

Substancje czynne pochodzenia naturalnego o działaniu fotoprotekcyjnym

Active substances of natural origin with photoprotective effects

STRESZCZENIE

Promieniowanie ultrafioletowe działa szkodliwie na organizm człowieka generując wolne rodniki, przyspieszając proces starzenia się skóry, wywołując przebarwienia oraz prowadząc do rozwoju nowotworów. Bardzo istotna jest całoroczna ochrona przed jego szkodliwym wpływem. We współczesnych kosmetykach fotoochronnych występują zarówno filtry mineralne jak i filtry chemiczne, natomiast na uwagę zasługują filtry naturalne, które coraz powszechniej występują w produktach kosmetycznych.

Celem niniejszej pracy było przedstawienie wybranych substancji czynnych pochodzenia naturalnego o działaniu fotoprotekcyjnym. Omówiono pigmentację skóry, rodzaje substancji promieniochronnych oraz scharakteryzowano wybrane substancje naturalne o działaniu fotoprotekcyjnym.

Słowa kluczowe: melaniny, promieniowanie UV, filtry chemiczne, naturalne substancje fotoprotekcyjne, antyoksydanty

ABSTRACT

Ultraviolet (UV) radiation is harmful to the human body as it generates free radicals, accelerates the skin aging process, causes discoloration and leads to the cancer development. Year-round protection against these harmful actions is very important. In modern photoprotective cosmetics, there are both mineral and chemical filters. However, natural filters deserve more attention, as they are common ingredients in cosmetic products.

The aim of the article was to present selected active substances of natural origin with sunscreen properties. Skin pigmentation, types of photoprotective ingredients and selected natural substances were characterized.

Keywords: melanins, UV radiation, chemical filters, natural photoprotective substances, antioxidants

WSTĘP

Promieniowanie ultrafioletowe (UV, *ultraviolet radiation*) docierające do powierzchni Ziemi jest jednym z czynników wpływających na szybsze starzenie się skóry, powstawanie przebarwień, a także rozwój nowotworów, w tym czerniaka [1]. Organizm człowieka, dzięki obecności w skórze mela-

nin, w niewielkim stopniu jest w stanie chronić się przed jego szkodliwym wpływem [2].

Melaniny są grupą wielocząsteczkowych barwników powstających na drodze oksydacyjnej polimeryzacji związków fenolowych oraz indolowych, a odpowiadają one za pigmen-

tację organizmów [3]. Zakłada się, iż barwnik ten jest najbardziej powszechnym, odpornym i najstarszym ewolucyjnie pigmentem znajdującym się w naturze [4]. Pierwsza informacja na temat melaniny pojawiła się w dziełach Arystotelesa, który opisywał mięczaki wydzielające czarny pigment, stanowiący dla nich pewny mechanizm obronny przed drapieżnikami [5, 6]. U człowieka melaniny warunkują kolor skóry, włosów, nadają barwę tęczęwce oraz niektórym obszarom mózgu, ponadto działają antyoksydacyjnie i przeciwzapalnie [2, 4].

Duże znaczenie dla ochrony skóry, a tym samym całego organizmu przed szkodliwym wpływem promieniowania UV mają substancje o działaniu fotoprotekcyjnym [5]. Mogą one absorbować lub odbijać i rozpraszać promieniowanie ultrafioletowe, natomiast istotny jest prawidłowy dobór oraz dawkowanie obecnych w kosmetykach filtrów przeciwsłonecznych w zależności od fototypu skóry [1, 5].

PODZIAŁ I WYSTĘPOWANIE MELANIN

Melaniny, będące antyoksydantami chroniącym organizm człowieka przed szkodliwym wpływem promieniowania UV, są związkami wielkocząsteczkowymi o nieregularnej i trójwymiarowej strukturze [3]. Uwzględniając barwę i skład chemiczny, melaniny dzielą się na: eumelaniny, feomelaniny i al-lomelaniny [7].

Eumelaniny to czarno-brązowe barwniki, które zbudowane są głównie z 5,6-dihydroksyindolu oraz kwasu 5,6-dihydroksyindolo-2-karboksylowego. Feomelaniny mają żółto-czerwoną barwę i są rozpuszczalne w zasadach [8]. W ich skład wchodzi podjednostki benzotiazynowe [4, 9]. Kolejną grupą to allomelaniny, które są naturalnymi barwnikami, charakteryzującymi się czarnym zabarwieniem. Syntetyzowane są ze związków fenolowych, a znaleźć je można w roślinach i mikroorganizmach [7, 10]. Ostatnią grupą są neuromelaniny, które stanowią kompleksy eumelaniny, nawinięte na rdzeń utworzony z feomelaniny. Neuromelaniny lokalizują się w ośrodkowym układzie nerwowym [3].

Za odcień skóry i włosów odpowiada stosunek eumelaniny do feomelaniny. W skórze jasnej dominuje synteza feomelaniny, a melanosomy w takiej skórze są ubogie w barwnik i występują w postaci niewielkich i nielicznych pęcherzyków [11]. U osób z ciemną karnacją przeważają duże, pojedyncze melanosomy, które zawierają spore ilości pigmentu jakim jest eumelanina. Jednakże na kolor skóry duży wpływ ma promieniowanie słoneczne [12]. Skóra, która została wystawiona na działanie promieni słonecznych wytwarza większą ilość melaniny, a dokładniej eumelaniny, co wpływa na ciemniejszy kolor skóry, niezależnie od przynależności etnicznej [13].

Melanina w komórce zlokalizowana jest między jądrem komórkowym, a zewnętrzną warstwą komórki, zapewniając jej ochronę przed promieniowaniem UV [3, 11]. Rodzaj i ilość tworzonej przez melanocyty melaniny jest uwarunkowana genetycznie i zależy między innymi od takich czynników jak:

zmiany hormonalne, stany zapalne, wiek i stopień ekspozycji na promienie UV [14].

PROCES ZABURZENIA PIGMENTACJI

Do zapoczątkowania zaburzeń barwnikowych skóry na poziomie biochemicznym i molekularnym mogą przyczynić się: nieprawidłowości biochemiczne w procesie powstawania melaniny, zmiana liczebności melanocytów lub zaburzenia modelowania, wzrostu lub transportu melanosomów. Zależnie od lokalizacji nagromadzonego barwnika w skórze, można wyróżnić przebarwienia:

- naskórkowe, tworzące się przy nadmiernym nagromadzeniu melanocytów w naskórku lub zwiększonej produkcji melaniny;
- skórne, powstające kiedy zbyt duża ilość melaniny znajduje się w skórze właściwej, a dokładnie w jej warstwie brodawkowej;
- mieszane, tworzące się podczas nagromadzenia się pigmentu w naskórku i skórze właściwej.

Długotrwałe narażenie skóry na działanie promieniowania UV przyczynia się do powstawania opalenizny na skórze, ale doprowadza także do pojawiania się zaburzeń pigmentacji skóry i powstawania przebarwień [5].

Zaburzenia barwnikowe

Hiperpigmentacja określana jest jako proces zaburzeń pigmentacyjnych, mający związek z miejscowym bądź uogólnionym wzrostem ilości melaniny. Zjawisko to objawia się przebarwieniami skóry o zróżnicowanej wielkości oraz zróżnicowanym odcieniu, począwszy od jasnobrązowych po ciemnobrązowe plamy. Do najczęściej występujących zaburzeń pigmentacyjnych definiowanych jako hiperpigmentacja należą: ostuda, piegi, plamy soczewicowate starcze, hiperpigmentacja pozapalna i przebarwienia będące skutkiem reakcji fototoksycznych lub fotoalergiczych.

- **Ostuda.** Zaburzenie objawiające się plamami o nieregularnym kształcie w kolorze żółto-brunatnym lub ciemnobrązowym, zlokalizowanymi na twarzy oraz szyi [5]. Zmiany te mogą powstawać przy zaburzeniach hormonalnych np. podczas ciąży, przy stosowaniu antykoncepcji hormonalnej czy też hormonalnej terapii zastępczej. Ostuda może zostać wywołana wskutek działania substancji fototoksycznych, jak i fotoalergiczych znajdujących się w kosmetykach [5, 15].
- **Piegi.** Przebarwienia o podłożu genetycznym, których powstawanie jest uwarunkowane miejscową syntezą melaniny przy takiej samej liczbie melanocytów. Objawiają się wyraźnym odgraniczeniem od skóry, posiadają złociste lub ciemnobrązowe zabarwienie, a ich wielkość wynosi zazwyczaj 2-5 mm. Na ich wyrazistość wpływa stopień ekspozycji na promieniowanie UV, latem stają się ciemniejsze, natomiast zimą bledną. Lokalizują się głównie na nosie i policzkach, a ponadto na plecach i kończynach [5, 15].

- **Plamy soczewicowate starcze.** Zmiany charakteryzujące się ciemnobrązową barwą, o bardziej lub mniej regularnych brzegach, które osiągają średnicę 1 cm bądź więcej. Za czynnik warunkujący ich powstawanie uważa się zwiększoną liczbę melanocytów i wzrost produkcji melaniny. Pojawiają się w wieku starczym, zwłaszcza w miejscach długotrwałe wystawianych na działanie promieniowania słonecznego [5, 16].
- **Hiperpigmentacja pozapalna.** Hiperpigmentacja pozapalna (PIH, *postinflammatory hyperpigmentation*) wywoływana jest przez różne procesy zapalne, mające podłoże endogenne bądź egzogenne. Do bodźców wewnątrzpochodnych zalicza się: trądzik pospolity, liszaj płaski, atopowe zapalenie skóry, toczень rumieniowaty, łuszczycę, łupież różowy i wyprysk, natomiast do bodźców zewnątrzpochodnych należą: peelingi chemiczne, zabiegi laserowe, oparzenia skóry, uczulenie na leki lub ukąszenia owadów [5, 17, 18]. Tworzące się przebarwienia pozapalne występują w postaci plamek bądź plam w okolicach skóry wcześniej uszkodzonej, czy też zmienionej zapalnie. Zmiany zlokalizowane są na skórze narażonej na słońce, głównie na twarzy, plecach, przedramionach i tułowiu [17].
- **Przebarwienia będące skutkiem reakcji fototoksycznych lub reakcji fotoalergicznyc.** Grupa zaburzeń pigmentacyjnych, uwzględniająca reakcje fototoksyczne i fotoalergiczne, które występują po kontakcie zewnętrznym lub wewnętrznym z substancją o działaniu światłouczulającym [5]. Reakcje fototoksyczne zależne są od ilości substancji światłouczulającej i widoczne są już po jednorazowej ekspozycji na promieniowanie UV. Przybierają postać oparzeń słonecznych z hiperpigmentacją. Warunkiem wystąpienia reakcji fotoalergicznyc jest wielokrotny kontakt z czynnikiem uczulającym, natomiast odczynu te nie są zależne od dawki substancji uczulającej i dawki promieniowania. Do substancji fototoksycznych zalicza się m.in. furanokumaryny, przetwory smołowcowe i ich pochodne, barwniki na bazie antrachinonu czy filtry przeciwsłoneczne. Odczynu te zazwyczaj mają charakter polekowy bądź są wynikiem kontaktu z substancjami roślinnymi m.in. olejkami eterycznymi czy ziołami światłouczulającymi jak dziurawiec zwyczajny (*Hypericum Perforatum L.*). Do głównyc zaburzeń barwnikowyc będących skutkiem reakcji fototoksycznych należą: zaburzenia barwnikowe (*breloque dermatitis*), które powstają wskutek oddziaływania promieniowania słonecznego oraz jednego z psolarenów (bergaptenu), co w rezultacie nasila melanogenezę. Przebarwienia pigmentacyjne pojawiają się w obszarze rozpylania perfum (dekolt, boczne powierzchnie szyi) dając brązowe lub ciemnobrązowe zabarwienie [19].

Promieniowanie ultrafioletowe

Promieniowanie UV jest emitowane przez Słońce, a dzieli się na promieniowanie:

- UVA (320-400 nm),
- UVB (280-320 nm),
- UVC (200-280 nm).

Promieniowanie UVC i 95% promieniowania UVB jest absorbowane poprzez ochronną warstwę ozonową stratosfery, jednak do powierzchni naszej planety dociera promieniowanie UVA oraz zaledwie 5% promieniowania UVB. Promieniowanie ultrafioletowe wywołuje reakcje, które dzieli się na natychmiastowe i opóźnione. Reakcje natychmiastowe o charakterze oksydacyjnym wywołane są przez promieniowanie UVB. Długotrwała ekspozycja na działanie tego promieniowania może mieć negatywne skutki w postaci wystąpienia rumienia skórniego, hiperpigmentacji, a nawet może działać immunosupresyjnie oraz genotoksycznie. Reakcje opóźnione są wynikiem działania promieniowania UVA, które poprzez penetrację do skóry właściwej i tkanki podskórnej uszkadza białka, głównie kolagen i elastynę oraz kwasy nukleinowe. Odpowiada również za reakcje fotoalergiczne i fototoksyczne, a także przypisuje się mu działanie mutagenne i kancerogenne [20, 21].

Promieniowanie UV wpływa również pozytywnie na organizm człowieka przyczyniając się do syntezy skórnej witaminy D. Pod wpływem promieniowania UVB obecny w skórze cholesterol ulega przekształceniu do 7-dehydrocholesterolu, będącego prekursorem witaminy D₃, który następnie izomeryzowany jest w obecności reduktazy do cholekalcyferolu. Powstała witamina migruje z błon komórkowyc do przestrzeni międzykomórkowyc i do krwioobiegu [22]. Ilość produkowanej witaminy D uzależniona jest m.in. od stopnia nasłonecznienia, pory dnia i pory roku, szerokości geograficznej, stopnia odsłonięcia ciała, czy zanieczyszczenia powietrza [23].

Fototyp skóry określa stopień wrażliwości na promieniowanie słoneczne. Wysokie fototypy, które charakteryzują ciemną karnację, wykazują mniejszą wrażliwość skóry oraz mniejsze ryzyko uszkodzeń w sytuacji nadmiernej ekspozycji na promieniowanie UV. Feomelaninowe typy skóry, charakteryzujące się jasną karnacją, są w większym stopniu narażone na destrukcyjne działanie słońca [5]. Ochronę zewnętrzną warstwy skóry zapewniają preparaty fotoprotekcyjne, są one podstawą profilaktyki w przypadku zaburzeń pigmentacji, jak i również stanów przedrakowyc, nowotworów skóry i fotostarzenia. Filtry UV są kluczowymi składnikami środków fotoprotekcyjnych. Ich rolą jest odbijanie i rozpraszanie lub pochłanianie promieniowania. Wyodrębnia się dwie grupy substancji chroniących przed promieniowaniem słonecznym: filtry fizyczne (mineralne) i filtry chemiczne [5, 24]. Substancje promieniochronne mogą być naturalne lub syntetyczne, natomiast często w składzie produktu fotoprotekcyjnego występują także antyoksydanty, których zadaniem jest neutralizacja wolnych rodnikow generowanych przez promieniowanie UV [25].

FILTRY FIZYCZNE

Filtry fizyczne (mineralne) są filtrami naturalnymi zalecanymi do stosowania głównie w przypadku skór nadwrażliwych, ze skłonnością do alergii bądź z zmianami atopowymi. Wśród filtrów fizycznych wyróżnia się dwa typy produktów: pigmenty barwne i substancje mikronizowane. Do pigmentów barwnych należą: tlenek cynku (ZnO), dwutlenek tytanu (TiO₂) oraz tlenki żelaza (Fe₂O₃, Fe₃O₄), których wielkość cząsteczek wynosi 200-300 μm. Do grona pigmentów mikronizowanych o wielkości cząsteczek 20-80 μm zalicza się: tlenek cynku i tlenek tytanu. Preparaty fotoochronne, które zawierają pigmenty zmikronizowane polecane są w szczególności dla osób ze skórą wrażliwą, alergiczną oraz dla niemowląt. Pomimo tego, że nie pozostawiają one na skórze białego filmu, to proces mikronizacji nie zmienia ich właściwości fotoprotekcyjnych. Najczęściej występują w emulsjach typu W/O (woda w oleju) [5]. Substancje, które wykorzystywane są jako filtry fizyczne, nie wnikać w głąb naskórka, tworzą barierę na powierzchni skóry. Ich działanie fotoprotekcyjne polega na odbijaniu, a także rozpraszaniu promieniowania UV, dzięki czemu wykazują szerokie spectrum działania chroniąc zarówno przed promieniowaniem UVA jak i przed promieniowaniem UVB. Tlenek cynku działa efektywniej wobec promieniowania UVA, zaś dwutlenek tytanu skuteczniej chroni przed promieniowaniem UVB, a także przed krótkofalowym promieniowaniem UVA, z tego powodu najczęściej stosowane są razem w produkcie kosmetycznym. Wchodzi w skład preparatów do opalania przeznaczonych głównie dla dzieci i osób posiadających skórę wrażliwą, ze względu na to, że filtry fizyczne jako naturalne uchodzą za potencjalnie bezpieczniejsze. Zarówno tlenek cynku jak i dwutlenek tytanu zostały zatwierdzone do stosowania także w formie nanocząsteczek w charakterze filtrów UV [5, 20, 21]. Cząstki o rozmiarach 100-200 nm wykazują dobre właściwości kryjące, natomiast te o średnicy mniejszej niż 100 nm nie kryją już tak dobrze oraz nie wpływają na barwę produktu. Aby uniknąć zmian właściwości cząstek dwutlenku tytanu, często pokrywa się je krzemionką lub tlenkiem glinu, co ogranicza ich agregację. Filtry mineralne są delikatne i stabilne, należy jednak pamiętać o ich częstej reaplikacji, ponieważ łatwo mogą się ścierać z powierzchni skóry [26, 27].

FILTRY CHEMICZNE

Filtry chemiczne odbijają światło widzialne, promieniowanie UV o długości fali powyżej 380 nm oraz promieniowanie podczerwone (IR, *infrared radiation*), natomiast pochłaniają część promieniowania krótkofalowego. Filtry chemiczne dzieli się na filtry o:

- wąskim spektrum działania, które chronią skórę przed promieniowaniem UVB długości fali 280-320 nm np. pochodne kwasu p-aminobenzoesowego czy kamfory;
- średnioszerokim spektrum działania, które chronią skórę przed promieniowaniem UVA o długości fali 320-400 nm np. pochodne dibenzoilometanu;

- szerokim spektrum działania, które chronią skórę zarówno przed promieniowaniem UVA jak i UVB m.in. benzofenony i fenylobenzotriazole [5].

Filtry chemiczne wnikają w głąb naskórka, dzięki czemu działają dłużej niż filtry mineralne. Przekształcają zaabsorbowaną energię świetlną w energię cieplną. Substancje chemiczne wykorzystywane jako filtry fotoochronne muszą być bezpieczne oraz tolerowane przez skórę, co ważne nie mogą penetrować do skóry właściwej oraz przenikać do krążenia ogólnego. Kosmetyki stosowane do ochrony przed promieniowaniem słonecznym nie powinny zawierać substancji przeciwzapalnych, ponieważ niweluje to sygnały ostrzegawcze (rumień, oparzenie), narażając osobę na zbyt długą ekspozycję na promieniowanie słoneczne [5, 28-30].

Bardzo często właściwości absorpcyjne wobec promieniowania UV wykazują surowce i substancje pochodzenia naturalnego. Podczas stosowania naturalnych kosmetyków rzadziej dochodzi do uczuleń i podrażnień, dlatego też cieszą się coraz to większą popularnością. Naturalne substancje i wyciągi roślinne w większości zawierają niestety zbyt niski wskaźnik ochrony przeciwsłonecznej (SPF) lub substancje fotoprotekcyjne występują w nich w zbyt niskich stężeniach, aby można było stosować je samodzielnie w kremach ochronnych. Są również nieodpowiednie do ochrony przed intensywną ekspozycją na promieniowanie słoneczne, jednakże stanowią cenny składnik produktów o niskim SPF przeznaczonych do użytku codziennego oraz są doskonałym uzupełnieniem filtrów syntetycznych [20]. Biorąc pod uwagę budowę chemiczną naturalnych filtrów chemicznych pochodzenia roślinnego, można podzielić je na główne grupy tj: naftochinony, pochodne antrachinonowe, flawonoidy, a także na tłuszcze roślinne. Naturalne filtry UV znajdują się także w olejach roślinnych, którymi są np. karotenoidy [29, 30].

SUBSTANCJE NATURALNE O DZIAŁANIU FOTOPROTEKCYJNYM

Stosowane miejscowo produkty fotoochronne zawierają znane substancje organiczne i nieorganiczne, które mogą prowadzić do niepożądanych skutków dla organizmu człowieka lub środowiska naturalnego. Często są niewystarczająco fotostabilne, a aplikowane miejscowo mogą wnikać i kumulować się w tkankach. Liczne badania potwierdziły ich obecność w krwiobiegu, moczu oraz mleku matek karmiących.

Rośliny pod wpływem ekspozycji na promieniowanie UV produkują metabolity wtórne, których zadaniem jest ochrona genomu, a substancje te z powodzeniem mogą być wykorzystane w kosmetykach naturalnych [31, 32].

Naftochinony

Bezsprzecznie najważniejszym przedstawicielem naftochinonów jest juglon (5-hydroksynaftochinon), który jest naturalnym barwnikiem roślinnym otrzymywanym z liści bądź łupinek owoców orzecha włoskiego (*Juglans regia*). Pigment

ten zawarty jest również w innych roślinach z rodziny orzechowatych, m.in. w występujących w Armenii, Azerbejdżanie, Iranie czy Turcji skrzydłorzechach kaukaskich (*Pterocarya fraxinifolia*) [30, 33]. Ekstrakty wodne juglonu stosowane są jako substancje usuwające z organizmu wolne rodniki, które powstały w wyniku działania promieniowania słonecznego. Działanie promieniochronne juglonu przejawia się w stężeniu 1-5%, głównie w zakresie promieniowania UVB. Jednocześnie ze wzrostem stężenia, wzrasta zdolność ochrony przed promieniowaniem UVA [20, 30]. Wodne ekstrakty wykorzystywane są jako samoopalaające środki przeciwsłoneczne, ponieważ juglon reaguje z keratyną obecną w skórze, tworząc barwne związki sklerojuglonowe o właściwościach promieniochronnych [34]. Wykazuje on także aktywność biologiczną, do której z całą pewnością można zaliczyć działanie przeciwzapalne, przeciwwirusowe, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybiczne i ściągające [20, 30].

Pochodne antrachinonowe

Do pochodnych antrachinonowych należy aloina (glikozyl antrachinonowy), która znajduje się pod skórką liścia aloesu zwyczajnego (*Aloe vera*). Jest to żółty pigment występujący w wysięku obecnym między skórką a miąższem, będący mieszaniną dwóch diastereoizomerów – aloiny A oraz aloiny B. Składniki aktywne zawarte w aloesie tj.: polisacharydy, mannozo-6-fosforan, kompleksy antrachinonowe, kwas salicylowy, aminokwasy, sterole, saponiny i witaminy łatwo wnikają w głąb skóry, potęgując mechanizmy obronne skóry i wspomagając działanie promieniochronne [30, 34, 35]. Ograniczają także agregację melaniny, prowadząc do rozjaśnienia przebarwień. Badania naukowe potwierdzają właściwości fotoprotekcyjne ekstraktu z aloesu na poziomie SPF: 28 oraz jego wysoką fotostabilność [36]. Aloina wykazuje także działanie antyoksydacyjne, usuwając wolne rodniki tlenowe, na skutek czego znalazła zastosowanie w kremach przeciwsłonecznych. Działa również wygładzająco na skórę, pomaga w gojeniu i łagodzeniu podrażnień oraz stanów zapalnych, a także mikro-urazów spowodowanych przez promieniowanie UV [30, 35]. Aloes wpływa na poprawę struktur fibroblastów, przyspiesza proces produkcji kolagenu, jest humektantem – wiążąc wodę w skórze wpływa na stopień jej nawilżenia. Aby uzyskać jakiegokolwiek działania terapeutyczne zaleca się używanie jak najczystszej formy miąższu aloesu (najlepiej 100%) [34].

Flawonoidy

Flawonoidy należą do grupy substancji naturalnych, które zaliczają się do klasy małowcząsteczkowych związków fenolowych. Znajdują się w warzywach, owocach, zbożach, a konkretnie w ich kwiatach, łodygach i korzeniach. Występują również obficie w napojach pochodzenia roślinnego (herbata, kakao, wino), które określa się mianem flawonoidów pokarmowych. Związki te tworzą kilka podgrup, do których należą: chalkony, flawonole, flawony i izoflawony [37]. Flawono-

idy zapobiegają utlenianiu witaminy C, jak i regenerują tkanki uszkodzone poprzez nadmierne naświetlenie słońcem, lampami kwarcowymi czy promieniami jonizującymi. Flawonoidy stosowane są głównie w postaci wyciągów alkoholowych na przykład z kwiatu gryki, świetlika lekarskiego, bzu czarnego. Do surowców bogatych we flawonoidy należą m.in.: zielona herbata (*Camellia sinensis*), rumianek pospolity (*Matricaria chamomila*) i ostropest plamisty (*Silybum marianum*) [37, 38].

- **Zielona herbata** (*Camellia sinensis*) zawiera w swoim składzie szereg substancji czynnych o działaniu antyoksydacyjnym, spośród których najistotniejsze są katechiny tj. katechina, epikatechina, epigalokatechina oraz ich galusany. Zapobiegają one uszkodzeniom skóry oraz pomagają ją regenerować, a także działają przeciwnowotworowo [39]. Złożone związki polifenolowe stanowią ochronę nie tylko dla skóry, ale dla całego organizmu. Modulują one szlaki biochemiczne istotne dla proliferacji komórkowej czy stanów zapalnych. Polifenole obecne w zielonej herbacie stosowane zarówno doustnie jak i miejscowo łagodzą niepożądane reakcje skórne po ekspozycji na promieniowanie UV oraz ograniczają peroksydację lipidów. Miejscowe stosowanie ekstraktów z zielonej herbaty działa fotoochronnie, zmniejsza stopień poparzenia skóry oraz chroni komórki Langerhansa oraz DNA przed uszkodzeniami. Badania naukowe prowadzone na modelu mysim potwierdzają, że miejscowe i doustne podanie wpływa również na zmniejszenie ryzyka wystąpienia czerniaka [34, 40]. Ekstrakty 2-3% chronią przed fotouszkodzeniami wywołanymi przez promieniowanie UVB, natomiast aby zwiększyć jej skuteczność zaleca się łączenie ekstraktu z zielonej herbaty w preparacie kosmetycznym z filtrami mineralnymi [41].
- **Rumianek pospolity** (*Matricaria chamomila*) należący do rodziny astrowatych jest rośliną powszechnie występującą w Europie, Azji, Ameryce i Australii. Wykorzystywany był w kosmetyce i lecznictwie już w starożytności, natomiast olejek eteryczny obecny w koszyczkach rumianku został wyizolowany po raz pierwszy ponad 500 lat temu. Zawiera on bisabolol i jego tlenki, chamazulen, farnezen, myrcen, kadinen, matrycynę, a także flawonoidy (głównie apigeninę), kwasy fenolowe, kumaryny, polisacharydy oraz związki słuźowe. Ekstrakt z kwiatów rumianku wykazuje działanie przeciwzapalne, przeciwutleniające, przeciwwrzdodowe oraz przeciwbakteryjne [42, 43]. Bisabolol należący do monocyklicznych alkoholi seskwiterpenowych może występować pod postacią czterech różnych stereoizomerów. Jako najistotniejszy składnik czynny olejku jest silnym antyoksydantem, dzięki czemu spowalnia proces starzenia się skóry, reguluje pracę melanocytów, co wpływa na wyrównanie kolorytu skóry i rozjaśnienie przebarwień, a także intensyfikuje procesy regeneracyjne skóry spowodowane owrzodzeniami czy poparzeniami słonecznymi. Badania naukowe potwierdzają, że α -bisabolol wpływa na ekspresję genów MITF i aktywność tyrozynazy, dzięki czemu ha-

muje melanogenezę, a tym samym zapobiega powstawaniu przebarwień posłonecznych [44].

- **Ostropest plamisty** (*Silybum marianum*) należy do rodziny astrowatych i naturalnie występuje głównie w rejonie basenu Morza Śródziemnego, na Wyspach Kanaryjskich, Maderze, Środkowej i Zachodniej Azji oraz w Północnej Afryce. Ze względu na swoje właściwości kosmetyczne i lecznicze uprawiany jest w znacznej części Europy, a także Ameryce i Australii. Wykazuje działanie hepatochronne, przeciwzapalne, antyoksydacyjne, przeciwbakteryjne, immunomodulujące oraz przeciwnowotworowe. Wykorzystywanym surowcem są owoce pozbawione puchu kielichowego, które zawierają kompleks flawonolignanów – sylimarynę (1-3%), a także kwercytenę, aminokwasy biogenne (głównie tyraminę i histaminę), garbniki, fitosterole, śluzy, kwasy organiczne, sacharydy, związki mineralne oraz witaminy C i K [45, 46]. W kosmetyce wykorzystywany jest również olej z nasion ostropestu będący źródłem sylimaryny oraz tokoferoli, które wpływają na zwiększenie aktywności cytochromu P450. Zawiera on liczne sterole, wśród których dominujące są β -sitosterol, kampesterol i stigmasterol. Sylimaryna stosowana miejscowo może być wykorzystywana przy redukcji przebarwień skóry, ponadto niweluje ona skutki szkodliwego wpływu promieniowania UV, głównie poprzez zmniejszenie obrzęku i rumienia, ogranicza uszkodzenia DNA oraz zmniejsza produkcję melaniny [47]. Badania dotyczące skuteczności sylimaryny jako filtra UV potwierdziły, że jest ona bardziej skuteczna wobec promieniowania UVB niż UVA, o skuteczności porównywalnej do metoksykynamonianu oktylu, który powszechnie jest stosowany jako filtr UV w Europie. W stężeniu 10% sylimaryna cechuje się współczynnikiem SPF 9, ponadto jej fotostabilność jest wyższa niż większości organicznych filtrów UV obecnych preparatach kosmetycznych [32]. Dodatkowo badania potwierdzają, że zapobiega ona zjawiskom fotokancerogenezy [48].

Propolis

Już w starożytności wykorzystywano kosmetyczne i lecznicze właściwości miodu i produktów pszczelich [49]. Kit pszczeleli (propolis) jest naturalnym, żywicznym produktem o wysokiej aktywności biologicznej produkowanym przez pszczoły miodne (*Apis mellifica*). Zawiera naturalne surowce żywiczne, woski, polisacharydy i pszczele wydzieliny. Wykazuje właściwości antyseptyczne, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwzapalne, ściągające, znieczulające i antyoksydacyjne. Ze względu na obecne w swoim składzie polifenole (głównie flawonoidy i fenolokwasy) oraz terpenoidy wykazuje zdolność absorpcji promieniowania UVA i UVB oraz zdolność do neutralizacji wolnych rodników, dlatego z powodzeniem może być stosowany w recepturach naturalnych filtrów przeciwsłonecznych [50, 51]. Wyciągi propolisowe wpływają

na regenerację tkanek oraz wykazują aktywność cytostatyczną wobec komórkowych hodowli różnych ludzkich nowotworów m.in. gruczolakoraka okrężnicy czy nowotworów szyjki macicy [52].

Tłuszcze roślinne

Tłuszcze roślinne zaliczają się do najważniejszych filtrów naturalnych. Największą zdolność pochłaniania promieniowania ultrafioletowego mają: olej z awokado, olej sezamowy i masło kakaowe. Słabsze działanie promieniochronne wykazują oleje wytłaczane z pestek moreli, migdałów i wiśni, a także z nasion pomidorów oraz bawełny. Typowe oleje kosmetyczne, takie jak: oliwa z oliwek, olej sojowy, kokosowy i słonecznikowy absorbują promieniowanie UV w śladowym stopniu. Przy niskim współczynniku absorpcji oleje roślinne pochłaniają szeroki zakres UV, używa się ich w wysokich stężeniach i wykorzystywane są jako bazy kosmetyków emulsyjnych [30].

Badania dotyczące skuteczności przeciwrodnikowej oleju argonowego, makadamia i jojoba, przy użyciu metody spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), wykazały najwyższą aktywność w przypadku oleju argonowego tłoczonego na zimno, następnie uplasował się olej makadamia, olej jojoba i na końcu olej arganowy otrzymany metodą tradycyjną. Potwierdza to, że obróbka termiczna działa degradująco na niektóre antyoksydanty np. witaminy, natomiast nie zaobserwowano korelacji między zawartością tokoferoli a aktywnością antyrodnikową oleju [53].

Karotenoidy

Karotenoidy są licznymi związkami (ok. 600) działającymi prozdrowotnie na organizm człowieka. Wśród nich wyróżnia się: karoteny (α , β , γ – karoten i likopen), a także ich tlenowe pochodne, czyli ksantofile (luteina, zeaksantyna, astaksantyna). Karotenoidy to grupa pigmentów roślinnych znajdujących się w różnych częściach roślin: w owocach, kwiatach i liściach. W największych ilościach występują w olejach roślinnych, w szczególności w oleju palmowym i z rokitnika, ponadto obecne są w kwiatach nagietka, w owocach jarzębiny oraz dzikiej róży [20]. Karotenoidy pochodzące ze zdrowej, niesuplementowanej diety gromadzą się w skórze, a ich poziom istotnie koreluje z ochroną przeciwsłoneczną [34]. Wykazują one silne działanie antyoksydacyjne, zabezpieczając błony lipidowe, także w momencie biologicznego procesu utleniania lipidów (peroksydacji lipidów) wywołanego przez promieniowanie UVB. Przeciwdziałają posłonecznym uszkodzeniom skóry oraz chronią przed stresem oksydacyjnym, w związku z czym zmniejszają ryzyko rozwoju nowotworów skóry [20]. W nowoczesnym świecie przemysłu kosmetycznego wykorzystuje się ich właściwości przeciwrodnikowe, promieniochronne oraz zdolność łagodzenia stanów zapalnych [20, 54]. Do najczęściej stosowanych karotenoidów należą:

- B-karoten, który z łatwością przenika w warstwę rogową naskórka, wbudowuje się w błony komórkowe powodując uszczelnienie naskórka i pochłania szeroki zakres promieniowania UV.
- Luteina i zeaksantyna, które akumulują się w ludzkim oku, pochłaniają światło niebieskie, które jest bardziej szkodliwe niż promieniowanie słoneczne.
- Likopen i astaksantyna – obniżają poziom melaniny w skórze, co wpływa na zmniejszenie ryzyka pojawienia się piegów, a także plam starczych czy innych przebarwień [20, 55].
Do surowców bogatych w karotenoidy należą, m.in.: korzeń marchwi (*Daucus carota*), znamiona szafranu (*Crocus sativus*), kwiat dziewanny (*Zea mays*), owoce dzikiej róży (*Rosa canina*), owoce rokitnika zwyczajnego (*Hippophae rhamnoides*), owoce jarzębiny pospolitej (*Sorbus aucuparia*), owoce pomidora (*Solanum lycopersicum*), owoce psianki (*Solanum nigrum*), owoce papryki (*Capsicum annuum*) [56].

WTÓRNE SUBSTANCJE PROMIENIOCHRONNE – ANTYOKSYDANTY

Ekspozycja na promieniowanie UV skutkuje m.in. powstawaniem w skórze reaktywnych wolnych rodników przyczyniających się do przyspieszonego starzenia, destrukcji lipidów obecnych w cemencie międzykomórkowym i błonach komórkowych oraz degradacji enzymów, kolagenu, elastyny czy glikozaminoglikanów. Bardzo ważną jest podaż antyoksydantów wraz z dietą. Producenci kosmetyków fotoprotekcyjnych często dodają je do produktów, aby działały wszechstronnie wnikając w głąb skóry i neutralizując kumulujące się rodniki. Do stosowanych przeciwutleniaczy należą m.in.: witamina E, witamina C, β-karoten, koenzym Q10 oraz flawonoidy [57, 58].

PODSUMOWANIE

Melanina to związek o niezwykłych właściwościach, który naturalnie występuje m.in. w skórze i chroni organizm człowieka przed szkodliwym skutkiem nadmiernej ekspozycji na promieniowanie słoneczne wywołujące reakcje natychmiastowe i opóźnione. Aby ochronić zewnętrzną warstwę skóry, należy stosować preparaty fotoprotekcyjne, które są podstawą profilaktyki w przypadku zaburzeń pigmentacji, jak i również stanów przedrakowych i nowotworów skóry. Wyróżnia się naturalne filtry fizyczne odbijające i rozpraszające promieniowanie UV oraz naturalne i syntetyczne filtry chemiczne wykazujące właściwości absorbujące promieniowanie UV.

Naturalne substancje fotoprotekcyjne są coraz częściej obiektem badań, ponieważ obecnie stosowane syntetyczne filtry chemiczne często wywołują niepożądane skutki uboczne oraz mogą kumulować się w organizmie. Na uwagę zasługują m.in. flawonoidy, naftochinony oraz karotenoidy, których potencjał antyoksydacyjny oraz fotoprotekcyjny jest wysoki, dzięki czemu mogą zapobiegać uszkodzeniom wywołanym przez promieniowanie UV oraz je niwelować.

LITERATURA / REFERENCES

1. Singh G, Kumar J. Artificial and natural Photoprotective Compounds. In: Rastogi R. *Sunscreens Source, Formulations, Efficacy and Recommendations*. New York: Nova Science Publishers; 2018:153-199.
2. Chen Y-Y, Liu L-P, Zhou H, et al. Recognition of Melanocytes in Immuno-Neuroendocrinology and Circadian Rhythms: Beyond the Conventional Melanin Synthesis. *Cells*. 2022;11:2082. <https://doi.org/10.3390/cells11132082>
3. Łopusiewicz L, Lisiecki S. Czarne złoto – melaniny w życiu człowieka. *KOSMOS Problemy nauk biologicznych*. 2016;65(4):621-629.
4. Marczyńska D, Przybyło M. Melanocyty – komórki barwnikowe o wielu obliczach. *KOSMOS Problemy nauk biologicznych*. 2013;62(4):491-499.
5. Engler-Jastrzębska M, Kamm A. Molekularne podstawy pigmentacji skóry. Etiologia i profilaktyka hiperpigmentacji skóry. *Kosmetologia Estetyczna*. 2019;8(3):275-283.
6. Bernardus Mostert A. Melanin, the What, the Why and the How: An Introductory Review for Materials Scientists Interested in Flexible and Versatile Polymers. *Polymers*. 2021;13(10):2-7. <https://doi.org/10.3390/polym13101670>
7. Nicolaus R. *Melanins*. Paris: Hermann; 1968.
8. Wakamatsu K, Ito S. Advanced chemical methods in melanin determination. *Pigment Cell Research*. 2002;15(3):174-183. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0749.2002.02017.x>
9. Rzepka Z, Buszman E, Beberok A, Wrześniok D. Od tyrozyny do melaniny: ścieżki sygnalizacyjne i czynniki regulujące melanogenezę. *Postępy Higieny i Medycyny*. 2016;70:695-708. <https://doi.org/10.5604/17322693.1208033>
10. Kamei H, Koide T, Hashimoto Y, et al. Effect of allomelanin on tumor growth suppression in vivo and on the cell cycle phase. *Cancer Biother Radiopharm*. 1997;12(4):273-276. <https://doi.org/10.1089/cbr.1997.12.273>
11. Ata P, Majewski S. Mechanizmy pigmentacji skóry. *Przegląd Dermatologiczny*. 2013;100(3):184-188.
12. Bastonini E, Kovacs D, Picardo M. Skin pigmentation and pigmentary disorders: focus on epidermal/dermal cross-talk. *Annals of Dermatology*. 2016;28(3):279-289.
13. Alaluf S, Heath A, Carter N, et al. Variation in melanin content and composition in type V and VI photoexposed and photoprotected human skin: the dominant role of DHI. *Pigment Cell Research*. 2001;14(5):337-347. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0749.2001.140505.x>
14. D' Mello S, Finlay G, Baguey B, Askarian – Amiri M. Signaling Pathways in Melanogenesis. *International Journal of Molecular Sciences*. 2017;17(7):2-18. <https://doi.org/10.3390/ijms17071144>
15. Kapuścińska A, Nowak I. Zastosowanie kwasów organicznych w terapii trądziku i przebarwień skóry. *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*. 2015;69(3):374-383.
16. Choi W, Yin L, Smuda C, et al. Molecular and histological characterization of age spots. *Experimental Dermatology*. 2017;26(3):242-248. <https://doi.org/10.1111/exd.13203>
17. Del Bino S, Duval C, Bernerd F. Clinical and Biological Characterization of Skin Pigmentation Diversity and Its Consequences on UV Impact. *International Journal of Molecular Science*. 2018;19(9):2668. <https://doi.org/10.3390/ijms19092668>
18. Kaufman BP, Aman T, Alexis AF. Postinflammatory Hyperpigmentation: Epidemiology, Clinical Presentation, Pathogenesis and Treatment. *American Journal of Clinical Dermatology*. 2018;19(4):489-503. <https://doi.org/10.1007/s40257-017-0333-6>
19. Palmer RA, White IR. Phototoxic and Photoallergic Reactions. In: Frosch PJ, Menné T, Lepoittevin J-P. *Contact Dermatitis*. Berlin: Springer; 2006:309-317.
20. Kryczyk A, Piotrowska J, Opoka W, Muszyńska B. Surowce i substancje pochodzenia naturalnego stosowane w fotoprotekcji. *Polish Journal of Cosmetology*. 2018;21(1):25-32.
21. Ebisz M, Brokowska M. Szkodliwe oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego na skórę człowieka. *Hygeia Public Health*. 2015;50(3):467-473.
22. Bouvard B, Annweiler C, Salle A, et al. Extraskeletal effects of vitamin D: facts, uncertainties and controversies. *Joint Bone spine*. 2011;78(1):10-16. <https://doi.org/10.1016/j.jbspin.2010.10.011>
23. Zhang R, Naughton DP. Vitamin D in health and disease: Current perspectives. *Nutr J*. 2010;9(65):65-70. <https://doi.org/10.1186/1475-2891-9-65>
24. Sadowska A, Kamm A. Sposoby zapobiegania i niwelowania hiperpigmentacji skóry twarzy w gabinecie kosmetycznym. *Aesth Cosmetol Med*. 2020;9(4):1-20.

25. Latha MS, Martis J, Shobha V, et al. Sunscreening Agents A Review. *J Clin Aesthet Dermatol*. 2013;6(1):16-26.
26. Schneider SL, Lim HW. A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide. *Photodermacol Photoimmunol Photomed*. 2019;35(6):442-446. <https://doi.org/10.1111/phpp.12439>
27. Filipe P, Silva JN, Silva R. Stratum corneum is an effective barrier to TiO₂ and ZnO nanoparticle percutaneous absorption. *Skin Pharmacol Physiol*. 2009;22(5):266-275. <https://doi.org/10.1159/000235554>
28. Bojarowicz H, Bartnikowska N. Kosmetyki ochrony przeciwsłonecznej. Część I. Filtry UV oraz ich właściwości. *Problemy Higieny i Epidemiologii*. 2014;95(3):596-601.
29. Stanisław B. Ochrona skóry przed negatywnymi skutkami promieniowania UV. *Farm Pol*. 2009;65(5):363-368.
30. Jesus A, Sousa E, Cruz MT, et al. UV Filters: Challenges and Prospects. *Pharmaceuticals*. 2022;15:263. <https://doi.org/10.3390/ph15030263>
31. Sabzevari N, Qiblawi S, Norton SA, Fivenson D. Sunscreens: UV filters to protect us: Part 1: Changing regulations and choices for optimal sun protection. *International Journal of Women's Dermatology*. 2021;7(1):28-44. <https://doi.org/10.1016/j.ijwd.2020.05.017>
32. Couteau C, Cheignon C, Papis E, Coiffard L. Silymarin, a molecule of interest for topical photoprotection. *Natural Product Research*. 2012;26(23):2211-2214. <http://dx.doi.org/10.1080/14786419.2011.637219>
33. Ebrahimia I, Parvinzadeh Gashtib M. Extraction of juglone from *Pterocarya fraxinifolia* leaves for dyeing, anti-fungal finishing, and solar UV protection of wool. *Colora Technol*. 2015;131(6):451-457. <https://doi.org/10.1111/cote.12180>
34. Korać RR, Khambolja KM. Potential of herbs in skin protection from ultraviolet radiation. *Pharmacognosy Reviews*. 2011;5(10):164-173. <https://doi.org/10.4103/0973-7847.91114>
35. Zasada M. Substancje biologicznie czynne stosowane w rozjaśnianiu hiperpigmentacji skóry. *Kosmetologia Estetyczna*. 2016;5(5):468-473.
36. Napagoda MT, Malkanthi B, Abayawardana SAK, et al. Photoprotective potential in some medicinal plants used to treat skin diseases in Sri Lanka. *BMC Complementary and Alternative Medicine*; 2016;16(1):479. <https://doi.org/10.1186/s12906-016-1455-8>
37. Panche AN, Diwan AD, Chandra SR. Flavonoids: an overview. *Nutritional Sciences*. 2016;5(47):886. <https://doi.org/10.1017/jns.2016.41>
38. Leciejewska A, Lewicki R, Misiak M, et al. *Wstęp do kosmetyki*. Kraków: Nowa Era; 2013:373.
39. Duke JA. *The green pharmacy: New discoveries in herbal remedies for common diseases and conditions from the world's foremost authority on healing herbs*. New York: St. Martin Press; 1997.
40. Hirsch RJ, Sadick N, Cohen JL. *Aesthetic Rejuvenation: A Regional Approach*. New York: McGraw-Hill Professional; 2008.
41. Łyko-Ratz A. Składniki aktywne pochodzenia roślinnego w kosmetykach anti-age. *Cosmetol Today Patents Invent*. 2013;3:10-13.
42. Andrearczyk T. Skromny rumianek. *Panacea*. 2005;3(12):35.
43. Grys A, Kania M, Baraniak J, Rumianek – pospolita roślina zielarska o różnorodnych właściwościach biologicznych i leczniczych. *Postępy Fytoterapii*. 2014;2:90-93.
44. Kamatou GPP, Viljoen AM. A Review of the Application and Pharmacological Properties of a-Bisabolol and a-Bisabolol-Rich Oils. *J Am Oil Chem Soc*. 2010;87(1):1-7. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1483-3>
45. Nurzyńska-Wierdak R, Dyduch J, Sawicka A, et al. *Ostropest plamisty (Silybum marianum [L.] Gaertn.) – fitochemia i efekty terapeutyczne. Annales Horticulturae*. 2018;28(4):15-32. <https://doi.org/10.24326/ah.2018.4.2>
46. Baranowska B, Kurzepa K, Marczak E, et al. Utylizacja odpadu nasion ostropestu plamistego II. Biologicznie czynne peptydy z odpadu nasion ostropestu plamistego. *Rośl Oleiste*. 2003;24(2):725-732.
47. Fraschini F, Demartini G, Esposti D. Pharmacology of Silymarin. *Clinical Drug Investigation*. 2002;22(1):51-65. <https://doi.org/10.2165/00044011-200222010-00007>
48. Jiang YY, Wang H, Wang J, et al. The protective effect of silibinin against mitomycin C-induced intrinsic apoptosis in human melanoma A375-S2 cells. *Journal of Pharmacologic Sciences*. 2009;111(2):137-146. <https://doi.org/10.1254/jphs.09171fp>
49. Szeleszczuk Ł, Zielińska-Pisklak M, Goś P. Propolis – panaceum prosto z ula. *Lek w Polsce*. 2013;23(6-7):32-39.
50. Gregoris E, Fabris S, Bertellea M, et al. Propolis as potential cosmeceutical sunscreen agent for its combined photoprotective and antioxidant properties. *International Journal of Pharmaceutics*. 2011;405(1-2):97-101. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.11.052>
51. Couteau C, Pommier M, Papis E, Coiffard L. Photoprotective activity of propolis. *Nat Prod Res*. 2008;22(3):264-268. <https://doi.org/10.1080/14786410701590566>
52. Pratsinis H, Kletsas D, Melliou E, et al. Antiproliferative activity of Greek propolis. *J Med Food*. 2010;13(2):286-290. <https://doi.org/10.1089/jmf.2009.0071>
53. Wilczyński S, Wiewióra M, Deda A, et al. Porównanie właściwości anty-oksydacyjnych metodą EPR wybranych olei roślinnych stosowanych w kosmetologii. *Pol J Cosmetol*. 2010;13(2):139-146.
54. Kołodziejczak A. *Kosmetologia*. Warszawa: Wyd. PZWŁ; 2019.
55. Parrado C, Phillips N, Gilaberte Y, et al. Oral Photoprotection: Effective Agents and Potential Candidates. *Frontiers in Medicine*. 2018;5(6):188. <https://doi.org/10.3389/fmed.2018.00188>
56. Michalak M, Paradowska K, Zielińska A. Możliwości wykorzystania w kosmetologii wybranych olejów roślinnych jako źródła karotenoidów. *Postępy fitoterapii*. 2018;19(1):10-17. <https://doi.org/10.25121/PF.2018.19.1.10>
57. Krol E, Kramer-Stickland K, Lieber K. Photoprotective actions of topically applied vitamin E. *Drug Metab Rev*. 2000;32(3-4):413-420. <https://doi.org/10.1081/dmr-100102343>
58. Wilska-Jeszka J, Podśędek A. Bioflawonoidy jako naturalne antyoksydanty. *Wiadomości Chemiczne*. 2001;55(11-12):987-1004.

otrzymano / received: 27.12.2022 | poprawiono / corrected: 08.01.2023 | zaakceptowano / accepted: 22.01.2023