

## Sonnenschutzmittel / Photostabilität von organischen UV Filtern in Sonnenschutzprodukten

### Ausgangslage und Untersuchungsziele

Unsere Untersuchungen zur Stabilität von sonnenexponierten Sonnenschutzprodukten in den letzten Jahren (1-4), zeigten auf, dass einige der häufig eingesetzten UV-Filter in Sonnenschutzprodukten nicht photostabil sind. Die zu diesem Zweck entwickelte Methode ermöglicht reproduzierbare Messungen der Photostabilität und ermöglicht damit den Nachweis instabiler Filter und Formulierungen. Die Abbauraten, welche durch künstliche Bestrahlung oder durch Sonnenlicht erhalten werden, sind vergleichbar.

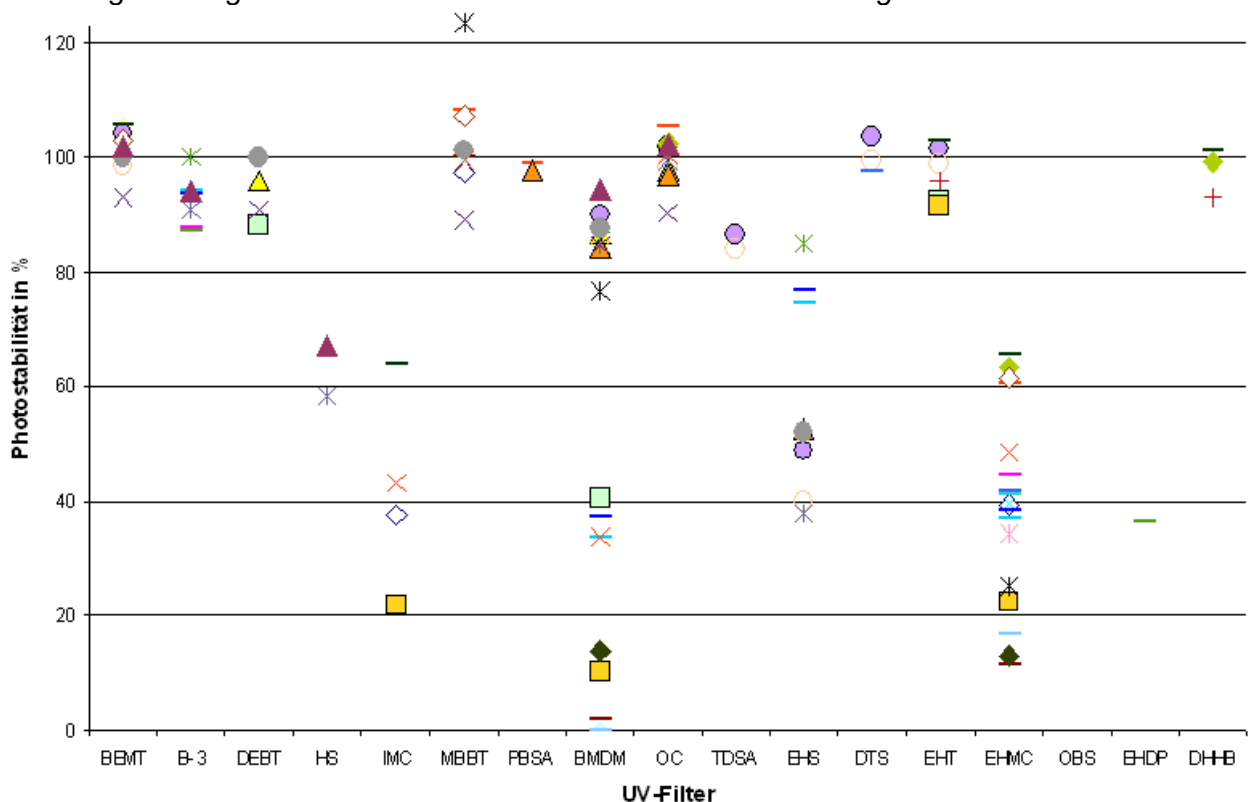
Photounstabile Verbindungen werden unter Sonneneinstrahlung nicht nur abgebaut. Sie reagieren dabei auch radikalisch untereinander und mit geeigneten Reaktionspartnern der kosmetischen Formulierung und Molekülen in der Epidermis. Über die Toxizität der Reaktionsprodukte ist nichts bekannt. Dieser Umstand ist aus Gründen des präventiven Gesundheitsschutzes unerwünscht. Dies nicht zuletzt, weil der Mensch mit grossen Mengen dieser Stoffe in Kontakt kommt (grosse Einreibungsmengen, hohe Gehalte) und weil instabile Filter zur Erreichung des gewünschten UV-Schutzes höher dosiert werden müssen als stabile Filter. Dieser Umstand ist den Herstellern seit längerem bekannt und sie arbeiten an der Entwicklung photostabilerer Produkte. Zurzeit fehlen weltweit weiterhin gesetzliche Anforderungen zur Photostabilität.

Die diesjährigen Untersuchungen sollten aufzeigen, ob der Trend zu photostabileren Produkten anhält.

### Resultate

Im Jahre 2009 wurden insgesamt 32 der erhobenen 67 Sonnenschutzprodukte auf ihre Photostabilität getestet. Es handelte sich mit Ausnahme von 2 Produkten aus dem Jahre 2008 um Proben aus dem Jahre 2009. Die Produkte wurden in einer Schichtdicke von 2 mg/cm<sup>2</sup> (übliche Schichtdicke für Sonnenschutzfaktor-Messungen) in einem Sonnenlichtsimulator einer Strahlendosis von 5 MED (Minimale erythemwirksame Dosis) ausgesetzt

Abbildung 1: Restgehalte von UV-Filtern in % nach einer Bestrahlung mit 5 MED.



**Legende:**

B-3	Benzophenon-3	EHT	Ethylhexyl triazone
BEMT	Bis-Ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine	HS	Homosalate
BMDM	Butyl methoxydibenzoylmethane	IMC	Isoamyl-p-methoxycinnamate
DEBT	Diethylhexyll butamido triazone	MBBT	Methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol
DHHB	Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate	OBS	Octylbutyl Salicylate
DTS	Drometrisole trisiloxane	OC	Octocrylene
EHDP	Ethylhexyl PABA	PBSA	Phenylbenzimidazole sulfonic acid
EHMC	Ethylhexyl methoxycinnamate	TDSA	Terephtalylidene dicamphorsulfonic acid
EHS	Ethylhexyl salicylate		

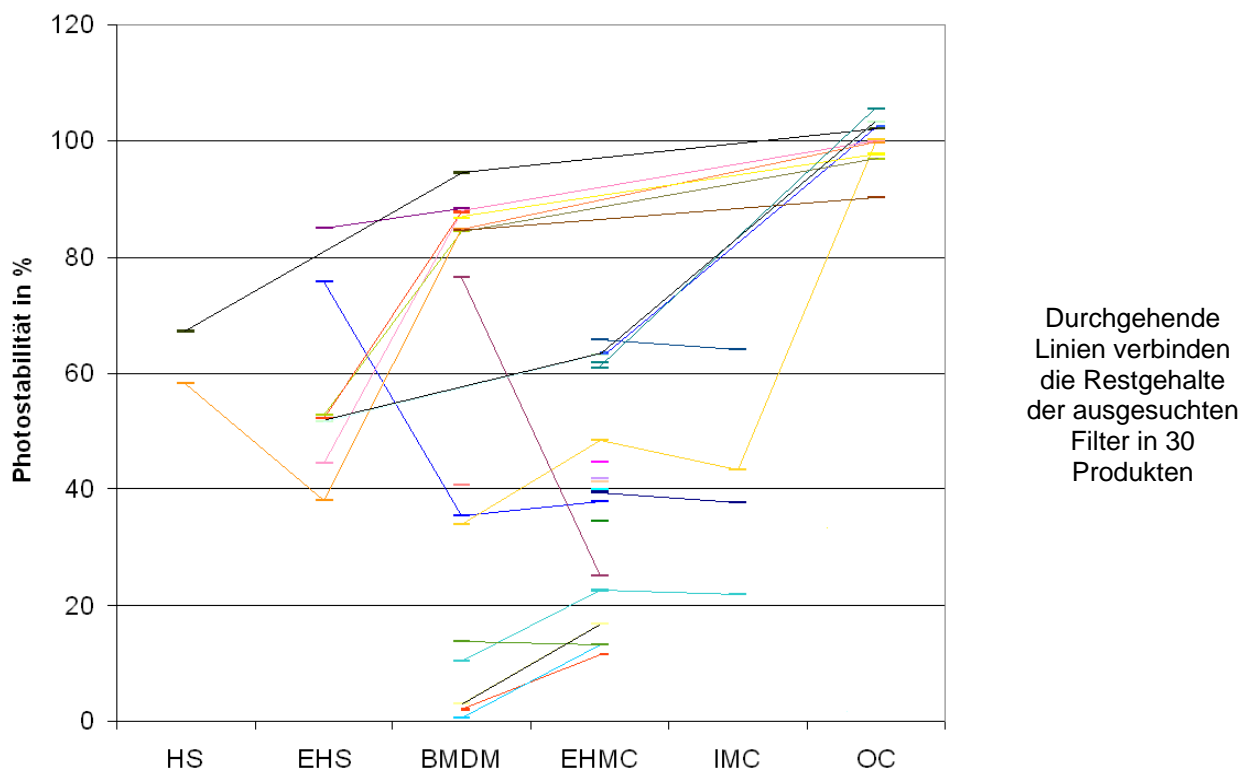
Bezüglich unstabiler Filter gab es keine Neuigkeiten. Als instabil unter den Bedingungen der Methode erwiesen sich weiterhin der UV-A-Filter Butyl Methoxydibenzoylmethane (BMDM), sowie die Zimtsäureester Ethylhexyl Methoxy Cinnamate (EHMC) und Isoamyl Methoxy Cinnamate (IMC), die Salicylsäureester Ethylhexyl Salicylate (EHS) und Homosalate (HS) sowie das selten verwendete Ethylhexyl Dimethyl PABA (EHDP), allesamt UV-B-Filter.

Für den polaren UV-A-Filter Terephtalylidene dicamphorsulfonic acid (TDSA), ein Campher-Derivat, wird hauptsächlich E/Z-Isomerisierung beobachtet. Wenn diese Isomerisierung von TDSA nicht als Abbau angesehen wird, sind alle neu eingeführten UV-Filter relativ photostabil.

Vergleichsmessungen mit Sonnenlicht zeigten, dass die gewählte Bestrahlungsdosis von 5 MED eine gute Annäherung an eine vierstündige Sonnenexposition während eines Sommertages.

Die Kombination der Filter und deren Formulierung beeinflusst die Stabilität der Filter. Dies ist seit langem bekannt. Die Streubreite des Photoabbaus für den häufigsten UV-B-Filter EHMC und den häufigsten UV-A-Filter BMDM überrascht trotzdem immer wieder von Neuem (Abbildung 2).

**Abbildung 2:** Wechselwirkungen ausgesuchter Filter in Sonnenschutzprodukten bei einer Bestrahlung mit 5 MED.



Der wichtige UVA-Filter BMDM kann bei geschickter Formulierung weitgehend stabilisiert werden. Dabei scheint es zwei funktionierende Rezepte zu geben:

1. Formulierung von BMDM mit hohen Konzentrationen von OC. Dies ist schon länger bekannt und patentrechtlich geschützt, so dass dieser Weg nur den Marken eines Konzerns offen steht.
2. Über neuere Patente ist ebenfalls bekannt geworden, dass verzweigt-kettige Salicylsäureester zu einer Stabilisierung von BMDM beitragen können. Diese Technik ist offensichtlich in einigen neuen Produkten, häufig in Kombination mit OC benutzt worden. In Kauf genommen wird dabei allerdings ein relativ starker Abbau von EHS und HS. Dies ist weniger kritisch bzgl. des UV-B-Schutzes, da die Salicylate nur zu einem relativ kleinen Anteil für den UV-B-Schutz verantwortlich sind, während BMDM häufig der einzige UV-A-Filter der Produkte ist. Andererseits entstehen auch beim Abbau der Salicylate wieder unerwünschte Stoffe.

Mit beiden Methoden oder der kombinierten Methode wird eine Stabilisierung von BMDM auf über 80% erreicht, wenn in den Produkten nicht gleichzeitig EHMC enthalten ist (siehe Probe mit blauem Muster).

Auf der anderen Seite der Stabilitäts-Skala liegen Proben, welche gleichzeitig BMDM und EHMC enthalten. Dies führt in den allermeisten Fällen zu einem verstärkten Photoabbau von sowohl BMDM als auch EHMC. Ohne stabilisierende weitere UV-Filter wie z.B. OC, Salicylate, BEMT oder MBBT liegt die Stabilitätsrate für BMDM unter 20% und für EHMC unter 30%.

Ein Vergleich der Untersuchungen der Jahre 2006 und 2009 zeigt, dass wiederum leichte Fortschritte bzgl. der Photostabilität erzielt wurden (Tabelle 1). Vor allem der Anteil sehr stabiler Produkte mit einer Photostabilität von mehr als 90% hat sich stark erhöht, der Anteil von Produkten mit sehr schlechter Stabilität dazu ebenfalls reduziert. Dies liegt daran, dass weniger Produkte mit dem dominanten UV-B-Filter EHMC auf dem Markt sind (siehe unseren Bericht über [Sonnenschutzprodukte](#)) und die Produkte bzgl. BMDM besser formuliert sind.

*Tabelle 1: Durchschnittliche Photostabilität der untersuchten Produkte*

<b>Photostabilität</b>	<b>Proben 2006</b>	<b>Proben 2009</b>
Mittelwert aller Proben	64%	69%
Proben mit Stab. grösser 90%	11%	24%
Proben mit Stab. grösser 80%	43%	45%
Proben mit Stab. kleiner 50%	36%	24%
Total untersuchte Proben	44	32

Bezogen auf die einzelnen UV-Filter sind die Trends hingegen nicht so klar (Tabelle 2). Kleinere Schwankungen sind Ergebnis der Messunsicherheit der Methode. Allenfalls kann eine erhöhte Stabilisierung von BMDM bei gleichzeitig reduzierter Stabilität der Salicylate EHS und HS abgelesen werden.

Tabelle 2: Vergleich der Photostabilität von UV-Filtern in Sonnenschutzprodukten der Jahre 2005/2006 verglichen mit 2009

	Proben 2005 und 2006		Proben 2009	
	Stab. in %	Streuung	Stab. in %	Streuung
B-3	95	2	93	4
B-4/5	98			
BEMT	102	5	102	4
BMDM	44	36	54	36
DEBT	103	5	94	5
DHHB			98	4
DPDT	101			
DTS	98	4	100	3
EHDP	31	24	38	
EHMC	41	18	39	18
EHS	69	31	58	17
EHT	97	5	97	5
HS	87	5	63	6
IMC	29	15	42	17
MBBT	104	3	103	10
MBC	79	6		
OBS			98	
OC	99	3	100	4
PBSA	97	6	98	1

### Schlussfolgerungen

Es ist offensichtlich, dass die Hersteller dem Thema Photostabilität bei der Entwicklung ihrer Produkte hohe Priorität einräumen.

Trotz der hohen Brisanz der ungenügenden Photostabilität von Sonnenschutzprodukten, fehlen leider weiterhin gesetzliche Grundlagen, welche die Hersteller zwingen, dem Aspekt der Photostabilität grösseres Gewicht beizumessen. Neben den unsicheren toxikologischen Konsequenzen von unstabilen Formulierungen, würde dies auch diejenigen Firmen belohnen, welche seit Jahren grossen Forschungs-Aufwand in dieser Sache betreiben.

[1] U. Hauri, B. Lütolf, U Schlegel und Ch. Hohl, Mitt. Lebensm. Hyg., 95, 147-161 (2004)

[2] <http://www.kantonslabor-bs.ch/content.cfm?nav=17&content=23&Command=details&year=2004&kat=all&ID=357>

[3] <http://www.kantonslabor-bs.ch/content.cfm?nav=17&content=23&Command=details&year=2005&kat=all&ID=460>

[4] <http://www.kantonslabor-bs.ch/content.cfm?nav=17&content=23&Command=details&year=2006&kat=all&ID=563>