

Absorptionsspektrophotometrische Untersuchungen von Sonnenschutzmitteln

Von H. Mohler und P. Giger

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich

Sonnenschutzmittel sind physikalisch Lichtfilter, die nur bestimmte Spektralbereiche durchlassen und andere zurückhalten. In Wirklichkeit absorbiert jeder Stoff in irgendeinem Spektralbereich, so daß praktisch erst dann von einem Filter gesprochen werden kann, wenn namhafte Beträge des einstrahlenden Lichtes in einem bestimmten Gebiet des Spektrums zurückgehalten werden.

Die ungebräunte menschliche Haut reagiert auf starkes Sonnenlicht unter Bildung des sehr schmerzhaften Sonnenbrandes oder *Sonnenerythems*, während die Haut bei vorsichtiger Bestrahlung nur gebräunt wird.¹ Schon seit langer Zeit sind Mittel zur Verhütung schädigender Wirkungen des Sonnenlichtes auf die Haut in Anwendung und man nimmt vor allem darauf Bedacht, die sehr aktiven ultravioletten Strahlen zurückzuhalten. Ein ideales Mittel liegt vor, wenn die Haut von Sonnenlicht (ohne Rötung) direkt gebräunt wird.

Durch die grundlegenden Untersuchungen von K. H. HAUSSER und Mitarbeiter² wurde abgeklärt, welche Strahlen des ultravioletten Spektralgebiets bräunen und welche röten. Mit einem lichtstarken Spektralapparat wurde auf der Haut ein Spektrum

erzeugt und durch besondere Versuchsbedingungen ließ sich zeigen, daß die Strahlen des sichtbaren Gebietes (760 bis 400 $m\mu$) und des langwelligen Ultraviolett nicht wirksam sind. Die erythemerzeugende Wirkung beginnt unterhalb 320 $m\mu$, steigt zu einem Maximum bei 298 $m\mu$ steil an und wieder steil ab; bei ca. 280 $m\mu$ liegt ein Minimum und bei ca. 250 $m\mu$ tritt ein zweites, schwächeres Maximum auf. Nach dem kurzwelligen Spektralbereich fällt die Wirkung stark ab. Die stärkste Erythembildung wird somit durch Licht der Wellenlänge 298 $m\mu$ hervorgerufen. Später fand ISOLDE HAUSSER³, daß auch Strahlen von 330 bis 420 $m\mu$ Erythem erzeugen. Das Maximum liegt bei 380 $m\mu$ und die Grenze fällt bei 420 $m\mu$ scharf ab. Daher bestehen eigentlich zwei erythemerzeugende Spektralbereiche, einer mit dem Maximum bei 298 $m\mu$ und der andere bei 380 $m\mu$, die sich jedoch in quantitativer Hinsicht voneinander unterscheiden. Wählt man die eingestrahle Lichtmenge so, daß die gleiche maximale Erythembildung auftritt, dann erreicht das durch Strahlen von 380 $m\mu$ entstehende Erythem bereits 2 bis 3 Stunden nach der Bestrahlung den maximalen Wert, während die Strahlen von 298 $m\mu$ noch kaum von Wirkung sind. 12 Stunden nach der Bestrahlung trat mit 298 $m\mu$ mehr ein Karminrot,

¹ Unter dem Einfluß von Sonnenlicht wird im Organismus aus Ergosterin Vitamin D gebildet; vgl. auch Ann. 5.

² Strahlentherapie 13, 41 (1921); zit. nach A. WUNDERER, Chem. Ztg. 65, 293 (1941).

³ Nach A. WUNDERER, loc. cit.

mit 380 m μ mehr ein Braunrot auf. 48 Stunden nach der Bestrahlung ist das mit Licht von 380 m μ erzeugte Erythem stark braun, während das mit 298 m μ erhaltene noch rot ist. Fünf Wochen nach der Bestrahlung zeigt die mit 380 m μ belichtete Stelle noch maximale Bräunung, während die mit 298 m μ bestrahlte Stelle nur schwach pigmentiert ist. Wenn in erster Linie starke Bräunung mit der Sonnenbestrahlung angestrebt wird, ist Licht der Welle 380 m μ zu bevorzugen. In diesem Gebiet findet die Absorption der Strahlung in den tieferen Hautschichten statt, im Gegensatz zu Licht von 298 m μ , das von der Hornhaut aufgefangen wird.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß eine 500fache Lichtenergie benötigt wird, um ein Erythem mit 380 m μ in gleicher Stärke wie mit 298 m μ zu erzeugen. Daher sind für die Erythembildung bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht Wellen von 298 m μ verantwortlich zu machen.

E. MERKEL⁴ konnte zeigen, daß zur Bildung einer bestimmten Bräunung Sonnenlicht ohne die ultraviolett Strahlen unter 390 m μ etwa 10mal länger braucht als mit seiner gesamten Strahlung bis rund 300 m μ .

Auf Grund dieser Überlegungen sind die Anforderungen, die an ein Sonnenschutzmittel zu stellen sind, zu erkennen: Es soll jedenfalls Strahlen um 298 m μ (rund 300 m μ) vollständig ausschalten, wobei man auf eine durch diese Strahlung der Rötung folgende Pigmentierung im voraus verzichtet⁵; andererseits soll Licht langwelliger als etwa 320 m μ durchgelassen werden. Ein ideales Sonnenschutzmittel sollte also bis höchstens 320 m μ alles Licht absorbieren und längerwelliges Licht, besonders Strahlen im Gebiet von 380 bis 420 m μ , durchlassen. Auch hier ist mit Erythembildung zu rechnen, jedoch von geringerer Heftigkeit und von kürzerer Dauer als bei 298 m μ .

Einen gewissen Schutz gegen Erythembildung bietet auf die Haut aufgetragenes Fett, man staut dadurch die Schweißabsonderung und bewirkt in einem späteren Stadium Reizlinderung. Mit der Zeit wurden dem Fett spezifisch lichtabsorbierende Substanzen zugesetzt; auch Chininsalze, Gerbsäure und weitere Verbindungen fanden neben mehr oder weniger zweckmäßigen Komponenten Anwendung.

Nachdem diese Präparate in zunehmendem Maße auf den Markt gelangen, ergibt sich die Notwendigkeit zu deren Prüfung, um so mehr, als sie als *Kosmetika* (Verbrauchsgegenstände) der Lebensmittelgesetzgebung unterliegen. Als Methode steht

⁴ Naturw., 1938, p. 200.

⁵ Für die Vitamin-D-Bildung sind Strahlen von 280 bis 310 m μ besonders wirksam. Mit der Abschirmung der Strahlen um 300 m μ ist somit auch die Vitamin-D-Bildung weitgehend gehemmt; nach WUNDERER, loc. cit.

die Absorptionsspektrophotometrie im Vordergrund.

Theoretische Grundlagen

Die Aufgabe besteht in der Feststellung des Absorptionsgebietes und in der Bestimmung der für die Absorption erforderlichen minimalen Schichtdicke. Die Grundlage bildet das LAMBERT-BEERSche Gesetz⁶.

Wir gehen aus von einem Lichtstrahl der Intensität I_o , der auf eine lichtdurchlässige Schicht von der Dicke d fällt. Ein Teil (I_r) wird reflektiert, ein anderer Teil wird absorbiert (I_a), der Rest (I) tritt wieder aus, und wir erhalten die Beziehung

$$I_o = I_r + I_a + I.$$

Wir dividieren beide Seiten durch I_o :

$$\frac{I_o}{I_o} = 1 = \frac{I_r}{I_o} + \frac{I_a}{I_o} + \frac{I}{I_o}.$$

I_r/I_o heißt Reflexionsvermögen, I_a/I_o Absorptionsvermögen und I/I_o Durchlässigkeitsvermögen (oder Transparenz T).

Die Verhältnisse wählen wir so, daß I_o , nachdem es die Schicht d_1 durchsetzt hat, nur noch 50% von I_o beträgt⁷, also $I_1 = \frac{1}{2}I_o$. Nun schalten wir eine zweite, genau gleiche Schicht d_2 ein und sollten, nachdem d_1 50% von I_o weggenommen hat, erwarten, daß Licht der Anfangsintensität I_o durch die zweite Schicht völlig ausgelöscht wird, was aber nicht der Fall ist. Das Licht ist wohl auf 50% geschwächt worden, aber die 50% beziehen sich nicht auf I_o , sondern auf I_1 . Schalten wir eine dritte, vierte und weitere Schicht ein, so wird das Licht durch ein Schichtelement unter den erwähnten Versuchsbedingungen immer auf 50% der zu ihm gelangenden Lichtintensität geschwächt. In unserem Beispiel erfolgt die Schwächung in der Reihe:

$$I_o \rightarrow \frac{1}{2}I_o = I_1 \rightarrow \frac{1}{2}I_1 = I_2 \dots \rightarrow I_n = I.$$

Die graphische Darstellung ergibt eine Abklingungskurve von der mathematischen Formel

$$I = I_o e^{-k'd}$$

oder

$$I = I_o 10^{-kd}$$

bzw.

$$\lg \frac{I_o}{I} = kd = E.$$

Alle diese Formeln sind der mathematische Ausdruck für das LAMBERTSche Absorptionsgesetz. Der Wert I_o/I entspricht dem ausgelöschten Licht und setzt sich aus absorbiertem und reflektiertem Licht

⁶ H. MOHLER, Optische Methoden des Chemikers, Aarau (1945).

⁷ Wir vernachlässigen den Reflexionsverlust.

zusammen; $I/I_0 = T$ haben wir als Transparenz bezeichnet. Wir schreiben

$$E = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I}$$

E bezeichnet man seit BUNSEN als Extinktion. Während die Intensität der durchgelassenen Strahlung in geometrischer Reihe abnimmt, wenn die Dicke der absorbierenden Schicht in arithmetischer Reihe wächst, ist die Extinktion ebenfalls eine additive Größe, denn die Extinktion mehrerer hintereinandergestellter Schichten ist gleich der Summe der einzelnen Extinktionen.

Bisher wurde die Konzentration nicht berücksichtigt. BEER fand, daß beispielsweise eine 10 cm dicke Schicht einer Substanz die gleiche Schwächung ergibt, wie eine 1 cm dicke Schicht in 10facher Konzentration. Zur Einführung dieser Beziehung in das LAMBERTSche Gesetz zerlegen wir den Faktor k in das Produkt εc und erhalten

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c d = E.$$

In dieser Gleichung ist c die Konzentration, ε der Extinktionskoeffizient, während wir (zur Unterscheidung von ε) k als Extinktionsmodul bezeichnen. Extinktionskoeffizient und Extinktionsmodul sind abhängig von der Natur der absorbierenden Substanz, der Wellenlänge des Lichtes und der Temperatur. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge ergibt die Extinktionskurve.

Vorstehende Gleichung ist der mathematische Ausdruck des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes und wir sehen, daß die Extinktion der Schichtdicke und der Konzentration proportional ist. Mit diesem Gesetz kennen wir die theoretischen Grundlagen zur Lösung des Problems, denn wir sind nun in der Lage, durch Aufnahme der Extinktionskurve die Absorptionsgebiete einer zu prüfenden Substanz festzustellen und zu messen, welche minimale Schichtdicke zur Absorption erforderlich ist.

Praktische Anwendung

Grundsätzlich stehen zwei Wege offen: Man wählt Schichten von der Dicke, wie sie normalerweise bei der Anwendung von Cremes und Ölen auf die Haut aufgetragen werden, d. h. 0,001 bis 0,003 cm, und bestimmt die Absorptionsfähigkeit einer Substanz oder man löst die Substanz in einem spektroskopisch geeigneten Lösungsmittel und bestimmt die Extinktion bei bekannter Konzentration und Schichtdicke. Beide Wege wurden von H. BÖHME und B. REICHERT⁸ studiert und schließlich der letztere Weg bevorzugt.

⁸ Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 1937, p. 437.

Wir haben die grundlegende Beziehung

$$\lg \frac{I_0}{I} = E = \varepsilon c d,$$

wobei c molar oder prozentual ausgedrückt und d in mm oder cm angegeben werden kann. Dadurch läßt sich ε berechnen. Wählen wir prozentuale Konzentrationen (g/100 g), so ist

$$\varepsilon_p = \frac{1}{cd} \lg \frac{I_0}{I}.$$

Dieser Wert ist unabhängig von Konzentration und Schichtdicke⁹. Setzen wir $c = 100$ (entsprechend der unverdünnten, auf die Haut aufgetragenen Substanz) und $d = 0,003$ cm, so ergibt sich die Extinktion¹⁰ E als

$$\lg \frac{I_0}{I} = E = cd \varepsilon_p = 100 \cdot 0,003 \varepsilon_p = 0,3 \varepsilon_p.$$

Übersichtlichere Verhältnisse erhalten wir, wenn das absorbierte bzw. durchgelassene Licht in Prozenten angegeben wird.

In der Gleichung

$$1 = \frac{I_a}{I_0} + \frac{I_r}{I_0} + \frac{I}{I_0}$$

ist das letzte Glied die Durchlässigkeit T , während die beiden ersten Glieder das nicht durchgelassene Licht, das wir als A bezeichnen wollen¹¹, darstellen; also ist

$$1 = A + T.$$

Ferner ist

$$E = -\lg T.$$

Um von E zu T zu gelangen, müssen wir mit -1 multiplizieren und delogarithmieren; das Absorptionsvermögen ist dann

$$A = 1 - T.$$

Mit $D\% = 100 D$ und $100 - D\% = A\%$ bezeichnen wir die Durchlässigkeit in Prozenten bzw. die prozentuale Absorption.

Damit erhalten wir folgende Gleichungen:

$$\varepsilon_p = \frac{1}{cd} \lg \frac{I_0}{I}, \quad c = 1\%$$

und

$$\frac{I_0}{I} = \text{Numerus } (cd \varepsilon_p).$$

Für 100% und die Schicht $d = 0,003$ cm wird

$$\frac{I_0}{I} \text{ Numerus } (100 \cdot 0,003 \cdot \varepsilon_p) = \text{Numerus } (0,3 \varepsilon_p)$$

und

$$\frac{I}{I_0} = D = \text{Numerus } (-0,3 \varepsilon_p).$$

⁹ Schichtdicke und Konzentration sind genau zu definieren (d in cm oder mm, ε molar oder prozentual).

¹⁰ E ist abhängig von Schichtdicke und Konzentration.

¹¹ Der reflektierte Anteil beträgt nur wenige Prozente, er läßt sich durch die Versuchsanordnung kompensieren.

Ferner

$$D\% = 100 \cdot \text{Numerus} (-0,3 \varepsilon_p)$$

und

$$A\% = 100 - D\%.$$

Aus Gleichung

$$D\% = 100 \cdot \text{Numerus} (-0,3 \varepsilon_p)$$

ist zu erkennen, daß für $\varepsilon_p = 6,7$ eine Durchlässigkeit von 1 % oder eine Absorption von 99 % resultiert. Für $\varepsilon_p = 10$ beträgt die Absorption 99,9 % und für $\varepsilon_p = 20$ beträgt sie 99,999 %.

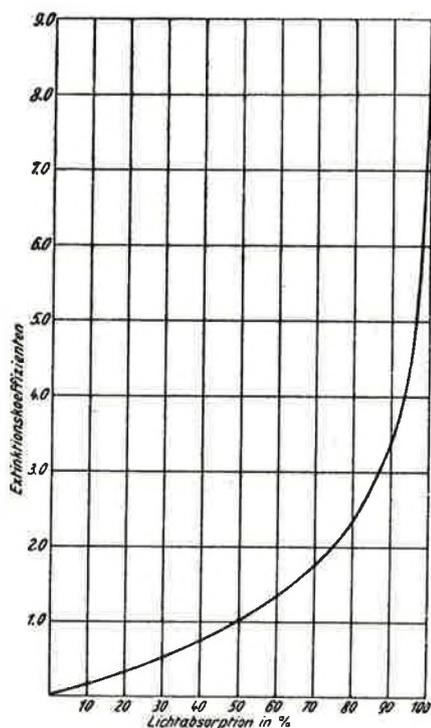


Abb. 1

Extinktionskoeffizient in Beziehung zu A %

BÖHME und REICHERT gaben ein Kurvenbild (Abb. 1), das gestattet, die Absorption in Prozenten für eine Schicht von 0,003 cm aus einem gegebenen Extinktionskoeffizienten abzulesen. Aus dem Kurvenbild läßt sich auch ableiten, welche Konzentration von einer gegebenen Substanz nötig ist, damit eine bestimmte Absorption erfolgt. Für z. B. 99 % ist ein ε_p -Wert 6,7 erforderlich. Zeigt die unverdünnte Substanz bei der Wellenlänge λ etwa den ε -Wert 320, so ist auf 320 : 6,7 zu verdünnen, d. h. es ist eine 2- bis 3prozentige Lösung zu verwenden. Diese Berechnungen stimmen nur angenähert.

Untersuchungsergebnisse

Zur Abklärung der praktischen Verhältnisse wurden Präparate des freien Handels untersucht, die als Cremes, Emulsionen oder Lösungen vorlagen. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel dienten bei den

Messungen Wasser, Hexan und ein Gemisch von Alkohol und Hexan im Verhältnis 1 : 1, das für Cremes und Emulsionen verwendet wurde. In einzelnen Fällen enthielten die Präparate unlösliche Füllstoffe, die mit Ausnahme eines Präparates, dessen Lösung zentrifugiert werden mußte, die Messung nicht beeinträchtigten.

In den Fig. 1—16 der Abb. 2 sind ε_p -Werte gegen die Wellenlängen graphisch dargestellt; zwei Präparate (Nr. 17 und 18) zeigten keine merkliche Absorption. In Abb. 3 wurden für vier charakteristische Präparate noch die A %-Kurven aufgetragen. In der Tabelle sind schließlich die Präparate mit abnehmenden ε_p -Werten bei 300 m μ , d. h. mit abnehmender Absorptionsfähigkeit, zusammengestellt.

Tabelle

Numerus des Präparates	ε_p bei 300 m μ	A %	Schichtdicke in 1/1000 cm	100 % Absorption bei m μ
1	32,4	100	0,93	330
2	29,8	100	1,01	330
3	24,0	100	1,25	318
4	16,1	100	1,86	320
5	14,5	100	2,07	308
6	13,6	100	2,21	318
7	13,0	100	2,31	318
8	9,5	100	3,00	296
9	6,0	99	3,00	330
10	5,5	98	3,00	284
11	5,2	98	3,00	—
12	4,0	94	3,00	242
13	3,0	87	3,00	244
14	3,0	87	3,00	262
15	2,0	74	3,00	250
16	1,3	59	3,00	—
17	—	—	—	—
18	—	—	—	—

Wenn man nur die Extinktionskurven berücksichtigt, so wird z. B. Präparat 1 (Fig. 1 der Abb. 2) der Anforderung, Strahlen im Gebiet von rund 300 m μ zu absorbieren, längerwellige jedoch durchzulassen, weitgehend gerecht. Noch besser würde das Präparat entsprechen, wenn die Kurve bei 300 m μ nach dem längerwelligen Teil viel steiler abfallen würde. Aus der A %-Kurve der Abb. 3 wird jedoch ersichtlich, daß das Gebiet mit völliger Lichtabsorption unter den gegebenen Verhältnissen nicht auf den Spektralbereich um rund 300 m μ beschränkt bleibt, sondern viel breiter ist und schon bei 330 m μ beginnt. Dadurch werden neben den erythmerzeugenden auch bräunende Strahlen zurückgehalten. Im Gegensatz dazu könnte man bei Präparat 5 (Fig. 5 der Abb. 2) auf Grund der Extinktionskurve vermuten, daß es die «gefährlichen» Strahlen zu wenig stark absorbiere. Nach Umrechnung der Extinktion auf A % ergibt sich jedoch, daß eine Absorption von 100 % schon bei 308 m μ erfolgt

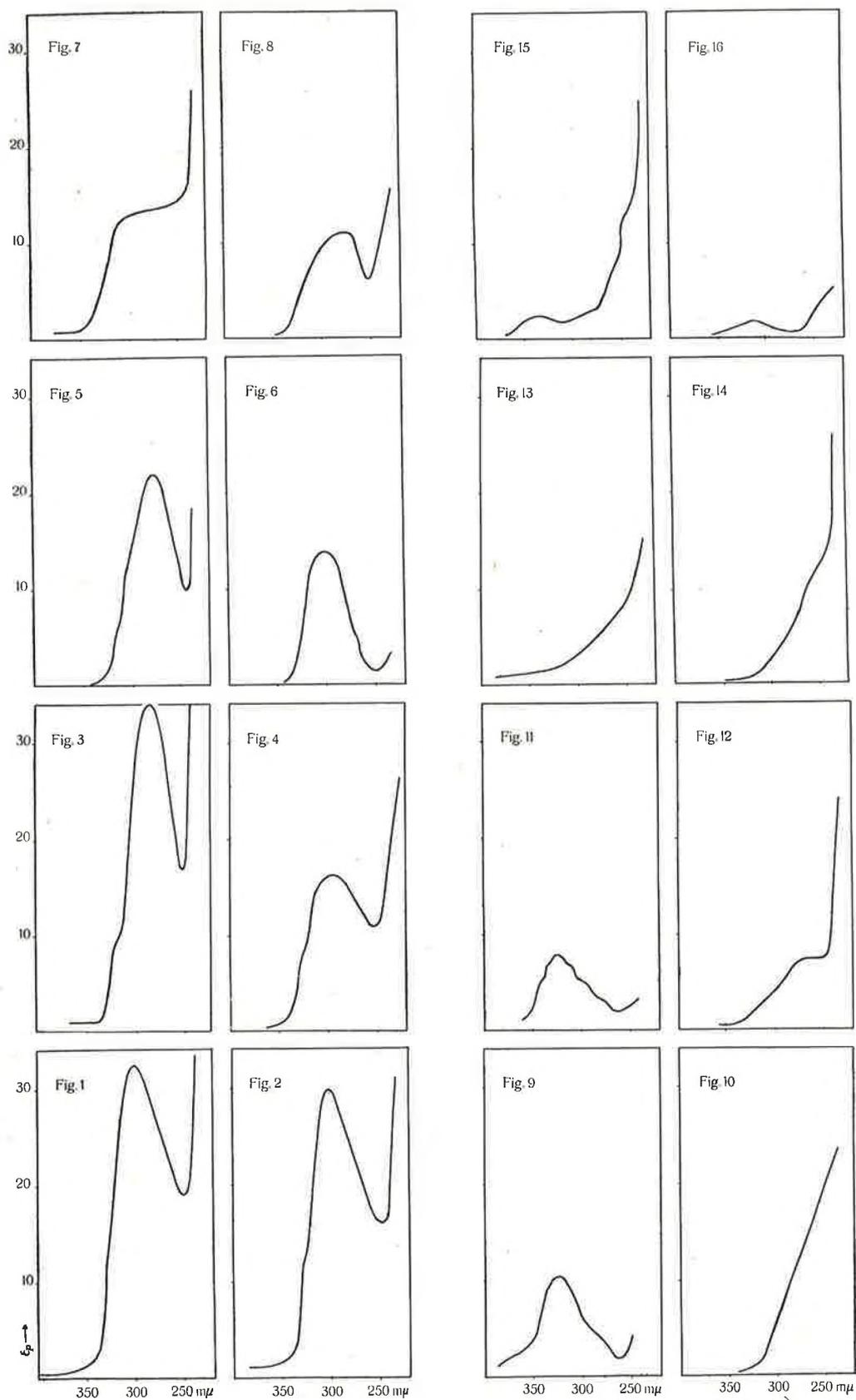
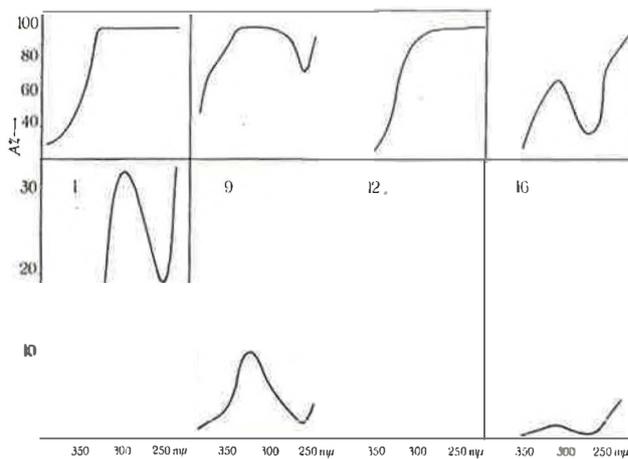


Abb. 2
Extinktionskurven von Sonnenschutzmitteln

und daher bräunende Strahlen weitgehend durchgelassen, schädigende jedoch absorbiert werden. Hier handelt es sich um ein Präparat, das sich auch in der Anwendung sehr bewährt hat.

In der letzten Rubrik der Tabelle sind Wellenlängen eingetragen, bei welchen (unter den Anwendungsbedingungen) bereits eine Absorption von 100 % (entsprechend einem ϵ_p von 10) zu erwarten ist. Daraus erkennt man, daß Präparat 5 den gestellten Anforderungen am nächsten kommt, während die übrigen Präparate entweder bräunende Strahlen mitabsorbieren oder dann zu kurzweilig absorbieren. *Zur Beurteilung von Sonnenschutzmitteln ist somit die Umrechnung auf A %-Werte unerlässlich.*



A b b. 3

Extinktions- und A %-Kurven von Sonnenschutzmitteln

Betrachten wir noch Präparat 9 (Abb. 2 und 3), so zeigt sich, daß ein Präparat mit an sich geringer Extinktion bei genügend starkem Auftragen (0,003 cm) doch die erforderliche Absorption im kritischen Gebiet ergibt.

Wie eingangs erwähnt, sind Kosmetika als Verbrauchsgegenstände der Lebensmittelgesetzgebung unterstellt. Während Lebensmittel (Nahrungs- und Genußmittel) nicht verfälscht und, wenn sie als voll-

wertig ausgegeben werden, nicht verunreinigt, ganz oder teilweise verdorben oder sonst im Wert verringert sein dürfen und Angaben über Natur und Herkunft (allenfalls Wirkung) wahrheitsgetreu sein müssen, unterliegen Verbrauchsgegenstände (wie auch Gebrauchsgegenstände) nur insofern der Lebensmittelgesetzgebung, als sie Leben und Gesundheit gefährden können. Lebensmittelpolizeilich sind deshalb Sonnenschutzmittel nur dahin zu prüfen, ob sie bei vorgeschriebener Anwendung die erythemerzeugenden Strahlen absorbieren und die Gesundheit des Verbrauchers bei der Anwendung dieses Mittels nicht gefährden. Um dieser Anforderung zu genügen, müssen sie Sonnenstrahlen im Gebiet von 300 nm absorbieren. Da auch Schichten von nur 0,001 cm in Frage stehen, müßte ein ϵ_p -Wert von mindestens 20 verlangt werden. Solche Präparate zeigen noch in einer Schicht, die kleiner als 0,0015 cm ist, eine 100prozentige Absorption und eignen sich als «Hochgebirgscremen». Präparate, deren ϵ_p -Wert zwischen 10 und 20 liegt, absorbieren in Schichten von 0,003–0,0015 cm noch 100prozentig, was im Tiefland genügend ist. Präparate mit Extinktionswerten zwischen 3,4 und 10 sind bei starkem Auftragen auf die Haut noch knapp genügend. Präparate mit niedrigeren Werten und solche, die die erythemerzeugenden Strahlen völlig durchlassen, sind als ungenügend, d. h. als «gesundheitsgefährlich» zu beurteilen. In diesem Fall kann zweifellos auf Grund von Art. 1 b des Bundesgesetzes betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 8. Dezember 1905 bzw. der einschlägigen Verordnung eingeschritten werden.

Anders liegen die Verhältnisse bei Präparaten, die als «bräunend» angepriesen werden und die neben den erythemerzeugenden auch die bräunenden Strahlen zurückhalten. Solche Präparate sind an sich wertlos, aber da sie die Gesundheit nicht gefährden, kann lebensmittelpolizeilich nicht eingeschritten werden. In diesen Fällen kommen allenfalls die Bestimmungen über den unlauteren Wettbewerb in Anwendung¹².

¹² Vgl. auch A. C. GIESSE und J. M. WELLS, J. amer. pharm. Ass. **35**, 208 (1946).