as well as its application in cosmetology and cosmetic industry. Health hazard of applying aluminum compounds was also discussed.

Key words: aluminum, argil, skin care, cosmetology, toxicity

otrzymano / received

17.04.2017

poprawiono / corrected

23.06.2017

zaakceptowano / accepted

10.08.2017

stężenia substancji aktywnych, oraz obecności dodatkowych czynników wspomagających [3]. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że związki glinu są stosowane w środkach farmaceutycznych. Związki typu wodorowęglan glinu $\text{Al}(\text{HCO}_3)_3$, ortofosforan glinu AlPO_4 oraz krzemian glinu $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ są stosowane jako leki przy nadkwasocie. Glin jest całkowicie asymilowany przez wątrobę i nie wydalany na zewnątrz, nie wykazując przy tym typowych cech toksycznych. Dlatego też większość źródeł zalicza go do metali obojętnych i z tego względu w pewnych określonych warunkach dopuszczony jest do użytkowania w gastronomii. Jednak w przypadku termicznej obróbki żywności, przy bezpośrednim kontakcie z wodą, glin wykazuje wysoką rozpuszczalność i w nadmiernych ilościach przenika do pożywienia. Z tego powodu w Polsce już w latach 80. systematycznie wycofywano z użytku naczynia aluminiowe i obecnie jego znaczenie jest marginalne. Nadmiar glinu obciąża wątrobę, a przyjmowanie dużych dawek tego pierwiastka, zwłaszcza w okresie dzieciństwa, skutkuje upośledzeniem funkcji i mniejszą wydajnością tego organu w późniejszych latach. Ponadto należy wspomnieć, że glin łatwo asymiluje się ze związkami wapnia łatwo przyswajalnego do związków trudno przyswajalnych. Dlatego też należy ograniczać jego spożycie w okresie wzrostu i rozwoju układu kostnego. Nie jest również wskazane, aby w nadmiarze spożywały go osoby w trakcie leczenia złamań i cierpiące na odwapnienie kości [4]. Nie zmienia to faktu, że glin indukuje degenerację neuronów w różnych komórkach, np. rdzenia kręgowego i kory mózgowej. Pod jego wpływem zachodzi proces zlepiania włókien nerwowych [2, 5]. Powoduje on także zmniejszenie elastyczności błon komórkowych prawdopodobnie przez zajęcie miejsc Ca^{2+} i Mg^{2+} .

I CHARAKTERYSTYKA GLINU

Glin jest powszechnie stosowanym składnikiem kosmetyków przeciwpotowych. Stosowanie soli tego pierwiastka w antyperspirantach jest dziś szeroko dyskutowane, ponieważ liczne badania wskazują ściśle powiązanie procesów akumulacji pierwiastka ze zwiększonym prawdopodobieństwem zachorowania na chorobę Alzheimera i raka piersi.

Przed podjęciem dyskusji w tym temacie należy przyjrzeć się bliżej pierwiastkowi i jego związkom, które są tak szeroko stosowane w kosmetykach. Sole glinu mają podstawowe znaczenie w grupie kosmetycznych antyhydrotyków i adstringentów. Mechanizm ich działania jest wielokierunkowy. Powodują ścinanie białka w kanałach gruczołów potowych oraz wytrącanie się tam substancji o budowie glinowo-mukopolisacharydowej. Skutkiem tego w sposób mechaniczny dochodzi do zawężenia ujścia gruczołów potowych i zmniejszenia sekrecji potu. Sole glinu mają też działanie hamujące rozwój drobnoustrojów, a także neutralizują przykry zapach wydzieliny potnej [6].

Glin otrzymany został z chlorku glinu i amalgamatu potasu przez Johana Chrystiana Oersteda w 1825 r. Za jego odkrywcę uważano również Friedricha Kohlera, który otrzymał glin w 1845 r. z chlorku glinu i potasu. Nazwa aluminium oznacza

„metal z gliny”, dlatego w języku polskim pierwiastek ten nosi nazwę glin – symbol Al [7]. W przyrodzie występuje w postaci krzemianów, w których skład wchodzi skalenie i mika. W organizmie ludzkim zawartość glinu sięga 60 mg. Przy większych stężeniach dezaktywuje różne enzymy. Uważany jest on za główną przyczynę degeneracji neuronów w mózgu u chorych na Alzheimera [8]. W kosmetyce zastosowanie znalazły zarówno nieorganiczne, jak i organiczne związki tego pierwiastka.

I ZWIĄZKI NIEORGANICZNE GLINU

I Wodorotlenek glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$

Jest jednym z produktów wykorzystywanych do produkcji aluminium. Używa się go także w medycynie, m.in.: na problemy związane z nadmiernym wydzielaniem kwasu żołądkowego. W kosmetyce stosowany jest przy produkcji pigmentów, pudrów, kremów, zasypek. Zaliczany jest do humektantów, czyli higroskopijnych substancji nawilżających, o strukturze pozwalającej na absorbowanie i wiązanie cząsteczek wody z otoczenia. Główną rolą humektantów jest zatrzymywanie wilgoci w miejscu ich użycia, czyli warstwie rogowej naskórka. Humektanty wykorzystywane są w kosmetyce jako nieokluzyjne składniki nawilżające. W przypadku skóry suchej samodzielnie stosowane mogą nie dawać poczucia wystarczającego nawilżenia, dlatego powinny być łączone z emolientami, czyli preparatami natłuszczającymi skórę [9]. Wpływa na zmianę lepkości kosmetyków. Przez niektórych autorów zaliczany również do środków zmiękczających (emolientów) [8, 10]. Środki zawierające emolienty są głównie przeznaczone do stosowania na suchą skórę oraz w przypadku nadmiernej keratynizacji naskórka, jak i przedłużającego się czasu złuszczenia warstwy martwych keratynocytów. Mechanizm ich działania polega na rozluźnianiu, uelastycznianiu oraz podwyższeniu stopnia hydratacji warstwy keratynocytów oraz wytworzeniu na powierzchni naskórka filmu (cienkiej warstwy) przeciwdziałającemu odparowaniu wody [10]. Wodorotlenek glinu wykazuje również dobre właściwości przeciwpotne, dlatego jest składnikiem antyperspirantów [6, 11].

I Tlenek glinu Al_2O_3

Jego inne nazwy to glinka i korund. Występuje w postaci białego proszku lub też jako bezbarwny kryształ, nierozpuszczalny w wodzie, kruchy, a jednocześnie bardzo twardy. Jako trwałe minerały wykorzystywany do zabiegów mikrodermabrazji korundowej, w celu złuszczenia zrogowaciałego naskórka. Jest to rodzaj peelingu mechanicznego skóry, wykonywanego w podciśnieniu przy użyciu sterylnych kryształów korundu. Kryształy uderzają z dużą prędkością w powierzchnię skóry, w ten sposób ścierają martwe komórki naskórka i zanieczyszczenia, które następnie są zasysane do oddzielnego pojemnika. Dzięki usuwaniu górnych warstw naskórka w jego warstwie podstawnej dochodzi do wzmożonego tworzenia się nowych, pełnowartościowych komórek. Wędrują one do góry i zastępują komórki uszkodzone, prowadząc do odnowy skóry [12]. Zabieg jest bezbolesny, a jego regularne stosowanie przyczynia się do odnowy komórek skóry i poprawy elastyczności, wpływa na lepsze wchłanianie kosmetyków. Mikrodermabrazja

zalecana jest osobom borykającym się z rozstępami, przebarwieniami, zmarszczkami, cellulitem oraz problemami skórnymi w przypadku trądziku; rozszerzone pory, zaskórniki, blizny po trądzikowe. Przeciwwskazaniem do zabiegów mikrodermabrazji są m.in.: uczulenie na korund, zakażenia bakteryjne wirusowe i grzybicze, nowotwory, zmiany ropne i łuszczyca. Kryształki korundu dokładnie ścierają naskórek, dlatego nie używa się go w przypadku cienkiej skóry i skłonności do keloidów.

Ponadto tlenek glinu w kosmetyce jest stosowany do produkcji antyperspirantów i dezodorantów, ponieważ wpływa na zwężenie ujść gruczołów potowych. Używany jest także przy produkcji pudrów jako nośnik dla barwników i środek powstrzymujący wysychanie, past do zębów dzięki właściwościom czyszczącym i polepszającym, peelingów, filtrów przeciwślonecznych, regulator lepkości w kremach [8]. Pasty, które zawierają 30-70% Al_2O_3 , umożliwiają usunięcie zabrudzeń skóry w sposób mechaniczny [11].

| Chlorek glinu $AlCl_3$

Używany jest w antyperspirantach powstrzymujących nadmierne pocenie. Zmieniając strukturę keratyny skóry, doprowadza do zwężenia ujść gruczołów potowych. Związki te nie są w stanie całkowicie zahamować procesu pocenia, a jedynie ograniczyć je do ok. 40%. Chlorek glinu hamuje krwawienia z drobnych naczyń krwionośnych. Dzięki tym właściwościom zaliczany jest do adstringentów, czyli środków ściągających, stosowanych powszechnie w preparatach po goleniu, płynach do twarzy, solach do kąpieli i płynach do płukania ust.

| Fluorek glinu AlF_3

Stosowany jest powszechnie w środkach higieny jamy ustnej, np. w paście do zębów. Działanie tego związku jest związane z blokowaniem układów enzymatycznych bakterii próchnicogennych, wywołujących procesy odwapnienia i rozpuszczenia szkliwa. Fluor, wchodząc w reakcje ze składnikiem szkliwa, hydroksoapatytem $Ca_3(PO_4)_2OH$, tworzy fluoroapatyt $3Ca(PO_4)_2 \cdot CaF_2$. Efektywność związana z zapobieganiem próchnicy zębów wynosi 15-50%. W preparatach dopuszczalne całkowite stężenie fluoru wynosi 0,15% [8].

| Ałuny

Mają ogólny wzór $MAI(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. M oznacza tu praktycznie dowolny jednowartościowy, jednoatomowy kation, z wyjątkiem Li^+ , którego zbyt małe rozmiary wpłynęłyby ujemnie na trwałość struktury. Nazwa ta ma znaczenie tak ogólne, że ałuny zawierające glin określa się często jako ałuny glinowe [13]. Do najważniejszych należą:

$Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ałun sodowo-glinowy

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ałun potasowo-glinowy

W kosmetyce stosowane są w preparatach ograniczających wydzielanie potu, w solach kąpielowych, a także środkach używanych po goleniu (hamują drobne krwawienia). Mają właściwości ściągające i antyhydrotyczne [11, 13].

| ZWIĄZKI ORGANICZNE GLINU

W recepturach kosmetyków występują również związki organiczne glinu.

| Mleczan glinu

Jest pochodną kwasu mlekowego. Najczęściej stosowany jest do produkcji past do zębów, dzięki swym właściwościom przeciwbakteryjnym i adstringującym. Niewielkie stężenie tego związku wpływa ściągająco i wzmacniająco na śluzówkę. Stosowanie pasty zawierającej mleczan glinu pomaga zmniejszyć problem krwawienia z dziąseł, przyspiesza gojenie drobnych ran, a także wpływa wnieczulająco na podrażnioną śluzówkę [8].

| Octan glinu

Wykazuje działanie przeciwbakteryjne, przeciwbólowe, przeciwobrzękowe oraz ściągające. Stosowany jest również do przemywania skóry z łojotokiem, trądzikiem i zaskórnikami. Nazwy handlowe to płyn Borowa lub Altacet [10]. W stężeniu 3% w wodnych roztworach działa m.in. przeciwzapalnie, osuszająco i antyseptycznie. Wpływa denaturująco na białka enzymatyczne i strukturalne oraz oddziałuje na wolne jony glinu – stąd wynika jego działanie antyseptyczne. Wpływa kojąco i leczniczo przy owrzodzeniach, krwawkach, stłuczeniach, stanach zapalnych. Stosowany jest również do produkcji antyperspirantów i dezodorantów [6].

| GLINOKRZEMIANY NATURALNE

Omawiając związki glinu, należy zwrócić uwagę na glinokrzemiany naturalne. Ze względu na specyficzną budowę oktaedryczną (ośmiościenną) oraz ich właściwości fizykochemiczne, glinokrzemiany zostały omówione w oddzielnej grupie. W niniejszym artykule przedstawiono te najbardziej znane.

| Kaolin

Kaolin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) swoją nazwę zawdzięcza miejscu, z którego został po raz pierwszy wydobyty, mianowicie górze Kao-ling w Chinach. Inne jego nazwy to m.in. glinka biała, chińska lub porcelanowa. Kaolin to biały, nietoksyczny proszek, który nie rozpuszcza się w alkoholu, wodzie i tłuszczach. Obojętny chemicznie minerał łatwo tworzy roztwory koloidalne. Absorbuje wodę, dzięki czemu działa na skórę osuszająco, ściągająco i przeciwzapalnie. W kosmetyce stosowany jest przy produkcji: pudru, pasty do zębów, mydła oraz co najważniejsze maseczek ściągających rozszerzone pory i oczyszczających skórę. Jest to popularny wypełniacz kosmetyczny pochodzenia mineralnego, przeznaczony do pielęgnacji cer mieszanej i tłustej. Ułatwia rozprowadzanie kosmetyków, dzięki temu, że jest miękki i jedwabisty. Należy do kosmetyków, mających słabe właściwości kryjące, nie wpływa także na zmianę barwy pigmentów, a jedynie na ich rozjaśnienie. Po oczyszczeniu tego minerału powstają różne glinki, które zostały szerzej opisane w dalszej części artykułu.

Kaolin jest obojętny chemicznie, ma dobre właściwości chłonne i daje się łatwo barwić. Dzięki temu ma duże zastosowanie w kosmetyce:

- ze względu na biel, dobrą przyczepność do skóry, właściwości chłonne i obojętność chemiczną jest składnikiem wielu pudrów,
- ze względu na zdolność pochłaniania wody, pęcznienia i tworzenia roztworów koloidalnych jest podstawą wielu maseczek i pudrów płynnych,

- ze względu na zdolności pieniające wykorzystywany jest do produkcji mydeł i zmywaczy beztłuszczowych,
- stosowany również do wyrobu barwników mineralnych używanych do nadania barwy pudrom i szminkom, a także do produkcji pigmentów [14].

| Smektyty

Są naturalnymi glinokrzemianami, do których należy bentonit $AlSi_2O_5(OH) \cdot nH_2O$. Powstaje on podczas wietrzenia kredowych i trzeciorzędowych popiołów wulkanicznych. Występuje pod postacią białego proszku. Jego nazwa pochodzi od miejscowości Fort Benton w USA. Bentonit nie traci swych właściwości podczas nawadniania czy zamrażania. Możliwe jest także otrzymywanie preparatów o zwiększonych właściwościach profilowych, ze względu na szeroką pojemność struktury międzypakietowej bentonitu. Bentonit nie rozpuszcza się w wodzie, a pod jej wpływem pęcznieje, tworząc roztwór koloidalny. Służy jako emulgator proszkowy, ponieważ charakterystyczne jest dla niego wytworzenie się gęstej piany. W kosmetyce stabilizuje emulsje i wodne zawiesiny typu O/W, m.in. w maseczkach, kremach, mleczkach i preparatach kąpielowych. Dzięki temu możliwe jest stworzenie emulsji z niemieszających się ze sobą cieczy, pozwalając zachować ich trwałość. Związek ten w większych stężeniach żeluje, zwiększając kilkakrotnie swoją objętość (czynnik zagęszczający). Doskonale chłonie wodę, dlatego ma zastosowanie jako adsorbent w pudrach, zaspkach i kremach. Zaadsorbowane na powierzchni bentonitu organiczne kationy amoniowe umożliwiają otrzymanie produktu o zwiększonych właściwościach lipofilowych, tzw. Bentone – składnika żelotwórczego w preparatach światłochronnych, przeciwpotnych, maseczkach, kremach, lakierach do paznokci [15]. Jest surowcem o właściwościach kojących i łagodzących.

| Ziemia Fullera

Inne jej nazwy to m.in. glinka fulerska i ziemia bieląca. Ten rodzaj glinokrzemianów magnezu pochodzi ze skał osadowych z USA, Wielkiej Brytanii i Indii. Podobny rodzaj glinki wydobywany jest w Argentynie, łagodzi, odtruwa, działa na skórę przeciwzapalnie, przyspieszając jej regenerację. Dawniej stosowana była do oczyszczania wełny owczej przez amerykańskich pracowników przemysłu włókienniczego. Silnie pochłania toksyny. Ma właściwości oczyszczające, chłonna, wybielające i peelingujące. W kosmetyce stosowana jest przy produkcji maseczek oczyszczających do cery tłustej i trądzikowej. Ma właściwości lekko peelingujące, ale także wyrównuje kolor skóry i rozjaśnia przebarwienia. Stosowana jest także do produkcji szamponów do włosów przetruszcujących się [16].

| Miki

Miki, tzw. łyszczyki, po oczyszczeniu i zmieleniu stosowane są do produkcji kosmetyków. Mogą być białe lub kremowe, matowe lub perłowe, zależnie od rodzaju minerału. Barwa nie ma tu jednak większego znaczenia, ponieważ po zaaplikowaniu na skórę mika staje się transparentna [16]. Miki zapobiegają zbrzyleniu się kosmetyków. Używa się ich w celu rozświetlenia i nadania połysku. Mają zdolność załamywania, odbijania i rozpraszania światła, dzięki czemu drobinki miki ukrywają optycznie niedoskonałości,

ujednolicając i rozświetlając cerę. Kosmetyki, zawierające perłową mikę, tworzą na skórze delikatny połysk, podobny do naturalnego połysku skóry. Matowe odmiany miki na skórze są niezauważalne, nie mają więc działania matującego. Stosowane do produkcji pudru sprawiają, że jest on transparentny i lekki. Taki rodzaj pudru stosuje się przy cerze suchej, ze względu na słabsze wchłanianie sebum. Miki może być również mineralnym wypełniaczem.

| Pumeks

Jest glinokrzemianem metali alkalicznych K, Na, Mg. W naturalnej postaci występuje jako porowaty minerał pochodzenia wulkanicznego, powstały z zastygłej lawy – głównie riolitowej. Ma szklistą, drobnoziarnistą strukturę. Powszechnie wykorzystywany jest on do usuwania zrogowaciałego naskórka i trudnych do usunięcia zabrudzeń. Jest on obojętny chemicznie, ponieważ nie wchodzi w reakcje ze stosowanymi do pielęgnacji ciała środkami kosmetycznymi. Ma właściwości ścierające i polerujące. W zmienionej postaci stosuje się go w pilnikach do paznokci. Obecnie stosuje się jego syntetyczne zamienniki, np. pumeks szklany lub kamienie ściernie, które są mieszaniną cementu i ziemi okrzemkowej [11].

| ZEOLITY NATURALNE

Inną grupę związków stanowią zeolity naturalne. Są to uwodnione glinokrzemiany sodu i wapnia, rzadziej baru, magnezu, manganu, potasu i strontu. Nazwa „zeolity” pochodzi od greckiej nazwy „kipiące kamienne”, ponieważ odwodnione zeolity reagują z wodą z wydzieleniem dużej ilości ciepła. Ich wewnętrzna struktura zbudowana jest z sieci krystalicznej wypełnionej wodą, która po wyparowaniu nie narusza jej. Stosowane są, zamiast fosforanów, jako wymiennicze jonowe, m.in. do zmiękczenia wody w proszkach do prania, jako sита molekularne (np. do oddzielania wnikających w przestrzeń porów węglowodórów nasyconych nierozgałęzionych, od rozgałęzionych – pozostających na zewnątrz sít) oraz jako adsorbenty [7]. Znalazły także zastosowanie w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym i medycynie. Klinoptylolit jest rodzajem zeolitu o właściwościach polerujących, dlatego jego zastosowanie w pastach do zębów z fluorem. Jego unikalną cechą jest bardzo wysoka zdolność absorpcji, wchłaniania i neutralizacji toksyn, co czyni z niego wartościowy produkt w ochronie zdrowia, pielęgnacji urody i odnowy biologicznej. Drugą ważną właściwością jest silne działanie antyoksydacyjne, które sprawia, że zeolit skutecznie neutralizuje wolne rodniki. Zewnętrznie zeolit sprawdza się w podobnych zastosowaniach, jak glinki lecznicze, może być stosowany samodzielnie lub dodawany do gliniek, aby zwiększyć ich działanie detoksykacyjne i antyoksydacyjne. Ma właściwości w zapobieganiu powstawania zmarszczek, kurzych łapek, plam i innych objawów starzenia się skóry. Zwiększa odporność skóry na promieniowanie UV i inne zewnętrzne czynniki negatywne. Pomaga w przypadku podrażnień skóry (np. pokrzywka), grzybic, łupieżu, eliminuje przykre zapachy [17]. Może być także stosowany do pielęgnacji skóry normalnej i tłustej.

Najbardziej znaną i najbardziej powszechną grupą zeolitów naturalnych są glinki.

I Glinki

Są to minerały ilaste, powstałe w wyniku przemian hydrotermicznych pyłów lub skał wulkanicznych. Duża wartość współczynnika kształtu oraz powierzchni właściwych gliniek są przyczyną ich doskonałych właściwości sorpcyjnych oraz aktywnej chemicznie powierzchni. Pokłady gliniek zawierają często inne minerały w postaci zanieczyszczeń, do których zalicza się: kwarc, piasek, muł, skalenie, miki, chloryt, opal, pył wulkaniczny, fragmenty skamielin, zeolity [18].

Glinki jako surowce kosmetyczne wykorzystywane były już w starożytności. Na szerszą skalę zastosowano je dopiero od XIX w. na różnorodne schorzenia, np. w 1914 r. w czasie I wojny światowej aplikowano je w armii francuskiej jako środek przeciwko dżynterii. Są to naturalne kopaliny, przygotowywane do użytku w procesach wyprażania, mielenia, suszenia. Obecnie stosuje się je w argilloterapii, tj. leczeniu z wykorzystaniem naturalnych właściwości gliniek: wewnętrzne (do picia) lub zewnętrzne (okłady, kompresy, maseczki i pasty). Szeroki wachlarz zastosowania gliniek sprawia, że wykorzystywane są one do produkcji kosmetyków: masek, pudrów antyseptycznych, mydeł, kremów, dezodorantów i szamponów itd. Różnice w kolorze wynikają z różnorodności składu mineralnego, który decyduje o działaniu poszczególnych gliniek. Naturalna glinka nie podrażnia i nie wysusza skóry, bezpieczna jest nawet dla alergików, w przeciwieństwie do gliniek kosmetycznych, w których obecność substancji dodatkowych, np. konserwantów i substancji zapachowych, może powodować uczulenia. Glinki stosowane są od wieków, a teraz odkrywane są na nowo. Stworzone przez naturę, oczyszczają skórę i dostarczają jej niezbędnych substancji odżywczych. Glinki są chętnie używane przez kosmetologów w SPA i coraz częściej w codziennej, domowej pielęgnacji skóry. Podczas stosowania argilloterapii warto sięgnąć po naturalne glinki bogate w minerały i pierwiastki. Glinka ma właściwości bakteriobójcze, remineralizujące, zablizniające, oczyszczające z toksyn oraz aktywujące funkcje obronne organizmu [8].

Glinka to jedna z najlepszych naturalnych past do zębów. Można też stosować mieszankę glinki z solą. Glinka nie niszczy szkliwa. Pasta z glinki poprawia ukrwienie dziąseł i usuwa nieprzyjemny zapach z ust (dzięki właściwościom absorbującym zapachy) [15]. Glinki do celów kosmetycznych muszą być odpowiednio przygotowane oraz powinny zachować bardzo wysoką czystość. Ich przydatność dla urody i zdrowia wynika ze struktury gliniek oraz zawartych w nich soli mineralnych [8]. Wyróżnia się następujące rodzaje gliniek: biała, czerwona, żółta, różowa, zielona, błękitna.

- **Glinka biała**, tzw. *bolus alba*, potocznie nazywana porcelanową lub chińską. Ma wysoką zawartość krzemianu glinu, mikroelementów i soli mineralnych. W kosmetyce wykorzystuje się ją do produkcji kosmetyków kolorowych (cieni do powiek, szminek, pudrów, różnego rodzaju pigmentów). Uwzględniając jej właściwości przeciwzapalne i ściągające, stosuje się ją w maseczkach kosmetycznych oraz peelingach. Przeznaczona jest dla osób o cerze delikatnej, suchej i wrażliwej ze względu na swoje delikatne właściwości odświeżające i oczyszczające. Głęboko nawilża, przyspiesza gojenie, delikatnie ściąga rozszerzone pory, a także odżywia i regeneruje [11].

- **Glinka czerwona**, tzw. *bolus rubra*, stosowana w pigmentacji pudru, różu, szminek. To rodzaj gliny mineralnej wydobywanej i przetwarzanej w naturalny sposób. Do jej pozyskania używa się wyłącznie drewnianych narzędzi, po czym suszy się ją na słońcu, aby w najwyższym stopniu zachować jej właściwości. W skład tej glinki wchodzi: kaolinit, dużo żelaza, glin, miedź, krzem, magnez, sód, potas, wapń i mangan. Przeznaczona jest do cery dojrzałej, przesuszonej i wiotkiej, ze względu na działanie ściągające, złączające, przeciwstarzeniowe. Wzmacnia odporność immunologiczną skóry i neutralizuje wolne rodniki. Doskonale oczyszcza i absorbuje nadmiar łoju, dzięki czemu stosuje się ją do pielęgnacji cery tłustej i mieszanej. Sprawdza się także w leczeniu teleangiektazji i trądziku różowatego, ponieważ jej regularne stosowanie powoduje obkurczenie i uszczelnienie naczynek krwionośnych. Głęboko nawilża i wzmacnia barierę skórną, redukując jednocześnie zaczerwienienia i podrażnienia [11].
- **Glinka żółta** w swoim składzie ma kaolinit, dużo żelaza, a także glin, miedź, cynk itp. Na skórę działa oczyszczająco, dezynfekująco, regenerująco. Ze względu na szerokie spektrum działania używana jest do pielęgnacji każdego typu skóry. Przy cerze tłustej skutecznie redukuje wydzielanie sebum i zwęża rozszerzone pory, działa przeciwzapalnie, przyspiesza gojenie zmian trądzikowych. Delikatnie oczyszcza cerę mieszaną i odświeża normalną. Wykorzystywana do produkcji popularnych kosmetyków: kremów, toników i mleczek [11].
- **Glinka różowa** otrzymywana jest przez połączenie glinki białej i czerwonej. To połączenie sprawia, że glinka staje się delikatniejsza i dzięki temu mogą ją stosować osoby o cerze wrażliwej. Działa na skórę kojąco, odprężająco, wzmacniająco, ściągająco i łagodząco. Wykazuje właściwości dezynfekujące i wygładzające [11].
- **Glinka zielona** charakteryzuje się bogatym składem mineralnym. Zawiera m.in. krzem, magnez, wapń, potas, sód, cynk, mangan i selen. Jest pozyskiwana ze skał krzemionkowo-aluminiowych. Zielona glinka, ze względu na zawartość biologicznie aktywnych związków, jest wykorzystywana w celach kosmetycznych dla zachowania urody, opóźnienia procesów starzenia się skóry, jak i leczniczych – dla korekcji nieprawidłowych stanów cery i całego ciała. Używana w leczeniu, znacznie uaktywnia pracę organów wewnętrznych, wspomaga funkcjonowanie całego organizmu. Kąpiele w glince są szczególnie wskazane i bardzo efektywne w przypadku chorób reumatycznych, chorób układu kostnego, artretyzmu oraz w niektórych przypadkach chorób krwi. Ten sposób terapii jest powszechnie praktykowany [17].

Ze względu na doskonałe właściwości oczyszczające i dezynfekujące, szczególnie polecana jest osobom z cerą tłustą, trądzikową i mieszaną. Działa przeciwzapalnie, przyspiesza proces gojenia, wysusza zmiany trądzikowe bez pozostawienia blizn, spłyca zmarszczki, odżywia i regeneruje, zapobiega pękaniu naczyń krwionośnych. W kosmetyce stosowana jest do zabiegów wyszczuplających, np. body wrap, ujędrniających i redukujących cellulit [11].

• **Glinka błękitna** pozyskiwana jest ze złóż francuskich, amerykańskich i rosyjskich – glinka krymska (bentonitowa). Jest to rodzaj popiołu wulkanicznego. Używana jest pielęgnacji cery trądzikowej i tłustej, ze względu na właściwości adsorbcyjne. Działa oczyszczająco, przeciwzapalnie i odżywczo, poprawiając ogólny wygląd skóry. Glinka błękitna rozjaśnia skórę dojrzałą, niweluje zmarszczki, dotlenia i przywraca równomierny kolor. Przy zastosowaniu na całe ciało skutecznie usuwa toksyny [19].

I GLINKI W KOSMETOLOGII

Najłatwiejszym sposobem wykorzystania właściwości glinki jest jej zastosowanie w pielęgnacji cery. Położona w formie maseczki, poprawia ukrwienie, dotlenia i aktywizuje mechanizmy obronne organizmu. Maseczka z glinki działa jak lekki masaż. Jak każdy produkt naturalny, przywraca równowagę organizmu i przyczynia się do jego regeneracji [20]. Po połączeniu glinki z wodą otrzymuje się gęstą masę, dzięki czemu jest ona wygodna do aplikacji w formie maseczki. Stosowanie takich maseczek sprzyja dokładnemu oczyszczeniu skóry, usunięciu nadmiaru sebum i złuszczonej komórek naskórka. Dla otrzymania widocznego efektu zaleca się stosowanie 6 zabiegów raz w tygodniu, a następnie raz w miesiącu, w celu podtrzymania efektów.

Glinkowe maski kosmetyczne mogą być stosowane jako jednorazowy zabieg pielęgnacyjny. Najczęściej występują w postaci past lub gęstych cieczy. Ich cechą charakterystyczną jest fakt zastygania na twarzy po nałożeniu i ściśle do niej przyleganie. To powoduje, że skóra po takim zabiegu zostaje nawilżona, odżywiona, wygładzona i oczyszczona. Dzieje się tak na skutek przenikania odpowiednich substancji odżywczych i leczniczych zawartych w glinkach.

Do substancji, które tworzą bazę zastygającą w glinkach kosmetycznych, zalicza się:

- glinki w postaci kaolinitu, bentonitu, montmorylonitu, ziemi okrzemkowej, talku, ziemi wulkanicznej z dodatkiem środków wiążących typu skrobia lub dekstryna,
- polimery rozpuszczalne w wodzie: skrobia, żelatyna, kazeina, karboksymetyloceluloza,
- emulsje lateksowe z dodatkiem modyfikowanej celulozy i wypełniaczy mineralnych,
- parafinę lub wosk w stanie stopionym o temperaturze krzepnięcia nieco wyżej od temperatury skóry [12].

Glinki znajdują także zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym.

Ostatnie badania wykazały, że przeciętny dorosły człowiek stosuje około 9 kosmetyków dziennie, a ponad 25% kobiet używa 15 i więcej kosmetyków. Wśród dorosłych od 1 do 3% jest z kolei uczulona na składniki kosmetyków. Niepożądane skutki mogą wystąpić jako reakcja na składniki recepturalne: składnik główny, konserwant, środek zapachowy oraz pozostałe składniki. Należy jednak podkreślić, że kosmetyk przed dopuszczeniem go do obrotu musi przejść odpowiednie badania oraz ocenę bezpieczeństwa. Polska jest krajem Unii Europejskiej i obowiązują w niej wydane dyrektywy dotyczące również bezpieczeństwa stosowania kosmetyków. Wśród substancji dopuszczonych w ograniczonym stopniu do receptury kosmetycznej znajduje się AlF_3 oraz $AlxZr(OH)yClz$ – związki kompleksowe chlorku

wodorotlenku cyrkonu glinu z glicyną [21]. W stosunku do pozostałych związków obecnie nie ma regulacji, które ograniczałyby lub wykluczały stosowanie związków glinu w kosmetykach.

I PODSUMOWANIE

Związki glinu mają szerokie zastosowanie w kosmetologii i przemyśle kosmetycznym. Korund, czyli tlenek glinu, stosuje się w zabiegu, zwanym mikrodermabrazją, który zalecany jest osobom borykającym się z rozstępami, przebarwieniami, zmarszczkami, cellulitem oraz problemami skórnymi. W kosmetyce związki glinu stosowane są głównie do produkcji antyperspirantów i dezodorantów, gdyż wpływają na zwężenie ujść gruczołów potowych. Używane są także przy produkcji pudrów jako nośnik dla barwników i środek powstrzymujący wysychanie. Związki glinu dzięki swoim właściwościom czyszczącym i polerującym występują również jako składnik past do zębów. Gliniany stosowane są także w peelingach oraz w kremach jako regulatory lepkości. Ważne miejsce w kosmetyce znalazły też glinki, cenione za względu na swoje oczyszczające, wygładzające, nawilżające oraz lecznicze. Jednakże doniesienia o korelacji stosowania kosmetyków na bazie związków glinu i występowaniu różnych chorób wzbudzają pewien niepokój. O ile wyniki badań stanowią podstawę do dyskusji, o tyle rzekome przechodzenie cząsteczek związków glinu z opakowań aluminiowych do kosmetyków należy negować i wyjaśniać. Cząsteczki związków glinu występujące w dezodorantach pochodzą od związków użytych w recepturze, a nie z opakowania. Autorzy niniejszego artykułu zdają sobie sprawę z trudności poruszanej tematyki. Jednak celem było przedstawienie różnorodnych właściwości związków glinu, dla których zostały one (te związki) włączone do listy składników kosmetycznych.

I LITERATURA

1. J.M. Mansour, A. Ehrlich, T.E. Mansour: *Biochem. Biophys. Acta*, 744, 1983, 3645.
2. B. Gworek: *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 29, 2006.
3. W. Kasprzak, A. Mańkowska: *Fizjoterapia w kosmetologii i medycynie estetycznej*, Wyd. PZWL, Warszawa 2010, 40-42.
4. F. Cardarelli: *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*, Springer, 2008, 163-164.
5. T.L. Petit, G.B. Biederman, P.A. McMullen: *Neurofibrillary degeneration, dendritic dying back, and learning-memory deficits after aluminum administration: Implications for brain aging*, *Experimental Neurology*, 1980, 67, 152-162.
6. W. Malinka: *Zarys chemii kosmetycznej*, Volumed Sp. z o.o., Wrocław 1999, 72-73, 258.
7. K.H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger: *Nowoczesne kompendium chemii*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 2007, 409-410.
8. Z. Sarbak, B. Jachymska-Sarbak, A. Sarbak: *Chemia w kosmetyce i kosmetologii*, Wydawnictwo MediaPharm, Polska, Wrocław 2013, 149-150, 258.
9. B. Kwiatkowska: *Skóra. Azjatycka pielęgnacja po polsku*, Wydawnictwo Pascal, Bielsko-Biała 2017, 118-130.
10. A. Markiewicz, B. Jachymska-Sarbak, Z. Sarbak: *Glin i jego związki chemiczne w kosmetyce*, *Polish Journal of Cosmetology*, 12(1), 2009, 15-22.
11. M. Molski: *Chemia piękna*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 2009, 76-78.
12. W. Kasprzak, A. Mańkowska: *Fizjoterapia, medycyna uzdrowiskowa i SPA*, Wyd. PZWL, Warszawa 2008, 2010, 371-372.
13. F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus: *Chemia nieorganiczna. Podstawy*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1995, 368.
14. A. Marzec: *Chemia kosmetyków*, Wydawnictwo Dom Organizatora, Toruń 2009, 54.
15. A.Z. Wilczewska, H. Puzanowska-Tarasiewicz: *Podstawy chemii kosmetycznej*, Wydawnictwo Poligrafii Politechniki Białostockiej, Białystok 2007, 12, 38.
16. J. Rażny: *Mika – minerał trochę zapomniany*, Wydawnictwo Business Image, 2004, 48.
17. B. Miedziak: *Uzdrowiająca moc glinki zielonej*, Wydawnictwo Smooth, Swarzędz 2003, 40-82.
18. J. Pałac, K. Pieliowski: *Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej 2007, 135
19. <http://www.pachnacakraina.com/oczyszczanie.glinka-blekitna---tradzik-usuwanie-toksyn-regeneracja-skory-chorej-100-gr.%20272> (dostęp z dnia 17.05.2014).
20. M. Abehsera: *Uzdrowiająca glinka*, Wydawnictwo Limbus, Bydgoszcz 1999, 99, 97.
21. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych z późniejszymi 26 aktualizacjami aż do Rozporządzenia Komisji (UE) 2017/1413 z dnia 3 sierpnia 2017 r. włącznie (aktualizacje nie zawierają adnotacji o omawianych w tym artykule związkach glinu).