

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

**Übungen im Experimentalvortrag
zur organischen Chemie**

616

Vortragsthema:

Kosmetik

**Florian Gempf
Juni 1997**

Inhaltsverzeichnis:

	Seite:
<u>Einleitung:</u>	1
<u>Die Chemie der Haut:</u>	2
VERSUCH 1: <i>Eiweißnachweis in Schweinehaut</i>	4
<u>Emulsionen und Tenside:</u>	
Emulsionen	5
Emulsionstypen	6
VERSUCH 2: <i>Herstellung einer Emulsion</i>	7
VERSUCH 3: <i>Vergleich zwischen Seife und Syndet</i>	8
<u>Sonnenschutzmittel:</u>	
UV-Strahlung und ihre Wirkung	10
Schutzmechanismen der Haut	11
Reaktionsablauf der Melaninbildung	12
Lichtschutzstoffe	13
Übersicht über die gebräuchlichsten Lichtschutzfilter	14
Anbietungsformen von Lichtschutzpräparaten	15
VERSUCH 4: <i>UV-Licht-Absorption durch para-Aminobenzoesäure</i>	16
VERSUCH 5: <i>UV-Licht-Absorptionsspektrum von delial-Sonnenmilch (LSF 12)</i>	18
<u>Die Chemie der Haare:</u>	20
Bindungen im Haarkeratin	21
VERSUCH 6: <i>Schwefelnachweis von Hornsubstanzen</i>	22
VERSUCH 7: <i>Titrimetrische Bestimmung des Wasserstoffperoxidgehaltes einer Blondiercreme</i>	23
<u>Literatur:</u>	25

Einleitung:

Zum Begriff:

Der Begriff Kosmetik kommt aus dem Griechischen; kosmein wird übersetzt mit schmücken, ordnen und putzen; meist assoziieren wir mit dem Wort die dekorativen Aspekte und denken an Produkte wie Lippenstift, Rouge oder Nagellack.

Der Gesetzgeber ordnet den "kosmetischen Mittel" aber auch Körperreinigungs- und Körperpflegemittel zu; die Kosmetik ist daher ein Thema mit dem jeder täglich, im wahrsten Sinne des Wortes, in Berührung kommt.

Definition:

"Kosmetische Mittel" § 4 LMBG (Lebensmittel und Bedarfsgegenstände-gesetz):

"Kosmetische Mittel im Sinne des Gesetzes sind Stoffe und Zubereitungen aus Stoffen, die dazu bestimmt sind äußerlich am Menschen oder in seiner Mundhöhle zur Reinigung, zur Pflege oder zur Beeinflussung des Aussehens oder des Körpergeruches oder zur Vermittlung von Geruchseindrücken angewendet zu werden, es sei denn, daß sie überwiegend dazu bestimmt sind Krankheiten, Leiden, Körperschäden oder krankhafte Beschwerden zu lindern oder zu beseitigen"

Zur Konzeption des Vortrags:

Die Palette der "kosmetischen Mittel" ist sehr außerordentlich groß. Der 45 Minuten dauernde Experimentalvortrag kann daher nur einen sehr kleinen Ausschnitt aus der vielfältigen Chemie der Kosmetik vorstellen.

Im Zusammenhang mit Kosmetika erschien es mir sinnvoll zunächst die Chemie der Haut und Haare zu thematisieren (Versuche 1,6). Ein Verständnis für die Zusammensetzung von Kosmetika kann man meineserachtens nur dann erhalten, wenn man über ein Grundwissen von den Substanzen verfügt, auf denen die Kosmetikprodukte angewendet werden.

Zu Beginn meines Vortrags behandelte ich zwei Substanzklassen, die eine wichtige Rolle in der Kosmetik spielen: Emulsionen (Versuch 2) und Tenside (Versuch 3) sind sehr häufig in Kosmetikprodukten vertreten und bilden gewissenmaßen die Herzstücke in Körperreinigungs- und Körperpflegemittel.

Den Schwerpunkt meines Vortrags stellen die Sonnenschutzmittel dar. Die Bedeutung dieser Substanzen ist schon jetzt sehr groß (Produktionswert BRD, 1994, 220 Mio. DM) und sie wird wohl weiter steigen (verstärkter Massentourismus, größere Hautkrebsgefahr durch stärkere Sonnenexposition etc.). Die Chemie, die mit den Sonnenschutzmitteln zusammenhängt ist vielfältig (Emulsionen, UV-Absorber etc.) und durchaus schulrelevant.

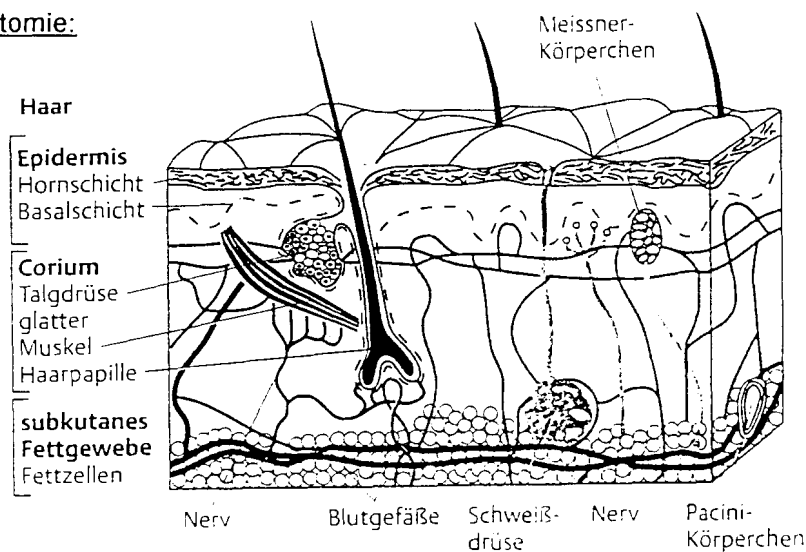
Der Vortrag versucht also zunächst einen Überblick über chemische Aspekte der Kosmetik zu geben und stellt dann die Sonnenschutzmittel als ein Beispiel aus der Vielzahl von Spezialgebieten vor. Abgerundet wird der Vortrag durch eine quantitative Analyse von einer Blondiercreme.

Das zentrale Anwendungsgebiet kosmetische Mittel:

Die Haut

Die menschliche Haut übt als größtes Organ des Menschen zahlreiche lebenswichtige Funktionen aus. Beim Erwachsenen rechnet man im Durchschnitt mit einer Hautoberfläche von 1,8 m und einem Hautgewicht das ca. 8-12% des Körpergewichtes beträgt. Neben ihren Schutzfunktionen gegenüber Umwelteinflüssen ist die Haut an verschiedenen Stoffwechsel-, Speicherungs- und Regulationsvorgängen des Körpers beteiligt. Sie ist mit dem übrigen Körper durch den Blutkreislauf sowie durch das Lymph- und Nervensystem eng verbunden. Ihre Beschaffenheit kann erhebliche Unterschiede aufweisen. Diese sind geprägt von der Körperregion, vom Alter, Geschlecht und vom Individuum. Die Haut ist ein komplexes und multifunktionales Organ, dessen genaue Kenntnis für kosmetische Behandlungen von wesentlicher Bedeutung ist.

Anatomie:

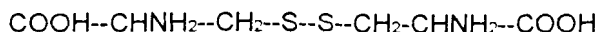


(aus Umbach, W.: Thieme, 1995)

Die menschliche Haut ist aus mehreren Schichten aufgebaut. Man unterscheidet in Epidermis, Corium und subkutanes Fettgewebe, die ihrerseits wieder mehrschichtig aufgebaut und durch eine Basalmembran voneinander getrennt sind. Die äußerste Zellschicht wird als Stratum Corneum (Hornschicht) bezeichnet und besteht aus flachen keratinisierten Zelle, die nicht mehr am Stoffwechsel teilnehmen und ständig durch natürliche Abschilferung verloren gehen. Dementsprechend wandern aus den darunterliegenden Schichten der Epidermis fortlaufend Zellen nach oben, wobei sie eine starke Abflachung und einen Keratinisierungsprozeß durchmachen.

Je verhornter die Epidermis, desto höher ist der Anteil an Keratin. Keratin ist die Hornsubstanz, die sich besonders in Ballen, Haaren, Nägeln etc. anreichert. Im Gegensatz zu den meisten anderen Proteinen enthält Keratin besonders viel Cystin.

Weichkeratin (Hornschuppen) 2,3-3,8%, Hartkeratin (Haare, Nägel) 16,6-18,0%. Cystin ist eine Diamino-dicarbonsäure. Jedes Cystinmolekül hat zwei Aminogruppen und zwei Carboxylgruppen. Typisch für die Cystin ist die Disulfidgruppe:



Cystin

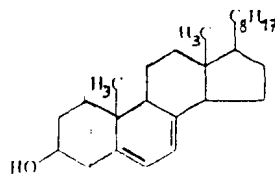
Unter der Epidermis befindet sich das Corium (Dermis, Lederhaut). Es ist aus Bindegewebsfasern aufgebaut, zwischen die eine gallertartige wäßrige Masse eingelagert ist. Während die Faserstruktur der Haut mechanische Festigkeit verleiht, sind die Gelpolster wesentlich für die Elastizität verantwortlich.

Im Alter verändert sich die Zusammensetzung der kollagenen Fasern und gelbildenden Polysaccharide (Hyaluronsäure). Die Haut wird dünner, verliert ihre Spannkraft und faltet sich. Im Corium befinden sich Schweiß- und Talgdrüsen sowie Enden der Haarbälge (Follikel), trichterartige Hauteinstülpungen der Epidermis, aus denen die Haare wachsen.

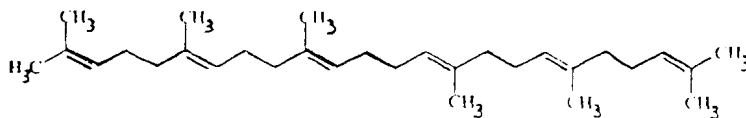
Die in der Talgdrüse produzierten Fette liegen auf der Haut in Form einer Emulsion vor und bestehen vorwiegend aus Fettsäuren, Triglyceriden und Fettalkoholestern. Ähnliche Fette werden auch in vielen Kosmetika verwendet.

Durchschnittliche Zusammensetzung des Hauttalgs:

Fettsäuren	28%
Triglyceride	32%
Wachse	14%
Cholesterin und Cholesterinester	4%
Squalen	5%
andere Kohlenwasserstoffe	8%
Dihydrocholesterin und andere Steroide	9%



Cholesterin



Squalen

Auf der Haut wird über Schweißdrüsen sowie durch den Abbau der äußersten Zellschichten fortwährend eine Schicht aus Wasser und Fettstoffen aufrechterhalten.

Durch das Überwiegen saurer Anteile (saure Aminosäuren, Milchsäure, Urocaninsäure etc.) hat die Haut einen leicht sauren Charakter im Bereich von pH 5 bis 6. Dieser "natürliche Säuremantel" schützt die Haut vor Verseifung durch alkalische Reagenzien, die zu einer schnellen Hydrolyse der Peptidbindung führen können. Daher sind Verätzungen durch alkalische Medien oft gravierender als durch Säuren. Auch behindert die schwach saure Umgebung das Bakterienwachstum. Die meisten Kosmetika tragen diesem natürlichen pH-Wert heute durch eine schwach saure Einstellung von Cremes, Shampoos etc. mit schwachen Säuren wie Citronensäure oder Ascorbinsäure Rechnung.

VERSUCH 1:

Eiweißnachweis in Schweinehaut - Xanthoproteinreaktion

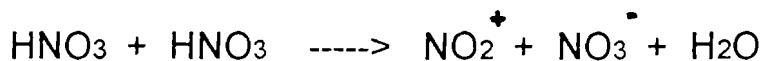
Chemikalien: konz. HNO₃ (ca. 5-10 ml)
Schweinehaut ca. 4 cm
konz. NaOH

Versuchsdurchführung:

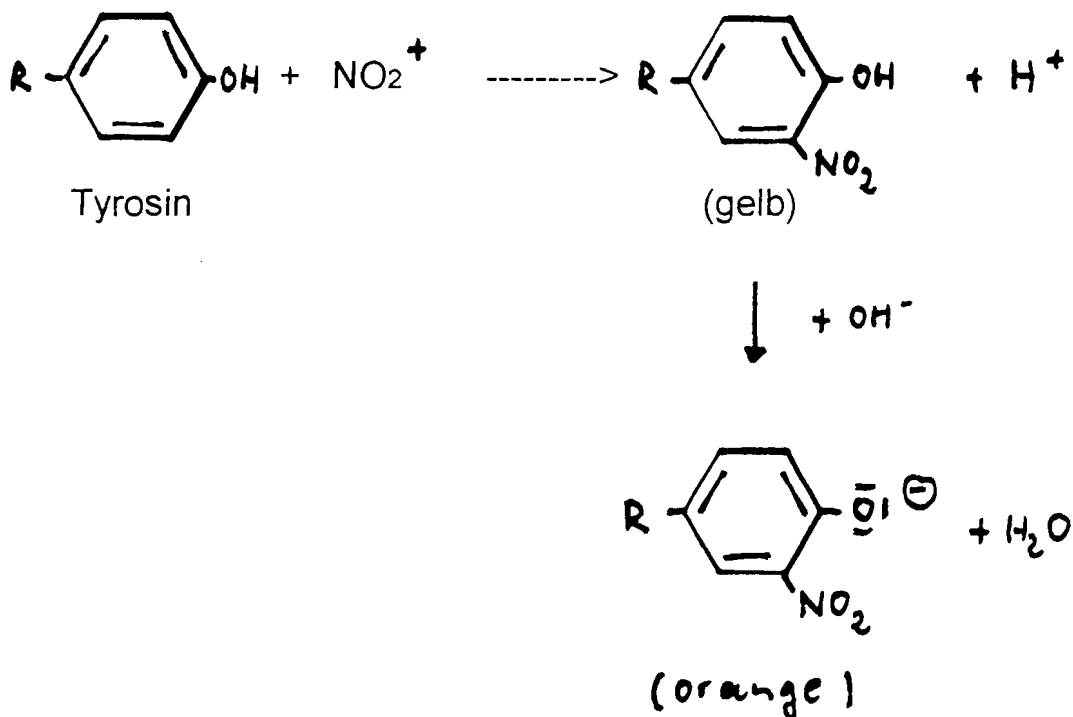
Das Stück Schweinehaut in einem Reagenzglas mit ca. 4-5 ml konz. HNO₃ versetzen und über dem Bunsenbrenner erhitzen (Schutzbrille !); eine Gelbfärbung ist festzustellen; nach Verdünnung mit H₂O und Zugabe von konz. NaOH schlägt die Farbe nach orange um.

Bei der Reaktion handelt es sich um eine Nitrierung von Benzolkernen. Voraussetzung für die Gelbfärbung ist daher das Vorhandensein von aromatischen Aminosäuren (z.B Tyrosin, Tryptophan). In jedem natürlichen Eiweißkörper ist ein gewisser Anteil an aromatischen Aminosäuren mit dabei, so daß praktisch die Xanthoproteinreaktion als Eiweißnachweis gewertet werden kann.

Autoprotolyse der Salpetersäure:



Nitrierung der Benzolkerne aromatischer Aminosäuren:



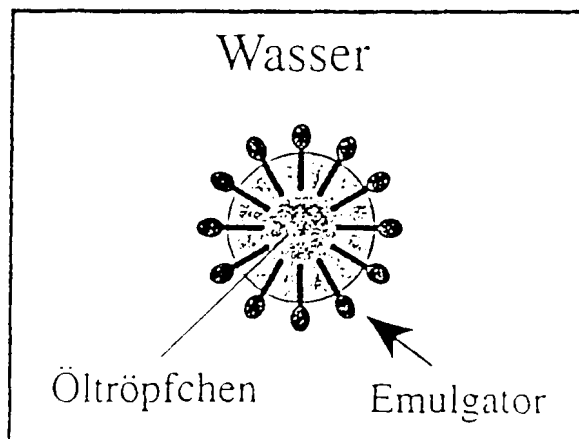
Der wichtigste Produkttyp der Hautpflegemittel:

Emulsionen:

Unter Emulsionen versteht man im allgemeinen ein heterogenes System, das aus zwei miteinander nicht oder nur begrenzt mischbaren Flüssigkeiten besteht, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. Die eine liegt dabei in Form von Tröpfchen (disperse oder innere Phase), während die andere Flüssigkeit eine kontinuierliche (kohärente oder äußere) Phase bildet. Liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z.B. Milch), deren Grundcharakter durch Wasser geprägt ist. Bei der Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z.B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei hier der Grundcharakter vom Öl bestimmt wird. Außer den Emulsionen mit einer reinen inneren Phase gibt es auch solche, bei denen die innere Phase selbst wiederum als Emulsion vorliegt. Man bezeichnet solche Emulsionen allgemein als Polyphasenemulsionen bzw. als mehrfache oder multiple Emulsionen.

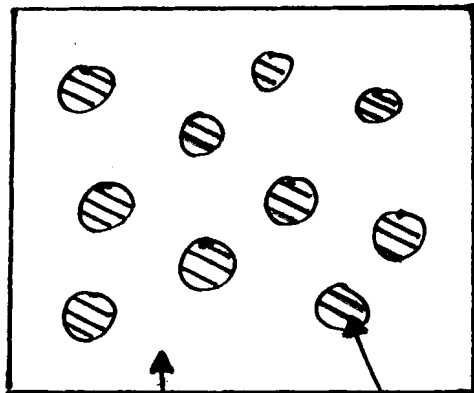
Der Teilchendurchmesser variiert in Emulsionen beträchtlich und liegt bei kosmetischen Emulsionen im Bereich von ca. 0,1- 50 μm . Der Begriff Makroemulsion wird benutzt, um diese von den Mikroemulsionen abzugrenzen, bei denen die Teilchen kolloidal verteilt vorliegen (ca. 10 - 100 nm). Bei Mikroemulsionen handelt es sich in der Regel um flüssige Vielkomponentensysteme des Typs Wasser-Öl-Tensid-Elektrolyt. Für den Bereich der Hautpflegemittel sind sie wegen ihrer überwiegend mangelhaften Hautverträglichkeit von geringer Bedeutung. Makroemulsionen sind im Gegensatz zu Mikroemulsionen thermodynamisch instabile Systeme, die nur als stabil in bezug auf die Zeit betrachtet werden dürfen.

Emulsionen von zwei ineinander nicht mischbaren Flüssigkeiten, die durch Rühren oder Schütteln hergestellt werden, trennen sich schnell wieder in zwei Phasen. Um eine große und stabile Oberfläche erreichen zu können, müssen grenzflächenaktive Stoffe, sog. Tenside bzw. Emulgatoren, zugegeben werden. Diese Stoffe weisen einen amphiphilen Molekülaufbau auf, bestehend aus einer polaren bzw. hydrophilen sowie einer apolaren bzw. lipophilen Gruppe. Emulgatoren setzen die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen herab und bilden an der Phasengrenze Öl/Wasser Grenzflächenfilme aus. Dadurch wird dem irreversiblen Zusammenfließen (Koaleszenz) der Tröpfchen entgegengewirkt. Ein bewährtes Mittel der Wahl zur Stabilisierung von Emulsionen ist der Einsatz von Emulgatorgemischen.



Emulsionstypen:

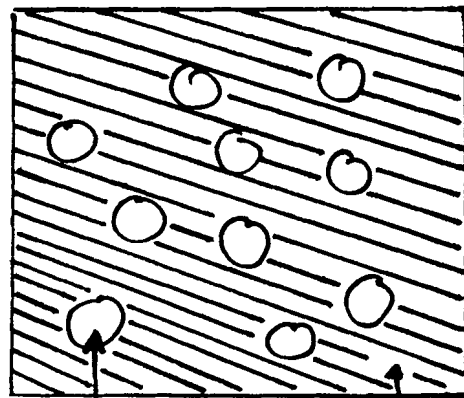
O/W-Emulsion
(Öl-in-Wasser-Emulsion)



äußere Phase
 H_2O

disperse Phase
Öl

W/O-Emulsion
(Wasser-in-Öl-Emulsion)



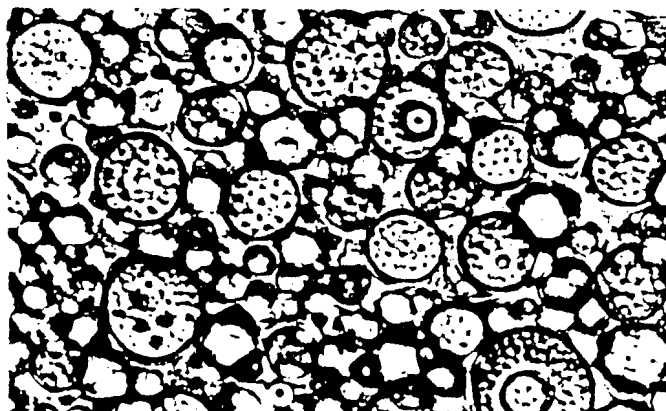
disperse Phase
 H_2O

äußere Phase
Öl

Lichtmikroskopische Aufnahme einer O/W-Emulsion:



Lichtmikroskopische Aufnahme einer multiplen Emulsion:



VERSUCH 2:

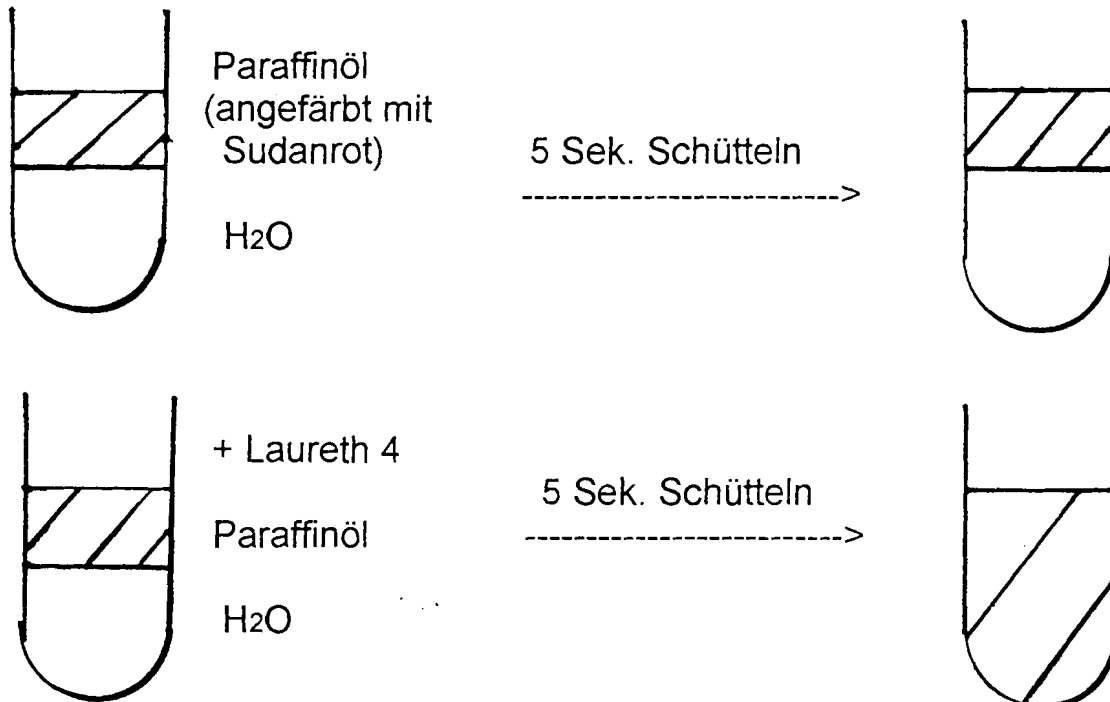
Herstellung einer Emulsion

Chemikalien:

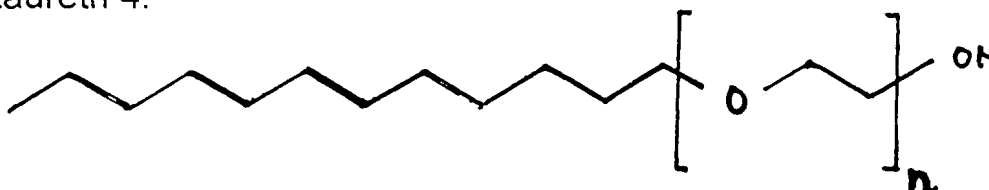
Paraffinöl
Sudanrot
Emulgator z.B Mulsifan (= Laureth 4)
H₂O dest.

Versuchsdurchführung:

Das Paraffinöl wird zunächst mit Sudanrot angefärbt; anschließend werden in zwei Demo-Reagenzgläser etwa 20ml H₂O und 10 ml Paraffinöl gegeben; eines der Reagenzgläser wird mit Laureth 4 versetzt; die Reagenzgläser werden ca. 5 Sekunden geschüttelt: während bei dem Reagenzglas ohne Laureth 4 sich nach kurzer Zeit wieder zwei Phasen ausbilden, ist bei dem anderen Reagenzglas eine (für das menschliche Auge) homogene Phase, eine Emulsion, entstanden.



Laureth 4:



VERSUCH 3:

Vergleich zwischen Seife und Syndet

Chemikalien:

Seifen-Lsg. (5%-ig) z.B Kernseife (Natriumoleat)

Syndet-Lsg. (5%-ig) z.B NIVEA-Soap (enthält Natriumlaurylsulfat)

CaCl-Lsg. (10%-ig)

HCl-Lsg. (10%-ig)

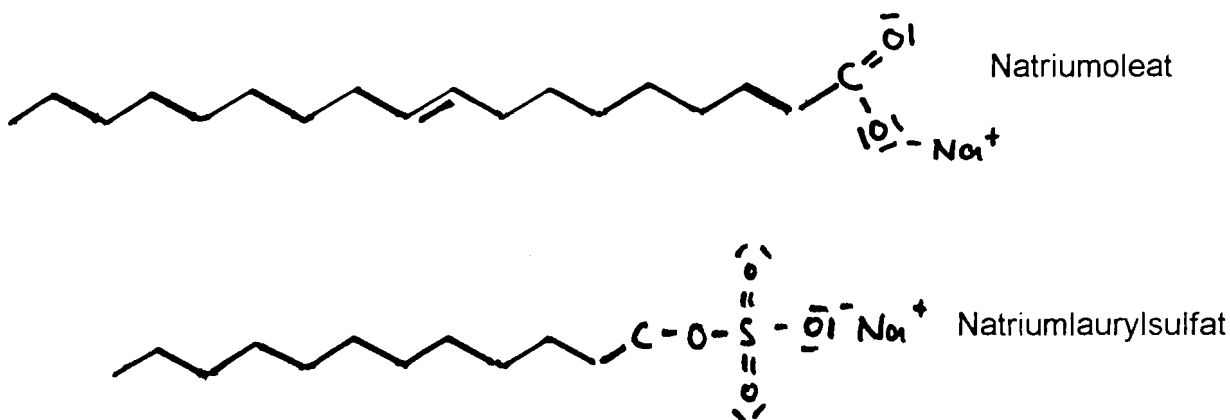
Phenolphthalein-Lsg.

Versuchsdurchführung:

Das Verhalten von Seifen- und Syndet-Lsg gegenüber Ca^{2+} -Lsg, verdünnter HCl-Lsg und Phenolphthalein-Lsg werden verglichen; Dazu werden jeweils drei Reagenzgläser mit Seifen sowie Syndet-Lsg. gefüllt und mit wenigen Tropfen der zu prüfenden Lösung versetzt: bei der Syndet-Lsg. sind keine Reaktionen feststellbar, während die Seife die Phenolphthalein rot färbt und sowie mit Ca als auch im sauren Milieu weiß ausfällt (bei Ca^{2+} als "Kalkseife", im sauren pH-Wert-Bereich als schwerlösliche (freie) Fettsäure)

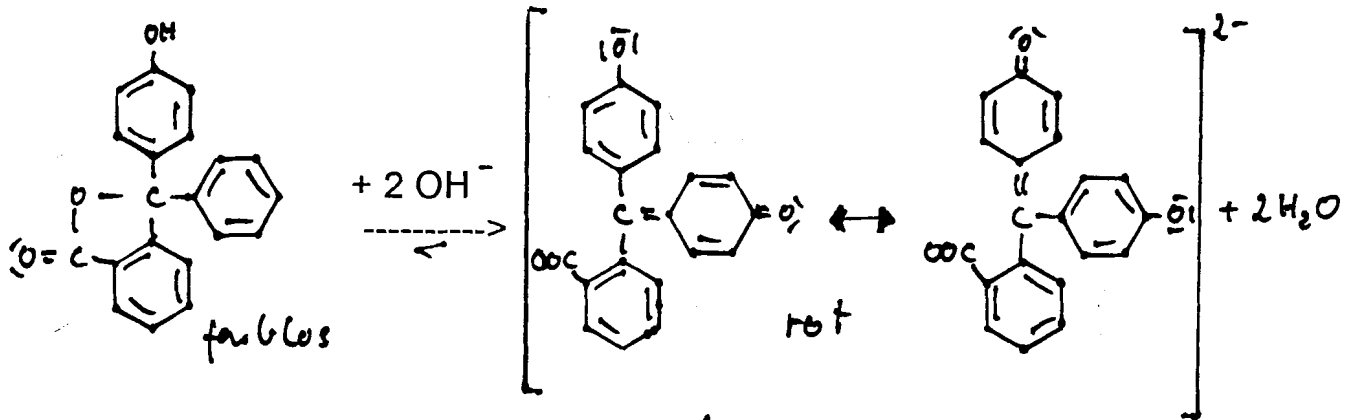
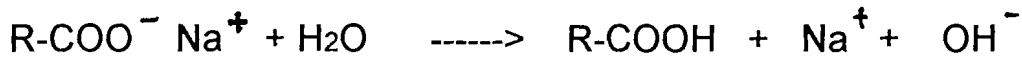
Zum Begriff Syndet:

Das Wort Syndet leitet sich aus den Wörtern **Synthetic Detergents** (synthetische Tenside) ab; abgegrenzt werden die Syndets von den Seifen, da diese aus natürlichen Fettsäuren hergestellt werden.



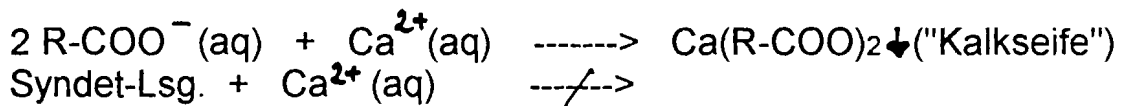
Reaktionsgleichungen:

1. Zugabe von Phenolphthalein:

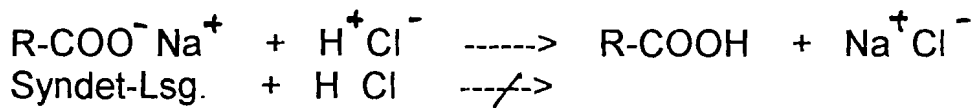


Syndet + Phenolphthalein $\not\rightarrow$ (bzw. farblos)

2. Zugabe von CaCl₂ - Lösung:



3. Zugabe von HCl-Lsg (10%):



Sonnenschutzmittel:

Sonnenschutzmittel haben die Aufgabe, die Haut vor einem Zuviel an UV-Strahlung zu schützen, gleichzeitig sollen sie aber soviel Licht durchlassen, daß die Haut gebräunt wird. Aufgrund unterschiedlicher Strahlungsintensitäten und Hauttypen werden die Sonnenschutzmittel in verschiedenen Wirksamkeitsstufen ("Lichtschutzfaktoren") angeboten. Die Definition der Lichtschutzfaktors (Kurzbezeichnung LSF) und die Grundzüge aller heute bekannten Bestimmungsmethoden basieren auf Arbeiten von Schulze aus den 50er Jahren. Er hat den Lichtschutzfaktor als das Verhältnis Erythemschwellendosis (minimum erythema dose, MED) von durch Lichtschutzmittel geschützter zu ungeschützter Haut definiert:

$$\text{LSF} = \frac{\text{MED geschützte Haut}}{\text{MED ungeschützte Haut}}$$

UV-Strahlung und ihre Wirkung:

Physikalische Grundlagen:

Das Sonnenlicht umfaßt ein breites Strahlungsspektrum, von dem nur ein vergleichsweise schmaler Bereich mit Wellenlängen von 400-800 nm für das menschliche Auge sichtbar ist (VIS = sichtbares Licht). Oberhalb von 800 nm Wellenlänge schließt sich die IR-Strahlung an (IR = Infrarot). Unterhalb 400 nm liegt die UV-Strahlung (UV = Ultraviolett).

Wegen der unterschiedlichen physiologischen Wirkung hat man Anfang des Jahrhunderts drei UV-Bereiche mit folgenden Wellenlängen definiert:

UV-C: 200-280 nm

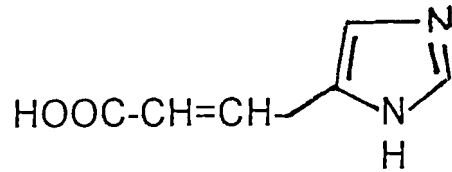
UV-B: 280-320 nm

UV-A: 320-400 nm

Wirkung auf die Haut:

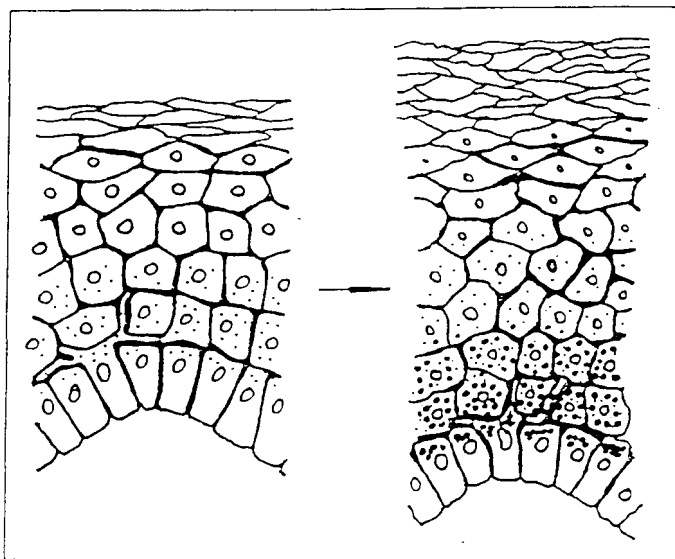
Das Sonnenlicht hat sowohl positive als auch negative Wirkung auf die Haut und den gesamten Organismus. Bei richtiger Dosierung steigert die Sonnenbestrahlung das Wohlbefinden und die Leistungsfähigkeit. Die Vitamin-D-Synthese wird stimuliert, und schließlich entwickelt sich als Folge der Bestrahlung die begehrte Bräune (Pigmentierung). Sie ist Teil des Eigenschutzes der Haut, der auf einer Vielzahl von Mechanismen beruht. Hiervon sind neben der Pigmentierung insbesondere die Verdickung der Hornschicht (Lichtschwiele), das Dark-Repair-System (enzymatische DNS-Reparatur), Redoxsysteme zur Kontrolle von radikalischen Reaktionen und die Synthes von Urocansäure zu nennen. Eine übermäßige Bestrahlung führt sowohl zu akuten Schäden (Sonnenbrand) als auch zu chronischen Veränderungen (Hautalterung, Hautkrebs). Der Sonnenbrand (Erythema solare) entwickelt sich überwiegend als Folge der UV-B-Bestrahlung; UV-A-Strahlung hat einen vergleichsweise geringen Einfluß auf seine Entstehung. Er kann von einer leichten Rötung bis hin zur starken Verbrennung mit Blasenbildung auftreten. Mehrere Sonnenbrände - ganz besonders in der Kindheit - erhöhen deutlich das Hautkrebsrisiko. Ursachen hierfür sind häufige Schädigung und fehlerhafte Reparatur der geschädigten Desoxyribonucleinsäure (DNS) des Zellkerns sowie wahrscheinlich die immunsuppressive Wirkung der UV-Strahlung (Schwächung der Immunreaktion). Als gesichert gilt auch, daß übermäßige UV-A- und UV-B-Exposition zur Hautalterung (Lichtalterung) z.B. in Form von strukturellen Veränderungen des Bindegewebes (aktische Elastose), beitragen. Während man noch vor einigen Jahren die UV-Exposition als wesentliche Ursache für chronische Hautveränderungen ansah, wird heute der UV-A-Strahlung ebenfalls größere Bedeutung beigemessen. Dies gilt insbesondere für deren kurzwelligen, an das UV-B angrenzenden Teil von 320-340 nm.

Urocansäure:



Lichtschwiele:

Abb. Verdickung der Epidermis und Verstärkung der Pigmentierung nach einer mehrwöchigen Bestrahlungsperiode:



Pigmentierung:

Die Epidermis der Haut enthält in der untersten Schicht, der Basalschicht, neben den Basalzellen einzelne pigmentbildende Zellen, die Melanocyten. Durch UV-Licht werden die Zellen der Basalschicht angeregt, sich schneller zu teilen. Gleichzeitig werden auch die Melanocyten stimuliert und bilden verstärkt Melanin, das in die Keratinocyten (Hornzellen) transportiert und dort als braune Hautfarbe sichtbar wird. Die biochemische Reaktion der Melaninbildung beginnt mit der Aktivierung des Enzyms Tyrosinase durch UV-Licht. Tyrosinase bewirkt die oxidative Umwandlung von Tyrosin in 3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-alanin (Dopa) und schließlich in Dopa-chinon. Über weitere Reaktionsschritte entsteht als Polymerisat das Melanin.

Diese vom Tyrosin ausgehende Pigmentneubildung wird überwiegend durch UV-B-Bestrahlung initiiert und als "indirekte Pigmentierung" bezeichnet. Ihre Entwicklung läuft über mehrere Tage; die so erhaltene Sonnenbräune besteht über einige Wochen.

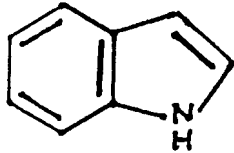
Bei der "Direkt-Pigmentierung", die mit der Sonnenbestrahlung einsetzt, werden vorwiegend farblose Melanin-Vorstufen durch UV-A-Strahlung zu dunkel gefärbtem Melanin oxidiert. Dieser Oxidationsprozeß ist reversibel. Daher führt die direkte Pigmentierung zu einer Hautbräunung von nur kurzer Dauer, die bei nachlassender Strahlung schnell wieder verschwindet.

Bei Solarien wird die Pigmentierung durch sehr hohe Dosen an UV-A-Strahlung bewirkt (sog. "Spontanpigmentierung"), die ein Vielfaches der im Sonnenlicht vorkommenden Energie enthält.

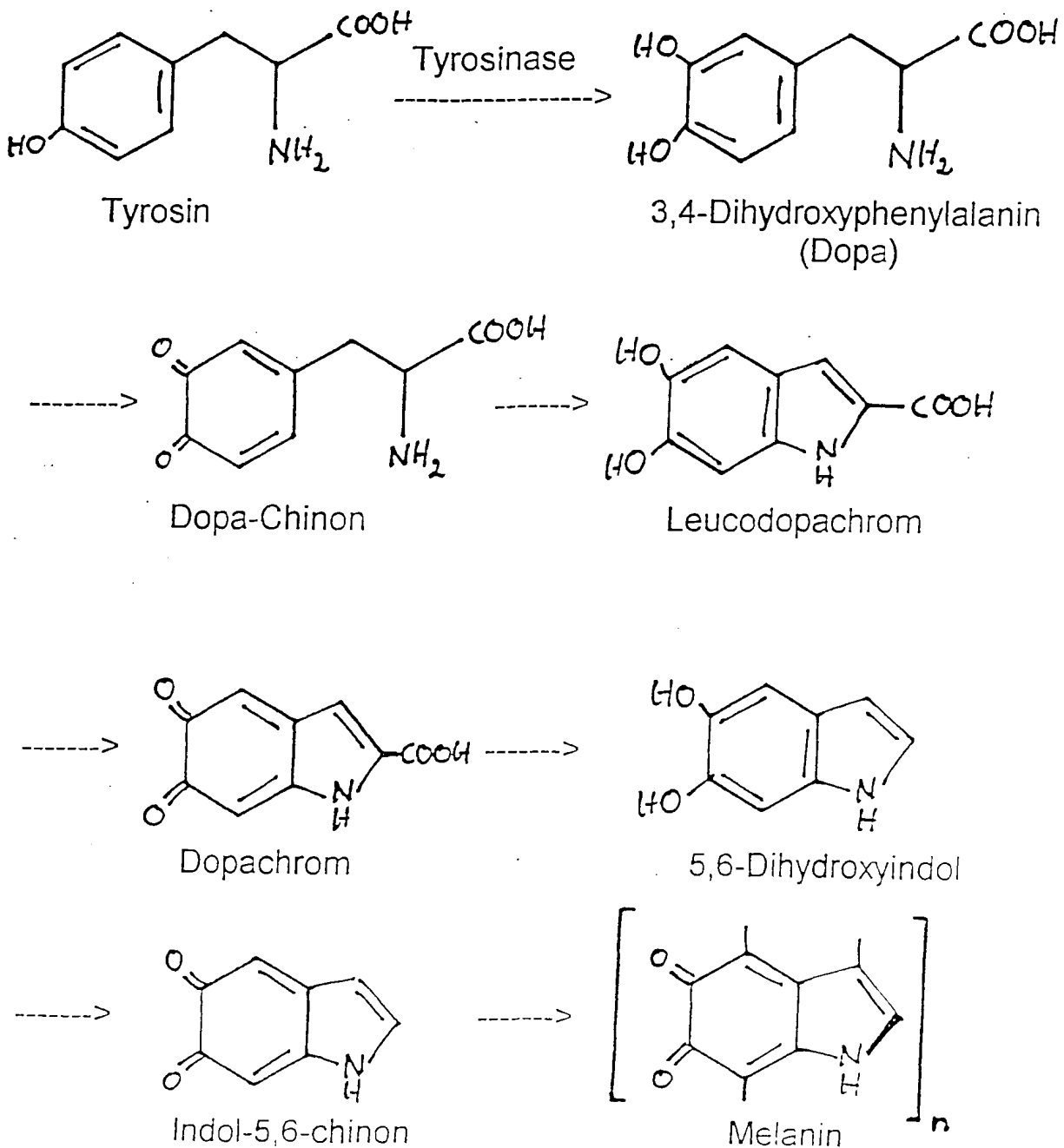
Melanine (von griech. melas = schwarz):

--> komplexe Aggregate chinoider Substanzen der empirischen Formel ($C_8H_3NO_2$) die sich vom Indol ableiten

Indol:



Reaktionsablauf der Melaninbildung:



Lichtschutzstoffe:

Die Lichtschutzwirkung kosmetischer Sonnenschutzmittel basiert auf dem Einsatz von sog. Lichtschutzstoffen. Nach ihrer Funktion handelt es sich dabei im weitesten Sinne um Substanzen, welche die (negativen) Folgen einer dermalen UV-Strahlenexposition verzögern, mindern oder verhindern können. Die Berücksichtigung der unterschiedlichen Wirkungsweise von Lichtschutzstoffen ermöglicht eine Einordnung in verschiedene Klassen:

- **Primäre Lichtschutzstoffe** absorbieren (UV-Filter) oder reflektieren (Pigmente, Mikropigmente) die UV-Strahlung auf der Hautoberfläche bzw. im Keratin der Hornschicht.
- **Sekundäre Lichtschutzstoffe** (Antioxidantien) unterbrechen die photochemische Reaktionskette, die nach Eindringen der UV-Strahlung in der Haut ausgelöst wird.

UV-Filter:

UV-Filter absorbieren die energiereiche UV-Strahlung des Sonnenlichtes und geben nach chemisch-physikalischen Wechselwirkungen im Molekül längerwellige und damit energieärmere Strahlung ab (Vgl. Seite 17). Je nach Absorptionsspektrum unterscheidet man UV-A-Filter, UV-B-Filter und Breitbandfilter. Letztere absorbieren im UV-A- und UV-B-Bereich.

In kosmetischen Sonnenschutzmitteln liegen die UV-Filter in gelöster Form vor. Nach dermalen Anwendung bilden sie auf der Haut und in deren Hornschicht eine unsichtbare Schutzschicht. Dies begründet die hervorragenden kosmetischen Eigenschaften und die hohe Akzeptanz durch den Konsumenten.

Der Einsatz der UV-Filter (hinsichtlich Art, Höchstmenge, Einschränkungen und Warnhinweise) wird durch die EG-Kosmetik-Richtlinie bzw. der daraus abgeleiteten deutschen Kosmetik-Verordnung geregelt. Die wichtigsten UV-Filter sind auf Seite aufgeführt.

Pigmente/Mikropigmente:

Die wichtigsten in kosmetischen Lichtschutzmitteln verwendeten Pigmente sind Titandioxid und Zinkoxid. Daneben werden in geringem Umfang Eisenoxide, Silicate und Bariumsulfat eingesetzt.

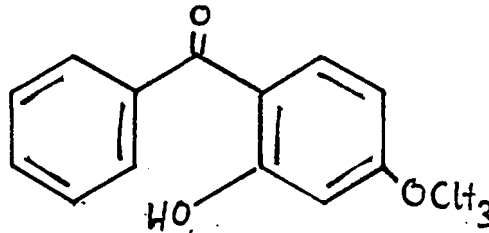
Bei hohen Einsatzkonzentrationen kann mit Pigmenten eine vollständige Abdeckung der Haut erreicht werden. Dann reflektieren die Partikel allerdings nicht nur UV-Strahlung, sondern auch sichtbares Licht. Dies bewirkt die starke Eigenfärbung pigmenthaltiger Präparate (Make-up-Effekt). Der hohe Feststoffgehalt beeinträchtigt die kosmetischen Eigenschaften, weshalb in der Praxis meist nur geringe Pigmentmengen, mikronisiertes Material bzw. Kombinationen von Pigmenten mit UV-Filtern eingesetzt werden. Die Teilchengröße liegt vorwiegend im Bereich von 10 - 60 nm. Bei dieser Partikeldimension wird kaum noch sichtbares Licht reflektiert, und das Wirkungsspektrum verschiebt sich in den UV-Bereich. Dies bedeutet, daß Präparate mit Mikropigmenten in dünn aufgetragenen Schichten weitgehend transparent erscheinen.

Antioxidantien:

Als Folge der UV-Strahlung bilden sich in der Haut verschiedene reaktive Sauerstoff-Spezies (ROS), Diese spielen eine wichtige Rolle als auslösende oder verstärkende Faktoren für zahlreiche biochemische Prozesse. Hierzu gehören Erythembildung, Hautalterung und wahrscheinlich auch die Entstehung von Hautkrebs. Biologische Systeme enthalten deshalb antioxidativ wirkende Substanzen (Radikalfänger, reduzierende Stoffe, Enzyme, Chelat-Bildner), die den "oxidativen Streß" kontrollieren. Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

Übersicht über die gebräuchlichsten Lichtschutzfilter:

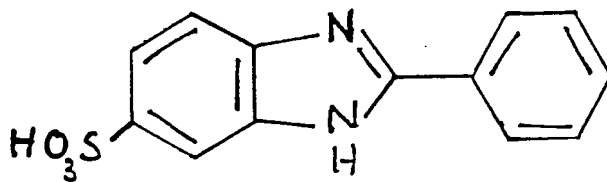
2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Eusolex 4360; Uvinul M 40):



UV-A-Absorption

öllöslich

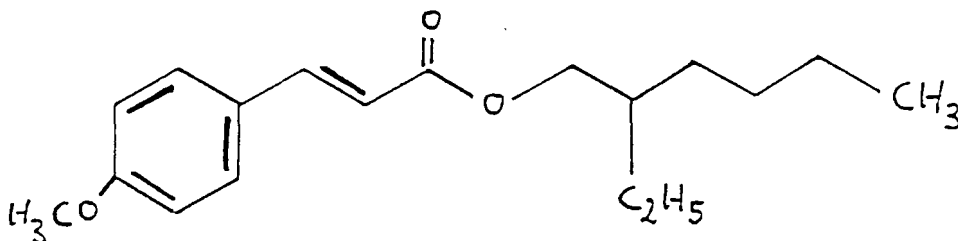
2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure (Novantisol[®]):



UV-B-Absorption

wasserlöslich

4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester (Parsol[®])



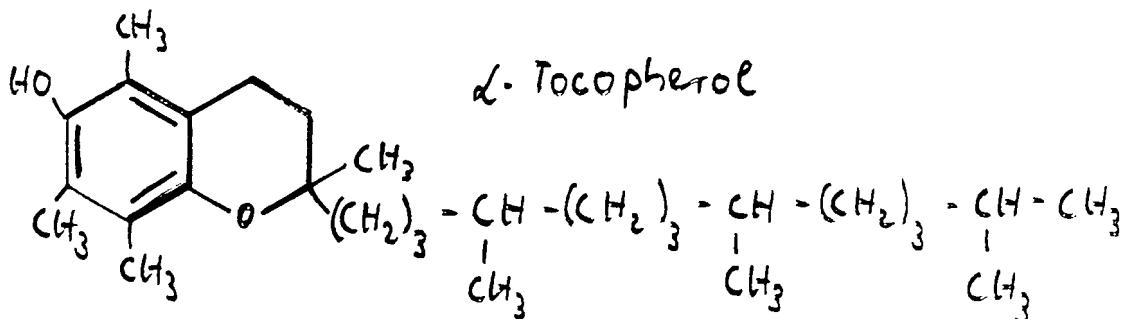
UV-B-Absorption

öllöslich

In Lichtschutzmitteln verwendete Pigmente/ Mikropigmente:

TiO₂; ZnO

Antioxidantien: Vitamin E (Tocopherole):



Lichtschutzpräparate - Anbietungsformen:

Die Bandbreite der Anbietungsformen der kosmetischen Lichtschutzmittel reicht von Ölen über flüssige und cremeförmige Emulsionen bis hin zu Gelen, Stiften, Sprays und Schäumen. Sie werden mit Lichtschutzfaktoren von 2 - 30 angeboten. Einige Spezialprodukte haben Schutzfaktoren bis 60.

Sonnenöle sind meist Mischungen verschiedener Öle mit einem oder mehreren Lichtschutzfiltern und Parfümölen.

Die Ölkomponenten werden nach unterschiedlichen kosmetischen Eigenschaften ausgewählt. Öle, die gut fetten und ein weiches Hautgefühl vermitteln, Mineralöle (z.B. Parafinöle) und Fettsäuretriglyceride (z.B. Erdnußöl, Sesamöl, Avocadoöl, mittelkettige Triglyceride), werden mit Ölen gemischt, die die Verteilbarkeit und das Einziehen der Sonnenöle in die Haut verbessern, die Klebrigkeit verringern und den Ölfilm für Luft und Wasserdampf (Schweiß) durchlässig machen. Hierzu zählen verzweigt-kettige Fettsäureester (z.B. Isopropylpalmitat) und Siliconöle (z.B. Polydimethylsiloxan).

Bei Verwendung von Ölen auf Basis ungesättigter Fettsäuren werden Antioxidantien, z.B. Tocopherol, zugesetzt, um das Ranzigwerden zu verhindern. Sonnenöle enthalten als wasserfreie Formulierungen in der Regel keine Konservierungsmittel.

Sonnenmilche und **-cremes** werden als Öl-in-Wasser-(O/W-)Emulsionen und als Wasser-in-Öl-(W/O-)Emulsionen hergestellt.

Je nach Emulsionstyp sind die Eigenschaften der Präparate unterschiedlich: O/W-Emulsionen sind auf der Haut leicht verteilbar, sie ziehen meist schnell ein und sind fast immer mit Wasser leicht abwaschbar. W/O-Emulsionen sind schwerer einzureiben, sie fetten die Haut stärker und wirken dadurch klebriger, bewahren aber andererseits die Haut besser vor dem Austrocknen.

W/O-Emulsionen sind meist wasserfest. Bei O/W-Emulsionen entscheidet die Emulsionsbasis, die Auswahl geeigneter Lichtschutzstoffe und ggf. der Einsatz von Hilfsstoffen (z.B. Polymere wie N-Vinylpyrrolidon) über den Grad der Wasserfestigkeit. Die Wasserphase der Emulsionen enthält häufig Glycerin oder Propylenglykol als Feuchthaltemittel und, falls erforderlich, zusätzlich Verdickungsmittel, wie z.B. Polyacrylate oder Magnesiumaluminiumsilicate.

Emulsionen können durch Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Komplexbildner und Puffer stabilisiert werden. Üblicherweise sind sie auch parfümiert.

Sonnenschutzgele basieren meist auf wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen, die durch einen Hydrogel-Bildner ihre charakteristische Konsistenz erhalten. Als Hydrogel-Bildner werden Polyacrylate oder Cellulose-Derivate eingesetzt. Die Gele enthalten meist Feuchthaltemittel und sind oft unkonservert aber parfümiert. Um das Parfümol zu lösen, ist je nach Alkohol-Gehalt der Zusatz eines Lösungsvermittlers (z.B. ethoxyliertes Ricinusöl) erforderlich. Sonnenschutzgele werden empfohlen, wenn die Haut auf die Verwendung von emulgatorhaltigen Sonnenschutzemulsionen mit Pusteln und Pickeln reagiert ("Mallorca-Akne").

Tropicals sind Hautpflegepräparate ohne oder mit einem niedrig dosierten Zusatz an Lichtschutzstoffen. Sie sind dazu bestimmt, die schon gebräunte und damit geschützte Haut unempfindlicher Personen vor dem Austrocknen und Abschuppen durch Sonne, Wind und Wasser zu bewahren. Ihr Anteil an Ölen ist relativ hoch. Traditionellerweise enthalten diese Produkte häufig natürliche Fette und Öle, welche die Bezeichnung "Tropical" unterstützen, wie Kokosöl, Kakaobutter oder Palmkernöl. Auch bei der Parfümierung herrschen Düfte vor, die an tropische Früchte und Gewürze erinnern, wie z.B. Kokos und Vanille.

VERSUCH 4:

UV-Licht-Absorption durch para-Aminobenzoessäure

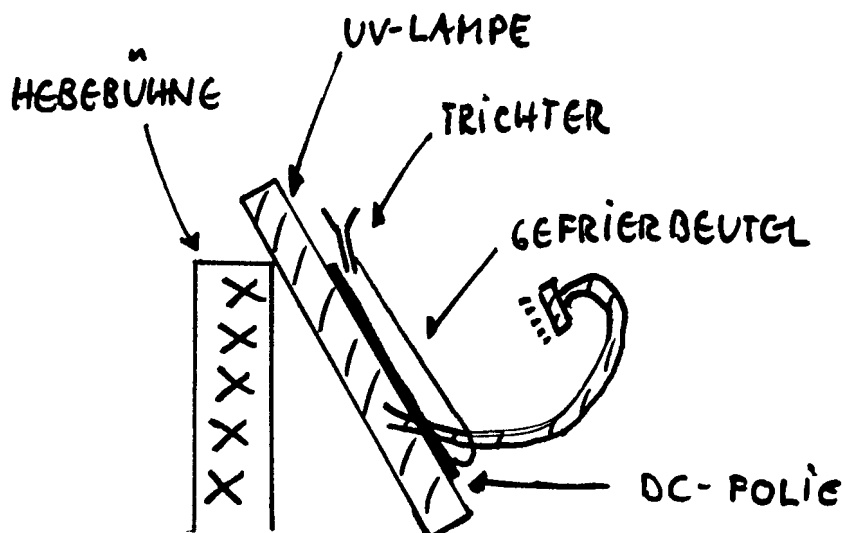
Chemikalien/Geräte:

30 ml gesättigte para-Aminobenzoessäure
H₂O dest.
fluoreszierende DC-Folie
UV-Lampe
Gefrierbeutel
Trichter
Klebeband

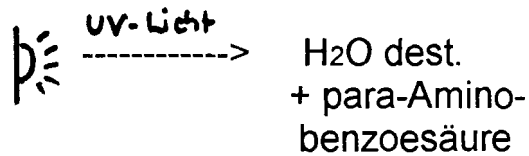
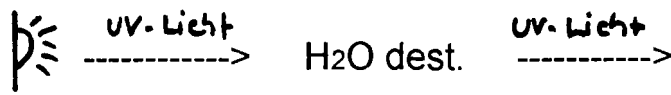
Versuchsdurchführung:

Ein mit H₂O dest. gefüllter Gefrierbeutel wird auf eine aufgerichtete UV-Lampe geklebt (siehe Versuchsaufbau) und mit einem Trichter versehen; hinter dem Gefrierbeutel befindet sich eine fluoreszierende DC-Alufolie; zu Beginn des Versuchs wird das Saallicht aus- und das UV-Licht angeschaltet, es ist eine gelbe Fluoreszenz der DC-Folie zu sehen, die nicht durch den mit H₂O dest. gefüllten Gefrierbeutel gestört wird; gibt man nun durch den Trichter eine Lösung von para-Aminobenzoessäure (PABA) in den Gefrierbeutel, so verschwindet das gelbe Leuchten der DC-Folie weil die PABA-Lösung das UV-Licht absorbiert.

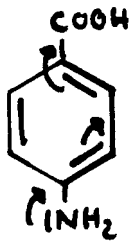
Versuchsaufbau:



fluoreszierende
DC-Alu.folie



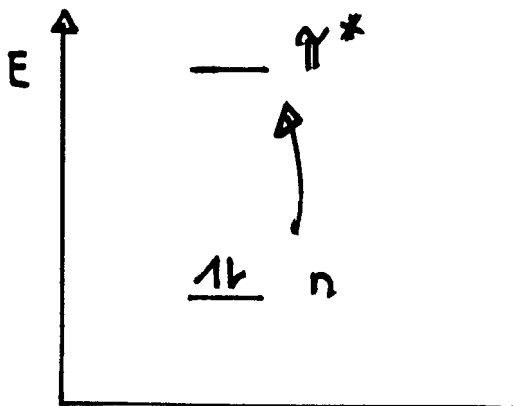
para-Aminobenzoesäure (PABA):



para-Aminosäure war bis vor ein paar Jahren ein häufig verwendeter UV-Absorber in Sonnenschutzmitteln, nachdem man aber vermutet, daß PABA Dermatitis auslösen kann, wird es nicht mehr in Kosmetikprodukten eingesetzt.

Energieschema der Lichtabsorption:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad \text{Elektronenübergang } n \rightarrow \pi^*$$



VERSUCH 5

UV-Licht-Absorptionsspektrum von delial-Sonnenmilch (LFS 12)

Chemikalien:

Sonnenmilch z.B delial (LSF 12)

Propanol

H₂O dest.

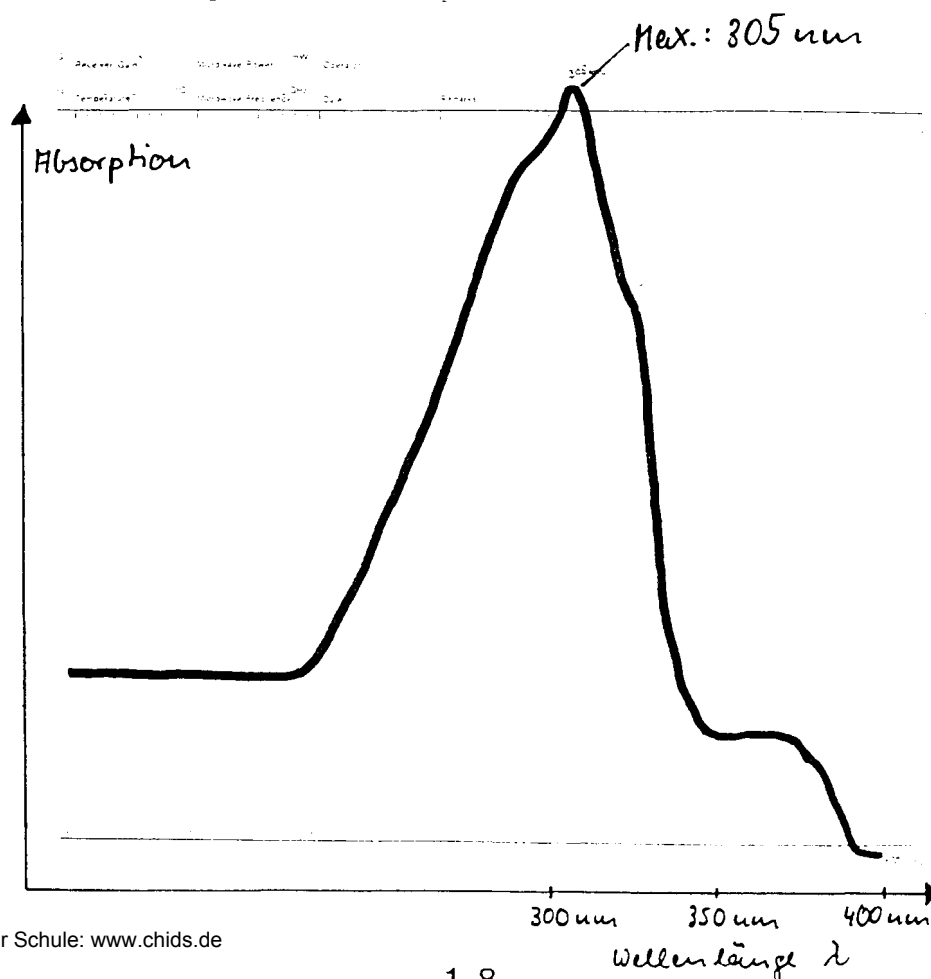
Geräte:

Spektralphotometer BECKMAN DK 2

Quarz-küvetten

Versuchsdurchführung:

Etwa 0,05 g der Sonnenmilch werden in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ml H₂O dest. versetzt und gut durchgemischt; anschließend wird 1 ml der Suspension mit 9 ml Propanol versetzt, und die Lösung in eine Quarzküvette überführt und das Absorptionsspektrum aufgenommen (im Vergleich zu einer reinen Propanol-Lsg.)



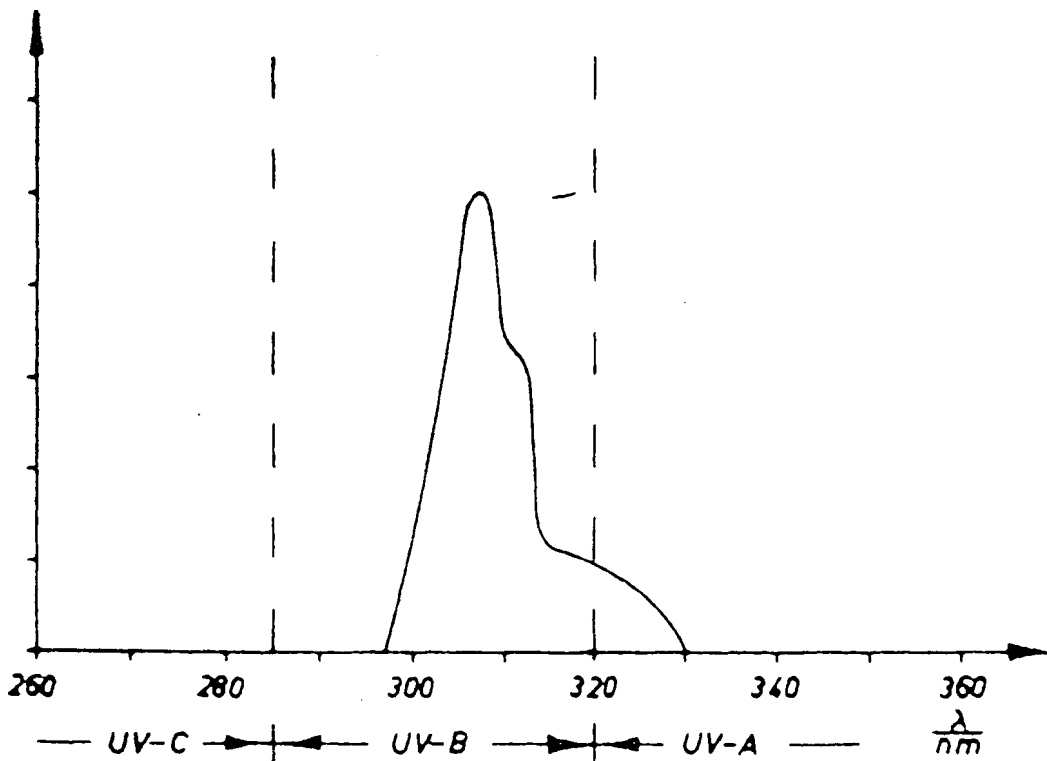
Auswertung:

Das Absorptionsspektrum der delial-Sonnenmilch wurde von 400 - 200 nm aufgenommen. Man erkennt ein deutliches Absorptionsmaximum bei etwa 305 nm; hier liegt auch das Maximum der Erythemwirksamkeit (Vgl. unten, Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes). Die beiden Kurven Absorption von delial-Sonnenmilch und Erythemwirksamkeit haben einen ähnlichen Verlauf; die größte Absorption liegt im Bereich 295 - 330 nm. Das Sonnenschutzmittel scheint also auf die Erythemwirksamkeit abgestimmt zu sein und einen Breitbandfilter zu enthalten.

Ein Blick auf das Etikett der Sonnenmilch verrät die Zusammensetzung: Neben der O/W-Emulsion als Grundlage enthält sie als Herzstück die UV-Absorber 4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylester (siehe Seite 14), 3-(4'-Methyl)benzyliden-boran-2-on sowie *tert.* Butyl-4-methoxy-4'-dibenzoylmethan. Die beiden erstgenannten Substanzen absorbieren im UV-B-Bereich, während die dritte Substanz ein UV-A-Absorber ist.

Als Resümee bleibt festzuhalten, daß der hohe Lichtschutzfaktor von 12 und der große Absorptionsbereich bei der delial-Sonnenmilch durch die Kombination von verschiedenen UV-Absorbern erreicht wird

Erythemwirksamkeit des Sonnenlichts:



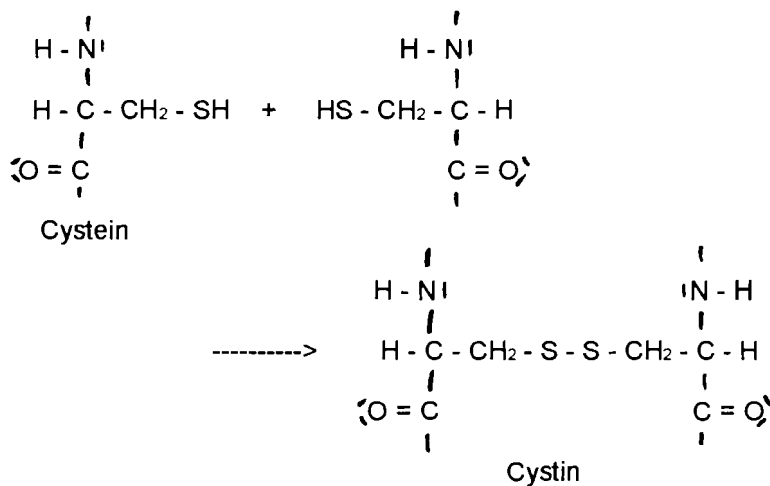
Chemischer Aufbau der Haare:

Die wichtigsten Bausteine des Humanhaars sind die Aminosäuren, deren wichtigste in der unteren Tabelle aufgelistet sind. Diese Aminosäuren sind in den Proteinmolekülen der Keratin-Fasern des Haars amidartig zu Makromolekülen verknüpft.

Die Amid-Struktur und von den Seitenketten der Proteinmoleküle ausgehende inter- und intramolekulare Wechselwirkung sind für die unterschiedliche Bindungsarten zwischen den einzelnen Kettenmoleküle der Fasern des Haarkeratins verantwortlich.

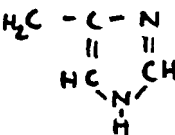
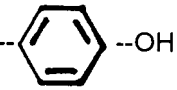

Diese Bindungsarten - Wasserstoffbrücken-Bindungen, hydrophobe Bindungen, infolge von Wechselwirkung zwischen benachbarten Alkyl-Bindungen, Salzbindungen und Disulfid-Brücken - sind schematisch auf Seite 21 dargestellt.

Von diesen Bindungen sind naturgemäß die Disulfid-Brücken die beständigsten. Sie resultieren aus der oxidativen Verknüpfung von zwei Cystein-Einheiten zweier benachbarter Proteinmoleküle zu einem Cystin-Baustein.



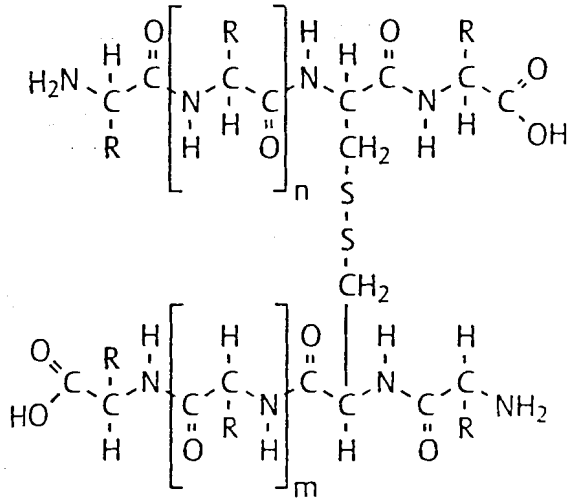
Haarkeratine sind Proteine mit einem außergewöhnlich hohen Anteil (bis zu 10 Gew.-%) Cystin, der u.a wesentlich ist für charakteristische Eigenschaften des Humanhaares (Elastizität, Unlöslichkeit, aber Quellbarkeit in Wasser).

Humanhaar-Aminosäuren der allgemeinen Formel $\begin{array}{c} + \text{H} \\ | \\ \text{H}_3\text{N} - \text{C} - \text{C} = \text{O} \\ | \quad \quad | \\ \text{R} \quad \quad \text{O}^- \end{array}$

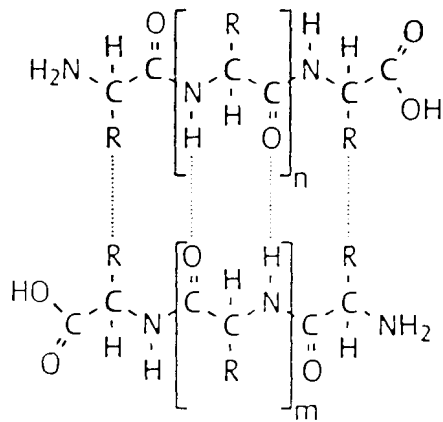
Aminosäure:	R:	Aminosäure:	R:	Aminosäure:	R:
Glycin	H	Histidin		Tyrosin	
Alanin	CH3	Glutaminsäure	CH2COOH	Serin	CH2OH
Valin	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Asparaginsäure	CH2CH2COOH	Threonin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Leucin	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Cystein	CH2SH	Lysin	(CH2)4NH2
Isoleucin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Cystin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Arginin	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - \text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Phenylalanin		Methionin	CH2CH2SH		

Bindungen im Haarkeratin:

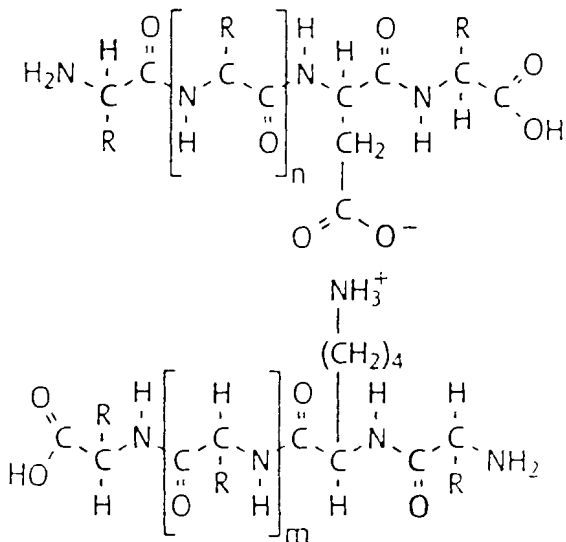
Disulfid-Bindung



Wasserstoffbrücken-Bindung und hydrophobe Bindung



Salz-Bindung



VERSUCH 6:

Schwefelnachweis in Hornsubstanzen

Chemikalien:

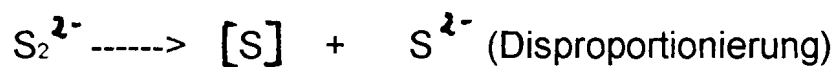
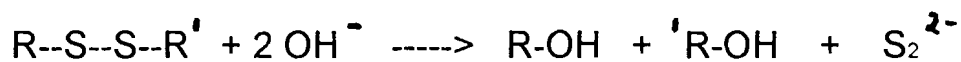
konz. NaOH-Lsg.
Humanhaare
Bleiacetat-Lsg.
H₂O-dest.

Versuchsdurchführung:

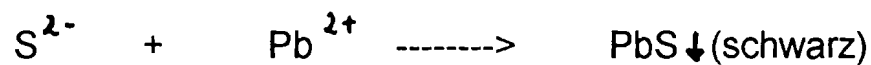
In einem Erlenmeyerkolben werden etwa 300 mg Humanhaare mit 60 ml konzentrierter Natronlauge versetzt und ca. 30 Minuten erhitzt; man filtriert den Sud in ein Reagenzglas und gibt wenige Tropfen einer gesättigten Bleiacetat-Lsg. hinzu. Die Lösung verfärbt sich schwarz.

Reaktionsgleichungen:

1) Auflösung der Hornsubstanz mit konz. KOH



2) Schwarzfärbung durch Zugabe von Bleiacetat-Lsg.:



VERSUCH 7:

Titrimetrische Bestimmung des Wasserstoffperoxid- gehaltes einer Blondiercreme

Chemikalien:

Blondiermittel

H₂SO₄ (1:4 verdünnt)

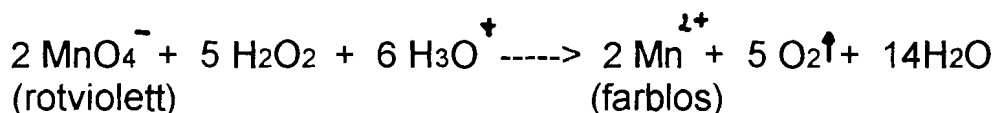
KMnO₄-Maßlösung (c(1/5 KMnO₄) = 0,1 mol/l)

H₂O bidest.

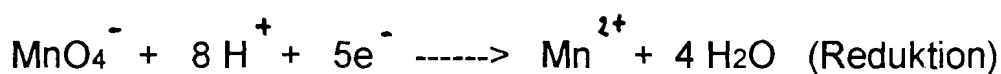
Versuchsdurchführung:

In einem 300ml-Weithals-Erlenmeyerkolben werden max. 0,5 g Blondiermittel eingewogen und mit bidest. Wasser auf 100 ml verdünnt; nach Zusatz von 10 ml Schwefelsäure (1:4 verdünnt) wird die Titration mit KMnO₄-Lösung (c(1/5 KMnO₄) = 0,1 mol/l) bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die Titratorflüssigkeit der Lösung eine bleibende schwach rotviolette Färbung erteilt.

Reaktionsgleichungen:



Manganometrie im stark saurem Medium:



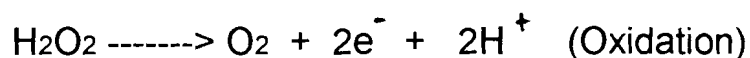
$$z^* = 5$$

Indikator: Eigenfarbe von KMnO₄

KMnO₄-Maßlösung:

$$c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ mol/l} = c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol/l}$$

Berechnung und Auswertung der H₂O₂-Bestimmung:



1 ml KMnO_4 -Maßlösung entspricht 1,701 mg H_2O_2
(Molmasse $\text{H}_2\text{O}_2 = 34,01 \text{ g/mol}$).

Einwaage der Blondiercreme: 0,281 g

Verbrauch an Maßlösung: 12,5 ml

Massenanteil H_2O_2 in Blondiercreme:

$$w(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{m(\text{Blondiercreme})} = \underline{7,57} \%$$

Haarfarbänderungsmittel:

Schon in der Antike pflegte der Mensch, seinem Haar durch Färben einen besonderen Farbeffekt zu verleihen. Doch erst mit der Entwicklung der synthetischen Farbstoffe gegen Ende des 19. Jh. wurde es möglich, Haarfarbmittel herzustellen und sie einer breiten Anwendung zuzuführen. Man schätzt, daß gegenwärtig fast 40% aller Frauen in den Industrieländern Haarfarbänderungsmittel benutzen. Man unterscheidet in wesentlichen zwischen Blondiermitteln und Haarfarbmitteln.

Mechanismus der Haarblondierung:

Das Blondieren der Haare beruht auf der oxidativen Zerstörung ihrer Melanin-Pigmente. Im Fall einer dunklen Haarfarbe müssen dabei Eumelanine und Phäomelanine, bei hellem oder rötlichen Haar im wesentlichen Phäomelanine abgebaut werden. Dies kann mit Hilfe von Wasserstoffperoxid, ggf. unter Zusatz von Ammoniak oder anderen Alkalisierungsmitteln wie z.B. Monoethanolamin, sowie von Peroxodisulfaten und Peroxiden erreicht werden. Neben dem Melanin-Abbau finden an den Polypeptidketten des Haares chemische Reaktionen statt, beispielsweise an den Cystin-Brücken, Amid- und Amino-Gruppen sowie an den Wasserstoffbrücken- und Salzbindungen, die zu starken Veränderungen der ursprünglichen Eigenschaft des Haares führen. Das blondierte Haar ist rauher, spröder und schwieriger auskämmbar. Es ist poröser - und deshalb empfindlicher gegen den Einfluß von Feuchtigkeit - und benötigt eine längere Trocknungszeit, seine Widerstandsfähigkeit und Reißfestigkeit sind vermindert und seine Dehnungsfähigkeit erhöht.

Literatur:

Finkel, Peter: "Sonnenschutz von A-Z" In: *Kosmetik-Journal*, Sonderdruck aus Heft Nr.4/5 April 1984

Gerstner, Ernst: "Bestimmung des Wasserstoffperoxidgehaltes in Haarbleich- und Blondierungsmitteln". In: *Versuchsvorschriften zum Hauptpraktikum*, Vorschrift 55, Marburg: 1986.

Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V.:
"Körperpflegemittel im Chemie - und Biologieunterricht"
(IKW, Karlstr. 21, 60329 Frankfurt/Main, Tel. (069) 2556-1335)

Kotter, Ludwig: "Chemie der Haut".
In: *Praxis der Naturwissenschaften*, 1974, Heft 1, 1-8.

Kotter, Ludwig: "Chemie der kosmetischen Stoffe".
In: *Praxis der Naturwissenschaften*, 1974, Heft 2, pp. 29-46.

Umbach, Wilfried (Hg.): *Kosmetik*, Stuttgart: Thieme, 1995.

Vogel, Friedrich: "Kosmetik aus der Sicht des Chemikers".
In: *Chemie in unserer Zeit*, Weinheim: VCH, 1986/ Nr.5, pp. 156-164.

Walters, Christina: "The Spectrophotometric Analysis and Modeling of Sunscreens" In: *Journal of Chemical Education*, Vol. 74, No.1, January 1997 pp.99- 102,