



Dr. Urs Hauri

# Haarfärbemittel

## Farbstoffe, Farbstoff-Vorläufer, Konservierungsmittel, allergene Duftstoffe und Nitrosamine

### Proben der Kantone Aargau, Freiburg und Basel-Stadt (Schwerpunktlabor)

Anzahl untersuchte Proben/Sets: 36

Anzahl beanstandete Proben: 19 (53%)

(untersuchte Einzelproben): 67

Beanstandungsgründe: Verbotene Oxidations-Farbstoffe (1), verbotene Direkte Farbstoffe (4), verbotene Oxidationsmittel (7), unerlaubtes Konservierungsmittel (1), Grenzwertüberschreitung (3), Nitrosamine (2), Verwendung von p-Phenylendiamin mit zu wenig Kuppler (2), nicht deklarierte Farbstoffe (7), nicht deklarierte Konservierungsmittel (1), nicht deklarierte allergene Duftstoffe (3), fehlende/ungenügende Warnhinweise (11), Heilanzeigen (1), andere Deklarationsfehler (3).



## Ausgangslage und Untersuchungsziele

Haarfärbemittel enthalten eine Vielzahl von Stoffen, welche bekannt sind, Allergien auszulösen oder haut- und augenreizend zu wirken. Mit Warnhinweisen und Vorschriften für den Gebrauch muss deshalb vor den enthaltenen Stoffen gewarnt werden, um eine unsachgemässe Anwendung zu verhindern. Haarfärbemittel lassen sich in drei Kategorien einordnen<sup>1</sup>:

**Temporäre Haarfärbemittel** enthalten Farbstoffe, 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 ins Haarmark (Cortex) eindringen und dadurch 5-10 Haarwäschen standhalten können.

**Permanente Haarfärbemittel** bestehen üblicherweise aus Zweikomponenten-Systemen. Der Färber enthält dabei die Farbstoff-Vorläufer-Stoffe (z.B. Phenylendiamine oder Toluyldiamine) und Kuppler (z.B. Resorcinole, Aminophenole). Der Entwickler enthält Wasserstoffperoxid. Die beiden Komponenten werden unmittelbar vor der Färbung gemischt, wobei die Vorläuferstoffe und Wasserstoffperoxid ins Haar eindrin-

<sup>1</sup> 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](https://ec.europa.eu/health/archive/ph_risk/committees/sccp/documents/out172_en.pdf) (abgerufen am 15.1.2019)

gen, wo sie zu zwei- bis mehrkernigen Farbstoffen reagieren. Diese sind zu gross, um leicht ausgewaschen zu werden, wodurch das Nachwachsen des Haares die Dauer zwischen zwei Färbungen bestimmt. Auf Grund des Reaktionsprinzips werden diese Produkte auch als oxidative Haarfärbemittel bezeichnet. Das Wasserstoffperoxid dient gleichzeitig der Bleichung des Haares, da es das natürliche Farbpigment Melanin oxidiert.

In die Kategorie der permanenten Haarfärbemittel fallen auch **viele Henna-basierte Produkte**. Henna färbt von Natur aus nur in rotbraunen Farbnuancen und insbesondere dunkles Haar nur schwach. Die Färbewirkung stark rot färbender Hennaprodukte beruht weniger auf dem Henna als der zugesetzten, erlaubten Pikraminsäure. Zur Erzeugung eines schwarzen oder anderen kräftigen Farbtons und einer schnellen Färbung müssen entweder direktziehende Farbstoffe wie für Tönungen verwendet werden. Diese werden jedoch schnell wieder ausgewaschen. Andere Hennapulver, oft aus Indien, Pakistan oder der Türkei stammend, enthalten klassische Haarfarbstoffe wie z.B. p-Phenylendiamin (PPD) und Oxidationsmittel. Solche „verstärkten Henna-Haarfarben“ haben infolgedessen nichts mit natürlichen Henna-Farben zu tun. Die Färbewirkung beruht letztendlich auf derselben Chemie, die auch in „chemischen“ permanenten Haarfärbemitteln verwendet wird. Henna ist mehr der Trägerstoff für die chemischen Farbstoffe als wirklich für die Färbung relevant. In den letzten Jahren wurden sehr viele solcher Produkte wegen Grenzwertüberschreitungen, ungenügender Kombination von Vorläuferstoffen sowie verbotener Farb- und Oxidationsmittel aus dem Verkehr gezogen.

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 umfangreiche toxikologische Untersuchungen. Das Ziel ist die Erstellung einer Positivliste wie für Farbstoffe, Konservierungsstoffe und UV-Filter. Alle Stoffe, an denen die Industrie kein Interesse hatte oder deren Toxikologie den Anforderungen an Haarfärbemittel nicht genügt, wurden direkt in den Anhang der verbotenen Stoffe überführt. Die definitiv bewerteten Haarfarbstoffe wurden mit Grenzwerten, Anwendungseinschränkungen und 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 Struktur-Merkmal „N,N-bis(2-hydroxyethyl)“. Dies legt nahe, dass Haarfärbemittel mit Nitrosodiethanolamin (NDELA) verunreinigt sein könnten. Untersuchungen der Landesuntersuchungsanstalt Bayern<sup>2)</sup> 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.

Die im Jahr 2019 auf Grund des oben beschriebenen Risikoprofils durchgeführte Untersuchung<sup>3)</sup> ergab eine hohe Beanstandungsrate (31%) wobei insbesondere viele verbotene Farbstoffe und Grenzwertüberschreitungen festgestellt wurden.

## 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
Farbstoffe	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, Haarfärbemittel, Oxidationsmittel)	LGV, Art. 54, Abs. 1 / EU KosV, Anhang 2
Kennzeichnung der Inhaltsstoffe	VKos, Art. 8
Weitere Kennzeichnungs-Vorschriften	VKos, Art. 9

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](https://www.lgl.bayern.de/produkte/kosmetika/kosmetische_mittel/ue_2010_haarfaerbemittel.htm) (abgerufen am 15.1.2019)

3 Kantonales Laboratorium Basel-Stadt: Haarfärbemittel – Farbstoffe, Farbstoff-Vorläufer, Konservierungsmittel, allergene Duftstoffe, Wasserstoffperoxid und Nitrosamine, 13.2.2020; <https://www.kantonlabor.bs.ch/berichte/non-food.html> (abgerufen am 22.1.2021).

## Probenbeschreibung

Insgesamt wurden 36 Produkte in Warenhäusern, kleinen Shops und bei Importeuren erhoben.

Herkunftsland	Total	Anzahl Produkte		
		Permanente Haarfarben	Tönungen	Verstärkte „Henna-Farben“
Indien	9	1		8
USA	8	6	2	
Frankreich	6	2	3	1
Deutschland	5	3	2	
Schweiz	2		2	
Dominikanische Republik	1	1		
Holland	1	1		
Italien	1	1		
Südafrika	1	1		
Thailand	1	1		
Türkei	1	1		
<b>Total</b>	<b>36</b>	<b>18</b>	<b>9</b>	<b>9</b>

## Prüfverfahren

Parametergruppe	Methode
Multimethode für UV-aktive Stoffe: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Konservierungsmittel</li> <li>• UV-aktive Duftstoffe</li> <li>• UV-Filter</li> <li>• Farbstoffe und Pigmente</li> </ul>	UHPLC-DAD nach Extraktion mit 0,1%-iger methanolischer Phosphorsäure und weiteren Lösungsmitteln (UV-Filter; Pigmente)
Farbstoff-Vorläufersubstanzen und Haar-Farbstoffe (ca. 100 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 0,1%-iger Ameisensäure (polare Stoffe) und Methanol (unpolare Stoffe)

## Ergebnisse

Wie bereits in den letzten Jahren ist die Konformität der Produkte abhängig von der Produktkategorie respektive der Herkunft (siehe Tabelle). Der Verkauf eines permanentes Haarfärbemittels sowie einer Tönung musste verboten werden. Bei den Henna-basierten Produkten mussten sieben der neun „verstärkten Henna-Produkte“ aus dem Verkehr gezogen werden.

## Beanstandungsgründe nach Produktkategorie

Beanstandungsgründe	Anzahl Produkte		
	Permanente Haarfarben	Semi-Permanente Tönungen	Verstärkte „Henna-Farben“
Verbotene Farbmittel	1		4
Verbotenes Oxidationsmittel	1		6
Nitrosamine		2	
Grenzwertüberschreitung	1		3
Phenylendiamin mit zu wenig Kuppler			2
Nicht deklarierte Farbmittel			6
Nicht deklarierte Konservierungsstoffe	1		
Nicht deklarierte allergene Duftstoffe	2	2	
Fehlende/ungenügende Warnhinweise	8		3
Heilanpreisungen			1
Andere Deklarationsfehler	3	1	
<b>Anzahl beanstandete Produkte</b>	<b>10 von 18</b>	<b>2 von 9</b>	<b>7 von 9</b>
<b>Verkaufsverbote</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>7</b>

### Permanente Haarfarben

Zehn der untersuchten 18 permanenten Haarfarben (56%) wurden beanstandet, wobei nur bei einem Produkt die Zusammensetzung gesetzeswidrig war: Das Produkt aus der Dominikanischen Republik enthielt den verbotenen Oxidationsfarbstoff o-Chloro-p-Phenylenediamine sowie das verbotene Oxidationsmittel Natriumperborat. Zusätzlich war der Warnhinweis für die Verwendung von p-Phenylenediamine ungenügend und es fehlte die Deklaration des Konservierungsmittels Methylchlor- Methylisothiazolinone (20 mg/kg) sowie eines allergenen Duftstoffes (Hexyl Cinnamal; 0.15%). Der Verkauf dieses Produktes wurde verboten. Bei einem zweiten Produkt fehlte die Deklaration des allergenen Duftstoffes Benzylalkohol (0.046%).

Bei den restlichen acht Produkten, allesamt von aussereuropäischen Firmen, wurde die Deklaration bemängelt. Die wichtigsten Mängel waren ungenügende Warnhinweise, wobei insbesondere der explizite Hinweis auf spezifische Inhaltsstoffe fehlte oder der Hinweis, dass diese Produkte nicht für Jugendliche unter 16 Jahren bestimmt sind. Weitere Mängel betrafen eine fehlende Lot-Nummer, fehlende Amtssprache und ungenügende Deklaration der Inhaltsstoffe (Handelsnamen statt chemische Bezeichnung).

### Semipermanente Haarfarben / Tönungen

Erfreulicherweise war die Konformität dieser Produktkategorie auch dieses Jahr deutlich besser als bei der ersten Kampagne im Jahr 2018: Zwei der untersuchten 9 Haartönungen (11%) wurden beanstandet, ein Produkt verboten. In diesem Produkt fanden wir 156 µg/kg NDELA. Dies ist seit Jahren der erste Fund dieses Nitrosamins über der Grenze für technisch unvermeidbare Spuren. Die Farbe enthielt auch zwei nicht deklarierte allergene Duftstoffe (Benzylalkohol, Hexyl Cinnamal). Bei einem Produkt bemängelten wir die «may contain» Deklaration der Farbmittel.

Im letzten Jahr fanden wir in allen acht untersuchten Sprays unerwartete N-Nitrosamine: Nitrosodiisobutylamin (NDiBA), Nitrosomethylhexadecylamin und Nitrosomethyloctadecylamin. Grund dafür waren einerseits die Verunreinigung Diisobutylamin, andererseits der bewusst zugegebene Stabilisator Stearalkonium Hectorite. Bei drei untersuchten Sprays in diesem Jahr fanden wir in einem Produkt 35 µg/kg NDiBA. Das Produkt stammte aus dem Jahr 2017 und damit vor unserem erstmaligen Fund im letzten Jahr. Der Hersteller wurde informiert und um eine Stellungnahme gebeten.

### Henna-basierte Haarfärbemittel mit Oxidations-Haarfarbstoffen oder Picraminsäure

Der Verkauf von sieben der neun untersuchten Henna-basierten Produkte wurde verboten. Auffällig war dieses Jahr, dass sechs der acht Produkte mit Oxidations-Farbstoffen verbotene Oxidationsmittel enthielten. Dabei handelte es sich um Bariumperoxid (4) und Natriumperborat (2). Diese Produkte hätten die Importeure resp. Verkäufer problemlos anhand der Deklaration als nicht rechtskonform erkennen können. Im letzten Jahr fanden wir in allen sechs verstärkten Henna-Produkten den synthetischen Farbstoff Brillantgrün (C.I. 42040; Basic Green 1) in Konzentrationen von 0,02 – 0,07%. Dieser Farbstoff ist in Haarfär-

bemitteln verboten. Der Grund für seine Präsenz in Henna-Produkten unterschiedlicher Hersteller aus der Türkei und Indien ist nicht geklärt. Es könnte sich um den Versuch handeln, einen besonders attraktiven Schwarzton zu erhalten. Alternativ käme auch ein Einsatz als Konservierungsstoff oder zur Verschönerung des Farbpulvers in Frage. In diesem Jahr fanden wir den Farbstoff immer noch in vier der acht verstärkten Hennapulver (0,005 – 0,04%).

Bei drei Produkten lag der p-Aminophenol-Gehalt bei Zubereitung gemäss Anleitung zwischen 1,7 und 3,5% und damit deutlich über dem Grenzwert von 0,9%. Bei einem Produkt fehlte auch die Deklaration dieses Stoffes.

Zwei der untersuchten Henna-Produkte enthielten p-Phenylendiamin (PPD) ohne resp. ohne genügende Mengen einer geeigneten Kupplersubstanz (Resorcin; 1:20). Aus Sicht des BfR stellen solche Henna-Haarfärbemittel eine erhebliche Gesundheitsgefährdung und ein ernstes Risiko dar<sup>4</sup>: PPD ist ein Bestandteil von Oxidationshaarfärbemitteln (Vorläufersubstanz) und für diesen Zweck zugelassen. Ob die Substanz in einem Haarfärbemittel gesundheitsschädlich ist, hängt von den weiteren Inhaltsstoffen ab. Enthalten die Produkte genügende Mengen von Kupplersubstanzen, ist der Stoff bis zu einer Konzentration 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. Ohne genügende Mengen geeigneter Kupplersubstanzen reagiert PPD hingegen mit sich selbst. Bei diesem Autoxidationsprozess entsteht insbesondere die Bandrowski-Base. Diese hat erbgutverändernde Wirkung und ist stark sensibilisierend.

Bei einem Produkt fehlten 2,5-Diaminotoluol und Resorcin auf der Liste der Inhaltsstoffe.

Generell waren bei dieser Produktkategorie viele Mängel bei den Warnhinweisen festzustellen. Auf einem Produkt wurden die vorhandenen Warnhinweise durch unerlaubte Heilanzeigen (u.a. heilt Schuppen- und Kopfhautprobleme!) geradezu ad absurdum geführt.

## Schlussfolgerungen

Die Untersuchung bestätigte die letztjährigen Erkenntnisse, dass permanente Haarfärbemittel und Tönungen aus europäischer Produktion eine gute Rechtskonformität aufweisen. Problematisch sind weiterhin Produkte aus dem aussereuropäischen Raum. Dabei hätte bei sieben der neun mit einem Verkaufsverbot belegten Produkte die Überprüfung der Inhaltsstoff-Listen gereicht, um offensichtlich nicht konforme Produkte festzustellen.

Wie in den letzten Jahren schnitten die mit klassischen oxidativen Haarfarbstoffen „verstärkten“ Hennaprodukten aus Asien besonders schlecht ab. Sieben der neun erhobenen Produkte mussten aus verschiedenen Gründen verboten werden. Dabei wurde bei sechs Produkten ein verbotenes Oxidationsmittel deklariert. Weiterhin wurden wie in den letzten Jahren auch Grenzwertüberschreitungen von Oxidationsfarbstoffen, fehlende Kupplerkomponenten und in vier Produkten die Präsenz des verbotenen, synthetischen Farbmittels C.I. 42040 (Acid Green 1) bemängelt.

Beim Kauf von Henna-basierten Produkten gilt es zu beachten, dass Henna Haare nur rot-braun färben kann und dass die Färbung auf dunklen Haaren sehr schwach ausfällt. Alle Produkte, welche Haare dunkelbraun bis schwarz färben enthalten bestenfalls andere Naturfarben wie z.B. Indigo. In allen anderen Fällen werden entweder synthetische Direkt-Farbstoffe oder die oben erwähnten klassischen Oxidationsfarbstoffe wie z.B. p-Phenylendiamin oder p-Aminophenol verwendet. Vorsicht ist besonders bei dunkel färbenden Produkten aus der Türkei, Pakistan oder Indien geboten.

<sup>4</sup> 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](https://mobil.bfr.bund.de/cm/343/henna_haarfaerbemittel_mit_p_phenylendiamin_ppd_stellen_ein_gesundheitsrisiko_dar.pdf) (abgerufen am 15.1.2019)