

VdMi Information zur Bewertung von unbeabsichtigten, kleinen Fragmenten in Perlglanzpigmenten und kosmetischen Produkten, die solche enthalten, mit Blick auf die Nanodiskussion

Perlglanzpigmente sind eine Gruppe von Effektpigmenten, die aufgrund von Absorptions-, Reflektions- und/oder Interferenzeffekten besondere farbgebende Eigenschaften aufweisen. Um diese einzigartigen Farbeigenschaften zu erreichen, ist eine definierte Plättchenstruktur erforderlich, die aus mehreren Schichten unterschiedlicher Oxide mit klar definierten und kontrollierten Dicken besteht. Um brillante Farbeffekte bei gleichbleibender Qualität zu erzielen, wird der Produktionsprozess sorgfältig kontrolliert. Kleinteilige, streuende Nebenprodukte müssen vermieden werden.

Trotz streng kontrollierter Prozessbedingungen kann sich in jedem Stadium des Herstellungsverfahrens oder während der Anwendung der Pigmente in kosmetischen Formulierungen unbeabsichtigt ein kleiner Teil Fragmente bilden. Verbraucherprodukte, einschließlich Kosmetika, sind Objekt vieler Untersuchungen, die häufig von NGOs mit der Unterstellung einer unsachgemäßen Kennzeichnung zugelassener Farbzusätze in Auftrag gegeben werden. Obwohl auf vielen Ebenen weiterhin Unklarheiten bestehen, alarmieren solche Berichte Behörden. Besonders die französischen Behörden sind sehr streng, wenn es um potenzielle Nanopartikel geht.

Die unbeabsichtigten Fragmente sollten jedoch nicht als freie Nanopartikel missinterpretiert werden, da sie überwiegend fest an die Oberflächen der großen Pigmentpartikel gebunden sind. Die französischen Behörden argumentierten jedoch, dass diese Fragmente Partikel seien, die bei der Bewertung von Nanomaterialien berücksichtigt werden müssten. Im Falle von Perlglanzpigmenten, bei denen diese zufälligen Fragmente um Größenordnungen kleiner sind als das eigentliche Pigmentpartikel, stellt dies große Herausforderungen an die Analysemethoden und -geräte.

Die im VdMi organisierten Hersteller von Perlglanzpigmenten untersuchten in einer gründlichen Messstudie das Vorhandensein von kleinen Partikeln, einschließlich Nanopartikeln, in mehreren Perlglanzpigmenten und kosmetischen Produkten, die diese Pigmente enthalten. Mittels ICP-MS können Submikrometerpartikel in Anwesenheit von größerem Material nachgewiesen und so zahlenbasierte Partikelverteilungen erhalten werden. Verschiedene Labore sowie verschiedene ICP-MS-Methoden wurden verglichen, um fundierte Aussagen über das Vorhandensein von Nanopartikeln, die Aussagekraft solcher Messungen und die daraus resultierenden Konsequenzen für Perlglanzpigmente zu ermöglichen.

Unsere Schlüsselerkenntnisse und Schlussfolgerungen:

- Perlglanzpigmente weisen aufgrund ihrer plättchenförmigen Partikel mit Schichtstruktur einzigartige farbgebende Eigenschaften auf. Schäden an dieser speziellen Struktur zerstören die optische Wirkung.
- Unbeabsichtigte Fragmentpartikel mit Partikelgrößen unter 500 nm können in Perlglanzpigmenten und Produktformulierungen, die diese enthalten, mit hochempfindlichen Messtechniken nachgewiesen werden.
- Ergebnisse solcher Messungen müssen vorsichtig interpretiert werden
 - großer Einfluss der Probenpräparationsmethode
 - geringe Vergleichbarkeit verschiedener Labore
 - intrinsische Methodenfehler
- Solche Messergebnisse erlauben keinen Rückschluss auf den Nanostatus (ja/nein) des Perlglanzpigments selbst, insbesondere nicht, nachdem es in einer kosmetischen Formulierung verarbeitet wurde.

Eigenschaften und Verwendung von Perlglanzpigmenten

Perlglanzpigmente bestehen aus plättchenförmigen Partikeln mit unterschiedlichen Materialschichten, die zur Reflexion und/oder Interferenz von Licht führen. Dieses Phänomen führt zu anderen optischen Eigenschaften als kugelförmige Partikel mit der gleichen Zusammensetzung. Typische Perlglanzpigmente verwenden als Substrat natürlichen Glimmer oder synthetische Oxide wie Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder Silikate. Das Substrat wird typischerweise mit Oxiden wie Titan- und/oder Eisenoxiden in aufeinanderfolgenden Schichten mit unterschiedlichem Brechungsindex beschichtet. Die Schichtdicke sowie die Differenz der Brechungsindizes bestimmen die Farbe des Effektpigments und werden daher in der Produktion genau überwacht.

Aufgrund ihrer einzigartigen Farbgebung und optischen Effekte werden Perlglanzpigmente in verschiedenen Anwendungen eingesetzt. Eine der prominentesten Anwendungen ist die Verwendung in kosmetischen Produkten, aber im Prinzip können diese Pigmente in allen Arten von Anwendungen eingesetzt werden – von Beschichtungen bis hin zu Lebensmittelfarben.

Unbeabsichtigte Fragmente, zufällige Partikel und die Verbindung zur Nanodiskussion

Die Plättchenpartikel von Perlglanzpigmenten sind typischerweise 5–100 Mikrometer breit und je nach Substrat mehrere hundert Nanometer dick. Dementsprechend erfüllen sie keine der gängigen Definitionen für ein Nanomaterial¹.

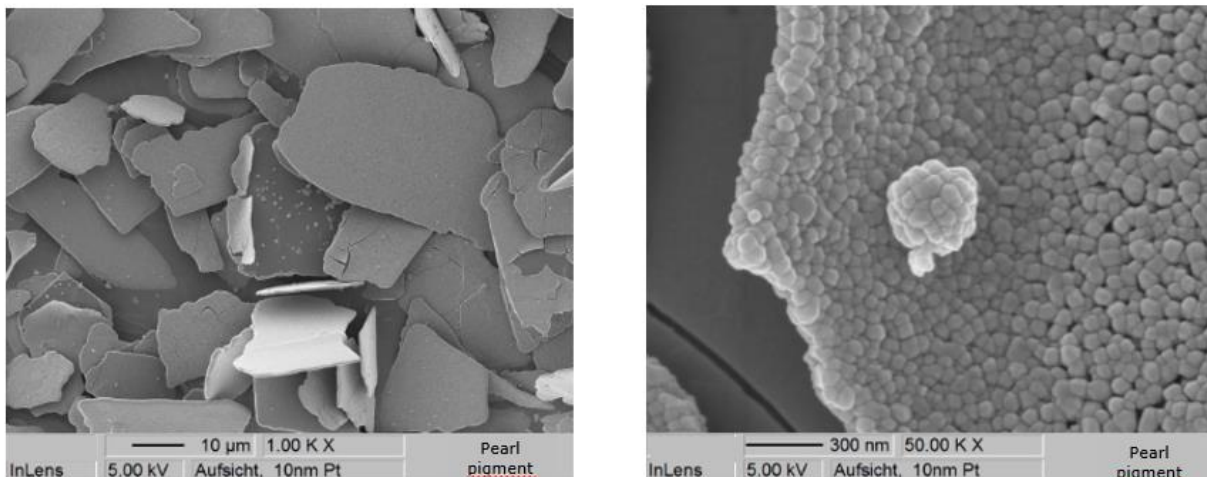


Abbildung 1: SEM-Bild eines TiO₂-beschichteten Mica-Perlglanzpigment (links: geringe Vergrößerung, rechts: hohe Vergrößerung).

In diesen Nicht-Nano-Pigmenten können jedoch einige kleinere Fragmente nachweisbar sein, wie in Abbildung 1 dargestellt. Diese unbeabsichtigten, kleinen Fragmente können während des Herstellungsprozesses oder während der Weiterverarbeitung entstehen, beispielweise während der Einarbeitung in eine kosmetische Formulierung. Fehlstellen oder Beschädigungen der Plättchen sind allerdings mit Leistungseinbußen verbunden und werden daher von den Herstellern technisch bestmöglich minimiert. Auf den Markt gebrachte Perlglanzpigmente enthalten eine vernachlässigbare Menge solcher Begleitpartikel. Im Zuge der weiteren Verarbeitung während der kosmetischen Formulierung können die Plättchen allerdings beschädigt oder in kleinere Partikel zerbrochen werden. So können verarbeitete Produkte, die Perlglanzpigmente enthalten, einen vergleichsweise höheren Anteil an solchen unbeabsichtigten Kleinteilen aufweisen als die Pigmente selbst. Diese unbeabsichtigten Fragmente können durch

¹ Siehe bspw. Definitionsempfehlung der EU-Kommission ([Download](#)) oder die Definition der Verordnung für kosmetische Produkte (Verordnung (EG) 1223/2009 ([Download](#)), siehe Artikel 2(k)).

bildbasierte Methoden, wie SEM oder TEM oder durch Partikeltrenntechniken wie sp-ICP-MS, Scheibenzentrifugen etc., nachgewiesen werden. Die Bestimmung einer zahlenbasierten Verteilung über mehrere Größenordnungen in einer Methode ist hingegen bis jetzt nicht möglich.

Eine ausführlichere Diskussion ist notwendig, um zu verstehen, was die analytischen Herausforderungen sind, wie sie überwunden werden können, wie solche Ergebnisse interpretiert werden können und was dies für Perlglanzpigmente im Zusammenhang mit Nanopartikeln bedeutet.

Ziel dieser Messstudie

Um zu beurteilen, ob ein Material eine Definition für Nanomaterialien erfüllt, ist die Elektronenmikroskopie immer noch die einzige Methode, die empfohlen wird, um eine eindeutige Antwort zu erhalten.² Diese Methoden sind jedoch nicht geeignet, um ein Gemisch aus sehr großen Perlglanzpigmentpartikeln und vergleichsweise extrem kleinen Fragmenten zu analysieren. Die erforderlichen Größenskalen sind einfach zu unterschiedlich und beobachtete Fragmente sind möglicherweise keine isolierten Partikel, sondern fest mit den großen Pigmentpartikeln verbunden. Nur durch Trennen der großen Plättchen von den kleineren Partikeln können aussagekräftige Zahlen erhalten werden.

Zusätzlich zur grundlegenden Größenbeschränkung der Messtechnik ist es immer ein großer Unterschied, ob ein Material wie produziert oder nach Extraktion aus einer komplexen Matrix wie einem kosmetischen Produkt analysiert wird. Die Probenvorbereitung und -extraktion beeinflussen die Messergebnisse enorm.

Aus diesen Gründen haben sich die im VdMi organisierten Hersteller von Perlglanzpigmenten entschieden, eine detaillierte Messstudie durchzuführen, um solch kleine Partikel in Perlglanzpigmenten qualifiziert beurteilen zu können. Zwei verschiedene Labore analysierten insgesamt 6 verschiedene Perlglanzpigmente, 3 verschiedene Lippenstifte und 10 Lidschattenformulierungen. Einschließlich zusätzlicher Untersuchungen verschiedener Standardmaterialien wurden mehr als 70 Messungen durchgeführt. Die zahlenmäßige Verteilung von Partikeln im Bereich zwischen 10-500 nm wurde mit sp-ICP-MS-Messungen³ und im Vergleich dazu mit F4-ICP-MS⁴ berechnet. Die Probenvorbereitung der Pulverproben sowie die Extraktion aus den kosmetischen Produktformulierungen wurde zwischen den beiden Laboren im Vorfeld nicht speziell abgestimmt, um einen realitätsnahen Vergleich verschiedener Labore zu ermöglichen.

Ziel dieser Messstudie war die Bewertung

- der unterschiedlichen Methoden hinsichtlich ihrer Genauigkeit zur Untersuchung von Störpartikeln in Perlglanzpigmenten,
- der Reproduzierbarkeit von Daten aus verschiedenen Methoden und Laboren sowie
- des Einflusses unterschiedlicher Probenvorbereitungen und Extraktionsmethoden.

Anhand der Ergebnisse kann eine fundierte Aussage zu den Konsequenzen für Perlglanzpigmente getroffen werden.

² Siehe bspw. Technischer Report des NanoDefine Projekts ([Link](#), Dokumente in Englisch), JRC Technischer Report „Basic comparison of particle size distribution measurements of pigments and fillers using commonly available industrial methods“ ([Download](#), Dokument in Englisch), oder ECHA Leitfaden zur Registrierung von Nanoformen inkl. der Partikelcharakterisierung ([Download](#), Dokument in Englisch).

³ Single particle inductively coupled plasma mass spectroscopy, zu Deutsch: Massenspektrometrie einzelner Partikel mit induktiv gekoppeltem Plasma.

⁴ Asymmetric flow field flow fractionation inductively coupled plasma mass spectroscopy, zu Deutsch: asymmetrische Feld Fluss Fraktionierung mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma.

Warum solche Ansätze fundamentale Fehler aufweisen

Die gewählten Messtechniken werden verwendet, um Partikel mit Durchmessern unter 500 nm zu analysieren, während mikrometergroße Perlglanzpigmentpartikel mit diesen Methoden nicht analysiert werden können. Das bedeutet, dass Partikel größer als 500 nm bei der Messung der sp-ICP-MS abgeschnitten wurden. Dadurch beziehen sich alle gemessenen Partikel nicht auf die gesamte Perlglanzpigmentprobe, sondern nur auf den Anteil kleinteiliger Fragmente unterhalb von 500 nm. Die berichteten Daten erlauben also keine Aussage über die Partikelgrößenverteilung des Gesamtprodukts, sondern nur über einen sehr begrenzten Teil davon.

Dennoch werden Ergebnisse solcher Messungen oft als Eigenschaften eines eigenständigen Nanomaterials fehlinterpretiert. Grundsätzlich sind Messdaten immer im Kontext der jeweiligen Methodengrenzen und der gesamten Probe zu diskutieren. Wenn eine Technik verwendet wird, die nur Nanopartikel oder Partikel im niedrigen Mikrometerbereich erkennen kann, werden per Definition größere Partikel abgeschnitten. Und wenn eine Technik zur Messung größerer Partikel verwendet wird, können Nanopartikel nicht nachgewiesen werden. Es gibt schlicht keine umfassende Technik, die qualifizierte Aussagen zur Größendetektion von Partikeln über 4-6 Größenordnungen zulässt.

Warum quantitative Ergebnisse vorsichtig behandelt werden müssen

Die in dieser Bewertung verwendeten Messtechniken liefern zahlenbasierte Partikelgrößenverteilungen für detektierte Partikel im Bereich von 10–500 nm. Die experimentellen Daten lassen jedoch aufgrund der folgenden Beobachtungen Zweifel an der Genauigkeit der Ergebnisse aufkommen:

- Standardisierung auf eine sinnvolle Größe, bspw. detektierte Partikel/Masse oder interner Standard, ist notwendig, um überhaupt eine korrekte Interpretation der Ergebnisse zu ermöglichen
- Nanopartikel wurden auch in Blindproben, sowohl Lidschatten als auch Lippenstift, nachgewiesen, obwohl kein anorganisches Material in den Formulierungen vorhanden war
- Die Anzahl detektierter Partikel variiert für das gleiche Perlglanzpigment, sowohl wenn es in verschiedene kosmetische Produktformulierungen eingearbeitet wird, als auch bei unterschiedlichen Extraktionsverfahren aus der gleichen kosmetischen Produktformulierung
- Die Anzahl der detektierten Partikel variiert bei gleichen Kosmetikproduktproben, die von verschiedenen Laboren gemessen wurden, während die Anzahl der detektierten Partikel bei den reinen Perlglanzpigmenten weniger stark abweicht

Durch sp-ICP-MS-Analyse einer Lidschattenprobe ohne Perlglanzpigmente konnten zwei unabhängige Labore nanoskalige Titandioxid-Partikel im ppb-Bereich nachweisen, aus denen sich eine zahlenbasierte Verteilung ableiten lässt. Der Grund für diesen Befund bleibt unklar, Kontaminationen können prinzipiell durch Restpigmente aus früheren Versuchen, Korrosion der Ultraschallsonde oder Rückstände der Analysegeräte verursacht werden. Selbst wenn die ermittelte Konzentration um 3 Größenordnungen niedriger ist als der Befund in Proben, die Perlglanzpigmente enthielten, kann ein solcher Befund irreführend sein, insbesondere wenn nur zahlenmäßige Verteilungen berichtet werden. Um die quantitativen Ergebnisse richtig interpretieren zu können, muss vor jeder Messung eine Basislinie aus einer Blindprobe aufgezeichnet werden. Diese Anforderung wird durch signifikante Unterschiede zwischen den von den beiden beteiligten Labors gemeldeten Zahlen unterstützt. Während die jeweiligen Ergebnisse bei den Perlglanzpigment-Pulverproben selbst recht ähnliche Ergebnisse zeigen, unterscheiden sich die Ergebnisse bei den kosmetischen Produktproben um einige Größenordnungen.

Bei der Verwendung eines zertifizierten Nanopartikel-Standards in der Lidschatten-Formulierung wurde eine deutlich geringere Anzahl von Partikeln nachgewiesen als im Vergleich zu Pudermessungen erwartet wurde. Ein Grund für dieses überraschende Ergebnis könnte darin liegen, dass einige der Partikel während der Präparation agglomeriert wurden und durch sp-ICP-MS nicht nachweisbar waren. Andererseits zeigte die Untersuchung von Lidschattenzubereitungen mit Perlglanzpigment, dass sowohl die Anzahl der detektierten Partikel als auch die Partikelgröße signifikant durch die zur Extraktion der Partikel verwendete Ultraschallbehandlung beeinflusst wurde. Höhere Beschallungsleistung führte zu mehr und tendenziell etwas kleineren Partikeln. Somit beeinflusst das Extraktionsverfahren stark den Fragmentierungsgrad von Perlglanzpigmenten.

Darüber hinaus unterscheiden sich die Ergebnisse zu den durchschnittlichen Partikelgrößen der verschiedenen Proben zwischen den beiden beteiligten Laboren erheblich. Speziell für die untersuchten Perlglanzpigmentpulver-Proben unterscheiden sich die Ergebnisse um einen Faktor zwischen 2 und 4 und liegen über bzw. unter der in der EU-Empfehlung verwendeten Schwelle von 100 nm zur Definition eines Nanomaterials. Je nachdem, welche individuellen Laborbedingungen zum Nachweis von unbeabsichtigt kleinen Fragmenten für die sp-ICP-MS-Analyse angewendet werden, können die resultierenden Partikel als Nanopartikel betrachtet werden oder nicht.

Aus all diesen Gründen müssen die angegebene Anzahl vorhandener Partikel sowie die durch sp-ICP-MS detektierte, durchschnittliche Partikelgröße sehr sorgfältig interpretiert werden. Ohne detaillierte Kenntnisse zur Probenvorbereitung und zum Versuchsaufbau sind qualifizierte Aussagen nicht möglich. Darüber hinaus können die von verschiedenen Laboren erhaltenen quantitativen Ergebnisse erheblich voneinander abweichen. Unserem Erachten nach erlaubt der aktuelle, technische Stand der sp-ICP-MS zwar Aussagen zu qualitativen Trends der Menge an Submikron-Partikeln in Perlglanzpigmenten, ist *per se* aber nicht als Methode zur Quantifizierung von Nanomaterialien geeignet.

Warum Ergebnisse von einem Kosmetikprodukt nicht direkt auf das eingesetzte Perlglanzpigment übertragen werden können

In dieser Studie weist das Kosmetikprodukt beim Vergleich der Messergebnisse des jeweiligen Perlglanzpigments mit den Ergebnissen einer dieses enthaltenden Lidschatten- oder Lippenstiftformulierung im Allgemeinen eine höhere Anzahl detektierte Partikel und kleinere durchschnittliche Partikelgrößen auf. So beeinflussen das Extraktionsverfahren und die Zubereitung der kosmetischen Formulierung die Messergebnisse maßgeblich. Darüber hinaus wird dies durch die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Labore für dieselben Proben bestätigt.

Die in den kosmetischen Produkten analysierten Fragmente der Perlglanzpigmente lassen keine Aussagen über den Gehalt an Submikrometerpartikeln im ursprünglichen Perlglanzpigment zu. Wahrscheinlich während des Formulierungsprozesses und definitiv während der Extraktion für die Probenvorbereitung bildet ein kleiner Teil der Plättchenpartikel Fragmente im Submikrometerbereich.

Was diese Ergebnisse mit Blick auf die Nanodiskussion für Perlglanzpigmente bedeuten

Wie bereits erwähnt, blenden Ergebnisse von Messungen, die sich auf Partikel im unteren Nanometerbereich konzentrieren, die eigentlichen Perlglanzpigmentpartikel aus, die mehrere Größenordnungen größer sind. Solche Teilergebnisse beziehen sich meist auf unbeabsichtigte Fragmente, nicht auf die gesamte Produktprobe. Darüber hinaus zeigen der Einfluss der Probenvorbereitung und die Unterschiede in den quantitativen Ergebnissen der beiden beteiligten Labore, dass solche Messstudien sorgfältig interpretiert werden müssen und nur Rückschlüsse auf qualitative Trends zulassen.

Die Messergebnisse zeigen, dass Perlglanzpigmente und Formulierungen aus diesen Partikel in der Größe unter einem Mikrometer enthalten. Raue Extraktionsbedingungen führen zu einer

erhöhten Anzahl kleiner Fragmente. Eine Aussage über den zahlenmäßigen Anteil derart kleiner Anteile im Perlglanzpigment bzw. in der Produktformulierung kann jedoch nicht getroffen werden. Folglich können solche Messungen nicht verwendet werden, um zu entscheiden, ob ein Perlglanzpigment als nano oder nicht-nano betrachtet werden muss.

Fazit

Perlglanzpigmente bieten einzigartige farbgebende Eigenschaften, die für verschiedene Anwendungen wichtig sind. Die Pigmentpartikel bestehen überwiegend aus Plättchen im Größenbereich von Mikrometern, aber kleinere Partikel, einschließlich Nanopartikel, können durch ausgefeilte Analysetechniken wie sp-ICP-MS oder F4-ICP-MS nachgewiesen werden. Dieser Befund bedeutet jedoch nicht, dass das Pigment selbst als Nanomaterial anzusehen ist, da der Anteil solcher kleiner Fragmente in der Regel gering ist.

Quantitative Ergebnisse müssen sehr sorgfältig interpretiert werden, da die Probenvorbereitung sowie mehrere andere Faktoren, einschließlich des Messaufbaus, einen signifikanten Einfluss auf die erhaltenen Zahlen haben. Zusätzlich ist darauf hinzuweisen, dass die Mehrzahl der Perlglanzpigmentpartikel aus technischen Gründen vor der Messung von dem geringen Anteil an Bruchstücken getrennt werden musste. Solche Analysen beziehen sich somit immer nur auf einen bestimmten Partikelgrößenbereich, der einen geringen Anteil im ppm-Bereich darstellt, und nicht auf die gesamte Messprobe. Je nach verwendetem Trennverfahren ergeben sich unterschiedliche Zahlenverteilungen.

Insbesondere Messergebnisse aus kosmetischen Produktformulierungen bieten viele Möglichkeiten, die Messergebnisse zu beeinflussen. Raue Extraktionsverfahren fördern die Bildung von Bruchstücken. Dadurch können Messergebnisse an einem kosmetischen Produkt auch bei sonst gleichen Messbedingungen nicht auf das verwendete Perlglanzpigment in der Formulierung übertragen werden.

Hersteller von Perlglanzpigmenten sind die beste Informationsquelle für Daten zu ihren Produkten. Weitere Informationen zu Inhaltsstoffen in Kosmetikprodukten sind zusätzlich bei EFfCI erhältlich.

Ansprechpartner:

Verband der Mineralfarbenindustrie e. V.
Dr. Heike Liewald

liewald@vdmi.vci.de

Der Verband der Mineralfarbenindustrie e.V. vertritt die deutschen Hersteller von anorganischen (wie z. B. Titandioxid, Eisenoxide), organischen und metallischen Pigmenten, Füllstoffen (wie z. B. Kieselsäure), Carbon Black, keramischen Farben, Lebensmittelfarben, Künstler- und Schulfarben, Masterbatches sowie von Produkten für die angewandte Photokatalyse.

Der VdMi wird geführt im Lobbyregister für die Interessenvertretung gegenüber dem Deutschen Bundestag und der Bundesregierung (Register-Nr.: R000760) sowie im Transparenzregister der EU-Kommission (Register-Nr.: 388728111714-79).