

Photobiologische Wirkungen der Sonnenstrahlung auf die Haut und Schutz durch Sonnenschutzmittel

Photobiological Effects of Solar Radiation on Skin and Protection when Using Sunscreens

Autoren

D. Kockott¹, B. Herzog²

Institute

- 1 Dr. Dieter Kockott UV-Technik, Hanau
- 2 BASF Grenzach GmbH, Grenzach-Wyhlen

Bibliografie

DOI <https://doi.org/10.1055/s-0043-122327> |

Akt Dermatol 2018; 44: 216–225

© Georg Thieme Verlag KG Stuttgart · New York

ISSN 0340-2541

Korrespondenzadresse

Dr. Dieter Kockott, Dr. Dieter Kockott UV-Technik,
Vogelsbergstraße 27, 63456 Hanau
kockott@t-online.de

ZUSAMMENFASSUNG

Die Wellenlängenabhängigkeit photobiologischer Wirkungen wird durch Wirkungsspektren beschrieben. Die physikalischen Voraussetzungen für die Ermittlung und Anwendung von Wirkungsspektren werden erläutert. Die Bewertung von Strahlungsquellen durch Wirkungsspektren wird am Beispiel der Erythembildung und der Bildung von Provitamin D gezeigt.

Die Schutzwirkung von Sonnenschutzmitteln in verschiedenen Spektralbereichen kann durch die Wahl geeigneter UV-

Absorber variiert werden. Die Bestimmung von Schutzfaktoren gegenüber erythemwirksamer Strahlung und UVA-Strahlung wird beschrieben. Sonnenschutzmittel reduzieren automatisch auch diejenigen Strahlungsanteile, die für die Produktion von Provitamin D verantwortlich sind. Es wird eine Optimierung von Sonnenschutzmitteln beschrieben, die bei vorgegebenem Erythemschutz ein Optimum an Provitamin D-erzeugender Strahlung auf der Haut zulassen.

ABSTRACT

The wavelength dependence of photobiological effects can be expressed by action spectra. It is explained in physical terms how action spectra are measured and applied. The assessment of radiation sources via action spectra is shown with the example of both erythema formation and the production of provitamin D.

The protective effect of sunscreens in different spectral ranges can be varied by choosing suitable UV absorbers. Determination of protection factors related to both erythema effective radiation and UVA related effects is described. Sunscreens do also reduce the part of the radiation responsible for the production of provitamin D. Finally, it is pointed out how sunscreens can be optimized to allow a maximum of provitamin D producing radiation reaching the skin, while keeping the sun protection factor constant.

Einleitung

Die Sonnenstrahlung ist für das Leben auf der Erde eine der notwendigen Voraussetzungen: Ohne Sonne kein Leben! Aber wie so oft gilt auch hier: „Die Dosis macht das Gift“, d. h. ein Übermaß an Sonnenstrahlung kann zu reparablen oder irreparablen Schäden führen. In diesem Beitrag beschäftigen wir uns mit den positiven und negativen Wirkungen der Sonnenstrahlung auf die menschliche Haut und mit der Frage: Wie kann man die Haut vor zu viel Sonnenstrahlung schützen?

Beschreibung der Wirkungen optischer Strahlung auf die Haut

Charakterisierung der Sonnenstrahlung

In diesem Kapitel kommen wir um einige wenige physikalische Begriffe nicht herum, die hier vereinfacht dargestellt werden.

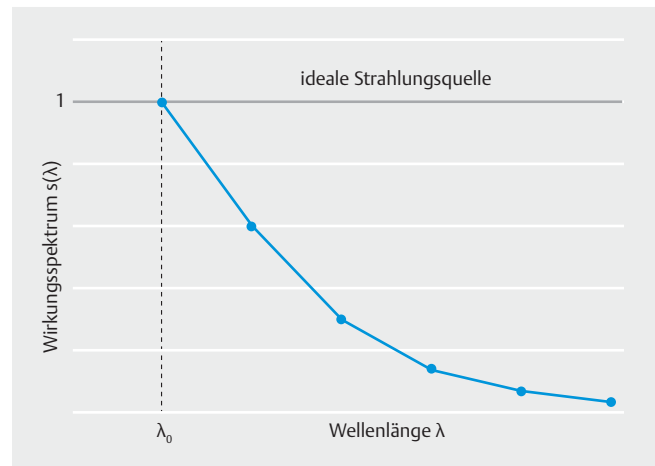
Eine Strahlungsquelle emittiert optische Strahlung, die auf eine Fläche A trifft. Der Quotient aus der auftreffenden Strahlungsleistung Φ und der Fläche A wird Bestrahlungsstärke $E = \Phi/A$ genannt und in W m^{-2} angegeben. Die Bestrahlungsstärke E wird für einen definierten Wellenlängenbereich zwischen λ_1 und λ_2 gemessen. Wenn man den Spektralbereich sehr klein wählt, z. B. 1 nm, dann erhält man die spektrale Bestrahlungsstärke $E(\lambda)$ bei der Wellenlänge λ . Sie wird angegeben in $\text{W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

Für die photobiologischen Wirkungen der auftretenden Strahlung ist nicht nur die Bestrahlungsstärke E von Interesse, sondern auch die Bestrahlungszeit t und die während der Zeit t applizierte Bestrahlung $H = E t$, oder – wenn die Bestrahlungsstärke $E(t)$ sich während des Bestrahlungsvorgangs zeitlich ändert – $H = \int E(t) dt$. Bei medizinischen Anwendungen wird H auch oft Bestrahlungsdosis genannt.

Mit diesen zwei Begriffen, Bestrahlungsstärke E und Bestrahlung (Dosis) $H = E t$, haben wir das (vereinfachte) physikalische Handwerkszeug zur Beschreibung der Sonnenstrahlung zur Verfügung. Aber gibt es überhaupt *die* Sonnenstrahlung? Ja und nein. Die Sonne ist eine über sehr lange Zeiten konstante Strahlungsquelle. Das heißt, dass die Bestrahlungsstärke der Sonnenstrahlung, die auf eine Fläche senkrecht zur Sonnenstrahlung außerhalb der Erdatmosphäre (extraterrestrische Strahlung) auftrifft, konstant ist. Aber für die Beschreibung der Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche ist diese Information unzureichend. Sowohl die spektrale Verteilung der Sonnenstrahlung als auch ihre Bestrahlungsstärke auf der Erdoberfläche sind von vielen Randbedingungen abhängig, z.B. von dem Sonnenstand (Jahreszeit und Tageszeit), von der Zusammensetzung der Erdatmosphäre (insbesondere von der Konzentration der Ozon-Schicht, die für die kurzwellige Begrenzung der Sonnenstrahlung verantwortlich ist) und von meteorologischen Bedingungen, insbesondere von der Art der Wolken und dem Bedeckungsgrad. Man kann zwar für einen bestimmten Ort und eine bestimmte Zeit die spektrale Bestrahlungsstärke der Sonnenstrahlung messen, aber als allgemein gültige Bezugsgröße sind diese Messungen ungeeignet. Dafür hat man eine Referenz-Sonne definiert, die die maximal möglichen Expositionsbedingungen auf einer horizontalen Fläche auf der Erdoberfläche beschreibt, nämlich: Sonne im Zenit, wolkenloser Himmel und vorgegebene Werte für die Konzentration der Ozon-Schicht, den Wasserdampfgehalt und die Temperatur der Atmosphäre. Auf diese Referenz-Sonne [1] beziehen sich die photobiologischen Wirkungen der Sonnenstrahlung auf die Haut und wie man sich davor schützen kann.

Phänomenologische Beschreibung von photobiologischen Wirkungen durch Wirkungsspektren

Photobiologische Wirkungen sind abhängig von der Wellenlänge der auftretenden Strahlung, wobei meist der kurzwellige Anteil der Strahlung zu größeren Wirkungen führt als der langwelligere Anteil. Das liegt daran, dass die Energie des einzelnen Strahlungsquants mit abnehmender Wellenlänge zunimmt. Damit steht bei kurzwelliger Strahlung mehr Energie für photochemische Prozesse zur Verfügung. Wie kann man diese Wellenlängenabhängigkeit physikalisch beschreiben? Dabei geht es nicht um die Aufklärung einzelner molekularbiologischer Schritte einer photobiologischen Wirkung, sondern allein um die physikalische Beschreibung der Wellenlängenabhängigkeit einer messbaren oder visuell erkennbaren Wirkung, die während oder nach einer Exposition auftritt. Wirkungsspektren beschreiben diesen Sachverhalt. Eine detaillierte Information über die Messung von Wirkungsspektren würde den Rahmen dieses Beitrags sprengen. Daher werden nur das Messprinzip und die Anwendung von Wirkungsspektren erläutert.



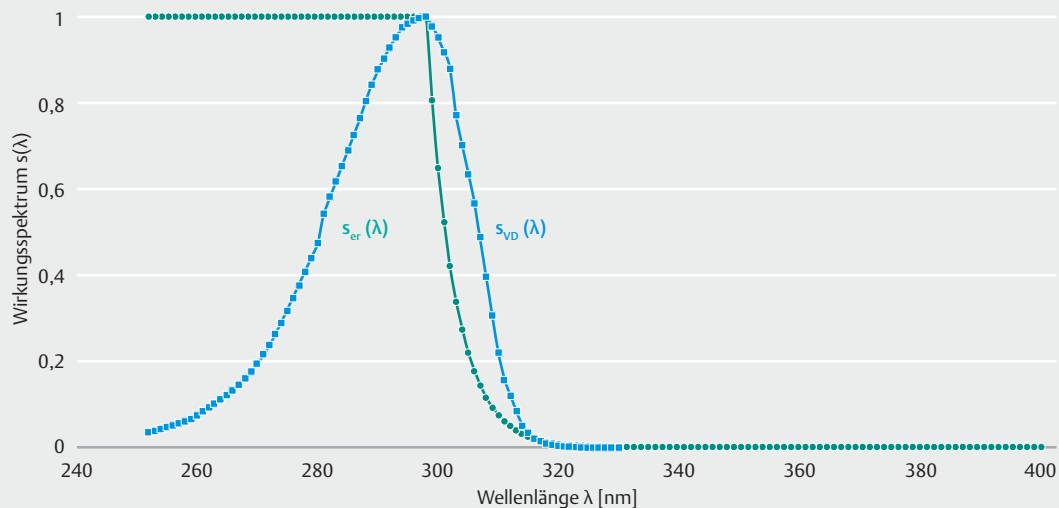
► **Abb. 1** Prinzip zur Ermittlung von Wirkungsspektren.

Die Messung eines Wirkungsspektrums hat zwei wichtige Voraussetzungen, die konsequenterweise auch für die Anwendung von Wirkungsspektren gelten.

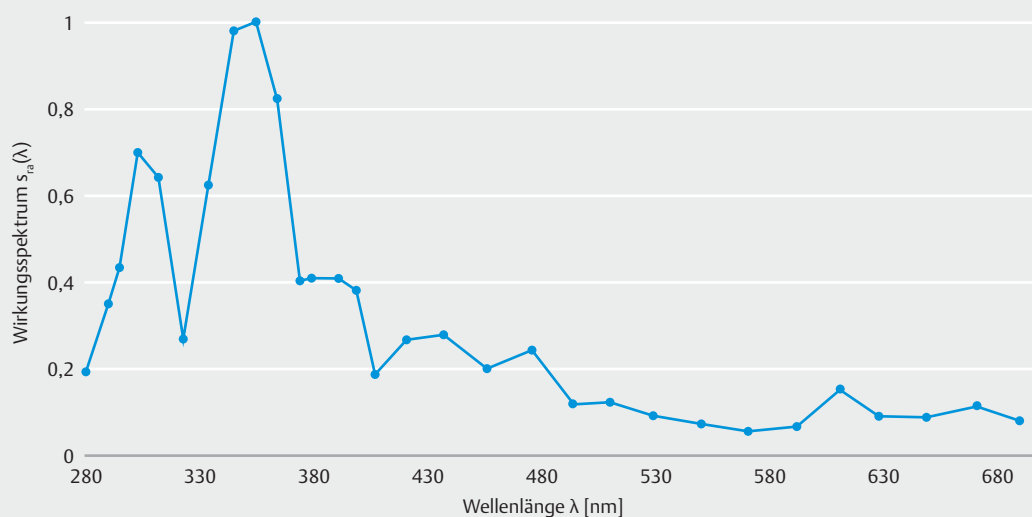
- Die betrachtete Wirkung ist nur von der Bestrahlung (Dosis) $H = E t$ der auftretenden Strahlung abhängig und nicht von der Bestrahlungsstärke E oder der Bestrahlungszeit t . Das heißt: Die Wirkung ist unabhängig davon, wie $H = E t$ realisiert wird, z. B. durch $H = E t = 1/2 E 2 t = 1/3 E 3 t$ usw. Ob diese Voraussetzung zutrifft, muss experimentell geprüft werden.
- Die Wirkung im gesamten Spektralbereich ist gleich der Summe der Wirkungen bei einzelnen Wellenlängen. Das bedeutet im Extremfall, dass die Wirkung im gesamten Spektralbereich auch allein durch eine Bestrahlung (Dosis) H in einem schmalen Wellenlängenbereich realisiert werden kann, dann aber mit entsprechend höherer Bestrahlung (Dosis) H . Die genannte Voraussetzung bedeutet auch, dass es keine Wechselwirkungen zwischen den Wirkungen bei verschiedenen Wellenlängen gibt.

Das vereinfachte Prinzip für die Bestimmung von Wirkungsspektren ist in ► **Abb. 1** dargestellt. Man nehme eine ideale Strahlungsquelle deren Spektralverteilung in dem interessierenden Wellenlängenbereich unabhängig von der Wellenlänge ist. Dann wird schrittweise bei verschiedenen Wellenlängen gemessen, welche Bestrahlung (Dosis) H bei dieser Wellenlänge notwendig ist, um die gleiche Wirkung wie bei einer Vergleichswellenlänge λ_0 mit der größten Wirkung zu erzielen. Das Wirkungsspektrum ist dann $s(\lambda) = H(\lambda_0)/H(\lambda)$.

In der Praxis ist die Ermittlung von Wirkungsspektren komplizierter schon allein, weil die ideale Strahlungsquelle mit einer wellenlängenunabhängigen Spektralverteilung meist nicht zur Verfügung steht. Man muss vielmehr die spektrale Verteilung der realen Strahlungsquelle messen und in die Berechnung einbeziehen. Aber hier geht es ja nur um das Prinzip. Wirkungsspektren geben also die relative Wirkung der verschiedenen Wellenlängen bzgl. einer vorgegebenen photobiologischen



► **Abb. 2** Wirkungsspektren $s_{er}(\lambda)$ für das UV-Erythem und $s_{VD}(\lambda)$ für die Bildung von Provitamin D in der Haut.



► **Abb. 3** Wirkungsspektrum $s_{ra}(\lambda)$ für die Bildung freier Radikale in der Haut.

Wirkung an. Sie sind meist bei der größten Wirkung auf 1 normiert.

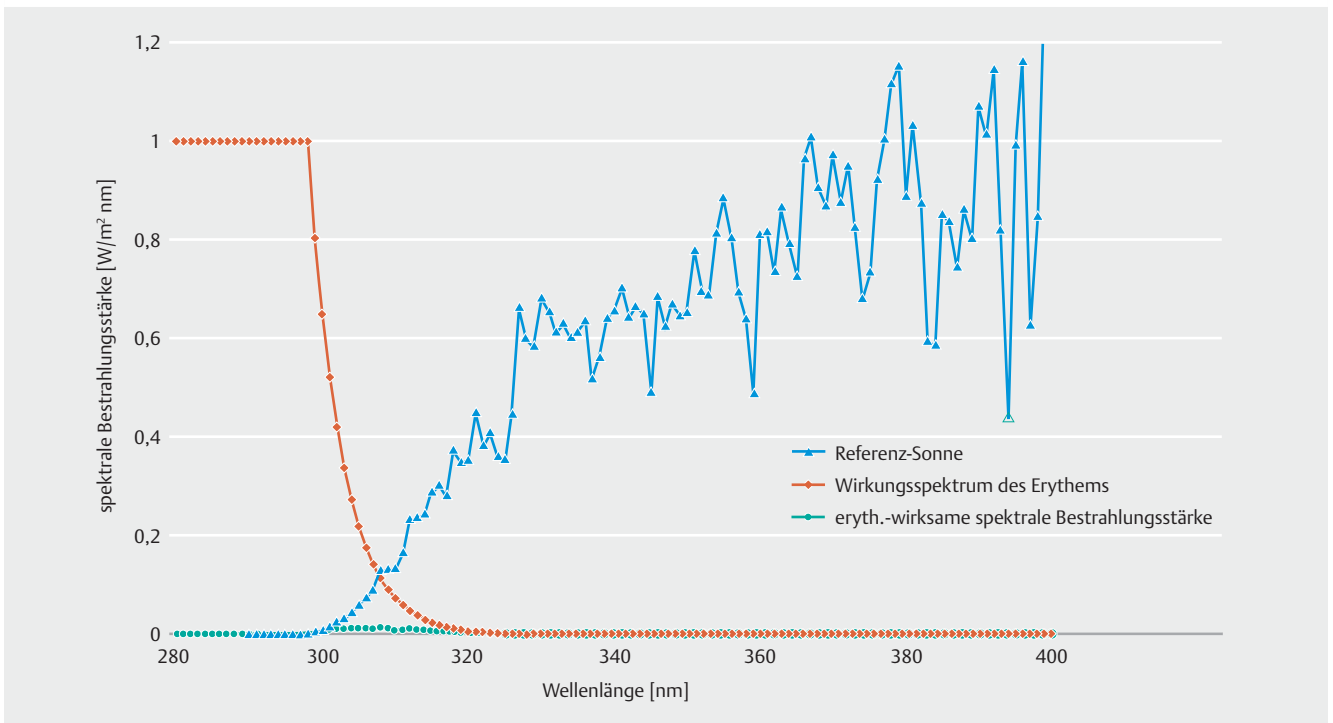
Bei dem Wirkungsspektrum für die Erythembildung kommt noch eine Besonderheit hinzu: Während sich viele Wirkungsspektren auf eine produzierte Menge eines photobiologischen Produkts beziehen, z. B. die Menge des gebildeten Provitamins D oder auf die Zahl der gebildeten freien Radikale infolge einer Bestrahlung, geht es bei dem Wirkungsspektrum für die Erythembildung allein um den Schwellenwert für die Erythembildung, d. h. welche Bestrahlung (Dosis) $H(\lambda)$ bei der Wellenlänge λ wird für die Bildung eines – 24 Stunden nach der Exposition – eben erkennbaren Erythems gebraucht wird.

Als Beispiele aus DIN 5031-10 [2] zeigt ► **Abb. 2** die Wirkungsspektren für den Schwellenwert des Erythems und für

die Bildung von Provitamin D sowie ► **Abb. 3** das Wirkungsspektrum für die Bildung von freien Radikalen in der Haut.

Anwendung der Wirkungsspektren für die Bewertung von Strahlungsquellen

Wirkungsspektren sind ein sehr geeignetes Mittel, um die Wirksamkeit von Strahlungsquellen bezüglich einer bestimmten photobiologischen Wirkung zu bewerten. Eine Strahlungsquelle, die z. B. überwiegend im sichtbaren Spektralbereich emittiert, kann zwar auf einer Fläche eine hohe Beleuchtungsstärke erzeugen und damit als hell empfunden werden, aber bzgl. der Erythembildung ist ihre Wirkung gering. Oder umgekehrt: Eine



► **Abb. 4** Bewertung der Referenz-Sonne mit dem Wirkungsspektrum $s_{er}(\lambda)$.

Strahlungsquelle, die im Wesentlichen im UV emittiert und nur geringe Anteile im sichtbaren Spektralbereich hat, ist bzgl. der Erythembildung sehr wirkungsvoll, obwohl sie als „lichtschwach“ im sichtbaren Bereich empfunden wird. Wie kann man diesen Sachverhalt quantitativ beschreiben? Wie in Kapitel „Phänomenologische Beschreibung von photobiologischen Wirkungen durch Wirkungsspektren“ erläutert, ist das Wirkungsspektrum eine Information über die relative Wirksamkeit der Strahlung bei verschiedenen Wellenlängen. Man braucht also nur das Spektrum $E(\lambda)$ einer Strahlungsquelle mit dem Wirkungsspektrum $s(\lambda)$ zu multiplizieren, und zwar Wellenlänge für Wellenlänge. Dann erhält man das Spektrum der wirksamen Strahlung der Strahlungsquelle für die betrachtete photobiologische Wirkung, z. B. für die Erythembildung $E_{er}(\lambda) = E(\lambda) \cdot s_{er}(\lambda)$. Das ist für den Fall der Referenz-Sonne die grüne Kurve in ► **Abb. 4** und ► **Abb. 5** (vergrößerter Ausschnitt aus ► **Abb. 4**). Die Fläche unter der grünen Kurve ist ein Maß für die erythemwirksame Bestrahlungsstärke $E_{er} = \int E(\lambda) \cdot s_{er}(\lambda) \cdot d\lambda$.

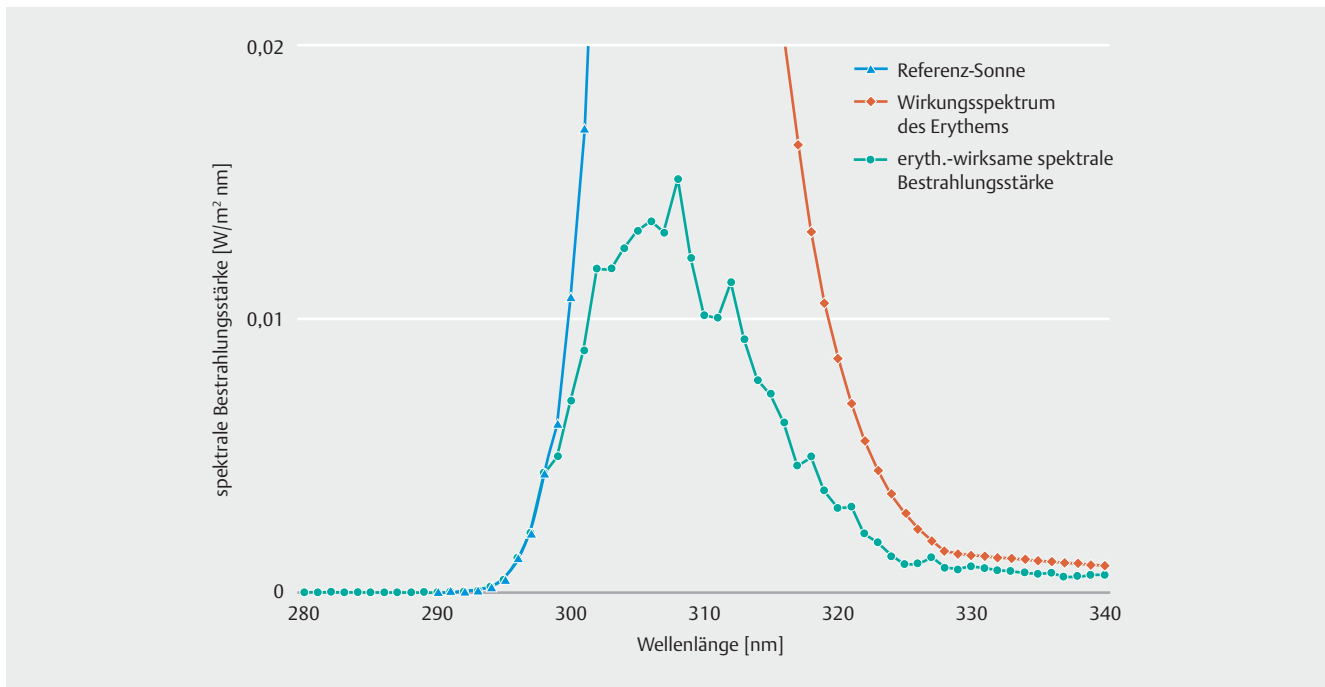
Die beschriebene Referenzsonne liefert auf der Erdoberfläche eine Gesamtbestrahlungsstärke von rund 1000 W/m^2 im gesamten Wellenlängenbereich, die Bestrahlungsstärke im UV beträgt rund 60 W/m^2 , und die erythemwirksame Bestrahlungsstärke liegt bei rund $0,25 \text{ W/m}^2$ – kleine Zahl mit großer Wirkung auf der Haut! Darum ist es so wichtig, dass bei Angaben über die Bestrahlungsstärke immer dazu gesagt wird, was gemeint ist: Bestrahlungsstärke im Wellenlängenbereich zwischen λ_1 und λ_2 oder eine mit der Wirkungsfunktion $s(\lambda)$ gewichtete Bestrahlungsstärke für eine bestimmte photobiologische Wirkung.

In dem vergrößerten Ausschnitt in ► **Abb. 5** erkennt man die beiden steilen Verläufe für $E_{Ref.-Sonne}(\lambda)$ und $s_{er}(\lambda)$. Kleine Änderungen der Spektralverteilung der Sonne – wie z. B. durch Sonnenstand oder Bewölkung – führen zu großen Änderungen der erythemwirksamen Bestrahlungsstärke, was auch der praktischen Erfahrung entspricht. Zugleich ist dieser Sachverhalt der Grund für die sehr strengen Anforderungen an die Realisierung der Strahlung in Sonnensimulatoren, die für die In-vivo-Bestimmung des SPF (sun protection factor) z. B. nach DIN EN ISO 24444 benutzt werden.

Realisierung von Sonnenschutzmitteln

Sonnenschutzmittel spielen eine immer wichtigere Rolle beim Schutz vor den unerwünschten Effekten der Sonnenlichtexposition. Natürlich können auch das Aufsuchen von Schatten oder das Tragen entsprechender Kleidung Alternativen sein, aber es gibt doch viele Gelegenheiten, wo das nicht immer uneingeschränkt möglich ist. Dabei muss es nicht nur die klassische Situation des Sonnenbadens sein, bei der die Verwendung von Sonnenschutzmitteln empfehlenswert ist, sondern ebenso auch bei anderen Aktivitäten im Freien wie bspw. beim Betreiben von Ausdauersportarten. So kann man sagen, dass Sonnenschutzmittel einen nicht unerheblichen Zugewinn an Lebensqualität bewirken können.

Ursprünglich sollten Sonnenschutzmittel im Wesentlichen gegen das UV-Erythem, also den Sonnenbrand, schützen. Heutzutage erwartet man zusätzlich auch die Wirkung gegen vorzeitige Hautalterung sowie Vorbeugung gegen Hautkrebs-



► **Abb. 5** Ausschnittvergrößerung von ► **Abb. 4**.

erkrankungen. In Bezug auf den letzten Punkt ist interessant, dass sich die Wirkungsspektren für die Erythembildung und für die Entstehung von hellem Hautkrebs sehr ähnlich sind [3, 4]. Allerdings ist ein Wirkungsspektrum für das gefährlichere Melanom noch nicht bekannt, wobei es Hinweise gibt, dass neben UVB hier auch das längerwellige UVA eine größere Rolle spielen könnte [5–7]. Ebenso deutet auch das von Zastrow u. Mitarb. bestimmte Wirkungsspektrum für die Radikalbildung in menschlicher Haut mit einem Maximum bei 355 nm [8] darauf hin, dass bei oxidativen Schäden die längerwelligen Anteile der UV-Strahlung offenbar einen größeren Einfluss haben.

Weiterhin ist bekannt, dass UVA-Strahlung in tiefere Hautschichten einzudringen vermag als UVB [9], wodurch sich zusätzlich unerwünschte Effekte in Bezug auf vorzeitige Hautalterung ergeben. Diese Erkenntnisse haben dazu beigetragen, dass bei der Konzeption von Sonnenschutzmitteln nicht mehr nur der reine Schutz vor dem UV-Erythem im Zentrum steht, sondern auch ein Schutz gegen weitere negative Effekte der UV-Strahlung angestrebt wird, deren längerwelliger Bereich dabei mehr Beachtung findet.

Das Kernstück eines Sonnenschutzmittels sind UV-absorbierende Filtersubstanzen, die nach Einarbeitung in eine geeignete kosmetische Formulierung, z. B. eine Lotion, auf die Haut aufgetragen werden können. Für die Motivation von neuen Entwicklungen auf diesem Gebiet sind einerseits Normen und Standards wesentlich, die es einzuhalten gilt. Andererseits spielt auch das Verhalten der Verbraucher eine Rolle, die bestimmte Ansprüche an die kosmetische Eleganz dieser Produkte haben.

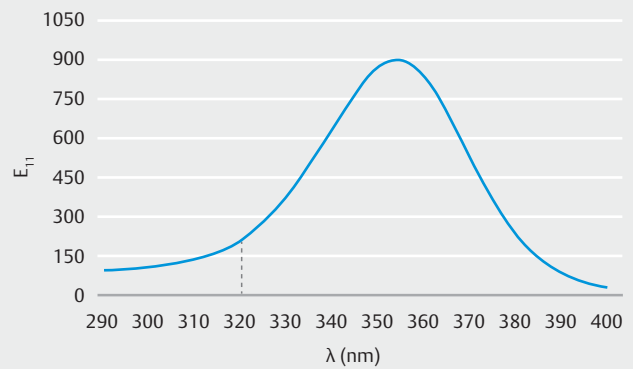
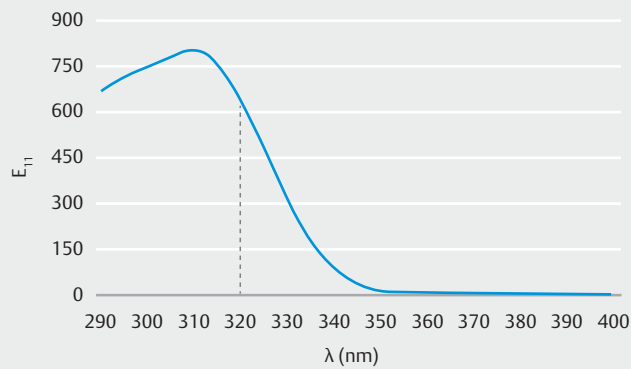
Zusammensetzung von Sonnenschutzmitteln

UV-absorbierende Substanzen sind die Schlüsselkomponenten, ohne die kein Sonnenschutz zu erreichen ist. Damit diese jedoch auf die Haut aufgebracht werden können, ist die Einarbeitung in kosmetische oder dermatologische Formulierungen notwendig. Daher bilden geeignete kosmetische Öle und Emulgatoren ebenfalls unabdingbare Voraussetzungen für die Herstellung von Sonnenschutzmitteln [10].

In ► **Abb. 6** sind die Absorptionsspektren von zwei gängigen Filtermolekülen für den UVB- und den UVA-Bereich gezeigt. Der Wert der Spezifischen Extinktion ($E_{1\%1\text{cm}}$) entspricht der Extinktion, die sich bei einer Konzentration von 1% (w/v) und einer optischen Schichtdicke von 1 cm ergibt. Eine Liste der in Europa zugelassenen UV-Filter zeigt ► **Tab. 1** [11].

Wie aus ► **Tab. 1** ersichtlich ist, sind die in Sonnenschutzmitteln maximal zugelassenen Konzentrationen der verschiedenen UV-Filter limitiert, wobei die obere Grenze bei den beiden anorganischen Oxiden 25% beträgt und sich bei den organischen Filtern zwischen 4% und 15% bewegt. Diese Grenzen wurden vom Scientific Committee for Consumer Safety (SCCS) der Europäischen Kommission aus Erwägungen der Produktesicherheit festgelegt. Es ergeben sich allerdings darüber hinaus noch weitere Limitierungen, die einerseits durch die oftmals begrenzte Löslichkeit der Filtersubstanzen in kosmetischen Ölen bzw. in Wasser herrühren oder auch patentrechtlich bedingt sein können.

An dieser Stelle sei auch auf die beiden Filter MBBT und TBPT hingewiesen, bei denen das Problem der Löslichkeit umgangen wird, indem diese besonders schwer löslichen organischen UV-Filter in wässriger Dispersion zu Partikeln mit einer volumengewichteten mittleren Größe von 160 bzw. 100 nm vermahlen



► **Abb. 6** Beispiele von UV-Filtern für den UVB-Bereich (links, EHMC) und den UVA-Bereich (rechts, DHHB), Erklärung der Abkürzungen in **Tab. 1**.

► **Tab. 1** In Europa zugelassene UV-Absorber für Sonnenschutzmittel.

	INCI-Name (Internationale Nomenklatur kosmetischer Inhaltsstoffe)	Abkürzung	COLIPA-Nummer (Cosmetics Europe)	Konzentrationsbegrenzung
Breitspektrum & UVA-I-Filter (340 – 400 nm)	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine	BEMT	S 81	10%
	Butyl Methoxy- dibenzoylmethane	BMDBM	S 66	5%
	Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate	DHHB	S 83	10%
	Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate	DPDT ¹	S 80	10%
	Drometrizole Trisiloxane	DTS	S 73	15%
	Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutyl-phenol	MBBT ²	S 79	10%
	Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid	TDSA ¹	S 71	10%
	Zinc Oxide	ZnO ³	S 76	25%
UVB-Filter (290 – 320 nm) & UVA-I-Filter (320 – 340 nm)	4-Methylbenzylidene Camphor	MBC	S 60	4%
	Benzophenone-3	B-3	S 38	10%
	Benzophenone-4	B-4 ¹	S 40	5%
	Diethylhexyl Butamido Triazone	DBT	S 78	10%
	Ethylhexyl dimethyl PABA	EHDP	S 08	8%
	Ethylhexyl Methoxycinnamate	EHMC	S 28	10%
	Ethylhexyl Salicylate	EHS	S 13	5%
	Ethylhexyl Triazone	EHT	S 69	5%
	Homosalate	HMS	S 12	10%
	Isoamyl p-Methoxycinnamate	IMC	S 27	10%
	Octocrylene	OCR	S 32	10%
	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	PBSA ¹	S 45	8%
	Polysilicone-15	PS15	S 74	10%
	Titanium dioxide	TiO ₂ ³	S 75	25%
Tris Biphenyl Triazine	TBPT ²	S 84	10%	

¹ Wasserlösliche UV-Absorber

² Wässrige Dispersion organischer partikulärer UV-Absorber

³ Anorganische partikuläre UV-Filter

werden [12]. Obwohl es sich hier um partikuläre Systeme handelt, konnte gezeigt werden, dass die Wirkung zum weitaus überwiegenden Teil in Absorption der einfallenden Strahlung besteht und deren Streuung nur eine untergeordnete Rolle spielt [13]. Das Gleiche gilt übrigens auch für Titandioxid und Zinkoxid, die durch ihre Halbleiterabsorption überhaupt erst Effizienz in Sonnenschutzmitteln zeigen [14].

Der Sonnenschutzfaktor ist der Faktor, um den die erythemwirksame Bestrahlungsstärke durch ein Sonnenschutzmittel abgeschwächt wird. Ein grober Schätzwert für den Sonnenschutzfaktor ergibt sich, wenn man die prozentuale Gesamtfiltekonzentration mit 2 multipliziert. Für einen Sonnenschutzfaktor 50 benötigt man also ungefähr 25 % an UV-Filtern. Daraus und aus den beschriebenen Limitierungen der Konzentrationen der einzelnen Filter ergibt sich, dass in aller Regel ein Cocktail aus verschiedenen Filtersubstanzen zum Einsatz kommen wird. Eine Mischung verschiedener Filtersubstanzen hat außerdem den Vorteil, dass damit eine gewisse Flexibilität bei der Erzeugung eines bestimmten spektralen Extinktionsprofils besteht.

Die häufigsten Formulierungstypen bei Sonnenschutzmitteln sind Lotionen, Cremes, Gelcremes und Emulsionssprays. Eine untergeordnete Rolle spielen Stifte, Öle, Puder und Schaumformulierungen. Bei den meisten Formulierungen liegen Zweiphasensysteme vor, also im Prinzip Emulsionen, die eine bestimmte Menge an Ölen und an Wasser enthalten. Typische in Sonnenschutzmitteln verwendete Öle sind Dibutyl-Adipate, Dicaprylyl-Carbonate, Coco-Caprylate, Propylheptyl-Caprylate oder Alkyl-Benzoate. Bei der Auswahl der Öle spielen v. a. die Löslichkeitseigenschaften für die verschiedenen öllöslichen UV-Absorber eine Rolle, zum anderen aber auch das resultierende Hautgefühl [10]. Zur Stabilisierung der Emulsionen benötigt man weiterhin Emulgatoren, deren Eigenschaften hauptsächlich den Emulsionstyp determinieren. Nach der Regel von Bancroft, dass diejenige Phase, in der sich der Emulgator am besten löst, zur äußeren Phase wird, begünstigen hydrophile Emulgatoren Öl-in-Wasser (O/W)-Emulsionen, während hydrophobe Emulgatoren zu Wasser-in-Öl (W/O)-Emulsionen führen. Als Beispiele für O/W-Emulgatoren seien Sucrose-Stearate, Sorbitan-Laurate sowie anionische Emulgatoren wie Natrium-Cetaryl-Sulfate genannt, und für W/O-Emulgatoren Glyceril-Stearate, Polyglyceryl-3-diisostearate oder Sorbitan-Stearate.

Wirksamkeit von Sonnenschutzmitteln

Die wichtigste Größe zur Charakterisierung der Wirksamkeit eines Sonnenschutzmittels ist der Sonnenschutzfaktor, der in vivo auf freiwilligen Probanden getestet wird [15].

Die Methode basiert auf einer stufenweisen Erhöhung der erythemwirksamen Dosis an für jede Dosis individuellen Positionen auf dem Rücken des Probanden. Die Schwellendosis, bei der gerade eine Rötung auftritt, heißt Minimale-Erythem-Dosis (MED). Diese Dosis wird mit (MED_p) und ohne aufgetragenes Sonnenschutzmittel bestimmt (MED_u). Der Sonnenschutzfaktor (SPF für sun protection factor) wird dann über folgende Beziehung ermittelt:

$$SPF = \frac{MED_p}{MED_u}$$

Das Maximum des in ► **Abb. 5** bereits gezeigten Spektrums der erythemwirksamen Bestrahlungsstärke der Referenz-Sonne befindet sich bei 308 nm genau im UVB-Bereich. Etwa 15 % der gesamten Fläche unter dieser Kurve liegen im UVA-Bereich (320–400 nm). Daran lässt sich erkennen, dass Sonnenschutzmittel auch diesen Bereich abdecken sollten, um effizient gegen Erythembildung wirken zu können.

Um die relativ aufwendige In-vivo-Methode zur Bestimmung des SPF zu umgehen, wurden eine Reihe von Versuchen unternommen, eine In-vitro-Methode zu etablieren [16–20]. Diese Methoden basieren auf der Messung des diffusen spektralen Transmissionsgrades $T(\lambda)$ eines auf ein transparentes Substrat aufgetragenen Sonnenschutzmittelfilms. Das Prinzip besteht nun darin, dass man den Kehrwert des spektralen Transmissionsgrades einer absorbierenden Schicht als den Faktor auffassen kann, um den die Bestrahlungsstärke bei der Wellenlänge λ abgeschwächt wird, also als einen Schutzfaktor. Dieser Schutzfaktor ist in der Regel abhängig von der Wellenlänge, sodass man über den relevanten Bereich von 290 bis 400 nm summieren muss. Außerdem ist noch die Höhe der erythemwirksamen Bestrahlungsstärke bei jeder Wellenlänge wesentlich. Man erhält schlussendlich für die Beziehung zwischen SPF und spektralem Transmissionsgrad $T(\lambda)$ folgenden Zusammenhang [21]:

$$SPF = \frac{\sum_{290}^{400} E(\lambda) \cdot S_{er}(\lambda)}{\sum_{290}^{400} E(\lambda) \cdot S_{er}(\lambda) \cdot T(\lambda)}$$

Das zum Auftragen des Sonnenschutzmittels verwendete Substrat sollte die inhomogene Oberflächenbeschaffenheit der menschlichen Haut simulieren. Das ist insofern bedeutsam, als die optische Transmission eines absorbierenden Films mit einheitlicher Schichtdicke immer kleiner ist als die eines Films mit unregelmäßiger Schichtdicke bei gleicher Auftragsmenge. Es wurden unterschiedliche Materialien als Substrate ausprobiert, beispielsweise Quarz oder Polymethylmethacrylat (PMMA), auch mit unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten. Bisher war es jedoch nicht möglich, zu einer generell akzeptierten Methode zu kommen [22].

Allerdings waren die bisherigen Erfahrungen und Erkenntnisse bzgl. einer SPF-In-vitro-Methode sehr nützlich, um eine In-vitro-Methode für den Schutz im UVA-Bereich entwickeln zu können. Um die Wirksamkeit eines Sonnenschutzmittels im UVA-Bereich zu testen, gibt es eine In-vivo-Methode, die analog zur In-vivo-SPF-Methode funktioniert, jedoch auf einem Bräunungseffekt basiert (Persistent Pigment Darkening, PPD). Dabei wird eine Strahlungsquelle verwendet, die nur im UVA emittiert und dann die minimale Pigmentierungsdosis jeweils mit und ohne Sonnenschutzmittel bestimmt [23]. Als Ergebnis erhält man analog zum SPF einen UVAPF.

Die In-vivo-PPD-Methode konnte mit einer entsprechenden In-vitro-Methode korreliert werden [24], bei der in vitro der spektrale Transmissionsgrad bestimmt und dann an Stelle der erythemwirksamen Bestrahlungsstärke die pigmentierungswirksame Bestrahlungsstärke eingesetzt wird. Zuvor wird der spektrale Transmissionsgrad mithilfe eines Parameters C so an-

gepasst, dass der In-vitro-SPF gleich dem SPF in vivo ist. Mit dem so an den In-vivo-SPF angepassten Transmissionsspektrum lässt sich der UVAPF in vitro mit der folgenden Formel ermitteln:

$$\text{UVAPF} = \frac{\sum_{320}^{400} E(\lambda) \cdot s_{\text{PPD}}(\lambda)}{\sum_{320}^{400} E(\lambda) \cdot s_{\text{PPD}}(\lambda) \cdot T(\lambda)^c}$$

Dabei bedeutet $s_{\text{PPD}}(\lambda)$ das Wirkungsspektrum für den Bräunungseffekt. Eine genaue Beschreibung der Methode findet sich in Referenz [25].

Als ein weiteres Maß für die UVA-Absorption eines Sonnenschutzmittels dient die sogenannte Kritische Wellenlänge [26], die angibt, wo gerade 90% der Fläche unter der Extinktionskurve erreicht sind (die Extinktion erhält man aus dem Logarithmus des Kehrwertes des Transmissionsgrades). Die Kritische Wellenlänge sollte einen Wert größer oder gleich 370 nm aufweisen.

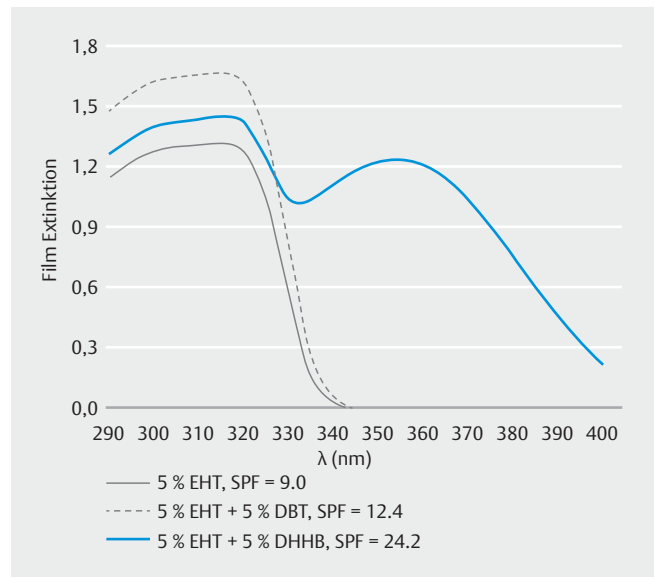
(Un-)erwartete Erkenntnisse über Sonnenschutzmittel

Einige der im Folgenden aufgeführten Beispiele beruhen auf Berechnungen mit einer Simulationssoftware [27], die von einem der Autoren entwickelt worden ist [28] und deren Verwendung sich in den letzten Jahren mittlerweile international bei der Entwicklung von Sonnenschutzmitteln etabliert hat. Das Prinzip besteht in der Berechnung des spektralen Transmissionsgrades entsprechend der für den In-vitro-SPF eingeführten Gleichung aus der UV-Filterzusammensetzung der jeweiligen Rezeptur und ist in [28] detailliert beschrieben.

SPF ist nicht gleich Schutz gegen UVB

Wie bereits weiter oben erwähnt (► **Abb. 4**), reicht das Spektrum der erythemwirksamen Bestrahlungsstärke weit in den UVA-Bereich hinein. Das bedeutet, dass die Höhe des UVA-Schutzes erheblichen Einfluss auf den Sonnenschutzfaktor hat. Dies sei an den in ► **Abb. 7** gezeigten Beispielen erläutert.

Ein Sonnenschutzmittel, welches nur 5% eines starken UVB-Absorbers enthält (Ethylhexyl Triazone, EHT), zeigt in den Berechnungen einen Sonnenschutzfaktor von 9. Fügt man 5% eines anderen in Effizienz und spektralen Eigenschaften sehr ähnlichen UVB-Absorbers hinzu (Diethylhexyl Butamido Triazone, DBT), dann steigt der SPF nur auf 12.4. Setzt man hingegen 5% eines UVA-Absorbers hinzu (Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate, DHHB), steigt der SPF auf 24.2. Der Grund für die geringe Zunahme des SPF bei Zugabe eines weiteren UVB-Absorbers besteht darin, dass in diesem Beispiel (► **Abb. 7**) im UVA-Bereich oberhalb von 340 nm die erythemwirksame Strahlung den Sonnenschutzmittelfilm praktisch immer noch ungehindert durchdringen kann. Da dieser Bereich etwa 6% der gesamten erythemwirksamen Bestrahlungsstärke entspricht, kann der Sonnenschutzfaktor nicht höher als etwa 16 werden, gleichgültig wie hoch die Konzentration an UVB-Absorbern eingestellt wird. Dies ändert sich erst bei Zugabe eines UVA-Absorbers.



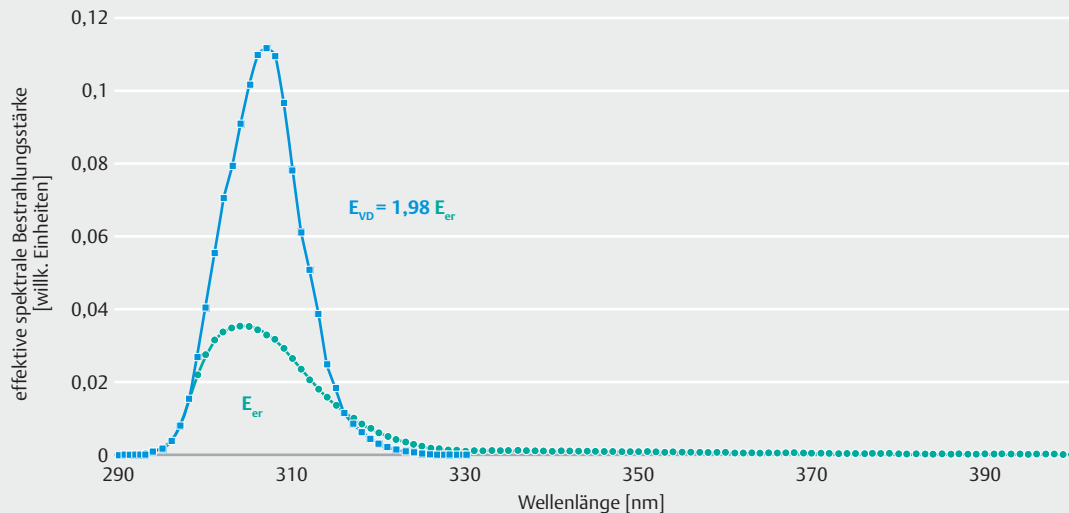
► **Abb. 7** Vergleich der Zugabe von 5% DBT (UVB-Absorber) bzw. 5% DHHB (UVA-Absorber) zu 5% EHT (UVB-Absorber).

Der SPF ist eine lineare Funktion der Auftragsmenge

Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Menge des aufgetragenen Sonnenschutzmittels und Sonnenschutzfaktor ist insofern von Bedeutung, als die meisten Verbraucher in der Regel deutlich weniger Sonnenschutzmittel auftragen, als dies im standardisierten Testverfahren der Fall ist. In letzterem werden 2 mg Sonnenschutzmittel pro cm² Hautfläche aufgetragen. In zwei Untersuchungen, einer in Europa [29], der anderen in USA [30], ist gezeigt worden, dass die Abhängigkeit zwischen Auftragsmenge und Sonnenschutzfaktor bei den untersuchten Produkten linear ist. Simulationsrechnungen haben dies auch bestätigt [28]. Von einigen Autoren wird eine exponentielle Abhängigkeit des SPF von der Filmdicke erwartet [31] aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen dem Kehrwert des Transmissionsgrades und der Schichtdicke, wie man es vom Lambert-Beer-Gesetz her kennt. Hat man ein komplett ausgeglichenes Absorptionsprofil mit gleicher Höhe im UVA- und UVB-Bereich, ergibt sich in der Tat ein leicht exponentielles Verhalten. Allerdings lässt sich zeigen, dass bei reinem UVB-Schutz, wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert, der Sonnenschutzfaktor bei Erhöhung der Filmschichtdicke eine Sättigungskurve zeigt. In dem Bereich eines UVA-Schutzes zwischen diesen beiden Extremen ergibt sich etwa eine lineare Abhängigkeit.

Sonnenschutz und medizinisch notwendige Sonnenstrahlung

Bei längerer Sonnenexposition im Freien bei hohem Sonnenstand, z. B. in äquatornahen Teilen der Erde oder im Sommer in den gemäßigten Breiten, ist ein Sonnenschutz notwendig. Ein sehr effektiver Sonnenschutz ist die Bekleidung, was aber bei Freizeitaktivitäten verständlicherweise nicht sehr geschätzt



► **Abb. 8** Effektive spektrale Bestrahlungsstärken für das UV-Erythem und die Bildung von Provitamin D bei Bestrahlung mit der Referenz-Sonne.

wird. Eine andere Möglichkeit ist der weitgehende Aufenthalt im Schatten. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass im Schatten zwar die direkte Sonnenstrahlung ausgeschlossen wird, die Streustrahlung aus dem Himmelsgewölbe aber nur bedingt abgeschirmt wird. Die Streustrahlung im erythemwirksamen Spektralbereich beträgt aber rund 50% der erythemwirksamen Strahlung in der direkten Sonnenstrahlung.

Eine weitere Möglichkeit ist der Schutz durch Sonnenschutzmittel. Dabei ist zu beachten, dass der ausgewiesene SPF (siehe Kapitel „Wirksamkeit von Sonnenschutzmitteln“) per Definition bei einer Auftragsmenge auf der Haut von 2 mg/cm^2 gemessen wird. Diese Auftragsmenge wird bei der Anwendung der Sonnenschutzmittel meist unterschritten, sodass der tatsächliche Schutz vor erythemwirksamer Strahlung deutlich geringer ist, als der SPF angibt.

Der UV-Anteil der Sonnenstrahlung hat aber nicht nur negative Wirkungen, vor denen man sich schützen muss, sondern auch positive Wirkungen, wie z. B. die Bildung von Provitamin D in der Haut. Das ist die wesentliche Quelle für die Versorgung des Menschen mit Vitamin D. Über die Nahrung wird nur ein geringer Teil aufgenommen. Mehr als 40% der Bevölkerung in den Industrieländern leiden auch im Sommer an einem Vitamin D-Mangel, was als eine der Ursachen für die steigenden Fälle von akuten und chronischen Krankheiten, z. B. von Brust- und Darmkrebs, Autoimmunkrankheiten (z. B. Diabetes 1, Multiple Sklerose) angesehen wird [32, 33]. Da die Wirkungsspektren $s_{er}(\lambda)$ für die Erythembildung und $s_{VD}(\lambda)$ für die Bildung von Provitamin D ähnlich sind (s. ► **Abb. 2**), stehen wir vor dem Dilemma, dass der Schutz vor zu hoher erythemwirksamer Strahlung automatisch zu einer Reduzierung der notwendigen Strahlungsanteile der Sonnenstrahlung führt, die für die Bildung von Provitamin D in der Haut verantwortlich sind. Da die Wirkungsspektren $s_{er}(\lambda)$ und $s_{VD}(\lambda)$ zwar ähnlich, aber nicht gleich sind, eröffnet sich bei geschickter Wahl der UV-Absorber aber die Möglichkeit, Sonnenschutzmittel mit einer optimalen

Durchlässigkeit für Provitamin D-wirksame Strahlung bei gegebenem Schutz vor erythemwirksamer Strahlung zu entwickeln.

► **Abb. 8** zeigt die spektrale Bestrahlungsstärke für die Bildung des Erythems und für die Bildung von Provitamin D bei Bestrahlung der Haut mit der in Kapitel „Charakterisierung der Sonnenstrahlung“ diskutierten Referenz-Sonne. Bei Bestrahlung mit der Referenz-Sonne ist die Provitamin D-wirksame Bestrahlungsstärke E_{VD} etwa doppelt so hoch wie die erythemwirksame Bestrahlungsstärke E_{er} . An dieses Verhältnis hat sich die Haut im Laufe der Evolution angepasst. Ein optimales Sonnenschutzmittel sollte daher die Sonnenstrahlung spektral so schwächen, dass dieses Verhältnis erhalten bleibt. Dieser Weg zu optimierten Sonnenschutzmitteln ist im Einzelnen in [34] am Beispiel von 4 verschiedenen Sonnenschutzmitteln mit gleichem SPF aber optimierter Durchlässigkeit für Vitamin D-wirksame Strahlung gezeigt. Bei einem optimierten Sonnenschutzmittel, z. B. mit einem SPF = 30, wird eine Erhöhung der Provitamin D-wirksamen Strahlung ca. um den Faktor 2 gegenüber einem Sonnenschutzmittel mit reinem Erythemschutz bei gleichem SPF erreicht. Für das optimierte Sonnenschutzmittel wird das Verhältnis $E_{VD}/E_{er} = 2$ erreicht, das auch für die Bestrahlung mit der Referenz-Sonne gilt. Damit kommen wir dem Ziel „so viel Erythemschutz wie nötig und so wenig Absorption von Provitamin D-wirksamer Strahlung wie möglich“ einen Schritt näher. Dieses Konzept ist insbesondere für Tagespflege-Produkte mit UV-Schutz zu empfehlen.

Interessenkonflikt

Die Autoren geben an, dass kein Interessenkonflikt besteht.

Literatur

- [1] ISO/TR 17801: 2014. Standard table for reference global solar spectral irradiance at sea level – horizontal, relative air mass 1.
- [2] DIN 5031-10: 2013 Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik – Teil 10: Photobiologisch wirksame Strahlung, Größen, Kurzzeichen und Wirkungsspektren.
- [3] De Gruijl FR, Sterenborg HJCM, Forbes PD et al. Wavelength dependence of skin cancer induction by ultraviolet irradiation of albino hairless mice. *Cancer Res* 1993; 53: 53–60
- [4] CIE 138/2-2000. Action Spectrum for Photocarcinogenesis (Non-Melanoma Skin Cancers).
- [5] De Gruijl FR, Henk JN. UV radiation, mutations and oncogenic pathways in skin cancer. *Comprehensive Series in Photosciences* 2001; 3: 287–302
- [6] Courdavault S, Baudouin C, Charveron M et al. Larger yield of cyclobutane dimers than 8-oxo-7,8-dihydroguanine in the DNA of UVA-irradiated human skin cells. *Mutation Res* 2004; 556: 135–142
- [7] Tewari A, Sarkany RP, Young AR. UVA1 induces cyclobutane pyrimidine dimers but not 6-4 photoproducts in human skin in vivo. *J Invest Dermatol* 2012; 132: 394–400
- [8] Zastrow L, Groth N, Klein F et al. The missing link – light-induced (280–1600 nm) free radical formation in human skin. *Skin Pharm Physiol* 2009; 22: 31–44
- [9] Anderson RR, Parrish JA. The optics of human skin. *J Invest Dermatol* 1981; 77: 13–19
- [10] Osterwalder U, Sohn M, Herzog B. Global state of sunscreens. *Photoderm Photoimmun Photomed* 2014; 30: 62–80
- [11] Herzog B. Photoprotection of human skin. *Photochemistry* 2012; 40: 245–273
- [12] Herzog B, Katzenstein A, Quass K et al. Physical Properties of Organic Particulate UV-Absorbers Used in Sunscreens: I. Determination of Particle Size with Fibre-Optic Quasi-Elastic Light Scattering (FOQELS), Disc Centrifugation, and Laser Diffractometry. *J Colloid Interface Sci* 2004; 144: 136–144
- [13] Herzog B, Quass K, Schmidt E et al. Physical Properties of Organic Particulate UV-Absorbers Used in Sunscreens: II. UV-Attenuating Efficiency as Function of Particle Size. *J Colloid Interface Sci* 2004; 276: 354–363
- [14] Cole C, Shyr T, Ou-Yang H. Metal oxide sunscreens protect skin by absorption, not by reflection or scattering. *Photoderm Photoimmun Photomed* 2016; 32: 5–10
- [15] ISO 24442: 2010. Cosmetics – Sun protection test methods – In vivo determination of the sun protection factor (SPF).
- [16] Diffey BL, Robson J. A new substrate to measure sunscreen protection factors throughout the ultraviolet spectrum. *J Soc Cosmet Chem* 1989; 40: 127–133
- [17] Reece BT, Deeds D, Rozen M. An in vitro method for screening sunscreen formulations for sun protection factor using a full-thickness skin model. *J Soc Cosmet Chem* 1992; 43: 307–312
- [18] Tronnier H, Kockott D, Meick B et al. Zur in vitro-Bestimmung des SPF. *Parfüm Kosmet* 1996; 77: 326–329
- [19] Miksa S, Lutz D, Guy C. New approach for a reliable in vitro sunprotection factor method – Part 1: Principle and mathematical aspects. *Int J Cosmetic Sci* 2015; 37: 555–566
- [20] Miura Y, Hirao T, Hatao M. Influence of application amount on sunscreen photodegradation in in vitro sun protection factor evaluation: proposal of a skin-mimicking substrate. *Photochemistry and Photobiology* 2012; 88: 475–482
- [21] Sayre RM, Agin PP, LeVee GJ et al. A comparison of in vivo and in vitro testing of sunscreens. *Photochem Photobiol* 1979; 29: 559–566
- [22] Rohr M, Klette E, Ruppert S et al. In vitro Sun Protection Factor: Still a Challenge with No Final Answer. *Skin Pharmacol Physiol* 2010; 23: 201–212
- [23] Chardon A, Moyal D, Hourseau C. Persistent pigment-darkening response as a method for evaluation of Ultraviolet A protection assays. In: Lowe NJ, Shaath NA, Pathak MA, ed. *Sunscreens: Development, Evaluation, and Regulatory Aspects*. New York: Marcel Dekker; 1979: 559–582
- [24] Gers-Barlag H. Harmonised in vitro determination of UVA protection. London: Proc Int. Sun Protection Conference; 2005
- [25] ISO 24443: 2012. Determination of sunscreen UVA photoprotection in vitro.
- [26] Diffey BL. A method for broad spectrum classification of sunscreens. *Int J Cosmet Sci* 1994; 16: 47–52
- [27] Anonymous. BASF sunscreen simulator. BASF SE, Ludwigshafen, Germany. Available at: <http://www.basf.com/sunscreen-simulator>
- [28] Herzog B, Osterwalder U. Simulation of sunscreen performance. *Pure Appl Chem* 2015; 87: 937–951
- [29] Bimczok R, Gers-Barlag H, Mundt C et al. Influence of applied quantity of sunscreen products on the sun protection factor – a multicentre study organized by the DGK taskforce sun protection. *Skin Pharmacol Physiol* 2007; 20: 57–64
- [30] Ou-Yang H, Stanfield J, Cole C et al. High SPF sunscreens (SPF ≥ 70) may provide ultraviolet protection above minimal recommended levels by adequately compensating for lower sunscreen application amounts. *J Am Acad Dermatol* 2012; 67: 1220–1227
- [31] Farschou A, Wulff HC. The relation between sun protection factor and amount of sunscreen applied in vivo. *Brit J Dermatol* 2007; 156: 716–719
- [32] Holick MF. Vitamin D deficiency. *N Engl J Med* 2007; 357: 266–281
- [33] Wacker M, Holick MF. Sunlight and Vitamin D: A global perspective for health. *Derματοendocrinol* 2013; 5: 51–108
- [34] Kockott D, Herzog B, Reichrath J et al. New approach to develop optimized sunscreens that enable cutaneous vitamin D formation with minimal erythema risk. *PLoS One* 2016; 11: e0145509/1–e0145509/10