

Nanomaterialien in kosmetischen Mitteln ein Marktüberblick in Baden-Württemberg und im Internet

Claudia Baumung, Susanna Mayer

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Karlsruhe

Halten die Hersteller von kosmetischen Mitteln aus Baden-Württemberg die gesetzlichen Anforderungen bezüglich Nanomaterialien ein? Welche Produkte gibt es und welche Nanomaterialien werden eingesetzt? Wie sieht es mit dem Angebot solcher Produkte im Internet aus? Wie können Nanomaterialien im Labor untersucht werden? Diese Fragen hat das CVUA Karlsruhe in einem Projekt aufgegriffen und ausgewertet.

Nanomaterialien in Kosmetika sind eines der am häufigsten diskutierten Anwendungsbeispiele der Nanotechnologie in den Medien, da die Verbraucherinnen und Verbraucher direkt mit ihnen in Kontakt kommen. Am häufigsten werden Nanomaterialien wie Titandioxid, Zinkoxid und MBBT (Methylenebis-benzotrazolyl-tetra-methylbutyl-phenol) als Lichtfilter (UV-Schutz) in Sonnenschutzmitteln eingesetzt. In Zahncremes oder Wimperntuschen können Nanomaterialien als Putzkörper (Silica) oder Farbstoff (Carbon black) ebenfalls zum Einsatz kommen.

Die **Verordnung (EG) Nr. 1223/2009**, auch als europäische Kosmetikverordnung oder kurz EU-KVO bezeichnet, ist im Juli 2013 in der Europäischen Union vollumfänglich in Kraft getreten. Sie hat im Vergleich zu anderen Bereichen, wie z.B. Lebensmitteln, den Einsatz von Nanomaterialien genau reguliert (s. Infokasten am Ende des Berichts). Das Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg hat 2014 die Studie „Marktübersicht für Produkte mit Nanotechnologie in Baden-Württemberg“ in Auftrag gegeben. Ein großer Teil der Studie über kosmetische Mittel wurde im Jahr 2015 am Chemischen und Veterinäruntersuchungsamt Karlsruhe (CVUA Karlsruhe)

Definition Nanomaterial (EU-KVO): ein unlösliches oder biologisch beständiges und absichtlich hergestelltes Material mit einer oder mehreren äußeren Abmessungen oder einer inneren Struktur in einer Größenordnung von 1 bis 100 Nanometern

durchgeführt. Im Rahmen des Projekts hat das CVUA Karlsruhe die gesetzlichen Anforderungen an die Hersteller in Bezug auf Nanomaterialien überprüft und eine Laboruntersuchung in Auftrag gegeben.

Folgende Fragen wurden im Rahmen des Projekts geklärt:

- Welche Kosmetikfirmen (rechtlich als „verantwortliche Personen“ definiert) mit Sitz in Baden-Württemberg haben kosmetische Mittel mit Inhaltsstoffen im Sortiment, die dem in der EU-Kosmetikverordnung definierten Begriff „Nanomaterial“ entsprechen?
- Um welche Produkte handelt es sich?
- Welche Nanomaterialien werden eingesetzt?
- Werden die gesetzlichen Vorgaben an die Nanomaterialien und Produkte eingehalten?
- Wie sieht der Internet-Markt für derartige Produkte aus?
- Wie können derartige Produkte in der Lebensmittelüberwachung im Labor untersucht werden?

Marktrecherche in Baden-Württemberg

Gemäß Artikel 13 EU-KVO ist die verantwortliche Person verpflichtet, all ihre Produkte vor dem Inverkehrbringen im online-Portal der EU-Kommission „CPNP“ anzumelden. Neben allgemeinen Daten wie Produktname, Adresse der verantwortlichen Person und Mitgliedstaaten, in denen das Produkt auf den Markt gebracht werden soll, muss auch die Verwendung von Nanomaterialien angegeben werden. In einem zweiten Schritt muss die verantwortliche Person angeben, welches Nanomaterial eingesetzt wurde.

Die amtliche Überwachung hat Zugriff auf dieses Portal, weshalb anhand der Einträge mit Postleitzahlen des Landes Baden-Württemberg die Zahl der verantwortlichen Personen ermittelt werden konnte, die kosmetische Mittel mit Nanomaterialien herstellen/importieren/vertreiben. Darüber hinaus wurde die Datenbank mit Blick auf die gelisteten Produkte und die darin enthaltenen Nanomaterialien ausgelesen. Von den ungefähr 400 verantwortlichen Personen in Baden-Württemberg, die kosmetische Mittel herstellen, importieren oder vertreiben, haben 25 Firmen Produkte mit Nanomaterialien im Sortiment. Insgesamt wurden 140 kosmetische Mittel gefunden, die Nanomaterialien enthalten – davon 116 Sonnenschutzmittel. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der

Tab. 1: Anzahl verantwortlicher Personen (vP) im Land Baden-Württemberg mit Eintragungen von kosmetischen Mitteln, die Nanomaterialien (NM) enthalten

	RB Stuttgart	RB Karlsruhe	RB Freiburg	RB Tübingen	Insgesamt
Anzahl vP mit NM in CPNP	7	5	10	3	25
Anzahl Produkte mit NM	28	7	100	5	140
Produktart					
Sonnenschutz	17	3	96	0	116
Creme (ohne UV)	6	0		1	7
Lippenpflege	3	1	3	0	7
Zahnpasta	0	1		2	3
Mascara	0	0	1	0	1
andere	2	2	-	2	6
davon Kinder-/Babyprodukte	9	0	9	1	19

Recherche, aufgeteilt in die vier Regierungsbezirke (RB) Baden-Württemberg, angeben.

Insgesamt wurden 6 verschiedene Nanomaterialien gelistet. Diese sind Titandioxid, Zinkoxid, Siliciumdioxid, Carbon black (Ruß), Hydroxyapatit und MBBT (Methylene-bis-benzotrazolyl-tetra-methylbutyl-phenol), ein synthetischer Lichtfilter. Das am häufigsten eingesetzte Nanomaterial ist der UV-Filter Titandioxid. Häufigkeit und Funktion sind in Tabelle 2 aufgezeigt. Manche Produkte enthielten auch mehr als ein Nanomaterial.

Betriebskontrollen

Von den 25 ermittelten verantwortlichen Personen in Baden-Württemberg, die kosmetische Mittel mit Nanomaterialien herstellen/importieren/vertreiben, wurden 12 für eine Betriebskontrolle ausgewählt. Die Auswahl wurde so getroffen, dass jede Produktart und jedes Nanomaterial zweimal (falls vorhanden; mindestens aber einmal) abgedeckt war. Die Kontrollen wurden in Zusammenarbeit des CVUA Karlsruhe mit der jeweils zuständigen unteren Verwaltungsbehörde durchgeführt. In den Regierungsbezirken Stuttgart und Tübingen wurde jeweils ein Betrieb überprüft, im Regierungsbezirk Freiburg 6 Betriebe. Drei Firmen stellten ihre Unterlagen per E-Mail zur Verfügung (eine aus dem Regierungsbezirk Tübingen und zwei aus dem Regierungsbezirk Karlsruhe), weshalb nach Prüfung auf eine Betriebskontrolle vor Ort verzichtet wurde. Eine Betriebskontrolle konnte nicht mehr durchgeführt werden, da die Firma zwischenzeitlich nicht mehr existierte.

Folgende Aspekte wurden im Rahmen der Betriebskontrollen überprüft:

- Welche Nanomaterialien werden verwendet?
- Wie lautet der Handelsname?
- Wer ist der Hersteller und/oder Lieferant?

- Wie ist die chemische Zusammensetzung? Mit welchen Materialien sind die Partikel an der Oberfläche beschichtet? („Coating“: Titandioxid ist sehr reaktiv und kann auf der Haut unerwünschte reaktive Sauerstoffverbindungen erzeugen. Um die Reaktivität herabzusetzen, werden diese Materialien mit stabilen anderen Stoffen überzogen, also „gecoated“)
- Welche Informationen über die Partikelgröße liegen der verantwortlichen Person vor?
- Im Fall von Titandioxid: Sind die Rohstoffe entsprechend der Vorgaben des wissenschaftlichen Ausschuss der EU zur Verbrauchersicherheit (SCCS) als sicher bewertet worden?

All diese Informationen sind in der Regel in der Rohstoffspezifikation zu finden.

- Einsichtnahme in die Sicherheitsbewertung: Wird der Nano-Rohstoff gesondert berücksichtigt?
- Wie hoch ist die Einsatzkonzentration in der Rezeptur?
- Liegen Meldungen zu (ernsten) unerwünschten Wirkungen vor?

Zusammenfassung der Überprüfung von Produktunterlagen

- 14 Produkte enthielten Titandioxid. Dabei wurde festgestellt, dass 10 verschiedene Titandioxide bezüglich der Coatings verwendet wurden. Es handelte sich bei 9 Produkten um Nanomaterialien, davon entsprechen 8 den Vorgaben des SCCS. Ein Titandioxid wurde als Weißpigment mit Partikelgrößen über 100 nm verwendet und ist somit nach derzeitiger Definition kein Nanomaterial.
- Sechs geprüfte Produkte enthielten MBBT. Dabei wurden 2 verschiedene MBBT-Rohstoffe identifiziert
- Zwei verschiedene Produkte enthielten Zinkoxid

- Ein Produkt enthielt Carbon black (Ruß)
- Die Einsatzkonzentrationen von UV-Filtern liegen zwischen 3-5 % (hier ist nicht berücksichtigt, dass mehrere UV-Filter eingesetzt werden können).
- Es waren keine Meldungen zu ernsten unerwünschten Wirkungen bekannt.
- Der Einsatz von Nanomaterialien wurde in den Sicherheitsbewertungen berücksichtigt.

Fazit:

Die geprüften verantwortlichen Personen in Baden-Württemberg halten die gesetzlichen Anforderungen bezüglich Nanomaterialien ein.

Probenahme

Im Rahmen der Betriebskontrollen wurden bei Betrieben, die über eine eigene Produktion verfügen, vor Ort insgesamt 13 amtliche Proben erhoben, davon eine im Einzelhandel. Bei keiner der 13 Proben aus den Betrieben erfolgte eine explizite Auslobung „mit Nano“ auf dem Produkt. Bei allen Proben waren die Nanomaterialien in der Liste der Bestandteile korrekt mit „(nano)“ gekennzeichnet.

Internetprojekt

In Zusammenarbeit mit dem Internetüberwachungsteam in Baden-Württemberg wurde ergänzend das Internet als Vertriebsweg in die Studie aufgenommen. Die Internetbeauftragte des CVUA Karlsruhe recherchierte hierfür EU-weit Produkte bei Online-Shops, die in ihrer Aufmachung/Auslobung Hinweise auf „nano“ enthielten. Die für die Internetüberwachung zuständige Stabstelle Ernährungssicherheit am Regierungspräsidium Tübingen (SES) beschaffte daraufhin 17 Proben in Online-Shops und lieferte diese an das CVUA Karlsruhe für weitere Untersuchungen. Alle 17 Proben aus dem Internet wiesen eine Auslobung „mit Nano“ auf. Einige Produkte tragen in ihrem Name das Wort „nano“, wie z.B. „Bio Nano“, „Shampoo mit Nanosilber“, „Creme Nanogold“ oder „mit Nanopartikeln“. Andere beschreiben auf der Homepage eine effektive Wirkung des Produktes dank des enthaltenen Nanoteilchens. Bei 6 Proben waren die Nanomaterialien korrekt mit der in Artikel 19 EU-KVO geforderten Angabe „(nano)“ in der Liste der Bestandteile gekennzeichnet. Bei den restlichen Proben fehlte entweder die Nano-Kennzeichnung oder es ging aus der Liste der Bestandteile nicht hervor, bei welchen Inhaltsstoffen es sich um Nanomaterialien handeln könnte. Bei diesen Proben war es fraglich, ob überhaupt Nanomaterialien enthalten sind und die Auslobung somit gerechtfertigt ist. Diese Frage sollte durch die Analytik geklärt werden.

Tab. 2: Übersicht der eingesetzten Nanomaterialien in den gefundenen Produkten

Nanomaterial (Bezeichnung in der Bestandteilliste)	Häufigkeit	Produktarten	Funktion
Titandioxid (TITANIUM DIOXIDE)	116	Sonnenschutz/Lippenpflege/ Cremes /andere	UV-Filter
MBBT (METHYLENE BIS-BENZOTRI-AZOLYL TETRAMETHYLBUTYLPHENOL)	29	Sonnenschutz	UV-Filter
Zinkoxid (ZINC OXIDE)	8	Sonnenschutz/ andere	UV-Filter
Barium/Calcium/Silicium/Titan Oxid (BARIUM/CALCIUM/SILICON/TITANIUM OXIDE)	7	Sonnenschutz	*
Siliciumdioxid (SILICA)	4	Cremes/andere	Abrasivmittel
Carbon black (CARBON BLACK)	1	Wimperntusche	Farbstoff
Hydroxyapatit (HYDROXYAPATITE)	1	Zahnpasta	**

* hier stellte sich heraus, dass es sich um Titandioxid handelt (wurde nicht richtig in CPNP eingetragen)

** hier stellte sich heraus, dass es sich nicht um ein Nanomaterial handelt

Auftragsanalytik

Eine Auswahl von 18 der insgesamt 30 Proben wurde zur chemischen Untersuchung auf Nanomaterialien an ein Auftragslabor gegeben. Die Auswahl wurde so getroffen, dass sowohl Produkte mit deklarierten Nanomaterialien als auch Produkte mit pauschaler Auslobung „Nano“ ohne deklarierte Nanomaterialien im Probensortiment vertreten waren (Gesichtspflegemittel, Nagelmittel, Sonnencreme, Mascara, Seifen, Shampoo und Zahncreme). Von den 18 ausgewählten Proben waren 12 Proben aus dem Internetprojekt und 6 Proben von Betrieben aus Baden-Württemberg.

Derzeit sind für die Analytik von kosmetischen Mitteln auf Nanomaterialien keine standardisierten Verfahren verfügbar und vorgeschrieben. Die bisherigen Ansätze beruhen auf einer aufwendigen Probenvorbereitung und einer Kombination von Analysemethoden wie der statischen oder dynamischen Lichtstreuung, der Elektronenmikroskopie, der Asymmetrischen-Fluss-

Feld-Flussfraktionierung (AF4) und der ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma). Es handelt sich hierbei um Untersuchungstechniken, die der amtlichen Lebensmittelüberwachung in Baden-Württemberg nicht zur Verfügung stehen. Daher wurde ein privates auf die Untersuchung von Nanomaterialien spezialisiertes Handelslabor beauftragt, die entsprechenden Analysen durchzuführen. Im Rahmen des Projekts wurde nach einer Probenvorbereitung zur Separation unlöslicher Materialien, die statische Lichtstreuung (Laserbeugung), die Information über die Partikelgrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche lieferte, sowie die Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) angewendet.

Die Untersuchungen des Handelslabors erfolgten in Anlehnung an eine von Nagelreiter, C. et al. veröffentlichte Methode der Nanoanalytik. In dieser Arbeit wurden als Messmethoden die Laserbeugung und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) angewendet. Die Kosmetika wurden zu-

nächst chemisch behandelt, um nicht lösliche Materialien von den übrigen Bestandteilen zu trennen. Im weiteren Verlauf wurde mittels Laserbeugung die Partikelgrößenverteilung bestimmt und unter Berücksichtigung der zusätzlich von der Gerätesoftware ermittelten spezifischen Oberfläche ein Quotient (Q) aus dem Verhältnis der spezifischen Oberfläche $[m^2/kg]$ und den Größenklassen $[Sm]$ berechnet. Die TEM-Analytik wurde zur Interpretation und Validierung der Messdaten der Laserbeugung und zur Abschätzung, ob ein Nanomaterial vorliegt, durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse von Nagelreiter, C. et al. zeigten bei einer Auftragung des Quotienten (Q) gegen die Signalintensität (%) eine Lücke zwischen 1000 und 5000. Die Autoren setzen einen Schwellenwert bei 2000, so dass bei Signalen von größer als 2000 von Materialien in Nanoform ausgegangen wurde.

Überwiegend zeigten die Ergebnisse der Laserbeugung und der REM-Analytik gute Übereinstimmung. Lediglich 21 % der Proben zeigten keine Korrelationen zwischen Laserbeugung und REM-Analytik, 14 % der Proben zeigten keine eindeutigen Ergebnisse der REM-Analytik, was möglicherweise auf eine unzureichende Probenvorbereitung zurückzuführen war. Etwa 64 % der Proben, die potenziell Nanomaterial enthielten, zeigten aber eine gute Korrelation zwischen den Ergebnissen der Laserbeugung und den REM-Analysen. Daraus folgt, dass eine Differenzierung zwischen Nano- und Mikropartikeln allein durch die vergleichsweise einfache Analyse mittels Laserbeugung möglich war. Es ist aber lediglich eine Screeningmethode, die einer Absicherung durch aufwändige und extrem kostspielige REM-Analytik bedarf.

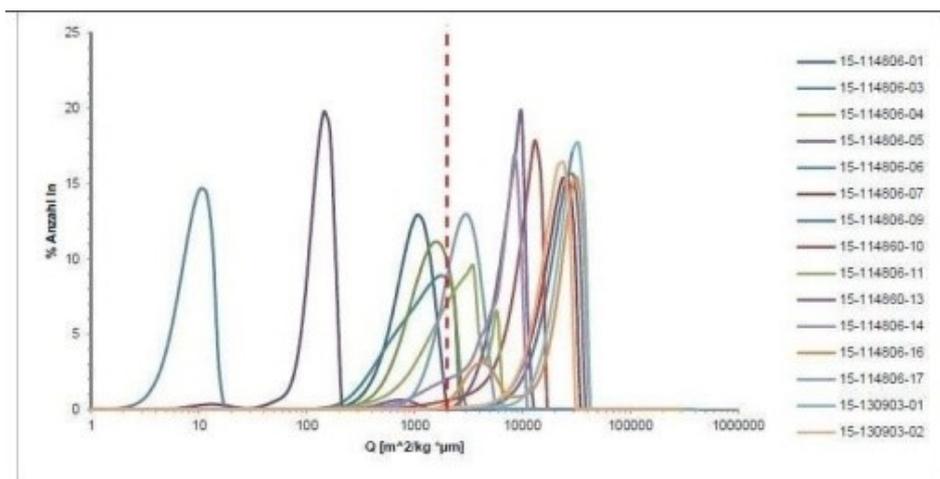


Abb. 1: Darstellung der gesamten, gemessenen Proben zur Differenzierung von Nano- und Mikropartikeln durch Laserbeugung und Adaption durch die Berechnung des Quotienten (Q) aus spezifischer Oberfläche (A) und Größe (S). Die gestrichelte rote Linie entspricht dem Schwellenwert bei $2000 m^2/kg \cdot \mu m$. Auftragung $Q [m^2/kg \cdot \mu m]$ gegen die Anzahl Intensität [%].

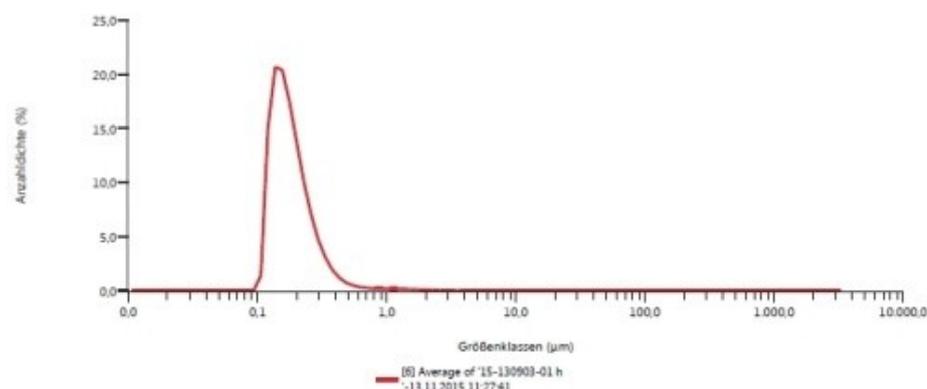


Abb. 2: Partikelgrößenverteilung einer Probe mittels Laserbeugung

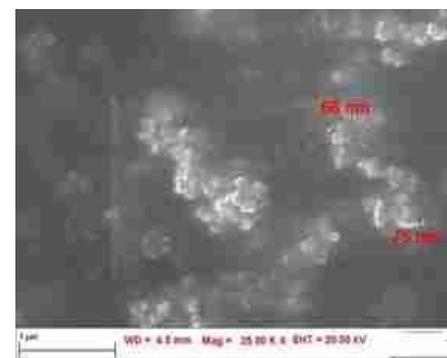


Abb. 3 Aufnahme einer REM-Analytik

Beanstandungen der Proben mit Auftragsanalytik (Gesamtprobenzahl 18)

Beurteilungsgrundlagen:

- Auslobungen und werbende Aussagen bzgl. Nano (falls vorhanden)
- Laborergebnisse des Handelslabors, Plausibilität in Bezug auf Auslobung
- Kennzeichnung des Nanomaterials in der Liste der Bestandteile (Art. 19 Abs. 1 Buchst. g EU-KVO)
- Notifizierung im CPNP (Art. 13 und 16 EU-KVO)

Neun Proben (50 %) der zur Auftragsanalytik gegebenen Proben waren bezüglich Auslobung, Kennzeichnung und analytisch nachgewiesener Nanomaterialien nicht zu beanstanden. Dazu zählen die 6 Proben der Firmen aus Baden-Württemberg und 3 Proben aus dem Internet, wobei 2 davon wegen anderen Kennzeichnungsmängeln beanstandet wurden. Das heißt, 11 von 12 Internetproben wurden beanstandet: Zwei Proben mit Nano-Auslobung und nachgewiesenen Nanomaterialien wurden aufgrund der fehlenden Nano-Kennzeichnung in der Liste der Bestandteile gemäß Artikel 19 Absatz 1 Buchst. g EU-KVO beanstandet. Bei 3 Proben mit Auslobung auf bestimmte Nanomaterialien (Silber und Gold) waren analytisch keine Nanomaterialien nachweisbar. Diese Proben wurden als irreführend im Sinne des Artikel 20 EU-KVO i. V. m. Nummer 2 „Wahrheitstreue“ des Anhangs der europäischen Claims-Verordnung (EU) Nr. 655/2013 Nr. 2 beurteilt. Drei weitere Proben enthielten die Bezeichnung „Nano“ im Produktnamen. Aus der Liste der Inhaltsstoffe ging aber nicht hervor, bei welchem es sich um ein Nanomaterial handeln könnte, und analytisch waren keine Nanomaterialien nachweisbar. Hier wurden die verantwortlichen Personen darauf hingewiesen, dass eine mögliche Irreführung besteht, da der Nano-Begriff definiert ist und die Produkte keine Inhaltsstoffe enthalten, die dieser Definition entsprechen. Außerdem wurden 4 Proben aus dem Internet wegen der fehlenden Kennzeichnungselemente in deutscher Sprache beanstandet

Zusammenfassung:

Beanstandungsquote 50 % (von insgesamt 18 Proben, 6 aus Baden-Württemberg, 12 aus dem Internet)

- davon ein Drittel nur durch Analytik möglich.
- für alle anderen Fälle war die Analytik als Zusatzinformation für die Beurteilung hilfreich

Beanstandungen von Proben aus Baden-Württemberg: 0 %; aus dem Internet: > 90 %

Gesetzliche Regelungen bei der Verwendung von Nanomaterialien in kosmetischen Mitteln nach Verordnung (EG) Nr. 1223/09 (Europäische Kosmetikverordnung)

- In der Sicherheitsbewertung müssen bei der Bewertung der Sicherheit der eingesetzten Rohstoffe Nanomaterialien und Partikelgrößen gesondert berücksichtigt werden (Artikel 10 i. V. m. Anhang I). Eine Sicherheitsbewertung muss für jedes kosmetische Mittel vor dem Inverkehrbringen auf dem europäischen Markt von der verantwortlichen Person erstellt oder in Auftrag gegeben werden.
- Anmeldung der Verwendung jedes Nanomaterials bei der Europäischen Kommission vor der Vermarktung (Artikel 16) erforderlich. Spezielle Regelung: Nanomaterialien, die als Farbstoff, Konservierungsstoff oder UV-Filter verwendet werden, müssen explizit zugelassen und in die entsprechenden Anhänge (Positivlisten) der Verordnung aufgenommen werden.
- Im Rahmen der Produktanmeldung im Online-Portal der Europäischen Kommission, dem sogenannten Cosmetic Product Notification Portal (CPNP), muss nach Artikel 13 in einem separaten Feld der Einsatz von Nanomaterialien unter Angabe der Identität des Nanomaterials eingetragen werden, zum Beispiel „Titandioxid“.
- Bei der Produktkennzeichnung müssen Nanomaterialien in der Liste der Bestandteile nachfolgend mit dem Wort „(nano)“ aufgeführt werden (Art. 19) z.B. „Titanium dioxide (nano)“

Literatur:

- [1] EU-KVO: *Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel (ABl. L 342/59), zuletzt geändert durch die Verordnung (EU) Nr. 2015/1298 vom 28. Juli 2015 (ABl. L 199/22)*
- [2] Nagelreiter C., Valenta C., *Size analysis of nanoparticles in commercial O/W sunscreens, International Journal of Pharmaceutics, 2013, 456, 517 – 519*
- [3] Dr. Jens Reiber, *Bericht zur Untersuchung von Kosmetika auf Nanomaterialien, WESSLING GmbH, Altenberge Dezember 2015*