

## Wie Chemie vor Hautkrebs schützt

Brigitte Osterath

*In weiten Teilen der Welt wächst das Bewusstsein, dass zu viel Sonnenstrahlung töten kann. Umso gefragter sind gute Sonnencremes. Bei deren Weiterentwicklung geht es auch um bessere UV-Filter – aber etwas anderes ist inzwischen fast noch wichtiger: die Formulierung.*



Abb. 1. Sonnencremeregale in Australien.

Foto: Rainer Dückero

◆ Ohne chemische UV-Filter wäre jede moderne Sonnencreme nutzlos. Als Bestandteil der Creme auf die Haut aufgetragen, absorbieren diese Moleküle UV-Strahlung, wandeln sie in Wärme um und schützen so vor Sonnenbrand und Hautkrebs.

Die meisten UV-Filter enthalten Phenylringe oder andere aromatische  $\pi$ -Systeme (Abbildung 2). Ihre chemische Struktur entscheidet darüber, in welchem Wellenlängenbereich sie absorbieren: Je größer das  $\pi$ -System, desto geringer die Energie, um in den angeregten Zustand zu kommen und desto langwelliger die Strahlung, die sie herausfiltern.

### Die Struktur macht die Absorption

◆ UV-B-Filter, die Licht der Wellenlänge 290 bis 320 nm absorbieren, waren früher relativ einfache Moleküle im Vergleich zu UV-A-Filtern, die langwelligeres Licht von 320 bis 400 nm abfangen. Titandioxid ist ein bekanntes Beispiel für einen UV-B-Filter.

Als die ersten Sonnencremes in den 1950er Jahren auf den Markt kamen, enthielten sie nur UV-B-Filter, denn UV-B-Strahlung löst Sonnenbrand aus. Die Gefahr von Langzeitschäden durch UV-A-Strahlung erkannte man erst Jahrzehnte später. UV-A-Strahlung

beschleunigt die Hautalterung und ist mitverantwortlich für Hautkrebs. Da sie langwelliger ist, dringt sie sogar noch tiefer in die Haut ein als UV-B-Strahlung.

„UV-A-Filter sind komplizierter, größer und schlechter löslich“, sagt Uli Osterwalder, Chemiker und Senior Marketing Manager für Sonnenpflegemittel bei BASF. In den 1980er Jahren kam die erste für Sonnenschutzmittel verfügbare UV-A-Lichtschutzfiltersubstanz auf den Markt: Butylmethoxydibenzoylmethan (BMBM, Abbildung 2b).

Breitbandfilter, beispielsweise Bisethylhexyloxyphenolmethoxyphenyltriazin (BEMT, Abbildung 2d), absorbieren über einen breiten Wellenlängenbereich sowohl UV-A- als auch UV-B-Strahlung. Sie absorbieren gleichmäßiger über ein großes Wellenlängenspektrum, ohne herausragendes Absorptionsmaximum.

„Eine gute Sonnencreme enthält niemals nur einen Filter, sondern ist eine gut aufeinander abgestimmte Kombination aus mehreren UV-absorbierenden Substanzen“, sagt Osterwalder.

### Partikelweise

◆ UV-Filter müssen nicht unbedingt organische Moleküle sein, wie der Erfolg des anorganischen Titandioxids zeigt.  $\text{TiO}_2$  ist allerdings unlöslich, weshalb es als Par-

tikel von etwa 100 nm Größe eingesetzt wird. Die Partikelgröße bestimmt die Größe der Bandlücke und damit die Wellenlänge, bei der die Substanz Licht absorbiert. Die Vermutung, dass Titandioxid gar keine UV-Strahlung absorbiert, sondern wie kleine Spiegelchen hauptsächlich Licht streut und so die Haut schützt, ist inzwischen überholt.  $\text{TiO}_2$  streut aber tatsächlich, nämlich im sichtbaren Licht, daher wirkt die Haut nach dem Eincremen weißlich.

Der neueste Filter auf dem Markt ist Trisbiphenyltriazin (TBPT, Abbildung 2e), es wurde im August 2014 in der EU zugelassen. Die flachen Moleküle stapeln sich aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen übereinander. Es absorbiert im UV-B und in einem Teil des UV-A-Bereichs. Durch die starken intermolekularen Wechselwirkungen ist es komplett unlöslich und lässt sich nur in Partikelform in Sonnencreme einbringen. TBPT ist auch als Nanopartikel zugelassen. Nanopartikel sind per Definition kleiner als 100 nm.

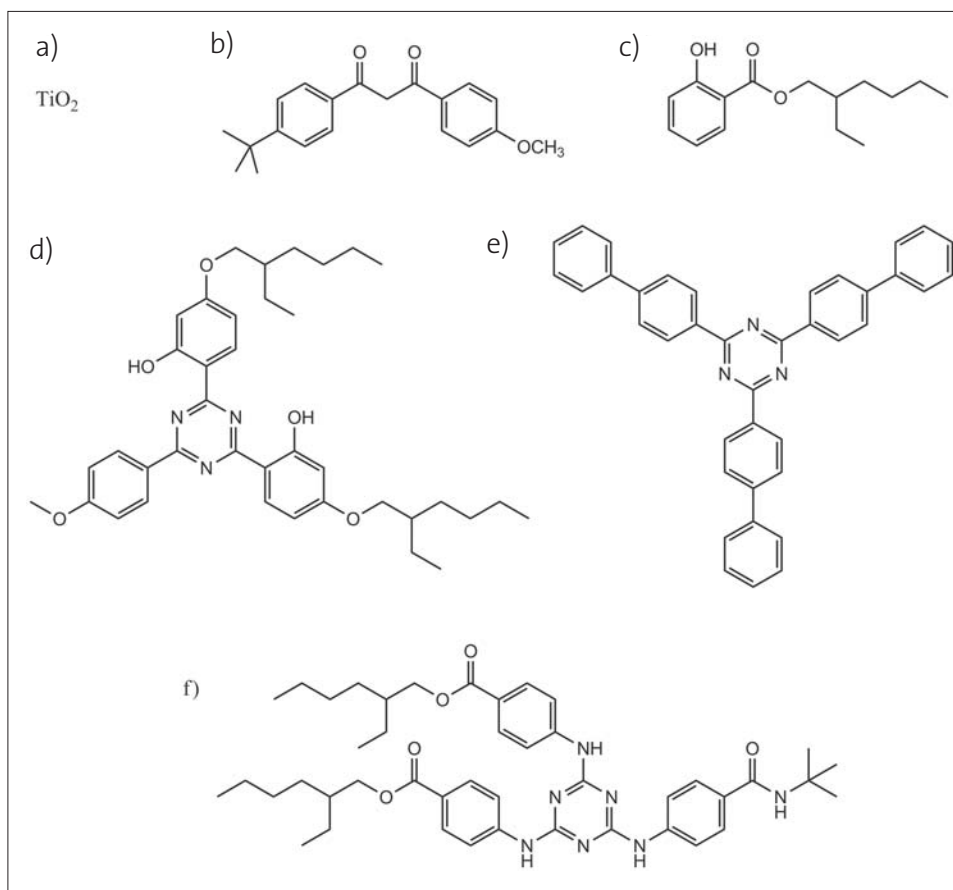


Abb. 2. UV-Filter und ihre Absorptionsbereiche: a) Titandioxid, UV-B; b) Butylmethoxydibenzoylmethan (BMBM), UV-A; c) Ethylhexylsilylicat (EHS), UV-B; d) Bisethylhexyloxyphenol-methoxyphenyltriazin (BEMT), UV-A und UV-B; e) Trisbiphenyltriazin (TBPT), UV-A und UV-B; f) Diethylhexylbutamidotriazin (DBT), UV-B.

### Sehr gut, aber noch nicht perfekt

◆ Auch wenn die modernen UV-Filter bereits sehr gut sind – „verbessern lässt sich noch etwas“, sagt Osterwalder, denn „man kann bis jetzt noch nicht den ganzen UV-Bereich abdecken. Wir wollen noch die letzte Lücke kurz vor 400 nm, also zum Sichtbaren hin schließen.“ Selbst sichtbares, blaues Licht von 400 bis 450 nm kann die Haut schädigen. Gerade in diesem Wellenlängenbereich besteht aber die Gefahr, dass die Creme die Haut farbig macht, weil der Filter auch im Sichtbaren absorbiert.

Außerdem sind laut Osterwalder noch nicht alle Filter komplett photostabil, das heißt, manche zersetzen sich langsam in der Sonne, beispielsweise Butylmethoxydibenzoylmethan. Vor allem aber „braucht man noch zu große Mengen.“ Mit weniger Substanz den gleichen Effekt zu erzielen, daran arbeitet die Sonnencremefor-

schung. Das würde die Formulierung der Creme erleichtern. Bei einer Sonnencreme mit Lichtschutzfaktor 30 machen die UV-Filter derzeit bis zu 20 Prozent aus (Abbildung 3, S. 896).

### Problemzone USA

◆ In der EU sind derzeit 28 UV-Filter für Sonnencremes zugelassen.<sup>1)</sup> In den USA sind es nur 17. Im Jahr 1999 wurde dort das letzte Mal ein Filter registriert. Die US-amerikanische Lebensmittelüberwachungs- und Arzneimittelzulassungsbehörde (Food and Drug Administration, FDA) blockiert die Zulassung aller neueren UV-Filter: Acht Substanzen stehen derzeit auf der Warteliste. In Europa sind Sonnencremes als Kosmetika reguliert, in den USA als Medikamente. Die neuen Substanzen scheinen der FDA nicht sicher genug zu sein. Obwohl die neuen UV-Filter seit vielen Jahren in Europa und Austra-

lien auf dem Markt sind, fordert die FDA stets weitere Tests. Sonnencremeexperten weltweit schütteln den Kopf. Für Osterwalder ist es „wirklich erstaunlich und wir stauen immer wieder“. In den USA nicht zugelassen, aber in Europa wohl sind beispielsweise Diethylhexylbutamidotriazin (DBT, Abbildung 2f) und der Breitspektrumfilter BEMT (Abbildung 2d).

Das Nachsehen hätten alle Menschen, die in den USA leben und dort ihre Sonnencreme kaufen, sagt

### ◆ QUERGELESEN

- » Moleküle mit  $\pi$ -Bindungen absorbieren UV-Strahlung. Eine Sonnencreme enthält stets mehrere solcher UV-Filter.
- » In den USA kam das letzte Mal im Jahr 1999 ein neuer UV-Filter auf den Markt. Allen anderen Substanzen verwehrt die Food and Drug Administration die Zulassung.
- » Wirklich wirksam ist nur eine Sonnencreme, die gefällt: Nur sie wird tatsächlich aufgetragen.

Chemiker John Staton in Sydney. Sie haben „im Kampf gegen Sonne und Hautkrebs nicht die beste Munition“. Statons Labor Dermatest testet für Kunden weltweit Sonnencremes. Seit dem Jahr 2000 seien die UV-Filter im Rest der Welt sehr viel besser geworden, sagt er, vor allem bei der Absorption im UV-A-Bereich. US-amerikanische Sonnencremes sind daher „nicht auf dem neusten Stand der Technik“.

Hautärzte, Gesundheitsorganisationen, Sonnencrememittelhersteller und besorgte Bürger haben sich zusammengeschlossen, um die FDA dazu zu bringen, endlich neue UV-Filter zuzulassen. Sie nennen sich Public Access to Sunscreens (Pass) Coalition.<sup>2)</sup> Ihr strategischer Berater Michael Werner von der Anwaltskanzlei Holland and Knight in Washington DC schrieb im November 2014 in *Nature*, dass die FDA endlich „die bekannten Risiken von Hautkrebs in Betracht ziehen und die Vorteile von Sonnenschutz gegen die potenziellen Gefahren abwägen sollte“.<sup>3)</sup>

Unterstützung bekam die Pass Coalition von den US-Gesetzge-

bern: Der Sunscreen Innovation Act von 2014 verpflichtet die FDA dazu, die Registrierungsanträge für neue UV-Filter in Zukunft schneller zu bearbeiten.<sup>4)</sup>

### Angenehm muss die Creme sein

◆ Von den USA abgesehen, unterscheiden sich die Sonnencremes weltweit in ihren Inhaltsstoffen nur wenig. Ob teuer oder billig, solange sie den gültigen Gesetzen genügen, schützen sie den Käufer ausreichend vor Sonnenstrahlung – dessen ist sich Michael Kimlin sicher. Er leitet das australische Forschungslabor AusSun an der Queensland University of Technology in Brisbane.

Das Problem ist eher: Was nützt die beste Sonnencreme, wenn sie im Schrank liegt? „Viele Studien haben gezeigt, dass nicht so sehr die Qualität der UV-Filter in der Sonnencreme darüber entscheidet, wie gut eine Sonnencreme schützt“, sagt Kimlin. „Das wichtigste Kriterium ist, wie gut sie sich auf der Haut anfühlt.“ Daher geht ein Großteil der heutigen Sonnencremeforschung dahin, die Käufer

dazu zu bringen, die Creme auch tatsächlich aufzutragen – und zwar in ausreichender Menge.

„Die perfekte Sonnencreme fühlt sich leicht an, riecht gut und ist so einfach aufzutragen wie eine Feuchtigkeitscreme“, sagt Wladimir Budnik von Skin Health in Melbourne (Abbildung 4). Das Unternehmen fertigt Sonnencremes an und vermarktet sie für die australische Krebsgesellschaft Cancer Council Australia. „Wir sind schon fast da, aber noch nicht ganz“, sagt Budnik. Denn Sonnencremes sind aufgrund der großen Menge UV-Filter sehr viel schwieriger zu formulieren als gewöhnliche Feuchtigkeitscremes.

Gerade in Australien beschäftigt die Frage, wie sich eine Sonnencreme angenehm machen lässt, die Gesundheitsorganisationen und die Sonnencremeentwickler. In Down Under ist die UV-Strahlung viel höher als in anderen Teilen der Welt. In Australien erkranken jedes Jahr pro eine Million Einwohner 349 Menschen an schwarzem Hautkrebs – Tendenz steigend. In Deutschland sind es 114 Fälle pro Million Einwohner. Morgens Zäh-

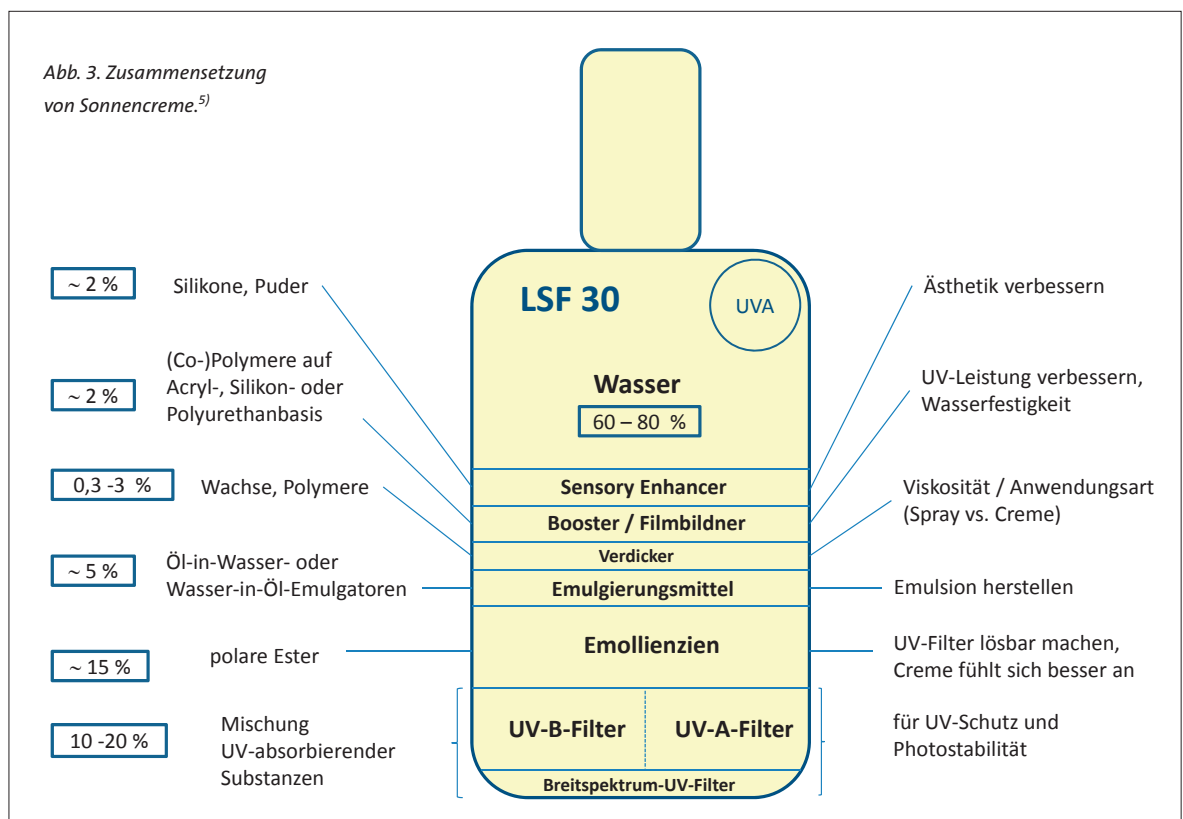




Abb. 4. „Eine Sonnencreme muss vor allem angenehm aufzutragen sein“, sagt Wladimir Budnik von Skin Health in Melbourne.

Foto: Rainer Dückerohoff

neputzen, Haare kämmen und dann Sonnencreme auftragen – das würden die australischen Krebsgesellschaften am liebsten sehen.

### Gut formuliert

◆ Sonnencremes sind Emulsionen, in Europa meist Öl-in-Wasser-Emulsionen, so wie Kuhmilch, daher sind sie auch undurchsichtig weiß. Im Gegensatz zur Milch beträgt die Ölphase aber 30 Prozent oder mehr, denn in der Ölphase sind die UV-Filter gelöst. Erst die richtige Formulierung macht aus diesem Gemisch eine angenehm aufzutragende Creme. Formulieren allerdings ist laut Osterwalder „eine Kunst für sich.“

Die Formulierung entscheidet darüber, wie fettig eine Creme ist, wie gut sie sich verreiben lässt und wie schnell sie einzieht. „In Zukunft werden sich die Filter gar nicht mehr so viel verändern, denn die jetzigen leisten gute Arbeit“, sagt Budnik. „Aber ich bin mir si-

cher, es wird neue Emollienzen und neue Filmbildner geben, die Sonnencremes besser machen.“

Auch neue Auftragungsmöglichkeiten sollen die Käufer dazu bringen, die Sonnencreme häufig zu benutzen. „Wir sind zu viert in der Familie und haben vier verschiedene Sonnencremes, denn jeder von uns mag eine andere am liebsten“, sagt Kimlin. Inzwischen gibt es nicht nur die klassische Milch aus der Flasche, sondern auch Sprays und Roll-on-Stifte in allen möglichen Ausführungen. Die im Regal neu aufgetauchten Clear Sprays sind farblos und basieren nur auf Öl und Alkohol.

### Die Zahl auf der Tube

◆ Der Lichtschutzfaktor LSF gibt an, wie viel länger man sich mit einem Sonnenschutzmittel der Sonne aussetzen kann, ohne einen Sonnenbrand zu bekommen, als das mit der Eigenschutzzeit der Haut möglich wäre. Errechnet wird



Abb. 5. UV-Filter im Labor. Angegeben sind die Markennamen.

Foto: Brigitte Osterath





**Über 26.000 Produkte...**

**DIE NEUE WEBSITE**

**...in unserem Onlineshop!**

- Übersichtlich
- Benutzerfreundlich
- Mehr Funktionen
- Verbesserte Suche
- Modernste Technik
- International

**www.carlroth.de**

**0800/56 99 000**  
gebührenfrei



LABORBEDARF



LIFE SCIENCE



CHEMIKALIEN





**CARL ROTH GmbH + Co. KG**  
Schoemperlenstr. 3-5 · 76185 Karlsruhe  
Tel. 0721/56 06 0 · Fax 0721/56 06 149  
info@carlroth.de · www.carlroth.de



Abb. 6. In Australien gilt: Auch nach vier Stunden im Wasser darf der Lichtschutzfaktor nicht gesunken sein. Foto: John Staton

der LSF nach: UV-Dosis mit Sonnenschutz/UV-Dosis ohne Sonnenschutz.

Indirekt gibt die Zahl an, wie viel UV-Strahlung trotz Sonnencreme noch auf die Haut gelangt. Eine Sonnencreme mit dem Lichtschutzfaktor 15 lässt noch 6,6 Prozent der UV-Strahlung durch, eine mit LSF 30 noch 3,3 Prozent.

In Europa sind Lichtschutzfaktoren von 10 bis 50 üblich, in Australien allerdings ist inzwischen 50+ Standard. Hier gibt es Sonnencreme mit einem Lichtschutzfaktor kleiner als 30 gar nicht mehr im Laden zu kaufen.

Theoretisch ließe sich auch eine Sonnencreme mit Lichtschutzfaktor 100 herstellen, aber die Bezeichnung wäre irreführend: Eine Creme lässt sich gar nicht so gleichmäßig auftragen, dass überall dieser Schutz gewährleistet ist. Die Bezeichnung „Sunblocker“ wiederum ist inzwischen auf Sonnencremeflaschen verboten, denn einen Teil der UV-Strahlung lässt jede Sonnencreme durch.

Labors wie das von John Staton messen den Lichtschutzfaktor in vivo am Rücken von Versuchspersonen. Das Labor bestrahlt eingecremte und nicht eingecremte Haut des Probanden mit UV-Licht. Die Dauer der Bestrahlung variiert von Hautpartie zu Hautpartie. 16 bis 24 Stunden später bestimmt das Labor anhand der aufgetretenen Hautrötung, wie viel länger der Proband dem UV-Licht mit Sonnencreme ausgesetzt sein kann, ohne Schaden zu nehmen, und errechnet daraus den LSF.

Da nur UV-B-Strahlung Sonnenbrand und Hautrötung auslöst, bezieht sich der LSF nur auf UV-B-Strahlung. Der UV-A-Schutz wird separat in vitro gemessen: Das Labor bestrahlt Polymethylmethacrylat-Plättchen mit UV-A-Licht und misst die Absorption. Der UV-A-Schutz einer Sonnencreme kann viel geringer sein als der UV-B-Schutz, den der LSF ausweist.

## Vier Stunden surfen – die Sonnencreme hält

◆ Beim Sonnenschutz sind europäische Sonnencremes inzwischen auf demselben Stand wie australische. Es gibt nur einen großen Unterschied: die Wasserfestigkeit.

Eine Sonnencreme wird wasserfest durch Polymere wie das Acrylat-Polytrimethylsiloxymethylacrylat-Copolymer. Solche Polymere bilden einen Film und schirmen die eingölte Haut mit den UV-absorbierenden Substanzen gegen Wasser ab.

Der LSF einer Sonnencreme in Europa darf nach 80 Minuten im Wasser auf die Hälfte gefallen sein, sprich LSF 30 darf sich auf 15 verringert haben. Dann lässt sich dieses Produkt immer noch als Creme mit LSF 30 auf den Markt bringen. Australien hat viel härtere Regeln: Auch nach vier Stunden im Wasser darf der Lichtschutzfaktor nicht gesunken sein. John Staton testet das in seinem Labor in Sydney mit Whirlpools, in denen Versuchspersonen vier Stunden im strömenden Wasser liegen (Abbildung 6).

Den Unterschied erklärt Budnik so: „Australier lieben das Wasser. Wenn wir nicht am Strand sind, schwimmen wir in Flüssen oder in Swimmingpools. Daher ist bei uns eine hochwasserfeste Sonnencreme besonders wichtig.“

Die promovierte Chemikerin **Brigitte Osterath** arbeitet als freie Wissenschaftsjournalistin in Bonn. [www.writingscience.de](http://www.writingscience.de)

### Literatur

- 1) Liste aller in der EU zugelassenen UV-Filter: [tinyurl.com/ne5pf78](http://tinyurl.com/ne5pf78)
  - 2) [www.passcoalition.com](http://www.passcoalition.com)
  - 3) M. Werner, Nature 2014, 515, 126. doi:10.1038/515126a
  - 4) <https://www.congress.gov/bill/113th-congress/house-bill/4250>
  - 5) U. Osterwalder, M. Sohn, B. Herzog, Photodermatol. Photoimmunol. Photomed. 2014, 30, 62. doi:10.1111/phpp.12112
- Zum Weiterlesen:
- 6) H. Langhals, K. Fuchs, Chem. Unserer Zeit 2004, 38, 98. doi: 10.1002/ciuz.200400293

**GDCh-Kurs**  
**Das Zusatzstoffrecht der EU**  
 Das FIAP und seine Auswirkungen (677/15)  
**9. November 2015, Frankfurt am Main**  
 Leitung: Dipl.-LMChem. Stephan Walch

**Highlights:**  
 - VO (EG) Nr. 1333/2008 mit den Anhängen II und III  
 - Carry-over  
 - Abgrenzung Färbende Lebensmittel/Farbstoffe  
 - Zulassung von Zusatzstoffen

**Anmeldung/Information:**  
 Tel.: 069/7917-291  
 E-Mail: [fb@gdch.de](mailto:fb@gdch.de)  
[www.gdch.de/fortbildung](http://www.gdch.de/fortbildung)