

Glykole in Hautpflegemitteln und Dermatika

veröffentlicht in medical Beauty Forum 2017 (5), 14-18

Glykole kommen als Hilfs- und Wirkstoffe in Hautpflegemitteln und Dermatika besonders häufig vor. Sie bewirken unter anderem, dass die Präparate mikrobiologisch einwandfrei sind, sich haptisch angenehm anfühlen und die Hautfeuchte erhöhen. Was sie können, lesen sie hier.

Glykole sind mit dem Trinkalkohol verwandt. Chemisch gesehen unterscheiden sich Glykole vom Trinkalkohol und anderen Alkoholen wie Isopropyl-, Propyl- oder dem langkettigen Cetylalkohol durch die Anzahl der alkoholischen Hydroxygruppen (OH). Während der Trinkalkohol alias Ethanol eine OH-Gruppe besitzt, sind es beim Ethylenglykol alias Ethandiol zwei OH-Gruppen. Analog sind die länger-kettigen Glykole aufgebaut: Propylenglykol, Butylenglykol, Pentylenglykol, Hexylenglykol etc.

Die Tatsache, dass sich diese Verbindungen durch einen süßlichen Geschmack auszeichnen, hat ihnen ihren Namen gegeben, der aus dem Griechischen entlehnt ist und so viel wie süß bedeutet. Chemisch sehr nahe verwandt sind Glycerin alias Propantriol mit 3, die Monosaccharide wie Glucose mit 5 und Zuckeralkohole wie Sorbit (E 420) alias Hexanhexol mit 6 Hydroxygruppen.

Antimikrobielle Aktivität

Eine typische Eigenschaft der Glykole ist die Hemmung mikrobieller Tätigkeiten ab Erreichen der minimalen Hemmkonzentration (MIC) – ähnlich wie beim Trinkalkohol. So sterben die Hefen bei der alkoholischen Gärung von Traubensaft zu Wein ab, wenn eine bestimmte Alkoholkonzentration erreicht ist. Daher werden Glykole gern als Alkoholversatz zur Haltbarmachung von Kosmetika verwendet. Denn Alkohol ist geruchlich nicht erwünscht und verdunstet leicht. Dies kann beim häufigen Öffnen eines wässrig-alkoholischen Produktes zur Unterschreitung der MIC führen, mit der Folge, dass das Produkt mikrobiologisch instabil wird und verdirbt. Bei Glykolen kennt man das Problem nicht, denn sie sind durchweg nicht flüchtig.

Propylenglykol

Das bei weitem häufigste Glykol ist das Propylenglykol. In der Vergangenheit wurde sporadisch über allergische Reaktionen berichtet, die heute immer noch kolportiert werden, obwohl sie offensichtlich auf Verunreinigungen

zurückzuführen waren. Dazu muss man wissen, dass die Synthese aus Propylen über Propylenoxid erfolgt und dementsprechend bei der Reaktion mit Wasser verschiedene Ether als Nebenprodukte und Restspuren von Propylenoxid auftreten können. Die Hautklinik der Universität Karlsruhe konnte zeigen, dass beim Propylenglykol in der gegenwärtigen hohen Reinheit trotz intensiver Verwendung kein Sensibilisierungsrisiko zu befürchten ist. Ähnlich günstig sind die ermittelten Verträglichkeitsdaten, die neben einer sehr geringen Toxizität keine Anhaltspunkte auf MCT-Eigenschaften (M = mutagen, C = carcinogen, T = teratogen) ergeben. Das unterscheidet das Propylenglykol auch von den erlaubten Konservierungsstoffen der Kosmetikverordnung (KVO), die zwar allesamt mit sehr viel niedrigeren Konzentrationen eingesetzt werden können, aber ausnahmslos ein allergenes Potenzial besitzen.

Propylenglykol ist als Lebensmittelzusatzstoff (E 1520) zugelassen und dient im Übrigen auch als Zusatzstoff bei Tabak und E-Zigaretten. Dort wie beim Einsatz in Kosmetika stehen die wasserbindenden und Lösemittel-Eigenschaften im Vordergrund. Propylenglykol ist auch ein beliebtes Lösemittel für Pflanzenextrakte ("Botanicals"), da Propylenglykol bei nahezu gleichen Eigenschaften preiswerter als versteuerter Trinkalkohol ist und darüber hinaus eine Alternative zum billigen, mit Weichmachern (Phthalsäureester) vergällten Alkohol (Alcohol denat.) darstellt.

Das eingangs erwähnte Ethylenglykol wird für den Frostschutz in der Kühlerflüssigkeit der Autos und die Herstellung schauriger Nebel in Film und Fernsehen verwendet. Es kommt in Kosmetika nur selten vor. Sein Hauptmetabolit im menschlichen Körper, die vom Rhabarber bekannte Oxalsäure, ist in gewerblichen Haarbehandlungsmitteln nur bis zu 5% zugelassen und für seine nierenschädigende Wirkung bekannt. Ein weiterer Metabolit des Ethylenglykols ist die zu den Alpha-Hydroxysäuren (AHA) gehörige Glykolsäure, deren Natrium- und Kaliumsalze Bestandteile von Feuchtigkeitscremes sind. Vielfältige Metabolite entstehen

beim Abbau höhermolekularer Glykole wie dem Pentylenglykol (siehe unten).

Moisturizer

Glykole, insbesondere Propylenglykol, Butylenglykol und Pentylenglykol, sind hygroskopisch, d. h. sie ziehen Wasser an und binden es durch Wasserstoffbrücken. Kosmetika mit diesen Stoffen erhöhen die Hautfeuchte. Die Wasserbindung ist beim verwandten, hauteigenen Glycerin (Komponente des Natural Moisturizing Factor [NMF]) besonders stark ausgeprägt. Die in diesem Zusammenhang immer wieder geäußerte Vermutung, dass das von Glycerin gebundene Wasser für die Haut nicht mehr zur Verfügung steht und letztlich doch eine Austrocknung der Haut verursacht wird, konnte selbst bei hohen Konzentrationen nicht bestätigt werden. Allerdings werden die stark hydrophilen Verbindungen bei der Hautreinigung leicht ausgewaschen. Hoch dosierte Glycerin-Cremes haben daher bei der Applikation eine hervorragende feuchtigkeitsspendende Wirkung, lassen aber das Gefühl einer vergleichsweise trockenen Haut zurück, wenn das Glycerin durch eine spätere Reinigung zum großen Teil wieder herausgelöst wird. Diese Wirkung lässt sich durch Senkung des Glycerin-Anteils und Steigerung der Lipidkonzentration weitgehend neutralisieren. Übrigens: Wenn der Konzentrationsausgleich wasserlöslicher Stoffe in der Haut gestört ist, kann es beim Auftragen wasserhaltiger Hautpflegemittel, insbesondere Öl-in-Wasser-Emulsionen zu Reizungen in Form eines Brennens kommen – eine Situation, die unter anderem bei Rosacea anfälliger Haut und perioraler Dermatitis häufig ist. Je kleiner das Molekulargewicht und je höher die Konzentration der in der Wasserphase gelösten Stoffe sind, umso stärker fällt die Reaktion aus. Ein typisches Beispiel ist Harnstoff, der ebenfalls Bestandteil des erwähnten NMF ist.

Glycerin wird neben Propylenglykol am häufigsten in Hautpflegemitteln verwendet. Es entsteht unter anderem beim hautenzymatischen Abbau von natürlichen Fetten und Ölen, deren Hauptbestandteile Triglyceride sind – in Triglyceriden ist Glycerin mit drei Fettsäuren verestert. Glycerin kann daher durch Verseifung natürlicher Öle oder biotechnologisch mithilfe von Hefen hergestellt werden. Eine weitere Alternative ist die chemische Synthese aus Propen über mehrere Zwischenstufen. Entgegen der Auffassung mancher spirituell geprägter Befürworter von Naturstoffen gibt es keinerlei Unterschied zwischen pflanzlichem, biotechnologischem und synthetischem Glycerin. Für die Verwendung in Kosmetika ist allein die Abwesenheit von Verunreinigungen ent-

scheidend. Eine ähnliche Affinität zu Wasser wie das Glycerin hat sein Glucosid – eine Verbindung von Glycerin mit Glucose (Traubenzucker). Der Naturstoff soll darüber hinaus das Aquaporin-3 der Zellen stimulieren. Aquaporine sind Membranproteine, die die Zufuhr von Wasser in die Zellen kontrollieren.

Vielfältige Verwendung

Zwischenstufen bei der Verseifung von Triglyceriden zu Glycerin und freien Fettsäuren sind Diglyceride mit zwei Fettsäuren und Monoglyceride mit einer Fettsäure am Glycerin. Sie gehören zu den ältesten Emulgatoren und haben den Vorteil absolut physiologisch zu sein, d. h. sie können problemlos abgebaut und verstoffwechselt werden. Ihr Nachteil ist es, dass ihre Emulsionen während der Lagerung chemischen und physikalischen Veränderungen unterliegen, die mit Konsistenzänderungen verbunden sind. Ähnliche Eigenschaften haben die Monoester des Ethylenglykols ("Glykolester"), also die Verbindung des Ethylenglykols mit einer Fettsäure.

Zuckeralkohole stehen den Glykolen und dem Glycerin strukturell sehr nahe und binden ebenfalls effektiv Wasser. Sie sind allerdings nicht mehr flüssig, sondern fest. Das eingangs erwähnte Sorbitol (Sorbit) ist der wichtigste Vertreter, hat einen süßen Geschmack und wird als Zuckeraustauschstoff verwendet. Sorbitol ist ein häufiger Pflanzenbestandteil. Es wird großtechnisch aus Stärke hergestellt, die erst zu Glucose gespalten und anschließend reduziert wird. Dem Sorbitol ähnlich sind Mannitol (Mannit), ein Inhaltsstoff von Algen, Strand- und Wattpflanzen, das körpereigene Inositol (Inosit) sowie Xylitol (Xylit) und Maltitol (Maltit).

Zuckeralkohole wirken wie die Glykole ab einer gewissen Schwellenkonzentration antimikrobiell. Daher lassen sich Ethanol, Glykole, Glycerin und Zuckeralkohole (vorwiegend Sorbitol) wahlweise miteinander kombinieren und für konservierungsstofffreie Hautpflegemittel verwenden – wie beim Propylenglykol beschrieben. Die Einzelkomponenten der Mischungen können dabei niedriger dosiert werden als es bei Verwendung eines Stoffes allein notwendig wäre. Sensibilisierungen, wie man sie von Konservierungsstoffen kennt, sind dabei praktisch ausgeschlossen. Selbstverständlich könnte man auch die nahe verwandten Monosaccharide mit ihren fünf alkoholischen Hydroxygruppen einbeziehen. Sie sind aber wegen ihrer Klebrigkeit selten im Einsatz – Beispiele sind Präparate mit Honigzusätzen.

Polyethylenglykole (PEG)

Abschließend sind noch die Polyethylenglykole (PEG) zu erwähnen. Sie enthalten zwei Hydroxygruppen nicht nebeneinander wie die meisten Glykole, sondern jeweils am Ende einer langen Kette. PEG entstehen durch Verknüpfung von Ethylenglykol-Molekülen unter Wasseraustritt. Aus zwei Molekülen Ethylenglykol entsteht so das Diethylenglykol, das vor Jahren eine unrühmliche Bekanntheit erlangt hat, als festgestellt wurde, dass mancher Wein seinen abgerundeten Geschmack dem Diethylenglykol als Additiv verdankte. Aus Diethylenglykol entsteht mit einem weiteren Ethylenglykol-Molekül das Triethylenglykol usw. bis zum Polyethylenglykol (poly = viel). Synthetisch stellt man Polyethylenglykole aus Ethylenoxid (EO) und Wasser her. Im Gegensatz zu den Glykolen werden die Polyethylenglykole körperlich nicht abgebaut. Sie werden allerdings aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes auch nicht resorbiert. PEG sind wasserlöslich und binden Wasser – allerdings vergleichsweise weniger als die niedrigmolekularen Glykole. Als Filmbildner haben sie jedoch Einfluss auf den transepidermalen Wasserverlust (TEWL), d. h. sie verzögern den Austritt von Wasserdampf aus der Haut. PEG glätten die Hautoberfläche und werden in Kosmetika zur Konsistenzregulierung eingesetzt. Sie zeigen keinerlei antimikrobielle Aktivität.

Durch chemische Bindung von langkettigen Alkoholen an PEG erhält man typische Emulgatoren, die in der INCI-Deklaration durch die

Endung "eth" zu erkennen sind. Die der Bezeichnung nachfolgende Zahl in Klammern gibt die Anzahl der EO-Gruppen an. So verbirgt sich z. B. hinter der INCI-Bezeichnung Laureth-10 ein C₁₂-Alkohol, der mit 10 EO-Einheiten verknüpft ist. Wenn das Kettenende sulfatiert wird, entsteht das Laurethsulfat, bei dem es sich um einen starken anionischen Emulgator handelt. Je länger die PEG-Kette in den Emulgatoren ist, umso geringer ist das Irritationspotential der Emulgatoren. Für alle PEG-Verbindungen, insbesondere für die Emulgatoren, ist ein hoher Auswascheffekt typisch, da sie in der Haut nicht abgebaut werden und dementsprechend in Gegenwart von Wasser – sprich Reinigung – wieder Lipide emulgieren und diese aus der Haut heraus transportieren. PEGs sind in Gegenwart von UV-Strahlung sauerstoffempfindlich. Die damit verbundene Bildung von Peroxiden wird in der Regel mit antioxidativen Zusätzen verhindert. Andernfalls entwickeln sich durch die Peroxide auf der Haut entzündliche Irritationen ("Mallorca-Akne").

Abbau von Glykolen

Der humanbiologische Abbau von Glykolen wird in der nachfolgenden Abbildung am Beispiel des Pentylenglykols gezeigt.

Dr. Hans Lautenschläger

