

Elementspurenanalytik

Analytik von kosmetischen Mitteln

Nicole Prühs, Kerstin Schöberl und Renate Habernegg

Pflegende wie auch dekorative kosmetische Mittel werden von vielen Menschen täglich benutzt. Zu den pflegenden Produkten zählen vor allem Cremes und Lotionen, während dekorative Kosmetikprodukte zur Verschönerung des Äußeren dienen. Neben den klassischen Produkten wie Lippenstift, Lidschatten, Kajal und Rouge gehören auch Theater- und Karnevalsschminken zu dieser Produktgruppe.



Nicole Prühs

›› Zur Person

Staatl. gepr. Lebensmittelchemikerin, über 10 Jahre Erfahrung im Bereich Elementanalytik, Obfrau der §64-LFGB-AG „Elementanalytik“, Co-Projektleitung zur Bestimmung von Elementen in kosmetischen Mitteln auf ISO-Ebene sowie Mitarbeit in verschiedenen AGs auf Bundesebene und bei DIN/CEN zum Thema Elementanalytik ‹‹

Die Verwendung von bestimmten toxischen Schwermetallverbindungen in Kosmetika ist zwar nach Art. 14 der EU-Kosmetikverordnung [1] untersagt, allerdings werden „technologisch unvermeidbare Rückstände“ in geringer Menge vom Gesetzgeber toleriert. Derartige Rückstände gelangen in der Regel über Rohstoffe in die kosmetischen Produkte. Bei der Herstellung von dekorativen Kosmetika werden beispielsweise Farbstoffe oder -pigmente verwendet, die mit unerwünschten Stoffen wie Blei, Cadmium, Quecksilber, Nickel, Antimon und Arsen verunreinigt sein können. Darüber hinaus weist Nickel ein hohes allergenes Potenzial auf und ist aus diesem Grund in kosmetischen Mitteln ebenfalls unerwünscht.

Amtliche oder standardisierte Methoden

Bis zum Jahr 2016 gab es allerdings keine veröffentlichte amtliche oder standardisierte Methode, nach der Elementgehalte in kosmetischen Mitteln oder den verwendeten Rohstoffen einheitlich bestimmt werden konnten. In der Praxis wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Verfahren angewandt, angefangen bei Methoden zur Bestimmung von löslichen Anteilen in

Anlehnung an die DIN EN 71-3 [2] bis hin zu Aufschlüssen zur Ermittlung von Gesamtgehalten, teilweise auch unter Verwendung von Flusssäure. Oftmals wurden Methoden, die für andere Matrizes, z. B. Lebensmittel, entwickelt wurden, zur Untersuchung der kosmetischen Mittel abgewandelt. Die mit diesen unterschiedlichen Verfahren erzielten Ergebnisse sind jedoch nicht miteinander vergleichbar. Eine fachliche Beurteilung war so so wohl für Behörden zur Überwachung der Anforderungen der EU-Kosmetikverordnung als auch für die Hersteller von kosmetischen Mitteln im Rahmen der Sorgfaltspflicht schwierig und führte zu einer fehlenden Rechtssicherheit auf beiden Seiten.

Im Hinblick auf die technologische Vermeidbarkeit ist der tatsächlich vorliegende Gehalt an toxischen Elementen maßgeblich. Daher sind zur Beurteilung, ob die Vorgaben der EU-Kosmetikverordnung eingehalten werden, grundsätzlich die Gesamtgehalte heranzuziehen. Eine Stellungnahme des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR) [3] macht darüber hinaus deutlich, dass technisch vermeidbare Rückstände an toxischen Elementen in kosmetischen Mitteln in der Regel nicht

in Größenordnungen vorliegen, die toxiologisch relevant sind. Daher sind Elementgehalte, die mittels Extraktionen mit simulierten Körperflüssigkeiten (Schweißsimulanz, Magensäure [2]) ermittelt werden und damit eventuelle Belastungen der Verbraucher bei der Anwendung widerspiegeln, in diesem Fall nicht maßgeblich.

Bestimmung der Gesamtgehalte an Elementen

Zur Bestimmung von Gesamtgehalten an Elementen wird üblicherweise ein Aufschluss durchgeführt, der die organischen Matrixbestandteile weitgehend entfernt und die zu bestimmenden Elemente in lösliche Verbindungen überführt. Hierfür werden verschiedene konzentrierte Säuren, in der Regel Salpetersäure, auch unter Zusatz von Wasserstoffperoxid oder Salzsäure, verwendet. Unter Einwirkung von hohem Druck und hoher Tempera-



Kerstin Schöberl

Staatl. gepr. Dipl.-Lebensmittelchemikerin am CVUA Karlsruhe mit Schwerpunkt Elementanalytik u. a. von kosmetischen Mitteln; Obfrau u. a. des DIN-Arbeitsausschusses „Elemente und ihre Verbindungen“ und der LChG-AG „Elemente und Elementspezies“ und Mitglied weiterer AGs auf Bundesebene und bei CEN

tur erhält man farblose, klare Aufschlüssen, die zur Messung der Elemente beispielweise mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) oder optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) eingesetzt werden können.

DLR | Deutsche Lebensmittel-Rundschau

Freie Redakteurinnen/Redakteure gesucht!

Sie haben neueste Erkenntnisse aus der Lebensmittel-Forschung und möchten diese anderen mitteilen? Sie sind Spezialist(in) der Lebensmittelchemie und möchten Ihr Wissen anderen zugänglich machen? Sie sind auf der Suche nach neuen Herausforderungen und daran interessiert, Fachwissen zu publizieren? Dann melden Sie sich bei uns! Werden Sie Teil unseres Teams und lassen Sie andere an ihrem Know-how teilhaben! Erhöhen Sie Ihren Bekanntheitsgrad und sichern Sie sich Ihren persönlichen Zugang zu dem umfangreichen Wissen eines renommierten Fachverlages!

Haben wir Ihr Interesse geweckt? Dann können Sie uns gerne kontaktieren:

B. Behr's Verlag GmbH & Co. KG

Jörg Grajewski

joerg.grajewski@behrs.de

B. Behr's Verlag GmbH & Co. KG · Averhoffstraße 10 · 22085 Hamburg · www.behrs.de



Dr. Renate Habernegg
Staatl. gepr. Lebensmittelchemikerin, LGL Bayern in Oberschleißheim; seit über 20 Jahren Erfahrung in der Elementanalytik, u. a. in Lebensmitteln, Bedarfsgegenständen, Kosmetik und pharmazeutischen Präparaten; Mitarbeit in verschiedenen AGs auf Bundesebene und bei DIN/CEN zum Thema Elementanalytik

Grundsätzlich sollten Aufschlusslösungen zur Vermeidung von Störungen bei der Messung oder Minderbefunden klar und farblos vorliegen. Dies ist bei kosmetischen Mitteln aufgrund der vielfältigen Zusammensetzung der Produkte und somit beim Vorliegen bestimmter Inhaltsstoffe nicht in allen Fällen möglich. Die Produktpalette reicht von überwiegend organischen Produkten wie beispielsweise Cremes und Lotionen bis hin zu überwiegend anorganischen Produkten wie Lidschatten oder Puder. Sonnencremes enthalten häufig Titandioxid als physikalischen Lichtschutzfilter und viele Zahncremes abrasive Partikel auf Siliciumbasis. Daher sind je nach angestrebtem Untersuchungsziel die zu wählenden Bedingungen für einen Totalaufschluss sehr unterschiedlich. Während Produkte mit rein organischen Inhaltsstoffen auch unter den im Lebensmittelbereich üblichen Aufschlussbedingungen mit Salpetersäure komplett aufgeschlossen werden können, lassen sich Titandioxid und andere schwerlösliche anorganische Verbindungen meist nur unter Verwendung von Flusssäure vollständig in Lösung bringen.

Hinsichtlich des toxischen Potenzials von Flusssäure, der notwendigen Vorkehrungen aus Gründen des Arbeitsschutzes sowie der speziellen Anforderungen an die Materialien des Probenzuführungssystems bei der Messung ist der Einsatz von Flusssäure in der täglichen Routine nicht erwünscht. Mit anderen Säuremischungen ist ein Totalaufschluss jedoch aufgrund der chemischen Eigenschaften der zu untersuchenden Produkte nicht immer möglich. Um dennoch von verschiedenen Laboratorien vergleichbare Ergebnisse zu bekommen, die für eine zuverlässige Beurteilung herangezogen werden können, wurde eine Konventionmethode mit genau definierten Aufschlussbedingungen für kosmetische Mittel erarbeitet.

Entwickelte Methode

Die Arbeitsgruppen „Kosmetische Mittel“ und „Elemente und Elementspezies“ der Lebensmittelchemischen Gesellschaft

in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) haben dazu gemeinsam Rahmenbedingungen für eine Methode erarbeitet. Das vorrangig interessierende Elementspektrum (Arsen, Antimon, Barium, Blei, Cadmium, Nickel und Quecksilber) wurde festgelegt. Außerdem sollte das Verfahren in der Routine für alle Kosmetikprodukte anwendbar sein.

Die Arbeitsgruppe „Elemente und Elementspezies“ hat zunächst ein Verfahren für den Aufschluss entwickelt: 200 mg des möglichst homogenen kosmetischen Mittels werden mit 5 mL konzentrierter Salpetersäure (65 %) und 1 mL konzentrierter Salzsäure (30 %) für 30 min in einem Mikrowellenaufschlussgerät bei 200 °C aufgeschlossen. Eventuell auftretende Rückstände werden bei dieser Methode in Kauf genommen.

Um auch in den Fällen vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, bei denen ein Komplettaufschluss nicht möglich ist, müssen die beschriebenen Aufschlussbedingungen (Temperatur und Haltezeit) sowie das Verhältnis von Einwaage zu eingesetzter Säuremenge daher exakt eingehalten werden. Um das Erreichen und die Haltezeit der Aufschlussstemperatur sicherzustellen, muss ein Temperaturmessfühler verwendet werden, der die Temperatur direkt im Aufschlussgefäß misst.

Um Minderbefunde bei der Bestimmung von Antimon zu vermeiden, ist der Zusatz von Salzsäure während des Aufschlusses zwingend notwendig. Daneben spielen für zuverlässige Antimongehalte das Gefäßmaterial sowie der Zustand der Aufschlussgefäße eine Rolle. Adsorptionseffekte können beispielsweise an rauen Oberflächen von gebrauchten Gefäßen oder auch bei Gefäßen aus Teflon auftreten. Als gut geeignetes Material für Aufschlussgefäße hat sich Quarzglas erwiesen.

Die anschließende Messung der Elemente wird mit klassischen spektroskopischen Methoden wie der ICP-MS, ICP-OES oder Kaltdampf-AAS durchgeführt. Die Wahl der Messtechnik wird letztendlich durch den Analyten und den erwarteten Konzentrationsbereich bestimmt.

›› Für die technologische Vermeidbarkeit ist der tatsächlich vorliegende Elementgehalt maßgeblich. ‹‹

Die GDCh-AG „Elemente und Elementspezies“ hat damit ein Methodenpaket erarbeitet, das den standardisierten Aufschluss, die Messung von Arsen, Antimon, Barium, Blei, Cadmium und Nickel mittels ICP-MS und ICP-OES sowie die Bestimmung von Quecksilber mittels Kaltdampf-AAS umfasst.

Methodenprüfender Ringversuch

Um die Robustheit der erarbeiteten Verfahren für eine breite Produktpalette an kosmetischen Mitteln aufzuzeigen und um die Methode zu validieren, wurde von der §64-LFGB-Arbeitsgruppe „Elementanalytik“ des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) ein methodenprüfender Ringversuch nach ISO 5725-2 [4] organisiert. Die Suche nach geeignetem Untersuchungsmaterial gestaltete sich allerdings schwierig, da für die Matrix „kosmetische Mittel“ keine geeigneten Referenzmaterialien mit definierten Elementgehalten auf dem Markt verfügbar sind. Ausreichende Probenmengen für alle Teilnehmer bereitzustellen und die Durchführung der Homogenitäts- und Stabilitätstests stellten eine weitere Herausforderung dar.

Letztendlich konnten sieben verschiedene Proben, davon eine „Doppel-Blind-Probe“ für ein geschichtetes Ringversuchsdesign nach ISO 5725-3 [5], an die Teilnehmer verschickt werden.

Für den Ringversuch wurden Lippenstift, Tattoofarbe, Lidschatten, Bodylotion, Zahncreme und Make-up als Probenmaterialien ausgewählt, um die sehr heterogene Gruppe der kosmetischen Mittel hinsichtlich der verschiedenen Eigenschaften wie fest-flüssig, fettig-wässrig, organische-anorganische Bestandteile etc. durchschnittlich abzubilden. Tattoofarben wurden in die Reihe der Ringversuchsproben mit aufgenommen, um die

Untersuchungsverfahren auch für diese Produktgruppe validieren zu können. Der angestrebte Messbereich orientierte sich an den bislang verwendeten Richtwerten des früheren Bundesgesundheitsamtes [6] und an den aktuellen Richtwerten der EU-Resolution für Tattoofarben [7].

Die daraus resultierenden zum Teil recht niedrigen Elementgehalte (Arbeitsbereiche ICP-MS s. Abb. 1) konnten mittels ICP-OES analytisch häufig nicht erreicht werden, sodass diese Methode nur für die Elemente mit höheren Gehalten wie Barium und Nickel erfolgreich validiert wer-

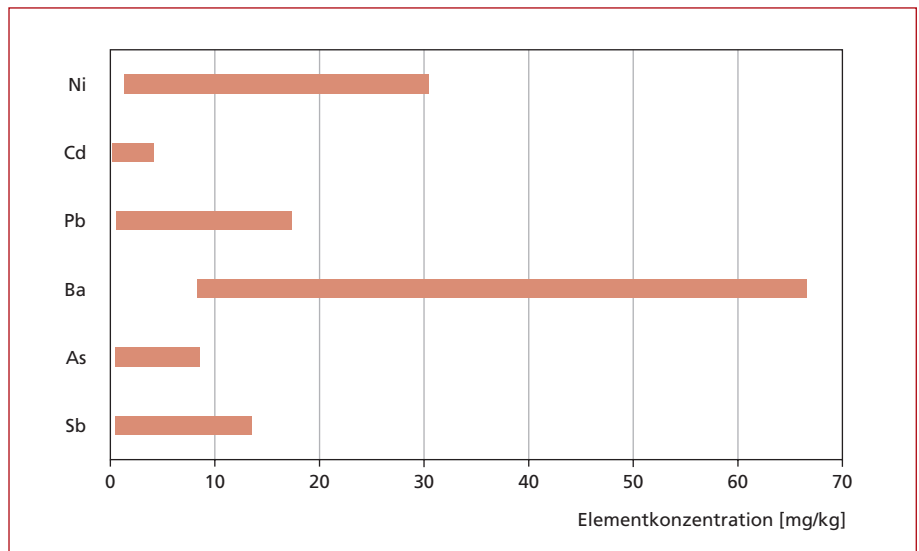


Abb. 1 Arbeitsbereiche ICP-MS

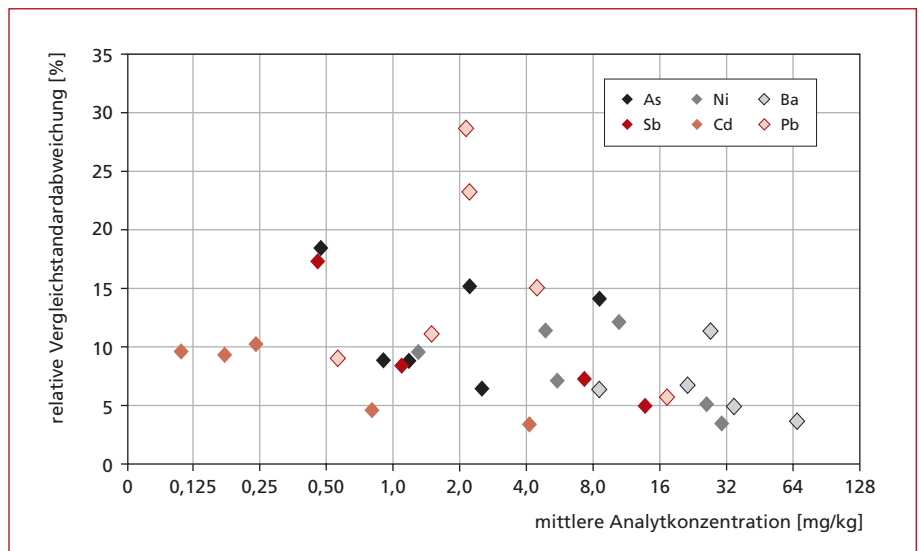


Abb. 2 Vergleichsstandardabweichung bei Messungen mit ICP-MS

» Die in der Methode beschriebenen Aufschlussbedingungen müssen exakt eingehalten werden. «

den konnte. Mittels ICP-MS lässt sich dagegen das gesamte Elementspektrum abdecken. Quecksilber wurde spezifisch mit der Kaltdampf-AAS bestimmt. Die Vergleichsstandardabweichung liegt für alle Probe-Element-Kombinationen unter 30 % (Abb. 2).

Die hier vorgestellten Methoden zur Bestimmung von Elementen in kosmetischen Mitteln sind in der Amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB unter K 84.00-29 (Aufschluss) und K 84.00-31 (ICP-MS), K 84.00-32 (ICP-OES) und K 84.00-33 (Kaltdampf-AAS), veröffentlicht.

Fazit

Damit stehen nun zur Elementuntersuchung von kosmetischen Mitteln eine standardisierte Aufschluss- und drei Messmethoden zur Verfügung. Deren Anwendung führt zu reproduzierbaren Ergebnissen und ermöglicht so eine zuverlässige Beurteilung der untersuchten Produkte. Auf dieser Grundlage konnte bereits das bundesweite Monitoring von Elementgehalten in verschiedenen kosmetischen Mitteln gestartet und daraus erste Ergebnisse abgeleitet werden [8]. Zukünftig sollen die Methoden erweitert werden und die Bestimmung weiterer Elemente, beispielsweise Aluminium, Kobalt oder Chrom in die Amtliche Methodensammlung integriert werden.

Literatur

- [1] Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel. ABl L 342, 59–207 (2009); online unter: eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1223&from=DE; letzter Zugriff am 15.5.2017.
- [2] DIN EN 71-3: Sicherheit von Spielzeug – Teil 3: Migration bestimmter Elemente, Dezember 2014.
- [3] BfR: Kosmetische Mittel: BfR empfiehlt Schwermetallgehalte über Reinheitsanforderungen der Ausgangsstoffe zu regeln. Stellungnahme Nr. 025/2006 des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR) vom 5.4.2006; online unter:

www.bfr.bund.de/cm/343/kosmetische_mittel_bfr_empfiehl_schwermetallgehalte_ueber.pdf; letzter Zugriff am 15.5.2017.

- [4] DIN ISO 5725-2: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen, Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens, Dezember 2002.
- [5] DIN ISO 5725-3: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen, Teil 3: Präzisionsmaße eines vereinheitlichten Messverfahrens unter Zwischenbedingungen, Februar 2003.
- [6] BGA: Mitteilungen des Bundesgesundheitsamtes (BGA): Technisch vermeidbare Gehalte an Schwermetallen in kosmetischen Erzeugnissen. BGBl 28 (7), 216 (Juli 1985).
- [7] Council of Europe, Resolution RES AP (2008) 1 on Requirements and Criteria for the Safety of Tattoos and Permanent Make-up, Februar 2008.
- [8] BVL: Technically avoidable heavy metal contents in cosmetic products. JVL 12, 51–53 (2016); doi:10.1007/s00003-016-1044-2

›› Die Wahl der Messtechnik wird durch den Analyten und den erwarteten Konzentrationsbereich bestimmt. ‹‹

Anschrift der Autorinnen

Nicole Prühs

Amt für Verbraucherschutz
Kreis Mettmann
Düsseldorfer Str. 26
40822 Mettmann
nicole.pruhs@kreis-mettmann.de

Kerstin Schöberl

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA) Karlsruhe
Weißburger Str. 3
76187 Karlsruhe
kerstin.schoeberl@cvuaka.bwl.de

Dr. Renate Habernegg

Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL)
Veterinärstraße 2
85764 Oberschleißheim
renate.habernegg@lgl.bayern.de