



Creative
Color
Solutions

9 Kongres Świata Przemysłu Kosmetycznego

Metale ciężkie w kosmetykach kolorowych. Ocena bezpieczeństwa

Agnieszka Litwin
Safety Assessor
NUCO E. i G. Kosyl s.j.

Warszawa, 13.11.2018

Metale ciężkie to główne zanieczyszczenia których możemy się spodziewać w kosmetykach.

Dotyczy to zwłaszcza produktów kosmetycznych zawierających duże ilości składników nieorganicznych lub mineralnych:

- kosmetyki dekoracyjne
- pasty do zębów.

Zanieczyszczenie środowiska, wynikające z działalności przemysłowej, motoryzacji i chemizacji rolnictwa sprawia, że nie jest możliwe uzyskanie surowców całkowicie wolnych od tych zanieczyszczeń

Prawo kosmetyczne a metale ciężkie

Produkty kosmetyczne nie mogą zawierać żadnych substancji wymienionych w załączniku II do Rozporządzenia Kosmetycznego 1223/2009.

Do tych substancji należą metale ciężkie, takie jak:

- ołów,
- kadm,
- arsen,
- nikiel,
- antymon
- rtęć

Prawo kosmetyczne a metale ciężkie

288	Butyropiryna (H ₂ N) i jej sole
289	Ołów i jego związki
290	Kadm i jego związki
221	Rtęć i jej związki, z wyjątkiem szczególnych przypadków ujętych w załączniku V
1093	Nikiel
43	Arsen i jego związki
39	Antybiotyki
40	Antymon i jego związki
67	Penicylobutazon (H ₂ N)
68	Kadm i jego związki

Prawo kosmetyczne a metale ciężkie

Artykuł 17

Śladowe ilości substancji niedozwolonych

Dopuszczalna jest niezamierzona obecność małej ilości substancji niedozwolonej, pochodzącej z zanieczyszczeń składników naturalnych lub syntetycznych, procesu wytwarzania, przechowywania, migracji z opakowania, która przy zastosowaniu zasad dobrej praktyki produkcji jest ze względów technologicznych nie do uniknięcia, pod warunkiem iż obecność ta jest zgodna z art. 3.

Normy w przemyśle spożywczym

- Rozporządzenie Komisji 231/2012 z dnia 9 marca 2012 r. (czystość dodatków do żywności).

Dla tlenków żelaza:

Arsen	Nie więcej niż 3 mg/kg
Kadm	Nie więcej niż 1 mg/kg
Chrom	Nie więcej niż 100 mg/kg
Miedź	Nie więcej niż 50 mg/kg
Ołów	Nie więcej niż 10 mg/kg
Rtęć	Nie więcej niż 1 mg/kg
Nikiel	Nie więcej niż 200 mg/kg
Cynk	Nie więcej niż 100 mg/kg

Normy w przemyśle spożywczym.

Rozporządzenie komisji (UE) NR 420/2011 z dnia 29 kwietnia 2011 r.
Zmieniające Rozporządzenie 1881/2006 ustala najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych:

- Ołów od 0,02 do 1,5 ppm
- Rtęć od 0,5 do 1,0 ppm
- Kadm od 0,05 do 1,0 ppm

Normy w przemyśle spożywczym

W wodzie przeznaczonej do spożycia zawartość metali ciężkich reguluje Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi:

- Antymon – 5 µg/l
- Chrom – 50 µg/l
- Rtęć – 1 µg/l
- Arsen – 10 µg/l
- Kadm – 5 µg/l
- Nikiel – 20 µg/l
- Ołów – 10 µg/l

Normy w przemyśle spożywczym

- Było: Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn 4 września 2008 r. Limity:

§ 2. W 1 kg aromatu nie mogą znajdować się pierwiastki szkodliwe dla zdrowia w ilości większej niż:

- 1) 3 mg arsenu;
- 2) 10 mg ołowiu;
- 3) 1 mg kadmu;
- 4) 1 mg rtęci.

- Zastąpione przez Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (we) nr 1334/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. – limitów dla metali ciężkich brak.

PTWI - Tymczasowe Dopuszczalne Tygodniowe Wchłanianie

Tymczasowe dawki tolerowanego tygodniowego pobrania (PTWI) ołowiu, kadmu, arsenu i rtęci pochodzącego ze wszystkich źródeł, tolerowane przez organizm zdrowego człowieka, ustalone przez Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Substancji Dodatkowych:

Pierwiastek	PTWI (mg/kg masy ciała)	PTWI (mg/osobę o m.c. 60 kg)	PTWI (mg/osobę o m.c. 10 kg)
Ołów	0,025	1,50	0,25
Kadm	0,007	0,42	0,07
Rtęć	0,005 0,0016 Hg org.	0,30 0,10 Hg org.	0,05 0,016 Hg org.
Arsen	0,015	0,90	0,15

Normy - dane archiwalne

Przed wejściem w życie ustawy o kosmetykach,
Państwowy Zakład Higieny stosował następujące normy:

- Arsen 2 mg/kg
- Ołów 10 mg/kg
- Rtęć 1 mg/kg
- Kadm 0,1 mg/kg
- Nikiel 10 mg/kg
- Chrom 50 mg/kg

Suma zawartości poszczególnych metali nie mogła przekroczyć 20 mg/kg.

Normy dla metali ciężkich – przemysł kosmetyczny

- Dla kosmetyków – brak norm.
- W załączniku IV do Rozporządzenia, dla barwników stosowanych w przemyśle spożywczym: „Wymagana czystość – zgodnie z dyrektywą Komisji 95/45/WE”
- Niemcy – System monitorowania. 1735 próbek (zasyпки dla niemowląt, szminki, tusze do rzęs, cienie do powiek, kredki do oczu, pasty do zębów)
- Federalny Urząd Ochrony Konsumentów i Bezpieczeństwa Żywności (BVL) 2016 – publikacja raportu.

Źródło tabeli: Technically avoidable heavy metal contents in cosmetic products, Journal of Consumer Protection and Food Safety

Element	Cosmetic products in general (mg/kg)	Toothpaste (mg/kg)
Lead (Pb)	2.0 ^a	0.5
Cadmium (Cd)	0.1	0.1
Mercury (Hg)	0.1	0.1
Arsenic (As)	0.5 ^b	0.5
Antimony (Sb)	0.5	0.5

^a For the products make-up powder, rouge, eye shadow, eye liner, kajal, as well as theater, fan or carnival make-up: 5 mg/kg
^b For theater, fan or carnival make-up: 2.5 mg/kg

Badania poziomu ołowiu (BVL)

Krytyczne grupy produktów z wysokimi poziomami Pb:

- puder do twarzy,
- róż do policzków
- cień do powiek,
- kajal / kredka / eyeliner
- produkty do makijażu scenicznego

Za poziom technicznie możliwy do uniknięcia podano – 5 ppm.

- Dla wszystkich innych produktów – dla 90% poziom Pb jest poniżej 2 ppm, a więc poziom powyżej 2 mg / kg są technicznie do uniknięcia.
- W przypadku pasty do zębów ilość powyżej 0,5 ppm uznano za technicznie możliwą do uniknięcia.

Badanie poziomu Kadmu i Rtęci (BVL)

- W przypadku kadmu i rtęci, 90 % badanych próbek, poziom tych metali był znacznie poniżej 0,1 mg / kg;
- zatem poziomy powyżej 0,1 mg / kg są technicznie do uniknięcia.
- Dotyczy to wszystkich rodzajów produktów w tym pasty do zębów.

Badanie poziomu Arsenu (BVL)

- W przypadku tego pierwiastka, krytyczną grupą okazały się produkty do makijażu scenicznego i karnawałowego. Ustalono dla nich poziom technicznie niemożliwy do usunięcia – 2,5 ppm.
- Pozostałe produkty – 90 % zbadanie poziomu osiągnęły wartości od 0,5 do 0,9 mg / kg. Wartość powyżej 0,5 ppm uznano za technicznie możliwe do usunięcia.

Badanie poziomu Antymonu (BVL)

- Dla antymonu 90 % wszystkich produktach oznaczono poziomy poniżej 0,5 mg / kg. Poziomy powyżej 0,5 mg / kg uznano za technicznie możliwe do usunięcia.
- W specyficznych produktach zawierających cząstki z tworzywa sztucznego (tereftalan polietylenu (PET)) np. brokat w produktach do makijażu, może być obecna większa ilość antymonu (proces produkcyjny).

Zanieczyszczenia metalami surowców

- Źródłem zanieczyszczeń produktów kosmetycznych są surowce używane do ich wytworzenia:
- Specyfikacje surowców zawierają przewidywane poziomy zanieczyszczeń.

Metals, Heavy Metals:

The results of a three batch analyse proved the absence of heavy metals including arsenic: The concentrations of Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr have been found all < 1 ppm]

Heavy metals (Cu; Pb; Pt; Pd; Hg; As; Cd; Ni)	max. 20 ppm
Hg; As; Cd; Ni respective	< 1 ppm

Zanieczyszczenia metalami w barwnikach

Wysokie poziomy ołowiu:

Heavy metals / Métaux lourds	(ppm)
Arsenic / Arsenic	0 - 2
Lead / Plomb	0 - 20
Mercury / Mercure	0 - 1
Zinc / Zinc	0 - 200

Wysokie poziomy niklu:

Heavy Metals <i>levels prior to treatment</i>			
Pb ≤ 10 ppm	Hg ≤ 1 ppm	Cr ≤ 100 ppm	Cu ≤ 50 ppm
As ≤ 3 ppm	Ni ≤ 200 ppm	Zn ≤ 100 ppm	Cd ≤ 1 ppm

Obecne trendy w kosmetykach kolorowych

- mocno napigmentowane
- soczyste kolory
- błyszczące
- brokatowe
- metaliczne

Problem – poziom zanieczyszczeń metalami !!!



Różne wymagania kontrahentów dla zawartości metali ciężkich w kosmetykach:

- Ołów - 5 - 20 mg/kg
- Arsen - 3 - 5 mg/kg
- Kadm - 5 - 10 mg/kg
- Chrom - 50 - 100 mg/kg
- Nikiel – 20 mg/kg

Konieczność badania produktów

Arsenic (As) - ICP-MS (FIN0V) Subcontracted			
Arsenic (As) - CAS N°:7440-38-2	mg/kg	0,20	< 3
Cadmium (Cd) - ICP-MS (FIN0S) Subcontracted			
Cadmium (Cd) - CAS N°:7440-43-9	mg/kg	<0,01 (1)	< 3
Mercury (Hg) - ICP-MS (FIN6Z) Subcontracted			
Mercury (Hg)	mg/kg	<0,01 (1)	< 3
Lead (Pb) - ICP-MS (FIN1B) Subcontracted			
Lead (Pb) - CAS N°:7439-92-1	mg/kg	2,7	< 10
Antimony (Sb) - ICP-MS (FIN1P) Subcontracted			
Antimony (Sb) - CAS N°:7440-36-0	mg/kg	<0,1 (1)	< 5

Normy dla metali ciężkich na świecie

Federalny instytut oceny ryzyka - Niemcy



Kosmetische Mittel: BfR empfiehlt Schwermetallgehalte über Reinheitsanforderungen der Ausgangsstoffe zu regeln

Tabelle 1: Reinheitsanforderungen an Farbstoffe im Hinblick auf Schwermetallverordnung

Schwermetalle	Reinheitsanforderungen [mg/kg]
Arsen	max. 5
Blei	max. 20
Antimon, Kupfer, Chrom einzeln	max. 100
Zink, Bariumsulfat zusammen	max. 200
Cadmium, Quecksilber, Selen, Tellur, Thallium, Uran, Chromat und in Salzsäure lösliche Bariumverbindungen	Nicht nachweisbar

Normy dla metali ciężkich na świecie

Kanada opublikowała

Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics





Przyjęto następujące dopuszczalne poziomy metali ciężkich:

- Ołów – 10 ppm
- Arsen – 3 ppm
- Kadm – 3 ppm
- Rtęć – 1 ppm
- Antymon – 5 ppm

Normy dla metali ciężkich na świecie

FDA prowadzi regularne badania na różnych grupach kosmetyków, m.in.:

- W 2007 przeprowadzono badania pomadek do ust (20 produktów). Wyniki opublikowano w Journal of Cosmetic Science. Średni oznaczony poziom Pb to 1.07 ppm
- Badania pomadek powtórzono w 2010 roku (400 produktów). Średnio wykrywano 1,1 ppm ołowiu.

Survey 1: Eye Shadows Results are averages, in parts per million (ppm).									
Manufacturer	Brand	Product Line Shade # Shade Lot #	Arsenic (ppm)	Cadmium (ppm)	Chromium (ppm)	Cobalt (ppm)	Lead (ppm)	Mercury (ppm)	Nickel (ppm)
		Eye Colour 10-9914-D Eden OAE	0.47	TR	22000	1.2	2.4	NF	17
		Super Shock Vivid V401 Pink Reflects HR01	TR	NF	3.9	1.3	3.1	NF	4.8

W marcu 2012 r. zbadano 150 różnych produktów (cienie do oczu, róże, szminki, lotiony, maskary, podkłady, pudry do ciała, pudry prasowane, kremy do golenia i farbki do twarzy).

Arabia Saudyjska - normy

GSO 1943:2016 Safety Requirements of Cosmetics and Personal Care Products

Metale ciężkie nie powinny przekraczać następujących limitów:

Ołów 10 ppm

Arsen 3 ppm

Kadm 3 ppm

Rtęć 3 ppm

Antymon 5 ppm

RAPEX - Rapid Alert System

- .
- System wczesnego ostrzegania o produktach nieżywnościowych stanowiących poważne zagrożenie.
- Jest częścią Dyrektywy UE w sprawie ogólnego bezpieczeństwa produktu.

<http://ec.europa.eu/consumers/safety/rapex/>

Zgłoszenia do RAPEX - u

- Rok 2017
- Produkt; Maseczka
- Typ ryzyka: chemiczny
- Powód: Produkt zawiera nikiel i bar (wartość pomiarowa: 0,003%).
- Nikiel może powodować podrażnienie skóry i wywołać uczulenie lub wywoływać reakcje alergiczne.
- Produkt nie jest zgodny z Rozporządzeniem w sprawie produktów kosmetycznych.
- Działania podejmowane przez podmioty gospodarcze: Zniszczenie produktu (przez: detalistę).



Zgłoszenia do RAPEX - u

- Rok 2017
- Produkt; Pomadka do ust
- Typ ryzyka: chemiczny
- Powód: Produkt zawiera ołów (wykryto 604 mg / kg). Narażenie na działanie ołowiu jest szkodliwe dla zdrowia ludzkiego.
- Produkt nie jest zgodny z Rozporządzeniem Kosmetycznym.
- Działania podejmowane: wycofanie produktów od użytkowników końcowych, wycofanie produktu z rynku (przez: importera, detalistę)


Zgłoszenia do RAPEX - u

- Typ ryzyka: chemiczny
- Ilość niklu w produkcie jest zbyt wysoka (wykryto 0,0017%).
- Nikiel jest silnym uczulaczem i może powodować reakcje alergiczne, jeśli są obecne w produktach, które mają bezpośredni i przedłużony kontakt ze skórą.
- Produkt nie jest zgodny z rozporządzeniem w sprawie produktów kosmetycznych.
- Działania podejmowane przez podmioty gospodarcze: wycofanie produktu z rynku (przez: importera)

Zgłoszenia do RAPEX-u

21 0021/12	Romania	<p>Category: Cosmetics</p> <p>Product: Blush "Blusher"</p> <p>Brand: Miss Rôse</p> <p>Type/number of model: Unknown</p> <p>Description: The product is packed in plastic boxes of 24 g weight, placed in cardboard boxes labelled in English.</p> <p>Country of origin: China</p> 	Chemical	The product poses a chemical risk because it contains 1.4mg/kg of lead and 0.695 of arsenic which are prohibited substances under the Cosmetics Directive 76/768/EEC.	Sales ban ordered by the authorities.	
21 0021/12	Romania	<p>Category: Cosmetics</p> <p>Product: Blush "Blusher"</p> <p>Brand: Miss Rôse</p> <p>Type/number of model: Unknown</p> <p>Description: The product is packed in plastic boxes of 24 g weight, placed in cardboard boxes labelled in English.</p> <p>Country of origin: China</p> 	Chemical	The product poses a chemical risk because it contains 1.4mg/kg of lead and 0.695 of arsenic which are prohibited substances under the Cosmetics Directive 76/768/EEC.	Sales ban ordered by the authorities.	

Uzasadnione zgłoszenia do RAPEX-u

2011 - 45	23 1256/11	Ireland	<p>Category: Cosmetics</p> <p>Product: Children's face paint set "Face Paint"</p> <p>Brand: Chelford</p> <p>Type/number of model: Batch 101210 Item No TA2212 Barcode 5015931122122</p> <p>Description: Blister pack containing 5 multi-coloured face paints, 2 face paint applicators and 1 design stencil.</p> <p>Country of origin: China</p> 	<p>Chemical</p> <p>The product poses a chemical risk due to the excessive levels of lead detected in the yellow face paint component of the set. The level of lead was 16900mg/kg.</p> <p>The product does not comply with the Cosmetics Directive 76/768/EEC.</p>	Voluntary withdrawal from the market.	
--------------	---------------	---------	--	--	---------------------------------------	--

Uzasadnione zgłoszenia do RAPEX-u

2009 - 49	8 1625/09	Germany	<p>Category: Cosmetics Product: Skin lightener - Shirley Medicated Cream</p> <p>Brand: Shirley Type/number of model: Unknown.</p> <p>Description: Skin cream, skin lightener.</p> <p>Country of origin: Taiwan</p>	<p>Chemical</p> <p>The product poses a chemical risk because it contains 2.56% by weight of mercury which is prohibited in cosmetics by the Cosmetics Directive 76/768/EEC.</p>	<p>Voluntary withdrawal from the market.</p>		
2009 -	9						
		2011 - 43	6 1184/11	Ireland	<p>Category: Cosmetics</p> <p>Product: Eyeliner "Hashmi Kajal Eyeliner"</p> <p>Brand: Hashmi</p> <p>Type/number of model: Hashmi Kajal L0111</p> <p>Description: Hashmi Kajal - 1.5g tube (blue or brown) attached to yellow cardboard packaging.</p> <p>Country of origin: Pakistan</p>	<p>Chemical</p> <p>The product poses a chemical risk because it contains 11922mg/kg of lead and 49mg/kg of cadmium.</p> <p>The product does not comply with the Cosmetics Directive 76/768/EEC.</p>	<p>Voluntary withdrawal from the market and recall from consumers.</p>

Ołów - działanie toksyczne

- Wchłanianie 10 % (zależy od rozpuszczalności związków ołowiu)
- Wchłanianie u dzieci, nawet ponad 20%
- Zaburzenia układu krwiotwórczego
- Uszkodzenie OUN
- Uszkodzenie czynności nerek
- Zaburzenia układu pokarmowego
- Kumuluje się w kościach

Rtęć – działanie toksyczne

- Rozmieszczenie w organizmie zależy od rodzaju związków rtęci i czasu ekspozycji
- Zawodowo – główna droga wnikania – oddechowa (80% zostaje zatrzymane)
- Rtęć elementarna gromadzona jest w OUN
- Różne związki rtęci - kumulacja w nerkach

Nikiel – działanie toksyczne

- ostre zatrucia – niespotykane
- Przewlekłe narażenie skórne – podrażnieniowe zapalenie skóry, alergiczne zapalenie skóry, egzema
- protezy – reakcje alergiczne, zapalenie szpiku, martwica szpiku, nowotwory złośliwe
- ostre narażenie oddechowe - zapalenie płuc, degeneracja wątroby, zapalenie mózgu i nerek,
- przewlekłe narażenie oddechowe – rak układu oddechowego, eozynofilia płuc, astma

Arsen – działanie toksyczne

- niekorzystne skutki dla skóry ze względu na wyraźne powinowactwo do struktur keratynizujących (włosy i paznokcie)
- objawy ostrego narażenia - zabarwienie skóry, łysienie i charakterystyczne prążkowanie na paznokciach
- nie działa uczulająco, ze względu na słabą zdolność przenikania przez skórę
- działanie rakotwórcze obserwowano tylko dla postaci nieorganicznej

Ocena bezpieczeństwa metali ciężkich w kosmetykach

- Informacja o poziomie zanieczyszczenia
- Informacja o profilu toksykologicznym (absorbpcja przeznaskórkowa, toksyczność przewlekła, itd.)
- Dzienna ekspozycja na produkt
- Wyliczenie Marginesu Bezpieczeństwa (NOAEL).

źródło: Regulatory Toxicology and Pharmacology 69
(2014) 416–424

Product type	Amount of substance applied (g)	Frequency of application (day)	Daily exposure calculated (g/day)
Facial make-up	0.51	1	0.51
Eye-shadow	0.01	2	0.02
Mascara	0.0125	2	0.25
Eye-liner	0.0025	2	0.005
Lipstick	0.0285	2	0.057
Powder fard	0.25	2	0.5

Ocena bezpieczeństwa

Publikacja w Regulatory Toxicology and Pharmacology: „Metale w kosmetykach – ocena bezpieczeństwa”

Pod uwagę wzięto „the worst case”:

Metal	(ppm)
Antimony	10
Arsenic	5
Cadmium	5
Cobalt	70
Chromium (III)	100 ^a
Chromium (VI)	25
Mercury	1
Nickel	200
Lead	20

MoS znacznie przekraczał wartość 100 (za wyjątkiem kobaltu, dla dwóch rodzajów produktów)

Wnioski

- brak jasnych wskazówek regulacyjnych dotyczących ilościowego progu bezpieczeństwa metali w kosmetykach w Europie
- niepewność na rynku kosmetycznym
- różne stanowiska zajmowane przez nadzór w krajach UE ze względu na subiektywne interpretacje Rozporządzenia nr 1223/2009 i zapisu „technicznie nieuniknione zanieczyszczenia”
- produkty są często wycofywane z rynku co generuje poczucie niepewności i obaw wśród konsumentów.

Wnioski

- Metale ciężkie występują naturalnie, są obecne w środowisku i mogą przechodzić w śladowych ilościach do surowców.
- Substancje te spożywamy codziennie.
- Dla kosmetyków najważniejsze jest narażenie skórne (najbardziej znacząca droga wnikania ponieważ większość kosmetyków nakłada się na skórę).
- Wchłanianie przez skórę metali ciężkich jest zazwyczaj niewielkie (absorpcja pojedynczych cząstek pod wpływem wielu czynników, w tym właściwości fizykochemicznych).
- Doustna ekspozycja może wystąpić dla kosmetyków używanych w okolicach jamy ustnej, ew. przeniesienie z rąk do ust
- Narażenie inhalacyjne / oddechowe jest nieistotne.
- Opierając się na dostępnych wynikach badań, poziomy oznaczane w kosmetykach są bezpieczne dla zdrowia konsumentów.

Dziękuję za uwagę