

Spurenelemente – Kleine Lebenshelfer

veröffentlicht in Kosmetische Praxis 2011 (3), 13-15

Sie kommen im menschlichen Körper nur in verschwindend geringen Mengen vor. Und trotzdem: Sinkt ihre Konzentration ab, kommt es zu schweren Mangelerscheinungen. Alles über ihre Funktion, Wirkung und Bedeutung in der Kosmetik finden Sie hier.

Als Spurenelemente bezeichnet man Elemente, die im Körper in sehr geringen Konzentrationen vorkommen, aber dennoch ähnlich wie die Vitamine lebenswichtig (essenziell) sind. Zu ihnen gehören:

- Chrom (Cr)
- Cobalt (Co)
- Eisen (Fe)
- Fluor (F)
- Iod (I)
- Kupfer (Cu)
- Mangan (Mn)
- Molybdän (Mo)
- Selen (Se)
- Silizium (Si)
- Zink (Zn)

Es gibt eine Reihe weiterer Elemente, bei denen nicht sicher ist, ob sie ebenfalls essenziell sind. Mit Ausnahme des Siliziums, Fluors und Iods haben die Spurenelemente durchweg eine Bedeutung für biologische Redoxreaktionen – die Oxidation und Reduktion organischer Verbindungen. Einige dieser Elemente liegen im Körper im Gleichgewicht vor und beeinflussen sich gegenseitig. So reduziert z. B. eine hohe Konzentration von Kupfer die Verfügbarkeit von Zink und umgekehrt. D. h. bei Überschuss des einen Elementes tritt ein Mangel des anderen ein. Fast alle Elemente spielen in irgendeiner Weise eine Rolle für die Funktionalität der Haut.

Oral oder topisch?

Spurenelemente werden mit der Nahrung aufgenommen, meistens durch Gemüse, Nüsse, Getreidesamen oder Algen (Iod), andere hauptsächlich durch Fleisch oder Innereien. Sie werden dann in die entsprechenden Enzyme oder Hormone eingebaut und gemäß ihrer Funktion im Körper verteilt. Die topische Applikation ist mit wenigen Ausnahmen auf Enzyme oder organische Verbindungen wie z. B. Kupferpeptide beschränkt. Einfache Salze werden selten eingesetzt; Ausnahmen bilden Salze des Kupfers und Zinks. Salze anderer Spurenelemente können kontraproduktiv sein. So fördern etwa freie

Eisen- und Cobaltsalze bei Einwirkung von UV-Licht katalytisch die Bildung freier Radikale sowohl in der Haut als auch in kosmetischen Produkten. Da Eisen- und Cobaltverbindungen in Rohstoffen oder durch Kontamination während des Gebrauchs von Tiegelpunkten nie ganz auszuschließen sind, findet man in vielen Kosmetika Additive, die diese Elemente komplexieren und unschädlich machen. Typisch sind Zitronensäure (Citrates), Phosphorsäure (Phosphate) oder EDTA.

Funktionen und Nebenwirkungen

Chrom ist ein essenzielles Element des Glucosestoffwechsels.

Die Toxizität von Chromverbindungen ist je nach Oxidationsstufe unterschiedlich. Während Chrom-III-Verbindungen (Cr^{3+}) eine geringe Toxizität aufweisen, ist Cr^{6+} (Chrom-VI: Chromate, Dichromate) für seine allergene und cancerogene Wirkung bereits in sehr kleinen Mengen bekannt. Erkrankungen durch Chromverbindungen, insbesondere im Bauhandwerk, zählen zu den Berufskrankheiten.

Chromoxid wird als Grünpigment eingesetzt; Bedingung der KVO: frei von Chromationen. Wasserlösliche Chromsalze sind generell in Kosmetika verboten.

Cobalt ist das Zentralatom im Vitamin B_{12} , einer Vorstufe des Coenzym B_{12} , das Umlagerungsreaktionen katalysiert. Vitamin B_{12} kann Stickstoffoxidradikale abfangen.

Cobalt (Co^{2+}) ist cancerogen¹. Daher werden in metallverarbeitenden Betrieben strenge Anforderungen an Cobaltkontaminationen in Arbeitsflüssigkeiten wie Schleifkühlmitteln oder inhalierbaren Stäuben gestellt.

Die Verwendung von Cobaltsalzen wie Cobaltchlorid und Cobaltsulfat ist in kosmetischen Mitteln explizit verboten.

Eisen ist in Hämoglobin (Blutfarbstoff) und Myoglobin enthalten. Beide Proteine transpor-

¹ Quelle: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (baua)

tieren Sauerstoff. Das Myoglobin regelt den intrazellulären Sauerstofftransport. Eisen ist an Enzymen beteiligt, die unter anderem Peroxide abbauen (Peroxidasen, Katalase) und umgekehrt in der Lage sind, Wasserstoffperoxid zu erzeugen. Peroxidasen können z. B. Jodid zu Iod oxidieren, aus dem die iodhaltigen Thyroxine der Schilddrüse resultieren. Eisenhaltige Hämproteine wie Cytochrom P450 hydroxylieren organische Verbindungen mit molekularem Sauerstoff. Sowohl endogene als auch exogene Eisensalze (Fe^{2+}) können zusammen mit Wasserstoffperoxid hochreaktive Hydroxyradikale ($\text{HO}\bullet$) bilden, die nicht-selektiv jede organische Verbindung unter Bildung von Radikalen und Fe^{3+} angreifen (Fenton-Reaktion). In biologischen Systemen wird Fe^{3+} wieder zu Fe^{2+} reduziert, so dass der Prozess bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxid wieder von vorne beginnt². Eisen, zeigt oral in Form seiner löslichen Salze keine oder nur geringe Toxizität.

Eisenoxid, Eisenhydroxid, Eisenhexacyanoferrat dienen als Gelb-, Orange-, Rot-, Braun-, Blau- und Schwarzpigmente. Eisensalze finden wegen der Auslösung autoxidativer Prozesse in Kosmetika keine Verwendung.

Fluor ist wichtig für die Härte des Zahnschmelzes.

Aufgrund seiner zahnerhaltenden Eigenschaft und geringen Toxizität ist immer wieder die Fluoridisierung von Trinkwasser im Gespräch. Fluor ist in Form genau definierter Salze (Fluoride) und Dosierungsgrenzen in Zahnbehandlungsmitteln zugelassen.

Iod³: kommt im L-Thyroxin und Trijodthyroxin vor. Beides sind Hormone der Schilddrüse, die im gesamten Körper viele Wachstums- und Stoffwechselfvorgänge regulieren. Dabei handelt es sich unter anderem um die Entwicklung der Nervenzellen, die Kontrolle der Herz-Kreislauf-Funktionen und die Genexpression.

Iodsalze (Jodide) kommen im Meerwasser vor und besitzen nur eine geringe Toxizität.

In der Kosmetik hat nur das Iodpropinylbutylcarbamat als Konservierungsstoff eine Bedeutung.

Kupfer ist in Oxidoreduktasen enthalten, unter anderem in der Tyrosinase, die für die Melaninbildung zuständig ist, oder in der Superoxiddismutase (SOD; siehe Zink). Kupferionen (Cu^+) bilden analog der Fenton-Reaktion (siehe

Fe^{2+}) mit Wasserstoffperoxid aggressive Hydroxyradikale.

Kupfersalze wirken wie Silbersalze antibakteriell. Höhere Dosen von Kupfersulfat bewirken Brechreiz.

Kupferhaltige Pigmente mit Ausnahme von Kupfer-Chlorophyllverbindungen sind in Kosmetika verboten. Das körpereigene Copper Tripeptide-1 (INCI) wird in Gesichtscremes verwendet; es verstärkt die Kollagenbildung bei strahlengeschädigter Haut und reduziert Falten⁴. Ein anderes häufig verwendetes Salz ist Kupfergluconat.

Mangan: ist in der Pyruvatcarboxylase, der Mangan-Superoxiddismutase (SOD) der Mitochondrien und vielen anderen Enzymen enthalten. Mangan besitzt die Fähigkeit, andere Enzyme zu aktivieren. Mangansalze (Mn^{2+}) können in Verbindung mit einer Schmalband UVB-Therapie (311 nm) eine Repigmentierung bei Vitiligo bewirken⁵. Die Wirkung entspricht gleichsam einer Katalase, indem intermediär gebildete Mn^{3+} -Ionen mit zellulärem Wasserstoffperoxid zu Mn^{2+} und freiem Sauerstoff abreagieren. Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit Mangandioxid (Braunstein) ist aus der anorganischen Chemie bekannt.

Manganverbindungen gelten als wenig toxisch. Manganammoniumdiphosphat ist ein Violett-, Manganphosphat-Hydrat ein Rot-Pigment.

Molybdän katalysiert als Molybdän-Cofaktor den Abbau von Aldehyden mittels der Aldehydhydroxidase und die Oxidation von Xanthinen zu Harnsäure durch die Xanthinoxidase (= Xanthindehydrogenase).

Molybdänverbindungen sind in allen Oxidationsstufen gut verträglich.

Das Spurenelement wird in Kosmetika nicht verwendet.

Selen ist Bestandteil der Glutathionperoxidasen⁶, einer weit verbreiteten Familie von Enzymen, die Peroxidationen (O_2^{2-}) zu Wasser reduzieren. Sie schützen damit sauerstoffempfindliche Strukturen wie Zellmembranen und essenzielle Fettsäuren vor dem Angriff der ag-

² Belitz HD, Grosch W, Schieberle P, Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Springer Verlag, Berlin 2008:205

³ Bemerkung zur Schreibweise: Das Element Iod schreibt sich mit "I", die Salze (Jodide) mit "J"

⁴ Pickart L, The human tri-peptide GHK and tissue remodeling, J. Biomater. Sci. Polymer Edn. 2008;19;8:969-988

⁵ Schallreuter KU, Salem MMAEL, Vitiligo – Was ist neu? Hautarzt 2010;61:578-585

⁶ Battin EE, Brumaghim JL, Antioxidant Activity of Sulfur and Selenium: A Review of Reactive Oxygen Species Scavenging, Glutathione Peroxidase, and Metal-Binding Antioxidant Mechanisms, Cell Biochemistry and Biophysics 2009;55;1:1-23

gressiven Sauerstoffverbindung und verhindern die Radikalbildung.

Anorganische Selenverbindungen sind hochgiftig, während viele der organischen Verbindungen eine sehr hohe letale Dosis aufweisen. Das völlig untoxische Ebselen (2-Phenyl-1,2-benzisoseleazol-3-on) kann wie eine Glutathionperoxidase Wasserstoffperoxid und organische Peroxide zerstören; es reagiert auch mit Peroxinitrit^{7,8}.

Selendisulfid ist in Antischuppenshampoos bis zu 1% zugelassen (Warnhinweis: "Enthält Selendisulfid. Kontakt mit den Augen und gereizter Haut vermeiden"). Die Verwendung aller anderen Selenverbindungen ist verboten.

Silizium kommt im Bindegewebe vor.

Das in der Natur weit verbreitete Element ist nur in Form von lungengängigen, nicht abbaubaren Quarz- und Silikatstäuben (Mineralwolle, Asbest) oder Fasern gefährlich.

Talkum-Puder für Kinder unter 3 Jahren, bestehend aus Magnesiumsilikat, ist mit dem Warnhinweis "Von Nase und Mund des Kindes fernhalten" zu versehen. Aluminiumsilikate dienen als Weißpigment. Kieselsäurehaltiger Schachtelhalmextrakt wirkt adstringierend und ist Bestandteil tonisierender Lotionen.

Zink ist Bestandteil vieler Enzyme, insbesondere von Dehydrogenasen und einigen Peptidasen. Die Zink-/Kupfer-haltige Superoxiddismutase (SOD) reduziert Superoxidanionen (O_2^-) zu Peroxidanionen (O_2^{2-}).

Hohe Zinkkonzentrationen sind für den Menschen toxisch.

Die Europäische Kosmetikverordnung hat die Dosierung wasserlöslicher Zinksalze auf 1% Zink begrenzt. Zinkoxid ist als Pigment erlaubt, in Form von mikrofeinem, beschichtetem Zinkoxid als UV-Filter bis zum 31.12.2010 gestattet; eine Verlängerung der Zulassung wurde beantragt⁹. Zinkphenolsulfonat und Zinkricinoleat sind Desodorierungsmittel in schweißhemmenden Mitteln und adstringierenden Lotionen. Zinkpyrithion wirkt antimykotisch, antibakteriell und ist in Antischuppenpräparaten enthalten.

Die Höchstkonzentration beträgt 1% in Mitteln, die abgewaschen werden, und 0,1% in Mitteln, die auf der Haut verbleiben. Praktisch nicht toxisch sind unlösliche Zinkseifen wie Zinkstearat, die ähnlich wie Magnesiumstearat in W/O-Emulsionen, Oleogelen und Pudern als Stabilisator, Konsistenzregler und Pigment Verwendung finden.

Aknepatienten haben vielfach erniedrigte Zinkwerte. Man vermutet, dass Zink einen Einfluss auf den Hormonstoffwechsel hat. Daher werden durch die orale Verabreichung Akne-Symptome reduziert. Die Behandlungsdauer beträgt allerdings mindestens 4 Wochen, bevor sich erste Ergebnisse zeigen¹⁰. Zinkgluconat ist in Akne-Stiften enthalten.

Dr. Hans Lautenschläger

⁷ Schewe T, Molecular actions of ebselen – an antiinflammatory antioxidant, Gen Pharmacol 1996;26;6:1153-1169

⁸ Zhao R, Holmgren A, A Novel Antioxidant Mechanism of Ebselen Involving Ebselen Diselenide, a Substrate of Mammalian Thioredoxin and Thioredoxin Reductase, Journal of Biological Chemistry 2002;277;42:39456-39462

⁹ Sonnenschutzmittel: Zinkoxid als UV-Filter ist nach derzeitigem Kenntnisstand gesundheitlich unbedenklich, Stellungnahme 037/2010 des deutschen Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) vom 18. Juni 2010

¹⁰ Meyer EA, Zink als interessante Therapieoption, Pharmazeutische Zeitung 2011;13;PTA-Forum 4:42-44