

sofw journal

Home & Personal Care Ingredients & Formulations

powered by **SOFW**



Möglichkeiten zur Bewältigung der neuen Herausforderungen im Sonnenschutz

M. Sohn, S. Krus, M. Schnyder, S. Acker,
M. Petersen-Thiery, S. Pawlowski, B. Herzog



© BASF's Care Creations®

Möglichkeiten zur Bewältigung der neuen Herausforderungen im Sonnenschutz

M. Sohn, S. Krus, M. Schnyder, S. Acker, M. Petersen-Thiery, S. Pawlowski, B. Herzog

Die Hersteller von Sonnenschutzmitteln und UV-Filtern stehen derzeit vor akuten Herausforderungen. Einerseits ist die rechtliche Lage bezüglich der beiden weit verbreiteten UVB-Filter Ethylhexyl Methoxycinnamate (EHMC) und Octocrylene (OCR) unklar, da die Bedenken hinsichtlich ihrer Sicherheit für Mensch und Umwelt zunehmen; andererseits wird das Image von UV-Filtern mit Nanopartikeln in der Presse und durch digitale Apps, die ihr Sicherheitsprofil ohne wissenschaftlich gesicherte Beweise in Frage stellen, verschlechtert. Einige Hersteller verzichten vorsorglich auf diese UV-Filter bei der Entwicklung ihrer neuen Sonnenschutzmittel, wodurch das Erreichen der Anforderungen sehr erschwert wird. Für die Entwicklung wirksamer Sonnenschutzmittel sollen hier zunächst alternative UV-Filter-Systeme ohne EHMC und OCR aufgezeigt werden. Darüber hinaus wird die Sicherheit von nanopartikulären UV-Filtern diskutiert und ihr Nutzen in Sonnenschutzmitteln erläutert, wobei gleichzeitig Möglichkeiten für alternative UV-Filter-Systeme aufgezeigt werden. Weiterhin wird eine Berechnungsmethode zur Bewertung der Umweltverträglichkeit von in Sonnenschutzmitteln verwendeten UV-Filtern vorgestellt und gezeigt, dass es möglich ist, umweltverträgliche Sonnenschutzmittel zu entwickeln. Allerdings bringt jede Einschränkung bei der Wahl der UV-Filter gewisse Kompromisse mit sich.

Einleitung

Die Entwicklung neuer Sonnenschutzmittel erweist sich aufgrund der ungewissen Zukunft einiger zugelassener UV-Filter und der Hürden bei der Registrierung neuer UV-Filtermole-

küle als eine große Herausforderung [1]. Unter den untersuchten UV-Filtern werden die weit verbreiteten UVB-Filter Ethylhexyl Methoxycinnamate (EHMC) und Octocrylene (OCR) aufgrund der zunehmenden Bedenken hinsichtlich ihres Sicherheitsprofils für Mensch und Umwelt intensiv diskutiert. In Europa werden gesetzlich zugelassene UV-Filter wie alle anderen Industriechemikalien zusätzlich von der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) im Rahmen des Prozesses zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien (REACH) bewertet. Des Weiteren hat die Food and Drug Administration (FDA) in den USA einen Regelungsvorschlag zur Umsetzung einer endgültigen Monographie für rezeptfreie Sonnenschutzmittel herausgegeben [2]. In ihrem Vorschlag beschreibt die FDA die Bedingungen, unter denen ein Sonnenschutzwirkstoff allgemein als sicher und wirksam (Generally Recognized as Safe and Effective; GRASE) anerkannt wird und hebt die Lücken in den Sicherheitsdaten sowie die zusätzlich erforderlichen Daten für jeden bereits zugelassenen UV-Filter hervor, die in Kategorie I, UV-Filter mit einer positiven GRASE-Bewertung, aufgenommen werden sollten. Zusätzlich zu den von offiziellen Behörden vorgebrachten Fragen müssen die Hersteller von Sonnenschutzmitteln auch die Wahrnehmungen der Endverbraucher im Auge behalten. Die Unsicherheit bezüglich der rechtlichen Zukunft sowie die Zurückhaltung der Verbraucher sind der Grund für die Bereitschaft der Hersteller von Sonnenschutzmitteln, einige weit verbreitete UV-Filter wie EHMC und OCR vorsorglich aus ihrer Entwicklung neuer Sonnenschutzmittel auszuklammern, wodurch es sehr schwierig wird, die Anforderungen zu erreichen. Darüber hinaus wurde das Ansehen von nanopartikulären UV-Filtern in den letzten Jahren durch ihre Abwertung in der Presse und durch Verbraucher-Apps, die ihr Sicherheitsprofil ohne wissenschaftlich belegte Beweise in Frage stellten, stark beeinträchtigt.

Wir möchten hier die aktuellen Hürden bei der Entwicklung neuer Sonnenschutzmittel erläutern und Hinweise geben, die zu ihrer Überwindung dienlich sein können. Die hauptsächlichsten Bedenken in Bezug auf EHMC und OCR werden zunächst aufgezeigt und Lösungen für Sonnenschutzmittel vorgeschlagen, die ohne diese beiden UV-Absorber auskommen. Darüber hinaus werden wir die Problematik von nanopartikulären UV-Filtern diskutieren, die Umweltverträglichkeit von UV-Filtern erörtern und geeignete Lösungen für einen sinnvollen Weg in die Zukunft vorschlagen.

Materialien und Methoden

Formulierungen für Systeme ohne Octocrylene und Ethylhexyl Methoxycinnamate

Die Untersuchungen umfassten zwei LSF 30-Formulierungen, die entweder auf Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate (DHHB) oder auf Butyl Methoxydibenzoylmethane

(BMDBM) als UVA-Filter basierten, die als photostabiler UVA-Schutz bzw. teilstabilisierter UVA-Schutz bezeichnet werden. Die beiden Öl/Wasser-Sonnenschutzmittel (O/W) unterschieden sich ausschließlich in ihren UV-Filterkombinationen (**Tab. 1**) und bestanden aus einer Mischung kosmetischer Öle von 3 Gew. % Dicaprylyl Ether (Cetiol OE), 5 Gew. % Propylheptyl Caprylate (Cetiol Sensoft) und 10 Gew. % Dibutyl Adipate (Cetiol B) und einer Emulgatormischung aus 1 % Disodium Cetearyl Sulfosuccinate (Eumulgin Prisma) und 3 % Sucrose Polystearate, hydriertem Polyisobutene (Emulgade Sucro Plus). Zusätzlich zu den beiden Sonnenschutzmitteln umfasste die Studie eine Placebo-Formulierung, die keine UV-Filter enthielt.

Messung freier Radikale

Wir bestimmten die freien Radikale, die in den Sonnenschutzmittel-Mustern nach UV-Bestrahlung gebildet wurden, nach einer früher beschriebenen Methode [3]. Dabei wird die Anzahl der UV-induzierten freien Radikale mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie) (MiniScope MS300, Magnetech GmbH Berlin, Deutschland) mit Hilfe eines Spin-Probe gemessen. Bei dieser Methodik reagiert das ESR-aktive Spin-Probe, PCA, (2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin N-oxyl, Sigma-Aldrich, München, Deutschland), mit unter UV-Bestrahlung gebildeten freien Radikalen, zum ESR-stummen Hydroxylamin. Die UV-Bestrahlung der Muster wurde mit einem UV-Solarsimulator 300 W Oriol (Newport) durchgeführt. Die über die jeweiligen Spektralbereiche integrierten Bestrahlungsstärken betragen 23,5 W/m² für den UVB-Bereich zwischen 280 und 320 und 180 W/m² für den UVA-Bereich zwischen 320 und 400 nm.

Messungen der Durchlässigkeit für blaues Licht

Um die Verringerung der Transmission von blauem Licht mit partikelförmigen organischen UV-Filtern zu bestimmen, wurde der Transmissionsgrad von zwei O/W-Formulierungen, die entweder 5 % Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol (MBBT) oder 5 % Tris-Biphenyl Triazine (TBPT) enthielten, mit einem Labsphere UV-2000S-Gerät (Labsphere Inc, USA) gemessen. Eine Menge von 1,2 mg/cm² der Lösung wurde auf PMMA-Trägerplatten (SB6 von HelioScreen Labs, FR) aufgetragen; pro Probe wurden drei Trägerplatten präpariert und nach einer Äquilibrierungszeit von 30 Minuten bei Umgebungstemperatur wurden 5 Transmissionsmessungen pro Trägerplatte durchgeführt.

Bewertung des EcoSun Pass-Wertes

Um die Umweltverträglichkeit einer UV-Filterkombination zu bewerten, verwendeten wir eine Berechnungsmethode, die den EcoSun Pass-Wert des untersuchten UV-Filter-sys-

UV-Filter	Photostabiles UVA	Teilstabilisiertes UVA
EHS	5,00 %	4,50 %
PBSA	–	1,00 %
EHT	1,50 %	1,50 %
TBPT ^a	2,20 %	–
BEMT	1,00 %	2,50 %
DHHB	3,00 %	–
BMDBM	–	3,00 %

^a als aktive Konzentration

EHS: Ethylhexyl Salicylate (Neo Heliopan OS) von Symrise, Holzminden, Deutschland; **PBSA:** Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid (Eusolex 232) von Merck, Darmstadt, Deutschland; **EHT:** Ethylhexyl Triazone (Uvinul® T150); **TBPT:** Tris-Biphenyl Triazine (Tinosorb® A2B); **BEMT:** Bis-ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (Tinosorb® S); **DHHB:** Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate (Uvinul® A Plus) von der BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland; **BMDBM:** Butyl Methoxydibenzoylmethane (Eusolex 9020) von Merck.

Tab. 1 Untersuchte UV-Filterkombinationen für Sonnenschutzmittel ohne EHMC und OCR.

tems liefert [1, 4, 5]. Zu diesem Zweck wurde jeder UV-Filter unter Berücksichtigung aller verfügbaren und zuverlässigen Daten bezüglich des Verbleibs in der Umwelt und der Ökotoxikologie in eine Rangfolge entsprechend seines Umweltgefährdungsprofils gebracht. Die zugrundeliegenden sechs Auswahlkriterien wurden auf alle UV-Filter in gleicher Weise angewendet und ermöglichen eine unvoreingenommene und transparente Bewertung, die zu einem stoffspezifischen und damit individuellen Gefährdungsprofil führt. Die Umweltfreundlichkeit einer UV-Filter-Zusammensetzung kann dann auf der Grundlage ihrer individuellen Gefahrenprofile abgeleitet werden, wobei auch die Wirksamkeit der Zusammensetzung unter Verwendung des berechneten Lichtschutzfaktors und des UVA-SF im Verhältnis zur gesamten UV-Filter-Konzentration berücksichtigt wird. Somit macht der EcoSun Pass deutlich, dass sowohl umweltfreundliche als auch hocheffiziente UV-Filter-Zusammensetzungen wünschenswert sind. Er ermöglicht die Auswahl der am besten geeigneten Kandidaten aufgrund der Kombination beider Kriterien. Je höher der EcoSun Pass-Wert, desto umweltfreundlicher ist die getestete UV-Filterkombination. Verbindungen, die erwiesenermaßen entweder hormonaktiv (endocrine disruptor) für die Umwelt sind (nach WHO Definition), oder bei denen bestätigt wurde, dass sie PBT, vPvB (gemäß ECHA Guidance R11) oder akut (LC/EC50 < 0.1 mg/L) und/oder chronisch aquatoxisch (NOEC, EC10 < 0.01 mg/L) sind, können eine ernsthafte Bedrohung für die Umwelt darstellen und können nicht als umweltfreundlich angesehen werden. UV-Kombinationen, die eine solche UV-Filterverbindung enthalten, weisen einen EcoSun Pass-Wert von Null auf. Wir haben den EcoSun Pass-Wert von fünf verschiedenen UV-Filterkombinationen mit LSF 50 und einem Verhältnis UVA-SF/LSF von mindestens 1/3 bestimmt.

Ergebnisse

Sonnenschutzmittel ohne Octocrylene und Ethylhexyl Methoxycinnamate

OCR und EHMC sind weltweit registrierte UVB-Filter, die in 37 % bzw. 44 % der 2018 auf den Markt gebrachten Sonnenschutzmittel enthalten sind [6]. Zusätzlich zur typischen Verwendung als UVB-Filter kann EHMC pulverförmige UV-Filter effizient lösen [7], während OCR photo-instabile Filter wie BMDMB stabilisiert [8]. Beide stehen derzeit im Fokus der Aufmerksamkeit aufgrund laufender wissenschaftlicher Untersuchungen, der öffentlichen Wahrnehmung und regulatorischer Maßnahmen. In den vergangenen Jahren wurden OCR eine Reihe von schädlichen Wirkungen unterstellt; es wurde als Photosensibilisator bezeichnet [9], wurde 2012

aufgrund des Verdachts, (sehr) persistent, (sehr) bioakkumulierbar und/oder toxisch (PBT und/oder vPvB) zu sein, in den Stoffbewertungsprozess der ECHA (Community Rolling Action Plan, CoRAP) aufgenommen, steht im Verdacht, als endokriner Disruptor zu wirken [10], was zu seiner Überprüfung auf europäischer Ebene führte, und ist derzeit Gegenstand weiterer Untersuchungen [11]. Unabhängig davon wurde seine CLP-Einstufung (Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung) aufgrund zusätzlicher ökotoxikologisch relevanter Daten von aquatisch chronisch 4 zu aquatisch chronisch 1 geändert. Was EHMC betrifft, so wurde es 2014 aufgrund des Verdachts, ein endokriner Disruptor und/oder PBT/vPvB zu sein, in die CoRAP-Liste der ECHA aufgenommen [11]. Darüber hinaus wurden einige Studien veröffentlicht, die die potenziellen Auswirkungen bestimmter UV-Filter, darunter OCR und EHMC, auf die marine aquatische Umwelt, insbesondere

INCI-Bezeichnung	Max %	Status
Camphor Benzalkonium Methosulfate (s57)	6 %	Minimale Verwendung, < 100 t/a
Homosalate (s12)	10 %	Auf der CoRAP-Liste
Benzophenone-3 (s38)	10 %	Auf der CoRAP-Liste
Phenylbenzimidazole Sulphonic Acid (s45)	8 %	Weit verbreitete Verwendung und nicht in der Bewertung
Terephthalylidene Dicapmor Sulfonic Acid (s71)	10 %	Minimale Verwendung, < 100 t/a
Butyl Methoxydibenzoylmethane (s66)	5 %	Auf der CoRAP-Liste
Benzylidene Camphor Sulfonic Acid (s59)	6 %	Minimale Verwendung, < 100 t/a
Octocrylene (s32)	10 %	Auf der CoRAP-Liste
Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor (s72)	6 %	Minimale Verwendung, < 100 t/a
Ethylhexyl Methoxycinnamate (s28)	10 %	Auf der CoRAP-Liste
PEG-25 PABA (s03)	10 %	Minimale Verwendung, < 100 t/a
Isoamyl p-Methoxycinnamate (s27)	10 %	Auf der CoRAP-Liste
Ethylhexyl Triazone (s69)	5 %	Weit verbreitete Verwendung und nicht in der Bewertung
Drometrizole Trisiloxane (s73)	15 %	Minimale Verwendung, < 100 t/a
Diethylhexyl Butamido Triazone (s78)	10 %	Auf der CoRAP-Liste
4-Methylbenzylidene Camphor (s60)	4 %	Minimale Verwendung, < 100 t/a
Ethylhexyl Salicylate (s13)	5 %	Auf der CoRAP-Liste
Ethylhexyl Dimethyl PABA (s08)	8 %	Minimale Verwendung, < 100 t/a
Benzophenone-4/-5 (s40)	5 %	Weit verbreitete Verwendung und nicht in der Bewertung
Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol (s79)	10 %	Weit verbreitete Verwendung und nicht in der Bewertung
Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate (s80)	10 %	Minimale Verwendung, < 100 t/a
Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (s81)	10 %	Weit verbreitete Verwendung und nicht in der Bewertung
Polysilicone-15 (s74)	10 %	Minimale Verwendung, < 100 t/a
Titanium Dioxide (nano und nicht-nano) (s75)	25 %	Auf der CoRAP-Liste
Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate (s83)	10 %	Weit verbreitete Verwendung und nicht in der Bewertung
Tris-Biphenyl Triazine (s84)	10 %	Minimale Verwendung, < 100 t/a
Zinc Oxide (nano und nicht-nano) (s76)	25 %	Auf der CoRAP-Liste
Phenylene Bis-Diphenyltriazine (s86)	5 %	Minimale Verwendung, < 100 t/a

Tab. 2 Maximal zulässige Konzentration und Status von in Europa zugelassenen UV-Filtern.

auf die Lebensfähigkeit von Korallenriffen, zum Gegenstand hatten [12–14]. An dieser Stelle sei angemerkt, dass einige der Studien Unzulänglichkeiten im Studienaufbau aufwiesen und daher nicht als geeignet für weitere regulatorische Maßnahmen angesehen werden können. Einige Regierungen haben jedoch bereits drastische regulatorische Maßnahmen ergriffen, indem sie den Verkauf und die Verwendung von Sonnenschutzmitteln, die bestimmte Sonnenschutzwirkstoffe enthalten, verboten haben. Tatsächlich verbot Hawaii die Verwendung von Benzophenone-3 (B-3) und EHMC ab Januar 2019 [15] und Palau die Verwendung von B-3, EHMC, OCR und/oder Enzacamen (4-MBC) ab Januar 2020 [16]. Des Weiteren veröffentlichte die brasilianische Regierung einen Verordnungsentwurf zur Kontrolle einiger Chemikalien, um deren Auswirkungen auf die Umwelt zu reduzieren [17]. Dieser Verbotsvorschlag umfasst die Verwendung von B-3, EHMC, OCR und 4-MBC. Von den UV-Filtern, die von den verschiedenen Verboten betroffen sind, ist 4-MBC bereits weitgehend vom Markt verschwunden, was auch dadurch zum Ausdruck kommt, dass es nur in 3,6 % bzw. 0,9 % der 2018 weltweit bzw. in Europa eingeführten Sonnenschutzmittel verwendet wurde. Der Marktanteil von B-3 in Europa ist gering, da andere effiziente UVA-Filter in dieser Region zugelassen sind [6].

Tab. 2 fasst die Situation der in Europa zugelassenen UV-Filter mit ihrer maximal zugelassenen Konzentration (angegeben in % des Gesamtgewichts der Formulierung) und ihrem Status zusammen: i. minimale Verwendung (weniger als 100 t/a), ii. Aufnahme in die CoRAP-Liste zur eingehenderen Überprüfung durch die ECHA, iii. weit verbreitete Verwendung und nicht in der Bewertung.

Von 28 in Europa zugelassenen UV-Filtern werden 12 nicht häufig verwendet, d. h. mit einer Jahrestonnage von weniger als 100; dies kann zum Beispiel der Fall sein, wenn der UV-Filter neu eingeführt wurde, oder wenn im Gegenteil dazu seine chemische Struktur als veraltet angesehen wird, wenn Patentbeschränkungen bestehen, wenn besondere Exklusivität oder andere Gründe bestehen. Von den 28 UV-Filtern werden 10 derzeit von der ECHA bewertet, wobei die beiden Hauptgründe der Verdacht auf endokrine Disruptoren oder PBT und/oder vPvB sind. Von den 28 UV-Filtern werden nur 7 UV-Filter häufig verwendet und unterliegen keiner laufenden Bewertung. Bei den letzteren steht die häufige Verwendung von Benzophenone-4 und Benzophenone-5 jedoch in keinem Zusammenhang mit ihrer Verwendung als UV-Filter in Sonnenschutzmitteln; in der Tat wurde in Europa in den letzten fünf Jahren kein Sonnenschutzmittel mit Benzophenone-5 und nur ein einziges Produkt mit Benzophenone-4 während desselben Zeitraums auf den Markt gebracht [18]. Es ist nicht zu erwarten, dass die aus unterschiedlichen Beweggründen herbeigeführten Einschränkungen bezüglich der Verwendung bestehender UV-Filter durch Markteinführung neuer UV-Filtermoleküle kompensiert werden. Obwohl Sonnenschutzmittel in den meisten Regionen als kosmetische Produkte gelten, stellen sie an sich schon eine besondere Produktkategorie dar. Die UV-Filter durchlaufen ein offiziell-

les Zulassungsverfahren, bevor sie in eine Positivliste, den Anhang VI der Kosmetikverordnung in Europa, aufgenommen werden [19]. Während dieses Prozesses werden sie einer umfassenden wissenschaftlichen Bewertung unterzogen, um ihre Sicherheit für den menschlichen Gebrauch zu gewährleisten [20]. Aus einer globalen Perspektive betrachtet, wurden die jüngsten innovativen UV-absorbierenden Moleküle alle in Europa entwickelt und erstmals auf den Markt gebracht. Die generierten Daten wurden anschließend für ihre Registrierung in den anderen Nicht-EU-Regionen verwendet, indem man sich auf die für ihre Zulassung in Europa durchgeführte Sicherheitsbewertung stützte. Eine Ausnahme bilden nach wie vor die USA, wo Sonnenschutzmittel rezeptfreie Arzneimittel sind, die von der Food and Drug Administration (FDA) reglementiert werden, was einen wesentlich länger dauernden Zulassungsprozess beinhaltet. So waren die letzten in den USA zugelassenen UV-Filter Avobenzon (1996) und Zinc Oxide (1998), seitdem wurde kein neues UV-Filtermolekül mehr in die Sonnenschutz-Monographie aufgenommen. Einige Hersteller von Sonnenschutzmitteln nutzten ein NDA-Zulassungsverfahren (NDA = New Drug Application), um ein bestimmtes Sonnenschutzmittel mit einem UV-Filter zu vermarkten, das nicht in der Sonnenschutzmittel-Monografie aufgeführt ist [21].

Der Ausstieg aus der Durchführung von Tierversuchen für die Sicherheitsbewertung von kosmetischen Inhaltsstoffen gemäß der EG-Richtlinie 2003/15 [22] hat Auswirkungen auf die Registrierung neuer UV-Filter in Europa, da ein vollständiger Ersatz der *In-vivo*-Tests durch alternative *In-vitro*-Testmethoden allein noch nicht möglich ist [1]. Dies beeinträchtigt nicht nur die Registrierung neuer UV-Filter in Europa, sondern auch in allen anderen Regionen, die Europa folgen. Seit März 2009 sind Tests an Wirbeltieren für Kosmetika verboten. Dies gilt sowohl für Inhaltsstoffe als auch für den Verkauf von Fertigprodukten, die Rohstoffe enthalten, die nach diesem Zeitpunkt an Wirbeltieren getestet wurden. Die Frist für das Verbot des Inverkehrbringens von kosmetischen Fertigerzeugnissen, die nach 2009 an Wirbeltieren getestete Inhaltsstoffe enthalten, wurde für einige höherrangige Tests wie Toxizität bei wiederholter Verabreichung, Reproduktionstoxizität und toxikokinetische Tests bis März 2013 verlängert. Dennoch werden derartige Tierversuche im Rahmen der REACH-Verordnung der EU für die toxikologische Bewertung der Stoffanforderungen für Jahrestonnagen von mehr als 1 t als obligatorisch angesehen. Es ist daher schwierig oder sogar unmöglich, beide regulatorischen Anforderungen (d. h. Kosmetikrichtlinie versus REACH) zu erfüllen, wenn man einen Rohstoff betrachtet, dessen Verwendungszweck ausschließlich für kosmetische Produkte vorgesehen ist. Es sollte berücksichtigt werden, dass Europa im Jahr 2017 immer noch den größten Marktanteil für Sonnenschutzprodukte aufwies, mit 32 % [23]. In Anbetracht der hohen Entwicklungskosten und der Zeit bis zur Markteinführung, die etwa 8 bis 10 Jahre beträgt, erscheint die Entwicklung und Registrierung eines neuen Moleküls ohne den europäischen Markt daher eher schwierig. Wenn man noch weiter geht, folgen die Länder des Mercosur (Gemeinsamer

INCI	E (1,1) max ^a	Handhabung
Ethylhexyl Triazone (EHT)	1450	Lipophiles Pulver, zum Auflösen
Diethylhexyl Butamido Triazone (DBT)	1450	Lipophiles Pulver, zum Auflösen
Tris Biphenyl Triazine (TBPT)	1040	Wasserdispersion
Phenylbenzimidazol Sulfonic Acid (PBSA)	930	Wasserlösliches Pulver, zur Neutralisierung
Titanium Dioxide ^b	243	Lipophiles Pulver, zum Dispergieren
Ethylhexyl Salicylate (EHS)	200	Flüssiges Öl
Polysilicone-15	180	Flüssiges Öl
Homosalate (HMS)	165	Flüssiges Öl

^anächstliegende Rundung auf ein Vielfaches von 5, Messungen in Ethanol für fettlösliche, in Wasser für wasserlösliche UV-Filter;
^bTitandioxid (und) Aluminiumhydroxid (und) Stearinsäure

Tab. 3 INCI, Wirksamkeit E (1,1) max und Handhabung von alternativen UVB-Filtern in Europa.

Markt des Südens) und des ASEAN (Verband südostasiatischer Nationen) Europa in Bezug auf das Vermarktungsverbot von Produkten, die an Tieren (Wirbeltieren) getestete Inhaltsstoffe enthalten, wobei die Registrierungshürden für neue UV-Filter in den verbleibenden wichtigen Märkten wie China und den USA eine weitere Einschränkung darstellen.

Die große Herausforderung für die nahe Zukunft besteht daher darin, Sonnenschutzmittel zu entwickeln, die so effizient wie die heutigen sind, wobei zu berücksichtigen ist, dass die beiden wichtigen UVB-Filter OCR und EHMC möglicherweise nicht mehr verfügbar sind, und keine Aussicht auf Ersatz durch Einführung eines neuen UVB-Filters besteht. Von den verbleibenden UVB-Filtern, die in den meisten Ländern registriert sind, mit Ausnahme der spezifischen Situation in den USA, kann man die effizienten 1,3,5-Triazine-Derivate aufgrund ihrer hohen Absorptionswirkung als vielversprechende Alternativen zu EHMC und OCR nennen. Die Leistung von UV-Filtern auf Salicylat-Basis reicht nicht aus, um EHMC und OCR zu ersetzen, aber sie sind als Lösungsvermittler anderer kristalliner UV-Filter sehr wertvoll und werden oft in Kombination verwendet.

Tab. 3 fasst die Eigenschaften der alternativen UVB-Filter in Europa zusammen. Der Wert E (1,1) max entspricht der Extinktion des untersuchten Moleküls, bezogen auf eine 1%ige (w/v) Lösung bzw. Dispersion bei einer optischen Dicke von 1 cm bei der Wellenlänge des Extinktionsmaximums; er ermöglicht einen direkten Vergleich der Effizienz der UV-Filter.

Die Wirksamkeit eines Sonnenschutzmittels hängt nicht nur von den UVB-, sondern auch von den UVA-Filtern ab. Es gibt zwei auf dem Markt verfügbare organische UVA-Filter: DHHB

und BMDDBM. Da die Kombination beider aus patentrechtlichen Gründen noch begrenzt ist, wird der Formulierer zwischen DHHB und BMDDBM wählen müssen. Bei beiden handelt es sich um lipophile Moleküle, die bei Umgebungstemperatur fest sind und aufgelöst werden müssen, um wirksam zu sein. Der LSF und der UVA-SF sind die Hauptindikatoren für die Wirksamkeit und werden mit harmonisierten ISO-Methoden bewertet [24-26]. Die Abnahme der Sonnenschutzwirkung aufgrund von Photoinstabilitäten wird in diesen Methoden integral erfasst. Nicht berücksichtigt werden andere Effekte, die durch Photoinstabilität oder Photodegradationsprodukte eines UV-Filters bedingt sind. Wir verglichen die Wirksamkeit in Bezug auf den Lichtschutzfaktor, den UVA-SF und die Menge der erzeugten freien Radikale zweier Systeme mit dem Lichtschutzfaktor 30, der entweder auf DHHB oder auf BMDDBM basierte und als photostabiler UVA-Schutz bzw. teilstabiler UVA-Schutz bezeichnet wird (**Tab. 4**). **Abb. 1** zeigt ihr Photostabilitätsprofil.

Die beiden Systeme zeigen die gleiche Leistung in Bezug auf LSF und UVA-SF, den allgemein verwendeten Wirksamkeitsindikatoren. Sie unterscheiden sich jedoch in ihrem Photostabilitätsprofil. BMDDBM wird durch OCR-Konzentrationen, die im Allgemeinen die Konzentration von BMDDBM übersteigen, effizient photostabilisiert. In OCR-freien Systemen stützt sich die Photostabilisierung von BMDDBM nur auf BEMT, einen weiteren effizienten Photostabilisator [8]. Da BEMT in wesentlich geringeren Konzentrationen als OCR verwendet wird, ist die Photostabilisierung durch BEMT weniger effizient als die von OCR und in OCR-freien Systemen unbefriedigend (**Tab. 4**). Obwohl sich die Photoinstabilität nicht in den LSF- und UVA-SF-Werten widerspiegelt, kann es zu potenziell schädlichen Auswirkungen wie der Bildung freier Radikale kommen.

		Placebo	Photo-stabiles UVA	Teil-stabilisiertes UVA
UV-Filter	EHS	–	5,00 %	4,50 %
	EHT	–	1,50 %	1,50 %
	PBSA	–	–	1,00 %
	TBPT ^a	–	2,20 %	–
	BEMT	–	1,00 %	2,50 %
	DHHB	–	3,00 %	–
	BMDDBM	–	–	3,00 %
Leistung^b	LSF	–	30	23
	UVA-SF	–	11,7	10,6
% erzeugter freier Radikale		0,50 %	2,70 %	28,90 %

^a aktive Menge,
^b berechnet mit dem Sunscreen Simulator der BASF [27]

Tab. 4 LSF, UVA-SF und erzeugte freie Radikale (%) von UV-Filterkombinationen auf DHHB- oder BMDDBM-Basis.

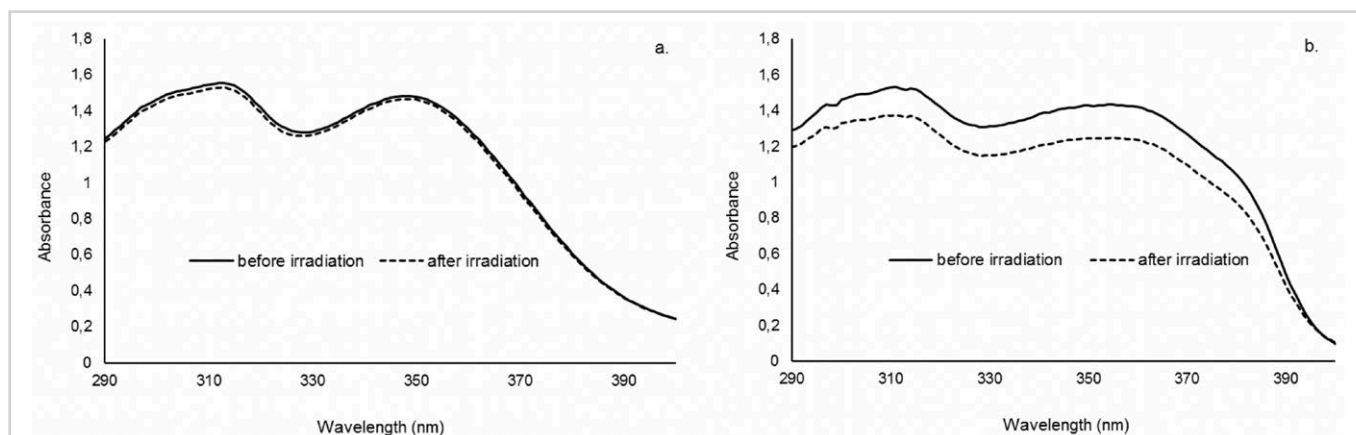


Abb. 1 Photostabilitätsprofil von a) Photostabiles UVA und b) Teilstabilisierte UVA-Sonnenschutzmittel; die Bestrahlung erfolgt gemäß der Beschreibung in ISO24443:2012.

Freie Radikale können mit anderen Bestandteilen des Präparats reagieren, was die Integrität oder Wirksamkeit der Formulierung beeinträchtigen kann, oder, noch schlimmer, sie könnten mit bestimmten Hautmolekülen reagieren und unerwünschte Reaktionen hervorrufen [28]. Wir haben die Menge der freien Radikale gemessen, die nach UV-Bestrahlung in der Placebo-Formulierung und in den beiden Sonnenschutzmitteln entstanden. Der in der Placebo-Formulierung gemessene Anteil freier Radikale lag nahe Null, was darauf hindeutet, dass die für die vorliegende Untersuchung verwendete Formulierungsform keine Quelle für die Bildung freier Radikale ist. Das photostabile Sonnenschutzmittel auf DHHB-Basis zeigte eine dem Placebo ähnliche Anzahl freier Radikale, was bedeutet, dass die verwendeten UV-Filter die Bildung freier Radikale nicht förderten. Umgekehrt erzeugte das teilphotostabilisierte Sonnenschutzmittel mindestens zehnmal so viele freie Radikale wie das photostabile Sonnenschutzmittel, was höchstwahrscheinlich auf die Photoinstabilität des UV-Filter-systems zurückzuführen ist.

In dieser Studie wurden zwei Alternativen für UV-Filter-systeme zur Entwicklung von Sonnenschutzmitteln ohne OCR und EHMC aufgezeigt, wobei angeführt werden muss, dass beide Präparate zwar den gleichen LSF und UVA-SF aufwiesen, ansonsten aber nicht in allen Eigenschaften zu vergleichen waren. Der Ersatz von UVB-Filtern wie EHMC und OCR wird unserer Erfahrung nach zu einer Erhöhung der Kosten des gesamten Filtersystems führen.

Nanopartikuläre UV-Filter in Sonnenschutzmitteln

Das Image von nanopartikulären UV-Filtern wurde durch die Abwertung in der Presse und durch digitale Apps für Endverbraucher, die ihr Sicherheitsprofil ohne wissenschaftlich begründete Beweise in Frage stellten, geschädigt. Dieser Abschnitt zielt zunächst darauf ab, die Sicherheitslage bezüglich nanopartikulärer UV-Filter zu klären und ihren Nutzen in Sonnenschutzmitteln zu erläutern. Im Folgenden werden jedoch auch UV-Filter Kombinationen ohne nanopartikuläre UV-Filter vorgestellt, die für Spray-Anwendungen nützlich sein könnten.

Sicherheit

Der Begriff „Nano“ ist per Definition ein Größenbegriff und impliziert keine Informationen über Gefahren für Mensch und Umwelt. Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 über kosmetische Mittel definiert Nanomaterial als „ein unlösliches oder biologisch beständiges und absichtlich hergestelltes Material mit einer oder mehreren äußeren Abmessungen oder einer inneren Struktur in einer Größenordnung von 1 bis 100 Nanometern“ [29]. Es erscheint sinnvoll, die Eigenschaft der Unlöslichkeit eines Materials in die Risikobewertung einzubeziehen, da lösliche Nanopartikel gelöst werden und somit nicht mehr in partikulärer Form vorliegen würden. Es gibt bei Nanopartikeln Bedenken bezüglich ihres perkutanen Absorptionspotentials. Molekulargewicht, Polarität, Schmelzpunkt und thermodynamische Aktivität (Sättigungskonzentration) einer Substanz sind Schlüsselmerkmale, die die Wahrscheinlichkeit der Hautpenetration bestimmen [30]. Substanzen mit einem Schmelzpunkt unter 50 °C weisen eine erhöhte Penetrationswahrscheinlichkeit auf. Sehr polare Substanzen mit einem Verteilungskoeffizienten zwischen Octanol und Wasser (log Pow) kleiner als 1 und sehr unpolare Substanzen mit einem log Pow größer als 4 werden kaum in die Haut eindringen. Darüber hinaus ist die dermale Penetration von Substanzen oberhalb dieser Molekularmasse nach der 500-Dalton-Regel deutlich verringert [31]. Derzeit sind vier nanopartikuläre UV-Filter registriert: die beiden organischen UV-Filter MBBT und TBPT sowie die beiden anorganischen UV-Filter Titandioxid (TiO₂) und Zinkoxid (ZnO). Alle vier durchliefen eine umfassende Sicherheitsbewertung bezüglich ihrer Nanoform und erhielten eine positive Bewertung durch den Wissenschaftlichen Ausschuss „Verbrauchersicherheit“ (SCCS). **Tab. 5** enthält die Merkmale der nano-registrierten UV-Filter mit den Daten für einige lösliche UV-Filter zum Vergleich. Die Medianwerte der Partikelgrößen (D50) stammen aus den SCCS-Dossiers. Im Fall von MBBT (Nano) und TBPT (Nano) wurden sie mit faseroptischer quasielastischer Lichtstreuung (FOQELS) bestimmt. Dies ist eine Methode, die auf der Messung und Auswertung der diffusiven Partikelbewegung basiert und daher nur für Partikel anwendbar ist, die nicht zur Aggregation neigen. Bei der Bildung von Aggregaten würde man die Größe dieser

messen und nicht die Größe der Primärpartikel. Durch elektronenmikroskopische Studien wurde gezeigt, dass MBBT (Nano) und TBPT (Nano) keine Aggregate bilden, weshalb die Größenverteilung mit dieser dynamischen Lichtstreuungstechnik gemessen werden kann. Bei TiO₂ (Nano) und ZnO (Nano) wurde Scheibenzentrifugation zur Bestimmung der Partikelgröße eingesetzt. Da Scheibenzentrifugation ebenfalls eine Methode ist, die auf der Partikelbewegung basiert, ist sie wie FOQELS nicht für Partikel geeignet, die Aggregate bilden können, wie z. B. TiO₂. Daher stellen die in **Tab. 5** angegebenen Daten höchstwahrscheinlich nicht die Primärteilchengrößen von TiO₂ dar. Unter der Annahme einer sphärischen Geometrie kann man die Molekulargewichte der Partikel auf der Grundlage ihrer Größen und Dichten abschätzen. Die Dichten von MBBT (Nano), TBPT (Nano), TiO₂ (Nano) und ZnO (Nano) betragen jeweils 1,12 g/cm³, 1,256 g/cm³, 4,23 g/cm³ und 5,613 g/cm³.

Der log Pow der organischen Nanofilter MBBT und TBPT ist deutlich größer als 4, ihre Wasserlöslichkeit liegt im ng/L-Bereich; ihr Molekulargewicht beträgt über 500 g/mol, ganz zu schweigen vom Molekulargewicht der Partikel, und der Schmelzpunkt liegt bei 196°C bzw. 281°C für MBBT und TBPT. Zusammengenommen erklären diese Eigenschaften die geringe Wahrscheinlichkeit, dass ein nano-organischer UV-Filter die Haut durchdringt. In Bezug auf ihre Partikelgröße und im Vergleich zu anderen löslichen UV-Filtern „bedeutet Nano groß“. Dies verdeutlicht, warum die Bedenken bezüglich der Verwendung von Nano-UV-Filtern, nur weil es sich um Nanopartikel handelt, wissenschaftlich nicht nachvollziehbar sind.

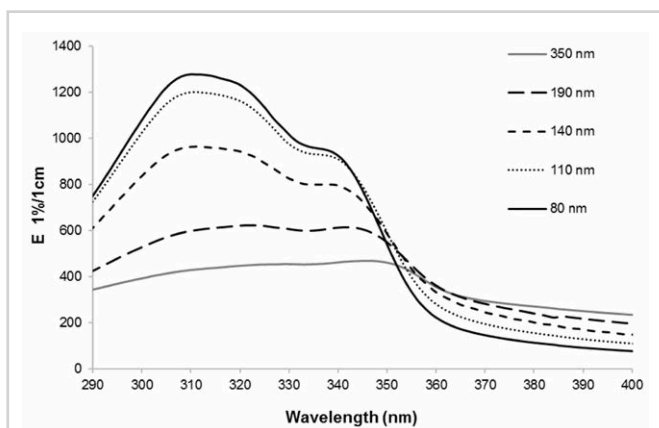


Abb. 2 Spezifische UV-Extinktion E (1,1) für verschiedene Partikelgrößen von TBPT.

UV-Filter	Form	Log POW	Molekulargewicht (g/mol)	Mediane Partikelgröße laut SCCS-Dossier
MBBT (nano)	Partikel	12,7 ^a	659/Molekül 1,4·10 ⁸ /Partikel	74 nm (FOQELS)
TBPT (nano)	Partikel	10,4 ^b	538/Molekül 1,7·10 ⁹ /Partikel	81 nm (FOQELS)
TiO ₂ (nano)	Partikel	n. a.	80/Molekül 2,3·10 ⁸ – 4,5·10 ⁹ /Partikel	28 bis 75 nm (Scheibenzentrifuge)
ZnO (nano)	Partikel	n. a.	81/Molekül 3,8·10 ⁸ – 2,4·10 ⁹ /Partikel	30 bis 55 nm (Scheibenzentrifuge)
PBSA	Wasserlöslich	-1,42 ^b	274	< 1nm
EHMC	Fettlöslich	>6 ^b	290	< 1nm
Polysilicone 15	Fettlöslich	Keine Daten	6000	~ 3nm

n.a. nicht anwendbar; ^a berechnet anhand der Fragmentmethode; ^b gemessen

Tab. 5 Merkmale von Nano- und einigen löslichen registrierten UV-Filtern.

Wirksamkeit

Die organischen Nanopartikelfilter MBBT und TBPT sind in Öl schwer löslich; so beträgt beispielsweise die Löslichkeit in dem üblichen C12-15-Alkylbenzoat 0,29% bzw. 0,029% für MBBT und TBPT, wobei die Löslichkeit von TBPT um eine Größenordnung niedriger ist als die von MBBT. Dies gilt ebenso für die Löslichkeit in anderen kosmetischen Ölen. Bei beiden ist die Löslichkeit in Wasser wesentlich geringer als in Öl und liegt im Bereich von einigen ng/L, was sie zu idealen Kandidaten für eine Mikronisierung macht. Die Reduzierung der Partikelgröße auf den Nanometerbereich ist eine Voraussetzung für eine zufriedenstellende Effektivität der UV-Abschwächung von partikulären UV-Filtern. **Abb. 2** zeigt die spezifische Extinktion E (1,1) als Funktion der Wellenlänge für verschiedene Partikelgrößen von TBPT.

Abb. 2 zeigt deutlich, dass mit der Verringerung der Partikelgröße eine signifikante Erhöhung der spezifischen Extinktion von TBPT erreicht wird. Die Reduzierung der Partikelgröße in den Nano-Bereich ist eine Notwendigkeit für alle Partikelfilter, um UV-Licht effizient absorbieren zu können. Wird ein Mahlprozess für die Verkleinerung verwendet ist eine kleine Partikelgröße gleichzeitig mit einem hohen Energiebedarf für die Mühle verbunden. Das bedeutet in der Praxis, dass man einen Kompromiss zwischen Partikelgröße und Energieverbrauch finden muss. Es lohnt sich, die Abhängigkeit der Form der E11-Spektren von der Partikelgröße genauer zu betrachten; das charakteristische Absorptionsprofil von TBPT steht im Zusammenhang mit seiner spezifischen Partikelgröße.

Darüber hinaus weisen nanopartikuläre UV-Filter im Vergleich zu löslichen UV-Filtern einzigartige Vorteile auf. Aufgrund ihrer partikulären Beschaffenheit wird ein Teil des UV-Lichts,

das auf das Partikel trifft, gestreut; die Weglänge des Lichts wird erhöht und die Wahrscheinlichkeit, dass das gestreute Licht von einem anderen öl-löslichen UV-Filter absorbiert wird, wird erhöht. Diese Verstärkung des Lichtschutzes wurde von *Herzog et al.* untersucht und detailliert beschrieben [32]. Ein zusätzlicher Vorteil des Streuungsmechanismus der partikelförmigen UV-Filter ist die Verringerung der Transmission im sichtbaren Bereich, insbesondere im blauen Wellenbereich, wodurch eine Erweiterung des Lichtschutzes in den sichtbaren Bereich erreicht wird, wie in **Abb. 3** dargestellt.

Falls dennoch eine UV-Filterkombination ohne Nanopartikel benötigt wird, sind Lösungen für LSF 30 bis 50+ in **Tab. 6** dargestellt.

Ausgehend von dem photostabilen System, das auf EHT, DHHB und BEMT als Kern-UV-Filter basiert, wird der Lichtschutzfaktor entweder durch Zugabe von DBT oder PBSA eingestellt. Ein gewisses Boosting kann durch den Einsatz eines wasserlöslichen UV-Filters erreicht werden, was jedoch zu einem Problem werden kann, wenn Wasserbeständigkeit angestrebt wird. Anders verhält es sich bei den wasserdispergierten nanopartikulären UV-Filtern, die die Wasserbeständigkeit einer Formulierung nicht negativ beeinflussen;

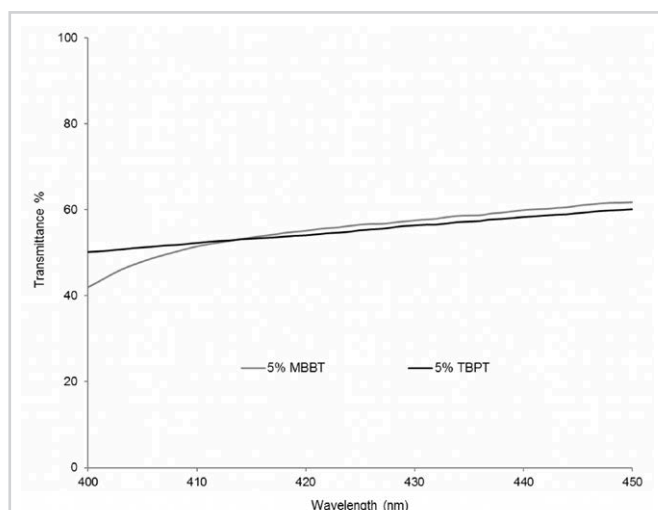


Abb. 3 Verringerung des Transmissionsgrades für blaues Licht durch MBBT und TBPT.

UV-Filter	LSF 30	LSF 50	LSF 50	LSF 50+	LSF 50+
EHS	5,00 %	5,00 %	–	5,00 %	5,00 %
EHT	3,00 %	3,00 %	3,00 %	3,00 %	3,00 %
DBT	–	3,00 %	–	4,00 %	–
PBSA	–	–	3,50 %	–	3,00 %
BEMT	2,00 %	3,00 %	3,00 %	3,00 %	3,00 %
DHHB	4,00 %	6,00 %	6,00 %	6,00 %	6,00 %
BEMT Aq. ^a	1,00 %	1,00 %	1,00 %	2,50 %	2,50 %

^a aktive Menge von BEMT (Tinosorb S Lite Aqua) in der Formulierung

Tab. 6 UV-Kombinationen ohne Nanofilter für LSF 30, 50 und 50+ mit einem Verhältnis UVA-SF/LSF von mindestens 1/3 .

da sie hydrodispergiert und nicht in der wässrigen Phase gelöst sind, wird die Wahrscheinlichkeit des Abwaschens verringert.

Umweltverträglichkeit von Sonnenschutzmitteln

Die meisten von uns sind besorgt über den Klimawandel und seine ökologischen Folgen für unseren Planeten, weshalb die Menschen versuchen, ihr Verhalten zu ändern, um mit ihren Möglichkeiten zum Schutz und zur Rettung unserer Erde beizutragen. In der Kosmetik-Forschung arbeiten Wissenschaftler an nachhaltigen Lösungen, um sowohl den Sicherheitserfordernissen für die Menschen als auch für die Umwelt gerecht zu werden. Von den Körperpflege-Segmenten ist der Sonnenschutzbereich besonders von der öffentlichen Diskussion über die möglichen Schäden von UV-Filtern für das Ökosystem betroffen, da diese mitunter auch direkt in die Umwelt freigesetzt werden. Eine große, in jüngster Zeit aufgetretene, ökologisch bedingte Sorge der Öffentlichkeit steht im Zusammenhang mit der globalen Korallenbleiche. Die Erhöhung der Wassertemperatur und die Ozeanversauerung durch den Klimawandel, Abfälle im Meer und Meeresverschmutzung, physische Belastungen durch Hurrikane oder Fischereipraktiken tragen in erheblichem Maße zur derzeitigen Bleiche und Schädigung der Korallenriffe bei [33–37]. Unabhängig davon untersuchten einige Autoren den Einfluss von Chemikalien wie kosmetischen UV-Filtern auf riffbildende Korallen [12–14] und leiteten damit die Diskussion über den Einfluss von Sonnenschutzmitteln auf Korallen ein. Diese Studien, die zurzeit nur als vorläufige Informationen betrachtet werden sollten, bedürfen einer eingehenden Bewertung und Validierung (z.B. Nach [38]), bevor sie für regulatorische Maßnahmen herangezogen werden sollten. Der Nutzen dieser Arbeiten ist insofern fragwürdig, als die Studienprotokolle nicht den anerkannten Prinzipien standardisierter Prüfrichtlinien folgen und somit wichtige und relevante Parameter (z. B. Wasserqualität) möglicherweise nicht gemessen wurden. Für viele nicht standardisierte Versuchsorganismen, wie z. B. riffbildende Korallen, gibt es keine validierten und vereinbarten Studienprotokolle, was wiederum das Bestreben fördert,

solche Testprotokolle zu entwickeln. In der Zwischenzeit haben einige Regierungen bereits drastische regulatorische Maßnahmen ergriffen, indem sie den Verkauf von Sonnenschutzmitteln, die einige der weltweit registrierten UV-Filter enthalten, verboten haben. Solche Entscheidungen sind jedoch problematisch, da sich die Verwendung von Sonnenschutzmitteln als sehr wertvoll für die menschliche Gesundheit erwiesen hat, weil sie zur Vorbeugung von Hautkrebs beitragen [39–43], was die Notwendigkeit einer wissenschaftlich fundierten Gefahren- und Risikobewertung unterstreicht.

Einige Hersteller reagieren auf die Wahrnehmung der Verbraucher, dass Sonnenschutzmittel die Umwelt belasten, indem sie für eine verbesserte biologische Abbaubarkeit der Formulierung werben, allerdings unter Verwendung einer Methodik, die für die Prüfung von Rohstoffen und nicht von fertigen Formulierungen entwickelt wurde [44]. Darüber hinaus reicht es nicht aus, eine UV-Filterkombination unter Verwendung der biologischen Abbaubarkeit als einzigen Parameter als umweltfreundlich zu beschreiben. Die Bewertung der Umweltfreundlichkeit eines UV-Filtersystems sollte ein globaler Ansatz sein, der alle ökologisch relevanten und international akzeptierten Kriterien einbezieht. Zu diesem Zweck haben wir eine transparente Berechnungsmethode entwickelt, die wir EcoSun Pass nennen, um den ökologischen Fußabdruck von UV-Filtern zu recherchieren und eine Lösung zur Verbesserung des UV-Filtersystems im Hinblick auf eine bessere Umweltverträglichkeit zu finden. Wir bewerteten die Auswirkungen von fünf verschiedenen UV-Filterkombinationen mit LSF 50 und einem Verhältnis UVA-SF/LSF von mindestens 1/3 mithilfe des EcoSun Pass-Wertes (Tab. 7).

Alle fünf untersuchten UV-Filterkombinationen zeigen die gleiche Wirksamkeit in Bezug auf den LSF und erreichen *in vivo*-Werte von mehr als 50, die sehr gut mit den simulierten LSF-Werten korrelieren. Die fünf Systeme unterscheiden sich jedoch stark in Bezug auf ihren EcoSun Pass-Wert. Das Cut-off-Kriterium wurde auf System 1 angewandt, da OCR chronisch aquatoxisch ist was zu einem EcoSun Pass-Wert von Null führte; diese Kombination kann nicht als umweltverträglich angesehen werden. Der EcoSun Pass-Wert der UV-Kombination 2 auf der Basis des UVB-Filters EHMC beträgt 160. Dieser Wert ist in den drei Systemen ohne EHMC höher. Die UV-Kombination 3 auf der Basis von BMDBM erreicht einen Wert von 195, während der Wert der Kombination 4 auf der Basis von DHHB deutlich höher bei 228 liegt. Der höchste EcoSun Pass-Wert wird schließlich für die Kombination 5 erreicht, die eine Mischung aus hocheffizienten und photostabilen UV-Filtern darstellt. Aufgrund der Effizienz und Photostabilität der UV-Filter ist die Gesamtkonzentration deutlich niedriger als bei den anderen getesteten Kombinationen. Die Summe des ausgezeichneten Umweltgefährdungswertes der in System 5 enthaltenen UV-Filter und der niedrigen erforderlichen Konzentration erklärt den hohen EcoSun Pass-Wert und damit die Umweltfreundlichkeit von System 5. Dies zeigt, dass es möglich ist, Sonnenschutzmittel zu

entwickeln, die eine gute Umweltverträglichkeit aufweisen. Die Kosten für ein ökologisch nachhaltiges Sonnenschutzmittel werden jedoch unserer Erfahrung nach höher sein, als die für ein Standard-Sonnenschutzmittel.

Schlussfolgerung

In diesem Beitrag haben wir einige dringende Probleme erörtert, mit denen die Entwickler und Hersteller von Sonnenschutzmitteln derzeit konfrontiert sind, und einige mögliche Lösungen aufgezeigt. Die meisten dieser Vorschläge implizieren jedoch gewisse Kompromisse. Ein Kompromiss kann zum Beispiel die Akzeptanz von nanopartikulären UV-Filtern sein, wenn das primäre Ziel die Entwicklung eines Sonnenschutzmittels ist, das sicher für die Umwelt ist und weder EHMC noch OCR enthält. Ein weiterer Kompromiss könnte darin bestehen, die Umweltverträglichkeit oder Wasserbeständigkeit außer Acht zu lassen, wenn das Ziel ist, keine Nanopartikel zu verwenden. Außerdem ist zu erwarten, dass sich jede Einschränkung bei der Wahl des UV-Filters auf die Kosten des Produkts auswirkt. Ein neues Thema ist die Diskussion über Mikroplastik, die das gesamte Körperpflegesegment und auch die Sonnenschutzmittel betrifft. Der Ersatz einiger der universell verwendeten Polymere, die zur Verbesserung der Formulierungsstabilität, der sensorischen Eigenschaften und der Wasserbeständigkeit beitragen, könnten zu einer weiteren neuen Herausforderung im Sonnenschutz werden.

	System 1	System 2	System 3	System 4	System 5
OCR	10,00 %	–	–	–	–
EHMC	–	10,00 %	–	–	–
EHS	5,00 %	5,00 %	5,00 %	5,00 %	–
EHT	–	2,50 %	3,00 %	2,50 %	2,00 %
TBPT	3,00 %	–	2,00 %	3,00 %	3,00 %
BEMT	2,00 %	–	4,00 %	1,00 %	2,50 %
MBBT	–	2,00 %	1,50 %	2,00 %	6,00 %
DHHB	–	8,00 %	–	4,00 %	–
BMDBM	4,00 %	–	4,00 %	–	–
Gesamt-Filter in %	24 %	27,50 %	19,50 %	17,50 %	13,50 %
LSF <i>in vivo</i>	53	54	–	53	57
LSF <i>in silico</i> ^a	51	50	50	49	49
EcoSun Pass ^b	0	160	195	228	272

^a berechnet mit Sunscreen Simulator der BASF, aufgerundet auf die nächste ganze Zahl,
^b Anwendung des Cut-Off-Kriteriums

Tab. 7 EcoSun Pass-Wert und LSF von fünf UV-Filterkombinationen

References

- [1] Pawlowski S, Petersen-Thiery M. Sustainable sunscreens: A challenge between performance, animal testing ban, and human and environmental safety in Sunscreens in coastal ecosystems: Occurrence, behavior, effect and risk. Springer Nature Switzerland AG. in preparation.
- [2] Food & Drug Administration, Department of Health and Human Services; Sunscreen Drug Products For Over-the-Counter Human Use; Proposed rule, Federal Register, Vol. 84, No 38, February 26, 2019.
- [3] Sohn M, et al. Impact of photostability and UVA/UVA-blue light protection on free radical generation. SOFW-Journal (2019). 145.
- [4] Acker S, Pawlowski S, Herzog B. UV filter compositions and methods of preparation and use thereof, BASF SE, WO2019207129 (2019).
- [5] Pawlowski S. et al. EcoSun Pass: A tool to evaluate the ecofriendliness of UV filters used in sunscreen products. Submitted to Int J Cos Sci (2020)
- [6] Mintel, Global new products database (GNPD) Personal Care portal, Search criteria: sun protection, 2018 total. Available at <http://www.gnpd.com/>. Restricted access, Accessed 15 November 2019.
- [7] Herzog B, Giesinger J, Schnyder M. Solubility of UV Absorbers for Sunscreens is Essential for the Creation of Light Feel Formulations. SOFW-Journal (2013).
- [8] Herzog B, Wehrle M, Quass K. Photostability of UV Absorber Systems in Sunscreens. Photochem Photobiol (2009). 85(4):869-878.
- [9] De Groot A C, Roberts D C. Contact and photocontact allergy to octocrylene: a review. Contact Dermatitis (2014). 70(4):193-204.
- [10] Matsumoto H, Adachi S, Suzuki Y. Estrogenic activity of ultraviolet absorbers and the related compounds. Yakugaku Zasshi-Journal of the Pharmaceutical Society of Japan (2005). 125(8):643-652.
- [11] ECHA, CoRAP list of substances. Available at <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-list-of-substances>. Accessed 26 March 2019.
- [12] Sanchez-Quiles D, Tovar-Sanchez A. Sunscreens as a source of hydrogen peroxide production in coastal waters. Environ Sci Technol (2014). 48(16): 9037-42.
- [13] Downs C A, et al. Toxicopathological Effects of the Sunscreen UV Filter, Oxybenzone (Benzophenone-3), on Coral Planulae and Cultured Primary Cells and Its Environmental Contamination in Hawaii and the U.S. Virgin Islands. Arch Environ Contam Toxicol (2016). 70(2):265-88.
- [14] Danovaro R et al. Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections. Environ Health Perspect (2008). 116(4):441-7.
- [15] Hawaii State Legislature, The Senate Twenty-ninth legislature, 2018, State of Hawaii, S.B. NO. 2571, A Bill for an Act; https://www.capitol.hawaii.gov/session2018/bills/SB2571_.HTM (2018). accessed March 2020
- [16] Republic of Palau, Office of the President, Responsible Tourism Education Act of 2018; <https://www.palaugov.pw/wp-content/uploads/2018/08/Proposed-Legislation-re.-Responsible-Tourism-Education-Act-of-2018.pdf>; accessed March 2020
- [17] Senado Federal, Senador Martins S L, Projeto de Lei, N°616, de 2019; <https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/135169>, accessed March 2020.
- [18] Mintel, Global new products database (GNPD) Personal Care portal, Search criteria: EP, sun protection, Jan. 2015 – Jan. 2020. Available at <http://www.gnpd.com/>. Restricted access, Accessed April 2020.
- [19] Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products. Annex VI. List of UV filters allowed in cosmetic products Available at https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cosing/pdf/COSING_Annex%20VI_v2.pdf. Accessed March 2020.
- [20] European Commission, Scientific Committee on Consumer Safety. The SCCP'S notes of guidance for the testing of cosmetic ingredients and their safety evaluation 9th revision. Available at https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_190.pdf – Accessed March 2020.
- [21] FDA, U.S. Food & Drug Administration, Drug Approval Package Anhelios SX Cream. Available at https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/nda/2006/021502s000_AnheliosTOC.cfm Accessed March 2020. 2006.
- [22] Directive 2003/15/EC of the European parliament and of the council of 27 February 2003 amending Council Directive 76/768/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to cosmetic products; <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:066:0026:0035:en:PDF>. (2003). Accessed April 2020. 2003.
- [23] Euromonitor. Suncare market sizes historic retail value. (2015). Available at <http://portal.euromonitor.com/Portal/Pages/Statistics/Statistics.aspx>. Restricted access, Accessed 28 May 2015.
- [24] ISO 24443:2012 – Determination of sunscreen UVA photoprotection *in vitro*. (2012).
- [25] ISO 24442:2011 – *In vivo* determination of sunscreen UVA protection. (2011).
- [26] ISO 24444:2010 – Cosmetics – Sun protection test methods – *In vivo* determination of the sun protection factor (SPF). (2010).
- [27] Herzog B and Osterwalder U. Simulation of sunscreen performance. Pure Appl Chem (2015). 87(9-10):937-51.
- [28] Jung M et al. High Levels of free radicals in suncare products induce Acne Aestivaialis in sensitive subjects. SOFW-Journal (2016):2-8.
- [29] Regulation (EC) no 1223/2009 of the European parliament and of the council of 30 November 2009 on cosmetic products. Available at <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:en:PDF>. (2009). Accessed March 2020
- [30] Wiechers J W, et al. Predicting skin penetration of actives from complex cosmetic formulations: an evaluation of inter formulation and inter active effects during formulation optimization for transdermal delivery. Int J Cosmet Sci (2012). 34(6):525-35.
- [31] Bos J D, Meinardi M. The 500 Dalton rule for the skin penetration of chemical compounds and drugs. Exp Dermatol (2000). 9(3):165-9.
- [32] Herzog B, Sengun F. Scattering particles increase absorbance of dyes – a model study with relevance for sunscreens. Photochem Photobiol Sci (2015). 14(11):2054-63.
- [33] Glynn P W. Coral reef bleaching: ecological perspectives. Coral Reefs (1993). 12(1):1-17.
- [34] Keller B D et al. Climate Change, Coral Reef Ecosystems, and Management Options for Marine Protected Areas. Environ Manage (2009). 44(6):1069-88.
- [35] Gattuso J P et al. Effect of calcium carbonate saturation of seawater on coral calcification. Global Planet Change (1998). 18(1): 37-46.
- [36] Wear S L, Thurber R V. Sewage pollution: mitigation is key for coral reef stewardship. Ann N Y Acad Sci (2015). 1355: 15-30.
- [37] Lecchini D, et al. New perspectives on aquarium fish trade. Fish Sci (2006). 72(1):40.
- [38] Klimisch H J, Andreae M, Tillmann U. A systematic approach for evaluating the quality of experimental toxicological and ecotoxicological data. Regul Toxicol Pharmacol (1997). 25(1):1-5.
- [39] Osterwalder U, Herzog B, Wang S Q. Advance in sunscreens to prevent skin cancer. Expert Rev Dermatol (2011). 6(5): 479-91.
- [40] Ananthaswamy H N, et al. Inhibition of UV-induced p53 mutations by sunscreens: implications for skin cancer prevention. J Invest Dermatol Symp Proc (1998). 3(1):52-6
- [41] Green A C, Williams G M. Point: sunscreen use is a safe and effective approach to skin cancer prevention. Cancer Epidemiol Biomarkers Prev. (2007). 16(10).
- [42] Hirst N G et al. Lifetime Cost-Effectiveness of Skin Cancer Prevention through Promotion of Daily Sunscreen Use. Value in Health (2012). 15(2): 261-268.
- [43] van der Pols J C, et al. Prolonged prevention of squamous cell carcinoma of the skin by regular sunscreen use. Cancer Epidemiol Biomarkers Prev (2006). 15(12): 2546-48.
- [44] OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Test No. 301: Ready biodegradability; <https://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/1948209.pdf> (1992). Accessed March 2020.

Kontakt

Myriam Sohn
myriam.sohn@basf.com
 Stanislaw Krus
 Marcel Schnyder
 Stephanie Acker
 Mechtild Petersen-Thiery
 Sascha Pawlowski
 Bernd Herzog

BASF Personal Care and
 Nutrition GmbH
 Rheinpromenade 1
 40789 Monheim am Rhein
 Germany