

Haare färben ohne  
Risiko – geht das?



BfR-Symposium Haarfarben  
15. Oktober 2009

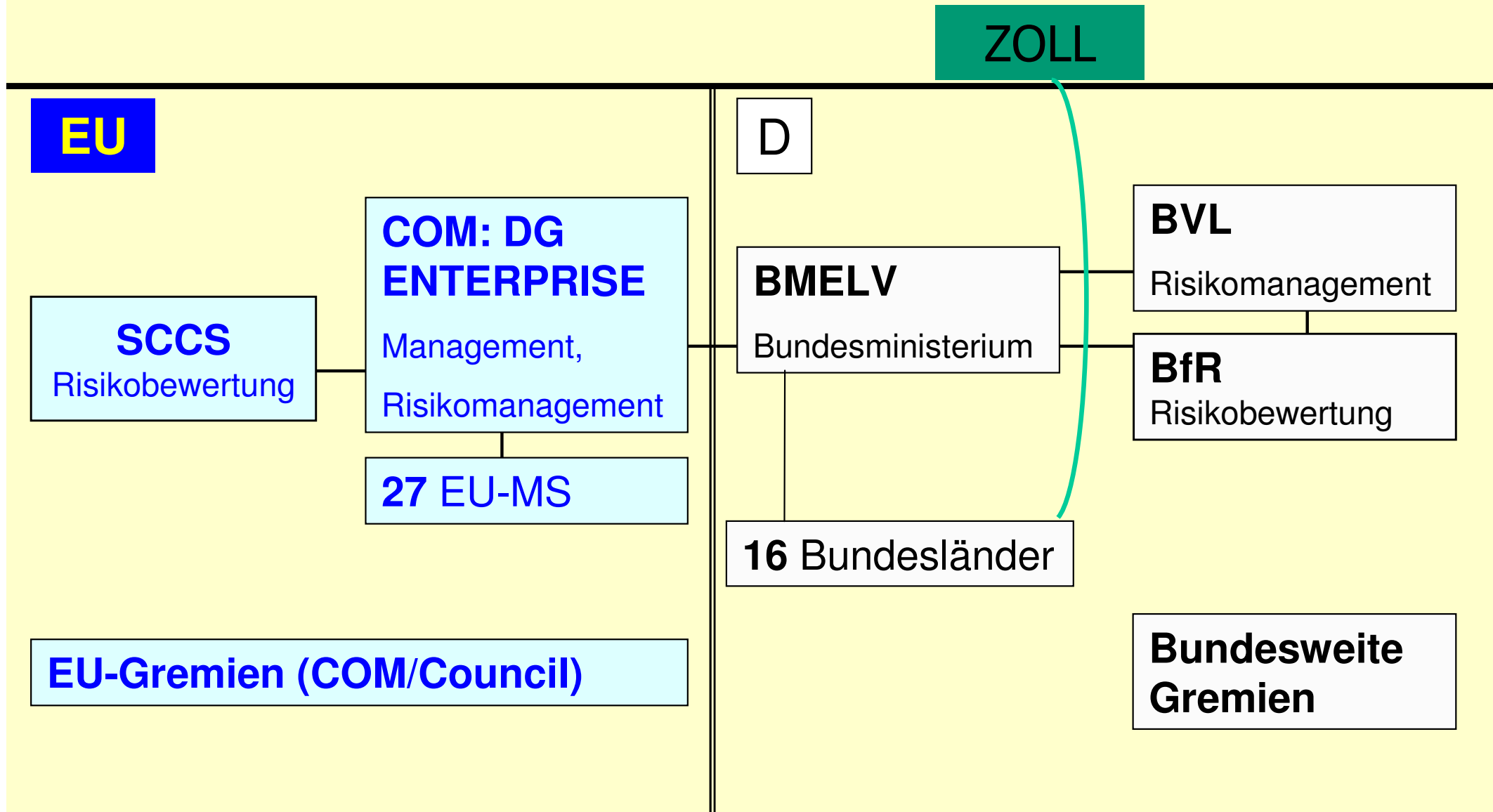
# Amtliche Überwachung von Haarfarben

Dr. Gerd Mildau  
CVUA Karlsruhe



Chemisches und Veterinär-  
Untersuchungsamt Karlsruhe

# Amtliche Kosmetiküberwachung in Deutschland

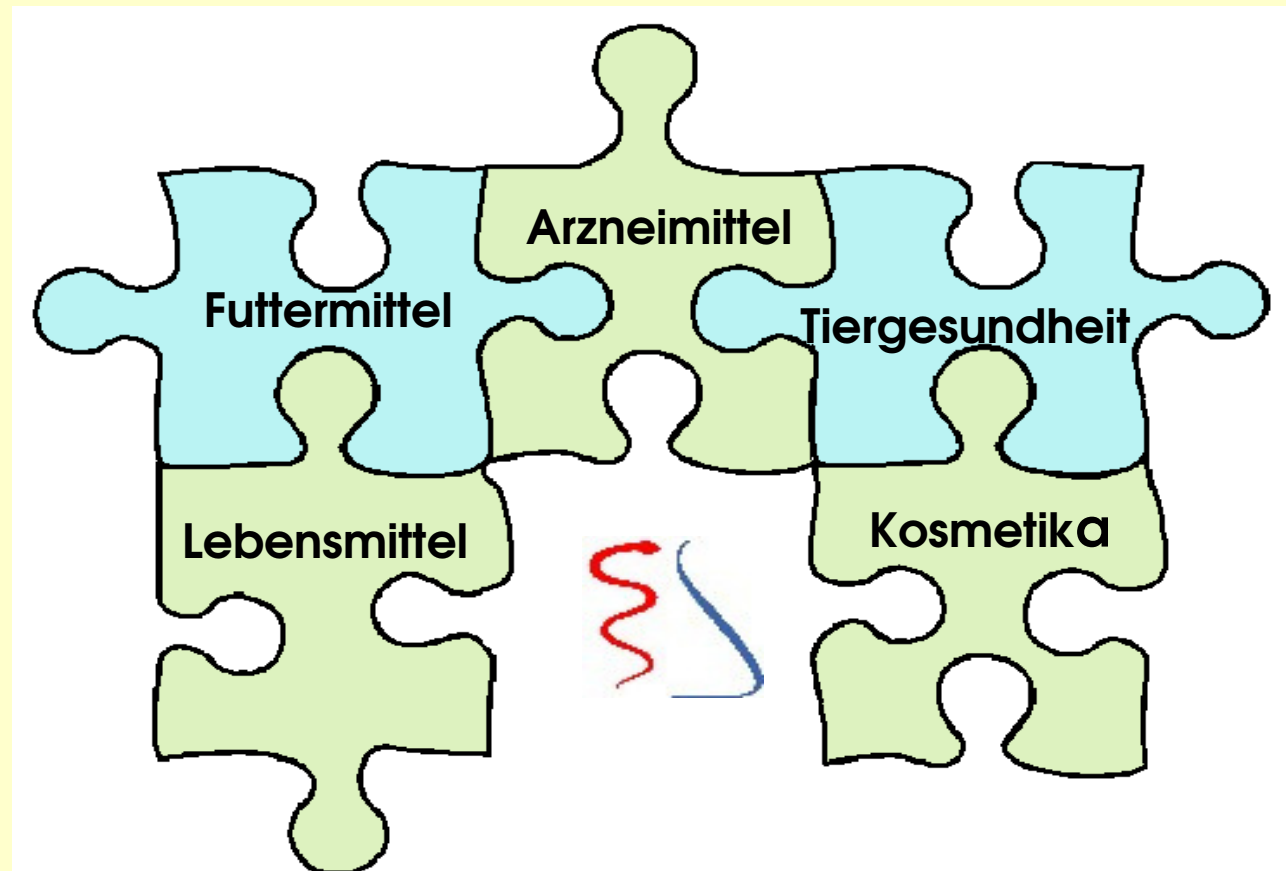


# CVUA Karlsruhe

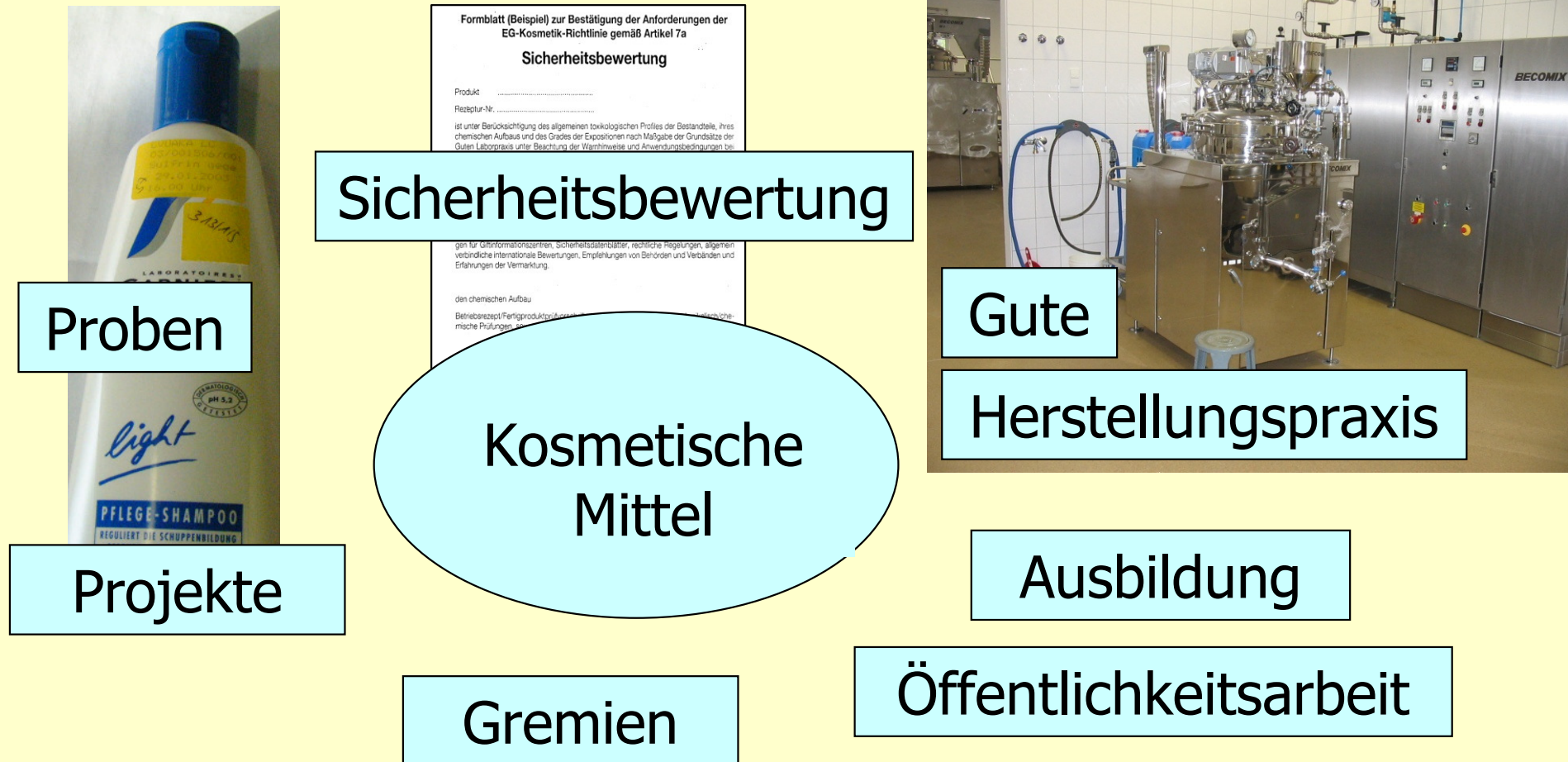
-3 Standorte

- ❖ 2 in Karlsruhe (Chemie, Mikrobiologie)
- ❖ 1 in Heidelberg (Tierdiagnostik)

- 30 Laboratorien, 200 Mitarbeiter



# Schwerpunktbereich kosmetische Mittel



# Schwerpunktbereich kosmetische Mittel



Proben

Projekte

Formblatt (Beispiel) zur Bestätigung der Anforderungen der EG-Kosmetik-Richtlinie gemäß Artikel 7a

### Sicherheitsbewertung

Produkt .....

Rezeptur-Nr. ....

ist unter Berücksichtigung des allgemeinen toxikologischen Profils der Bestandteile, ihres chemischen Aufbaus und des Grades der Expositionen nach Maßgabe der Grundsätze der Guten Laborpraxis unter Beachtung der Warnhinweise und Anwendungsbedingungen bei

Sicherheitsbewertung

gen für Giftinformationszentren, Sicherheitsdatenblätter, rechtliche Regelungen, allgemein verbindliche internationale Bewertungen, Empfehlungen von Behörden und Verbänden und Erfahrungen der Vermarktung.

den chemischen Aufbau

Betriebsrezept/Fertigproduktproben, ...

chemische Prüfungen, ...

**Thema:**  
**Haarfarben**



Gute

Herstellungspraxis

Ausbildung

Öffentlichkeitsarbeit

Gremien



# Probenzahlen Kosmetische Mittel

**Baden-Württemberg  
10 Millionen Einwohner**



**0,02 %  
Kosmetische  
Mittel**

**1600  
Proben**

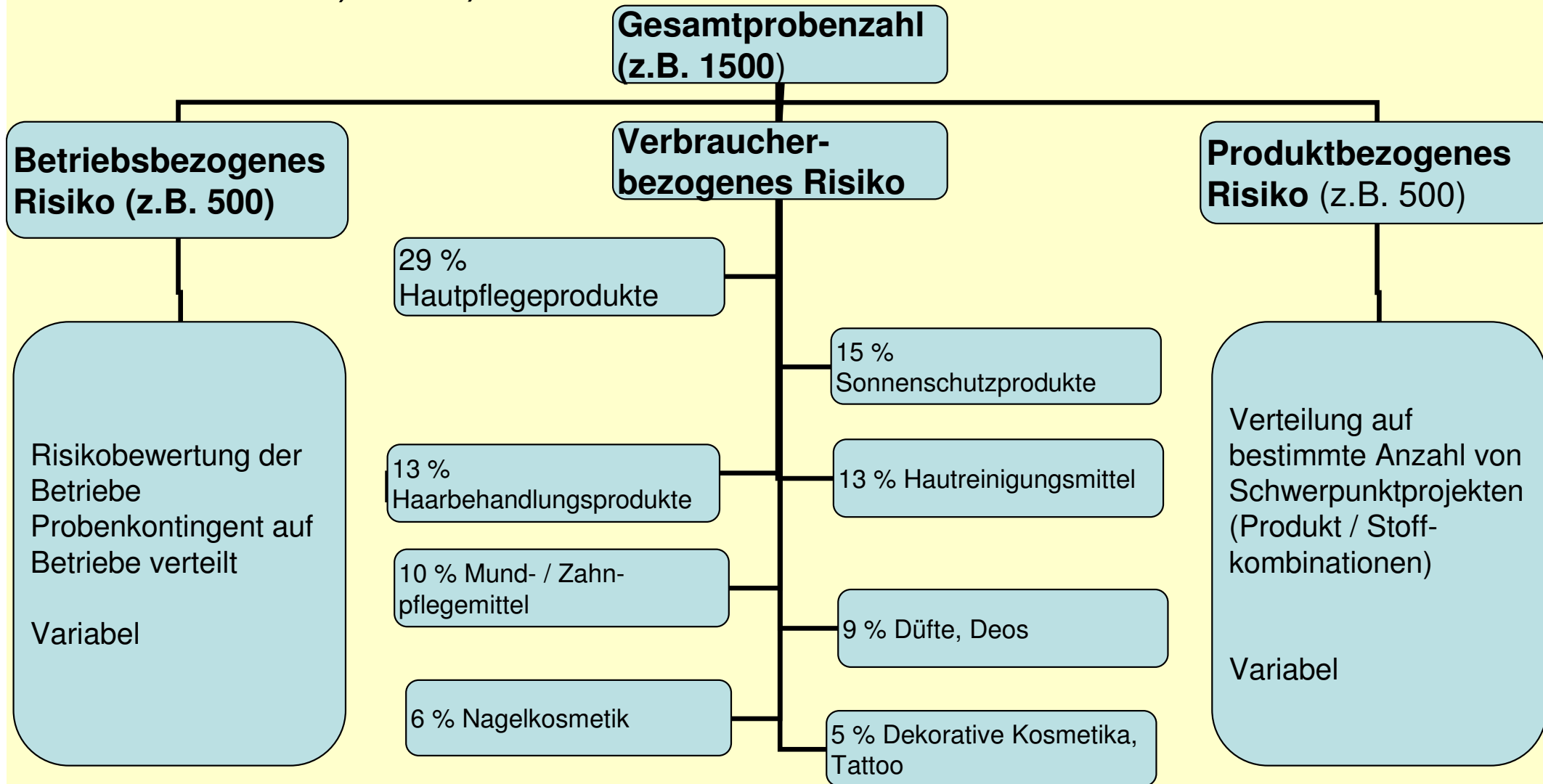
**31%  
Beanstandungen**



# Risikoorientierte Probenplanung (RIOP)

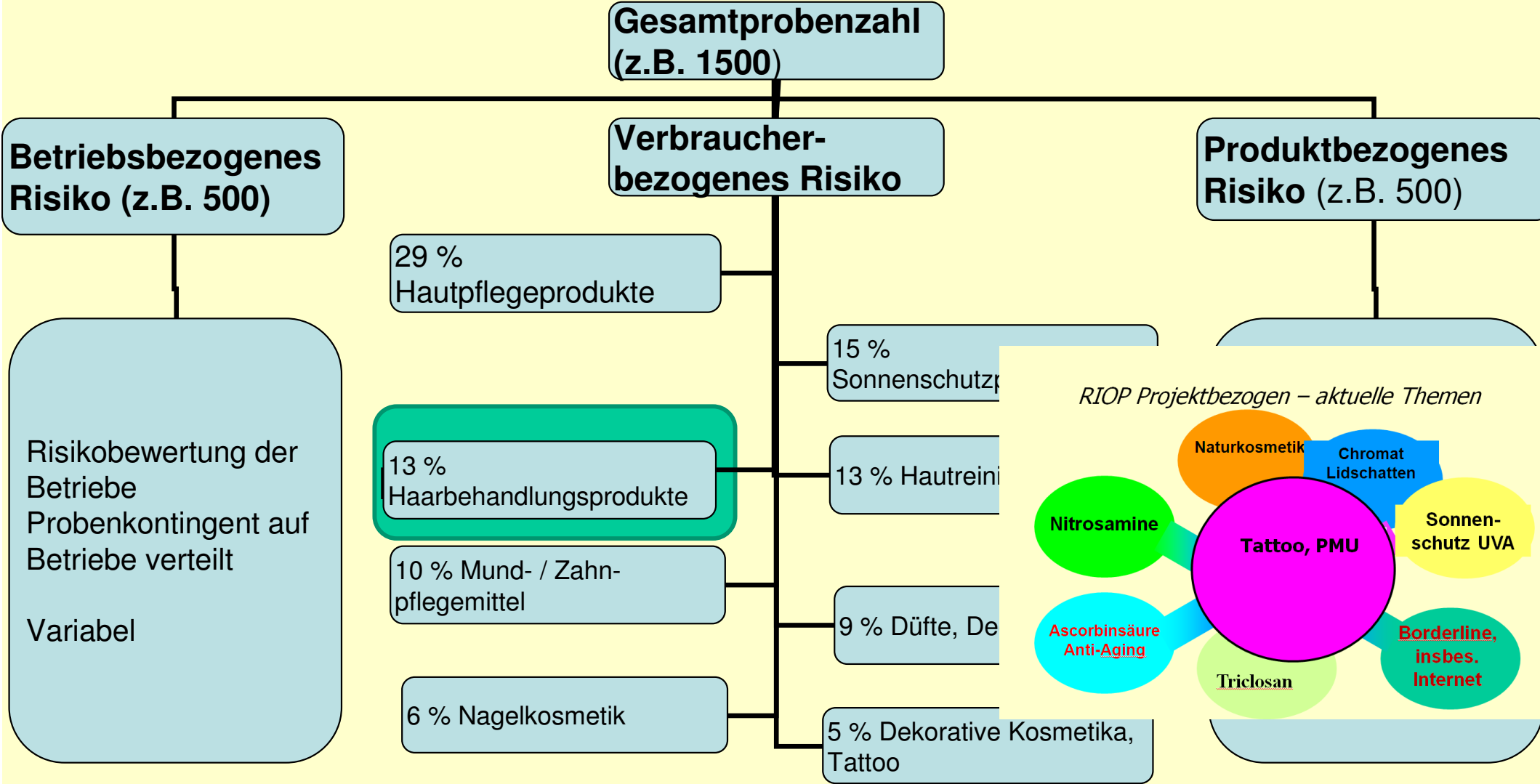
## 3-stufige Strategie

Walther C. et al., DLR 11/2008





# RIOP 2009





# ***Haarfarbenprojekt Dezember 2008***

## 70 Oxidationshaarfarben aus Einzelhandel und Friseurbedarf

- 10 verschiedene Hersteller
- Große Farbpalette:  
u.a. kupferblond, mokka, bordeaux, schwarze Beere, deep black, schwarzrot mittelbraun, granatrot, schwarz, rouge, dunkelbraun, kupferrouge , hellbraun etc.
- 39 verschiedene Haarfarb-Substanzen deklariert

### *Rechtliche Situation Haarfarben (Kosmetik-RL):*

- *21 Substanzen (oxidative Vorstufen und nichtoxidative Farben) in Annex III/1 zugelassen*
- *31 Substanzen (oxidative Vorstufen) in Annex III/2 bis 31.12.2009 zugelassen, RL 2009/36 -> best.St. in Teil 1*

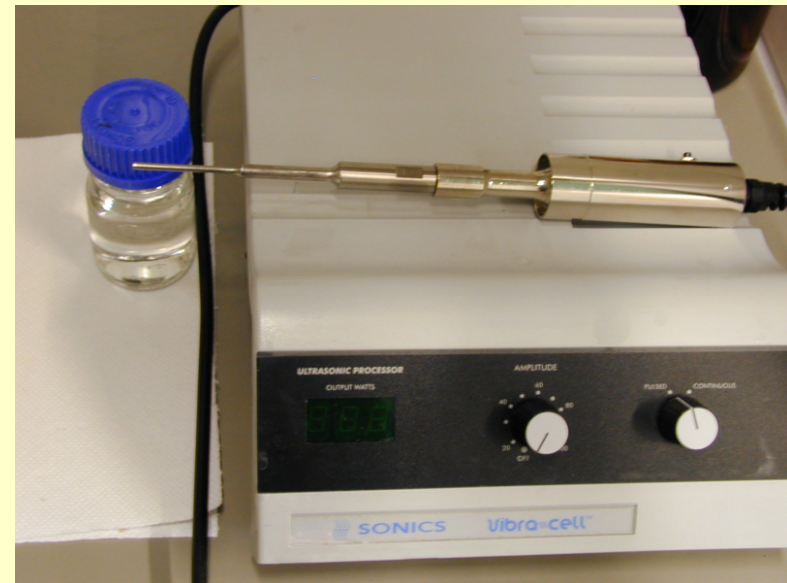


# ***Clean up der Oxidationshaarfärbungen für HPLC-DAD-Bestimmung***

- 0,5 g Probe +
- Reduktionspuffer (Sörensen-(Borax/HCl)-Puffer pH 8 + Natriumsulfit-Lösung)
- kurze Ultraschallhomogenisation mit Sonotrode (1 min)
- Membranfiltration in braune Glasvials, Stickstoffbegasung
- sofortige HPLC-Messung

## Sonotrode:

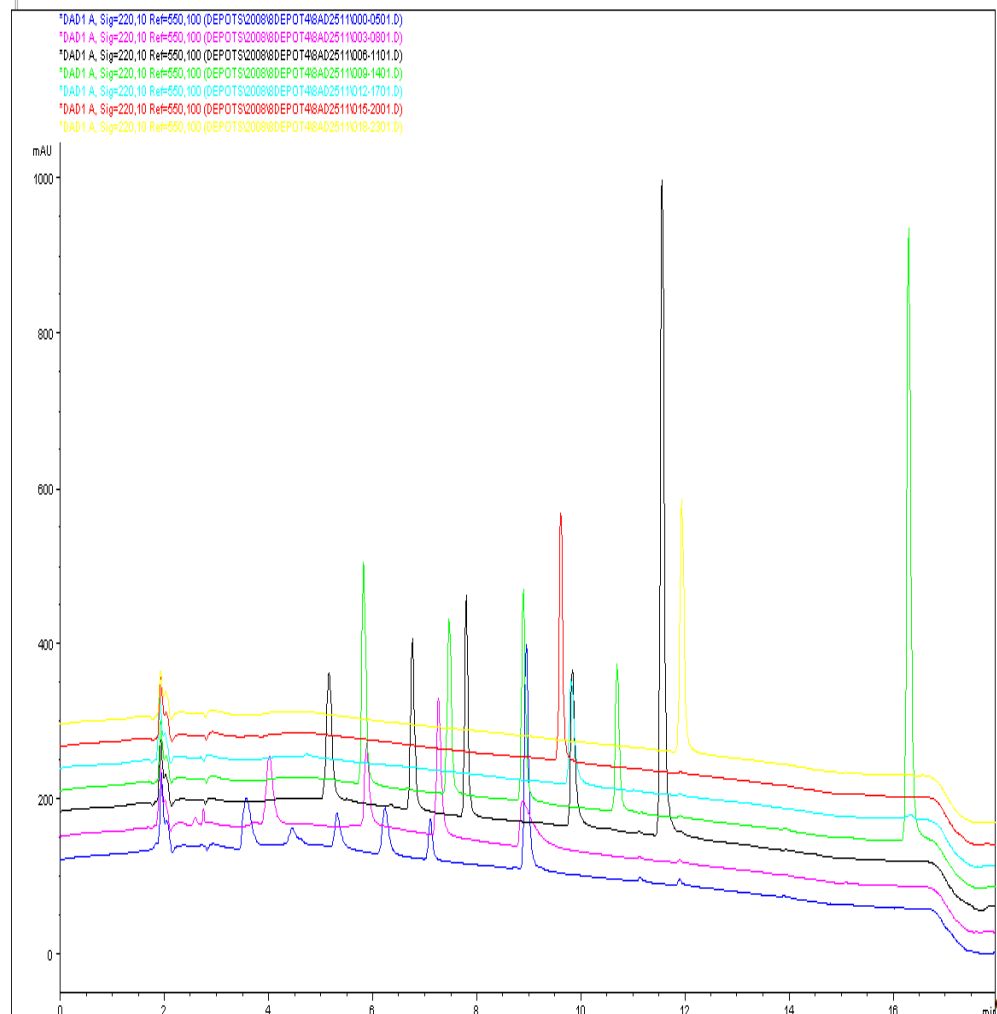
- Hohe, fokussierte Probenbehandlung bei 20 kHz-Hochfrequenz
- Pulsbetrieb mit 60 Watt Leistung
- kleinste Tröpfchenbildung = hohe Extraktionsausbeute



# HPLC-DAD-Analytik der Oxidationshaarfarben

Standards: 10-100 µg/ml  
Entwickler und Kuppler in  
Mix A bis D getrennt

- Säule: Purospher Star RP-18, 5 µm 250mm x 2 mm + Vorsäule Hypersil ODS 5 µm, 20mm x / 2 mm
- Fluss: 0,3 ml / min
- Säulenraum: 50 °C
- Injektionsvolumen: 2,0 µl
- Gradient:  
A: 0,02 M Acetatpuffer pH 6  
B: Acetonitril+0,5% Aqua dest.



# Vorkommen der Substanzen in den analysierten Haarfarben (I)

Anzahl	Haarfarb-Substanz (INCI)	ANNEX III / COSING
1	2,6-DIHYDROXY-3,4-DIMETHYLPYRIDINE	3/2, 6
1	2-HYDROXYETHYL PICRAMIC ACID	3/2, 11
1	6-AMINO-m-CRESOL	SCC-Opinion fehlt
1	6-HYDROXYINDOLE	pos. SCC Opinion
1	N,N- BIS(2-HYDROXYETHYL)-p-PHENYLENEDIAMINE SULFATE	3/1, 8
1	o-AMINOPHENOL	3/2, 34
1	p-PHENYLENEDIAMINE	3/1, 8
2	1,5-NAPHTHALENEEDIOL	3/2, 32
2	4-HYDROXYPROPYLAMINO-3-NITROPHENOL	3/1, 205
2	BASIC ORANGE 31	SCC-Opinion fehlt
	<i>IUPAC: 2-((4-Aminophenyl)azo)-1,3-dimethyl-1H-imidazolium chloride</i>	
2	BASIC RED 51	SCC-Opinion fehlt
	<i>IUPAC: 2-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1,3-dimethyl-1H-imidazolium chloride</i>	
2	HYDROXYETHYL-2-NITRO-p-TOLUIDINE	3/2, 10
2	HYDROXYETHYL-p-PHENYLENEDIAMINE SULFATE	SCC Opinion: MoS 74
2	PHENYL METHYL PYRAZOLONE	3/2, 20
2	p-METHYLAMINOPHENOL SULFATE	3/2, 12
3	1,3-BIS-(2,4-DIAMINOPHENOXY)PROPANE HCl	3/1, 202
3	1-NAPHTHOL	3/1, 16
3	2,2'-METHYLENEBIS 4-AMINOPHENOL HCL	SCC-Opinion fehlt
3	2,7-NAPHTHALENEEDIOL	3/2, 4
3	2-METHYL-5-HYDROXYETHYLAMINOPHENOL	3/2, 21
3	4-AMINO-3-NITROPHENOL	3/2, 3

# Vorkommen der Substanzen in den analysierten Haarfarben (II)

Anzahl	Haarfarb-Substanz (INCI)	ANNEX III / COSING
4	5-AMINO-6-CHLORO-o-CRESOL	SCC-Opinion fehlt
4	6-METHOXY-2-METHYLAMINO-3-AMINOPYRIDINE HCl	3/1, 203
4	BASIC YELLOW 87	SCC-Opinion fehlt
	<i>IUPAC: Pyridinium, 1- methyl-4-[( methylphenylhydrazono)methyl]-, methyl sulfate</i>	
4	TETRAAMINOPYRIMIDINE SULFATE	pos. SCC Opinion
4	2-AMINO-4-HYDROXYETHYLAMINOANISOLE SULFATE	3/2, 39
4	4-CHLORORESORCINOL	SCC-Opinion fehlt
5	2-AMINO-3-HYDROXYPYRIDINE	pos. SCC Opinion
5	2-AMINO-6-CHLORO-4-NITROPHENOL	3/2, 56
5	p-AMINOPHENOL	SCC Opinion: Datenmangel
6	1-HYDROXYETHYL 4,5-DIAMINO PYRAZOLE SULFATE	SCC Opinion: Datenmangel
6	2-METHYLRESORCINOL	3/2, 37
9	2,4-DIAMINOPHENOXYETHANOL HCl	3/2, 36
10	4-AMINO-m-CRESOL	3/2, 38
11	TOLUENE-2,5-DIAMINE (m)	3/1, 9
12	TOLUENE-2,5-DIAMINE SULFATE (m)	3/1, 9
13	m-AMINOPHENOL	3/2, 5
16	RESORCINOL	3/1, 22
18	4-AMINO-2-HYDROXYTOLUENE (IUPAC: 5-AMINO-o-CRESOL)	3/2, 35



# ***Ergebnis des Projektes***

- ❖ Auffällige Substanzen: Produkte werden beobachtet
- ❖ 1 Probe:  
Mögliche Grenzwertüberschreitung 4-AMINO-m-CRESOL, aber im Rahmen der Messunsicherheit der Methode
- ❖ 1 Probe:  
Warnhinweis falsch („Resorcin“ anstatt „p-Phenylendiamin“)
- ❖ 69 Proben: Warnhinweise ok, keine Grenzwertüberschreitung
- ❖ diverse Proben: +/- Kennzeichnung Haarfarben
- ❖ diverse Proben: Selbsttestung „Allergische Reaktion auf Haarfarben“ empfohlen





*SCCP: OPINION on  
„Sensitivity to Hair Dyes - Consumer Self Testing“  
14th plenary meeting on 18 December 2007*

- There is a **risk that "self tests"** with hair dye products and with separate kits **lead to misleading and false-negative results**, thus giving individuals who are allergic to hair dye substances the false impression that they are not allergic or not at risk of developing an allergic reaction by dyeing their hair.
- There is **potential risk that "self tests" result in induction of skin sensitisation** to hair dye substances.
- Self testing **may offer protection** to those individuals who perform the recommended test and develop a positive reaction. **However, the proportion** of hair dye chemical allergic individuals who do produce a **positive reaction from this in vivo diagnostic test is unknown.**
- The SCCP wishes to point out that the **use of hair dye products on the skin and for in vivo diagnostic purposes is not covered by the current Cosmetics Directive.**





# Augenbrauen- und Wimpernfarbe



Warnhinweis: Produkt enthält Toluylendiamin und Resorcin. Erzeugnis kann eine allergische Reaktion hervorrufen. Geeignete Handschuhe tragen. Sofort Augen spülen, falls das Erzeugnis mit den Augen in Berührung gekommen ist. Nicht in Reichweite von Kindern aufbewahren. Gebrauchsanweisung beachten. Nur für die gewerbliche Verwendung.

## Prüfung auf:

- Oxidationshaarfarben
- Silbernitrat
- Bleiacetat (verboten)
- Nitrosamine (verboten)

## **Künftige EU-Kosmetik-Verordnung:**

Präambel Annexe III-VI:

Stoffzulassung für Haarprodukte „Haar=Haupthaar“



# Henna-Naturfarbe mit PPD



Nach Anwendung des Produktes traten laut Beschwerdeprotokoll folgende Beschwerden bei der Verbraucherin auf:

- Geschwollenes Gesicht
- Verbrennungen und Verätzungen an der Kopfhaut

**Analytischer Befund:** 1,4-Phenylendiamin im schwarzen Farbstoff 33,7 g/100g

**Rechtliche Bewertung:** Gesundheitsschädigung: § 26 LFGB



# ***Weiterer Prüfumfang bei Haarfarben auf Pflanzenbasis***

- Überprüfung auf
  - Mikrobiologie (pathogene Keime)
  - Bestrahlung mit gamma- oder Elektronenstrahlen



# ***Projekt: Überprüfung der Keimbelastung von Henna***

- 18 Hennaproben mikrobiell belastet (Sporenbildner und Schimmelpilze), aber: keine pathogenen Keime
- 1 Probe Henna: mikrobiell unauffällig
  - Bestrahlungsnachweis Henna mittels Thermolumineszenz
  - Bestrahlungsnachweis Verpackungsmaterial mittels Elektronenspinresonanz
- Angaben wie „ohne Konservierung“ irreführend bei Bestrahlung wegen mangelhafter hygienischer Herstellbedingungen



# Tönungsfarben: Prüfung auf NDELA

## SCCP-Opinion on 2-nitro-5-glyceryl methylaniline (SCCP/1162/08)

*2-Nitro-5-glyceryl methylaniline is a secondary amine, and thus, it is prone to nitrosation. Nitrosamine content in the test material is not reported.*

### Zusammenfassung:

Sowohl bei Abschätzung des resultierenden zusätzlichen Krebsrisikos mit Hilfe des oral slope factors der U.S. EPA und Beurteilung an Hand von Bewertungsmaßstäben der EU und WHO als auch bei Anwendung des MOE-Konzeptes ergibt sich, dass bei normaler oder vernünftigerweise vorhersehbarer Verwendung des in Rede stehenden Produktes mit einem NDELA-Gehalt von  $200 \pm 25 \mu\text{g}/\text{kg}$  nur ein unerhebliches bzw. vernachlässigbares Risiko für die Gesundheit der Verbraucher resultiert.

Eine ernste Gefahr für Gesundheit und Sicherheit von Verbrauchern, die gemäß Art. 12 der Produktsicherheitsrichtlinie 2001/95/EG Veranlassung für eine RAPEX-Meldung geben würde, geht von der hier in Rede stehenden Probe daher nicht aus.

Auch wenn das von der Verwendung des in Rede stehenden Produktes ausgehende Risiko für die menschliche Gesundheit als unerheblich anzusehen ist, muss grundsätzlich für ein genotoxisches Kanzerogen wie NDELA das ALARA-Prinzip („as low as reasonably achievable“, „so gering wie vernünftigerweise erreichbar“) beachtet werden. Der NDELA-Gehalt von  $200 \pm 25 \mu\text{g}/\text{kg}$  liegt erheblich über der Grenze der technischen Machbarkeit von  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$  für NDELA in kosmetischen Mitteln. Aus Sicht des vorsorgenden Verbraucherschutzes ist für ein genotoxisches Kanzerogen wie NDELA jede Überschreitung der Grenze der technischen Machbarkeit zu vermeiden.

Bayerisches Landesamt für  
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit  
- Dienststelle Oberschleißheim -



Chemisches und Veterinär-  
Untersuchungsamt Karlsruhe

# ***Rapex***

## ***(Community Rapid Information System)***

- Wird betrieben durch Generaldirektion Gesundheit und Verbraucherschutz der EU-Kommission (DG SANCO)
- Wöchentliche Übersicht <http://ec.europa.eu/rapex>
- Für Verbraucherprodukte mit ernstem Risiko für die menschliche Gesundheit (Bedarfsgegenstände und Kosmetika, nicht für Lebensmittelbedarfsgegenstände)
- Rechtsgrundlage: Richtlinie über allgemeine Produktsicherheit 2001/95/EG RLAP  
in D: Geräte- und Produktsicherheitsgesetz GPSG



# ***RAPEX***

Unterschieden werden je nach Schweregrad der Risiken

- Meldungen nach **Artikel 12: ernstes Risiko** im Internet veröffentlicht, erfordert schnelles Handeln der Behörden
- Meldungen nach **Artikel 11: mäßiges bis hohes Risiko** wenn ausschließlich behördliche Maßnahmen getroffen wurden, werden nicht veröffentlicht





# RAPEX-Artikel 12 :

## Beispiel Haarfarben 2009

- 0292/09 (Portugal ) Category: Cosmetics Product: **Hair dyes for professional use**

Country of origin: Spain

*The product poses a chemical risk because the list of ingredients includes the substance **2-Nitro-p-phenylenediamine**, which is banned for use in cosmetics and personal hygiene products under the Cosmetics Directive 76/768/EEC.*

- ***Voluntary withdrawal from the market and recall from consumers.***

- **2-Nitro-p-phenylenediamine:** Nr. 1319 Annex II
  - Konzentration der verbotenen Substanz im Produkt?
  - Sicherheitsbewertung des ernsthaften Risikos?



# RAPEX – RAG-Leitlinien - Entwurf

RAG (risk assessment guidelines), DG SANCO, Juni 2009

Problem: überwiegend für Gegenstände konzipiert

Verletzungsszenario kombiniert mit Eintrittswahrscheinlichkeit =  
Abschätzung des ernsthaften Risikos (nur dann Art. 12 RAPEX)


• **lediglich „hohes Risiko“ (kein Art. 12):**

Verletzungsszenario 1: **Hautirritationen, allergische Reaktion**

(bei **>50 % Eintrittswahrscheinlichkeit**, d.h. >jeder zweite Anwender!)

• **„Ernsthaftes Risiko“ (Art. 12):**

Szenario 2 : **Hautsensibilisierung** bei Eintrittswahrscheinlichkeit > 1: 100

Probability of damage during the foreseeable lifetime of the product		Severity of Injury			
		1	2	3	4
<div style="text-align: center;">  <p>High</p> <p>Low</p> </div>	> 50 %	H	S	S	S
	> 1/10	M	S	S	S
	> 1/100	M	S	S	S
	> 1/1,000	L	H	S	S
	> 1/10,000	L	M	H	S
	> 1/100,000	L	L	M	H
	> 1/1,000,000	L	L	L	M
	< 1/1,000,000	L	L	L	L

S –	Serious Risk
H –	High risk
M –	Medium risk
L –	Low risk