



Autoren: Dr. Aurélie Bugey, Dr. Urs Hauri

1.1.1 Dekorative Kosmetik für die Augen / Nitrosamine

Gemeinsame Kampagne des Verbandes der Kantonschemiker der Schweiz (VKCS), Schwerpunktlabors Genf und Basel-Stadt

Anzahl untersuchte Proben: 184
Anzahl beanstandete Proben: 15 (8%)

Ausgangslage und Untersuchungsziele

Dekorative Kosmetik für die Augen wie Lidschatten, Mascara oder Eyeliner sind überdurchschnittlich oft mit dem genotoxischen Stoff N-Nitrosodiethanolamin (NDELA) verunreinigt. Entsprechende Meldungen finden sich zum Beispiel im Europäischen Warnsystem für Non Food Produkte RAPEX. Untersuchungen dieser Produktkategorie durch das Kantonale Laboratorium Basel-Stadt (2010¹, 2011² und 2013³) und den SCAV Genève (2015) bestätigten diesen Befund. Die meisten Produkte, welche in den Jahren 2010 und 2011 bezüglich NDELA beanstandet wurden, waren 2013 nicht mehr auf dem Markt. Auf Grund der enormen Auswahl an unterschiedlichen Produkten werden aber immer wieder neue Produkte angetroffen, welche den gesetzlichen Anforderungen nicht genügen.

Nitrosamine wie NDELA werden Kosmetika nicht zugesetzt. Sie stammen entweder aus verunreinigten Rohstoffen oder werden in den Fertigprodukten als Folge unerwünschter Reaktionen von sekundären Aminen wie z.B. Diethanolamin (DEA) mit nitrosierenden Stoffen gebildet. DEA ist seinerseits eine Verunreinigung von Kosmetik-Rohstoffen wie Triethanolamin (TEA) oder Cocamide DEA respektive ein Abbauprodukt derselben Stoffe. Wegen der Gefahr der Nitrosaminbildung sind sekundäre Amine wie DEA in Kosmetika verboten. Die Verwendung von TEA ist zulässig sofern der Grenzwert von 2.5% und gewisse Reinheitsanforderungen eingehalten werden. Sie erfordert von den Herstellern jedoch einiges Formulierungsgeschick damit bei Herstellung und Lagerung der Produkte keine krebserzeugenden Nitrosamine gebildet werden. Die Internationale Standardisierungs-Organisation ISO hat das Wissen zur Vermeidung der Nitrosaminbildung in einem Technischen Report⁴ festgehalten. Trotz des vorhandenen Wissens haben einige Hersteller Probleme, Nitrosamin-freie Produkte auf den Markt zu bringen. In einigen Fällen wird zu wenig beachtet, dass Nitrosamine auch nach der Herstellung bis zu ihrem Gebrauch entstehen können. Mit einer Schweizweiten Marktüberwachungs-Kampagne wollte der Verband der Kantonschemiker die aktuelle Marktsituation analysieren und diese durch erhöhte Präsenz verbessern.

¹ http://www.kantonslabor.bs.ch/dms/kantonslabor/download/berichte/berichte-2010/JB_DekorativeKosmetika_2010.pdf

² http://www.kantonslabor.bs.ch/dms/kantonslabor/download/berichte/berichte-2011/JB_Deko_2011.pdf

³ http://www.kantonslabor.bs.ch/dms/kantonslabor/download/berichte/berichte-2013/DekorativeAugenkosmetika_2013.pdf

⁴ ISO/TR 14735:2013(en) - Cosmetics — Analytical methods — Nitrosamines: Technical guidance document for minimizing and determining N-nitrosamines in cosmetics

Gesetzliche Grundlagen

Die Anforderungen an kosmetische Mittel sind in der Verordnung über kosmetische Mittel (VKos) geregelt. Kosmetische Mittel dürfen keine Nitrosamine enthalten. Der Rohstoff Triethanolamin darf nicht mehr als 50 µg/kg NDELA respektive nicht mehr als 0.5% Diethanolamin enthalten. Bei seiner Verwendung muss eine Nitrosamin-Bildung vermieden sowie nitritfreie Verpackungen verwendet werden.

Parameter	Anforderungen
Triethanolamin	VKos, Art. 2, Abs. 3, Anhang 3
Verbotene Stoffe:	VKos, Art. 2, Abs. 4, Anhang 4
• Nitrosamine	Nr. 410
• Sekundäre Alkylamine und Alkanolamine und deren Salze	Nr. 411

Probenbeschreibung

Bei den Produkten handelte es sich um Mascara, Eyeliner und Lidschatten. Die Produkte wurden bei Importeuren, Warenhäusern, Parfümerien, Apotheken, Billigst- und Ethno-Shops sowie Kosmetik- und Haarsalons der Schweiz erhoben.

Prüfverfahren

Parametergruppe	Methode
N-Nitrosamine	HPLC-MS/MS nach Extraktion mit Wasser oder Methanol/Wasser-Mischungen

Ergebnisse und Massnahmen

Insgesamt wurden in 15 der untersuchten 184 Produkte (8%) Nitrosamine in Mengen oberhalb 20 µg/kg nachgewiesen. Gehalte von mehr als 20 µg/kg gelten in Dekorativprodukten für die Augen als technisch vermeidbar und sind zu beanstanden. Die Hersteller wurden aufgefordert, die Präsenz der Nitrosamine abzuklären und Massnahmen zu treffen, den Gehalt von Nitrosaminen zu reduzieren. Bei 11 Produkten (6%; 84 – 3100 µg/kg) mit Gehalten signifikant oberhalb 50 µg/kg wurden zudem Verkaufsverbote ausgesprochen.

Tabelle 1 - Beanstandungen nach Produktkategorie

Produkt-Typ	Anzahl Proben	Beanstandet	Verkaufsverbot
Mascara	111	12 11%	9 8%
Lidschatten	31	0 0%	
Flüssige Eyeliner	37	3 8%	2 5%
Kajal	5	0 0%	
Total	184	15 8%	11 6%

Der Höchstwert von 3100 µg/kg NDELA wurde in einem Mascara aus einem Haarsalon nachgewiesen. Ein weiteres Mascara enthielt 940 µg/kg NDELA. Die restlichen Proben wiesen deutlich weniger NDELA (33 bis 240 µg/kg) auf. Neben NDELA wurden in geringen Mengen Nitrosomorpholin (7 und 20 µg/kg) und Nitrosodimethylamin (5 µg/kg) nachgewiesen.

In Lidschatten und Kajal wurden hingegen keine Nitrosamine gefunden, während die Beanstandungsraten für Mascara (11%) und flüssige Eyeliner (8%) vergleichbar ausfielen.

Die einfachste Lösung zur Vermeidung von Nitrosaminen ist der Verzicht auf Triethanolamin. Unsere Datenbasis der letzten sechs Jahre (Tabelle 2) deutet darauf hin, dass TEA heutzutage weniger verwendet wird. Diese Rate ist aber stark von der Auswahl der erhobenen Kosmetik-Produkte abhängig.

Tabelle 2 – Dekorative Kosmetik für die Augen – Produkte mit TEA

Jahr	Produkte mit TEA		
2010-2012	44% (26 von 59)		
2013	27% (27 von 99)		
2016	22% (40 von 184)	Mascara	29% (29 von 111)
		Eyelinier	24% (9 von 37)
		Lidschatten	6% (2 von 31)

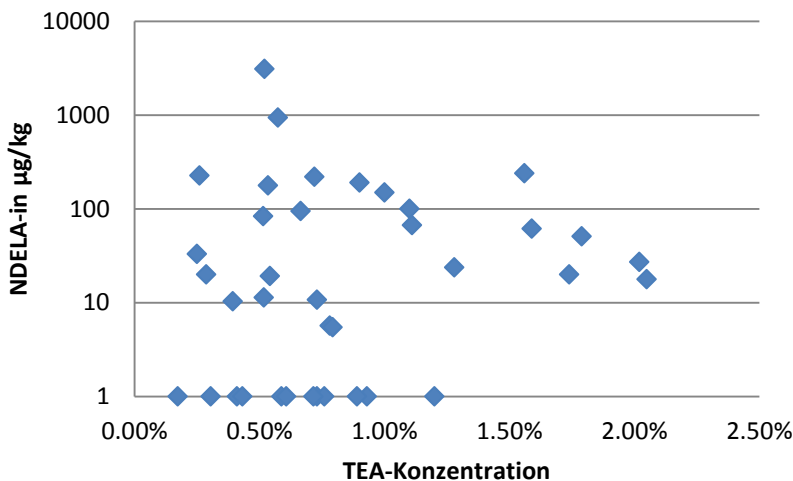
Leider muss festgestellt werden, dass die Hersteller, welche weiterhin TEA verwenden, die Nitrosamin-Bildung nicht besser verhindern können. Die Rate der Produkte mit mehr als 20 µg/kg Nitrosamin lag 2016 bei 43% (Tabelle 3).

Tabelle 3 – Dekorative Kosmetik für die Augen mit TEA - Beanstandungsraten

Jahr	NDELA > 20 µg/kg
2010-2012	46% (12 von 26)
2013	30% (8 von 27)
2016	43% (17 von 40)

Unsere Daten zeigen zudem auf, dass es durchaus möglich ist bei Verwendung von TEA NDELA-freie Produkte zu produzieren. 15 von 40 Produkten (38%) enthalten weniger als 5 µg/kg NDELA; Abbildung 1).

Abbildung 1 - Nitrosodiethanolamin-Gehalt in Abhängigkeit des Triethanolamin-Gehaltes



NDELA entsteht durch Nitrosierung von Diethanolamin (DEA), weshalb die Verwendung dieses Stoffes verboten wurde. Viele Produkte enthalten jedoch im Verhältnis zur Rohstoff-Anforderung zu viel DEA enthalten. Alle untersuchten Produkte bei denen der Verkauf verboten werden musste zeigten ein auffälliges DEA/TEA-Verhältnis (2.1- 13%) und die DEA-Gehalte in diesen Produkten lagen zwischen 12 und 890 mg/kg. Ob kontaminierte Rohstoffe verwendet wurden, weitere DEA-Quellen im Produkt vorhanden sind oder DEA bei der Herstellung und Lagerung erzeugt wurde, ist Gegenstand der Abklärungen der Hersteller.

Antworten der Hersteller lassen darauf schliessen, dass der Lagerungsprozess einen signifikanten Einfluss auf die Nitrosamin-Gehalte der Proben hat. In diesem Zusammenhang erscheint es angezeigt, dass die Hersteller ein Mindesthaltbarkeitsdatum für Produkte mit Triethanolamin angeben. Obwohl die nach europäischer Gesetzgebung erforderliche Sicherheitsbewertung auch Untersuchungen zur physikalisch-chemischen Stabilität verlangt, liegen keinerlei Untersuchungen zu einer allfälligen Nitrosaminbildung während der Lagerung vor.

Schlussfolgerungen

- Die Anwesenheit von genotoxischen Nitrosaminen in dekorativen Augenkosmetika hängt sehr stark von der Verwendung von Triethanolamin (TEA) und der Formulierung des Produktes ab. Während Lidschatten und Kajal keine Probleme bezüglich Nitrosamine aufweisen, sind die Beanstandungsraten bei Mascara und bei flüssigen Eyeliner immer noch unakzeptabel hoch.
- Trotz verschiedener technischer Massnahmen zur Verhinderung der Nitrosaminbildung bei Verwendung von Triethanolamin, sind Nitrosamin-haltige Mascara und flüssige Eyeliner auf dem Markt. Die Quote der Nitrosamin-haltigen Produkte bei Verwendung von TEA ist unverändert hoch, was den betreffenden Herstellern ein schlechtes Zeugnis ausstellt.
- Die Rückmeldungen der Hersteller lassen zudem den Schluss zu, dass die getroffenen Massnahmen zur Minimierung der Nitrosamierung nicht durch zusätzliche Analytik auf ihre Wirkung überprüft wurden, insbesondere in Bezug auf eine allfällige Bildung der Nitrosamine durch Lagerung respektive während des Gebrauchs der Produkte. Wir erwarten, dass bei Verwendung von TEA dem Aspekt der chemischen Stabilität der Produkte eine hohe Aufmerksamkeit geschenkt wird.
- Auf Grund der hohen Beanstandungsrate bei Mascara und bei flüssigen Eyeliner drängen sich weitere Kontrollen in den nächsten Jahren auf.