



Sabine Greßler,
André Gázsó*

Oberflächenmodifizierte Nanopartikel Teil II: Verwendung in Kosmetika und im Lebensmittelbereich, gesundheitliche Aspekte, Regulierungsfragen**

Zusammenfassung

Titandioxid-Nanopartikel werden für eine Verwendung als UV-Filter in Kosmetika oberflächenmodifiziert, um die photokatalytische Aktivität zu vermindern und eine bessere Dispergierbarkeit zu gewährleisten. Auch nanopartikeluläres Zinkoxid und Siliziumdioxid finden oberflächenmodifiziert in Kosmetika Verwendung. Verschiedene Nanomaterialien sind für eine Verwendung in Lebensmittelkontaktmaterialien, etwa für Kunststoffverpackungen, zugelassen. Um die gleichmäßige Dispergierbarkeit und die gute Anbindung an die Polymermatrix zu ermöglichen, werden die Nanopartikel durch eine Oberflächenmodifikation funktionalisiert. Das toxische Potenzial eines Nanomaterials wird durch dessen Oberfläche entscheidend beeinflusst. Durch die Wahl einer geeigneten Substanz zur Oberflächenmodifikation kann das toxische Potenzial eines chemischen Stoffes reduziert werden. Doch oft widersprechen sich die Ergebnisse von Studien, ob Oberflächenmodifikationen die Toxizität eines Nanomaterials verringern oder sogar erhöhen können. Wenngleich Nanopartikel aus zwei oder mehreren Materialien zusammengesetzt sein können, finden in den derzeitigen Regelungen betreffend Kennzeichnungspflichten und Sicherheitsbewertungen von Nanomaterialien in der EU Substanzen, die zur Oberflächenmodifikation von Nanopartikeln eingesetzt werden, keine explizite Berücksichtigung.

* Korrespondenzautor

Einleitung

Der erste Teil des Dossiers beschäftigte sich mit den Arten der Oberflächenmodifikationen, der Herstellung und der Verwendung im Allgemeinen. Der vorliegende zweite Teil widmet sich den konkreten Anwendungsbereichen in kosmetischen Mitteln und im Lebensmittelbereich. Ebenso werden gesundheitliche Aspekte diskutiert, da Oberflächenmodifikationen entscheidend das toxische Potenzial eines Nanomaterials verändern können. Abschließend werden Fragen der Regulierung thematisiert.

Oberflächenmodifizierte Nanopartikel in Kosmetika

Das am häufigsten in kosmetischen Mitteln eingesetzte anorganische Nanomaterial ist Titandioxid (TiO₂) aufgrund seiner breiten Verwendung als UV-Filter in Sonnenschutzmitteln und Hautcremes. Titandioxid (TiO₂) wird ebenso wie Silica (SiO₂) und Zinkoxid (ZnO) für eine Verwendung in kosmetischen Mitteln oberflächenmodifiziert.

Titandioxid

In der Nanoform (Primärpartikelgröße ≥ 30 nm) ist TiO₂ in der EU als UV-Filter in kosmetischen Mitteln zugelassen¹ und wird eingesetzt, da es UV-Strahlen absorbiert, reflektiert und streut. Zudem ist das Material in der Nanoform im sichtbaren Anteil des Lichts transparent und hinter-

lässt gegenüber der größeren Form keinen störenden weißlichen Film auf der Haut.²

TiO₂ ist photokatalytisch aktiv, d. h. unter UV-Licht katalysiert dieses Material die Entstehung von reaktiven Sauerstoffspezies (O₂⁻) und Hydroxylradikalen (OH⁻), die organisches Material zersetzen können. Die photokatalytische Aktivität macht man sich etwa zur Herstellung von „selbstreinigenden“ Oberflächen (z. B. Fensterglas, Beton) zunutze, da organischer Schmutz zersetzt und mit (Regen)Wasser abgewaschen wird.³ Auch zur Abwasseraufbereitung wird diese Eigenschaft von TiO₂ genutzt.

In kosmetischen Mitteln ist eine photokatalytische Aktivität jedoch unerwünscht, da sie zu nachteiligen Effekten – etwa zu Hautschäden oder dem Abbau organischer Bestandteile der kosmetischen Formulierung – führen kann. Zur Reduktion der photokatalytischen Aktivität sowie um die Dispergierbarkeit von TiO₂ zu verbessern, werden die Nanopartikel oberflächenmodifiziert. Verwendet werden dazu **anorganische Materialien**, wie z. B. **Alumina (Aluminiumoxid)**, **Aluminiumhydroxid** und **Silica (SiO₂)** sowie **organische Substanzen**, wie z. B. **Stearinsäure**, **Glycerin**, **Polydimethylsiloxan (Silikonöl; INCI-Bezeichnung: Dimethicone)** oder **Trimethoxycaprylsilan**. Die Oberflächenmodifikationen schirmen die TiO₂-Nanopartikel vom Umgebungsmedium ab und reduzieren die photokatalytische Aktivität indem sie den Kontakt zwischen der Oberfläche der TiO₂-Nanopartikel und Wasser bzw. Sauerstoff verhindern.⁴ Die Oberflächenmodifikation kann dabei entweder nur aus einem anorganischen oder organischen Material

** Dieses Dossier ist der zweite Teil einer Kurzfassung des Berichts „Oberflächenmodifizierte Nanopartikel – Herstellung und Verwendung mit besonderer Berücksichtigung der Anwendungsbereiche Kosmetika, Lebensmittel und Lebensmittelkontaktmaterialien“ im Auftrag des Bundesministeriums für Gesundheit, Dezember 2015.

oder aus einer Kombination aus beiden bestehen. Die Dicke des Coatings ist variabel, besteht aber in den meisten Fällen nur aus einer Schicht aus wenigen Atomen.⁵ Das Coating reduziert die photokatalytische Aktivität von TiO₂, kann diese aber nicht völlig verhindern. Untersuchungen zeigen, dass Oberflächenmodifikationen auf Silica- oder Silikon-Basis am effektivsten sind.^{6; 7}

Zinkoxid

Nanoskaliges ZnO (Primärpartikelgröße zwischen 30 und 200 nm) wird international als UV-Filter in Sonnenschutzmitteln und Hautcremes eingesetzt. Nach einer positiven Beurteilung des „Scientific Committee on Consumer Safety“ (SCCS)⁸ entschied im Oktober 2015 die Europäische Kommission über eine Zulassung innerhalb der EU. Wie auch TiO₂ absorbiert, reflektiert und streut ZnO UV-Strahlen und ist besonders im UV-A-Bereich effektiv. In der Nanoform ist ZnO wie TiO₂ transparent und hinterlässt keinen weißen Film auf der Haut.

Verglichen mit TiO₂ ist ZnO weniger photokatalytisch aktiv. Oberflächenmodifikationen aus **Silica, Polydimethylsiloxan, Dimethoxydiphenylsilan und Triethoxycaprylsilan** dienen vor allem der besseren Dispergierbarkeit in kosmetischen Rezepturen

Siliziumdioxid

Siliziumdioxid (Silica, SiO₂) wird für verschiedenste Zwecke in kosmetischen Mitteln eingesetzt – z. B. als Abrasivstoff, Füllstoff, Rieselhilfe, Trocknungsmittel oder zur Viskositätskontrolle. In Kosmetika findet vor allem synthetisch hergestelltes (amorphes, d. h. nicht kristallines) Siliziumdioxid Verwendung, wobei – bedingt durch das übliche Herstellungsverfahren (Pyrolyse) – die Primärpartikelgröße etwa zwischen 5 und 50 nm liegt. Das im Handel erhältliche synthetische SiO₂, das auch als „hydrophile pyrogene Kieselsäure“ bezeichnet wird, besteht aus sehr stabilen Aggregaten im Größenbereich von 1 µm.⁹

In einigen kosmetischen Mitteln, wie etwa Haarfarben oder Lipgloss, wird Silica Dimethyl Silylate als Inhaltsstoff angegeben. Dabei handelt es sich um mit **Dimethyldichlorsilan** oberflächenmodifiziertes SiO₂. Durch diese Funktionalisierung wird das Nanomaterial hydrophob und verbessert etwa die Rieselfähigkeit von Pulvern oder dient der Viskositätskontrolle.¹⁰

Oberflächenmodifizierte Nanopartikel im Lebensmittelbereich

Eine Untersuchung im Auftrag der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit ergab insgesamt 55 verschiedene Nanomaterialien im Bereich Landwirtschaft, Lebens- und Futtermittel.¹¹ Seit Ende 2014 ist die EU-Verordnung zur Information der Verbraucher über Lebensmittel (Verordnung Nr. 1169/2011) in Kraft, die auch eine Informationspflicht über technisch hergestellte Nanomaterialien in Lebensmitteln in Form einer entsprechenden Kennzeichnung im Zutatenverzeichnis vorsieht. Die Informationspflicht umfasst auch eine Reihe von Lebensmittelzusatzstoffen, wie etwa Trennmittel, bei denen eine Verwendung von Nanomaterialien denkbar ist (siehe weiter unten). Für Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoff gibt es zwar spezielle Regelungen und Zulassungspflichten für Nanomaterialien (EU-Verordnung Nr. 10/2011), eine Deklarationspflicht besteht jedoch nicht.

Lebensmittelzusatzstoffe müssen in der EU ein Zulassungsverfahren durchlaufen und es dürfen nur solche eingesetzt werden, die auf der entsprechenden „Positivliste“ eingetragen sind. Wenn ein Stoff bereits in der größeren Form zugelassen ist und in weiterer Folge auch in nanopartikulärer Form eingesetzt werden soll, ist für den Stoff in Nanoform ein eigenes Zulassungsverfahren notwendig.¹² Bisher wurde noch **für keinen neuen nanoskaligen Lebensmittelzusatzstoff ein Antrag auf Zulassung gestellt**. Bei acht bereits zugelassenen Zusatzstoffen prüft die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) derzeit, ob es sich um „technisch hergestellte Nanomaterialien“ handelt: Titandioxid (E 171), Eisenoxide und Eisenhydroxide (E 172), Silber (E 174), Gold (E 175), Siliziumdioxid (E 551), Calciumsilicat (E 552), Magnesiumsilicat (E 553a) und Talkum (E 553b).¹³ Informationen, ob diese Materialien eine Oberflächenmodifikation aufweisen und ob diese in Sicherheitsbewertungen oder Kennzeichnungsvorschriften berücksichtigt werden sollen, werden erst nach Abschluss der Prüfung durch die EFSA vorliegen.

Nanomaterialien finden insbesondere im Bereich der **Lebensmittelverpackungen** Interesse, um etwa die Haltbarkeit und Frische eines Produktes zu gewährleisten oder zu verlängern. In der EU gibt es spezielle Regelungen für eine Verwendung von Nanopartikeln in Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoff. Die EU-Verordnung Nr. 10/

2011 sieht für diese Stoffe vor einer Zulassung eine Risikobewertung auf Einzelfallbasis vor, die von der EFSA durchgeführt wird. Zulassungen, die auf Grundlage der Risikobewertung der konventionellen Partikelgröße eines Stoffs erteilt wurden, gelten nicht für künstlich hergestellte Nanopartikel. Nanomaterialien können etwa in ein Verpackungsmaterial eingearbeitet werden („Nanokompositmaterial“) oder als Schicht auf eine Oberfläche aufgebracht werden. Die Einarbeitung von Nanopartikeln in eine Kunststoffmatrix ist schwierig, da die Nanopartikel stark zur Agglomeration und Aggregation neigen.¹⁴ Um die gleichmäßige Dispergierbarkeit und die gute Anbindung an die Polymermatrix zu ermöglichen, werden die Nanopartikel durch eine Oberflächenmodifikation mittels folgender Substanzen funktionalisiert:

Siliziumdioxid (Silica, SiO₂), silyliert

Das Material wurde bereits 1999 in der EU zugelassen und 2014 von der EFSA neu bewertet.¹⁵ Das Ausgangsmaterial dieses Stoffes ist synthetisches amorphes Siliziumdioxid in der Nanoform (Primärpartikelgröße zwischen 5 und 40 nm). Die Primärpartikel bilden größere Aggregate und Agglomerate. SiO₂ kann die mechanischen Eigenschaften (Widerstandsfähigkeit) eines Kunststoffs verbessern. Für eine Oberflächenmodifikation wird **Dichlordimethylsilan** oder andere Silane eingesetzt. Die Oberflächenmodifikation verändert die Größe der Primärpartikel nur geringfügig. Die Chemikalien für die Oberflächenmodifikation waren nicht Gegenstand der EFSA-Bewertung. Dichlormethylsilan findet sich nicht in der „Unionsliste“ der zugelassenen Substanzen für Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoff.

Kaolin

Kaolin, auch Porzellanerde genannt, wird zur Verringerung der Gasdurchlässigkeit (Sauerstoff, Kohlendioxid) von Lebensmittelverpackungen aus Kunststoff eingesetzt, etwa für Getränkeflaschen. Kaolin wird dazu in ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer eingearbeitet, das die innere Schicht einer mehrlagigen Beschichtung von Lebensmittelkontaktmaterialien darstellt.¹⁶ Kaolin liegt dabei in Plättchenform vor, wobei einige der Plättchen unter 100 nm dünn sein können. Die Einarbeitung dieses sogenannten „Nano-Tons“ in organische Polymere ist aufgrund seiner Hydrophilie jedoch schwierig.¹⁷ Kaolin wird deshalb mit dem **Natriumsalz**

einer **Polyacrylsäure** als Dispergiermittel oberflächenmodifiziert. Die Salze der Polyacrylsäure sind ohne Spezifikation für Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoff zugelassen (FCM Nr. 70).

Zinkoxid

Eine EFSA-Bewertung und Zulassung liegt sowohl für nicht-oberflächenmodifiziertes Zinkoxid als auch für oberflächenmodifizierte Zinkoxid-Nanopartikel zur Verwendung als UV-Filter in Polyolefinen vor.¹⁸ Die Substanz wird als Pulver in der Nanoform eingesetzt. Im Endprodukt sind die Nanopartikel großteils aggregiert. Für die Oberflächenmodifikation zur Verbesserung der Dispergierbarkeit wird **3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan** eingesetzt. Diese Substanz ist für Lebensmittelkontaktmaterialien (FCM Nr. 788) mit der Einschränkung zugelassen: „Nur für die Verwendung als Mittel zur Oberflächenbehandlung von anorganischen Füllstoffen und mit einem spezifischen Migrationslimit (SML) von 0,05 mg/kg“. Die EFSA geht in ihrer Bewertung davon aus, dass dieser Wert bei einer Verwendung als Coating-Material für Zinkoxid-Nanopartikel nicht überschritten wird.

Gesundheitsaspekte von Oberflächenmodifikationen

Die Eigenschaften von Nanopartikeln hängen von mehreren Faktoren ab – von der chemischen Zusammensetzung, von der Partikelgröße und -form sowie von der Beschaffenheit der Oberfläche, die als Grenzfläche zum Umgebungsmilieu die Interaktionen von Nanopartikeln mit anderen Atomen und Molekülen bestimmt. Somit wird auch das toxische Potenzial eines Nanomaterials durch dessen Oberfläche entscheidend beeinflusst.

Durch die Wahl einer geeigneten Substanz zur Oberflächenmodifikation kann das toxische Potenzial eines chemischen Stoffes reduziert werden. „Quantum Dots“ aus **Cadmiumverbindungen** sind aufgrund ihrer Fluoreszenzeigenschaften von großem Interesse für zukünftige Anwendungen in Kontrastmitteln für bildgebende Diagnoseverfahren (MRT) in der Medizin. Cadmiumionen, welche sich u. U. aus „Quantum Dots“ lösen können sind jedoch stark toxisch. Durch eine Oberflächenmodifikation mit Polyethylenglykol (PEG) wird die toxische Wirkung des

Cadmiumkerns unterbunden und damit die Biokompatibilität erhöht. **TiO₂-Nanopartikel** werden für eine Anwendung in Kosmetika mit anorganischen oder organischen Materialien oberflächenmodifiziert, um die photokatalytische Aktivität und damit die Entstehung von hautschädlichen freien Sauerstoffradikalen zu unterbinden. Eine Ummantelung von **Eisenoxid-Nanopartikeln** mit Silikat, Dextran oder Rhodamin-Isothiocyanat kann deren bisher nachgewiesene geringe akute bzw. subakute Toxizität mindern. Ein entscheidender Faktor für die Aufnahme und Zytotoxizität von **Gold-Nanopartikeln**, die etwa als Katalysatoren aber auch in einigen wenigen kosmetischen Mitteln Verwendung finden, sind die chemischen Eigenschaften der Ummantelung, insbesondere die Ladung und die Ladungsverteilung auf der Oberfläche.¹⁹

Doch oft widersprechen sich die Ergebnisse von Studien, ob Oberflächenmodifikationen die Toxizität eines Nanomaterials verringern oder sogar erhöhen können. So zeigte eine Untersuchung, dass funktionalisierte, wasserlösliche **Fullerene** eine geringere Toxizität gegenüber der unbehandelten Form aufweisen, eine andere Studie stellte jedoch genau das Gegenteil fest.²⁰ Der Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die Toxizität von Fullerenen dürfte abhängig vom untersuchten Zelltyp bzw. Organ und des Fulleren-Typus sein. Auch bei **Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNTs)** wurde sowohl eine Reduzierung als auch eine Erhöhung der Toxizität durch eine Oberflächenmodifikation festgestellt. Hier ist der Einfluss vermutlich abhängig von der speziellen Form der Modifikation, die wiederum vom Zweck abhängt.²⁰

Am Fraunhofer Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin wurden im Auftrag der deutschen Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) die toxischen Wirkungen dreier **Varianten von TiO₂-Nanopartikeln** nach Inhalation (Tierversuch) untersucht, die sich hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und Oberflächenmodifikation (Hydrophobisierung mittels Silikon, Hydrophilisierung mittels Glycerin und unbehandelt) unterscheiden. Als Ausgangshypothese wurde angenommen, dass Oberflächenmodifikationen das toxische Potenzial von TiO₂-Nanopartikeln stark erhöhen. Dies konnte durch die Untersuchung nicht bestätigt werden. Alle drei untersuchten Varianten zeigten keine auffälligen Unterschiede in ihrer Toxizität. Die Oberflächenmodifikationen veränderten die Interaktionen zwischen den Nanopartikeln und den biologischen Strukturen in den Atemwegen der Versuchstiere nicht wesentlich.²¹

In einer Studie wurden Aluminiumverbindungen in Sonnenschutzmitteln untersucht und bei Herstellern nachgefragt, zu welchem Zweck diese eingesetzt würden.²² Ein Hersteller gab an, dass **Aluminiumhydroxid** da zu verwendet wird, um **TiO₂-Partikel**, die als UV-Filter fungieren, zu ummanteln. Bei drei der untersuchten Sonnenschutzmittel war die Konzentration des aluminiumhaltigen Inhaltsstoffes so hoch, dass bei einer einzigen Anwendung bereits 200 mg Aluminium auf die Haut aufgetragen werden. Da die WHO empfiehlt, Sonnenschutzmittel alle zwei Stunden aufzutragen, würde das bedeuten, dass bei einem durchschnittlichen Tag am Strand etwa 1 g Aluminium auf die Haut aufgetragen wird. Es ist deshalb durchaus wahrscheinlich, dass die tägliche Verwendung von Sonnenschutzmitteln eine Expositionsquelle für Aluminium darstellt, die bislang noch keine Beachtung gefunden hat. Untersuchungen haben gezeigt, dass UV-Filter die Bildung von reaktiven Sauerstoffspezies in der Epidermis fördern.²³ Da Aluminium als Pro-Oxidans fungieren kann, erhöht dieses Metall möglicherweise das Potenzial für oxidative Schäden in der Haut.²⁴

Sonnenschutzmittel werden häufig beim Schwimmen aufgetragen. Der Frage nach der **Stabilität von Ummantelungen von TiO₂-Nanopartikeln mit Aluminiumhydroxid** unter Einfluss der Wasserchemie wurde in einer Studie nachgegangen. Dabei wurde festgestellt, dass Chlor im Wasser von Schwimmbädern diese schützende Hülle angreift. Dies könnte zu unerwünschter und hautschädigender photokatalytischer Aktivität der TiO₂-Nanopartikel unter UV-Licht führen.²⁵ Allerdings wären solche negativen Effekte auf die Haut aufgrund freier Radikale nur dann zu erwarten, wenn TiO₂-Nanopartikel durch die Hornhaut (*Stratum corneum*) bis zu den lebenden Zellen der Epidermis vordringen könnten. Risikobewertungen kommen jedoch nach Analyse der derzeitigen Datenlage zu dem Schluss, dass TiO₂-Nanopartikel die gesunde menschliche Haut nicht durchdringen können.^{26; 27}

Regulierungsfragen

Gemeinschaftliche Regelungen innerhalb der Europäischen Union sollen ein hohes Maß an Gesundheits- und VerbraucherInnenschutz gewährleisten. Demnach dürfen nur solche Produkte in Verkehr gebracht werden, deren Sicherheit geprüft wurde. Dies gilt auch für Produkte mit Nanomaterialien, wobei aber bislang nur wenige Rechtsakte konkrete Regelungen für Nanomaterialien vorsehen. Der folgende Abschnitt behandelt Regulierungsfragen oberflächenmodifizierter Nanopartikel in kosmetischen Mitteln und im Lebensmittelbereich.

Die **Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 über kosmetische Mittel**¹, die im Juli 2013 in Kraft getreten ist, sieht spezielle Kennzeichnungs- und Notifizierungspflichten für Kosmetika mit Nanomaterialien vor. „Nanomaterialien“ werden darin als ein unlösliches oder biologisch beständiges und absichtlich hergestelltes Material mit einer oder mehreren äußerer Abmessungen oder einer inneren Struktur in einer Größenordnung von 1 bis 100 Nanometern definiert. Artikel 16, Absatz 1 der Verordnung legt klar fest, dass für jedes kosmetische Mittel, das Nanomaterialien enthält, ein hohes Gesundheitsschutzniveau sichergestellt werden muss. Sollte die Kommission Bedenken hinsichtlich der Sicherheit von Nanomaterialien haben, fordert diese den SCCS („Scientific Committee on Consumer Safety“) auf, eine Stellungnahme zur Sicherheit dieser Nanomaterialien für die Verwendungen in den relevanten Produktkategorien und zu den vernünftigerweise vorhersehbaren Expositionsbedingungen abzugeben.

Bislang hat der SCCS bereits zu nanopartikulärem SiO₂, TiO₂, ZnO und Carbon Black in Kosmetika eine Stellungnahme abgegeben. Eine solche zu Nanosilber ist in Bearbeitung. In diesen Stellungnahmen werden auch allfällige **Oberflächenmodifikationen** berücksichtigt. Wenngleich für Oberflächenmodifikationen von Nanopartikeln in kosmetischen Mitteln nur Substanzen eingesetzt werden, die auch für eine Verwendung in Kosmetika erlaubt sind und auch zu anderen Zwecken Verwendung finden, sieht der SCCS in bestimmten Fällen die **Notwendigkeit für eine eigene Sicherheitsbewertung** von Coating-Materialien. In seiner Stellungnahme zu TiO₂ stellt der SCCS fest, dass manche Coating-Materialien, wie z. B. Alumina (Aluminiumoxid) in hohen Mengen eingesetzt werden und Anteile von bis zu 16 % der oberflächenmodifizierten Nanopartikel erreichen können. Informationen, ob sich aus diesem Coating Aluminiumionen lösen und in die

kosmetische Formulierung übertreten können, wären wichtig, denn sollte es zu einer signifikanten Auflösung (und damit Freisetzung) eines Coating-Materials wie etwa Alumina kommen, dann wäre eine eigene Sicherheitsbewertung dieser Substanz notwendig.²⁸

Nach positiven Stellungnahmen des SCCS zu Titandioxid (TiO₂)²⁶ und Zinkoxid (ZnO)⁸ für die Verwendung als UV-Filter in kosmetischen Mitteln wird die Kosmetik-Verordnung Nr. 1223/2009 derzeit überarbeitet. Für TiO₂ und ZnO bei Verwendung als UV-Filter werden im Anhang VI Materialien vorgegeben, die für ein Coating verwendet werden dürfen. Andere Materialien als die angegebenen dürfen nur dann verwendet werden, wenn dem SCCS dargelegt werden kann, dass diese sicher sind und die Partikeleigenschaften in Bezug auf Verhalten und/oder toxikologische Effekte im Vergleich zum Nanomaterial der entsprechenden Stellungnahme des SCCS nicht beeinflusst werden. Die Änderung der Verordnung für ZnO ist am 21.4.2016 in Kraft getreten²⁹.

Bei der verpflichtenden Kennzeichnung von bestimmten Nanomaterialien in der Liste der Inhaltsstoffe von Kosmetika finden Substanzen, die für eine Oberflächenmodifikation von Nanopartikeln eingesetzt werden, bislang keine Berücksichtigung. So wird zwar TiO₂, wenn es in der Nanoform als UV-Filter eingesetzt wird, mit dem Zusatz „nano“ gekennzeichnet, nicht aber ein allfälliges Coating etwa mit Alumina oder Aluminiumhydroxid. Hinsichtlich einer Sicherheitsbewertung wären Nanopartikel jedoch mitsamt ihrem Coating, insbesondere wenn es sich dabei um eine unlösliche oder biologisch beständige Substanz handelt, als Einheit zu betrachten, da Oberflächenmodifikationen maßgeblich die Eigenschaften eines Nanomaterials beeinflussen können.

In der **Verordnung (EU) Nr. 10/2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen** wird festgehalten, dass Nanopartikel wesentlich andere chemische und physikalische Eigenschaften haben als Stoffe mit größerer Struktur und diese anderen Eigenschaften zu anderen toxikologischen Eigenschaften führen können, weshalb diese Stoffe durch die Behörde einer Risikobewertung auf Einzelfallbasis unterzogen werden. Stoffe mit Nanostruktur dürfen nur verwendet werden, wenn diese zugelassen sind. Die EFSA hat bislang einige Nanomaterialien geprüft und zugelassen. Die Risikobewertung umfasst allerdings nur den Stoff selbst, allfällige Verunreinigungen und bei der geplanten Verwen-

dung vorhersehbare Reaktions- und Abbauprodukte. Substanzen, die für eine Oberflächenmodifikation von Nanopartikeln zur Verwendung in Lebensmittelkontaktmaterialien eingesetzt werden und zugelassen sind, werden von der EFSA nicht neu bewertet. Die Sicherheitsbewertungen beziehen sich ausschließlich auf das Kernmaterial. Wie auch bei den kosmetischen Mitteln wäre auch hier zu hinterfragen, ob die eingesetzten Nanomaterialien nicht in ihrer Gesamtheit – Kernmaterial inklusive allfälliger Oberflächenmodifikationen – einer Bewertung zu unterziehen wären. Insbesondere im Hinblick auf eine Änderung der Partikeleigenschaften durch eine Oberflächenmodifikation. Gleiches gilt auch für Nanopartikel, die als „aktive“ Materialien in Lebensmittelkontaktmaterialien eingesetzt werden und mittels der **Verordnung (EG) Nr. 450/2009** geregelt werden.

Fazit

In den derzeitigen Regelungen betreffend Kennzeichnungspflichten und Sicherheitsbewertungen finden Substanzen, die zur Oberflächenmodifikation von Nanopartikeln eingesetzt werden, keine explizite Berücksichtigung. Nachdem Hybrid-Nanomaterialien aus zwei oder sogar mehreren Materialien immer größeres Interesse im Bereich der Forschung finden und vielfältige Anwendungsmöglichkeiten dieser speziellen Form von Nanomaterialien bestehen, wäre dieser Entwicklung auch in den Regulativen der Europäischen Union Rechnung zu tragen. Insbesondere bei Überarbeitungen der verschiedenen Definitionen in den unterschiedlichen Rechtsakten wäre zu berücksichtigen, dass Nanopartikel auch aus zwei oder mehreren Materialien zusammengesetzt sein können und hervorzuheben, dass sich die Definitionen des Begriffs „Nanomaterial“ nicht ausschließlich auf das Kernmaterial beziehen.

Anmerkungen und Literaturhinweise

1 Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des europäischen Parlaments und des Rates vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel. Amtsblatt der Europäischen Union L 342/59. Anhang VI: Liste der in kosmetischen Mitteln zugelassenen UV-Filter. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:de:PDF>.

2 NANO-Steckbrief für Inhaltsstoffe kosmetischer Mittel. Titandioxid. Dialog Kosmetik, November 2014. http://www.dialog-kosmetik.de/fileadmin/media/download/2013-06-19_Nano-Steckbrief_Titandioxid.pdf.

3 Greßler S., Fiedeler U., Simkó M., Gázsó A. & Nentwich M. (2010): Selbstreinigende, schmutz- und wasserabweisende Beschichtungen auf Basis von Nanotechnologie. NanoTrust Dossiers Nr. 20, Juli 2010. http://hw.oew.ac.at/0xc1aa500e_0x0023bc14.pdf.

4 Smijs T.G. & Pavel St. (2011): Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. Nanotechnology, Science and Applications 4, 95-112. <http://www.dovepress.com/getfile.php?fileID=11179>.

5 WHO/International Agency for Research on Cancer (2010): IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 93 – Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/mono93.pdf>.

6 Siehe EN 4.

7 Kobayashi M. & Kalriess W. (1997): Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide and Zinc Oxide. Cosmetics & Toiletries magazine, Vol. 112, 83-85. <http://us-cosm.com/documents/Photocatalytic.pdf>.

8 Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) (2012): Opinion on Zinc oxide (nano form). http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_103.pdf.

9 NANO-Steckbrief für Inhaltsstoffe kosmetischer Mittel. Siliciumdioxid (Siliziumdioxid, SiO₂), Kieselsäure (H₂SiO₃) und davon abgeleitete Stoffe. Dialog Kosmetik. Dezember 2014. http://www.dialog-kosmetik.de/fileadmin/media/download/2014-12-08_Nano-Steckbrief_Siliciumdioxid.pdf.

10 Produktinformation Fa. Evonik Industries AG. AEROSIL R 974. <https://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=1863>.

11 RIKILT & JRC (2014): Inventory of Nanotechnology applications in the agricultural, feed and food sector. EFSA supporting publication 2014:EN-621. <http://www.efsa.europa.eu/de/supporting/doc/621e.pdf>.

12 <http://nanoinformation.at/rechtliches/oesterreich-und-eu/lebensmittel.html>.

13 <https://www.nanoportel-bw.de/pb/Lde/Startseite/Recht/Lebensmittel.html>.

14 Hang T.T., Tam P.D., Huy T.Q. & Tuan L.A. (2009): Fabrication of silver-nanoparticles-embedded polymer masterbatches with excellent antibacterial performance. Journal of Chemistry, Vol. 47 (5), 574-580. <http://vjs.ac.vn/index.php/vjchem/article/viewFile/4645/4388>.

15 EFSA (2014): Scientific Opinion: Statement on the safety assessment of the substance silicon dioxide, silanated, FCM Substance No 87 for use in food contact materials. EFSA Journal 2014; 12(6): 3712. <http://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/doc/3712.pdf>.

16 EFSA (2014): Scientific Opinion on the safety assessment of the substances kaolin and polyacrylic acid, sodium salt, for use in food contact materials. EFSA Journal 2014; 12(4): 3637. <http://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/doc/3637.pdf>.

17 Azeredo H.M.C. (2009): Nanocomposites for food packaging applications. Food Research International 42, 1240-1253.

18 EFSA (2015): Scientific Opinion on the safety evaluation of the substance zinc oxide, nanoparticles, uncoated and coated with [3-(methacryloxy)propyl] trimethoxysilane, for use in food contact materials. EFSA Journal 2015; 13(4): 4063. <http://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/doc/4063.pdf>.

19 SRU (2011): Vorsorgestrategien für Nanomaterialien. Sondergutachten. Juni 2011. http://www.umweltrat.de/SharedDocs/Downloads/DE/02_Sondergutachten/2011_09_SG_Vorsorgestrategien%20f%C3%BCr%20Nanomaterialien.pdf?__blob=publicationFile.

20 ENRHES (2009): Engineered Nanoparticles: Review of Health and Environmental Safety. Projektendbericht. [http://www.temas.ch/IMPART/IMPARTProj.nsf/7903C02E1083D0C3C12576CC003DD7DE/\\$FILE/ENRHES+Review.pdf?OpenElement&enetarea=03](http://www.temas.ch/IMPART/IMPARTProj.nsf/7903C02E1083D0C3C12576CC003DD7DE/$FILE/ENRHES+Review.pdf?OpenElement&enetarea=03).

21 Creutzenberg O. (2013): Toxic Effects of Various Modifications of a Nanoparticle Following Inhalation. Research Project F 2246. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA). http://www.baua.de/de/Publikationen/Fachbeitraege/F2246.pdf?__blob=publicationFile&v=4&src=asp-cu&typ=pdf&cid=2842.

22 Nicholson S. & Exley Ch. (2007): Aluminium: A potential pro-oxidant in sunscreen/sunblocks? Free Radical Biology & Medicine, Letters to the Editor, Vol. 43, 1216-1217.

23 Hanson K.M., Gratton E. & Bardeen C.J. (2006): Sunscreen enhancement of UV-induced reactive oxygen species in the skin. Free Radical Biology & Medicine, Vol. 41, 1205-1212.

24 Greßler S. & Fries R. (2014): Aluminium – Toxikologie und gesundheitliche Aspekte körpernaher Anwendungen. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Gesundheit. http://www.bmg.gv.at/cms/site/attachments/3/9/6/CH1146/CMS1402477436830/aluminium_studie_2014.pdf.

25 Virkutyte J., Al-Abed S.R. & Dionysiou D.D. (2012): Depletion of the protective aluminium hydroxide coating in TiO₂-based sunscreens by swimming pool water ingredients. Chemical Engineering Journal 191, 95-103.

26 Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) (2013): Opinion on Titanium Dioxide (nano form). http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_136.pdf.

27 Australien Government, Department of Health an Ageing (2013): Literature review on the safety of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens. Scientific review report. <https://www.tga.gov.au/file/5679/download>.

28 Siehe EN 26.

29 Verordnung (EU) 2016/621 der Kommission vom 21. April 2016 zur Änderung des Anhangs VI der Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates über kosmetische Mittel. Amtsblatt der Europäischen Union L 106/4. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016R0621&from=EN>.

IMPRESSUM:

Medieninhaber: Österreichische Akademie der Wissenschaften; Juristische Person öffentlichen Rechts (BGBl 569/1921 idF BGBl I 130/2003); Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien

Herausgeber: Institut für Technikfolgen-Abschätzung (ITA); Strohgasse 45/5, A-1030 Wien; www.oew.ac.at/ita

Erscheinungsweise: Die NanoTrust-Dossiers erscheinen unregelmäßig und dienen der Veröffentlichung der Forschungsergebnisse des Instituts für Technikfolgen-Abschätzung im Rahmen des Projekts NanoTrust. Die Berichte werden ausschließlich über das Internetportal „epub.oew“ der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt: epub.oew.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/

NanoTrust-Dossier Nr. 047, Mai 2016: epub.oew.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier047.pdf

ISSN: 1998-7293



Dieses Dossier steht unter der Creative Commons (Namensnennung-NichtKommerziell-KeineBearbeitung 2.0 Österreich) Lizenz: creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/at/deed.de

