

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КРЕМАХ ДЛЯ ТЕЛА

Н.П. Матвейко, А.М. Брайкова, В.В. Садовский

Кремы представлены на рынке Республики Беларусь в очень широком ассортименте и производятся практически всеми отечественными и зарубежными косметическими предприятиями. Согласно [1] по назначению кремы подразделяют на следующие подгруппы: кремы для лица; кремы для тела; кремы для ног; кремы для губ; кремы для век; кремы для ногтей. При этом кремы разного назначения изготавливают с применением различных видов сырья, имеющего не только разный компонентный состав, но также качественно и количественно отличающийся содержащимися в нем примесями [1].

Все кремы подлежат обязательному подтверждению соответствия требованиям технических нормативных правовых актов (ТНПА). Согласно ТНПА эта продукция должна соответствовать нормативно-качественным характеристикам и показателям гигиенической безопасности, важнейшим из которых является содержание тяжелых металлов [2, 3]. Содержание тяжелых металлов в кремах не должно превышать, мг/кг: мышьяк – 5,0; ртуть – 1,0; свинец – 5,0 [3]. Хотя содержание меди, цинка и кадмия в кремах не регламентируется, но при производстве кремов используют различное сырье природного и синтетического происхождения, зачастую содержащее соединения этих металлов.

Ранее нами изучено содержание тяжелых металлов в кремах для лица и установлено, что в зависимости от состава крема и его назначения цинк, кадмий, свинец и медь в них присутствуют в различных количествах [4]. В частности отмечено превышение предельно допустимых концентраций свинца в креме ночном регулирующем для комбинированной кожи, креме увлажняющем с компонентами автозагара, а также в креме облепиховом увлажняющем [4].

Изученные в настоящей работе кремы для тела, как видно из таблицы 1, содержат либо экстракты, либо масла натуральных растительных веществ, что позволяет предполагать присутствие в кремах тяжелых металлов, поскольку растительные культуры произрастают на почвах, практически всегда содержащих тяжелые металлы. Кроме того, при изготовлении кремов для тела применяются иные виды сырья, чем при изготовлении кремов для лица, а значит, следует ожидать и иного содержания тяжелых металлов в этих кремах.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ – методом инверсионной вольтамперометрии определить содержание цинка, кадмия, свинца и меди в кремах для тела.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. Определение цинка, кадмия, свинца и меди в кремах для тела, как и в кремах для лица, проводили методом инверсионной вольтамперометрии, который подробно описан в монографии Ф. Выдра [5].

В качестве объектов исследования случайным образом выбраны кремы для тела известных отечественных и зарубежных производителей, наиболее широко представленных на рынке Республики Беларусь.

Подготовку каждой пробы крема проводили методом мокрой минерализации с использованием программируемой печи ПДП – 18М [6]. Первоначально навеску пробы массой 1 г высушивали при температуре 150 – 300 °С в течение 25 минут. Затем пробу растворяли в смеси концентрированной азотной кислоты с 30 %-ным раствором перексида водорода и выпаривали при температуре 150 – 350 °С. Образовавшийся осадок озолляли при температуре 450 °С в течение 30 минут. Процессы растворения золы, выпаривания и озоления проводили два–три раза до получения однородной золы серого цвета. Золу

растворяли в 1 мл концентрированной муравьиной кислоты и разбавляли бидистиллятом до 10 мл.

Количество *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* определяли с использованием анализатора вольтамперметрического марки ТА-4 в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали амальгамированную серебряную проволоку, в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода – хлорсеребряный электрод. Пробу каждого образца анализировали четыре раза. Определение *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* в ячейке проводили методом добавок, для чего использовали стандартный раствор, содержащий по 2 мг/л каждого из определяемых металлов, который был приготовлен на основе государственных стандартных образцов (ГСО) и дважды дистиллированной воды (бидистиллята).

Состав фонового электролита и условия проведения анализа были теми же, что и при анализе кремов для лица: фоновый электролит – 0,4 М водный раствор муравьиной кислоты; электрохимическая очистка индикаторного электрода при потенциале +100 мВ в течение 20 с; накопление металлов на поверхности индикаторного электрода при потенциале –1400 мВ в течение 20–40 с (в зависимости от концентрации металлов в растворе); успокоение раствора при потенциале –1100 мВ в течение 10 с; развертка потенциала со скоростью 70 мВ/с [4].

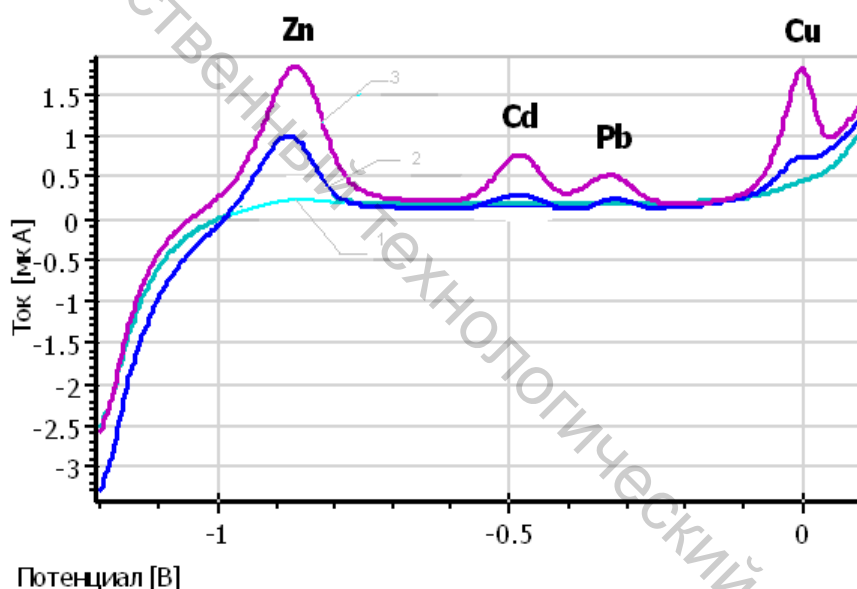


Рисунок 1 – Вольтамперные анодные кривые: 1 – фонового электролита (раствор, содержащий 0,4 моль/л муравьиной кислоты), 2 – раствора пробы образца крема № 6 (увлажняющий крем с экстрактом и сахаром маракуйи), 3 – раствора пробы образца крема № 6 с добавкой стандартного раствора. Температура 25 °С

Расчет концентрации тяжелых металлов в растворах проб кремов выполняли с помощью специализированной компьютерной программы «VALabTx». Все результаты обрабатывали методом математической статистики. При этом по методике, представленной в работе [7], определяли среднее значение (\bar{x}), дисперсию (V), стандартное отклонение (S), относительное стандартное отклонение (Sr) и интервальное значение с доверительной вероятностью 95 % ($\pm \Delta x$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. На рис. 1 – 2 в качестве примера приведены вольтамперные кривые, полученные при определении содержания тяжелых металлов в образцах трех видов кремов: № 6, 8 (показания к применению и основные ингредиенты кремов приведены в таблице).

Из рисунка 1 видно, что на вольтамперной кривой раствора пробы, зарегистрированной при анализе образца крема № 6, при потенциалах – 870, – 480, – 300, – 20 мВ наблюдаются четыре пика, которые свидетельствуют об окислении цинка, кадмия, свинца и меди, предварительно сконцентрированных на поверхности индикаторного электрода. При введении добавки 0,2 мл стандартного раствора, содержащего по 2 мг/л *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu*, максимумы тока окисления *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* возрастают.

В случае образца № 8 на вольтамперной кривой пробы, как видно из рисунка 2, имеется три максимума тока окисления металлов при потенциалах – 850, – 300 и 0,0 мВ, которые соответствуют цинку, свинцу и меди. Максимум тока окисления кадмия на этой кривой отсутствует, что свидетельствует об отсутствии в образце крема № 8 этого металла. При введении добавки 0,2 мл стандартного раствора, содержащего по 2 мг/л *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu*, максимумы тока окисления *Zn*, *Pb* и *Cu* возрастают, и появляется максимум тока окисления кадмия.

На основании вольтамперных кривых с использованием специализированной компьютерной программы «VALabTx» рассчитано содержание *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cu* во всех образцах кремов (результаты в таблице).

Таблица – Содержание тяжелых металлов в кремах для тела

№ образца крема	Показания к применению и основные ингредиенты, указанные производителем крема	<i>Zn</i>		<i>Cu</i>		<i>Cd</i>		<i>Pb</i>	
		Относительное стандартное отклонение, S_r , %	Интервальное значение, $X_{cp} \pm \Delta X$, мг/кг	Относительное стандартное отклонение, S_r , %	Интервальное значение, $X_{cp} \pm \Delta X$, мг/кг	Относительное стандартное отклонение, S_r , %	Интервальное значение, $X_{cp} \pm \Delta X$, мг/кг	Относительное стандартное отклонение, S_r , %	Интервальное значение, $X_{cp} \pm \Delta X$, мг/кг
1	Восстанавливающий крем с пантенолом и маслом календулы	0,64	5,86 ±0,059	0,59	1,160 ±0,010	–	–	–	–
2	Увлажняющий крем с рисовым маслом и увлажняющим комплексом	0,82	11,2 ±0,145	0,56	1,183 ±0,011	0,86	0,0370 ±0,0005	–	–
3	Крем с кофеином и экстрактом гуараны	0,52	4,11 ±0,034	0,75	0,035 ±0,0004	1,33	0,011 ±0,0002	–	–
4	Крем–массаж с кофеином, красным перцем, морскими водорослями и грейпфрутом	0,47	3,16 ±0,023	0,73	0,183 ±0,021	1,04	0,036 ±0,0006	0,94	0,277 ±0,004
5	Увлажняющий крем с экстрактом и сахаром маракуйи	0,54	4,80 ±0,027	0,95	1,100 ±0,016	1,34	0,011 ±0,0002	1,01	0,060 ±0,0009
6	Крем для массажа с миндалем	0,58	7,48 ±0,069	0,79	1,32 ±0,016	1,18	0,032 ±0,0006	1,27	0,025 ±0,0005
7	Освежающий	0,61	7,13	0,67	1,850	2,10	0,011	0,95	0,214

	крем с лимоном и мятой		$\pm 0,069$		$\pm 0,018$		$\pm 0,0002$		$\pm 0,003$
8	Крем интенсивный увлажняющий с маслом жожоба и витамином E	0,59	7,38 $\pm 0,069$	0,76	0,650 $\pm 0,0078$	–	–	1,08	0,115 $\pm 0,002$

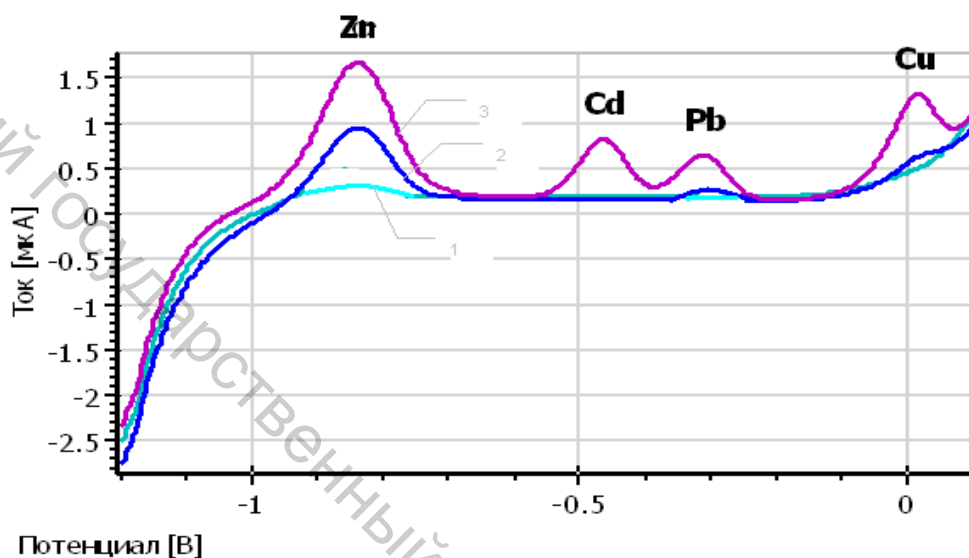


Рисунок 2 – Вольтамперные анодные кривые: 1 – фонового электролита (раствор, содержащий 0,4 моль/л муравьиной кислоты), 2 – раствора пробы образца крема № 8 (освежающий крем с лимоном и мятой), 3 – раствора пробы образца крема № 8 с добавкой. Температура 25 °С

Из таблицы видно, что во всех изученных образцах кремов для тела больше всего содержится цинка (от 3,16 мг/кг до 11,2 мг/кг). При этом наименьшее количество цинка содержится в креме № 4 (крем–массаж с кофеином, красным перцем, морскими водорослями и грейпфрутом). Наибольшее количество цинка содержится в креме № 2 (увлажняющий крем с рисовым маслом и увлажняющим комплексом).

В восстанавливающем креме с пантенолом и маслом календулы (№ 1) и креме интенсивном увлажняющем с маслом жожоба и витамином E (№ 8) не обнаружен кадмий. В остальных изученных кремах содержание кадмия невелико и изменяется от 0,011 мг/кг для освежающего крема с лимоном и мятой (№ 7) до 0,037 мг/кг для увлажняющего крема с рисовым маслом и увлажняющим комплексом (№ 2).

В трех видах крема не содержится свинец: восстанавливающем креме с пантенолом и маслом календулы (№ 1); увлажняющем креме с рисовым маслом и увлажняющим комплексом (№ 2); креме с кофеином и экстрактом гуараны (№ 3). В других изученных видах крема содержание свинца примерно в 10 раз больше, чем кадмия и составляет от 0,025 мг/кг для увлажняющего крема с экстрактом и сахаром маракуйи (№ 6) до 0,277 мг/кг для крема–массажа с кофеином, красным перцем, морскими водорослями и грейпфрутом (№ 4). При этом ни в одном изученном виде крема содержание свинца не превышает требования ТНПА [1, 2].

Что касается меди, то этот металл содержится во всех видах изученных кремов. Однако количество меди в кремах существенно меньше, чем цинка и составляет от 0,035 мг/кг для

крема с кофеином и экстрактом гуараны (№ 3) до 1,85 мг/кг для освежающего крема с лимоном и мятой (№ 7).

Статистическая обработка результатов исследований показала, что значение стандартного отклонения тем больше, чем больше металла содержится в креме. Так, для цинка при его содержании в креме 11,2 мг/кг стандартное отклонение составляет $91,2 \cdot 10^{-3}$ мг/кг, а при содержании 3,16 мг/кг – $14,7 \cdot 10^{-3}$ мг/кг. В случае кадмия, содержание которого в кремах мало, значение стандартного отклонения также невелико. Например, для крема № 2 (увлажняющий крем с рисовым маслом и увлажняющим комплексом), содержащем 0,037 мг/кг кадмия, стандартное отклонение составляет $0,32 \cdot 10^{-3}$ мг/кг, а для крема № 7 (освежающий крем с лимоном и мятой) с содержанием 0,011 мг/кг кадмия стандартное отклонение равно $0,15 \cdot 10^{-3}$ мг/кг.

Относительное стандартное отклонение для цинка, как видно из таблицы, составляет от 0,47 % для образца крема № 4 (крем–массаж с кофеином, красным перцем, морскими водорослями и грейпфрутом) до 0,82 % для образца крема № 2 (увлажняющий крем с рисовым маслом и увлажняющим комплексом). Для меди, как и для цинка, относительное стандартное отклонение меньше 1,0 % и составляет от 0,56 % для крема № 2 (увлажняющий крем с рисовым маслом и увлажняющим комплексом) до 0,95 для крема № 5 (увлажняющий крем с экстрактом и сахаром маракуйи). Для свинца относительное стандартное отклонение более 1,0 % наблюдается для кремов № 5, 6, 8 (увлажняющий крем с экстрактом и сахаром маракуйи, крем для массажа с миндалем, крем интенсивный увлажняющий с маслом жожоба и витамином Е) и составляет 1,01; 1,27; 1,08 % соответственно. Относительное стандартное отклонение для кадмия, содержание которого в кремах для тела невелико, больше, чем для цинка, меди и свинца, и составляет от 2,10 % для крема № 7 (освежающий крем с лимоном и мятой) до 0,86 % для крема № 2 (увлажняющий крем с рисовым маслом и увлажняющим комплексом). Таким образом, статистическая обработка результатов инверсионно–вольтамперометрического определения тяжелых металлов в кремах для тела свидетельствует о хорошей воспроизводимости и точности полученных результатов (относительное стандартное отклонение не превышает 2,1 %).

ВЫВОДЫ

1. Методом инверсионной вольтамперометрии установлено, что в изученных образцах кремов для тела наибольшее количество содержится цинка (от 4,11 мг/кг в креме с кофеином и экстрактом гуараны до 11,2 мг/кг в увлажняющем креме с рисовым маслом и увлажняющим комплексом соответственно).

2. В двух образцах кремов (восстанавливающем креме с пантенолом и маслом календулы, креме интенсивном увлажняющем с маслом жожоба и витамином Е) не обнаружен свинец и в трех образцах кремов (восстанавливающем креме с пантенолом и маслом календулы, увлажняющем креме с рисовым маслом и увлажняющим комплексом, креме с кофеином и экстрактом гуараны) – кадмий.

3. Содержание свинца в изученных образцах кремов для тела, в отличие от изученных ранее образцов кремов для лица [4], не превышает требований СанПиН № 130 – А РБ.

Список использованных источников

1. Шепелев, А. Ф. Товароведение и экспертиза непродовольственных товаров / А. Ф. Шепелев, И. А. Печенежская. – Москва : ИКЦ «МарТ», 2003. – 668 с.
2. Парфюмерно-косметическая продукция. Безопасность : ТР 2010/017/ВУ. – Введ. 01.01.2013. – Минск : Госстандарт, 2010. – 158 с.
3. Гигиенические требования к безопасности парфюмерно-косметической продукции, ее производству и реализации : СанПиН № 130-А РБ. – Введ. 16.09.2008. – Минск : ГУРНПЦ РБ, 2008. – 176 с.
4. Брайкова А. М. Определение токсичных элементов в кремах методом инверсионной вольтамперометрии / А. М. Брайкова, Н. П. Матвейко // Новое в

технике и технологии текстильной и легкой промышленности : материалы международной конференции. Часть II / УО «ВГТУ». – Витебск, 2011. С. – 211-213.

5. Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. – Москва : Мир, 1980. – 278 с.
6. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов : ГОСТ 26929. – Минск : Изд-во стандартов, 1994. – 16 с.
7. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания : МИ 2336 – 95. – Введ. 09.12.1997. – Екатеринбург, 1995. – 45 с.

Статья поступила в редакцию 29.06.2012

Витебский государственный технологический университет