



LAUREA

# C- ja A-vitamiinien vaikutuksia ihoon



Ruhanen, Eija

2010 Laurea Tikkurila

Laurea-ammattikorkeakoulu  
Laurea Tikkurila

## C- ja A-vitamiinien vaikutuksia ihoon

Eija Ruhanen  
Kauneudenhoitoalan koulutusohjelma  
Opinnäytetyö  
huhtikuu, 2010

Eija Ruhanen

### C- ja A-vitamiinien vaikutuksia ihoon

Vuosi 2010

Sivut 31

Vitamiineja käytetään paljon kosmeettisissa tuotteissa. Niiden kerrotaan muun muassa kirkastavan ihoa, vähentävän ryppyjä ja parantavan ihon kuntoa. Kirjallisuuskatsauksen avulla selvitettiin mitä kemiallisia vaikutuksia C- ja A-vitamiineilla on ihoon. Lisäksi tarkoituksena oli selvittää imeytyvätkö vitamiinit ihoon riittävässä määrin, jotta vaikutuksen aikaansaaminen on mahdollista.

C-vitamiini eli L-askorbiinihappo imeytyi ihoon, mutta sen käyttökelpoisuutta heikensi heikko säilyvyys valmisteissa. C-vitamiinin johdannainen askorbyyli-6-palmitaatti ei säilynyt kovin hyvin, eikä se juurikaan lisännyt ihon C-vitamiinipitoisuutta. Askorbyylifosfaattijohdannaiset tulee muuttaa entsyymaattisesti ensin aktiivisiksi yhdisteiksi, jotta ne voivat vaikuttaa ihoon. C-vitamiinin todettiin vaikuttavan kollageenisynteesiin, eli sillä on merkitystä ihon rakenteeseen. Myös melaniinin muodostumiseen voitiin vaikuttaa C-vitamiinin avulla.

A-vitamiinilla tarkoitetaan useita molekyyliä, jotka muodostavat retinoidiperheen. Retinolin todettiin vähentävän ihoryppyjä ja lisäävän kollageenin muodostumista ihossa. Myös aldehydijohdannaisen retinaalin havaittiin vähentävän ryppyjä. Retinoidien todettiin vaalentavan ihoa, mutta tarkkaa vaikutusmekanismia ei ole pystytty osoittamaan.

Vitamiineilla pystyttiin saamaan aikaan vaikutuksia ihossa ainakin teoriassa. Kosmeettisissa tuotteissa ei ilmoiteta aineiden tarkkoja määriä, joten käytännössä tulokset eivät välttämättä ole samoja. Monia aineita tulee käyttää pitkiä aikoja, jotta vaikutukset ihossa tulevat esille.

Asiasanat: C-vitamiini, A-vitamiini, ihoon imeytyminen, ihon vanheneminen

Eija Ruhanen

The effects of vitamins C and A on the skin

Year 2010

Pages 31

Vitamins are widely used in cosmetics products. They are said for example to clear the skin, reduce wrinkles and improve skin condition. The chemical effects of vitamins C and A on the skin were examined through a literature review. The aim of the review was also to examine whether vitamins are able to absorb into the skin in sufficient amounts.

Vitamin C or L-ascorbic acid was absorbed into the skin, but the instability reduced its usefulness. Vitamin C derivative ascorbyl 6-palmitate is not very stable, and it added the vitamin C content in the skin only by a very small amount. Ascorbyl phosphate derivatives need to be enzymatically transformed into active compounds in order to affect the skin. Vitamin C had an effect on collagen synthesis and is relevant on the structure of the skin. It also affected melanin formation.

There are a number of related molecules with vitamin A activity which form the so called retinoid family. Retinol was found to reduce wrinkles and increase the formation of collagen in the skin. The aldehyde derivate retinal was found to reduce wrinkles. Retinoids were found to lighten the skin, but the mechanism has not yet been solved.

Vitamins were able to affect the skin, at least in theory. The precise amounts of ingredients are not indicated in cosmetics products, so in practice the effects are not necessarily the same. Many ingredients need to be used for longer periods to achieve results in the skin.

Key words: vitamin C, vitamin A, skin absorption, skin aging

## SISÄLLYS

1 Johdanto .....	6
2 Ihon rakenne.....	6
2.1 Stratum corneum .....	8
2.2 Epidermis .....	9
2.3 Dermis.....	10
3 Ihoon imeytyminen .....	10
4 Ihon vanheneminen.....	12
4.1 Luontainen eli iän myötä tapahtuva vanheneminen .....	13
4.2 UV-säteilyn aiheuttama vanheneminen .....	13
5 C-vitamiini .....	14
5.1 L-askorbiinihappo .....	16
5.2 Askorbyyli-6-palmitaatti .....	17
5.3 Askorbyylifosfaatti-johdannaiset .....	18
6 A-vitamiini .....	19
6.1 Retinoli.....	20
6.2 Retinaldehydi eli retinaali .....	22
6.3 Retinyylipalmitaatti.....	23
7 Pohdinta.....	24
Lähteet .....	28

## 1 Johdanto

Vitamiinit ovat hyvin suosittuja kosmetiikan vaikuttavia aineita. Niiden kerrotaan muun muassa kirkastavan ihoa, vähentävän ryppyjä ja suojaavan ikääntymisen merkeiltä. Vitamiinien terveysvaikutukset ovat kiistattomia ja vitamiinit ovat välttämättömiä elimistön toiminnalle. Suun kautta nautittuna esimerkiksi D-vitamiinia tarvitaan kalsiumin imeytymiseen ja A-vitamiinia näkökyvyn kehittymiseen ja ylläpitoon. Mikä on vitamiinien vaikutus ihon kautta annosteltuna?

C-vitamiinin mainostetaan vaikuttavan kollageenisynteesiin ja estävän vapaiden radikaalien vaikutuksia iholla (Bottega Verde 2009), Vichy kertoo C-vitamiinin vaikuttavan kollageenia ja elastiinia muodostaviin soluihin (Vichy Lift Activ 2010). C-vitamiinin avulla hoidetaan myös pigmenttiläiskiä, couperosaa, aurinkovaurioita sekä kosteutetaan ihoa (C-boost 2010). A-vitamiinin sanotaan jälleenrakentavan ihoa (BM Optirenin 2009) sekä säilyttävän ihon kimmoisuuden, jäntevyyden ja nuorekkuuden (Bella 2010). Phyris Vitamin A -voide lupaa nopeuttavan ihon uusiutumista, palauttavan ihon kimmoisuutta ja madaltavan ryppyjä (Phyris Vitamin A 2010).

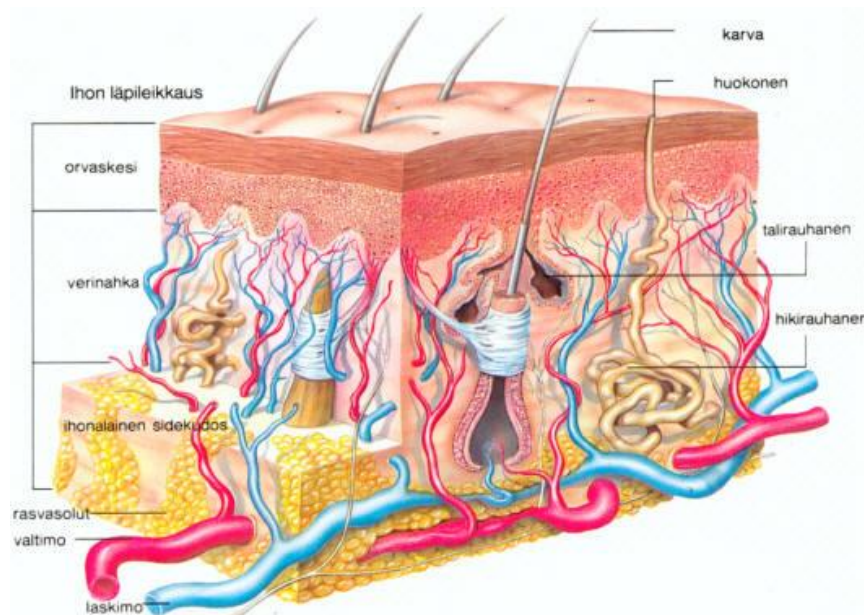
Pystyvätkö vitamiinit todella vaikuttamaan väitetyllä tavalla ihossa? Mitä vaikutuksia vitamiineilla on havaittu olevan ihossa, kun ne annostellaan ulkoisesti kosmeettisessa valmisteessa? Pyrin löytämään vastauksia näihin kysymyksiin kemialliselta kannalta ja selvittämään vitamiinien vaikutuksia ihossa kirjallisuuskatsauksena. Kirjallisuuslähteinä käytän etupäässä kosmetiikan ja lääketieteen tieteellisiä julkaisuja, sillä ne ovat luotettavia ja alan asiantuntijoiden tarkastamia. Kosmetiikassa käytetään eniten A-, C- ja E-vitamiineja. Käsittelen tässä työssä näistä C- ja A-vitamiinit, sillä niistä löytyi eniten tieteellisiä tutkimuksia, jotka koskivat vitamiinien imeytymistä ja vaikutuksia ihossa. E-vitamiinin osalta en löytänyt riittävästi vastaavia tutkimuksia, joissa olisi käsitelty vitamiinia kemian kannalta. Tämän takia E-vitamiinia ei käsitellä työssä, vaikka vastaavat asiat olisivat olleet mielenkiintoisia selvittää myös sen osalta.

## 2 Ihon rakenne

Ihon tehtävä on suojella muita elimiä ulkoisilta tekijöiltä. Iho on ihmisen suurin elin, sen pinta-ala on noin kaksi neliometriä (Marvola, Urtti ja Mönkkönen 1999, 174). Ihon tehtäviin kuuluvat myös muun muassa lämmön säätely, biokemialliset synteesit, tuntoelimenä

toimiminen sekä veden ja elektrolyyttien imeytymisen ja haihtumisen säätely. (Mukherjee, Date, Patravale, Korting, Roeder ja Weindl 2006, 327.)

Iho muodostuu epidermiksestä eli orvaskedestä ja dermiksestä eli verinahasta. Ihon alla on subcutis eli ihonalaiskudos. Epidermiksen ylin osa on kuollutta sarveiskerrosta, marraskettä eli stratum corneumia (Brannon 2009). Ihossa on myös muita rakenteita solukerrosten lisäksi. Ihoalueesta riippuen siinä voi olla tali- ja hikirauhasia sekä karvatuppia. Nämä muodostavat stratum corneumiin ja epidermikseen epäjatkuvuuskohdan, mutta niiden sisäpinnalla on tiivis solukerros, joka aineiden tulee läpäistä pystyäkseen imeytymään ihon läpi. Hikirauhasia on runsaasti esimerkiksi kämmenissä ja jalkapohjissa ja karvatuppeja ihon karvaisilla alueilla. (Marvola ym. 1999, 174.) Kuvassa 1 on esitetty ihon kerrokset ja rakenteet.



Kuva 1. Ihon rakenne (Ihmisen ihmeet 2009).

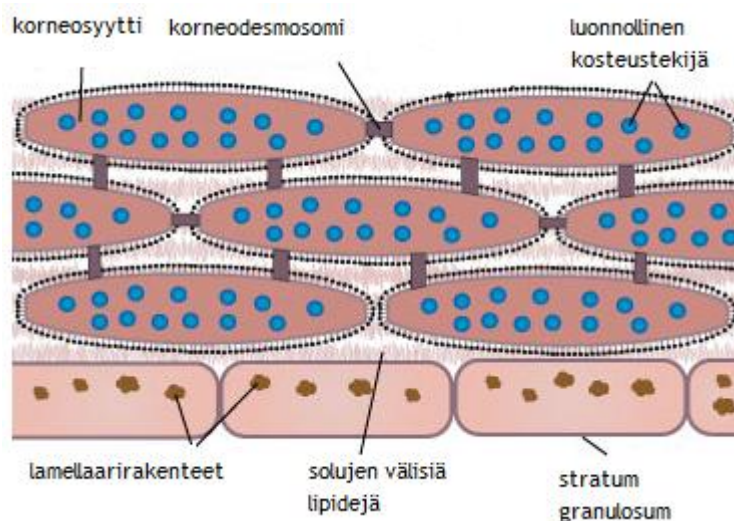
Ihossa on runsaasti erilaisia soluja. Sarveissolut ovat erikoistuneet suojaamaan ihon pintaa ja okasolut tuottavat välittäjäaineita. Tyvisolut jakaantuvat ja muodostavat lisää ihon soluja. Tyvi- tai okasolukerroksessa sijaitsevat Langerhansin solut pystyvät ottamaan vastaan antigenejä ja vaeltamaan ihon eri kerroksiin. UV-säteily vähentää niiden määrää. Melanosyytit ovat erilaistuneet tuottamaan pigmenttiä ja niitä esiintyy orvaskedessä, joskus myös verinahassa. Fibroblastit tuottavat muun muassa iholle tärkeitä kollageeniä ja elastiinia. (Oikarinen ja Tasanen-Määttä 2003, 12-15.)

## 2.1 Stratum corneum

Stratum corneumin eli marraskeden rakenne muistuttaa tiiliseinää, jossa korneosyytit kuvaavat tiiliä ja lipidit eli rasvat kuvaavat laastia (Trommer ja Neubert 2006, 106). Korneosyyttikerroksia on keskimäärin 15-26, tummaihoisella rodulla huomattavasti enemmän kuin vaaleaihoisella rodulla (Tobin 2006, 55). Stratum corneumin keskimääräinen paksuus on kuitenkin sama rodusta riippumatta, joten korneosyyttien liittymisessä toisiinsa on ilmeisesti eroja. Tummaihoisen rodun iho on siis tiiviimpää, mikä voi vaikuttaa aineiden imeytymiseen ihoon. Mitä tiiviimpää iho on, sitä hankalampaa sen läpäiseminen on. Eri roduilla voi olla tämän takia eroja aineiden imeytymisessä ihoon.

Stratum corneumia pidettiin pitkään täysin kuolleena ja luultiin että siinä ei tapahdu ollenkaan aineenvaihduntareaktioita. Viime vuosina siitä on kuitenkin löydetty monimutkaisia biologisia ja kemiallisia toimintoja (Brannon 2009). Korneosyyttisolut ovat kuolleita, mutta niissä on todettu tapahtuvan biokemiallisia reaktioita (Tobin 2006, 53). Stratum corneumin lipideistä 50 prosenttia on keramidejä, 25 kolesterolia ja 15 prosenttia vapaita rasvahappoja (Feingold 2007, 2531).

Stratum corneumin rakenne on hyvin tiivis ja sen paksuus vaihtelee ihoalueen mukaan. Paksua stratum corneumia on esimerkiksi kämmenissä ja jalkapohjissa ja ohutta korvan takana. Mitä paksumpi ja tiiviimpi kerros, sitä paremmin se suojaa elimistöä ulkoisilta vaaroilta ja sitä vaikeampaa aineiden imeytyminen ihoon on. (Marvola ym. 1999, 174.) Stratum corneum on uloin osa ihoa ja se on ensimmäisenä vastassa vieraita aineita, jotka yrittävät päästä läpäisemään ihon suojakerroksen ja imeytymään ihoon. Tämän takia sen merkitys elimistön suojelemisessa vierailta aineita on merkittävä. Kuvassa 2 kerrotaan stratum corneumin tärkeimmät rakenteet.



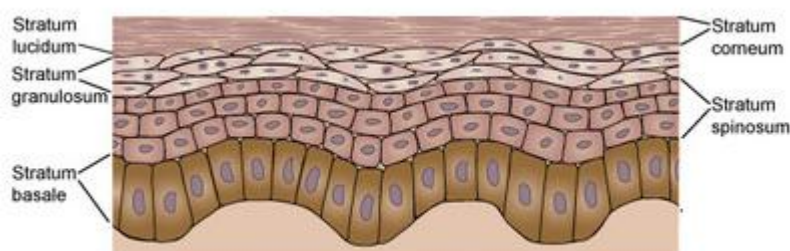
Kuva 2. Stratum corneumin rakenne (Brannon 2009 mukaellen).



Solujen väliset lipidit, vapaat rasvahapot ja keramidit vapautuvat stratum granulosum -solujen lamellaarirakenteista. Vapautuneet lipidit muodostavat lamellaarilipidikaksois-kerroksen, joka suurelta osin vastaa ihon puolustusmekanismista ja hylkii myös vettä. Tämä estää veden haihtumisen iholta ja veden tunkeutumisen elimistön ulkopuolelta soluihin. Korneodesmosomit ovat erilaistuneita proteiineja, jotka kiinnittävät korneosyytit toisiinsa. Luonnollisia kosteustekijöitä (NMF) esiintyy vain stratum corneumissa. Ne ovat vesiliukoisia yhdisteitä, jotka imevät itseensä vettä ympäristöstä ja ylläpitävät stratum corneumin vesipitoisuutta. (Brannon 2009)

## 2.2 Epidermis

Epidermis sijaitsee stratum corneumin alapuolella ja koostuu elävistä soluista. Epidermistä nimitetään myös orvaskedeksi. Epidermis muodostuu pääasiassa keratinosyytti-soluista, pigmenttiä muodostavista melanosyyteistä ja Langerhansin soluista (Mukherjee ym. 2006, 327). Solut ovat järjestäytyneet kerroksittain ja muodostavat alhaalta ylöspäin tyvisolukerroksen (stratum basale), okasolukerroksen (stratum spinosum) ja jyväsolumukerroksen (stratum granulosum) (Oikarinen ja Tasanen-Määttä 2003, 12). Keratinosyytit vaeltavat ihon alemmista kerroksista pinnalle päin ja niiden koostumus vaihtelee erilaistumisen ja kerroksen mukaan. Kuvassa 3 esitetään epidermisen eri solukerrokset.



Kuva 3. Epidermisen rakenne (Brannon 2009 mukaellen).

Alin solukerros vastaa epidermisen jatkuvasti uudistuvista soluista. Soluista puolet erikoistuvat ja siirtyvät ylempiin kerroksiin. Loput solut pysyvät basaalikerroksessa ja jakaantuvat yhä uudestaan. Stratum spinosum -kerroksessa solujen muoto muuttuu neliömäiseksi ja ne alkavat tuottaa keratiinia. Stratum granulosum -kerroksessa solut ovat menettäneet tumansa. Tässä kerroksessa on paljon metabolista toimintaa, sillä siinä

tuotetaan keratiiniproteiineja ja lipidejä. Stratum lucidum - kerros esiintyy vain paksuilla ihoalueilla. Sen tehtävä on suojella stratum corneumia ja stratum granulosumia mekaaniselta kulumiselta. (Brannon 2009)

Alimpien kerrosten solut ovat muodoltaan neliömäisiä. Mitä ylempiin kerroksiin solut kulkeutuvat, sitä litistyneempiä ne ovat. Lopulta solut kuolevat ja ne pakkautuvat tiiviisti stratum corneumin sisään korneosyyteiksi. Epidermiksen solut ovat sitoutuneet toisiinsa desmosomien välityksellä. (Marvola ym. 1999, 174.) Desmosomit muodostavat pyöreän alueen kahden solun välille (Hiltunen, Holmberg, Kaikkonen, Lindblom-Ylänne, Nienstedt ja Wähälä 2005, 102). Niiden välinen soluvälitila on noin 25-30 nm. Desmosomeissa on liitosproteiineja, jotka muodostavat yhteyden solujen kesken. Kun desmosomeja on paljon solujen välillä, rakenne on mekaanisesti kestävä.

### 2.3 Dermis

Dermis eli verinahka sijaitsee epidermiksen alapuolella. Ohuinta dermis on silmäluomessa noin 0,3 mm ja paksuinta selässä, noin 3 mm (Brannon 2009). Se koostuu pääasiassa kollageenista, elastiinista sekä glykosaminoglykaaneista. Solut eivät muodosta tiivistä säännöllistä rakennetta kuten epidermiksessä, vaan ovat hajautuneina dermiksen matrikseen (Marvola ym. 1999, 174). Kollageeni on tärkein dermiksen rakenneosa, se muodostaa noin 70 prosenttia ihon kuivapainosta. Kollageenia on dermiksessä neljää eri lajia, joista tyypin I kollageenia esiintyy eniten. Ihon fibroblasteissa muodostuu jatkuvasti uutta kollageeniä, uudistuminen kestää aikuisella noin 1-2 vuotta. (Oikarinen ja Tasanen-Määttä 2003, 16) Kollageeni koostuu kolmesta kollageenisäikeestä, jotka muodostavat kolmoisheliksirakenteen eli kolmiulotteisen molekyylin (Parsons, Maeda, Yamauchi, Banes ja Koller 2006, E1131).

Elastiinin osuus ihon kuivapainosta on alle 1 prosentin verran. Se saa aikaan ihon elastiset ominaisuudet. Elastiinisäikeet pystyvät venymään ja palautumaan takaisin alkutilaansa. Elastiinia muodostuu dermiksessä kollageenin tavoin fibroblasteissa. Glykosamiiniglykaanien osuus ihon kuivapainosta on noin 0,1 - 0,3 prosenttia. Niitä ovat dermataani-, heparaani- ja kondroitiinisulfaatti. Niiden tehtävänä on sitoa vettä ihoon. Ne vaikuttavat myös solujen tarttumiseen ja liikkumiseen. (Oikarinen ja Tasanen-Määttä 2003, 17)

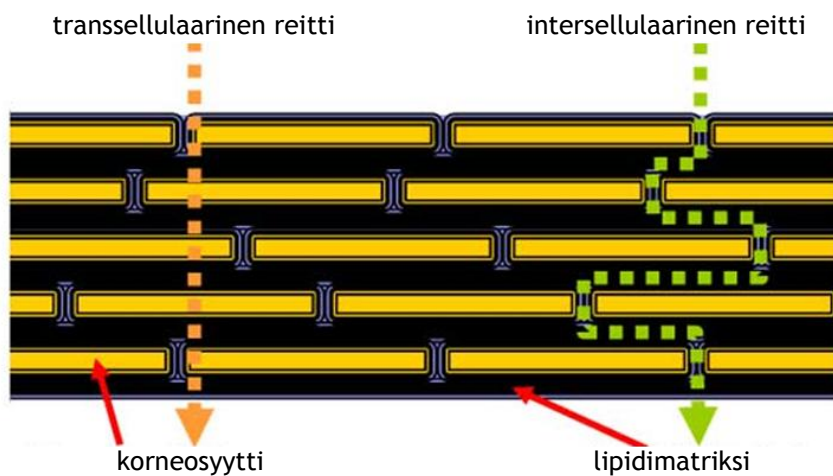
### 3 Ihoon imeytyminen

Stratum corneum on ihon tiivein kerros ja se rajoittaa aineiden imeytymistä. Aineiden imeytymiseen vaikuttavat muun muassa niiden rasva- tai vesiliukoisuus, sekä molekyylikoko.

Lipidimatriksen välityksellä imeytymiseen tarvitaan riittävä rasvaliukoisuus, jotta molekyyli pystyy kulkeutumaan sen kautta. Kovin suuret molekyylit eivät pääse kulkemaan ihon läpi, vaan jäävät ihon pintaan. Tämä ei ole aina välttämättä huono asia, sillä monet kosmeettiset valmisteet kosteuttavat ja hoitavat ihon ulointa kerrosta. Aineet, joiden toivottu vaikutus tapahtuu syvemmillä ihossa, tulee imeytyä ihon syvempiin kerroksiin. Kemiallisen reaktion edellytys on, että reagoivat aineet ovat tarpeeksi lähellä toisiaan, jolloin kemialliset vuorovaikutukset mahdollistavat aineiden reagoimisen toistensa kanssa. Kosmeettisen aineen tulee imeytyä ja kulkeutua vaikutuspaikalleen aktiivisessa muodossa ja pysyä siinä tarpeeksi kauan, jotta kemiallinen reaktio on mahdollinen (Allemann ja Baumann 2008).

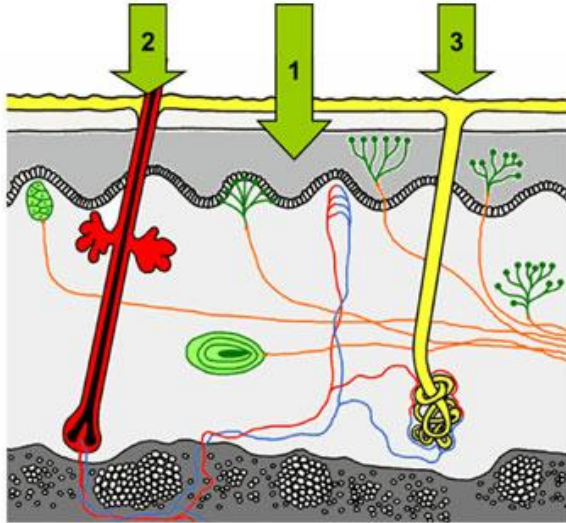
Kosmeettiset aineet eivät saa kosmetiikkalain mukaan imeytyä verenkiertoon, sillä niitä tulee käyttää ulkoisesti (Kosmetiikkalaki, 2005). Kosmeettisten aineiden tulee siis jäädä ihon ulompiin kerroksiin ilman että ne siirtyvät dermiksessä olevien verisuonien välityksellä verenkiertoon ja elimistöön. Aineiden imeytymisen tutkiminen voi olla haastavaa, sillä vitamiineja on elimistössä muuallakin kuin ihossa ja kosmeettisissa valmisteissa käytetyt määrät voivat olla niin pieniä, että niiden analysointi on hankalaa. Ihossa tapahtuu metabolisia reaktioita, jolloin aine muuttuu toiseksi aineiksi ja kaikkia reaktioita ei edes tunneta. Tällöin on mahdotonta tietää, mitä ainetta esimerkiksi verenkierrosta pitäisi etsiä, jotta voitaisiin päätellä kosmeettisen tuotteen imeytyminen verenkiertoon ja sitä kautta kulkeutuminen muualle elimistöön.

Haluttujen aineiden imeytyminen ihoon voi tapahtua useamman reitin kautta. Aineet voivat imeytyä ihoon transsellulaarista reittiä pitkin, eli kaikkien solukerrosten läpi, tai intersellulaarisesti, jolloin aine kulkeutuu lipidimatriksia pitkin (Kuva 4) (Skin care forum 2009).



Kuva 4. Aineiden imeytymisreitit stratum corneumin läpi. (Skin care forum 2009.)

Aineet voivat siirtyä ihoon myös transfolikulaarisesti eli hiki- tai talirauhasten sekä karvatuppien kautta (Kuva 5). Näiden määrä on kuitenkin hyvin vähäinen verrattuna ihon pinta-alaan ja transepidermaaliseen imeytymiseen. (Marvola ym. 1999, 174)



Kuva 5. Eri mekanismit ihon läpäisyyn. 1. Stratum Corneumin läpi, 2. karvatupen kautta ja 3. hikirauhasen kautta. (Skin care forum 2009.)

Karvatupet ja hikirauhaset muodostavat stratum corneumiin epäjatkuvuuskohdan. Niiden pinnalla on kuitenkin solukerros, joka aineen tulee läpäistä, jotta se pääsee imeytymään ihoon. Kasvojen iholla ei ole juurikaan karvatuppiaa ja hikirauhaset ovat kooltaan pieniä.

#### 4 Ihon vanheneminen

Iho, kuten muutkin ihmisen elimet, ikääntyvät ajan kuluessa. Iho joutuu kohtaamaan vuosien myötä paljon rasittavia ja kuluttavia tekijöitä, ja ne jättävät jälkensä ihoon. Vanhuksen iho ei ole samanlainen kuin lapsen tai nuoren aikuisen iho. Tyypillisiä vanhenemisen merkkejä ihossa ovat sen kuivuminen ja elastisuuden väheneminen (Callaghan ja Wilhelm 2008b, 323). Iho alkaa rypistyä ja siihen muodostuu juonteita ja uurteita. Ihon vanheneminen on yksilöllistä ja siihen vaikuttaa kronologisen iän lisäksi monet ulkoiset tekijät, muun muassa ilmansaasteet, auringonvalo ja tupakointi.

#### 4.1 Luontainen eli iän myötä tapahtuva vanheneminen

Tyypillisiä ulkoisia merkkejä iän myötä tapahtuneessa vanhenemisessä ovat hienot juonteet, ohut ja läpikuultava iho, ihonalaiskerroksen rasvan väheneminen ja siitä johtuva poskien ja silmäkuoppien painuminen syvemmälle, käsien ja niskan ihon kiinteyden väheneminen sekä ihon kuivuminen ja hikoilun väheneminen. Harmaantuvat hiukset muuttuvat lopulta valkoisiksi ja epätoivottua karvan kasvua esiintyy. Iän myötä luut haurastuvat ja luukadon vaikutuksesta iholle alkaa muodostua pusseja. (Callaghan ja Wilhelm 2008b, 324)

Iän myötä tapahtuvan vanhenemisen vuoksi iho ohenee, siitä tulee kuiva ja se menettää elastisuuttaan. Luontaisessa vanhenemisessä epidermiksessä esiintyy muutoksia, mutta stratum corneum on usein vahingoittumaton (Mukherjee ym. 2006, 328). Soluvälimatriksi vähenee koska fibroblastien määrä pienenee (Callaghan ja Wilhelm 2008a, 313). Iän myötä glykosamiinigykaanien määrä ihossa vähenee, jolloin myös ihon vesipitoisuus pienenee (Oikarinen ja Tasanen-Määttä 2003, 17). Myös kollageenin ja elastiinin määrät vähenevät ja niiden järjestäytyminen ihossa heikkenee. Vuosien myötä proteiinien synteesi ihossa vähenee, jolloin iholle tärkeät dermiksen kollageenin I ja III synteesi heikkenee. Soluvälimatriksessa olevien proteiinien hajoaminen kiihtyy iän myötä, jolloin myös niiden määrä ihossa vähenee. (Callaghan ja Wilhelm 2008b, 324.)

#### 4.2 UV-säteilyn aiheuttama vanheneminen

UV-valo kiihdyttää ihossa tapahtuvia vanhenemisen merkkejä. Lyhyet UVB-säteet aiheuttavat vaurioita epidermikseen eli ihon uloimpaan kerrokseen. Pidemmät UVA-säteet puolestaan kulkeutuvat syvemmälle dermikseen. Erässä tutkimuksessa tosin todettiin, että vaaleaihoisilla myös UVB-säteet aiheuttivat vaurioita dermikseen (Fisher, Kang, Varani, Bata-Ssorgo, Wan, Datta ja Voorhees 2002, 1466). Tutkimuksessa arveltiin, että yleisesti ottaen UVA-säteet kulkeutuvat syvemmälle kuin UVB-säteet, mutta poikkeuksia voi olla johtuen juuri ihonväristä. UV-säteilyn vanhentama iho on ryppyinen, veltto ja pinnaltaan karhea. Iho on väritään epätasainen ja epidermis on aluksi paksuuntunut ja ohenee ajan kuluessa (Mukherjee ym. 2006, 329). Eryteisesti epidermiksen ja dermiksen välisen rajan alapuolelle kertyy amorfista eli kiderakenteetonta elastiinia sisältävää ainetta. (Callaghan ja Wilhelm 2008b, 324) Dermis tuottaa UV-valon vanhentavan vaikutuksen vuoksi enemmän elastiinia, mutta se ei pysty järjestäytymään normaalin ihon tapaan. Kollageenisäikeet näyttävät paksuuntuvan, mutta ne kuluvat nopeasti. (Mukherjee ym. 2006, 329) Ihossa esiintyy sekä hienoja juonteita että syvempiä ryppejä (Watson, Ogden, Cotterell, Bowden, Bastrilles, Long ja Griffiths 2009, 420). Dermiksen kollageenityypit I ja III ovat vähentyneet merkittävästi. UV-

säteilyn arvellaan lisäävän kollageenia hajottavien entsyymien määrää ihossa, mikä saa aikaan kollageenin määrän vähenemisen.

UV-säteilyn aiheuttama ihon vanheneminen on suoraan verrannollinen saatuun säteilyn määrään ja kääntäen verrannollinen ihon pigmentin määrään. Eli mitä enemmän iho on altistunut UV-säteilylle, sitä enemmän ihossa näkyy vaurioita ja se vanhenee nopeammin. Vastaavasti mitä vaaleampi henkilö on kyseessä, sitä helpommin UV-säteet aiheuttavat ihovaurioita verrattuna tummaihoiseen henkilöön. (Callaghan ja Wilhelm 2008b, 325.)

## 5 C-vitamiini

Elimistössä on paljon luontaisia antioksidantteja, jotka toimivat vapaita happiradikaaleja vastaan (Hannuksela ja Haahtela 2007). Nämä vapaat happiradikaalit yhtyvät elimistön aineisiin helposti ja saavat aikaan esimerkiksi solukalvojen rasvojen härskiintymistä ja sidekudoksen rappeutumista. Elimistön omia antioksidantteja ovat esimerkiksi ubikinoni ja karnosiini. Ruoan mukana saadaan muita antioksidantteja, kuten beetakaroteenia ja C- ja E-vitamiineja.

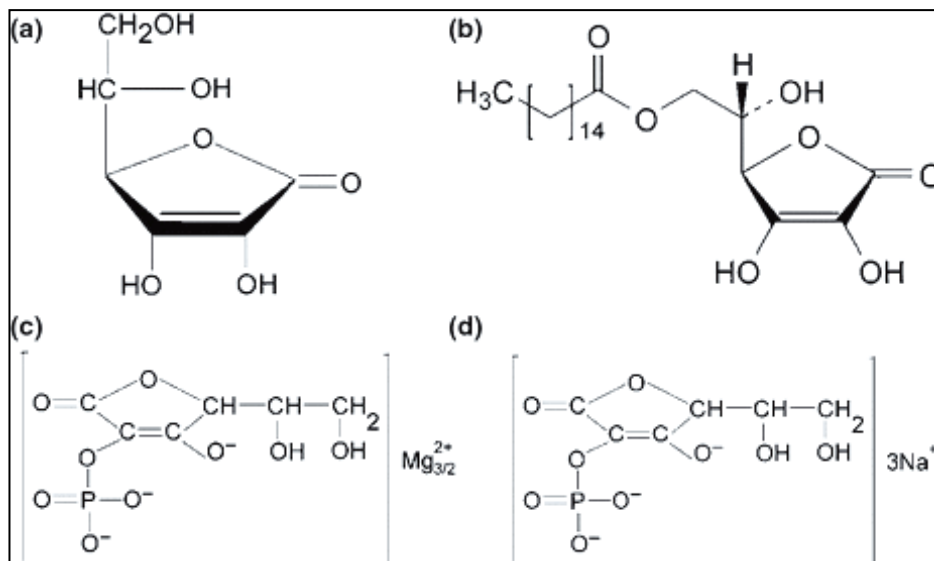
Antioksidanteista esiintyy ihossa eniten C-vitamiinia eli L-askorbiinihappoa (Pinnell 2002, Pinnell, Yang, Omar, Riviere, DeBuys, Walker, Wang ja Levine 2001, 137). Ihmiset eivät pysty syntetisoimaan C-vitamiinia elimistössä toisin kuin monet eläimet ja kasvit, sillä ihmiseltä puuttuu synteesissä tarvittava entsyymi. Ihminen tarvitseekin kaiken C-vitamiinin ravinnosta. On todettu, että ulkoisella käytöllä sen määrää ihossa on mahdollista lisätä. (Manela-Azulay ja Bagatin 2009, 473.)

C-vitamiini on vesiliukoinen vitamiini ja toimii solun vesiosassa luovuttamalla elektroneja, poistamalla vapaita radikaaleja sekä suojaamalla solunsisäisiä rakenteita hapettavilta tekijöiltä. C-vitamiini on lisäksi välttämätön kollageenin synteesissä, jossa se toimii kofaktorina proliinia ja lysiniä hajottaville entsyymeille (Manela-Azulay ja Bagatin 2009, 473 sekä Shibayama, Hisama, Matsuda, Ohtsuki ja Iwaki 2008, 563). Entsyymien aktiivisuudelle on tärkeää, että reaktiossa on mukana aine, jota ei käytetä reaktiossa, mutta jonka läsnäolo on välttämätön reaktiolle. Kofaktori toimii tällaisena aineena, eli sen olemassaolo voi olla rajoittava tekijä reaktiolle. C-vitamiinin on havaittu vaikuttavan myös suoraan kollageenisynteesiin. C-vitamiini edistää melaniinin hajoamista, minkä takia sitä käytetään muun muassa ihon vaalentamiseen (Segall ja Moyano 2008, 453).

Kollageeniin vaikuttavien kosmeettisten aineiden tulee kulkeutua dermiksen fibroblasteihin, koska kollageeniä muodostuu fibroblasteissa. Mikäli aine ei pääse imeytymään ja vaikuttamaan fibroblasteihin, ei sillä myöskään voi olla suoraa vaikutusta kollageeniin. Näin

ollen C-vitamiinin tulee kulkeutua dermikseen, jotta sillä olisi mahdollisuus teoriassa vaikuttaa kollageenisynteesiin. Ihon värin määrittää melaniinin määrä ihosta. Melaniinia syntetisoidaan melanosyyteissä, jotka esiintyvät normaalisti epidermisen basaalikerroksessa (Matsuda, Shibayama, Hisama, Ohtsuki ja Iwaki 2008, 292). Melaniinin muodostuminen on sarja kemiallisia reaktioita. Melaniinin muodostumista voidaan estää vaikuttamalla tähän sarjaan, jolloin iho vaalenee. Tällä tavalla voidaan hoitaa paikallista ylipigmentoitumista tai ruskeita läiskii ihosta. Toimiakseen ihoa vaalentavana aineena aineen tulee kulkeutua epidermisen alimpaan kerrokseen eli basaalikerrokseen, jotta se pääsee vaikuttamaan melaniinisynteesiin.

C-vitamiini on itsessään herkästi hapettava aine (Segall ja Moyano 2008, 453 sekä Maia Campos, Gonçalves ja Gaspar 2008, 376). Se hajoaa etenkin ilman hapen ja valon vaikutuksesta dehydroaskorbiinihapoksi ja edelleen oksaalihapoksi. Hajonnut C-vitamiini menettää vaikutuksensa, joten kosmettisissa tuotteissa se tulisi saada säilymään hajoamatta mahdollisimman kauan säilytyksen aikana, jotta siitä olisi hyötyä ihonhoidossa. C-vitamiinin stabiilisuutta voiteissa on parannettu tekemällä siitä muun muassa esterijohdannaisia, jotka eivät hapetu yhtä helposti. Suuret molekyylit eivät pysty läpäisemään ihoa, joten johdannaisten tulisi pystyä vapauttamaan askorbiinihappo iholla. Yleisimmät johdannaiset ovat magnesiumaskorbyylifosfaatti ja askorbyyli-6-palmitaatti. (Manela-Azulay ja Bagatin 2009, 473 sekä Yang, Lee, Han, Park ja Choy 2003, 499) Myös natriumaskorbyylipalmitaattia käytetään kosmetiikassa (Segall ja Moyano 2008, 453). Kuvassa 6 on esitetty C-vitamiinin sekä sen yleisimpien johdannaisten rakennekaavat.



Kuva 6. C-vitamiinin ja sen johdannaisten rakennekaavoja. a) C-vitamiinin rakennekaava, b) askorbyyli-6-palmitaatin rakennekaava, c) magnesiumaskorbyylifosfaatin rakennekaava ja d) natriumaskorbyylifosfaatin rakennekaava (Segall ja Moyano 2008, 454).

C-vitamiinia käytetään kosmetiikassa antioksidanttina ja pH-arvon säätelijänä. Iholle käytettäessä sen pitoisuudet ovat kirjallisuuden mukaan yleensä joko hyvin pieniä, alle 0,01 prosenttia tai suurempia 5-10 prosenttia. Magnesiumaskorbyylifosfaatin pitoisuudet ovat yleensä 0,001-3 prosenttia. (Elmore 2005, 51.)

### 5.1 L-askorbiinihappo

C-vitamiinin toinen nimi on L-askorbiinihappo. Siinä on yhdessä hiilessä kiraliakeskus, eli hiiliatomissa on kiinnittyneenä neljä erilaista ryhmää. Tällaisella molekyylillä on peilikuvaisomeeri eli täysin samanlainen molekyyli peilikuvana. Tällaisten liuosten vesiliuokset kääntävät polarisoitua valoa eri suuntaan, L-enantiomeerit vasemmalle (latinan *levo*, vasen) ja D-enantiomeerit oikealle (latinan *dekstro*, oikea). Luonnossa esiintyy pelkästään L-askorbiinihappoa.

L-askorbiinihapolla on viisirengasrakenne ja lisäksi kahden hiiliatomin pituinen sivuketju (Kuva 6 a). Ihoon imeytymistä sian iholla tutkittaessa huomattiin, että pH-arvolla on tärkeä merkitys (Pinnell ym. 2001, 138). L-askorbiinihapon pitoisuus ihosta lisääntyi vain formulaatioilla, joissa pH-arvo oli alle 3,5. L-askorbiinihappo on heikko happo, jonka ionittumisaste riippuu pH-arvosta. Aine esiintyy sekä molekyylinä että ioneina ja näiden suhteen määrittää ympäristön pH-arvo. Alle pKa-arvon pH:ssa molekyyli on ionisoitumaton ja esiintyy siis molekyylimuotoisena. L-askorbiinihapon pKa-arvo on 4,2. Todennäköisesti vain ionisoitumaton muoto pystyy imeytymään, sillä kyseisessä pH-arvossa ionittumaton muoto oli vallitseva (Marvola ym. 1999, 51). Sähkövarauksettomat molekyylit imeytyvät ihoon paremmin kuin molekyylit, joissa on sähköinen varaus (Marvola ym. 1999, 177).

Myös formulaation konsentraatiolla on merkitystä. Samassa tutkimuksessa (Pinnell ym. 2001, 138) tutkittiin 5-30 prosentin askorbiinihappopitoisuuksia ja huomattiin, että 20 prosenttinen pitoisuus oli optimi. Yli kahdenkymmenen prosentin pitoisuudet saivat aikaan pienemmän pitoisuuden ihosta, mutta syytä tähän ei kuitenkaan löydetty. Kolmen päivän annostelun jälkeen ihoon ei enää imeytynyt enempää L-askorbiinihappoa. Loppupitoisuudet ihosta olivat noin kaksikymmentäkertaiset alkutilanteeseen verrattuna.

Tutkimuksen mukaan C-vitamiinia on mahdollista saada imeytymään kudokseen ihon kautta käytettäessä L-askorbiinihappoa ja saatu pitoisuus on huomattavasti suurempi kuin ihosta normaalisti. Imeytymistutkimukset tehtiin viisitoistaprosenttisella tutkimusformulaatiolla, mutta varsinaisissa kosmetiikkavalmisteissa askorbiinihapon pitoisuus voi olla paljon pienempi. C-vitamiini kuitenkin pystyy imeytymään ihon kautta sopivissa olosuhteissa ja



nostamaan ihon L-askorbiinihappopitoisuutta, jolloin ihon kautta annostelulla on mahdollista lisätä kollageenin muodostumista ja edelleen vaikutuksia ihoon. (Pinnell ym. 2001)

Toisen ryhmän (Lee, Kim, Han, Chang, Kang, Lee, Oh ja Suh 2004, 10) tutkimuksessa todettiin että matala pH parantaa L-askorbiinihapon pysyvyyttä. L-askorbiinihapon hajoaminen on hyvin monimutkainen prosessi ja siihen liittyy lukuisia hapetus/pelkistys -reaktioita sekä molekyylien välisiä uudelleenjärjestäytymiä. Molekyylin hajoaminen alkaa hydroksyyli-ryhmän ionittumisella, joten tätä estämällä on mahdollista vaikuttaa molekyylin pysyvyyteen ja estää sen hajoaminen. Hydroksyyli-ryhmän ionittuminen muodostaa negatiivisen happi-ionin. Positiiviset vastaionit, kuten  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ja  $\text{Mg}^{2+}$  asettuvat negatiivisen happi-ionin ympärille muodostaen suojamuurin ja estävät sen reagoimisen edelleen. Mitä enemmän liuoksessa oli suojaavia ioneja, sitä paremmin L-askorbiinihappo säilyi hajoamatta. Kosmetiikkavalmisteissa voitaisiin käyttää tätä ominaisuutta hyväksi, sillä monet aineet esiintyvät suolamuodoissa ja niissä on edellä mainittuja ioneja.

Leen ryhmä (2004) totesi samoin kuin Pinnellin ryhmä (2001), että L-askorbiinihappo imeytyy paremmin happamissa olosuhteissa kuin emäksisissä. Leen ryhmä teki in vitro -kokeita pH-arvoissa 2 ja 7. Alemmassa pH-arvossa 2 imeytyminen oli noin kymmenkertainen verrattuna pH-arvoon 7. He päättelivät että neutraalissa pH-arvossa 7 ihon uloin kerros, stratum corneum, ei ole vahingoittunut kuten happamammassa pH-arvossa 2. Tällöin ihon suojakerros on heikentynyt ja molekyylien imeytyminen tapahtuu helpommin. C-vitamiinia käytetään paljon kasvovoiteissa ja pH 2 on liian alhainen, jotta sitä voitaisiin käyttää hyväksi parantamaan imeytymistä.

Vaikka imeytyminen pH-arvossa 7 oli huomattavasti heikompaa verrattuna pH-arvossa 2 tapahtuneeseen imeytymiseen, saattaa se kuitenkin olla täysin riittävää saamaan aikaan vaikutuksia ihossa. Asiaa tulisi tutkia tarkemmin, jotta voitaisiin tehdä tarkempia päätelmiä asiasta. Imeytymiseen vaikuttavat monet tekijät, eikä yksittäisistä tekijöistä voi tehdä kaikenkattavia päätelmiä aineiden käyttäytymisestä ihossa.

## 5.2 Askorbyyli-6-palmitaatti

Askorbyyli-6-palmitaatti on askorbiinihapon ja palmitiinihapon esteri. Sitä käytetään estämään hapettumisreaktioita ihossa sekä suojaamaan rasvaliukoisia raaka-aineita tuotteissa. (Segall ja Moyano 2008, 454). Askorbyyli-6-palmitaatti ei ole kuitenkaan kovin stabiili molekyyli. Tutkittaessa sen pysyvyyttä huoneenlämmössä valolta suojattuna, sadan päivän jälkeen alle 40 prosenttia oli jäljellä (Segall ja Moyano 2008, 456). Esterirakenteen hajotessa muodostuu uudelleen lähtöaineita. Askorbiinihappo hapettuu helposti, kuten aikaisemmin on kerrottu, joten askorbyyli-6-palmitaatin hajoaminen nopeasti tuotteessa

heikentää sen mahdollisia vaikutuksia ihossa. Askorbyyli-6-palmitaattissa on sekä hydrofiilinen että lipofiilinen pää. Hydrofiilinen osa eli rengasrakenne on herkkä hapettumaan, mutta lipofiilinen palmitaattiosa ei. Öljy/vesi - emulsioissa hydrofiilinen pää hakeutuu vesifaasiin ja sen hapettuminen on riippuvainen siitä, miten paljon happea vesifaasi sisältää (Segall ja Moyano 2008, 457).

Tutkittaessa askorbyyli-6-palmitaatin imeytymistä ihon läpi ei sen todettu lisäävän kudoksen L-askorbiinihappopitoisuutta juuri ollenkaan 24 tunnin ihotestin jälkeen. (Pinnell ym. 2001, 139). Samassa ajassa L-askorbiinihappo läpäisi ihon noin 20 kertaa paremmin. Askorbyyli-6-palmitaatin on huomattu kulkeutuvan ihoon, mutta ilmeisesti sen hajoaminen L-askorbiinihapoksi ei ole riittävää, jotta ihon C-vitamiinipitoisuus nousisi. Suun kautta annostellut esterijohdannaiset hajoavat L-askorbiinihapoksi, mutta ei ole varmaa hajoavatko esterit iholle annostellessa samalla tavalla. Askorbyyli-6-palmitaatti on hyväksytty kosmetiikan raaka-aine (CosIng 2009), mutta näiden tulosten pohjalta se ei olisi kovin hyvä C-vitamiinin lähde kosmetiikkavalmisteissa. Molekyylillä ei ole stabiili säilytyksen aikana eikä se imeydy ihon läpi. Kosmeettisen tuotteen rasvaliukoisten osien hapettumista estämään se saattaisi puolestaan olla käyttökelpoinen.

### 5.3 Askorbyylifosfaatti-johdannaiset

Magnesiumaskorbyylifosfaatti ja natriumaskorbyylifosfaatti ovat C-vitamiinin epäaktiivisia johdannaisia, jotka tulee muuttaa entsymaattisen hydrolysaation avulla aktiiviseksi muodoksi, jotta ne pääsevät imeytymään ihoon. Niiden on todettu olevan stabiileja neutraaleissa tai happamissa liuksissa, kun taas emäksisissä liuksissa ne hydrolysoituvat helposti askorbiinihapoksi ja epäorgaaniseksi fosfaatiksi (Segall ja Moyano 2008, 454). Neutraalit tai lievästi happamat tuotteet ovat ihon kannalta parempia, joten niitä käytetään kosmetiikassa emäksisiä tuotteita enemmän. Tällöin kyseisten aineiden stabiilisuus tuotteen säilytyksen aikana ei ole ongelma. Molemmat fosfaattisuolat säilyttivät 60-70 prosenttia stabiilisuudestaan vuoden säilytyksen jälkeen valolta suojattuna (Segall ja Moyano 2008, 456).

Sekä magnesium- että natriumaskorbyylifosfaatti ovat vesiliukoisia ja fosfaattiryhmä on kiinnittynyt renkaan toiseen hiileen. Tämä asema suojaa molekyylin hajoamista hapettumiselta. Koska molekyylin rakenne on pysyvä, se ei pysty suojaamaan itse tuotetta hapettumiselta, vaan siihen tarvitaan muita aineita. (Segall ja Moyano 2008, 457) Magnesiumaskorbyylifosfaatin imeytymistä tutkittiin samassa tutkimuksessa kuin L-askorbiinin ja askorbyyli-6-palmitaatin (Pinnell ym. 2001, 139). Myöskään tämä molekyyli ei juurikaan nostanut ihon C-vitamiinipitoisuutta. Kenties molekyylin hajoamisessa on vastaavia ongelmia kuin askorbyyli-6-palmitaattissa, jolloin se ei pääse imeytymään ihoon.

Japanilaiset ovat tutkineet uutta askorbiinihapon johdannaista, dinatriumisostearyyli-2-O-L-askorbylifosfaattia (VCP-IS-2Na). Matsudan ryhmä (2008) tutki sen vaikutuksia melaniinin muodostukseen ja ihon värin vaalentamiseen. Ihossa olevat entsyymejä hajottavat esteraasit ja fosfataasit pystyvät hajottamaan tutkimuksen mukaan ainakin magnesium-L-askorbyyli-2-fosfaattia ja vapauttamaan L-askorbiinihapon ihon käytettäväksi. In vitro -kokeissa melaniinin määrä viljellyissä melanosyyteissä väheni 52 prosenttia verrattuna käsittelemättömiin soluihin, kun kasvatusliuokseen lisättiin tutkittavaa ainetta (VCP-IS-2Na) 100 µl. Pienemmät pitoisuudet tutkittavaa ainetta eivät juurikaan vähentäneet melaniinin muodostumista. Tutkimuksessa testattiin myös L-askorbiinihapon vaikutusta samalla tavalla. L-askorbiinihappoa lisättiin viljeltyihin melanosyytteihin 100 µl, jolloin melaniinin määrä soluissa väheni 79 prosenttia. VCP-IS-2Na pystyi vähentämään huomattavan paljon melaniinin määrää soluissa verrattuna L-askorbiinihappoon, jota ei tarvitse muuttaa entsyymaattisesti vaikuttavaan muotoon.

Matsudan ryhmä (2008, 294) testasi VCP-IS-2Na:n vaikutuksia myös viljellyllä ihon kolmiulotteisella mallilla, joka mallintaa ihoa soluviljelyä paremmin. Tutkittavaa ainetta VCP-IS-2Na:ta käytettiin 0,5 ja 1 prosentin konsentraatioilla. Pienempi tutkittavan aineen konsentraatio vähensi melaniinin määrää 30 prosenttia ja suurempi konsentraatio 21 prosenttia 3 viikon tutkimuksessa. Tutkimuksessa ei esitetty arvioita, miksi suurempi konsentraatio sai aikaan heikomman tuloksen melaniinin määrän vähenemisessä. Suurempi aineen pitoisuus vaikutti todennäköisesti johonkin keinoihon ominaisuuteen, joka puolestaan heikensi tulosta.

Samoilla testiolosuhteilla L-askorbiinihappoa käytettäessä melaniinin määrä ihossa oli noin nelinkertainen, eli L-askorbiinihappo ei pystynyt vaikuttamaan yhtä hyvin melaniinisynteesiin VCP-IS-2Na:n verrattuna. Kyseiset kokeet olivat in vitro -kokeita, eli laboratorio-olosuhteissa tehtäviä kokeita. Näiden tuloksia ei voi suoraan johtaa oikeisiin olosuhteisiin, sillä laboratorio-olosuhteet eivät vastaa täysin elävän kudoksen kaikkia toimintoja. Tutkimukset antoivat kuitenkin lupaavia tuloksia VCP-IS-2Na:n käyttökelpoisuudesta kosmetiikassa ihoa vaalentavana aineena.

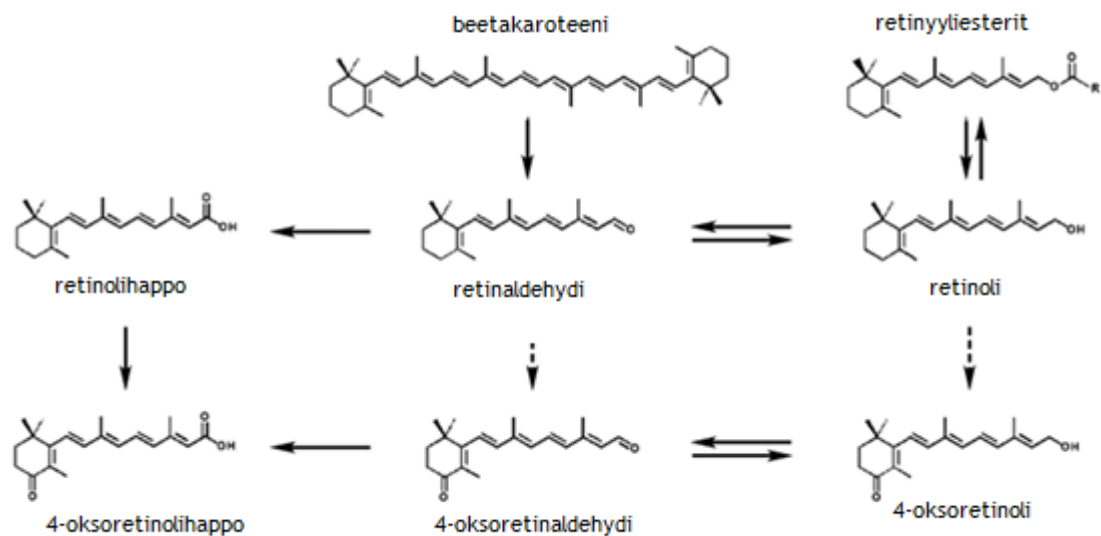
## 6 A-vitamiini

A-vitamiinilla tarkoitetaan useita molekyyliä, jotka ovat sukua toisilleen ja joita kutsutaan retinoideiksi. A-vitamiinia sanotaan usein retinoliksi, sillä se on elimistössä oleva aktiivinen muoto (Vitamin A, 2002). Ryhmään kuuluvat retinoli sekä sen luonnolliset johdokset muun muassa retinaldehydi, retinolihappo ja retinyyliesterit. Lisäksi retinolilla on lukuisa määrä synteettisiä johdannaisia. A-vitamiini on välttämätön ravinnossa, sillä elimistö ei pysty

tuottamaan sitä itse. Punaisissa, keltaisissa, oransseissa ja vihreissä kasviksissa on runsaasti beetakaroteenia (Fineli 2009). Kaksi retinolimolekyyliä muodostavat yhteenliittyessään beetakaroteenimolekyylin (Bayerl 2008, 160). Retinolihapo ei ole sallittu aine kosmeettisissa valmisteissa, mutta sen johdannaisia voidaan käyttää.

## 6.1 Retinoli

Retinoli koostuu 20 hiiliatomista, jotka ovat muodostuneet sykloheksenyylirenkaasta, sivuketjusta sekä alkoholiryhmästä. Sivuketjussa on neljä kaksoissidosta, jotka kaikki ovat trans-asetassa, tästä tulee molekyylin nimi, all-trans-retinoli. Ketjun päässä oleva alkoholiryhmä hapettuu aldehydiksi ja edelleen karboksyylihapoksi eli tretinoiiniksi. (Mukherjee ym. 2006, 331) Hapettumista tapahtuu ihossa metabolian avulla (Yourick, Jung ja Bronaugh 2008, 117). Kuvassa 7 on retinolin ja sen johdannaisten rakennekaavat ja entsymaattiset muutokset. Katkoviivalla olevat ovat mahdollisia muutoksia, sillä niitä ei ole pystytty vahvistamaan (Sorg. ym. 2006, 289).



Kuva 7. Retinolijohdannaisten kemiallisia kaavoja (Sorg ym. 2006, 289).

Retinoli on erittäin epästabiili ja menettää biologisen aktiivisuutensa valon ja hapen vaikutuksesta (Mukherjee ym. 2006, 338). Erilaisten johdannaisten avulla sen ominaisuuksia saadaan paremmiksi, jolloin sen käyttökelpoisuus kosmeettisissa tuotteissa paranee.

Elimistössä retinolia muodostuu suolistossa retinyyliestereiden hydrolyysin tai karotenoidien hapettumisen seurauksena (Sorg ym. 2006, 289). Retinoli ja retinyyliesterit muodostavat yli 99 prosenttia ihon retinoideista. Retinaldehydiä ja retinolihapoa on erittäin vähän, eikä niiden määrää pystytä edes määrittämään vähyyden vuoksi. Retinolihapo on retinoideista aktiivisin. Seuraavana aktiivisuusjärjestyksessä tulevat retinaldehydi, retinoli sekä retinyyliesterit. Retinolihapolla saadaan eniten vaikutuksia aikaan, eli se on aineista voimakkain. Retinyyliesterit hydrolysoituvat retinoliksi, joka puolestaan hapettuu retinaldehydiksi ja edelleen retinolihapoksi.

Retinolin todettiin vähentävän pieniä ihoryppyjä 12 viikon testissä. Lisäksi sen on todettu lisäävän kollageenin muodostumista ihossa. Kollageenin lisääntyminen johtuu siitä, että retinoli estää kollageenia hajottavia entsyymejä toimimasta, jolloin kollageenin määrä ei vähene yhtä nopeasti (Rivers 2008,9) Retinolilla pitäisi siis olla vaikutusta iän vaikutuksiin ihossa, ainakin teoriassa (Mukherjee ym. 2006, 338). Retinolin vaikutukset ihossa ovat selvästi heikompia kuin retinolihapolla ja sitä tarvitaan suuria pitoisuuksia, jotta vaikutuksia saadaan aikaan (Yourick ym. 2008, 117).

Retinolin vaikutuksia ihoon tutkittiin in vivo -kaksoissokkotestissä ihmisen iholla. Verrattuna in vitro-tutkimuksiin, in vivo-tutkimuksissa käytetään vapaaehtoisia testihenkilöitä, eli tutkimus tehdään oikeissa olosuhteissa. Kaksoissokkotestissä tutkittava tai tutkija eivät tiedä saako testihenkilö tutkittavaa ainetta vai placeboa eli vaikuttamatonta ainetta. Tällainen testi on kaikista luotettavin, sillä tahaton vaikuttaminen testituloksiin esimerkiksi hyviä tuloksia tutkittavasta aineesta odottaessa on suljettu pois. Retinolia käytettiin 0,4 prosenttisena voiteena, jota levitettiin käsivarteen korkeintaan 3 kertaa viikossa 24 viikon ajan. Vertailuaineena käytettiin samaa voidepohjaa ilman retinolia. Ihoa tutkittiin visuaalisesti ja siitä otettiin myös näytepaloja, jotka tutkittiin laboratoriossa useilla menetelmillä (Kafi ym. 2007, 606).

Testissä todettiin, että retinoli vähensi merkittävästi hienoja juonteita verrattuna voidepohjan käyttöön. Juonteiden väheneminen havaittiin 4 viikon käytön jälkeen ja väheneminen jatkui koko tutkittavan 24 viikon ajan. Ihon epätasaisuus parani myös testin aikana. Testissä saatiin jo 4 viikossa tuloksia aikaan; yleensä tarvitaan 2-3 kuukauden aika, jotta ihossa huomataan muutoksia. Hyaluronihapon määrän epidermiksessä huomattiin lisääntyvän testin ensimmäisen kuukauden aikana. Hyaluronihappo on ihossa esiintyvä molekyyli, joka pystyy sitomaan tuhat kertaa painonsa verran vettä. Retinolin nopean vaikutuksen, pienien juonteiden häviämisen ihossa, uskotaan johtuvan hyaluronihapon määrän lisääntymisellä ja ihon vesipitoisuuden kasvamisella. Lisäksi prokollageeni I eli kollageeni I esiasteen määrä lisääntyi huomattavasti retinolin käytön myötä. Vanhentuneessa ihossa kollageenisynteesi on hyvin vähäistä, mikä osaltaan selittää ihon vanhenemisen ulkoiset merkit. (Kafi ym. 2007.)

Testin mukaan retinoli olisi käyttökelpoinen ihon vanhenemisen merkkien vähentämiseen. Tulokset eivät pohjautuneet pelkästään visuaaliseen havainnointiin, joka yksinään ei ole kovin luotettava arviointimenetelmä. Laboratoriotulokset analysoitiin ja tuloksissa oli merkittävä ero verrattuna vertailuvalmisteeseen eli pelkkään voidepohjaan.

## 6.2 Retinaldehydi eli retinaali

Retinaldehydi on muodostunut retinolin alkoholiryhmän hapettua aldehydiksi. Ihossa retinaldehydi metaboloituu retinolihapoksi, takaisin retinoliksi sekä retinyyliestereiksi. Retinolihapoksi metaboloitumista tapahtuu vain tietyssä vaiheessa olevissa keratinosyyteissä. Tämän ansiosta retinolihapon muodostumista voidaan säädellä ja haittavaikutukset ovat vähäisempiä. (Mukherjee ym. 2006, 339.)

Retinaldehydin todettiin vähentävän hienoja ja syviä rypyjä 18 viikon testin aikana. Tutkittavan voiteen retinaldehydipitoisuus oli 0,05 prosenttia. Huomattavaa on, että tulosten todettiin säilyvän jopa 44 viikon ajan. Vertailuaineena tutkimuksessa käytettiin 0,05 prosenttista tretinoiinia, jonka todettiin olevan ihoa ärsyttävämpi. Tretinoiini on A-vitamiinin johdannainen, joka luokitellaan lääkeaineeksi. Aldehydit ovat hyvin herkkiä reagoimaan. Retinaldehydi saattaa vaikuttaa myös suoraan ihon pinnalla olevien molekyylien kanssa, ilman että se muutetaan entsymaattisesti retinolihapoksi. (Sorg ym. 2006, 291.)

Myös muut ryhmät ovat tutkineet 0,05 prosenttisen retinaldehydin vaikutuksia ihoon (Mukherjee ym. 2006, 339). Neljän kuukauden pituisessa kokeessa vapaaehtoisilla naisilla retinaldehydin todettiin vähentävän vanhenemisen merkkejä. Ihon pinnasta tuli tasaisempi ja karheus väheni. Haittavaikutuksia oli hyvin vähän. Retinaldehydin on todettu lisäävän ihon epidermisen paksuutta. Iän myötä epidermis ohenee, mistä osaltaan johtuvat ikääntymisen merkit ihossa. Myös dermiksen tiiviys on lisääntynyt retinaldehydin käytön myötä.

Retinoidien vaikutuksia ihoa vaalentavina aineina tutkittaessa todettiin, että retinaldehydi on tehokkaampi kuin retinoli. Tutkijat päättelivät, että retinaldehydillä saattaisi olla vaikutuksia pigmenttiin suoraan ilman, että sen tarvitsee muuttua entsymaattisesti ihossa retinoliksi. Tätä ei ole kuitenkaan pystytty vielä osoittamaan. Retinoidien ihoa vaalentavan vaikutuksen mekanismiin on tarjottu useita mahdollisuuksia. Retinolihapon on epäilty kiihdyttävän keratinosyyttien kulkeutumista basaalikerroksesta ylempiin kerroksiin ja täten nopeuttavan epidermisen pigmentin häviämistä. Iholla käytettävät retinoidit saattavat vaikuttaa synergisesti muihin pigmentaatiota vähentäviin aineisiin, jolloin ihon vaaleneminen tehostuu. Kaikki ehdotetut mekanismit ovat olettamuksia, sillä mitään ei ole pystytty osoittamaan toteen. (Ortonne 2006.)

Retinaldehydillä näyttäisi olevan suotuisia vaikutuksia ikääntymisen aiheuttamiin ihomuutoksiin. Se on myös hyvin siedetty; haittavaikutuksia ei juurikaan ole esiintynyt, mikä tekee siitä käyttökelpoisen raaka-aineen kosmeettisiin tuotteisiin. Retinaldehydillä näyttäisi olevan vaikutuksia sekä ihon ryppyjen että pigmentaation vähentämiseen, mikä tekisi siitä monipuolisen ja halutun aineen kosmetiikassa. Tutkimuksissa ei esitetty pitoisuuksia, joten voi olla mahdollista, että ryppyihin käytettäessä optimipitoisuus on eri kuin ihoa vaalentavissa tuotteissa. Tämä ei kuitenkaan välttämättä ole ongelma, sillä monesti iän myötä ihoon tulee sekä pigmenttihäiriöitä että ryppyjä.

### 6.3 Retinyylipalmitaatti

Englantilainen tutkimusryhmä (Watson ym. 2009) tutki englantilaista kaupallista kosmetiikkavalmistetta. Valmiste oli Bootsin No7 Protect & Perfect Intense Beauty Serum, joka sisälsi useita antioksidantteja muun muassa retinyylipalmitaattia. He tekivät kaksoissokkotutkimuksen tavoitteenaan selvittää, voiko kosmeettinen valmiste vaikuttaa ihoon merkittävästi ja saada aikaan muutoksia pitkällä aikavälillä. Vertailuvalmisteena heillä oli käytössä lääkkeellinen retinolihapo, jonka tiedetään vaikuttavan ihoon ja vähentävän juonteita ja ryppyjä. Tutkimuksessa käytettiin myös kaupallisen voiteen pelkkää voidepohjaa ilman ”anti-ageing” -osaa, jotta voidepohjan vaikutus ihoon voitaisiin selvittää. Tutkimus oli suunniteltu erittäin hyvin, kukaan tutkittavista tai tutkijoista ei tiennyt testattavan aineen koostumusta etukäteen, joten saadut tulokset ovat luotettavia.

Testihenkilöitä oli 60 ja he käyttivät voiteita kuuden kuukauden ajan kasvoihin, kämmenselkiin, ranteisiin ja käsivartein (Watson ym. 2009). Testihenkilöiden iho tutkittiin 1, 3 ja 6 kuukauden jälkeen. Tarkkailun kohteena olivat hienot rypyt ja juonteet, pigmentaatio, UV-valon aiheuttamat vanhenemisen merkit ja ihon karheus ja rosoisuus. Havainnot tehtiin visuaalisesti asteikolla 0-8. Lisäksi 28 henkilöltä otettiin ihonäytepala ranteesta ennen testin alkua ja testin loputtua 6 kuukauden jälkeen. Näytepalasta tutkittiin fibrilliini-1 määrä, joka on fibrilliinin pääkomponentti. Fibrilliini sitoo elastiinin alayksiköitä elastiinisäikeiksi (Majamaa 1997)

Testihenkilöillä, jotka olivat käyttäneet tutkittavaa Bootsin kaupallista valmistetta, havaittiin tilastollisesti merkittävä parannus kasvojen rypyissä 6 kuukauden testauksen jälkeen (Watson ym. 2009) verrattuna lähtötilanteeseen. 43 prosentilla testattavista, jotka olivat käyttäneet kaupallista valmistetta, havaittiin ryppyjen vähenemistä, kun puolestaan 22 prosentilla pelkkää voidepohjaa käyttävillä havaittiin vastaavaa. Ihon pigmentaatioon testattavalla tuotteella ei havaittu olevan vaikutusta. Ihonäytteistä havaittiin fibrilliini-1 määrän

huomattava lisääntyminen testattavaa tuotetta käyttäneillä verrattuna voidepohjaa käyttäneisiin.

Tutkimuksessa osoitettiin, että kaupallinen retinyyliipalmitaattia sisältävä voide saa aikaan merkittävää parannusta UV-valon vaikutuksesta vanhentuneessa ihosta (Watson ym. 2009). Huomattavaa on, että pelkkä voidepohjan käyttö sai aikaan ihon kunnon paranemista, mutta sillä ei ollut vaikutusta ryppyihin. Tutkittavaa tuotetta käyttäneillä ihon yleinen kunto parani ja lisäksi rypyt vähenivät, mikä osoittaa vaikuttavalla aineella olevan merkitystä ryppyihin. Tuote ei sisältänyt aurinkosuoja-a, joten ihon kunnon paraneminen ei johtunut ihon vähemmästä altistumisesta auringolle. Antillen tutkimusryhmä (2003) testasi retinyyliipalmitaatin aurinkosuojaominaisuuksia vapaaehtoisilla testihenkilöillä. He totesivat, että retinyyliipalmitaatti on yhtä hyvä auringonsuoja-aine kuin etyyliheksyyliemetoksisinnamaatti, jota käytetään kaupallisissa auringonsuojavoiteissa. Tämän tutkimuksen nojalla Bootsien voiteen ihoa parantavat vaikutukset saattavat mielestäni hyvinkin johtua nimenomaan auringonsuojaominaisuuksista.

Testattavassa aineessa oli lisäksi muita antioksidantteja, kuten luontaisia kasviuutteita ja tokoferolia eli E-vitamiinia, joiden merkitystä ryppyihin ei erikseen tutkittu. Tuloksia ei sen vuoksi voi suoraan johtaa retinyyliipalmitaattiin, mutta testissä osoitettiin selvästi kosmeettisella tuotteella olevan vaikutusta ihon kuntoon. Tutkijat ehdottivat vielä pidempää testiä, jotta kosmeettisen tuotteen vaikutuksia ihoon voitaisiin paremmin tutkia. Kyseisen tutkimuksen 6 kuukautta on jo pitkä aika, mutta vielä pidemmällä testiajalla saataisiin vielä enemmän selville tuotteen vaikutuksia ihoon.

## 7 Pohdinta

Kosmeettisilla vitamiinivalmisteilla on selvästi myönteisiä vaikutuksia ihoon. Vitamiinien käyttöä kosmetiikassa hankaloittaa kuitenkin niiden huono stabiilisuus. Etenkin ilman hapen ja valon vaikutuksesta ne hajoavat herkästi muiksi aineiksi, jolloin niiden aktiivisuus ja vaikutus häviävät. Tämän asian ratkaisemiseksi vitamiineista on kehitetty paremmin säilyviä johdannaisia. Vitamiinimolekyylin muokkaaminen vaikuttaa säilyvyyden lisäksi myös sen muihin ominaisuuksiin. Johdannaisten tulisi pystyä imeytymään ihoon riittävässä määrin, muodostamaan aktiivinen yhdiste ja pysymään vaikutuspaikalla tarpeeksi kauan, jotta reaktiot ihosolujen kanssa olisivat mahdollisia.

C-vitamiinilla on todettu olevan vaikutusta kollageenin muodostumiseen ja ihon värin vaalenemiseen eli väitteet, joita siitä paljon esitetään ja joilla tuotteita markkinoidaan näyttävät pitävän paikkansa. Eri asia on, riittävätkö kosmetiikassa käytetyt aineiden määrät saamaan aikaan vaikutuksia ihosta. Askorbiinihapon optimipitoisuus, jolla se imeytyi



parhaiten, oli tutkimuksen mukaan 20 prosenttia. Tämä on suuri määrä, etenkin kun yleensä kosmeettisissa tuotteissa askorbiinihappoa on korkeintaan 10 prosenttia, todennäköisesti huomattavasti vähemmän. Askorbiinihappo pystyy kyllä imeytymään ihoon ja lisäämään ihon C-vitamiinipitoisuutta, mutta tätä ei voi yleistää koskemaan kaikkia kosmeettisia valmisteita, joissa on askorbiinihappoa. Imeytymiseen vaikutti merkittävästi myös valmisteen pH. Matalassa pH-arvossa 2 imeytyminen oli parempaa kuin neutraalissa pH-arvossa 7, mutta tällaiset valmisteet ovat iholle haitallisia liian happamina, eivätkä mahdollisia käyttää kosmetiikassa. Kosmeettisen tuotteen formulaation pitääkin olla kompromissi. Tuotteen tulee säilyä tarpeeksi kauan, sen vaikuttavien aineiden tulee imeytyä ihoon eikä jäädä voidepohjaan. Erittäin tärkeä seikka kosmetiikassa on tuotteen tuntuma iholla ja visuaalinen miellyttävyys. Kaikkia näitä asioita tulee miettiä ja testata, jotta saadaan aikaan hyvä tuote joka toimii kuten pitääkin. Tuotteen suunnittelussa tulee ottaa kaikki nämä seikat huomioon ja tehdä sopiva kompromissi, jotta tuote on miellyttävä käyttää, sen aktiiviaineet säilyvät riittävän kauan ja ne pystyvät imeytymään ihoon.

C-vitamiinin johdannainen askorbyyli-6-palmitaatti ei ollut säilyvyyden eikä imeytymisen kannalta askorbiinihappoa parempi, mutta askorbyylifosfaattijohdannaisten säilyvyys parani huomattavasti. Niiden imeytyminen ei kuitenkaan ollut juurikaan parempaa verrattuna askorbiinihappoon, joten tämäkään molekyyli ei vaikuta kovin lupaavalta kosmeettisissa tuotteissa. In vitro -kokeissa on saatu lupaavia tuloksia dinatriumisostearyyli-2-O-L-askorbyylifosfaatista. Se vähensi melaniinin määrää 52 prosenttia viljellyissä soluissa. Tulosta ei voi johtaa suoraan oikean ihon olosuhteisiin, mutta tulos on lupaava ja lisätutkimuksia asiasta kannattaa tehdä. Mikäli kyseinen molekyyli pystyy vaikuttamaan samalla tavalla myös oikeassa ihossa, vaikuttaa se käyttökelpoiselta molekyyliä ihoa vaalentavissa tuotteissa. Tutkimuksessa ei testattu molekyylin stabiilisuutta, mikä vaikuttaa oleellisesti molekyylin hyödynnettävyyteen kosmetiikassa. Tämä asia on tärkeä tutkia, ennen kuin molekyyliä voidaan harkita käytettäväksi kosmeettisissa valmisteissa.

Toinen paljon käytetty vitamiini ihonhoidossa on A-vitamiini. Lääketieteessä käytetään retinoidiperheen vahvinta molekyyliä retinolihappoa, mutta kosmetiikassa sen käyttö ei ole sallittua. Kosmetiikan vaikutukseltaan tehokkainta molekyyliä retinolia mainostetaan rypyjä vähentävänä aineena. Vapaaehtoisilla tehdyillä ihotesteillä sen on todettu vaikuttavan rypyjä vähentävänä ja kollageenia lisäävänä. Retinolin on todettu lisäävän ihossa hyaluronihapon ja kollageeni I esiasteen määrää, jotka vaikuttavat rypyjä vähentävinä tekijöinä. Myös retinaldehydin todettiin vaikuttavan ihon kuntoon vastaavalla tavalla. Etuina näissä molekyyleissä verrattuna retinolihappoon on huomattavasti vähäisempi ihon ärsyttävyys, mikä on selkeä etu. Retinaldehydi on vaikutukseltaan retinolia heikompi luokituksen mukaan, mutta sen todettiin kuitenkin vaalentavan ihoa retinolia paremmin. Retinaldehydillä arvellaan olevan myös suoraa vaikutusta ihon pigmenttiin, jolloin se

vaikuttaisi tehokkaammin kuin retinoli, joka pitää muuttaa entsyymaattisesti ihossa. Molemmat molekyylit osoittautuivat käyttökelpoisiksi kosmetiikassa.

Bootsin kaupallisen valmisteen kaksoissokkotutkimus antoi paljon tietoa kosmeettisen tuotteen vaikutuksista ja tehosta. Tuloksia tarkastellessa pitää muistaa, että ihon yleisen kunnon paraneminen saattoi johtua myös yleensä voiteen käytöstä. Etenkin henkilöt, jotka eivät aikaisemmin hoitaneet ihoa, hyötyivät jo päivittäisestä rutiinista ja tuotteen voidepohjan aineista. Tämä seikka otettiin kuitenkin tutkimuksessa huomioon, sillä myös pelkän voidepohjan vaikutukset ihoon selvitettiin. Pelkällä voidepohjan käytölläkin saatiin huomattavia visuaalisia parannuksia ihossa aikaan. Tutkimuksessa saatiin kuitenkin vielä enemmän tuloksia aikaan niillä henkilöillä, jotka käyttivät varsinaista valmistetta, joten tuotteen vaikuttavilla aineilla oli selvästi vaikutusta ihon kuntoon. Voide sisälsi useita antioksidantteja, joten yksittäisen aineen vaikutuksia ei kokeessa saatu selville.

Vitamiineilla saadaan selvästi aikaan sekä visuaalisesti näkyviä tuloksia että mitattavissa olevia muutoksia ihoon. Näiden käyttö kosmetiikassa ei siis ole tuulesta temmattua, vaan se voidaan perustella myös tieteellisesti. Kuitenkin osa esimerkiksi C-vitamiinin johdannaisista ei vaikuttanut kovin tehokkaalta, mutta silti niitä käytetään kosmetiikassa. Kosmetiikan raaka-aineiden määrää ei ilmoiteta muuten kuin suuruusjärjestyksellä tuotteen INCI-luettelossa. Kahden eri tuotteen vertaaminen keskenään on miltei mahdotonta, sillä raaka-aineet voivat olla hyvin samassa järjestyksessä, mutta pitoisuuserot tuotteissa ovat huomattavat. Lisäksi aineiden absoluuttinen määrä tuotteessa ei selviä INCI-luettelon perusteella, mikä olisi tärkeä tietää vertailua tehtäessä.

Lääkevalmisteissa tulee ilmoittaa vaikuttavat aineet ja niiden pitoisuudet. Myös elintarvikkeissa on ilmoitettu ravintoaineiden määrät. Pitäisikö myös kosmetiikan vaikuttavat aineet ilmoittaa, jotta kuluttaja voisi vertailla tuotteita keskenään? Tähän asiaan liittyy monia seikkoja. Kosmeettisen tuotteen vaikuttavia aineita on hankala määrittää, sillä monet aineet ovat esimerkiksi ihoa kosteuttavia ja ihon kuntoa parantavia. Monen aineen yhdistelmän vaikutukset on mahdotonta eritellä. Mitkä aineet ovat kosmetiikan vaikuttavia aineita, kenties juuri vitamiinit voitaisiin luokitella sellaisiksi, mutta entäpä esimerkiksi kasviöljyt? Ne sisältävät monia aineita, ne kosteuttavat ihoa rasvahapoillaan ja sisältävät vitamiineja, jotka vaikuttavat ihoon. Tällaisen aineen vaikutus perustuu moneen tekijään, joten niiden yksilöiminen on mahdotonta. Monen raaka-aineen tehtävä on toimia voidepohjana, jotta tuote saadaan tehtyä, mutta niilläkin on esimerkiksi kosteuttavia ja suojaavia vaikutuksia ihoon.

Kosmetiikkatuotteen raaka-aineiden tarkempi selvitys saattaisi hankaloittaa myös kosmetiikkateollisuutta. Kopiointi on valitettavan yleistä ja tarkkojen ainesosaluettelojen olemassaolo todennäköisesti helpottaisi väärennösten tekemistä. Kenties asiaa auttaisi, jos edes selkeästi mainonnassa esiin tuotavien aineiden määrät ilmoitettaisiin tarkasti.

Kuluttajan saattaisi olla kuitenkin hankalaa verrata tuotteita ainesosaluetteloista huolimatta, sillä monet aineet ja termit ovat maallikolle vieraita. Yhtälö vaikuttaa hankalalta. Vielä kun siihen lisätään kuluttajan henkilökohtaiset mieltymykset esimerkiksi tietynmalliseen pakkaukseen tai voiteen väriin tai tuoksuun, saattaa kuluttaja kokea tuotteen iholleen parempana kuin toisen täysin vastaavan. Myös voidepohja ratkaisee merkittävästi miltä tuote tuntuu iholla, miten se levittyy ja miten tuote käyttäytyy iholla.

Vitamiinit ovat paljon käytettyjä kosmetiikassa ja syystä, sillä ne pystyvät vaikuttamaan ihoon myös ulkoisesti käytettynä. Niistä esitettyjä väittämiä pitää kuitenkin tarkastella kriittisesti, sillä mikään ulkoinen tuote ei pysty korvaamaan terveellisiä elämäntapoja. Niiden avulla voidaan kuitenkin saada ihoa kirkkaammaksi ja hienoja juonteita häivytettyä. Terveelliset elämäntavat eivät täysin määritä ihon kuntoa, vaan siihen vaikuttavat myös perinnölliset seikat. Kosmeettiset tuotteet voivat kuitenkin auttaa silloin, kun ihossa alkaa näkyä ikääntymisen merkkejä, sillä iho ei loputtomiin jaksa pysyä yhtä elinvoimaisena ja kauniina kuin nuorempana.

## Lähteet

Antille C, Tran C, Sorg O, Carraux P, Didierjean L ja Saurat JH 2003. Vitamin A exerts a photoprotective action in skin by absorbing ultraviolet B radiation. *The Journal of Investigative Dermatology* vol 121 no 5 1163-1167.

Bayerl CH 2008. Beta-carotene in dermatology: does it help? *Acta Dermatoven APA* vol 17 no 4 160-166.

Callaghan TM ja Wilhelm KP 2008a. A review of ageing and an examination of clinical methods in the assessment of ageing skin. Part I: cellular and molecular perspectives of skin ageing. *International Journal of Cosmetic Science* 30, 313-322.

Callaghan TM ja Wilhelm KP 2008b. A review of ageing and an examination of clinical methods in the assessment of ageing skin. Part II: Clinical perspectives and clinical methods in the evaluation of ageing skin. *International Journal of Cosmetic Science* 30, 323-332.

Elmore AR 2005. Final report of the safety assessment of L-ascorbic acid, calcium ascorbate, magnesium ascorbate, magnesium ascorbyl phosphate, sodium ascorbate, and sodium ascorbyl phosphate as used in cosmetics. *International Journal of Toxicology* 24 supp 2:51-111.

Feingold KR 2007. The role of epidermal lipids in cutaneous permeability barrier homeostasis. *Journal of Lipid Research* 48, 2531-2546.

Fisher GJ, Kang S, Varani J, Bata-Csorgo Z, Wan Y, Datta S ja Voorhees JJ 2002. Mechanisms of photoaging and chronological skin aging. *Archives of dermatology* 138:1462-1470.

Hiltunen E, Holmberg P, Kaikkonen M, Lindblom-Yläne S, Nienstedt W ja Wähälä K (toim.) 2005. Galenos, Ihmiselimistö kohtaa ympäristön. Helsinki: Werner Söderström Osakeyhtiö.

Kafi R, Kwak HSR, Schumacher WE, Cho S, Hanft VN, Hamilton TA, King AL, Neal JD, Varani J, Fisher GJ, Voorhees JJ ja Kang S 2007. Improvement of naturally aged skin with vitamin A (retinol). *Archives of Dermatology* 143: 606-612.

Lee J-S, Kim J-W, Han S-H, Chang I-S, Kang H-H, Lee O-S, Oh S-G ja Suh K-D 2004. The stabilization of L-ascorbic acid in aqueous solution and water-in-oil-in-water double emulsion by controlling pH and electrolyte concentration. *Journal of Cosmetic Science*, 55, 1-12.

Maia Campos PMBG, Gonçalves GMS ja Gaspar LR 2008. *In vitro* antioxidant activity and *in vivo* efficacy of topical formulations containing vitamin C and its derivatives studied by non-invasive methods. *Skin Research and Technology* 14:376-380.

Manela-Azulay M ja Bagatin E 2009. Cosmeceuticals vitamins. *Clinics in Dermatology* 27, 469-474.

Marvola M, Urtti A ja Mönkkönen J 1999. Biofarmasia ja farmakokinetiikka, Fortis ry, Hakapaino Oy, Helsinki

Matsuda S, Shibayama H, Hisama M, Ohtsuki M ja Iwaki M 2008. Inhibitory effects of a novel ascorbic derivative, disodium isostearyl 2-O-L-ascorbyl phosphate on melanogenesis. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 56 (3) 292-297.

Mukherjee S, Date A, Patravale V, Korting HC, Roeder A ja Weindl G 2006. Retinoids in the treatment of skin aging: an overview of clinical efficacy and safety. *Clinical Interventions in Aging* 1(4), 327-348.

Oikarinen A ja Tasanen-Määttä K 2003. Ihon rakenne, tehtävät ja toiminta. Kirjassa Ihotaudit toim. Hannuksela M, Karvonen J, Reunala T ja Suhonen R. Duodecim. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy, 12-22.

- Ortonne J-P 2006. Retinoid therapy of pigmentary disorders. *Dermatologic Therapy* 19: 280-288.
- Parsons KK, Maeda NM, Yamauchi M, Banes AJ ja Koller BH 2006. Ascorbic acid-independent synthesis of collagen in mice. *American Journal of Physiology, Endocrinology and Metabolism* 290:E1131-E1139.
- Pinnell SR 2002. Ascorbyl-6-palmitate is not ascorbic acid. *Journal of Investigative Dermatology* 119, 991.
- Pinnell SR, Yang H, Omar M, Riviere NM, DeBuys HV, Walker LC, Wang Y ja Levine M. 2001. Topical L-Ascorbic Acid: Percutaneous Absorption Studies. *Dermatologic Surgery* 27, 137-142.
- Rivers JK. 2008. The role of cosmeceuticals in antiaging therapy. *Skin therapy letter* 13(8):5-9.
- Segall AI ja Moyano MA 2008. Stability of vitamin C derivatives in topical formulations containing lipoic acid, vitamins A and E. *International Journal of Cosmetic Science* 30, 453-458.
- Shibayama H, Hisama M, Matsuda S, Ohtsuki M ja Iwaki M 2008. Effect of a novel ascorbic derivative, disodium isostearyl 2-O-L-ascorbyl phosphate on human dermal fibroblasts: Increased collagen synthesis and inhibition of MMP-1. *Biological and Pharmaceutical Bulletin* 31(4)563-568.
- Sorg O, Antille C, Kaya G ja Saurat J-H 2006. Retinoids in cosmeceuticals. *Dermatologic Therapy* 19: 289-296.
- Tobin DJ 2006. Biochemistry of human skin - our brain on the outside. *Chemical Society Reviews* 35:52-67.
- Trommer H ja Neubert RHH 2006. Overcoming the Stratum Corneum: The modulation of Skin Penetration. *Skin Pharmacology and Physiology* 19, 106-121.
- Watson REB, Ogden S, Cotterell LF, Bowden JJ, Bastrilles JY, Long SP ja Griffiths CEM 2009. Effects of a cosmetic "anti-ageing" product on photoaged skin. *British Journal of Dermatology* 161: 419-426.
- Yang JH, Lee SY, Han YS, Park KC ja Choy JH 2003. Efficient transdermal penetration and improved stability of L-ascorbic acid encapsulated in an inorganic nanocapsule. *The Bulletin of the Korean Chemical Society* 24(4) 499-503.
- Yourick JJ, Jung CT ja Bronaugh RL 2008. *In vitro* and *in vivo* percutaneous absorption of retinol from cosmetic formulations: Significance of the skin reservoir and prediction of systemic absorption. *Toxicology and Applied Pharmacology* 231, 117-121.

## Internet-lähteet

Allemann IB ja Baumann L 2008. [verkkodokumentti] Antioxidants used in skin care formulations. Skin therapy letter vol 13.  
<http://www.skintherapyletter.com/2008/13.7/2.html>, haettu 10.1.2010

Bella 2010, [verkkodokumentti] [http://www.bellavita.fi/bella30/a\\_vitamiini.php](http://www.bellavita.fi/bella30/a_vitamiini.php), haettu 13.3.2010

BM Optirenin 2009, [verkkodokumentti]  
[http://www.mediwell.fi/mediwell\\_broker\\_oy\\_tuotteet/bm\\_optiretin](http://www.mediwell.fi/mediwell_broker_oy_tuotteet/bm_optiretin), haettu 7.12.2009

Bottega Verde, [verkkodokumentti]  
[http://www.bottegaverde.fi/epages/OVK.sf/fi\\_FI?ObjectPath=/Shops/02072009-148540/Products/510081](http://www.bottegaverde.fi/epages/OVK.sf/fi_FI?ObjectPath=/Shops/02072009-148540/Products/510081), haettu 10.11.2009

Brannon H 2009. [verkkodokumentti] Stratum corneum anatomy, the key to healthy, attractive skin. [http://dermatology.about.com/od/anatomy/ss/sc\\_anatomy.htm](http://dermatology.about.com/od/anatomy/ss/sc_anatomy.htm), haettu 13.12.2009

C-boost 2010, [verkkodokumentti]  
[http://www.karl-ludwig.fi/tuotteet\\_ja\\_hoidot/kotihoitotuotteet/](http://www.karl-ludwig.fi/tuotteet_ja_hoidot/kotihoitotuotteet/), haettu 13.3.2010

Fineli 2009, [verkkodokumentti] <http://www.fineli.fi/component.php?compid=2029&lang=fi>, haettu 21.12.2009

Ihmisen ihmeet, [verkkodokumentti]  
<http://www.netikka.net/mpeltonen/siirretyt/tekstit/ihminen.htm#iho>, haettu 19.11.2009

CosIng 2009, [verkkodokumentti] <http://ec.europa.eu/enterprise/cosmetics/cosing>, haettu 10.11.2009

Hannuksela M ja Haahtela T 2007. Antioksidantit, [verkkodokumentti]  
[http://www.terveyskirjasto.fi/terveyskirjasto/tk.koti?p\\_artikkeli=alg00092#s2](http://www.terveyskirjasto.fi/terveyskirjasto/tk.koti?p_artikkeli=alg00092#s2), haettu 22.2.2010

Kosmetiikkalaki 2005, [verkkodokumentti]  
<http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2005/20050022>, haettu 28.11.2009

Majamaa K 1997. [verkkodokumentti] Sidekudos ja aivovaltimo-aneurysmien synty. Duodecim 113(18)1757. <http://www.duodecimlehti.fi>, haettu 7.1.2010

Phyris Vitamin A 2010, [verkkodokumentti] <http://www.cosme.fi/pd.php?p=1918>, haettu 13.3.2010

Skin care forum 2009, [verkkodokumentti]  
[http://www.scf-online.com/english/37\\_e/skinpenetration37\\_e.htm](http://www.scf-online.com/english/37_e/skinpenetration37_e.htm), haettu 21.12.2009

Vichy Lift Activ 2010, [verkkodokumentti] [http://www.vichy.fi/#/tuotteet/liftactiv\\_cxp](http://www.vichy.fi/#/tuotteet/liftactiv_cxp), haettu 13.3.2010

Vitamin A 2002, [verkkodokumentti]  
<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/schnepp/vitamina.html#vita>, haettu 23.11.2009

## Kuvalähteet

Kuva 1. Ihmisen ihmeet 2009. Ihon rakenne.

<http://www.netikka.net/mpeltonen/siirretyt/tekstit/ihminen.htm#iho>, haettu 19.11.2009

Kuva 2. Brannon 2009. Stratum corneumin rakenne.

[http://dermatology.about.com/od/anatomy/ss/sc\\_anatomy.htm](http://dermatology.about.com/od/anatomy/ss/sc_anatomy.htm), haettu 13.12.2009

Kuva 3. Brannon 2009. Epidermiksen rakenne.

[http://dermatology.about.com/od/anatomy/ss/sc\\_anatomy.htm](http://dermatology.about.com/od/anatomy/ss/sc_anatomy.htm), haettu 13.12.2009

Kuva 4. Skin care forum 2009. Aineiden imeytymisreitit stratum corneumin läpi.

[http://www.scf-online.com/english/37\\_e/skinpenetration37\\_e.htm](http://www.scf-online.com/english/37_e/skinpenetration37_e.htm), haettu 21.12.2009

Kuva 5. Skin care forum 2009. eri mekanismit ihon läpäisyyn. [http://www.scf-](http://www.scf-online.com/english/37_e/skinpenetration37_e.htm)

[online.com/english/37\\_e/skinpenetration37\\_e.htm](http://www.scf-online.com/english/37_e/skinpenetration37_e.htm), haettu 21.12.2009

Kuva 6. C-vitamiinin ja sen johdannaisten rakennekaavoja. Segall AI ja Moyano MA 2008.

Stability of vitamin C derivatives in topical formulations containing lipoic acid, vitamins A and E. *International Journal of Cosmetic Science* 30, 453-458.

Kuva 7. Retinolijohdannaisten kemiallisia kaavoja. Sorg O, Antille C, Kaya G ja Saurat J-H

2006. Retinoids in cosmeceuticals. *Dermatologic Therapy* 19: 289-296.