

Wie kommt der verbotene Weichmacher DnHexP in die Sonnencreme?

Dr. Elke Dick-Hennes, Dr. Alexander M. Voigt

Ende Januar 2024 veröffentlichte das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV) Untersuchungsergebnisse des Human-Biomonitorings von Kindern im Alter von 2 bis 6 Jahren, bei denen positive Nachweise der Substanz Mono-n-hexylphthalat (MnHexP, s. Abbildung 1) in Kinderurin festgestellt wurden [1]. MnHexP kann als Abbauprodukt aus verschiedenen Weichmachern, unter anderem aus Di-n-hexylphthalat (DnHexP, s. Abbildung 1) entstehen, das als fortpflanzungsschädigend eingestuft wird.

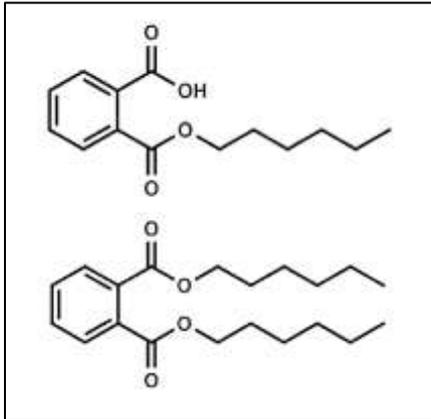


Abbildung 1: MnHexP (CAS 24539-57-9, oben) und dessen mögliche Vorläufersubstanz DnHexP (CAS 84-75-3, unten).

Schnell ergaben sich aus der Auswertung von parallel zu den untersuchten Proben erhobenen Fragebögen erste Hinweise auf einen Zusammenhang mit der Verwendung von Sonnenschutzmitteln. Weitere Recherchen ergaben, dass bei der Herstellung des UV-Filters DHHB (Diethylamino-Hydroxybenzoyl-Hexylbenzoat) DnHexP entstehen und somit auch in Sonnenschutzmitteln mit DHHB als Verunreinigung vorkommen kann.

DnHexP ist in kosmetischen Mitteln seit 2019 verboten (Art. 14 Abs. 1 i. V. m. Anhang II lfd. Nr. 1559 der Verordnung (EG) Nr. 1223/2009).

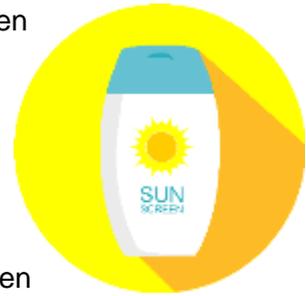
Gemäß Art. 17 dieser Verordnung ist die unbeabsichtigte Anwesenheit kleiner Mengen einer verbotenen Substanz (u. a. aus Verunreinigungen natürlicher oder synthetischer Bestandteile) erlaubt, wenn sie bei guter Herstellungspraxis technisch nicht zu vermeiden ist **und** die Produkte für die menschliche Gesundheit sicher sind.

Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) kommt in der Stellungnahme 017/2024 vom 21.03.2024 (Aktualisierung der Stellungnahme 011/2024 vom 23.02.2024) [2] zu dem Schluss, dass unter Berücksichtigung der nachgewiesenen Gehalte und einer tolerierbaren täglichen Aufnahmemenge (TDI) an DnHexP von 63 µg/kg Körpergewicht und Tag keine gesundheitlichen Beeinträchtigungen durch die Verwendung verunreinigter Sonnenschutzmittel zu erwarten sind.

Analytik / Untersuchungsschwerpunkt

Am CVUA Rheinland wurde zur schnellen Einschätzung möglicher gesundheitlicher Risiken durch DnHexP-Verunreinigungen in Sonnenschutzmitteln kurzfristig die bestehende Routinemethode zur Untersuchung von 15 verschiedenen Phthalaten als Weichmacher in kosmetischen Mitteln um DnHexP erweitert und validiert. Die analytisch valide erreichbare Nachweisgrenze von 2 mg/kg (Bestimmungsgrenze 5 mg/kg), ist vor dem Hintergrund der Stellungnahme des BfR ausreichend, um etwaige Gehalte an DnHexP im Sinne des gesundheitlichen Verbraucherschutzes zu überprüfen.

Nach der Erweiterung und Validierung dieser GC-MS-Methode konnten im Februar 2024, bereits einen Monat nach der Veröffentlichung des LANUV-Berichtes, Rückstellproben von Sonnenschutzmitteln aus den Jahren 2022 und 2023 sowie private Proben aus verschiedenen Jahren mit und ohne DHHB auf den Gehalt an DnHexP untersucht werden.



In insgesamt 21 von 29 dieser untersuchten Sonnenschutzmittel waren keine Rückstände an DnHexP nachweisbar. In 5 Proben lag der nachgewiesene Gehalt zwischen 2 und 5 mg/kg und in 3 Proben wurden Gehalte über der Bestimmungsgrenze (5 mg/kg) festgestellt.

Auch am CVUA Westfalen, das neben dem CVUA Rheinland für die Untersuchung und Beurteilung kosmetischer Mittel in NRW zuständig ist, wurde eine bestehende Methode zur Quantifizierung von Phthalat-Weichmachern weiterentwickelt und validiert. Die Methode wurde auf die in ihrer Zusammensetzung recht komplexe Produktgruppe der Sonnenschutzmittel erweitert und neben DnHexP wurden weitere mögliche Vorläufersubstanzen von MnHexP aufgenommen. Die empfindliche GC-MS/MS-Methode mit insgesamt 19 Phthalaten ermöglicht Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von 0,2 mg/kg bzw. 0,4 mg/kg.

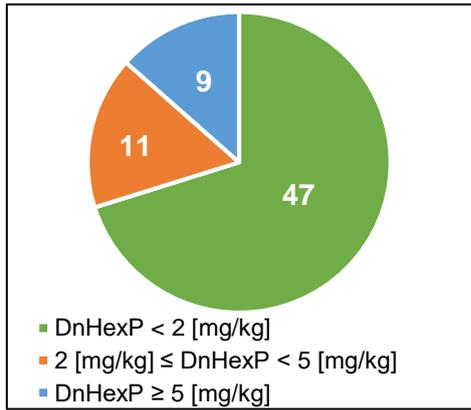
Ab März 2024 wurden in einer landesweiten Schwerpunktaktion – nach Abstimmung mit dem Ministerium für Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW (MLV) und dem LANUV NRW – insbesondere Sonnenschutzmittel von in NRW ansässigen Herstellerfirmen untersucht, wobei auch Proben der verwendeten DHHB-Rohstoffe entnommen und analysiert wurden. Darüber hinaus wurden auch Proben aus dem Handel untersucht.

Ergebnisse

Insgesamt wurden im Jahr 2024 in den CVUÄ Rheinland und Westfalen 107 Sonnenschutzmittel und Hautcremes mit UV-Schutz sowie DHHB-Rohstoffe eingesandt und auf DnHexP untersucht:

- 69 Proben mit DHHB, davon wurden 19 Proben in Herstellerbetrieben in NRW entnommen
- 26 Proben ohne DHHB
- 12 DHHB-Rohstoffe

In den untersuchten Sonnenschutzmitteln und Hautcremes ohne den UV-Filter DHHB war DnHexP nicht nachweisbar.



Auch in 46 der 69 Proben (67 %), die den UV-Filter DHHB enthielten, war DnHexP nicht nachweisbar (19 < 2 mg/kg und 27 < 0,2 mg/kg). Eine Probe wies einen Gehalt zwischen 0,2 und 2 mg/kg auf.

20 Proben (29 %) mit DHHB wiesen DnHexP-Gehalte von mindestens 2 mg/kg auf. In 11 dieser Proben lag der DnHexP-Gehalt zwischen 2 und 5 mg/kg und in 9 Proben über 5 mg/kg, wobei der maximale Gehalt 17 mg/kg betrug. In 2 untersuchten Proben war der Gehalt an DnHexP nicht auswertbar.

Abbildung 2: Ergebnisse der 2024 untersuchten Sonnenschutzmittel und Hautcremes mit DHHB.

In den **DHHB-Rohstoffen** wurden DnHexP-Gehalte zwischen 10 und 621 mg/kg nachgewiesen. Dabei stammten die meisten DHHB-Rohstoffe von einer einzigen Herstellerfirma und wiesen Gehalte zwischen 43 und 70 mg/kg auf. Soweit Angaben über die Einsatzmengen der jeweiligen DHHB-Rohstoffe in den damit hergestellten Sonnenschutzmitteln vorlagen, konnte eine Korrelation zwischen den DnHexP-Gehalten im Rohstoff und im Sonnenschutzmittel festgestellt werden.

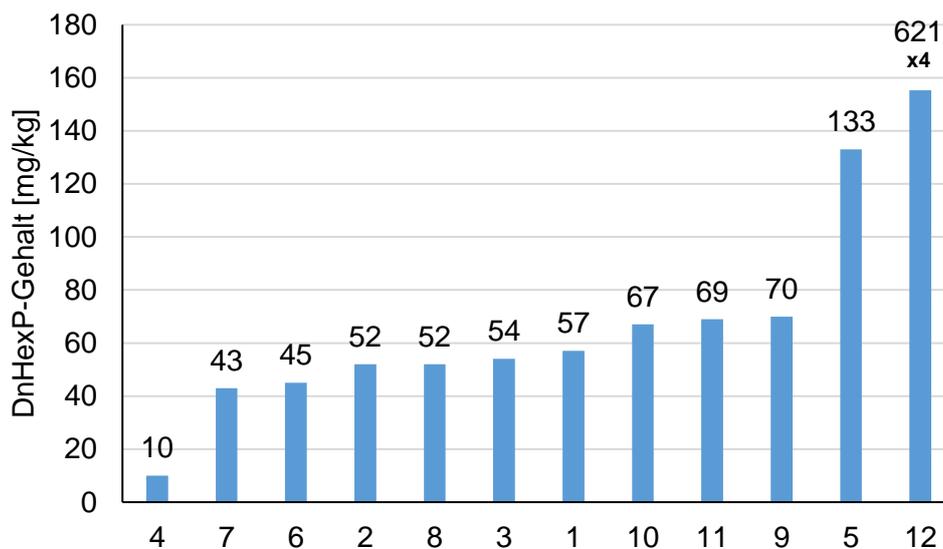


Abbildung 3: Ergebnisse der 2024 untersuchten DHHB-Rohstoffe (n = 12).

Bewertung der Untersuchungsergebnisse

- Die Untersuchungsergebnisse der CVUÄ Rheinland und Westfalen zeigen - unter Berücksichtigung der BfR-Stellungnahme 017/2024 – dass die nachgewiesenen DnHexP-Gehalte in den untersuchten Sonnenschutzmitteln keine negativen gesundheitlichen Auswirkungen haben.
- Weiterhin belegen die Untersuchungsergebnisse der CVUÄ, dass es technisch möglich ist, Sonnenschutzmittel mit dem UV-Filter DHHB herzustellen, in denen DnHexP nicht nachweisbar ist.

- Nach aktuellen Rückmeldungen der Industrieverbände haben die DHHB-Hersteller seit Bekanntwerden der Problematik intensiv an der Reduzierung der DnHexP-Verunreinigung des UV-Filters DHHB gearbeitet, so dass mittlerweile DHHB-Rohstoffe mit DnHexP-Gehalten von < 10 mg/kg am Markt verfügbar sind. Da der maximal zulässige Gehalt an DHHB im Endprodukt 10 % beträgt, sind entsprechend DnHexP-Gehalte über 1 mg/kg im Endprodukt als technisch vermeidbar einzustufen.

Ausblick

- Um zukünftig DnHexP-Gehalte hinsichtlich ihrer technischen Vermeidbarkeit besser beurteilen zu können, wird am CVUA Rheinland derzeit eine neu entwickelte UHPLC-MS/MS-Untersuchungsmethode validiert, mit der Gehalte über 0,5 mg/kg quantitativ bestimmt werden können (Nachweisgrenze 0,2 mg/kg). Mit dieser Methode können neben DnHexP auch 16 weitere Phthalate (Weichmacher), einschließlich MnHexP, bestimmt werden.
- Im Rahmen des bundesweiten Monitoringprogramms werden 2025 Sonnenschutzmittel auf DnHexP untersucht. Ziel ist es unter anderem, die Wirksamkeit der getroffenen Minimierungsmaßnahmen zu überprüfen und entsprechende Orientierungswerte für die technische Vermeidbarkeit von DnHexP in Sonnenschutzmitteln abzuleiten.

Ein ausreichender UV-Hautschutz ist nach wie vor extrem wichtig!

Quellen

[1] Pressemitteilung des LANUV NRW vom 31.01.2024: Neue Funde von Weichmacher im Kinderurin (<https://www.lanuv.nrw.de/article/neue-funde-von-weichmacher-im-kinderurin>)

[2] Stellungnahme 017/2024 des BfR: MnHexP in Urinproben: Bewertung des gesundheitlichen Risikos (https://www.bfr.bund.de/de/publikation/bfr_stellungnahmen_2024-314112.html)