

化妆品中铅成分的快速检测方法研究现状及未来展望

潘 楣 高茂国 马芬芬 (茂名市食品药品检验所, 广东 茂名 525000)

摘要: 铅在化妆品中起到美白的作用, 还可以增加润肤乳和护肤产品等在人体肤上的粘合度, 一般美白产品会含铅, 但有一定的标准, 超过规定的数值就会对皮肤造成伤害, 同时在皮肤沉淀, 一般皮肤是不会把过多的铅汞排除的, 时间长了就造成色素沉淀, 会有大面积的色素斑, 时间长了会导致皮肤敏感。在我国实行的《化妆品安全技术规范》, 按照皮肤对铅含量的可承受度, 将化妆品中铅含量由 40mg/kg 改为 10mg/kg, 学术界也对化妆品中铅含量检测进行研究。本文主要介绍近年来国内化妆品铅含量测定方法的研究进展, 并采用硝酸混酸溶解法测定化妆品中的铅含量。

关键词: 化妆品; 重金属; 铅含量; 快速测定

1 我国化妆品重金属铅成分的研究进展

目前我国对化妆品中铅含量的测定方法各有不同, 常用的测定方法有分光光度法、电位溶出法、电感耦合、原子吸收光谱法等。离子体质谱法 (ICP-MS)、电感耦合等, 国内化妆品中重金属含量的测定方法日益多样化, 为学术提供重要的贡献。

1.1 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法是我国化妆品重金属含量检测的首选方法, 是国内化妆品卫生检测的重要方式之一, 具备高灵敏度与准确性的优点, 在我国化妆品重金属含量检测中被广泛应用。妆品待检测样品预处理难、被检测元素损失、容易被污染等原因, 且样品中含有砷、镉、铁、汞等, 会对实验结果分析造成干扰。

1.2 液相和原子荧光结合法

液相和原子荧光结合法是在化妆品铅含量测定实验中对铅元素形态进行分析, 经过无数人的不断研究和改进创新, 在我国重金属元素分析领域中具有重要的位置。应用于国内化妆品铅含量检测试验中, 采用试验仪器联机进行解析, 将色谱分离技术和原子荧光检测技术相互结合。当前在国内化妆品重金属元素的检测检验中, 通过液相和原子荧光结合法, 利用原子荧光对试验样品中重金属含量和形态进行解析, 具有灵敏度高、干扰少等优势。

1.3 原子吸收法

原子吸收法在 1955 年问世, 现已发展为国内仪器分析应用范围最广的检测方法。试验取化妆品样品后采用干、湿或微波消解预处理, 在我国化妆品重金属检测中常见的试验方式是微波消解法, 具有用时短、可靠度高等特点而被国内学术界的学者广泛应用。原子光谱法的应用遵循光的吸收定律, 因取样少、分析

速度快、灵敏度高在化妆品重金属含量检测中的应用越来越成熟; 是目前实验室使用次数最多的重要理论依据。

1.4 石墨炉原子吸收分光光谱法

在实验室中测定化妆品中铅的含量, 采用石墨炉原子吸收分光光谱法检测化妆品铅含量在于对铅元素的基态原子进行测定。在实验中铅元素受到热解石墨的加热后原子化, 通过空心阴极灯发射光源, 基态原子吸收其共振辐射而产生原子吸收光谱, 吸收的光度值与基态原子数成正比, 从而计算实验样品中铅的含量。

1.5 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 是以等离子体为离子源的一种质谱型元素分析方法, 在使用电感耦合等离子体质谱法时, 可以和别的色谱分离技术联合来测定重金属元素的含量。在实验室中测定样品的重金属含量时, 将被检测的液体转换成气溶胶, 样品由载气进入雾化系统后被分解成等离子化的气体, 雾化后进入等离子体中心区, 在高温和惰性气体的作用下, 重金属元素被转化成带正电荷的金属离子, 经离子采集系统进入质谱仪, 根据质荷比进行分离, 此时就可以根据重金属元素产生的质谱峰强度, 测定样品所含重金属元素的含量。

1.6 发射光谱法

我国实验室中应用发射光谱法通过发射谱线将实验样品的原子激发后对化妆品中含有的重金属元素含量进行测定, 并计算样品的金属种类及含量。发射光谱法可以同时多种元素进行实验分析, 因为实验使用的仪器小、紧密度高等, 实验结果具有较高的灵敏性和准确性, 在实验室测定重金属含量中被广泛应用。

但是发射光谱法的使用也有缺陷,例如:实验中光谱法受到周围因素(温度、湿度等)的影响各元素之间在测定时会出现互相干扰的现象,导致最后出现检测出的实验结果产生偏差。

2 化妆品中重金属铅对人体的危害

2.1 重金属的概述

在我国密度在 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的金属即为重金属。在化学领域中将在自然界发现的金属分为重金属和轻金属 2 大类,化学元素周期表中密度大于 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的即为重金属,目前发现的种类约为 45 种,包括常见的铅、锌、金、汞、铜、银、镉、铬、钴等。在我国涉及到的重金属环境污染,一般说的是镉、铅、汞等对自然和水域有显著影响的重金属。目前国内水环境污染最引起人们注意的是汞、镉、铅、砷等对水域的影响,国内越来越多的学者对水环境中的重金属污染进行深入的研究。

2.2 重金属铅的毒性分析

目前我国的化妆品行业中重金属的应用占比较大,例如我们熟悉的铅虽然在美白、美容方面具有一定的效果,但是对皮肤产生的危害也是不可避免的。我国早已出台标准并且在化妆品安全技术规范中禁止添加铅,可是调查结果显示,抽样近 120 个化妆品中重金属含量的占比已经超过了国家规定的标准,其中 15% 的化妆品铅的含量严重超标。铅在化妆品的使用年份可以追溯到古代,在化妆品三千多年的发展史上,扮演了一个极富传奇色彩的角色,古代时由于人们对铅的认识不足,常用它作为化妆品的原料,由此引发的铅中毒的事件时有发生。

铅是化学元素周期表中一种常见的金属元素,铅(Pb)及其化合物在自然环境状态下很稳定,在现代的工业行业中被广泛应用。铅和铅的化合物毒性具有较强的毒性,被污染的大气环境或食物链通过口鼻进入人体后很容易在身体里面积累,而化妆品中的铅成分则是由皮肤进入人体,约几个小时后进入血液,阻止造血干细胞的血液再生功能,人体就会出现贫血的现象,随之出现眩晕、头疼、疲倦、四肢无力等多种症状。处于儿童期的大脑神经系统生长尚未成熟,对铅具有特殊的敏感性,当铅随着血液进入大脑神经时,神经系统对进入的铅具有较强的结合力,因此铅在儿童期的对人体造成的损害比成人严重。当孕妇接触含铅元素超标的大气或物品时,铅会随着血液穿过胎盘,进入胎儿供血系统阻碍胎儿的发育,从而造成畸形、

流产、胎死腹中等严重的现象。铅对人体的造血功能、神经系统和消化系统等的危害性极大,国内学者对铅污染的健康管理研究越来越深入。

2.3 我国化妆品中重金属铅的来源分析

2.3.1 人为因素添加化妆品的铅含量

铅在我国化妆品的应用历史可以追溯到三千多年以前,在我国古代市面上售卖的化妆品基本上都添加了铅、汞,古时候使用的妆粉是将白铅化成糊状的面脂被称为“胡粉”,由于是由铅制成,又叫“铅华”,别称“铅粉”,以铅为添加剂加入化妆品可以达到皮肤光泽、润滑的效果,所谓“洗尽铅华”因为它是化铅而成。氧化铅在化妆品的使用中有着很好的附着和遮盖瑕疵的能力,在生产化妆品加入铅元素,可以有效帮助其他具有美白成分的因子被皮肤吸收,因此尽管我国发布了很多规定控制美白产品铅的含量,市面上的售卖的许多美白产品依然含有很高的重金属铅。

2.3.2 化妆品生产原料纯造成铅含量偏高

重金属在自然环境的普遍存在,无论是泥土、空气、食用水等都含有重金属,如经科学研究引起人脸衰老的自由基和有危害皮肤的微粒、汽车尾气、空气的尘埃、使用的自来水等都可能携带重金属,所以我们在日常生活中会随时随地接触到。现在我国很多化妆品的取材来源于大自然,尤其是眼影、粉底、爽身粉等产品,含有的矿物质都比较高,在生产制作过程中厂商对矿物质原料的把关不严格,生产的产品重金属含量高的概率很大。在化妆品的生产和包装过程中,使用含有重金属的水或空气中的粉尘等都将金属化合物带入化妆品中。

2.4 国内化妆品行业金属铅成分含量的标准

铅具有很强的穿透力,长期接触进入人体后会在体内沉积,使用的产品金属铅的含量过量,会引起皮肤瘙痒的症状,过量则对人体的神经、肾脏和造血系统造成危害。铅对人脸的危害远高于其他重金属,是我国的化妆品重金属检测的重要指标。2015 年发布的《化妆品安全技术规范》将铅的限量要求由 $40\text{mg}/\text{kg}$ 降低到 $10\text{mg}/\text{kg}$,在国际环境中对标欧美,我国在化妆品行业中对重金属含量的标准要求,明显比国际的标准偏低。

3 硝硫混酸溶解法测定化妆品铅含量

3.1 主要的仪器和试剂

①仪器:烧杯、滤纸、滴定管、锥形瓶、沸水浴

装置、移液管；②试剂：硝酸、乙醇溶液、EDTA 溶液、二甲酚橙。

3.2 试验原理

取少量实验样品于烧杯中，通过硝硫混酸和硫酸法溶解样品中含有的铅，滤纸过滤后加入适量乙酸搅拌，使烧杯中的氧化铅与乙酸充分反应生成醋酸铅，将 Pb^{2+} 与其他杂质分离。

3.3 化妆品铅成分的测定

取 0.2g 的试验样品于烧杯中加入 20mL 的稀硝酸溶液充分搅拌后加热溶解，当样品溶解至小体积时停止加热，静置待烧杯溶液完全冷却至室温，加入适量的酒石酸溶液继续加热直至蒸发，加入硝硫混酸待试样停止冒烟后，加入适量的乙醇溶液放置 2h。将静置 2h 后的烧杯溶液用滤纸过滤，在过滤时用含 1% 的稀硫酸冲洗烧杯，并使用硫氰酸钾溶液检测滤液中的铁离子，无红色沉淀产生则表示冲洗完成；过滤完成后将滤纸和纸上的物质冲洗到烧杯后加入适量的乙酸-乙酸钠溶液，加热煮沸 5min 再保温 20min，放置冷却至室温。在冷却的溶液分别加入二甲酚橙和抗坏血酸，采用 0.02mol/l 的 EDTA 溶液滴定，至亮黄色时停止滴定，进而计算试验化妆品中重金属铅的含量。

3.4 计算

铅含量的计算公式：

$$T_{(pd)} = (C \times 207.20) / 1000$$

$$W_{(pd)} = (T \times V) / m \times 100\%$$

注：公式中 T 是滴定度；C 是 EDTA 溶液浓度；W 是试验样品中铅含量的质量分数。

4 总结与展望

4.1 总结

随着国际经济环境的发展，国民对化妆品的使用量呈现上升的趋势，市面产品的种类日益多样化，其安全性问题备受消费者的关注，而铅是国内外化妆品禁止使用的一种有害金属。不同的实验者采用不同的方法对化妆品中铅的含量进行了测定，尽管方法不同，但都得到了铅的含量。硝硫混酸溶解法是一种应用于测定重金属含量方法，它具有检测速度快、操作简单、成本低、精准度高等优点。

4.2 展望

现今国内对化妆品重金属铅含量的检测呈现方兴未艾的发展态势，如分光光度法、原子吸收光谱、原子发射光谱、生物传感器法和电位分析等具备不同的检测优势。在众多重金属样品含量测定中，应充分考

虑实验精准度、便捷性、实验成本和时间等元素。未来在采用滴定法测定含量的过程中通过对反应机理的深入探讨，建立合理、简便的显色体系，以提高实验结果的选择性和准确度，减少待测定样品的干扰因素，从而实现对化妆品中铅含量的快速准确检测。

参考文献：

- [1] 王宝森,刘贵阳,刘卫,董云文,付开林.不同消解方法对原子吸收光谱法测定三七中铅含量的影响[J].江苏农业科学,2012,40(5):273-275.
- [2] 刘丹赤.化妆品铅含量测定的样品预处理方法比较研究[J].微量元素与健康研究,2006,23(6):46-47.
- [3] 黄浩,罗丽娟.化妆品中铅含量测定方法的改进[J].海峡药学,2010,22(1):60-61.
- [4] 李玉衡.长期使用色彩类化妆品有致癌危险[J].首都医药,2006,13(11):33.
- [5] 张瑛,刘素华,翟明霞.微波消解粉类化妆品中铅的方法学研究[J].中国预防医学杂志,2008(22).
- [6] 刘洁,郭英,陈力.微波消解法测定化妆品中铅、砷、汞[J].河北化工,2007(02).
- [7] 戴骥,周瑛,朱晔.浸提法-ICP-AES测定化妆品中有害元素铅、砷、汞[J].分析试验室,2007,26(11):82-84.
- [8] 刘江晖,焦红,温巧玲,等.ICP-MS法快速测定化妆品中铬、砷、镉、钕、铅[J].质谱学报,2008(03):153-156.
- [9] 肖巧斌,历平,王中明.西藏某铜铅锌多金属矿选矿工艺研究[J].有色金属,2008(2):5.
- [10] 宋慧坚.程序升温灰化法进行化妆品中铅的测定[J].中华临床新医学,2005,5(6):514-514.
- [11] 陈玮,连晓文.对粉底类化妆品中铅、镉测定方法的探讨[J].华南预防医学,2005,31(1):2.
- [12] 翟慧泉,金星龙,等.重金属快速检测方法的研究进展[J].湖北农业科学,2010,49(08):1995-1998.
- [13] 段博,袁斌,吕松.试纸法快速检测水中重金属铬[J].工业水处理,2008,28(10):3.
- [14] 李树田.分离/分析联用技术与仪器[J].分析仪器,2018(02):3-16.
- [15] 李野,尹利辉,曹进,等.化妆品中重金属检测方法的现状[J].药物分析杂志,2013,33(10):6.
- [16] 赵昌.放射性物质大洋运输模式的建立与应用[D].青岛:中国海洋大学,2013.

作者简介：

潘楣(1976-),女,广东信宜人,大学本科,药师,研究方向:药品检验。