

Permanent Make Up / Konservierungsstoffe, Pigmente, Aromatische Amine, N-Nitrosamine

Gemeinsame Kampagne der Kantone Aargau, Basel-Landschaft und Basel-Stadt (Schwerpunktlabor)

Anzahl untersuchte Proben: 29
Beanstandungsgründe:

beanstandet: 13 (45%)
Unerlaubte Pigmente (3), Phenol (1), N-Nitrosodiethanolamin (1), N-Nitrosodibutylamin (1), Unvollständige Deklaration (14)

Ausgangslage und Untersuchungsziele

Im Jahre 2006 wurden Farben für Permanent Make Up wie Tätowierfarben in der Schweiz dem Lebensmittelgesetz unterstellt. Erstmals wurden Anforderungen an die mikrobiologische und chemische Qualität sowie die Etikettierung der verwendeten Produkte eingeführt. Die Anforderungen richteten sich zum grössten Teil nach einer [Europaratsresolution](#) aus dem Jahre 2003. Der Europarat hat diese Resolution im Jahre 2008 angepasst ([Europaratsresolution 2008](#)).

Nach dem Ablauf der Übergangsfrist im Jahre 2008 wurde im Jahr 2009 durch das Bundesamt für Gesundheit (BAG) eine gemeinsame Kampagne zur Überprüfung der in der Schweiz verwendeten PMU- und Tätowierfarben durchgeführt. Der [Bericht](#) zeigte viele Mängel auf. So mussten für 54% der Tattoofarben sowie für 11% der PMU-Farben Anwendungsverbote ausgesprochen werden. Da in den Kantonen Aargau, Baselland und Baselstadt in dieser Kampagne nur Proben aus Tätowierstudios getestet wurden, sollten im Jahr 2010 die Farben von PMU-Studios überprüft werden.

Gesetzliche Grundlagen

Die Anforderungen an Tätowier- und PMU-Farben sind in der Verordnung über Gegenstände für den Humankontakt (HKV) geregelt. Die meisten chemischen Anforderungen beziehen sich auf Regelungen von Kosmetika (CMR-Stoffe, Farbstoffe, Konservierungsstoffe) oder Bedarfsgegenständen (Aromatische Amine).

Parameter	Beurteilung
Aromatische Amine und verbotene Azo-Farbstoffe	HKV Art. 5, Abs. 3a
Farbstoffe	HKV Art. 5, Abs. 3b und 3c
Duftstoffe	HKV Art. 5, Abs. 3d
CMR-Stoffe* (Nitrosamine, Phthalate)	HKV Art. 5, Abs. 3e
Konservierungsstoffe	HKV Art. 5, Abs. 4
Anforderungen an die Deklaration	HKV Art. 8, 1a-f

*CMR-Stoffe: Stoffe, welche als kanzerogen (c), mutagen (m) oder reproduktionstoxisch (r) eingestuft sind

Für Stoffe mit CMR-Eigenschaften, unerlaubte Farb- und Konservierungsstoffe besteht de-jure eine Nulltoleranz.

Da Konservierungsstoffe in sehr tiefen Konzentrationen aus Rohstoffen in die Produkte übertragen werden können und gewisse CMR-Stoffe zum Teil technisch kaum vermeidbar sind, werden Spuren solcher Stoffe in den Produkten geduldet.

Probenbeschreibung

In fünf Aargauer, vier Basler und zwei Baselbieter Permanent Make Up Studios sowie bei einem Aargauer Importeur wurden insgesamt 29 Permanent Make Up Farben von acht Herstellern erhoben.

Herkunft	Anzahl Proben
Österreich	3
Deutschland	15
Schweiz	9
Unbekannt	2
Total	29

Prüfverfahren

- Zur Analyse von neun kanzerogenen N-Nitrosaminen wurde eine LC/MS/MS-Methode eingesetzt. Die Extraktion erfolgte mit Wasser.
- Der Nachweis verbotener Azo-Farbstoffe ist durch eine für Textilien normierte Methode vorgegeben (EN 14362). Die reduzierten Extrakte wurden ohne Aufreinigung direkt mittels LC/MS/MS analysiert.
- Zur qualitativen Analyse der organischen Pigmente wurde in erster Linie MALDI-TOF eingesetzt. Zur Bestätigung unerlaubter Pigmente sowie von Falschdeklarationen wurde, wenn die Löslichkeit dies erlaubte, eine Ionenpaar – RP-HPLC-DAD-Methode verwendet, wobei die Pigmente meist mit N,N-Dimethylformamid aus den Proben extrahiert wurden. Bei Pigmenten mit ungenügender Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurden die Proben mit Schwefelsäure verdünnt und mittels UV-Spektroskopie vermessen.
- Zur Bestimmung der Konservierungsstoffe wurden vier Analysenmethoden aus dem Kosmetikbereich verwendet. Die Methoden wurden bereits wiederholt an Tätowier- und PMU-Farben getestet und ihre Übertragung erwies sich grösstenteils als problemlos. Die Bestimmung von über 40 UV-aktiven Konservierungsstoffen nach Extraktion mit methanolischer Ameisensäure erfolgt mit UHPLC-DAD. Diese Methode wurde auch zum Screening auf Dibutyl-, Benzylbutyl und Diethylhexylphthalat, sowie von UV-aktiven Duftstoffen und weiteren Inhaltsstoffen angewandt. Die polaren Konservierungsstoffe Methylisothiazolinon, Methylchlorisothiazolinon und Benzisothiazolinon wurden nach Extraktion mit wässriger respektive wässrig-methanolischer Ameisensäure ebenfalls mittels HPLC-DAD identifiziert und quantifiziert. Formaldehyd wurde nach Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit HPLC-DAD bestimmt. Mit dieser Methode erfolgte auch ein Screening auf Glutardialdehyd und Glyoxal. Zur Bestimmung der Stoffe Bronidox, Bronopol und Dibromdicyanobutan gelangte eine HPLC-Methode mit elektrochemischer Detektion zum Einsatz. Die Extraktion erfolgte mit Methanol.

Ergebnisse

Organische Pigmente:

- Drei Proben enthielten nicht erlaubte Pigmente (C.I. 12370, 73915 und 74260). Diese Pigmente waren allesamt nicht deklariert. In einer weiteren PMU-Farben-Kollektion war ein nicht erlaubtes Pigment deklariert (C.I. 74180). Die im Labor überprüften Proben enthielten dieses Blau-Pigment aber nicht.
- In vier Fällen fehlte die Deklaration von erlaubten Pigmenten. Während bei drei Proben nur je ein Pigment nicht deklariert war (12490, 15880 und 74160) sollte die dritte Probe gemäss Deklaration nur anorganische Pigmente enthalten. Wir konnten jedoch nicht weniger als fünf organische Pigmente nachweisen (C.I. 11680, 12485, 12490, 15850, 47005). C.I. 11680 ist zwar nicht erlaubt, es handelte sich aber nur um Spuren.
- In einer Probe wurden nach reduktiver Spaltung 45 mg/kg 2-Naphthylamin nachgewiesen. Auf Grund der relativ hohen Messunsicherheit konnte nicht mit Sicherheit belegt werden, dass der Grenzwert von 30 mg/kg überschritten war. Interessant war der überraschende Befund insofern, als die Probe das nicht deklarierte Pigment C.I. 15880 (Pigment Red 63) enthält. Dieses Pigment enthält als Baustein Tobias-Säure (2-Amino-1-Naphthalinsulfonsäure). Gemäss [ETAD](#) (The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers) sind positive 2-Naphthylamin Analysen-Befunde mit der EN 14362 für Farbstoffe, welche aus der Tobias-Säure aufgebaut bekannt. Die Befunde werden von der ETAD als falsch positiv taxiert,

wobei nicht erwähnt wird, wie diese Einschätzung zu begründen ist. Grundsätzlich könnte C.I. 15880 auch unsulfoniertes Pigment als Verunreinigung enthalten.

Tabelle: Organische Pigmente in PMU-Farben

Pigment	Anzahl	Status
C.I. 12490	3	Erlaubt gemäss VKos
C.I. 15850	3	Erlaubt gemäss VKos
C.I. 47005	3	Erlaubt gemäss VKos
C.I. 11680	1 (Spuren)	Nicht erlaubt gemäss VKos - darf nicht mit Schleimhäuten in Kontakt kommen.
C.I. 11767	1	Keine Regelung
C.I. 11780	1	Keine Regelung
C.I. 12085	1	Erlaubt gemäss VKos
C.I. 12120	1 (Spuren)	Nicht erlaubt gemäss VKos - Nur kurze Kontaktzeit mit Haut
C.I. 12370	1	Nicht erlaubt gemäss VKos - Nur kurze Kontaktzeit mit Haut
C.I. 12475	1	Keine Regelung
C.I. 12485	1	Keine Regelung
C.I. 15880	1	Erlaubt gemäss VKos
C.I. 561050	1	Keine Regelung
C.I. 561170	1	Keine Regelung
C.I. 73900	1 (Spuren)	Nicht erlaubt gemäss VKos - Nur kurze Kontaktzeit mit Haut
C.I. 73915	1	Nicht erlaubt gemäss VKos - Nur kurze Kontaktzeit mit Haut
C.I. 74160	1	Erlaubt gemäss VKos
C.I. 74260	1	Nicht erlaubt gemäss VKos - Nicht in der Nähe der Augen

Konservierungsstoffe:

- Nicht deklarierte Konservierungsstoffe mussten wir in einer Probe beanstanden (Propyl- und Butylparaben).
- In 22 von 29 Proben wiesen wir höchstens Spuren von Konservierungsstoffen nach. Viele Proben sollten gemäss Deklaration Benzoesäure enthalten, es war aber in den meisten Fällen weniger als 0.01% Benzoesäure enthalten. Neben Benzoesäure wurden Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylparaben nachgewiesen.
- Fünf Proben enthielten zwischen 0.003 und 0.008% freien Formaldehyd. Dies kann auf die Anwesenheit von Formaldehyd-Abspaltern hinweisen. Es kann sich aber auch um Verunreinigungen aus anderen Quellen handeln. Da Formaldehyd-Abspalter nicht direkt analytisch nachweisbar sind wurde auf Beanstandungen verzichtet.
- Eine Probe enthielt 0.06% Phenol. Gemäss Hersteller soll Phenol als Verunreinigung aus dem schwarzen Farbmittel Carbon Black in die Probe gelangt sein.

Verunreinigungen:

- Zwei Proben enthielten Spuren von Nitrosaminen. Eine rote Probe enthielt 34 µg/g N-Nitrosodiethanolamin (NDELA), eine braune Probe 39 µg/kg N-Nitrosodibutylamin (NDBA)

Deklaration:

- Vier Proben enthielten gemäss Deklaration Dispergiermittel. Es fehlte aber die Angabe, um welche chemischen Stoffe es sich handelt.
- Weitere Beanstandungsgründe waren fehlende Datierung (2) sowie fehlende Lot-Nummer.
- Neben den deklarierten Stoffen fanden wir aber auch Hinweise darauf, dass in einzelnen Produkten weitere Stoffe enthalten sind, welche als Hilfsmittel der verwendeten Rohstoffe wahrscheinlich im Prozentbereich auch in den Farben vorhanden sind.

Massnahmen

Die Verwendung von Produkten mit unerlaubten Farbstoffen und Phenol wurde verboten. Proben mit fehlerhaften Deklarationen sowie Spuren von N-Nitrosaminen wurden beanstandet und die Importeure respektive Hersteller zu Korrekturmaassnahmen angehalten.

Schlussfolgerungen

Die Qualität der geprüften PMU-Farben war erwartungsgemäss höher als die Qualität der letztes Jahr geprüften Tätowiertinten. Trotzdem ist die Situation auch für PMU-Farben unbefriedigend. In 14% der Fälle musste ein Anwendungsverbot ausgesprochen werden. Dies deckt sich mit den 11% der gesamtschweizerisch durchgeführten Kampagne im letzten Jahr. Die Gesamt-Beanstandungsquote lag bei 52% verglichen mit 60% bei der BAG-Kampagne. Offensichtlich haben die Massnahmen, welche auf Grund der letztjährigen Kampagne durchgeführt wurden noch nicht gegriffen.