



Autor: Dr. Urs Hauri

1.1.1 Haarfärbemittel – Farbstoffe, Farbstoff-Vorläufer, Konservierungsmittel, allergene Duftstoffe, Wasserstoffperoxid und Nitrosamine

Zollkampagne in Zusammenarbeit mit dem Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen sowie Proben der Kantone Aargau, Bern, Zürich; Basel-Stadt (Schwerpunktlabor)

Untersuchte Proben/Sets: 51 Anzahl beanstandete Proben: 21 (41%)
(untersuchte Einzelproben 80)

Beanstandungsgründe: *Verbotene Farbmittel (7), Verbotenes Konservierungsmittel (1), Grenzwertüberschreitung Haarfärbemittel (5), Verwendung von p-Phenylendiamin ohne Kuppler (6), Nicht deklarierte Farbmittel (10), Nicht deklarierte Konservierungsstoffe (1), Nicht deklarierte allergene Duftstoffe (1), fehlende Warnhinweise (1), irreführende Werbung (2).*

Ausgangslage und Untersuchungsziele

Haarfärbemittel enthalten eine Vielzahl von Stoffen, welche bekannt sind, Allergien auszulösen oder haut- und augenreizend zu wirken. Aus diesem Grund tragen die Produkte viele Warnhinweise, welche Allergiker vor den enthaltenen Stoffen warnen und eine unsachgemässe Anwendung verhindern sollen. Haarfärbemittel lassen sich in drei Kategorien einordnen¹:

Temporäre Haarfärbemittel enthalten Farbmittel, welche nur auf der Haaroberfläche abgelagert werden und dadurch durch eine intensive Haarwäsche entfernt werden können.

Tönungen oder semipermanente Haarfärbemittel enthalten oft Derivate von Nitroanilinen, Nitrophenylendiaminen oder Nitroaminophenole, welche in die Haarkutikula und teilweise gar ins Haarmark (Cortex) eindringen und dadurch 5-10 Haarwäschen standhalten können.

Permanente Haarfärbemittel bestehen aus Zweikomponenten-Systemen. Der Färber enthält dabei die Farbstoff-Vorläufer-Stoffe (z.B. Phenylendiamine oder Toluylendiamine) und Kuppler (z.B. Resorcinole, Aminophenole). Der Entwickler enthält Wasserstoffperoxid (üblicherweise 6%). Die beiden Komponenten werden unmittelbar vor der Färbung gemischt, wobei die Vorläuferstoffe und Wasserstoffperoxid tief ins Haar eindringen, wo sie zu zwei- bis mehrkernigen Farbmitteln reagieren. Diese sind zu gross, um leicht ausgewaschen zu werden. Auf Grund des Reaktionsprinzips werden solche Haarfärbemittel auch als oxidative Haarfärbemittel bezeichnet. Das Wasserstoffperoxid dient gleichzeitig der Bleichung des Haares, da es das natürliche Farbpigment Melanin oxidiert.

Viele Farbstoffe, welche für semi-permanente und permanente Haarfärbungen eingesetzt werden, sind starke Allergene. Gleichzeitig standen insbesondere viele Farbstoff-Vorläuferstoffe im Verdacht, krebserzeugend zu sein. Die Europäische Union verlangte deshalb von der Industrie umfangreiche toxikologische Untersuchungen mit dem Ziel, wie für Farb- und Konservierungsmittel sowie UV-Filter eine Positivliste zu erstellen. Alle Stoffe, welche die Industrie nicht verteidigen wollte oder deren Toxdaten den Anforderungen an Haarfärbemittel nicht genügten, wurden direkt in den Anhang der verbotenen Stoffe überführt. Die definitiv bewerteten Haarfarbstoffe wurden

¹ SCCNFP (THE SCIENTIFIC COMMITTEE ON COSMETIC PRODUCTS AND NON-FOOD PRODUCTS INTENDED FOR CONSUMERS): STRATEGY FOR TESTING HAIR DYE COSMETIC INGREDIENTS FOR THEIR POTENTIAL GENOTOXICITY/MUTAGENICITY - SCCNFP/0566/02, final (2002) https://ec.europa.eu/health/archive/ph_risk/committees/sccp/documents/out172_en.pdf (abgerufen am 15.1.2019)

mit (zum Teil angepassten) Grenzwerten und anderen Anwendungseinschränkungen und vorgeschriebenen Warnhinweisen in den Anhang 3 der Kosmetikverordnung aufgenommen. Die Verwendung einiger früher verwendeter kritischer Stoffe wurde bereits in den letzten Jahrzehnten verboten.

Verschiedene direktziehende Haarfarbstoffe wie z.B. HC Blue No 2 enthalten das Strukturmerkmal N,N-bis(2-hydroxyethyl)-. Dies legt nahe, dass Haarfärbemittel mit Nitrosodiethanolamin (NDELA) verunreinigt sein könnten. Untersuchungen der Landesuntersuchungsanstalt Bayern²⁾ im Jahr 2010 haben dies bestätigt. Die Kosmetik-Verordnung verlangt deshalb, dass solche Stoffe nicht zusammen mit nitrosierend wirkenden Systemen verwendet werden dürfen und der Höchstgehalt an Nitrosamin im Rohstoff 50 µg/kg nicht überschreiten darf.

Auf Grund des oben beschriebenen Risikoprofils beschloss der Bund, Haarfärbemittel in einer Schwerpunktaktion beim Import an der Grenze zu erheben. Ziel der Probenerhebung am Zoll war insbesondere die Erfassung von Produkten weniger bekannter Hersteller, da diese bei der üblichen Probenerhebung in Warenhäusern, Drogerien oder Coiffeursalons schwieriger zu finden sind. Zusätzlich untersuchten wir Proben für die kantonalen Ämter Aargau, Bern und Zürich.

Die Produkte sollten auf Farbstoff-Vorläufer, Farbstoffe und Nitrosamine untersucht werden. Die Durchführung der Messungen erfolgte durch das Kantonale Laboratorium Basel-Stadt. Die erhobenen Produkte wurden routinemässig auch auf Konservierungsstoffe, UV-Filter, Wasserstoffperoxid sowie einige allergene Duftstoffe untersucht.

Gesetzliche Grundlagen

Die Anforderungen an Haarfärbemittel sind in der Verordnung über Kosmetische Mittel (VKos) sowie der Verordnung über Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände (LGV) festgelegt. Die LGV verweist dabei in Artikel 54 auf die entsprechenden Vorgaben der Europäischen Kosmetikverordnung.

| Parameter | Beurteilung | |
|--|----------------------|-------------------|
| Konservierungsstoffe | LGV, Art. 54, Abs. 4 | EU KosV, Anhang 5 |
| Farbmittel | LGV, Art. 54, Abs. 3 | EU KosV, Anhang 4 |
| Haarfärbemittel, Allergene Duftstoffe, Wasserstoffperoxid | LGV, Art. 54, Abs. 2 | EU KosV, Anhang 3 |
| Verbotene Stoffe (Nitrosamine, Farbstoffe, Haarfarbstoffe) | LGV, Art. 54, Abs. 1 | EU KosV, Anhang 2 |
| Kennzeichnung | VKos, Art. 8 | |

Probenbeschreibung

Insgesamt wurden 51 Produkte erhoben, davon 38 beim Import durch die Zollbehörden. Sechs permanente Haarfärbemittel und zwei Oxidationsmittel waren für die gewerbliche Verwendung bestimmt.

| Herkunftsland | Total | Anzahl Produkte | | | |
|-----------------|-----------|-----------------------|-----------|--------------|-------------------|
| | | Permanente Haarfarben | Tönungen | Henna-Farben | Oxidations-Mittel |
| Grossbritannien | 14 | | 14 | | |
| Italien | 12 | 10 | | | 2 |
| Indien | 9 | 1 | | 8 | |
| Frankreich | 5 | 3 | | 2 | |
| Deutschland | 4 | 4 | | | |
| Türkei | 2 | | | 2 | |
| Polen | 2 | | 2 | | |
| Schweden | 2 | | 2 | | |
| Holland | 1 | 1 | | | |
| Total | 51 | 19 | 18 | 12 | 2 |

²⁾ LGL Bayern: Flüchtige Nitrosamine in Haarfärbemitteln: Untersuchungsergebnisse Januar und Februar 2010; https://www.lgl.bayern.de/produkte/kosmetika/kosmetische_mittel/ue_2010_haarfaerbemittel.htm (abgerufen am 15.1.2019)

Prüfverfahren

| Parametergruppe | Methode |
|---|---|
| Multimethode für UV-aktive Stoffe: <ul style="list-style-type: none"> • Konservierungsmittel • UV-aktive Duftstoffe • UV-Filter • Farbstoffe und Pigmente | UHPLC-DAD nach Extraktion mit 0,1%-iger methanolischer Phosphorsäure und weiteren Lösungsmitteln (UV-Filter; Pigmente) |
| Farbstoff-Vorläufersubstanzen und Haar-Farbstoffe (ca. 60 Substanzen) | UHPLC-DAD nach Extraktion der Proben mit ascorbinsäurehaltigem methanolischem Phosphatpuffer (Farbstoff-Vorläufer) sowie Methanol (Farbstoffe). |
| Formaldehyd | HPLC-DAD nach Vorsäulenderivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin |
| Isothiazolinone / polare Konservierungsstoffe | UHPLC-DAD nach Extraktion mit 0,1%-iger Phosphorsäure |
| N-Nitrosamine | HPLC-HRMS(/MS) nach Extraktion mit Wasser |
| Wasserstoffperoxid | HPLC-DAD nach Derivatisierung mittels Triphenylphosphin |

Ergebnisse

Die Konformität der Produkte ist abhängig von den untersuchten Produktkategorien. Während die permanenten Haarfärbemittel die gesetzlichen Anforderungen weitgehend einhielten (Beanstandungsquote 14%), mussten acht der 18 Haartönungen (44%) beanstandet und in vier Fällen ein Verkaufsverbot ausgesprochen werden. Bei den Hennaprodukten zogen wir gar neun der zwölf untersuchten Produkte (75%) aus dem Verkehr.

Permanente Haarfarben

Drei der untersuchten 19 permanenten Haarfarben (14%) wurden beanstandet, wobei alle untersuchten Produkte bzgl. der eingesetzten Farbstoffe und deren Deklaration den gesetzlichen Anforderungen entsprachen. Der Wasserstoff-Peroxid-Gehalt der gebrauchsfertigen Mischung aller untersuchten Produkte lag bei ca. 3%.

Beanstandet wurde bei einem französischen Produkt die fehlende Deklaration von drei allergenen Duftstoffen, sowohl in der Färbepaste als auch im Pflegeprodukt. Weiterhin sollte das Produkt gemäss Deklaration ein verbotenes Konservierungsmittel enthalten (Isobutylparaben). Dieses war allerdings höchstens in Spuren vorhanden. Ein italienisches Pflege-Produkt enthielt 21 mg/kg des allergenen Konservierungsstoffes Methylisothiazolinone. Der Stoff fehlte in der Liste der Inhaltsstoffe. In Europa wäre das Produkt auf Grund einer Grenzwertüberschreitung bereits verboten. In der Schweiz gilt noch eine Übergangsfrist. Bei einem indischen Produkt wurden fehlende Warnhinweise beanstandet.

Semipermanente Haarfarben / Tönungen

Die untersuchten 18 Haartönungen stammten von vier Herstellern. Während die beiden Produkte eines schwedischen Anbieters den Anforderungen genügten, wiesen wir in verschiedenen Produkten von zwei englischen Marken verbotene und unbekannte Farbstoffe nach:

- Zwei Farben enthielten Rhodamin B (C.I. 45170), eine Farbe Kristallviolett (C.I. 42555) und eine Farbe Methylenblau (C.I. 52015). Die Stoffe waren nicht deklariert. Die Hersteller haben den Fehler zugegeben. Der Verkauf dieser vier Produkte wurde verboten.
- In zwei Produkten wurden nicht deklarierte und bisher nicht identifizierte Farbstoffe (violett, blau) nachgewiesen. Die Deklaration der Produkte wurde beanstandet.

Bei zwei Haartönungen beanstandeten wir eine verharmlosende Werbung. Die Produkte enthielten die allergenen Duftstoffe Hexylcinnamal, Linalool, Benzylsalicylat, Butylphenyl Methylpropional, Eugenol und Geraniol sowie den allergenen Konservierungsstoff DMDM Hydantoin (einen

Formaldehydabspalter). Zusätzlich war in einem Produkt noch der Farbstoff HC Red No 3 enthalten. Dieser ist zwar als Haarfärbemittel zugelassen. Das wissenschaftliche Komitee SCCS der Europäischen Union hat aber auf das hohe sensibilisierende Potential dieses Stoffes hingewiesen³. Trotz der Vielzahl sensibilisierender Inhaltsstoffe wird auf dem Produkt mit dem Zusatz „Geeignet für Menschen mit empfindlicher und zu allergischen Reaktionen neigender Haut“ geworben. In diesem Fall scheint uns durch diese verharmlosende Werbung eine Gesundheitsgefährdung für Allergiker möglich. Unlauter erscheint zudem, dass diese Produkte als „Henna-Crème“ beworben wurden, obwohl wir weder den Henna-Farbstoff Lawson noch andere Naturstoffe in diesen Produkt nachweisen konnten und die färbende Wirkung deswegen hauptsächlich auf synthetische Farbstoffe zurückzuführen ist.

Henna-basierte Haarfärbemittel

Die Blätter des Hennastrauches werden hauptsächlich in den westlichen Industrienationen zur Färbung der Haare benutzt. Henna färbt von Natur aus nur in rotbraunen Farbnuancen und insbesondere dunkles Haar nur schwach. Zur Erzeugung eines schwarzen oder anderen kräftigen Farbtons und einer schnellen Färbung müssen dem Hennapulver klassische Haarfärbstoffe wie z.B. p-Phenylendiamin (PPD) und Oxidationsmittel wie z.B. Perborate zugesetzt werden. Solche „Henna-Haarfarben“ haben infolgedessen nichts mehr mit natürlichen Henna-Farben zu tun. Es handelt sich vielmehr um klassische Oxidations-Haarfarben (entsprechend Permanent-Haarfarben) mit all den bekannten Problemen bzgl. des Auftretens unerwünschter Nebenwirkungen. Bei zehn der untersuchten 12 Henna-Produkte handelte es sich um solch „verstärkte“ Henna-Produkte.

Besonders problematisch sind gemäss deutschem Bundesinstitut für Risikoabschätzung (BfR)⁴ Henna-Produkte mit p-Phenylendiamin (PPD) ohne weitere Kupplungskomponenten. PPD ist ein Bestandteil von Oxidationshaarfarben (Vorläufersubstanz) und für diesen Zweck bis zu einer Konzentration von 2% im Endprodukt zugelassen. Ob die Substanz in einem Haarfärbemittel gesundheitsschädlich wirkt oder nicht, hängt von den weiteren Inhaltsstoffen ab: Enthalten die Produkte sogenannte Kupplersubstanzen, die PPD binden und eine Weiterreaktion zu gesundheitsschädigenden Stoffen verhindern, ist der Stoff bis zu einer Endkonzentration von 2% in Haarfärbemitteln zulässig. PPD und Kupplersubstanzen verbinden sich dabei unter dem Einfluss von Wasserstoffperoxid zu einem unschädlichen, permanenten Farbpigment, das in das Haar eindringt. Wenn das Henna-Produkt mit Wasser angerührt wird, reagiert PPD mangels geeigneter Kupplersubstanzen mit sich selbst. Bei diesem Autoxidationsprozess entsteht insbesondere die gesundheitsschädliche Bandrowski-Base. Diese hat erbgutverändernde Wirkung und ist stark sensibilisierend. Aus Sicht des BfR stellen solche Henna-Haarfärbemittel eine erhebliche Gesundheitsgefährdung und ein ernstes Risiko dar.

Sechs der untersuchten Henna-Produkte enthielten keinen Inhaltsstoff, der beim Oxidationsprozess als Kupplersubstanz wirken kann. In einem Fall war der Stoff p-Aminophenol deklariert. Der Gehalt dieses Stoffes im gebrauchsfertigen Produkt war aber vernachlässigbar klein (< 0.003%). Die Produkte enthielten alle ein Oxidationsmittel, wobei dessen Deklaration bei einem Produkt fehlte. Die Menge an Oxidationsmittel entsprach zwischen 0,5 und 1,7% Wasserstoffperoxid im Endprodukt.

Bei vier der sechs Produkte lag auch zweifelsfrei eine Grenzwertüberschreitung für PPD im anwendungsfertigen Produkt vor: Die PPD-Gehalte lagen bei Zubereitung gemäss Anleitung zwischen 2,5 und 3,1% und überschritten den Grenzwert von 2% damit deutlich. Weiterhin war die Zubereitung bei allen Produkten (Zugabe von 2 Esslöffeln Wasser) nicht genau definiert. Ein Vergleich mit Esslöffeln im Kantonalen Labor Basel-Stadt ergab eine Messung von 20 ml statt der erwähnten 30 - 35 ml für zwei Esslöffel in den Produkt-Beschreibungen. Die PPD-Gehalte in den anwendungsfertigen Produkten wären bei Verwendung gebräuchlicher Esslöffel damit noch deutlich höher und somit in allen untersuchten Produkten oberhalb des Grenzwertes. Ein türkisches

³ SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety), Opinion on HC Red n° 3, 14 December 2010:

https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_043.pdf (abgerufen am 15.1.2019)

⁴ Henna-Haarfärbemittel mit p-Phenylendiamin (PPD) stellen ein Gesundheitsrisiko dar, Stellungnahme Nr. 024/2011 des BfR vom 19. Januar 2011;

https://mobil.bfr.bund.de/cm/343/henna_haarfaerbemittel_mit_p_phenylendiamin_ppd_stellen_ein_gesundheitsrisiko_dar.pdf (abgerufen am 15.1.2019)

Henna-Produkt enthielt neben Henna-Blättern noch zwei Farbpulver. Ein Beutel der Mischung enthielt ein Farbpulver welches sich als reines p-Phenylendiamin (99,6%) herausstellte. Auf dem Beutel fehlte jegliche Kennzeichnung dieses hoch sensibilisierenden Stoffes.

Zwei Henna-Produkte für braune Färbungen enthielten 2,4% und 2,8% statt der erlaubten 0,9% p-Aminophenol im anwendungsfertigen Produkt. Bei einem der beiden Produkte fehlte sogar die Deklaration dieses Haarfarbstoffes.

Interessanterweise wiesen wir in drei Henna-Produkten den Farbstoff Brillantgrün (C.I. 42040) nach. Dieser Farbstoff ist in Haarfärbemitteln verboten. Betroffen war auch eine hellbraune Farbe, welche keine „verstärkenden“ oxidativen Farbstoffe enthielt. Der Grund für die Präsenz dieses künstlichen Farbstoffes in Henna-Produkten unterschiedlicher Hersteller (Türkei, Indien) ist unklar.

Der Verkauf der oben erwähnten Henna-Produkte wurde verboten.

Nitrosamine

Es wurden erfreulicherweise keine Nitrosamine in Konzentrationen > 10 µg/kg nachgewiesen. Die Messungen bestätigen damit das bundesweite Monitoring aus dem Jahr 2014 in Deutschland, bei dem nur 1 von knapp 300 untersuchten Proben einen Messwert oberhalb 10 µg/kg aufwies⁵. Bei unseren Messungen gilt es allerdings zu berücksichtigen, dass keines der deklarierten resp. analytisch nachgewiesenen Farbmittel das in der Einleitung aufgeführte Strukturmerkmal aufwies. Es ist durchaus möglich, dass die Nitrosamin-Problematik in Haarfarben durch Verwendung alternativer Haarfarbstoffe gelöst worden ist.

Schlussfolgerungen

Die Untersuchung bestätigte frühere Erkenntnisse, dass permanente Haarfärbemittel bzgl. der eingesetzten Farbmittel eine gute Rechtskonformität aufweisen. Die aufgedeckten Fehler zeigten aber auf, dass einzelne Hersteller die Entwicklung der Gesetzgebung zu wenig verfolgen oder Probleme mit der Qualitätssicherung haben.

Bei den Haartönungen hat die Fokussierung auf Produkte, welche nicht in den üblichen Verkaufskanälen vertrieben werden, einige Nichtkonformitäten an den Tag gebracht. Es wurden vier Haartönungen mit verbotenen und weitere zwei Produkte mit nicht deklarierten Farbstoffen entdeckt.

Bestätigt wurde ebenfalls, dass mit klassischen oxidativen Haarfarbstoffen „verstärkte“ Henna-Produkte aus Asien den gesetzlichen Anforderungen oft nicht genügen. Die Gesundheitsgefahr, welche von solchen Produkten ausgeht, ist gemäss dem Deutschen Bundesinstitut für Risikoabschätzung BfR nicht unerheblich.

⁵ Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: BVL-Report 10.3; Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2014, Monitoring, Gemeinsamer Bericht des Bundes und der Länder, Seite 69ff: https://www.in-form.de/fileadmin/user_upload/PDF/BVL_Monitoring_Schadbericht_2014.pdf (abgerufen am 15.1.2019)