

Vitamine in der Kosmetik

veröffentlicht in *medical Beauty Forum* 2011 (1), 14-16 und 2011 (2), 16-18

Während viele andere Kosmetikwirkstoffe einem ständigen Auf und Ab unterworfen sind, liegen Vitamine immer im Trend. Sie sind wichtige Bestandteile der Naturkosmetik und der physiologischen Kosmetik.

Bei Vitaminen handelt es sich um unterschiedlich aufgebaute, organische Verbindungen, die für das Leben (lateinisch: vita) in kleinsten Mengen essenziell sind, d. h. vom Körper nicht oder nur unzureichend gebildet werden. Essenzielle Fettsäuren, die zeitweise als Vitamin F bezeichnet wurden, und essenzielle Aminosäuren gehören jedoch nicht dazu. Ursprünglich glaubte man, dass alle Vitamine aus Aminen bestehen – daher stammt der zweite Wortbestandteil "amin". Dies trifft für die Gesamtheit der heute bekannten Vitamine jedoch nicht mehr zu.

Nicht alle Tierarten einschließlich des Menschen sind auf die gleichen Vitamine angewiesen, manche können beispielsweise Vitamin C selbst herstellen. Je niedriger die Entwicklungsstufe eines Organismus ist, umso eher ist er in der Lage, Vitamine zu synthetisieren. Daher kann pflanzliche Nahrung den humanen Vitaminbedarf vollständig decken.

Viele als vitaminähnlich beschriebene und in Nahrungsergänzungsmitteln enthaltene Stoffe haben nur für die Produktwerbung Bedeutung.

Verfügbarkeit

Vitamine steuern Stoffwechselforgänge, üben Schutz- und andere lebenswichtige Funktionen aus und sind für das Immunsystem wichtig. Die Aufnahme erfolgt über die Nahrung und zum Teil auch aufgrund der Tätigkeit von Darmbakterien. Neben den freien Vitaminen werden auch ihre Derivate oder Provitamine aufgenommen:

- **Derivate** sind Verbindungen der Vitamine mit anderen Stoffen. Vielfach sind es die Ester mit Säuren wie der Essigsäure und der Palmitinsäure wie etwa Tocopheryl Acetate, Tocopheryl Palmitate (INCI-Bezeichnungen). In diesen Fällen hat das Vitamin bereits seine endgültige Struktur und muss lediglich im Gewebe durch esterspaltende Enzyme freigesetzt werden. Derivate sind unter atmosphärischen Bedingungen meist unempfindlicher. Als lipophile Ester werden sie leichter resorbiert und können unter anderem in

Hautpflegemitteln niedriger dosiert werden.

- **Provitamine** sind Vitamin-Vorstufen, deren Strukturen im Körper biochemisch umgebaut werden. Ein typisches Beispiel ist das Beta-Carotin, aus dem über mehrere Schritte das Vitamin A und die Vitamin A-Säure entstehen.

Man unterscheidet **wasserlösliche** (hydrophile) und **fettlösliche** (lipophile) Vitamine. Je höher die Fettlöslichkeit ist, desto besser können die Vitamine resorbiert und gespeichert werden. Wasserlösliche Vitamine werden bei hohen Dosierungen zuweilen unverändert wieder ausgeschieden. Dies gilt insbesondere für Vitamin C.

Bei Hautapplikationen kommt es auf die "Verpackung" an. Freies Vitamin C wirkt auf der Haut nur oberflächlich wie eine Fruchtsäure oder kann gegebenenfalls als Antioxidans für die Pflegemittel fungieren. Substanzielle Effekte in der Haut erreicht man erst mit Derivaten und Penetrationsverstärkern wie Liposomen (hydrophil) oder Nanodispersionen (lipophil).

Natürliche Quellen

Vielfach lassen sich in Kosmetika Rohstoffe einsetzen, die Vitamine bereits als natürliche Begleitstoffe enthalten. Hier sind insbesondere fette Öle wie etwa Weizenkeimöl, Avocadoöl oder Extrakte zu nennen. Für die Haut ist es unerheblich, ob die Vitamine aus natürlichen oder synthetischen Quellen stammen, wenn die Moleküle chemisch identisch sind.

Dies ist allerdings nicht immer der Fall. Die natürlichen Formen des Tocopherols (Vitamin E), α -, β -, γ - und δ -Tocopherol, unterscheiden sich bei gleich bleibendem Grundgerüst durch Anzahl und Position ihrer Methylgruppen. Jedes dieser Tocopherole kann wiederum in den zueinander spiegelbildlichen d- und l-Formen auftreten. d- α -Tocopherol hat die größte biologische Wirksamkeit und wird als Vitamin E im engeren Sinne bezeichnet. Das synthetische Vitamin E ist meist ein 1:1-Gemisch aus d- α -Tocopherol und l- α -Tocopherol.

Dosierungen

Da Vitamine bei der Ausübung ihrer jeweiligen körperlichen Funktionen verbraucht werden, müssen sie ständig nachgeliefert werden. Dies gilt für den Organismus als ganzen ebenso wie für die Haut. Topische Applikationen haben gegenüber der oralen, systemischen Aufnahme den Vorteil, dass die Dosierungen absolut gesehen zwar klein, lokal betrachtet aber vergleichsweise hoch sind. Bei topischer Anwendung von Vitamin A kann man beispielsweise gut die Wirkung der Vitamin A-Säure verfolgen, die durch die epidermale Oxidation des Vitamins entsteht.

Lokale Überdosierungen sind in der Regel systemisch ohne Bedeutung. Im Falle des Vitamin K wurde im November 2009 ein Verbot ausgesprochen, weil angeblich Sensibilisierungen eintreten können, die den Einsatz als Arzneimittel in Notfällen unmöglich macht. Das Verbot ist allerdings unter Fachleuten umstritten, da die eigentliche Ursache der Sensibilisierungen bisher nicht eindeutig geklärt wurde. Antioxidative Vitamine wie C und E werden in beträchtlichen Mengen als Hilfsstoffe zum Schutz von Lebensmitteln und Kosmetika eingesetzt.

Vitamin A

Vitamin A (Retinol) ist ein Diterpenalkohol, der reichlich in Fischleber und Eigelb enthalten ist. Es gibt eine ganze Reihe von Derivaten und Provitaminen:

- Retinol Acetate, Retinol Palmitate und Retinol Propionate sind Ester des Vitamin A. In der Haut werden sie enzymatisch gespalten.
- Retinal ist das zum Aldehyd oxidierte Vitamin A. Er kommt in den Augen vor und ist für das Sehen wichtig. In der Haut wird Retinal wie Retinol zur Vitamin A-Säure (Retinoic Acid) oxidiert.
- Beta-Carotin (Provitamin A) ist der Farbstoff der Karotten und wird enzymatisch in zwei Vitamin A-Moleküle gespalten. Die Familie der Carotinoide besteht aus zahlreichen fettlöslichen Tetraterpenen, deren Farben von Rot über Orange bis Gelb (Tomaten, Paprika, Hagebutten, Orangen etc.) variieren.
- 3-Dehydroretinol kommt ebenfalls in der Leber von Kaltwasserfischen vor und wird als Vitamin A₂ bezeichnet.

Alle Retinoide sind sauerstoffempfindlich – kosmetische Zubereitungen sollten daher nicht

am Tage bei praller Sonne verwendet werden. Ihre Wirkung in der Haut resultiert größtenteils in der Umwandlung der Retinoide in Vitamin A-Säure. Vitamin A-Säure ist seit vielen Jahren in Hautpflegemitteln verboten, in der Dermatologie unter der Bezeichnung Tretinoin aber zugelassen. Isotretinoin unterscheidet sich von Tretinoin durch die räumlich andere Anordnung der Säuregruppe (cis- statt trans-Stellung). Einsatzgebiete der Retinoide sind:

- Hyperkeratosen und Narben
- unreine Haut und Akne, bedingt durch Verhornungsstörungen an den Talgdrüsenausgängen
- Anregung des Zellwachstums und der Kollagensynthese im Epithelgewebe
- Altershaut: häufig in Kombination mit den antioxidativen Vitaminen E und C

Retinoide besitzen eine Irritationsschwelle, d. h. bei höheren Konzentrationen und penetrationfördernden Nanodispersionen kann man typische Vitamin A-Säure-Effekte wie Hautrötungen beobachten. Die Anzahl der Vitamin A-Rezeptoren wächst mit der Dauer der Behandlung. Es ist daher empfehlenswert, mit kleinen Dosierungen zu beginnen und dann langsam die Konzentrationen zu steigern.

Bei Schwangeren kann die orale Überdosierung fruchtschädigend wirken. Dies muss bei der Ernährung (Leber, Innereien) ebenfalls berücksichtigt werden. Bei kosmetischen Behandlungen werden keine systemisch relevanten Konzentrationen erreicht.

B-Vitamine

Vitamin B₁ (Thiamin) ist wasserlöslich und natürlicher Bestandteil von Getreide- und Hefeextrakten (Faex Extract). Es wird in wässriger Lösung durch Hitze inaktiviert. Die Zersetzungsprodukte erzeugen einen Teil des für gekochte Lebensmittel charakteristischen fleischigen Aromas. Das Vitamin spielt als Coenzym-Bestandteil im Kohlenhydratstoffwechsel eine wichtige Rolle. In der Kosmetik wird es als Salz (Hydrochlorid) meist in Kombination mit anderen B-Vitaminen (Vitamin B-Komplex) bei der Behandlung unreiner Haut eingesetzt.

Vitamin B₂ (Riboflavin): Riboflavin-Quellen sind Hefe, Milch, Leber und andere Innereien. Das Vitamin ist am Aufbau zahlreicher Oxidoreduktasen beteiligt. Es wird als gelber Farbstoff (E 101) in Lebensmitteln und Kosmetik genutzt.

Vitamin B₃ (Niacin) liegt als Derivat – entweder als Nikotinsäure oder Nikotinsäureamid – vor. Da es Bestandteil der Coenzyme NAD und

NADP ist, also von Dehydrogenasen, ist es in vielen naturbelassenen Lebensmitteln (Fleisch, Getreide) enthalten und an biochemischen Redoxreaktionen beteiligt. Es wird als Nikotinsäure durch den Darm resorbiert. In Kosmetika verwendet man das Amid aufgrund der besseren Wasserlöslichkeit zur Hautregeneration.

Vitamin B₅ (Pantothensäure) ist als Bestandteil von Coenzym A in Milch, Leber und Gemüse enthalten. In der Kosmetik kommt zuweilen das Kalziumsalz (Calcium Pantothenate), meist aber das Provitamin (D-Panthenol) zum Einsatz, das leicht penetriert und in der Haut zu Pantothensäure oxidiert wird.

Anwendungsgebiete sind:

- Erhöhung der Hautfeuchte
- Behandlung von entzündlichen Prozessen
- Zellneubildung und Epithelisierung nach Hautläsionen
- Juckreizhemmung
- Haarkuren

Vitamin B₆ (Pyridoxin) ist in seiner ursprünglichen Form eine alkoholische Verbindung. Zum Vitamin B₆ gehören aber auch das Pyridoxal mit einer Aldehyd-Funktion und das Pyridoxamin mit einer Aminomethylgruppe. Alle drei Verbindungen haben die gleiche Vitaminaktivität, da sie ineinander umgewandelt werden können. Hefeextrakt, Milch, Samen und Nüsse sind typische Träger des Vitamins. Pyridoxalphosphat ist ein Coenzym zahlreicher Enzyme des Aminosäurestoffwechsels. Bei Mangel des Vitamins treten Dermatitis auf. In Hautpflegemitteln dominiert das Hydrochlorid des Pyridoxins.

Vitamin B₇ (Biotin) hat eine interessante Doppelring-Struktur, die unter anderem eine Harnstoff-Gruppierung enthält. Die alte Bezeichnung "Vitamin H" signalisiert seine Bedeutung für die Haut. Es kommt ubiquitär in Lebensmitteln in kleinen Konzentrationen vor. Die höchste Konzentration findet man in der Hefe. Das Vitamin ist eine Schlüsselkomponente in Enzymen des Aminosäure- und Fettstoffwechsels. Sein Mangel führt zu Wachstumsstörungen der Haare, der Nägel und der Haut. Haarausfall und Dermatitis sind die Folge.

Vitamin B₉ (Folsäure): Die gelbe, stickstoffreiche Verbindung ist in Gemüse, Leber und Getreide enthalten. Sie hat große Bedeutung im C1-Stoffwechsel, d. h. bei der Übertragung von Methyl-, Methylene- oder Formylgruppen. Dort ist sie als Tetrahydrofolsäure wirksam. Folsäure ist an der DNA-Synthese beteiligt.

Vitamin B₁₂ (Cyanocobalamin) ist ein Kobalt enthaltendes Makromolekül, das nur von Mikroorganismen synthetisiert werden kann, die sich im tierischen Verdauungstrakt oder auf der Oberfläche unsauberer Lebensmittel befinden. Es kann daher praktisch nur mit tierischer Nahrung aufgenommen werden, wo es in Leber und Niere konzentriert ist; eine Ausnahme stellt die Alge *Spirulina maxima* dar. Mangelzustände können bei Vegetariern und Veganern auftreten, aber auch pathologische Darmbesiedlungen unterbinden die Resorption des Vitamins. Das Vitamin als solches ist inaktiv und wird erst durch Umwandlung in das Coenzym B₁₂ aktiviert. Coenzym B₁₂ katalysiert im Körper spezielle Umlagerungsreaktionen. Der Einsatz in Hautpflegemitteln ist umstritten; man vermutet, dass das Molekül in der Lage ist, Stickstoffoxid zu binden. Diese Funktion kann allerdings auch von den Aminosäuren des NMF übernommen werden.

Vitamin C

Das wasserlösliche Vitamin C (Ascorbinsäure) ist durch Obst und Gemüse ausreichend verfügbar. Es ist an der Biosynthese und an der Quervernetzung des Kollagens beteiligt, aber auch an vielen anderen Stoffwechsellleistungen im Bereich der Steroide, Aminosäuren und Katecholamine. Hauptaufgaben in Kosmetika sind:

- Schutz der Produkte (Antioxidans)
- Deaktivierung freier Radikale
- Keratolytische Wirkung freier, konzentrierter Ascorbinsäure bei niedrigem pH analog den AHA-Säuren
- Prävention von Hyperpigmentierungen
- Stimulierung der Kollagenneubildung

Während die ersten drei Eigenschaften zuverlässig von freier Ascorbinsäure erfüllt werden, ist bei den anderen beiden Eigenschaften eine substanzielle Wirkung nur durch Derivate möglich, da freie Ascorbinsäure einerseits zur Instabilität neigt, andererseits als polares Molekül so gut wie nicht in die Haut penetriert. Hier müssen Derivate und Carrier eingesetzt werden:

- Ascorbyl Phosphate wird in Form von Natrium- oder Magnesiumsalzen verwendet. Es ist der wasserlösliche Ester des Vitamin C mit Phosphorsäure, der nach der Passage durch die Hautbarriere enzymatisch gespalten wird. Als Carrier wird Phosphatidylcholin in Form von Liposomen verwendet.

- Ascorbyl Palmitate und Ascorbyl Stearate sowie die entsprechenden Mehrfachester sind die fettlöslichen Varianten, die zweckmäßig in Nanodispersionen verpackt werden, bei denen Phosphatidylcholin ebenfalls penetrationsverstärkend wirkt. Die Ester werden analog enzymatisch in Ascorbinsäure, Palmitinsäure bzw. Stearinsäure gespalten. Phosphatidylcholin ist als körpereigener Stoff mit allen Barriere- und Zellstrukturen des Körpers kompatibel.

Bei der Esterspaltung entstehen ausschließlich Stoffe, die in der Haut natürlich vorkommen. Die Ester sind gegenüber Luftsauerstoff wesentlich stabiler und eignen sich daher auch weniger als Antioxidans zum Schutz der Produkte. In der Praxis kann man den Unterschied zu freier Ascorbinsäure bei der Laserepilation sehr gut beobachten: Vor der Epilation aufgetragene freie Ascorbinsäure verfärbt sich bräunlich und hat praktisch keinen Einfluss auf die Melaninbildung, während liposomales Sodium Ascorbyl Phosphate die Melaninbildung völlig unterdrückt. Um diesen Effekt zu erreichen, genügen bereits Konzentrationen von 0,1% aus.

Vitamin D

Die wichtigsten Quellen von Vitamin D (Calcitriol) sind Provitamin D₂ (Ergosterin), das unter anderem in Pilzen und Weizenkeimöl vorkommt, und Provitamin D₃ (7-Dehydrocholesterin), das in Eigelb, Leber und Fischölen enthalten ist. Vitamin D₂ (Ergocalciferol) und Vitamin D₃ (Cholecalciferol): werden durch Sonnenlicht aus Provitamin D₂ bzw. Provitamin D₃ gebildet. Sie werden in die Leber transportiert und dort in 25-Hydroxycholecalciferol (Calcidiol) umgewandelt. Nach Transport durch den Blutstrom in die Nieren wird es in die aktive Form des Vitamin D (1,25-Dihydroxycholecalciferol = Calcitriol) überführt. Von dort gelangt es wieder über den Blutstrom zu den Zielorganen, wo es an Proteine gebunden wird. Calcitriol reguliert den Kalzium- und Phosphat-Stoffwechsel im Dünndarm, den Knochen und der Niere.

Der Einsatz von Vitamin D₂ (Ergocalciferol) und Vitamin D₃ (Cholecalciferol) ist in der EU-Kosmetikrichtlinie explizit verboten. Diese gilt jedoch nicht für die Provitamine, die unter anderem auch in USA in Hautpflegemitteln zugelassen sind. Im Zusammenhang mit Vitamin D werden eine Reihe interessanter Effekte in der Haut beschrieben:

- Calcitriol beeinflusst die Differenzierung und das Wachstum von Keratinozyten. Diese Funktion spielt eine große Rolle bei Psoriasis.
- Calcitriol ist an der Aufrechterhaltung des Kalzium-Gradienten in der Haut beteiligt.
- Calcitriol stimuliert die Bildung antimikrobiell wirkender Peptide wie Defensine und Cathelicidine. Die Wirkung dieser Peptide ist insbesondere bei Infekten im Zusammenhang mit Neurodermitis von Interesse.
- Calcitriol verlängert die Eigenschutzzeit bei der Einwirkung von UVB-Strahlung auf die Haut. Hitzeschockproteine werden stimuliert.
- In einigen Untersuchungen wird bei Applikation von Calcitriol oder Vitamin D-Analoga und UV-Licht die Repigmentierung bei Vitiligo beschrieben.

Vitamin E

Vitamin E (d- α -Tocopherol): besitzt eine Terpen-Seitenkette, die an einen Chromanring gebunden ist, und gehört wie die Vitamine A, D und K zu den fettlöslichen Vitaminen. Vitamin E ist als natürliches Antioxidans in allen ungesättigten pflanzlichen Ölen enthalten. Weizenkeimöl nimmt diesbezüglich eine Spitzenstellung ein. Der Schutz sauerstoffempfindlicher zellulärer Komponenten wie etwa der Omega-3- und Omega-6-Fettsäuren ist die herausragende physiologische Funktion des Vitamins. In Kosmetika werden das freie Vitamin und seine Derivate verarbeitet. Bei den Derivaten handelt es sich um die Ester organischer Säuren. Da die Veresterung an der phenolischen Hydroxygruppe stattfindet, fehlt ihnen die antioxidative Wirkung. Sie dienen daher nicht dem Schutz der Präparate, sondern als stabile Wirkstoffe, die nach der Passage der Hautbarriere durch Esterasen gespalten werden. Mit der Spaltung der Ester wird die antioxidative Eigenschaft reaktiviert. Folgende Vitamin-E-Derivate sind von Bedeutung:

- Tocopheryl Acetate ist der Ester der Essigsäure.
- Tocopheryl Palmitate ist der Ester der Palmitinsäure.
- Tocopheryl Linoleate (Ester der Linolsäure) zeigt eine Kombination von antioxidativer Wirkung mit den Eigenschaften einer essenziellen Omega-6-Säure.
- Tocopheryl Nicotinate (Ester mit Nikotinsäure) stellt eine Kombination von Vitamin E mit Vitamin B₃ dar. Der Ester fördert die Mikrozirkulation der Haut

ohne die Hitze- und die Erythementwicklung, die kurzkettigen Nikotinsäureestern eigen ist.

Eine Reihe von Eigenschaften des Vitamin E werden kosmetisch genutzt:

- Antioxidative Wirkung und Radikalfänger – dabei ist zu beachten, dass die Konzentrationen nicht zu hoch gewählt werden, da sich Vitamin E sonst prooxidativ verhält.
- Schutz von Vitamin A und Derivaten in Kombination mit Vitamin C.
- Durch die Radikalfänger-Eigenschaft wird naturgemäß auch die Belastung durch UV-Strahlung gemildert. Gleiches gilt für entzündliche Prozesse.
- Förderung der Zellneubildung (Epithelisierung).
- Das Feuchthaltevermögen der Haut wird verstärkt.

Vitamin K

Vitamin K gehört zu den fettlöslichen Vitaminen und kommt in zwei natürlichen Formen vor, dem Vitamin K₁ (Phyllochinon; 2-Methyl-3-phytyl-naphthochinon) und dem Vitamin K₂ (Menachinon, 2-Methyl-3-difarnesyl-1.4-naphthochinon). Die Phytylseitenkette des Vitamin K₁ entspricht einem Monoterpen mit 20 C-Atomen. Im Unterschied zu Vitamin K₁ kann K₂ unterschiedlich lange Terpenseitenketten haben. Vitamin K₁ wird größtenteils durch pflanzliche Nahrung aufgenommen, während Vitamin K₂ von Darmbakterien wie z. B. Escherichia coli gebildet wird. Dementsprechend kann es zu einem Vitamin K-Mangel kommen, wenn beispielsweise die Darmflora durch eine Antibiotika-Behandlung gestört oder wie bei Neugeborenen noch nicht etabliert ist.

Vitamin K ist ein Blutgerinnungsfaktor und sorgt unter anderem für gleichbleibende Fließeigenschaften des Blutes. Vitamin-K-Mangel verzögert die Blutgerinnung und kann für die verstärkte Blutung nach einer Verletzung verantwortlich sein. Auch die leichte Bildung blauer Flecken (Hämatome), Purpura (effloreszenzartige Hautblutungen), Nasenbluten sowie Magen-Darm- und Schleimhautblutungen können durch einen Vitamin K-Mangel verursacht werden.

Topisch appliziert stabilisiert das Vitamin das oberflächliche Kapillarsystem und strafft die Haut. Daher kann Vitamin K auch bei Rosacea und Couperose angewandt werden. Trotz des 2009 verhängten Verbotes ist das Epoxid des Vitamin K, eine Vorstufe, noch erlaubt, obwohl das Sensibilisierungspotenzial durch Reaktion mit Proteinbestandteilen an der Hautoberfläche

ungleich größer ist. Die Vitamin K-Gehalte pflanzlicher Quellen wie Weizenkeimen, Rosenkohl, Spinat und Tomate sind zu gering, um sie für Hautpflegezwecke nutzbar machen zu können.

Fazit

Aus heutiger Sicht sind auf Hypovitaminosen zurückzuführende Hauterscheinungen wie Pellagra etc. praktisch ausgeschlossen, da die Ernährung sehr vielseitig und vitaminreich ist. Eine Ausnahme bilden die Vitamine B₁₂ und Vitamin D, die man bei vegetarischer und veganer Lebensweise im Blick haben muss. Vitamin D-Mangel wird dann umso gravierender, wenn täglich Pflegecremes mit UV-Filtern verwendet werden.

Manche Vitamine haben über den täglichen Mindestbedarf hinaus Wirkungen, die sie als Bestandteile der Hautpflege, zur Behandlung von Hautproblemen und zur Prävention der vorzeitigen Hautalterung prädestinieren. Außerdem entsprechen sie den Kriterien der Naturkosmetik und der physiologischen Kosmetik.

Literatur

- Pietrzik K, Golly I, Loew D, Handbuch Vitamine, Elsevier GmbH, Urban & Fischer Verlag, München 2008
- Belitz HD, Grosch W, Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Springer Verlag, Berlin 1992:362-377
- Homann-Aßmus M, Vitamin D – Prophylaxe gegen Krebs und chronische Krankheiten?, Pharmazeutische Zeitung 2010;50:16-22
- Arnold F, Mercier M, Luu MT, Metabolism of Vitamin D in Skin: Benefits for Skin Care Applications, Cosmetic & Toiletries 2009;124:40-46
- Segaert S, Vitamin D Regulation of Cathelicidin in the Skin: Toward a Renaissance of Vitamin D in Dermatology, Journal of Investigative Dermatology 2008;128:773-775

Dr. Hans Lautenschläger