

1) Einleitung

Das Vorkommen von Schwermetallen in kosmetischen Produkten wird immer wieder diskutiert, so auch in der Fachgruppe IX Analytik der DGK e.V. (Deutschen Gesellschaft für wissenschaftliche und angewandte Kosmetik e.V.) Erwartungsgemäß sind Schwermetalle in dekorativer Kosmetik zu finden, da diese zumindest zum Teil mit schwermetallhaltigen Farbstoffen eingefärbt werden. Darüber hinaus enthält eine Vielzahl von Tätowierfarben und Make-up Produkten, wie BB-Cremes, Schwermetalle¹. Aber auch Sonnenschutzmittel und Antitranspirantien können Metalle als funktionelle Inhaltsstoffe enthalten: Hier können beispielsweise TiO_2 oder ZnO eingesetzt werden, die als UV-Filter wirken oder Aluminiumchlorohydrat (ACH) zur Unterdrückung der Schweißproduktion. Hierbei handelt es sich zwar nicht um Schwermetalle, die genannten Metalle können aber Schwermetalle als Verunreinigung enthalten und die Produkte auf diese Weise kontaminieren. Schließlich finden sich Schwermetalle auch in Zahncremes und Bodylotions. Nicht zuletzt können Schwermetalle auch als Verunreinigung von Rohstoffen in Kosmetikprodukten eingeschleppt werden oder durch beschädigte Gerätschaften ungewollt in diese gelangen.

Als Metalle können, neben den bereits erwähnten funktionellen Metallen Titanoxid, Zinkoxid oder ACH, auch Metalle als farbgebende organische Metallkomplexe oder als anorganische Pigmente in kosmetischen Mitteln vorkommen².

Normalerweise finden sich die Metalle in organischen Farbkomplexen zum Einfärben der Produkte nur in sehr niedrigen Konzentrationen von $< 0.0001\%$ bis 0.1% in Kosmetika, was die Bestimmung auf Grund der Nachweisgrenzen schwierig macht.

Die Bestimmung funktioneller Metalle wie z.B. in Sonnenschutzmitteln dagegen, deren Gehalte zwischen 1 und 20% liegen können, sollte analytisch gut nachweisbar und quantifizierbar sein. In dekorativer Kosmetik wie z. B. Lidschatten weisen Schwermetalle unter anderem sehr hohe Gehalte von bis zu 10% auf, wobei es sich meist um anorganische Pigmente handelt, die in diesen Konzentrationen ebenfalls analytisch problemlos nachweisbar sein sollten.

Nicht alle Metalle sind von unmittelbarem analytischem Interesse, da die meisten keine Nebenwirkungen entfalten. Von Interesse sind daher nur solche Metalle die:

- funktionell sind und deren Gehalte relevant für die Wirkung des Kosmetikums sind und damit wissentlich in das Produkt eingebracht werden
- ebenso wie Metalle, die aus toxikologischer Sicht relevant sind, weil sie z. B. Allergien, Mutationen oder Zellveränderungen auslösen können.

Letztgenannte Metalle dürfen in Kosmetika nicht enthalten sein oder sind ggf. durch einen Grenzwert in ihrer Verwendung eingeschränkt^{3, 4}. Da Schwermetalle aber in der Umwelt ubiquitär sind, kann es sehr aufwendig werden, die Schwermetalle, vor allem die verbotenen, in Kosmetika vollständig zu vermeiden. Für diese verbotenen Metalle gilt daher prinzipiell das Minimierungsgebot, nach dem diese Elemente nur in technisch unvermeidbaren Mengen in den Produkten vorhanden sein dürfen⁵. Das bedeutet aber, dass gerade die in Anhang II der Kosmetikverordnung (EG) Nr. 1223/2009 aufgeführte Metalle analytisch in möglichst niedrigen Konzentrationen nachweisbar sein müssen, um zu gewährleisten, dass vom Produkt selbst keine Gefahr für den Verbraucher ausgeht.

Die Fachgruppe IX Analytik der DGK e.V. entschied sich daher, einen Ringversuch zur Bestimmung von Schwermetallen in Kosmetika zu forcieren. Mit diesem Ringversuch sollte der derzeitige „State of the Art“ erfasst werden und Aussagen darüber getroffen werden können, wie vergleichbar der Nachweis von Schwermetallen in kosmetischen Proben ist. Aufgrund der beschriebenen unterschiedlichen Relevanz der Metalle in Kosmetika sollten für den Ringversuch vor allem Metalle mit möglichen toxikologischen Wirkungen ausgewählt werden. Die Konzentrationsbereiche sollten möglichst so festgelegt werden, dass sie in Größenordnungen liegen, wie sie, unter Berücksichtigung des Minimierungsgebots, in den Produkten noch vorkommen dürfen.

Für den Ringversuch wurden demnach insgesamt sieben verschiedene Schwermetalle ausgewählt. Diese sind in Tabelle 1 gelistet unter Angabe ihrer Bewertung entsprechend der Kosmetikverordnung³.

Tabelle 1: Im Ringversuch untersuchte Schwermetalle und ihre Zuordnung in der Kosmetikverordnung³

	Metalle							
	Blei	Arsen	Antimon	Nickel	Kobalt	Zink	Cadmium	Quecksilber
KVO-Anhang	II	II	II	II	IV	IV	II	II, V

Anhang II: verbotene Substanzen; Anhang IV: Farbstoffe; Anhang V: Konservierungsmittel

KVO = Kosmetikverordnung

Die Proben wurden demnach mit fünf verbotenen Schwermetallen dotiert. Spuren solcher verbotenen Stoffe dürfen nur dann in kleinen Mengen enthalten sein, wenn diese bei guter Herstellungspraxis technisch nicht zu vermeiden sind. Zusätzlich wurden Kobalt und Zink dotiert, beide sind als Farbstoffkomplex bzw. Pigment zugelassen.

2.1) Ringversuchsdesign

Die Planung, Organisation und Auswertung des Ringversuches wurde gemäß DIN EN ISO/IEC 17043:2010⁶ vom Deutschen Referenzbüro für Ringversuche und Referenzmaterialien (DRRR GmbH) durchgeführt.

Als kosmetische Matrix wurde die DGK-Standardemulsion, eine O/W-Emulsion, verwendet, die an der Technischen Hochschule Ostwestfalen-Lippe (TH OWL) hergestellt wurde. Die undotierte O/W-Emulsion war im Ringversuch die Blindprobe, gekennzeichnet als „Probe 1“ und ist unter der Bezeichnung RM CP B KOS SME 1 geführt. Außerdem sind aus dem bereitgestellten Batch der DGK-Standardemulsion zwei weitere Probenmaterialien hergestellt worden: Das Probenmaterial mit der Bezeichnung RM CP B KOS SME 2 wurde mit den in Tabelle 1 genannten Schwermetallen im niedrigen Konzentrationsbereich < 1mg/kg bzw. < 2 mg/kg für Zink dotiert. Dieses Material wurde im Ringversuch als „Probe 2“ codiert. Zusätzlich wurde mit der o.g. O/W-Emulsion ein Probenmaterial mit der Bezeichnung RM CP B KOS SME 3 hergestellt. Dieses wurde mit den in Tabelle 1 genannten Schwermetallen im höheren Konzentrationsbereich > 1mg/kg dotiert. Dieses Material wurde im Ringversuch doppelt eingesetzt und als „Probe 3“ und „Probe 4“ codiert, wobei es sich bei beiden Proben um dasselbe Material RM CP B KOS SME 3 handelte. Dieses Design ermöglicht den Laboren,

eine vergleichende Betrachtung ihrer eigenen Laborstreuung für dieses Probenmaterial vorzunehmen.

2.2) Homogenitätsprüfung

Der Homogenitätstest wurde nach ISO 13528:2015 ⁷ an 5 repräsentativen Stichproben durchgeführt. Wenn die Standardabweichung ($s_{(\text{Material})}$) der Material-Homogenität (HM) kleiner ist als 30 % der Standardabweichung für die Eignungsbewertung (SDPA), werden die Proben als homogen eingestuft. Durch intensive Stabilitätstests konnte die prinzipielle Probenstabilität demonstriert und bewiesen werden. Die Stabilität ist während des Ringversuchszeitraums grundsätzlich durch spezielle Herstellungsverfahren, Lager- und Versandbedingungen sowie regelmäßige Stabilitätstests gewährleistet.

Die in diesem Ringversuch verwendeten Materialien erfüllten grundsätzlich die Homogenitäts- und Stabilitätskriterien mit Ausnahme des Parameters Quecksilber: Das Quecksilber wurde gemeinsam mit den anderen Schwermetallen dotiert, allerdings kam es bereits nach nur wenigen Tagen zu einem deutlichen Unterbefund an Quecksilber im Vergleich zur Dotierung. Wir vermuten, dass die Homogenität und die Stabilität des Metalls in der Matrix nicht ausreichend sind. Dies wurde im Homogenitätstest deutlich. Nach Beendigung des Ringversuchszeitraums war kein Quecksilber mehr nachweisbar. Die Homogenität und Stabilität des Metalls in der Matrix ist somit nicht ausreichend, um eine statistische Auswertung durchzuführen. Verschiedene Erklärungen kommen hierzu in Frage, von denen bisher aus der Fachgruppe heraus keine belegt werden konnte. Das DRRR wird weiter gemeinsam mit der DGK e.V. nach der Ursache für die signifikanten Unterbefunde suchen.

2.3) Teilnehmer

Insgesamt haben 13 Labore an dem Ringversuch teilgenommen. Davon 7 nationale und 6 internationale Teilnehmer, davon 4 aus der EU. Es haben jedoch nicht alle Teilnehmer alle Metalle in allen Proben bestimmt. Die Labore waren über das Anschreiben des Ringversuchs aufgefordert, die Proben wie Routineproben zu behandeln, was auch bedeutet, dass die Teilnehmer in der Regel nur

die Parameter untersuchen, für die entsprechende Methoden im Labor etabliert sind. 3 Labore haben aus internen Gründen keine Ergebnisse eingereicht (Labore codiert mit Laborcodenummern 11-13).

2.4) Statistische Methoden

Die statistische Auswertung des Ringversuchs beruht auf den Anforderungen der ISO 13528:2015 ⁷.

Die Datensätze im Ringversuch wurden mit vier statistischen Modellen ausgewertet:

- Sensible Statistik
- Sensible Statistik mit Ausreißereliminierung (nach Grubbs, ISO 5725) und Expertenausreißer (technischer Ausreißer)
- Robuste Statistik (Hampel-Schätzer, Q-Methode)
- Robuste Statistik (Median, MAD (median absolute deviation))

Die Verwendung der vier statistischen Methoden hat den Hintergrund, dass es den idealen Datensatz und damit auch die ideale statistische Auswertung nicht gibt.

Zur Überprüfung der Qualität der angewandten statistischen Verfahren wird der χ^2 -Anpassungstest ⁸ durchgeführt. Vergleicht man die verschiedenen χ^2 -Werte der drei statistischen Verfahren, kann man beurteilen, welches der Verfahren den normalverteilten Anteil im Datensatz am besten erkannt hat. Für unseren Einsatzzweck wird über dieses Verfahren die Qualität der drei Statistiken beurteilt. Ist der χ^2 -Wert größer als 7,82 so ist der Datensatz als nicht normalverteilt erkannt worden und das statistische Verfahren ist für den entsprechenden Datensatz nicht sinnvoll anwendbar. Ist gemäß χ^2 -Anpassungstest keines der statistischen Verfahren geeignet, wird der Median (med) zur Bestimmung des Besten Schätzwertes verwendet, da dieses Modell keine nachweisbare Normalverteilung des Datensatzes erfordert.

2.5) Zusammenstellung der Ergebnisse

Das Messverfahren war jedem Labor freigestellt. So wurden z. B. verschiedenen Mikrowellen-Aufschlussmethoden angegeben. Als Messgeräte kamen ICP-OES, ICP-MS und Grafitrohr AAS zum Einsatz, wobei vor allem die Analysenmethoden mit Induktiv gekoppeltem Plasma überwiegen (ICP-OES und ICP-MS). Tabelle 2 zeigt die parameterbezogene Verwendung der unterschiedlichen Verfahren der einzelnen Labore.

Tabelle 2: Zusammenstellung der verschiedenen Analysenmethoden

Metall	ICP-OES	ICP-MS	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES)/ 17294-2 (ICP-MS)	Ph Eur.9.0/2.2.58 (ICP-MS)	GFAAS	AFS
Pb	Labor 1	Labor 4 Labor 6 Labor 9 Labor 10	Labor 7 Labor 8	Labor 2	Labor 3	
As	Labor 1	Labor 6 Labor 9 Labor 10	Labor 7 Labor 8	Labor 2	Labor 3	Labor 4
Sb	Labor 1	Labor 4 Labor 6 Labor 7 Labor 9 Labor 10	Labor 8	Labor 2		
Ni	Labor 1	Labor 4 Labor 9 Labor 10	Labor 8	Labor 2	Labor 6	
Co	Labor 1	Labor 4 Labor 9 Labor 10	Labor 7 Labor 8	Labor 2		
Zn	Labor 1 Labor 4	Labor 6 Labor 9 Labor 10	Labor 7 Labor 8	Labor 2		
Cd	Labor 1	Labor 4 Labor 9 Labor 10	Labor 7 Labor 8	Labor 2	Labor 3 Labor 6	

Tabelle 3 fasst die statistischen Daten der Auswertung für die einzelnen Metalle zusammen.

Probe 1 wird in dieser Tabelle nicht aufgeführt. Da es sich bei Probe 1 um die undotierte O/W-Emulsion handelt, die als Blindprobe eingesetzt wurde, liegen die Gehalte an den abgefragten

Schwermetallen im Wesentlichen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Labore, so dass keine statistische Auswertung vorgenommen werden konnte.

Tabelle 3: Zusammenfassung der statistischen Auswertung der Ringversuchsergebnisse

Metall	Probe	Bester Schätzwert (mbest) [mg/kg]	Unsicherheit (95,5%)	Standardabweichung (sbest)	Anzahl an Werten für Berechnung mbest	Anzahl Ausreißer	χ^2 -Wert
Pb	2	0,46	0,07	0,10	10	0	0,48
	3+4	1,59	0,13	0,28	20	0	0,33
As	2	0,51	0,05	0,07	9	0	0,54
	3+4	1,75	0,18	0,36	18	0	2,75
Sb	2	0,63	0,09	0,11	8	0	0,17
	3+4	2,24	0,28	0,52	16	0	0,70
Ni	2	0,39	0,13	0,14	7	0	0,24
	3+4	1,17	0,20	0,37	16	0	1,02
Co	2	0,30	0,05	0,05	6	0	0,98
	3+4	1,10	0,14	0,25	14	0	2,94
Zn	2	1,60	0,18	0,17	6	1	0,98
	3+4	5,13	0,45	0,78	14	0	3,53
Cd	2	0,48	0,07	0,10	10	0	0,32
	3+4	1,79	0,21	0,45	20	0	0,95

3) Diskussion

Die Ringversuchsauswertung hat gezeigt, dass die Labore die Schwermetalle im Rahmen der ermittelten Standardabweichungen vergleichbar quantifizieren.

Bei Betrachtung der eingereichten Ergebnisse für Probe 1 fällt auf, dass sich die Bestimmungsgrenzen der einzelnen Labore stark unterscheiden, obwohl die gleiche Analysenmethode verwendet wurde.

Die angegebenen Bestimmungsgrenzen sind in der folgenden Tabelle 4 für die einzelnen Labore und Schwermetalle zusammengefasst.

ENTWURF Schwermetalle in kosmetischen Mitteln

Teilweise wurden von einzelnen Laboren in der Blindprobe quantifizierbare Mengen des zu detektierenden Schwermetalls gefunden, dies kann auf eine Verschleppung oder Kontamination des Analysengerätes während der Untersuchung hindeuten.

Tabelle 4: Bestimmungsgrenze [mg/kg] (BP=Blindprobe) blau markiert AFS und GFAAS/ Schwarz ICP-OES; ICP-MS

	Pb	As	Sb	Ni	Co	Zn	Cd	Hg
Labor 1	Quant. in BP 0,59mg/kg	Quant. in BP 0,11mg/kg	Quant. in BP 0,12mg/kg	Quant. in BP 0,04mg/kg	<0,03	Quant. in BP 1,78mg/kg	Quant. in BP 0,02mg/kg	Quant in BP 0,52
Labor 2	<0,0125	<0,0125	<0,0125	Quant. in BP 0,04mg/kg	Quant. in BP 0,02mg/kg	<0,0125	<0,0125	<0,0125
Labor 3	<0,3	<0,5	-	-	-	-	<0,02	-
Labor 4	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,1	<0,005	Quant. In BP 0,01
Labor 5	<0,05	-	-	-	-	-	<0,02	-
Labor 6	<0,08	<0,02	<0,01	<0,21	-	0,0	0,0	<0,08
Labor 7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<1	<0,01	<0,01
Labor 8	<0,3	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	Quant. in BP 0,05mg/kg	Quant in BP 0,05
Labor 9	<0,05	<0,05	<0,05	<0,1	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05
Labor 10	<0,2	<0,5	<0,5	<0,2	<0,2	<0,5	<0,05	<0,05

Die von den teilnehmenden Laboren angegebenen Bestimmungs- und Nachweisgrenzen sind hier zur Information dargestellt. An dieser Stelle kann keine weitere Kommentierung der angegebenen Bestimmungs- und Nachweisgrenzen vorgenommen werden, da der Arbeitsgruppe keine weiteren Kenntnisse wie z.B. die Validierungsdaten der einzelnen Teilnehmer vorliegen. Interessant ist in diesem Zusammenhang eine Veröffentlichung des BVL⁹ über Konzentrationen von Schwermetallen, die zukünftig als technisch vermeidbar gelten (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Gemäß Veröffentlichung des BVL^{Fehler! Textmarke nicht definiert.} gelten zukünftig Schwermetallgehalte in Kosmetika als technisch vermeidbar, wenn sie folgende Konzentrationen überschreiten.

ENTWURF Schwermetalle in kosmetischen Mitteln

Element	Allgemein kosmetisches Mittel (mg/kg)	Zahnpasta (mg/kg)
Blei	2.0 ^{a)}	0.5
Cadmium	0.1	0.1
Quecksilber	0.1	0.1
Arsen	0.5 ^{b)}	0.5
Antimon	0.5	0.5

^{a)} Für Make-up Puder, Rouge, Lidschatten, Eye-Liner Kajal, Theater, Fan und Karneval Make-up: 5 mg/kg

^{b)} Für Theater, Fan und Karneval Make-up: 2.5 mg/kg

Anstelle von technisch unvermeidbaren Mengen im Fertigprodukt sollten laut BfR die Schwermetallgehalte jedoch über Reinheitsanforderungen der Ausgangsprodukte geregelt werden, so dass im Fertigprodukt dann entsprechend niedrigere Gehalte vorliegen.¹⁰

Unabhängig davon, liegen die heute als unvermeidbar diskutierten Schwermetallgehalte in Konzentrationsbereichen, die im Ringversuch abgedeckt wurden und mit einer relativen Vergleichsstandardabweichung im Ringversuch von < 30 % bestimmbar waren, für Nickel < 36%. Ausgenommen ist an dieser Stelle der Parameter Quecksilber, da im Rahmen des Ringversuchs keine statistische Auswertung vorgenommen werden konnte. Damit zeigt der Ringversuch, dass die zurzeit gültigen Regelungen durch die aktuelle analytische Technik überwacht und eingehalten werden können.¹⁰

Die unterschiedlichen Nachweisgrenzen könnten durch unterschiedliche Probenvorbereitungen kommen. Dazu liegen nicht von allen Teilnehmern Angaben vor. Gerade bei einer komplexen Matrix, wie einer O/W-Emulsion ist die Probenvorbereitung von besonderer Bedeutung. Angegeben wurden die Methoden „Mikrowellenaufschluss“ und „saurer Aufschluss“.

In diesem Zusammenhang fällt auch Labor 2 besonders auf, die für alle Metalle eine Nachweisgrenze von 0,0125mg/kg angeben und sich damit insbesondere beim Zink von den anderen Laboren unterscheiden. Dort liegt die sonstige Nachweisgrenze bei 0,1-1mg/kg in Abhängigkeit vom Labor. Es ist allerdings keine eindeutige Tendenz zu erkennen mit welcher Analysenmethode die Nachweisgrenze geringer ist.

-
- ¹ N. Prühs; R. Habernegg; K. Schöberl; D. Reimann; Bestimmung von Elementen in kosmetischen Mitteln mit ICP-MS; Poster 45. Deutscher Lebensmittelchemikertag, Freising 2016
- ² G. Otterstätter; Die Färbung von Lebensmitteln, Arzneimitteln, Kosmetika; 2 Auflage, Hamburg Behr's, 1995
- ³ Kosmetikverordnung (EG) Nr. 1223/2009, Anhang II
- ⁴ Kosmetikverordnung (EG) Nr. 1223/2009, Anhang V
- ⁵ Kosmetikverordnung (EG) Nr. 1223/2009, Artikel 17
- ⁶ DIN EN ISO/IEC 17043:2010: Konformitätsbewertung - Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen
- ⁷ ISO 13528:2015: Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche.
- ⁸ Gottwald W. Die Praxis der instrumentellen Analytik. In Statistik für Anwender, 1. edn, Gruber U, Klein W (eds). Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- ⁹ BVL; Technically avoidable heavy metal contents in cosmetic products, J. Consum Prot Food Saf 12; pp. 51-53, 2017
- ¹⁰ BfR Stellungnahme Nr. 025/2006: Kosmetische Mittel: BfR empfiehlt Schwermetallgehalte über Reinheitsanforderungen der Ausgangsstoffe zu regeln.