



# Związki siarki w kosmetyce

## *Sulfur compounds in cosmetics*



### WSTĘP

Organizm człowieka potrzebuje do prawidłowego funkcjonowania wielu składników mineralnych, w tym pierwiastków biogennych. Pierwiastki biogenne klasyfikuje się ze względu na ilości, w jakich występują w organizmie człowieka, na: makroelementy, mikroelementy i ultraelementy, zwane również pierwiastkami śladowymi. Najważniejszymi pierwiastkami biogennymi są węgiel, wodór, tlen, azot i siarka. Siarka jest składnikiem wielu cząsteczek istotnych dla żywego organizmu, takich jak aminokwasy, koenzymy czy hormony [1]. Z obliczeń wynika, że w ludzkim ciele o masie 70 kg znajduje się od 120 do 150 g siarki. Jej niedobór powoduje nadmierne rogowacenie naskórka,

łamliwość i wypadanie włosów oraz choroby paznokci. Z tego powodu siarka stanowi istotny element budowy związków biologicznie aktywnych stosowanych w medycynie, kosmetologii, przemyśle spożywczym i perfumeryjnym [2].

W artykule przedstawiono charakterystykę związków siarki stosowanych w kosmetologii z uwzględnieniem ich wpływu na stan ludzkiej skóry.

### SIARKA W KOSMETYCE

W przyrodzie siarka występuje w gazach wulkanicznych i minerałach. Jako pierwiastek w stanie wolnym jest ciałem stałym o jasnożółtej barwie. Znanych jest kilka odmian alotropowych siarki:

—» 100

### STRESZCZENIE

Jednym z wielu pierwiastków niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu ludzkiego jest siarka. Jej niedobór wywołuje choroby skóry, włosów i paznokci, dlatego ważne jest stosowanie związków tego pierwiastka w preparatach kosmetycznych i leczniczych. W leczeniu chorób skóry stosuje się zabiegi balneoterapii – kąpiele w wodach siarczkowych. Związki siarki znajdują również zastosowanie jako składniki maści, pudrów, szamponów, preparatów do kąpieli, a także w kuracjach przeciwstarzeniowych i przeciwtrądzikowych.

**Słowa kluczowe:** siarka, preparaty kosmetyczne, kuracja przeciwstarzeniowa, związki zapachowe

### ABSTRACT

*Sulfur is one of many chemical elements necessary for proper functioning of human organism. Its deficiency causes skin, hair and nails diseases, thus it is very important to apply sulfur compounds in cosmetic and pharmaceutical products. Balneotherapy, i.e. bathing in sulphurous waters is effective in skin diseases treatment. Sulfur compounds are also used as ingredients in ointments, powders, shampoos, bath preparations, and also in anti-aging and anti-acne treatments.*

**Key words:** sulfur, cosmetic preparations, anti-aging treatment, fragrances

KATARZYNA WIŃSKA<sup>1,2</sup>,  
PAULINA SPALENIAK<sup>2</sup>,  
MAŁGORZATA GRABARCZYK<sup>1</sup>,  
WANDA MAĆZKA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Katedra Chemii, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Norwida 25/27, 50-375 Wrocław  
tel. +48 71 320 52 57, e-mail: kaska.winska@gmail.com

<sup>2</sup> Niepubliczna Wyższa Szkoła Medyczna we Wrocławiu, ul. Nowowiejska 69, 50-340 Wrocław

otrzymano / received:

12.12.2013

poprawiono / corrected:

15.02.2014

zaakceptowano / accepted:

24.03.2014

- siarka rombowa – siarka  $\alpha$  zbudowana z ośmioatomowych pierścieni. Ta odmiana alotropowa może w temperaturze 95,5°C przekształcić się w siarkę jednoskośną;
- siarka jednoskośna – siarka  $\beta$ , podobnie jak rombowa zbudowana jest z ośmioatomowych pierścieni;
- siarka żółta – istnieje w temperaturze od 119°C do 160°C w postaci cieczy ruchliwej, która składa się z oktasiarki łańcuchowej;
- siarka bezpostaciowa – otrzymuje się ją poprzez kondensację par siarki;
- katena – polisiarka, siarka  $\mu$ . Jest ona zbudowana ze spiralnych, długich łańcuchów;
- siarka plastyczna – powstająca w wyniku oziębiania siarki  $\mu$  w wodzie [3].

Siarka stosowana jest w kosmetyce w formie zasypek, maści i emulsji przeciw grzybicy, łupieżowi, świerzbowi, nadmiernemu łojotokowi i wypryskom skórny. Ze względu na stopień rozdrobnienia rozróżniamy siarkę bezpostaciową i koloidalną. Siarka bezpostaciowa występuje w postaci proszku o wielkości cząsteczek ok. 20  $\mu$ m. Jest nierozpuszczalna w wodzie. Z kolei siarka koloidalna składa się z cząsteczek o wymiarach 1-500nm. Na powierzchni skóry ulega redukcji do siarkowodoru, którego sole działają zabójczo na patogeny skóry. Siarka przenika przez skórę jako tiosiarczan, siarkowódor lub w postaci koloidalnej [3].

### ZASTOSOWANIE ZWIĄZKÓW SIARKI W BALNEOTERAPII

Ponieważ związki siarki mogą rozpuszczać się w wodzie, stosowane są również kąpiele lecznicze z wykorzystaniem wód siarczkowych. Taka woda ma charakter lekko kwaśny (pH 6, 7), więc działa zmiękczająco i złuszcza (kertoplastycznie) na naskórek. Dzięki temu skóra staje się gładka, bardziej sprężysta i elastyczna, a kąpiele znakomicie sprawdzają się w leczeniu chorób skóry z nadmiernym rogowaceniem, łuszczycy, przy wyprysku łojotokowym, w atopowym zapaleniu skóry. Ponadto w czasie kąpieli następuje rozszerzenie naczyń włosowatych, czego efektem jest pobudzenie mikrokrążenia, lepsze ukrwienie oraz pobudzenie metabolizmu skóry i narządów głębiej położonych [4-6].

### ZASTOSOWANIE ZWIĄZKÓW SIARKI W KOSMETYKACH

W kosmetyce stosowane są również sole tlenowych kwasów siarkowych, wśród których największe znaczenie mają pochodne kwasów: siarkowego (IV), siarkowego (VI) i tiosiarkowego. Do najczęściej wykorzystywanych związków należą siarczany (VI) litowców i berylowców.

Jednym z przykładów jest siarczan (VI) baru, który występuje w formie białych kryształów o temperaturze topnienia 1580°C. W odróżnieniu od innych soli baru nie jest trujący. Wykazuje właściwości kryjące, dlatego może być stosowany jako podstawa pudrów oraz jako substancja zmętniająca [5, 7, 8].

Hydrat siarczanu (VI) magnezu występuje w formie bezbarwnych kryształów o gorzkim smaku. Wykazuje właściwości ściągające, lekko znieczulające oraz przeciwzapalne. Łagodzi również skutki oparzeń słonecznych, dlatego stosowany jest w preparatach po opalaniu oraz w solach kąpielowych [5, 7, 8].

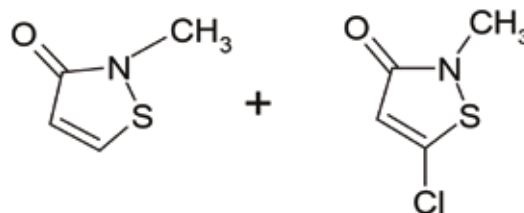
Rozpowszechniony w przyrodzie hydrat siarczanu (VI) wapnia ( $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ) znany jest głównie jako minerał – gips. Podczas ogrzewania traci wodę i przechodzi w gips palony ( $\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ). Może być stosowany jako składnik pudrów kamiennych oraz past do zębów [5, 7, 8].

W kosmetykach występują również często sole alkilosiarczanów. Stosowane są one ze względu na dobre właściwości myjące, poza tym nie drażnią skóry oraz błon śluzowych. Zachowują także swoje właściwości bez względu na zmianę pH i mają tę zaletę, że pienią się nawet w twardej wodzie. Mogą być stosowane w szamponach, preparatach do kąpieli oraz higieny jamy ustnej. Najczęściej stosowanym związkiem jest laurylosiarczan sodu [9].

Kolejną grupą związków są sole siarczanów alkilopolioksaetylenowanych, które mają doskonałe właściwości myjące i pianotwórcze. Poza tym są związkami łatwo ulegającymi biodegradacji. Są dobrze tolerowane przez skórę i nie działają drażniąco na błony śluzowe, dlatego stosowane są do preparatów przeznaczonych do higieny miejsc intymnych (takich jak płyny do kąpieli, mydła w płynie).

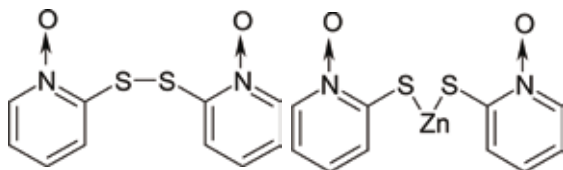
Ze względu na możliwe niepożądane właściwości (podrażnienia dróg moczowych u dzieci) sole p-alkilarylosulfonianów rzadko znajdują zastosowanie w przemyśle kosmetycznym. Związki te mają również silne właściwości odłuszczające i aby zminimalizować ich negatywny wpływ na skórę, stosowane są w preparatach do skóry przetłuszczającej się w postaci soli z trietanoloaminą. Znacznie częściej stosowane są pochodne kwasów sulfobursztynowego i izotioanowego, tauryny oraz sulfonianów  $\alpha$ -olefinowych, ponieważ poza tym, że nie drażnią one błon śluzowych, to stwierdzono również, iż mają wręcz działanie łagodzące. Dlatego są stosowane w preparatach do pielęgnacji skóry u dzieci. Najlepiej znanym tenzydem z tej grupy związków jest sól sodowa diestru 2-etyloheksyloвого kwasu sulfobursztynowego, znana pod nazwą handlową *Docusat-Natrium*. Również często stosuje się w kosmetykach pochodne tauryny lub N-metylotauryny. Detergenty te charakteryzują się dużą stabilnością chemiczną i są lepiej tolerowane przez skórę i błony śluzowe niż alkilosiarczany. Stosowane są w pastach do zębów (np. Hestapon KTW), szamponach, płynach do kąpieli (Hestapon C'T) [9].

Omawiając związki zawierające siarkę, należy zwrócić również uwagę na ich właściwości przeciwdrobnoustrojowe. Związki te mogą mieć zastosowanie jako substancje czynne w kosmetykach bioaktywnych, mogą być również wykorzystywane jako konserwant. Jednym z najbardziej znanych jest preparat Kathon CG, na skład którego wchodzi dwa związki 5-chloro-2-metyloizotiazolin-3-on oraz 2-metyloizotiazolin-3-on, zmieszane w stosunku 3:1. Kathon CG ma przy dużym zakresie pH bardzo dobre działanie przeciwdrobnoustrojowe, przy czym jest dobrze tolerowany przez skórę człowieka. Stosuje się go jako konserwant w takich kosmetykach jak kremy, szampony i preparaty do kąpieli [10].



Rys. 1 Po lewej: 5-chloro-2-metyloizotiazolin-3-on; po prawej: 2-metyloizotiazolin-3-on  
Źródło: Opracowanie własne

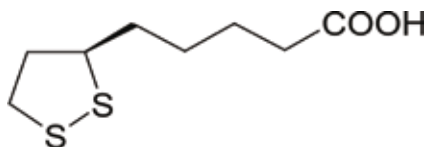
Ze względu na swoje właściwości przeciwbakteryjne i przeciwgrzybiczne związki siarki stosowane są powszechnie w szamponach przeciwłupieżowych. Należą do nich OMDS czyli 1,1'-ditlenek-2,2'-ditiobispirydyny, który jest dobrze tolerowany przez skórę i błony śluzowe, oraz pirytyon cynku, czyli N-tlenek pirydyno-2-tiolanu cynku [3, 11].



Rys. 2 Po lewej: OMDS (1,1'-ditlenek-2,2'-ditiobispirydyny); po prawej: pirytyon cynku (N-tlenek pirydyno-2-tiolanu cynku)  
Źródło: Opracowanie własne

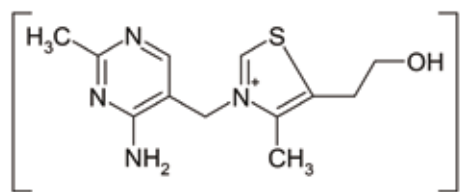
Kwasy tioglikolowy ( $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$ ) i tiomlekowy ( $\text{HS-CH(CH}_3\text{)-COOH}$ ) wchodzi w skład preparatów do trwałej ondulacji. Pod wpływem tych związków w strukturze keratyny włosów zostają zredukowane poprzeczne mostki disiarczkowe cystyny. W wyniku tego procesu włosy stają się podatne na układanie. Otrzymaną fryzurę utrwała się środkami odbudowującymi zerwane wcześniej połączenia. Ponadto sole strontu i baru tych kwasów stosowane są jako substancje depilujące, czyli wspomagające usuwanie włosów [3, 7].

Innym związkiem zawierającym w swojej strukturze siarkę jest kwas  $\alpha$ -liponowy, który uczestniczy w unieszkodliwianiu wolnych rodników, ale może również regenerować zredukowane postaci innych przeciwutleniaczy, np. witaminy E i C. Ponadto wykazuje właściwości złuszczone, przez co wygładza powierzchnię skóry. Kwas  $\alpha$ -liponowy ze względu na swoje właściwości detoksykacyjne i antyoksydacyjne stosowany jest wraz z L-karnityną w kuracjach przeciwstarzeniowych [3, 12].



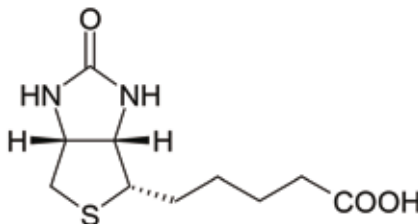
Rys. 3 Kwas  $\alpha$ -liponowy  
Źródło: Opracowanie własne

Witamina B<sub>7</sub>, czyli tiamina, stosowana jest w postaci chlorowodoru, ponieważ tylko w tej postaci jest odporna w środowisku kwasowym i obojętnym na czynniki termiczne i nie ulega rozkładowi. Witamina B<sub>7</sub> reguluje procesy złuszczenia naskórka. W kosmetyce preferuje się stosowanie tej witaminy w postaci B-kompleksu lub ekstraktów kiełków zbóż. Tiaminę można znaleźć w maseczkach, kremach, tonikach oraz preparatach do pielęgnacji włosów [3, 9].



Rys. 4 Witamina B<sub>7</sub> (tiamina)  
Źródło: Opracowanie własne

Biotyna występuje często pod nazwą witaminy B<sub>7</sub> lub też witaminy H (od niemieckiego słowa *Haut* czyli skóra). Jest bardzo odporna na ogrzewanie i promieniowanie UV. Związek ten nazywany jest witaminą skóry i włosów, ponieważ bierze udział również w syntezie keratyny i substancji spajającej komórki rogowce skóry, włosów i paznokci. Ponadto hamuje aktywność gruczołów łojowych, działa przeciwzmarszczkowo, jak również reguluje gospodarkę lipidową skóry, wraz z witaminą K uczestniczy w syntezie protrombiny, a także wpływa na układ immunologiczny. Biotyna występuje jako składnik kosmetyków do pielęgnacji skóry i włosów, stosowana jest w preparatach usuwających zmarszczki lub wewnątrznie, przy kuracji przeciwtrądzikowej lub zapobiegającej łamaniu paznokci [9].



Rys. 5 Witamina B<sub>7</sub> (biotyna)  
Źródło: Opracowanie własne

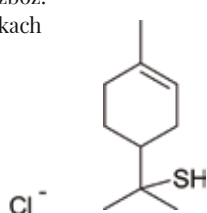
## SIARKA W ZWIĄZKACH ZAPACHOWYCH

Zazwyczaj związki lotne posiadające osmofofory siarkowe, tj. grupa tioeterowa  $-\text{S}-$ , tiokarbonylowa  $>\text{C}=\text{S}$ , tioformylowa  $-\text{CSH}$  oraz merkaptanowa  $-\text{SH}$ , charakteryzują się nieprzyjemnymi zapachami. Jest to charakterystyczny cecha większości przedstawicieli związków siarkoorganicznych. Jednak nawet wśród tej grupy cząsteczek zdarzają się nośniki przyjemnego zapachu.

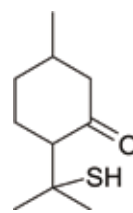
Jednym z bardziej interesujących związków jest ment-1-en-8-tiol. Jego *S* izomer charakteryzuje się grejpfrutowym zapachem, przy czym jest bardziej owocowy i mniej siarkowy niż enancjomer *R*. Z kolei *R* opisany jest jako mniej owocowy i bardziej siarkowy [13].

Kolejny związek to mentan-8-tiol-3-on. Trzy z czterech izomerów charakteryzują się nieprzyjemnymi typowo siarkowymi nutami, tylko jeden (*1S, 4R*) przypomina zapach liści czarnej porzeczki, z tropikalną nutą maraku i wyczuwalną, intensywną nutą owocową [14].

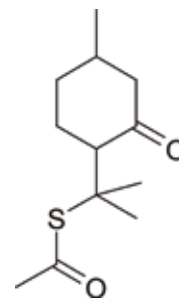
Bardzo interesujący zapach ma również jeden z stereoisomerów octanu mentan-8-tiol-3-onu. Związek o konfiguracji (*1S, 4S*) charakteryzuje się zielonym zapachem z wyczuwalną nutą czarnej porzeczki [15].



Rys. 6 Ment-1-en-8-tiol  
Źródło: Opracowanie własne

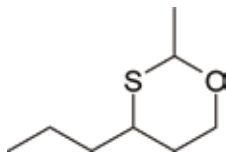


Rys. 7 Mentan-8-tiol-3-on  
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 8 Mentan-8-tiol-3-onu  
Źródło: Opracowanie własne

W przypadku kolejnego związku wszystkie izomery mają bardzo interesujące zapachy: (2*S*, 4*R*) opisywany jest jako siarkowy, tropikalny, grejpfrutowy, jego enancjomer jest również siarkowy, ale wyczuwalny jest również zapach słodko-kwiatowy. Ich diastereoizomery mają z kolei zapach przypominający zieloną trawę, korzenny, ziarnisty, z wyraźną nutą czerwonej rzodkiewki [16].



Rys. 9 2-metylo-4-propylo-1,3-oksatian  
Źródło: Opracowanie własne

## PODSUMOWANIE

Siarka jako pierwiastek posiada wiele pozytywnych właściwości: bakteriobójczych, dezynfekujących, łagodzących, przeciwstarzeniowych. Przez wiele osób jest pomijana ze względu na charakterystyczny, nieprzyjemny zapach. Analizując powyższe przykłady, można zauważyć, że może być ważnym składnikiem stosowanym w przemyśle kosmetycznym i perfumeryjnym. ✎

## LITERATURA

1. M. Jakubus: *Siarka w środowisku*, Wyd. AR w Poznaniu, 2006.
2. A. Kolodziejczyk: *Naturalne związki organiczne*, PWN, 2004.
3. M. Molski: *Chemia piękna*, PWN, Warszawa, 2012.
4. M. Juskiewicz-Borowiec, G. Chodorowska, D. Wojnowska: *Wody siarczkowo-siarkowodorowe stone ze źródeł mineralnych uzdrowiska Busko-Solec w leczeniu łuszczycy skóry owłosionej głowy i łojotokowego zapalenia skóry głowy*, *Borgis – Balneologia Polska*, 3-4, 2005, 84-87.
5. J. Jankowiak: *Balneologia kliniczna*, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, 1971.
6. G. Straburzyński: *Fizjoterapia*, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, 1988.
7. A. Marzec: *Chemia kosmetyków*, Volumed, 2009.
8. A. Jabłońska-Trypuć, R. Czrepak: *Surozce kosmetyczne i ich składniki*, MedPharm, 2008.
9. G. Schroeder: *Kosmetyki – chemia dla ciała*, Cursiva, 2011.
10. G. Schroeder: *Kosmetyki – bioaktywne składniki*, Cursiva, 2012.
11. R. Marks, A.D. Pearse, A.P. Walker: *The effects of Shampoo containing zinc pyrithione on the control of dandruff*, *Brit. J. of Dermat.*, 112(4), 1985, 415-422.
12. D. Wojnowska: *Kosmeceutyki w pielęgnacji skóry kobiet w okresie menopauzalnym*, *Przegląd menopauzalny*, 4, 2011, 338-342.
13. E. Demole, P. Enggist, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta*, 65, 1982, 1785.
14. A. Mosandl, G. Heusinger: *1,3-Oxathianes, chiral fruit flavour compounds*, *Liebigs Ann. Chem.*, 1985, 1185-1191.
15. T. Köpke, H.-G. Schmarr, A. Mosandl: *Stereoisomeric flavour compounds. Part LVII: The stereoisomers of 3-Oxo-p-menthane-8-thiol acetate, simultaneously stereoanalysed with their corresponding thiols*, *Flav. Frag. J.*, 7(4), 1992, 205-211.
16. G. Singer, G. Heusinger, O. Frohlich, P. Schreier, A. Mosandl: *Chirality evaluation of 2-methyl-4-propyl-1,3-oxathiane from the yellow passion fruit*, *J. Agric. Food Chem.*, 34(6), 1986, 1029-1033.



MALINOWY DWÓR  
HOTEL MEDICAL SPA

## Woda siarczkowa ze źródła „Malina”

Jedyny taki surowiec  
lecniczy na świecie

Teraz tylko

**255 zł**

/ dobę od osoby\*

## PAKIET KURACYJNY

- konsultacja lekarska
- 56 zabiegów indywidualnie dobranych do Twoich potrzeb
- 3 posiłki dziennie w formie bufetu szwedzkiego
- nieograniczony dostęp do strefy Wellness: (basen, 3 sauny, jacuzzi)

\*cena przy minimum 14 noclegach

„Woda siarczkowa, wydobywana ze źródła w Solcu Zdroju, zawiera duże stężenie czynników aktywnych fizjologicznie, intensywnie oddziałujących na skórę i cały organizm. Dlatego **kąpiele siarczkowe dostępne w ofercie Malinowych Hoteli należą do najsilniej działających zabiegów balneologicznych na świecie**. Mają zastosowanie w kuracji chorób narządu ruchu oraz jego rehabilitacji. Wykorzystuje się je także w łagodzeniu dolegliwości reumatycznych i bólów kręgosłupa. To jednak tylko niektóre z leczniczych właściwości wody siarczkowej.”

– dr n. med. Marek Grabski, lekarz i ekspert Malinowych Hoteli

**Kąpiel siarczkowa zapewni poczucie relaksu i świeżości, wpływa na jędrność, gładkość i elastyczność. To ekspresowa regeneracja dla każdego rodzaju skóry.**

Kąpiele w wodzie siarczkowej skutecznie leczą dolegliwości takie jak: **zwyrodnienia stawów i kręgosłupa, dyskopatia, choroby ginekologiczne, przewlekłe choroby skóry** (łuszczycza, zapalenia łojotokowe, zapalenia atopowe), **miażdżyca, cukrzyca, reumatoidalne zapalenia stawów czy zaburzenia krążenia**. Ponadto wykorzystuje się je w leczeniu chorób pochodzenia neurologicznego: neuralgii, neuropatii, zespołów korzeniowych czy niedowładów.

Ponadto kąpiele w wodzie siarczkowej mają również właściwości kosmetyczne. Zmiękczają i delikatnie złuszcza naskórek, nierzmy naturalny peeling, przygotowując ciało do dalszych zabiegów kosmetycznych. Mają działanie antybakteryjne, przeciwdziałają trądzikowi oraz nadmiernemu błyszczeniu się skóry. Woda siarczkowa wykazuje właściwości regeneracyjne, dlatego doskonale pielęgnuje skórę suchą i zrogowaciałą.

[www.malinowydwor.pl](http://www.malinowydwor.pl)



Najlepszy Resort SPA w Polsce  
Malinowy Dwór Hotel\*\*\*\* Medical SPA  
Świeradów-Zdrój tel. 75 738 10 00  
woj. dolnośląskie



Forbes  
2011  
Rekomendacja



**15%**

Kupon rabatowy na pakiety:

- Spa Exclusive
- Zapachy świata
- Pakeć kolagenowy

Ważny do 30.06.2014 r.,  
z wyłączeniem terminu  
18.04 - 4.05.2014