

Bewertung von „Candy Sprays“ mit erhöhtem Zitronensäuregehalt

Stellungnahme Nr. 015/2012 des BfR vom 14. Juli 2011, ergänzt am 21. Januar 2013

„Candy Sprays“ sind Süßwaren, die in Pumpsprays angeboten werden und direkt in den Mund gesprüht werden sollen. Um einen besonders sauren Geschmack zu erzielen, enthalten „Candy Sprays“ häufig einen hohen Gehalt an Zitronensäure.

Das BfR hat die gesundheitlichen Risiken bewertet, die mit dem Konsum des Produktes verbunden sein können. Das Institut sieht insbesondere „Candy Sprays“ als kritisch an, die einen hohen Zitronensäuregehalt haben. Ein hoher Säuregehalt kann beispielsweise zu Irritationen von Haut und Mundschleimhaut führen, Atembeschwerden auslösen oder die Zähne schädigen.

Kritisch wird zudem die Anwendung als Spray gesehen, weil „Candy Sprays“ – versehentlich oder absichtlich – inhaliert oder in die Augen gesprüht werden könnten. Eine weitere Fehlanwendung könnte sein, dass der Spraykopf abgeschraubt und eine größere Menge des Produkts getrunken wird.

Die Wirkung von Zitronensäure auf Haut, Schleimhaut, Augen und Zahnschmelz hängt von deren Konzentration, dem pH-Wert des Produktes, der Einwirkdauer und der Anwendungshäufigkeit ab. Allerdings lässt sich anhand der vorliegenden Daten kein Zitronensäure-Gehalt festlegen, bis zu dem die Säure gesundheitlich unbedenklich ist. Angesichts der zu erwartenden Fehlanwendungen und vor dem Hintergrund, dass Kinder die Hauptnutzerguppe sind, stuft das BfR das Produkt dennoch in der Gesamtsicht als nicht sicheres Lebensmittel ein.

Als Handlungsoptionen zur Verbesserung des Verbraucherschutzes kommen aus Sicht des BfR in Frage: die Anbringung von zusätzlichen Warnhinweisen, die Anbringung eines Mechanismus, der verhindert, dass der Spraykopf abgeschraubt werden kann, und die Begrenzung des Zitronensäure-Gehaltes auf den Bereich der Gehalte von Zitronensaft (maximal 7 %).

1 Gegenstand der Bewertung

Nach Hinweisen auf mögliche Augenverletzungen ist das BfR um Prüfung und Stellungnahme aus Sicht der Risikobewertung gebeten worden, ob „Candy-Sprays“ mit einem deutlich erhöhten Zitronensäure-Anteil (>10 %) als nicht sicheres Lebensmittel nach Art. 14 VO (EG) Nr. 178/2002 zu bewerten sind. Einzelne Landesbehörden haben dem BfR Untersuchungsdaten und Berichte zu „Candy Sprays“ vorgelegt. Die Produkte enthielten bis zu 21,14 g Zitronensäure pro 100 g.

2 Ergebnis

Bei der Beantwortung der Frage, ob das Produkt „Candy-Spray“ als nicht sicheres Lebensmittel zu beurteilen ist, ist nicht nur die Zitronensäure-Konzentration im Spray zu berücksichtigen, sondern auch die besondere Applikationsform eines Sprays sowie die Tatsache, dass die Hauptanwendergruppe Kinder sind.

BfR		BfR-Risikoprofil: Candysprays mit erhöhtem Zitronensäuregehalt (Stellungnahme Nr. 015/2012)			
A	Betroffen sind	Kinder 			
B	Wahrscheinlichkeit einer gesundheitlichen Beeinträchtigung bei Sprühen in den Mund bzw. Trinken der Lösung	Praktisch ausgeschlossen	Unwahrscheinlich	Möglich	Gesichert
C	Schwere der gesundheitlichen Beeinträchtigung bei Sprühen in den Mund bzw. Trinken der Lösung [1]	Keine Beeinträchtigung	Leichte Beeinträchtigung	Mittelschwere Beeinträchtigung	Schwere Beeinträchtigung,
D	Aussagekraft der vorliegenden Daten	Hoch: Die wichtigsten Daten liegen vor und sind widerspruchsfrei	Mittel: Einige wichtige Daten fehlen oder sind widersprüchlich	Gering: Zahlreiche wichtige Daten fehlen oder sind widersprüchlich	
E	Kontrollierbarkeit durch Verbraucher [2]	Kontrolle nicht notwendig	Kontrollierbar durch Vorsichtsmaßnahmen	Kontrollierbar durch Verzicht	Nicht kontrollierbar

Dunkelblau hinterlegte Felder kennzeichnen die Eigenschaften des in dieser Stellungnahme bewerteten Risikos (nähere Angaben dazu im Text der Stellungnahme Nr. 015/2012 des BfR vom 14.07.2011).

Erläuterungen

Das Risikoprofil soll das in der BfR-Stellungnahme beschriebene Risiko visualisieren. Es ist nicht dazu gedacht, Risikovergleiche anzustellen. Das Risikoprofil sollte nur im Zusammenhang mit der Stellungnahme gelesen werden.

Zeile C – Schwere der gesundheitlichen Beeinträchtigung:

[1] - Die Schwere der Beeinträchtigung kann variieren.

Zeile E – Kontrollierbarkeit durch Verbraucher:

[2] – Die Angaben in der Zeile „Kontrollierbarkeit durch Verbraucher“ sollen keine Empfehlung des BfR sein, sondern haben beschreibenden Charakter. Das BfR hat in seiner Stellungnahme Handlungsempfehlungen abgegeben. Mit Bezug auf die besondere Applikationsform des Sprays, auf die Zielgruppe Kinder und auf die oben beschriebenen möglichen Risiken ist das Produkt „Candy-Spray“ in der vorliegenden Form nach Auffassung des BfR nicht sicher im Sinne von Art. 14 VO (EG) Nr. 178/2002 und daher so nicht verkehrsfähig. Als Handlungsoptionen kommen z.B. in Frage: (a) Die Anbringung der zusätzlichen Warnhinweise „nicht unbeaufsichtigt Kindern unter 8 Jahren in die Hand geben“ und „nicht regelmäßig anwenden – Gefahr von Zahnschäden“; (b) die Anbringung eines Mechanismus, der verhindert, dass der Spraykopf abgeschraubt werden kann; (c) die Begrenzung des Zitronensäure-Gehaltes auf den Bereich der Gehalte von Zitronensaft (maximal 7 %).

Folgende Aspekte sind einzubeziehen:

- Auch bei beabsichtigtem bestimmungsgemäßen Gebrauch ist insbesondere bei Kindern damit zu rechnen, dass der Sprühstrahl nicht nur die Mundhöhle, sondern auch die **Lippen und angrenzenden Hautpartien** trifft. Dabei ist zu bedenken, dass ein möglicher irritativer Effekt einer wässrigen Zitronensäure-Lösung auf Lippen und Haut nicht nur von der Konzentration bestimmt wird, sondern auch vom pH-Wert; möglicherweise sind weitere Substanzen in der Spray-Flüssigkeit enthalten, die zu einer irritativen Wirkung beitragen können. Zudem sind Einwirkdauer und Häufigkeit der Anwendung wichtige Parameter. Entsprechende Studienergebnisse mit gleichzeitiger Erfassung dieser Parameter (Testung der irritativen Wirkung auf Lippen oder Haut bei einer größeren Zahl von Probanden) liegen nicht vor

- Generell problematisch insbesondere für Kinder sind stark saure Lebensmittel im Hinblick auf die Schädigung des **Zahnschmelzes** (Demineralisierung durch chemisches Herauslösen von Mineralstoffen) und die mögliche Karies-Bildung. Möglicherweise ist eine direkte Einwirkung auf die Zahnoberfläche besonders problematisch.
- Eine Beeinträchtigung der **unteren Atemwege** ist offenbar möglich, z.B. bei (absichtlicher oder versehentlicher) tiefer Inhalation des Sprays. Aus einem Bundesland liegt eine Verbraucherbeschwerde vor (Atemprobleme bei einem Kind), aus Kanada ein Fall von Laryngospasmus (Stimmritzenkrampf) nach Trinken der Lösung. Bei letzterem handelt es sich zwar um einen nicht bestimmungsgemäßen Gebrauch, der jedoch bei Kindern vorhersehbar ist, da der Sprühkopf einfach abgeschraubt werden kann.
- Zudem kann es möglicherweise zu einer Schädigung der **Augen** kommen, wenn eine Flüssigkeit mit hohem Zitronensäure-Gehalt dorthin gelangt (direkt vom Sprühstoß getroffen oder verschleppt). Mit zahlreichen tierexperimentellen Untersuchungen ist das schädigende Potenzial von Zitronensäure bei lokaler Exposition für die Augen belegt. Beim Test am Kaninchen Auge hängt die Wirkung nicht nur von der Konzentration und der aufgetragenen Menge ab, sondern auch von der Einwirkzeit. Im Fall eines Kontaktes der Spray-Flüssigkeit mit dem Auge ist durch Tränenbildung von einer kurzen Einwirkzeit auszugehen. Bei sehr hohen Zitronensäure-Konzentrationen kann dies jedoch schon zur dauerhaften Schädigung führen, wie der Fallbericht eines Patienten zeigt, der eine gesättigte Zitronensäure-Lösung in die Augen gespritzt bekam. Ab welcher Konzentration bei kurzzeitigem Kontakt durch einen Spritzer eine bleibende Schädigung möglich ist, ist nicht bekannt.

Bei den genannten möglichen gesundheitlichen Risiken ist ein hoher Zitronensäure-Gehalt im „Candy-Spray“ vermutlich ein wesentlicher Faktor, der den Schweregrad einer möglichen Schädigung bedingt. Es liegen derzeit jedoch keine belastbaren wissenschaftlichen Daten für einzelne Effekte vor, die es erlauben würden, eine Grenze zwischen sicher und unsicher bei 10 % zu ziehen und dementsprechend „Candy-Sprays“ mit einem deutlich erhöhten Zitronensäure-Anteil (>10 %) aus diesem Grund als nicht sicheres Lebensmittel nach Art. 14 VO (EG) Nr. 178/2002 zu bewerten.

Das BfR sieht das Produkt „Candy-Spray“ jedoch in der Gesamtsicht wegen möglicher Risiken als nicht sicher an. Als kritisch ist dabei besonders ein Augenkontakt anzusehen. Zwar enthält die Verpackung einen entsprechenden Hinweis („nicht in die Augen sprühen“), jedoch kann von Kindern bis ins schulpflichtige Alter hinein ein ausschließlich bestimmungsgemäßer Gebrauch nicht erwartet werden; ihnen sollte ein „Candy-Spray“ nicht unbeaufsichtigt in die Hand gegeben werden. Gleiches gilt für das Abschrauben des Spraykopfes und das dann mögliche Trinken der Lösung mit dem Risiko von ernsthaften Atemproblemen (z.B. Laryngospasmus). Der vorhandene Warnhinweis, nur bezogen auf die abnehmbare Kappe des Sprühkopfes („nicht geeignet für Kinder unter 3 Jahren – verschluckbare Kleinteile“), erscheint dem BfR als nicht ausreichend.

Mit Bezug auf die besondere Applikationsform des Sprays, auf die Zielgruppe Kinder und auf die oben beschriebenen möglichen Risiken ist das Produkt „Candy-Spray“ in der vorliegenden Form nach Auffassung des BfR nicht sicher im Sinne von Art. 14 VO (EG) Nr. 178/2002 und daher so nicht verkehrsfähig.

Als Handlungsoptionen kommen z.B. in Frage:

- Die Anbringung der zusätzlichen Warnhinweise „nicht unbeaufsichtigt Kindern unter 8 Jahren in die Hand geben“ und „nicht regelmäßig anwenden – Gefahr von Zahnschäden“.
- Die Anbringung eines Mechanismus, der verhindert, dass der Spraykopf abgeschraubt werden kann.
- Die Begrenzung des Zitronensäure-Gehaltes auf den Bereich der Gehalte von Zitronensaft (maximal 7 %).

3 Begründung

3.1 Agens

Zitronensäure (2-Hydroxypropan-1,2,3-Tricarbonsäure, CAS-Nr. 77-92-9) ist eine farblose, wasserlösliche Karbonsäure, die rhombische Kristalle bildet. Sie ist im Pflanzenreich weit verbreitet: Zitronensaft enthält 5 bis 7 % der Substanz, sie kommt auch in zahlreichen anderen Obstsorten in nennenswerten Konzentrationen vor. Zitronensäure entsteht in jeder eukaryoten Zelle als Intermediärprodukt im namensgebenden Citratzyklus (Krebszyklus). Die Substanz ist in Wasser gut löslich (ca. 600 g/L bei 25 °C). Der pH-Wert für eine 5-prozentige wässrige Lösung bei 25 °C wird mit ca. 1,8 angegeben (UNEP 2000); im Vergleich dazu finden sich nach unterschiedlichen Quellen für Zitronensaft pH-Werte zwischen 2,0 und 2,4.

Vielen Lebensmitteln darf Zitronensäure als Zusatzstoff (E330) ohne Höchstmengenbeschränkung zugesetzt werden. Hier gilt das Quantum-Satis-Prinzip, d.h. die Verwendung ist auf eine im Einzelfall technologisch erforderliche Menge begrenzt.

3.1.1 Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Flüssigkeit in „Candy-Sprays“

Bei den Untersuchungen eines Landesuntersuchungsamtes (17 Produkte verschiedener Hersteller) zeigten sich große Unterschiede im Zitronensäure-Gehalt: Während bei 13 Produkten die Werte zwischen 1,91 und 6,72 g/100 g lagen, wurden bei 4 Produkten deutlich höhere Werte gefunden (11,10 - 11,51 - 11,77 bzw. 14,89 g/100 g). Bei den 10 Untersuchungen eines zweiten Landesuntersuchungsamtes wurden Zitronensäure-Gehalte in einem ähnlichen Bereich zwischen 1,39 und 16,39 g/100 g festgestellt (ebenfalls deutliche Gruppierung mit 5 Produkten unter 4 g/100 g und 5 Produkten über 11 g/100 g), die gemessenen pH-Werte lagen zwischen 1,90 und 2,47.

Bei den Untersuchungen eines dritten Landesuntersuchungsamtes von fünf „Duo-Sprays“ (jeweils 2 Sprays pro Packung) zeigte jeweils ein Spray einen niedrigen Zitronensäure-Gehalt (zwischen 1,79 und 1,95 g/100 g), während das andere hohe Gehalte (zwischen 12,0 und 16,4 g/100 g) aufwies. Die pH-Werte lagen trotz der deutlich unterschiedlichen Zitronensäuregehalte in einem engen Bereich zwischen 1,98 und 2,25. In Einzelgutachten weiterer Landesuntersuchungsämter wurden teils noch höhere Zitronensäure-Gehalte berichtet: 21,14 g/100 g (pH-Wert 1,9) bzw. 19,52 g/100 g.

Zusammenfassend ist somit davon auszugehen, dass ein erheblicher Teil der auf dem Markt befindlichen „Candy-Spray“-Produkte hohe Zitronensäure-Gehalte von über 10 % aufweist (maximal gemessen: 21,1 %); diese Gehalte liegen deutlich über denen von Zitronensaft (maximal ca. 7 %). Die pH-Werte dieser Produkte liegen im Bereich um 2,0; es besteht jedoch keine starke Korrelation mit den Gehalten an Zitronensäure.

3.2 Toxizität

Die systemische Toxizität von Zitronensäure ist bei oraler Aufnahme gering; dies gilt sowohl für die akute als auch die chronische Toxizität. Ein ADI-Wert ist nicht abgeleitet worden (UNEP 2000). Trotz hoher Produktionsmengen als Industriechemikalie mit verschiedensten Anwendungen liegt bisher keine CLP-Bewertung auf EU-Ebene vor, da diese nicht als prioritär angesehen wird.

Das sensibilisierende Potenzial wird als gering angesehen. Eine Intoleranz gegenüber Zitronensäure als Zusatzstoff wird in niedriger Inzidenz gefunden (z.B. Fuglsang et al. 1993). Bei industriell hergestellter Zitronensäure können bei Schimmelpilzallergikern allergische Symptome auftreten, da das Produkt bedingt durch das Herstellungsverfahren (Verwendung einer transgenen Variante des Schimmelpilzes *Aspergillus niger*) Verunreinigungen enthalten kann. Es wird aber auch über Zitronensäure-Intoleranz ohne Schimmelpilzallergie berichtet; die zugrundeliegenden Mechanismen sind ungeklärt. So berichtet Walsh (1979) über 34 Patienten mit Zitronensäure- und/oder Apfelsäure-Intoleranz (positiv im Patch-Test), deren atopische Dermatitis sich nach Elimination von Lebensmitteln mit hohen Gehalten dieser Verbindungen besserte und nach oraler Provokation wieder verschlechterte.

3.2.1 Lokale Toxizität

Bei höheren Gehalten von wässrigen Zitronensäure-Lösungen kann es zu erheblichen Reaktionen bei Haut und Schleimhäuten kommen. Generell ist dabei davon auszugehen, dass die lokale Zellschädigung sowohl von der Konzentration als auch vom pH-Wert (bei Mischungen mit weiteren Substanzen) bestimmt wird; weitere Einflussfaktoren sind Einwirkdauer und Häufigkeit der Applikation.

3.2.1.1 Mundschleimhäute und Zähne

Sehr hohe Konzentrationen von Zitronensäure können bei entsprechender Applikationsmenge und Einwirkzeit zu einer Schädigung der Schleimhäute im Mund führen. In UNEP (2000) wird über eine Studie berichtet, bei der die 5-minütige Applikation einer 50-prozentigen Zitronensäure-Lösung auf die Zunge von Hunden zu schweren Ulzerationen (Geschwürbildungen) und Zellschädigung führte.

Zahnschmelzerosionen, d.h. Demineralisierung des Zahnschmelzes, entstehen durch chemisches Herauslösen von Mineralstoffen aus dem Zahnschmelz. Der erodierende Effekt auf den Zahnschmelz wurde bereits 1973 bei einer Bewertung des Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) berücksichtigt: "Ingestion of citric acid frequently or in large doses may cause erosion of the teeth and local irritation, apparently because of the low pH: the effects also occur with lemon juice which contains about 7 % of citric acid and has a pH of less than three" (WHO 1974).

Das BfR hat sich zuletzt 2004 mit der möglichen Schädigung des Zahnschmelzes durch Zitronensäure beschäftigt und kam in seiner Stellungnahme zu dem Schluss, dass der Verzehr von Lebensmitteln, die hohe Gehalte an Zitronensäure als Zusatzstoff oder als natürlichen Bestandteil aufweisen, dazu führen kann, dass der Zahnschmelz angegriffen wird, wenn solche Lebensmittel häufig oder in großen Mengen ohne Nachspülen verzehrt werden. Die vorhandenen Daten erlauben jedoch nicht, einen "unschädlichen" Zitronensäure-Gehalt in Bezug auf die Zahngesundheit abzuleiten. Zudem ist Zitronensäure nicht die einzige Säure, die Zahnschmelzerosionen verursachen kann (BfR 2004).

Konkret auf „Candy-Sprays“ bezogen liegen Untersuchungen der pädiatrischen Zahnklinik in Rotterdam vor (Gambon et al. 2006, 2009); diese erfolgten nach der Vorstellung eines Kindes mit Erosion des Zahnschmelzes, das „Candy-Sprays“ benutzt hatte. Das erosive Potenzial dieser Sprays wurde *in-vitro* untersucht (pH-Wert: 1,9 bis 2,3; neutralisierbare Azidität: 0,8 bis 1,6 ml 0.25 molare NaOH). *In-vivo* wurde der Speichel-pH-Wert und der Speichelfluss bei gesunden Freiwilligen nach einmaliger Applikation untersucht. Dabei wurde kurzzeitig ein Abfall des Speichel-pH-Wertes bis auf Werte zwischen 4,4 und 5,8 sowie ein 3,0- bis 5,6-facher Anstieg des Speichelflusses festgestellt. Die Autoren schlossen aus ihren Ergebnissen, dass „Candy-Sprays“ bei Kindern ein hohes Risiko für Karies und Zahnschmelzerosionen haben, und dass die Benutzung dieser Sprays soweit wie möglich reduziert werden sollte.

3.2.1.2 Atemwegsschleimhäute

In mehreren tierexperimentellen Studien wurde bei inhalativer Exposition eine Irritation der Schleimhaut der unteren Atemwege (Husten, Bronchokonstriktion) nachgewiesen (UNEP 2000). In Humanstudien wurde Zitronensäure zur Auslösung eines Hustens benutzt (z.B. 20 Sekunden Ultraschall-vernebeltes Aerosol einer 30-prozentigen Lösung: Nishino et al., 2008).

Aus Kanada liegt ein Fallbericht über einen durch „Candy-Spray“ ausgelösten Laryngospasmus bei einem Kind (Alter nicht genannt) vor, das nach Abschrauben des Pumpspray-Deckels einen Schluck der Flüssigkeit getrunken hatte. Dies hatte 2006 zu einer Warnung der *Canadian Food Inspection Agency (CFIA)* geführt.

Eine Landesbehörde berichtete über eine Verbraucherbeschwerde aus dem Jahr 2009: ein Kind klagte nach Verwendung eines „Candy-Sprays“ über Atemprobleme (und Hautirritationen). Details zu diesem Vorfall wurden nicht mitgeteilt.

3.2.1.3 Augen

Mit zahlreichen tierexperimentellen Untersuchungen ist das schädigende Potenzial von Zitronensäure bei lokaler Exposition für die Augen belegt (Bagley et al. 1992). Nach Angaben aus UNEP (2000) konnte bei einem Test mit einer 2-prozentigen wässrigen Lösung bei 30-minütiger Einwirkzeit eine schwere und permanente Schädigung des Kaninchen-Auges nachgewiesen werden. Die Applikation von 0,1 ml einer 30-prozentigen Lösung für eine Sekunde führte zu einer konjunktivalen Irritation, die bei 2 von 3 Kaninchen innerhalb von 2 Wochen verschwand. Im akuten Augen-Irritations/Korrosionstest am Kaninchen (entsprechend OECD- Guideline 405) erwies sich Zitronensäure als stark irritierend. Nach einem Fallbericht kam es bei einem Patienten, der eine gesättigte Zitronensäure-Lösung in die Augen gespritzt bekam, zu einer schwerwiegenden Augenschädigung (UNEP 2000).

3.2.1.4 Haut

Berichte über leichte irritierende Wirkung von Zitronensäure liegen aus Tierstudien (Kaninchen) vor (UNEP 2000). Wichtiger sind in diesem Zusammenhang jedoch Erfahrungen aus der Behandlung von Menschen mit Hautproblemen durch so genanntes Peeling. Dies betrifft sowohl mildere Probleme (kosmetische Beseitigung von Fältchen und störenden Pigmentierungen) als auch die medizinisch indizierte Therapie von Hautentstellungen und Funktionsstörungen aufgrund von Krankheiten (Akne, aktinisch geschädigte Haut und Präkanzerosen). Ziel eines Peelings ist die Entfernung von obersten Hornschichten, die Verbesserung der Hautstruktur sowie die Aufhellung von Pigmentierungen (Maushagen und Meyer-Rogge,

1999). Präparate mit niedrigen Gehalten sind dabei als Hautreinigungsmittel frei käuflich, während solche mit höheren Gehalten der ärztlich kontrollierten Anwendung vorbehalten sind.

Als Präparate kommen α -Hydroxysäuren (AHAs) zum Einsatz, zu denen auch die Zitronensäure gehört. „Bei der Anwendung gering konzentrierter α -Hydroxysäuren (5 bis 15 %) treten unerwünschte Nebenwirkungen selten auf und äußern sich in leichten Hautirritationen, einer milden Rötung und gelegentlichem Kribbelgefühl. Nach Absetzen der Behandlung sind diese Erscheinungen rückläufig. Bei einer Schälbehandlung mit Einsatz von höheren Konzentrationen (> 20%) können länger persistierende Erytheme auftreten. Vielfach ist diese Rötung nicht gleichmäßig. Da die Eindringtiefe durch Talg und Lipide beeinflusst wird, ist oft ein fleckig-punktuell Erythem zu beobachten. In Einzelfällen kann es zu Dermatitis kommen, die komplikationslos abklingen oder aber auch eine bleibende Hyperpigmentierung hinterlassen können. So dringen beispielsweise die AHAs in entzündeten Arealen (Akne-Effloreszenzen) tiefer ein als in gesunder Haut“ (zitiert aus: Maushagen und Meyer-Rogge 1999).

Der Peeling-Effekt ist bei den Mitteln neben der Einwirkzeit und der Anwendungsdauer abhängig von der Art der AHA, der Konzentration sowie dem pH-Wert der Zubereitung. Für Zitronensäure und andere AHAs wird ein Hautpeeling durch kurzfristige Steigerung der Zellerneuerungsrate bei einem 4- bis 5-prozentigem Gehalt und einem pH-Wert von 3 angegeben. Es besteht eine starke Korrelation zwischen der Wachstums-stimulierenden Wirkung und irritativen Nebenwirkungen (GDCh 2000). Cosmetic Ingredient Review (CIR) stuft Produkte zur allgemeinen Verwendung mit maximal 10 % Glykol- oder Milchsäure bei einem pH-Wert von > 3,5 als sicher ein, empfiehlt jedoch einen gleichzeitigen Schutz der Haut vor UV-Strahlung (GDCh 2000). Das ehemalige Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) hatte sich zuletzt 1998 mit AHAs beschäftigt und festgestellt: „Von mehreren Mitgliedstaaten der EU wurde eine Regulierung der AHAs in der EU-Kosmetik-Richtlinie mit maximalen Einsatzkonzentrationen und obligatorischen Warnhinweisen für die Verbraucher und Verbraucherinnen gefordert. Aus Untersuchungen, die dem BgVV vorliegen, lässt sich ableiten, dass für Glykolsäure eine maximale Konzentration von 4 % im Fertigerzeugnis als sicher für den Verbraucher angesehen werden kann, wenn der pH-Wert 3,8 oder größer ist. Bei Milchsäure können Konzentrationen unter 2,5 % und ein pH-Wert von über 5 als sicher gelten. Der europäische Herstellerverband Colipa schlägt jedoch höhere Konzentrationen bis zu 10 oder 12 % bei einem pH-Wert gleich oder größer als 3,5 vor. Ob diese Konzentrationen von Glykolsäure und Milchsäure sowie die Verwendung der übrigen AHAs gesundheitlich unbedenklich sind, ist noch nicht ausreichend nachgewiesen“ (BgVV 1998). Auf europäischer Ebene hat sich das „Scientific Committee on Consumer Products and Non-Food Products intended for Consumers“ (SCCNFP) in den Jahren 2000 und 2004 mit Fragen der Sicherheit der AHAs in Hautreinigungsprodukten beschäftigt und kam zu ähnlichen Schlüssen (SCCNFP 2000, 2004). Zitronensäure wird seltener eingesetzt (Produkte mit einem Gehalt von bis zu 4 %, pH-Bereich 2,67 bis 5,38; SCCNFP 2000), es lagen keine Daten für entsprechende Bewertungen wie für Glykolsäure und Milchsäure vor.

3.2.1.5 Eigenuntersuchungen der Untersuchungsämter der Länder zu möglichen gesundheitlichen Risiken bei der Anwendung von „Candy-Sprays“

Landesuntersuchungsamt A

Bei dem Produkt mit dem höchsten dort festgestellten Zitronensäure-Gehalt (14,89 g/100 g) wurde eine sensorische Prüfung durchgeführt, bei der festgestellt wurde, dass das Produkt extrem auf der Zunge brennt. Es wird mitgeteilt, dass gegebenenfalls „die Lippen reflexartig

zusammengezogen [werden], so dass ein großer Teil der Lippen von den fein verteilten Aerosolen benetzt wird. Bei weiterer Entfernung ist der Strahl (Aerosolstrahl) aber nicht mehr schmal, sondern die Aerosole verteilen sich nicht nur auf den Lippen, sondern auch im Gesicht Die Lippen und die Haut werden derartig stark gereizt (geätzt), so dass die Lippen anschwellen, brennen... Das Anschwellen der Lippen hielt bei der Prüfperson mehrere Tage an. Die Haut brennt auch temporär. Auch beim Benetzen der Hände treten bereits Reizungen auf. Theoretisch können die fein verteilten Aerosole auch in die Augen gelangen. Das Aerosol, das aus der feinen Düse kommt, verteilt sich je nach Entfernung des Sprühkopfes vom Objekt auf eine Fläche mit einem Durchmesser von 7 bis 10 cm. Es ist daher nicht mit absoluter Sicherheit auszuschließen, dass feine Tropfen ins Auge gelangen.“

Diese Beobachtungen wurden offenbar nur bei **einer** Testperson gemacht; aus dem Gutachten geht nicht hervor, warum die Untersuchungen nicht bei anderen Testpersonen bestätigt wurden. Die mitgeteilte Beobachtung kann einen Hinweis auf ein generell bedenkliches hautschädigendes Potenzial des betreffenden „Candy-Sprays“ geben, es kann sich aber auch um eine seltene Reaktion handeln, die bei dieser Person auch bei niedrigerer Zitronensäure-Konzentration aufgetreten wäre. Zudem fehlen für die Beurteilung des Falles weitere Informationen, z.B. wie lange die aufgesprühte Flüssigkeit auf Lippen und Haut verblieb.

Landesuntersuchungsamt B

Es wird in den drei vorliegenden Gutachten jeweils einheitlich festgestellt: „Versuche an zwei Testpersonen ergaben, dass auch beim absichtlichen Sprühen der Flüssigkeit ins Auge nur geringe Mengen des Sprays tatsächlich ins Auge gelangen konnten, da das Auge sofort reflexartig geschlossen wurde. Die geringe Menge, die dennoch ins Auge gelangte, verursachte ein Brennen und Tränen des Auges. Diese Symptome waren aber nach wenigen Minuten wieder abgeklungen. Die Gefahr, dass hierdurch trotzdem eine Schädigung des Auges hervorgerufen werden kann, beurteilen wir als relativ gering.“

Es wurden dabei, wie unter 3.1.1 dargestellt, „Duo-Sprays“ untersucht, die jeweils aus zwei „Candy-Sprays“ mit sehr unterschiedlichen Zitronensäure-Gehalten bestanden. Ob die unterschiedliche Zusammensetzung zu unterschiedlichen Reaktionen führte, geht aus der Beschreibung nicht hervor.

3.3 Risikocharakterisierung von „Candy-Sprays“ mit erhöhtem Zitronensäure-Gehalt

Dem BfR liegen bisher keine Fallberichte über gesundheitliche Beeinträchtigungen nach Benutzung von „Candy-Sprays“ in Deutschland vor.

3.3.1 Sprühstoß in den Mund

Bei bestimmungsgemäßem Gebrauch des „Candy-Sprays“ (Sprühstoß direkt in den Mund) ist bei einem pH-Wert von ca. 2,0 und einer Zitronensäure-Konzentration von bis zu 21 % vermutlich nicht mit direkter Schädigung zu rechnen, wenn zwischen den Sprühstößen jeweils eine gewisse Zeit vergeht. Hiervon ist auszugehen, da durch den Sprühstoß ein intensives Geschmackserlebnis ausgelöst wird, das durch mehrere Sprühstöße hintereinander nicht oder nicht wesentlich intensiviert werden kann. Bei dieser Einschätzung spielt eine wesentliche Rolle, dass die mit einem Sprühstoß abgegebene Menge gering ist (ca. 150 mg nach eigener Untersuchung eines „Candy-Sprays“) und damit auch die Menge der sauren Valenzen gering ist; es ist davon auszugehen, dass diese Menge, verteilt auf viele kleine Tröpfchen, auf eine größere Oberfläche im Mundraum trifft und dort durch den Speichel in-

nerhalb von Minuten verdünnt und gepuffert wird. Mit einer schmerzhaften Reaktion auf einen Sprühstoß ist bei Vorschädigung der Schleimhaut (z.B. Wunden im Mundraum) zu rechnen. Dies würde aber in gleicher Weise z.B. auch durch Zitronensaft ausgelöst werden, und die betreffende Person wird in diesem Fall auf die weitere Anwendung verzichten.

Generell problematisch insbesondere für Kinder sind stark saure Lebensmittel mit Blick auf die Schädigung des Zahnschmelzes. Die Anwendung von „Candy-Sprays“ mit hohen Zitronensäure-Gehalten kann dazu führen, dass durch chemisches Herauslösen von Mineralstoffen aus dem Zahnschmelz eine Demineralisierung entsteht oder zumindest begünstigt wird. Die Untersuchungen der pädiatrischen Zahnklinik in Rotterdam (Gambon et al. 2006, 2009) kamen zu dem Ergebnis, dass „Candy-Sprays“ bei Kindern ein hohes Risiko für Karies und Zahnschmelzerosionen haben, und dass die Benutzung dieser Sprays soweit wie möglich reduziert werden sollte. Möglicherweise ist eine direkte Einwirkung auf die Zahnoberfläche (ein Teil des Sprühstoßes wird unvermeidlich auch Zähne direkt treffen) besonders problematisch, Untersuchungsdaten liegen hierzu jedoch nicht vor. Da „Candy-Sprays“ offenbar auf ein Geschmackserlebnis abzielen, ist mit einem Gebrauchsverhalten zu rechnen; es ist als besonders problematisch anzusehen, wenn regelmäßig kleine Säuremengen in den Mundraum eingebracht werden.

Insbesondere bei Kindern ist daher in Anbetracht möglicher Risiken die Verwendung von „Candy-Sprays“ abzuraten. Bei ihnen kommt hinzu, dass der sichere Umgang mit einem Spray erst im Alter von mehreren Jahren möglich ist; dies bezieht sich sowohl auf feinmotorische Fähigkeiten als auch auf den mentalen Reifungsprozess, ein solches Spray nur bestimmungsgemäß und nicht wie ein Spielzeug einzusetzen (Gefahr der Augenverletzung bei sich und anderen; Gefahr des probeweisen Trinkens der Flüssigkeit nach Abschrauben des Verschlusses – siehe Bericht über Laryngospasmus 3.2.1.2). Daher sollten „Candy-Sprays“ generell Kindern bis ins schulpflichtige Alter hinein nicht unbeaufsichtigt in die Hand gegeben werden; der vorhandene Warnhinweis - nur bezogen auf die abnehmbare Kappe des Sprühkopfes („nicht geeignet für Kinder unter 3 Jahren – verschluckbare Kleinteile“) - erscheint dem BfR nicht ausreichend.

Als weiteres Risiko ist ein mögliches Inhalieren (versehentlich oder absichtliches Ausprobieren) zu diskutieren. Bei der Beurteilung der inhalationstoxikologischen Eigenschaften eines Produkts spielen neben den Eigenschaften der Inhaltsstoffe die Lösemittelzusammensetzung und vor allem die Größe der Tröpfchen, die nach einem Sprühstoß im Aerosol entstehen, eine entscheidende Rolle. Eine Analyse der Aerosole von Sprayprodukten zeigt, dass Treibgas-basierte Sprays Tröpfchen in einem Größenbereich von im Mittel 50 bis 200 nm in Konzentrationen von 10^5 bis 10^6 pro cm^3 bei einem Sprühstoß von 10 Sekunden freisetzen (Feilberg et al. 2008). Bei der Anwendung von Pumpsprays sind nanoskalige Partikel nicht nachweisbar; Vergiftungsfälle sind fast ausschließlich von Treibgassprays bekannt geworden. Ein Laryngospasmus aufgrund einer Reizung im Kehlkopf-Bereich gegenüber der inhalierten Zitronensäure-haltigen Flüssigkeit ist als unwahrscheinlich einzuschätzen, kann aber nicht vollständig ausgeschlossen werden. Sollten bei Inhalation relevante Mengen das Bronchialsystem erreichen können, sind Asthmatiker und Personen mit hyperreagiblen Bronchialsystem als besonders gefährdet anzusehen.

3.3.2 Sprühstoß auf Lippen und angrenzende Hautareale

Eine Benetzung der Lippen und der angrenzenden Hautareale bei Anwendung von „Candy-Sprays“ ist insbesondere bei ungeübten Nutzern und Kindern einzukalkulieren und muss sicher sein. Bei einer solchen Benetzung ist jedoch davon auszugehen, dass die Einwirkzeit üblicherweise nur kurz ist, weil die außerhalb des Mundes aufgetroffene Flüssigkeit schnell

abgeleckt oder abgewischt wird – im Gegensatz zum Vorgehen mit AHA-Säuren beim Haut-Peeling, die häufig nicht nur auf der Haut verbleiben, sondern über einen längeren Zeitraum angewendet werden.

3.3.3 Sprühstoß in die Augen

Auch wenn das Sprühen in die Augen als „nicht bestimmungsgemäß“ einzustufen ist, muss insbesondere bei Kindern damit gerechnet werden. Die Verpackung der „Candy-Sprays“ enthält einen entsprechenden Warnhinweis. Sollte ein Sprühstoß von einem „Candy-Spray“ mit hohem Zitronensäure-Anteil direkt die Augen treffen, ist mit einer stark irritativen Wirkung zu rechnen. Unter welchen Bedingungen es möglich ist, dass hierdurch eine bleibende Schädigung der Hornhaut verursacht wird, kann beim derzeitigen Wissensstand nicht vorhergesagt werden. Es ist davon auszugehen, dass viele Faktoren auf Seiten des „Candy-Sprays“ beteiligt sein können (pH-Wert, Zitronensäure-Konzentration, weitere Inhaltsstoffe im Spray), dass aber auch die applizierte Menge und die Einwirkzeit wichtige Faktoren sind. Wie in den Gutachten einer Landesbehörde beschrieben (siehe 3.2.1.5), ist es möglich, dass nur geringe Mengen des Spühstrahls tatsächlich ins Auge gelangen, weil das Auge sofort reflexartig geschlossen wird. Zudem ist durch die Irritation des Auges mit einer schnellen Tränenbildung zu rechnen, die zu einer Verdünnung und zum Auswaschen der Spray-Flüssigkeit führt. Trotz dieser protektiven Funktionen ist es aber offenbar möglich, unter unglücklichen Umständen und bei sehr hoher Zitronensäure-Konzentration durch Spritzer in die Augen eine schwerwiegende Schädigung hervorzurufen (Fallbericht mit gesättigter Zitronensäure-Lösung, UNEP 2000, siehe 3.2.1.3). Sicherlich gibt es eine Zitronensäure-Konzentration, unterhalb derer auch bei unglücklichen Umständen der Applikation und längerer Einwirkzeit keine bleibende Schädigung der Hornhaut auftritt; wo diese liegt ist jedoch derzeit nicht bekannt.

3.4 Gesamtbeurteilung und Handlungsoptionen

Bei den genannten möglichen gesundheitlichen Risiken ist ein hoher Zitronensäure-Gehalt im „Candy-Spray“ vermutlich ein wesentlicher Faktor, der den Schweregrad einer möglichen Schädigung bedingt. Es liegen derzeit jedoch keine belastbaren wissenschaftlichen Daten für einzelne Effekte vor, die es erlauben würden, eine Grenze zwischen sicher und unsicher bei 10 % zu ziehen und dementsprechend „Candy-Sprays“ mit einem deutlich erhöhten Zitronensäure-Anteil (>10 %) aus diesem Grund als nicht sicheres Lebensmittel nach Art. 14 VO (EG) Nr. 178/2002 zu bewerten.

Das BfR sieht das Produkt „Candy-Spray“ in der Gesamtsicht dennoch wegen der möglichen Risiken als nicht sicher an. Als kritisch ist dabei besonders ein Augenkontakt anzusehen. Zwar enthält die Verpackung einen entsprechenden Hinweis („nicht in die Augen sprühen“), jedoch kann von Kindern bis ins schulpflichtige Alter hinein ein ausschließlich bestimmungsgemäßer Gebrauch nicht erwartet werden; ihnen sollte ein „Candy-Spray“ nicht unbeaufsichtigt in die Hand gegeben werden. Gleiches gilt für das einfache Abschrauben des Spraykopfes und das dann mögliche Trinken der Lösung mit dem Risiko von ernsthaften Atemproblemen (z.B. Laryngospasmus). Der vorhandene Warnhinweis nur bezogen auf die abnehmbare Kappe des Sprühkopfes („nicht geeignet für Kinder unter 3 Jahren – verschluckbare Kleinteile“) erscheint dem BfR nicht ausreichend.

Mit Bezug auf die besondere Applikationsform eines Sprays, auf die Zielgruppe Kinder und auf die oben beschriebenen möglichen Risiken ist das Produkt „Candy-Sprays“ in der vorliegenden Form nach Auffassung des BfR nicht sicher im Sinne von Art. 14 VO (EG) Nr. 178/2002 und daher so nicht verkehrsfähig.

Als Handlungsoptionen kommen z.B. in Frage:

- Die Anbringung der zusätzlichen Warnhinweise „nicht unbeaufsichtigt Kindern unter 8 Jahren in die Hand geben“ und „nicht regelmäßig anwenden – Gefahr von Zahnschäden“.
- Die Anbringung eines Mechanismus, der verhindert, dass der Spraykopf abgeschraubt werden kann.
- Die Begrenzung des Zitronensäure-Gehaltes auf den Bereich der Gehalte von Zitronensaft (maximal 7 %).

4 Referenzen

Bagley DM, Bruner LH, de Silva O, Cottin M, O'Brien KAF, Uttley M, Walker AP (1992) An evaluation of five potential alternatives in vitro to the rabbit eye irritation test in vivo. *Toxicol in Vitro* 6:275-284.

BfR (2004) Hohe Gehalte an Zitronensäure in Süßwaren und Getränken erhöhen das Risiko für Zahnschäden. Aktualisierte Stellungnahme* Nr. 006/2005 vom 9. Januar 2004
http://www.bfr.bund.de/cm/208/hohe_gehalte_an_zitronensaure_erhoehen_das_risiko_fuer_zahnschaeden.pdf

BgVV (1998) BgVV rät zur Vorsicht bei der Anwendung von kosmetischen Mitteln mit Alpha-hydroxysäuren. Stellungnahme vom 12.11.1998.
www.bfr.bund.de/cd/241

Feilberg A, Toenning K, Jacobsen E, Hemmersam AG, Soborg I, Cohr KK (2008) Survey and Health Assessment of possible health hazardous compounds in proofing sprays. *Survey of Chemical Substances in Consumer Products 2008*: 98.

Fuglsang G, Madsen C, Saval P, Osterballe O (1993) Prevalence of intolerance to food additives among Danish school children. *Pediatr Allergy Immunol* 4:123-129.

Gambon DL, Brand HS, [Nieuw Amerongen AV](#) (2009) The erosive potential of candy sprays. *Br Dent J* 206:E20; discussion 530-1.

Gambon DL, van den Keijbus PA, van Amerongen AN (2006) [Candy sprays and -gels: effect on salivary flow and pH]. *Ned Tijdschr Tandheelkd.* 113:27-32.

GDCh (Gesellschaft Deutscher Chemiker) (2000) Datenblätter zur Bewertung der Wirksamkeit von Wirkstoffen in kosmetischen Mitteln: Hydroxysäuren und andere organische Säuren mit vergleichbarer Wirkung, Herausgegeben von der Arbeitsgruppe Kosmetische Mittel
www.gdch.de/strukturen/fg/lm/ag/hydroxys.pdf

Maushagen E, Meyer-Rogge D (1999) Fruchtsäuren – Wissenschaftliche Aspekte und therapeutische Anwendung in der Praxis. *Dt Derm* 47, 403-407.

Nishino T, Isono S, Shinozuka N, Ishikawa T (2008) Coughing induced by airway irritation modulates the sensation of air hunger. *J Physiol* 586:649-658.

SCCNFP (the Scientific Committee on Consumer Products and Non-Food Products intended for Consumers) (2000) Position paper concerning the safety of alpha-hydroxy acids.

http://ec.europa.eu/health/archive/ph_risk/committees/sccp/documents/out284_en.pdf

SCCNFP (the Scientific Committee on Consumer Products and Non-Food Products intended for Consumers) (2004) Updated position paper concerning consumer safety of alpha-hydroxy acids.

http://ec.europa.eu/health/archive/ph_risk/committees/sccp/documents/out121_en.pdf

UNEP (United Nations Environment Programme) (2000) Citric Acid.

www.inchem.org/documents/sids/sids/77929.pdf

Walsh WE (1979) Atopic dermatitis associated with citric and malic acid intolerance. *Minn Med* 62:637-639.

WHO (1974) Toxicological evaluation of some food additives including anticaking agents, antimicrobials, antioxidants, emulsifiers and thickening agents. World Health Organization, Genf. WHO Food Additives Series, No. 5, 170-172

<http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v05je24.htm>