

СПЕКТРОМЕТРИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ В БИООРГАНИЧЕН ПРОДУКТ С ОЦЕНКА НА ЗДРАВНИЯ РИСК

Екатерина Серафимова¹, Вилма Петкова²

¹Химикотехнологичен и металургичен университет – София

²Институт по минералогия и кристалография „Акад. Ив. Костов“ – Българска академия на науките
e-mail: ekaterina_sr@uctm.edu

Ключови думи: тежки метали, козметичен продукт, здравен риск

Резюме: Замърсяването на околната среда с тежки метали оказва вредно влияние върху здравето на човека. То води до сериозни неблагоприятни ефекти и е основна причина за болести, генетични малформации и смърт. Целта на настоящата работа е изследване потенциалното присъствие на тежки метали в козметичен продукт и оценка на здравния риск за хората.

Превенцията при борбата с интоксикация с тежки метали може единствено да се реализира чрез строг контрол на съдържанието им във всички потенциални източници. Тези източници могат да бъдат разделени на четири основни групи: въздух; вода - питейна и промишлена; храна и предмети, влизащи в контакт с храна.

Нормативната база и стандарти налагат ясни и подробни правила, които се отнасят до всеки предлаган продукт на пазара и са свързани със защитата на човешкото здраве. В тази връзка законово е въведено задължително обозначаването на състава на козметичния продукт, защото е от изключителна важност какво съдържа и дали е възможна проява на нежелан ефект от някоя съставка.

Чрез атомната спектрометрия с индуктивна свързана плазма са изследвани козметични продукти „сенки за очи“. Във всички образци на сенки са открити живак, ванадий, молибден и арсен с концентрация <0,010 mg/l.

Оловото с концентрация <0,010 mg/l е над допустимата норма <0,005 mg/l и това може да доведе нежелана реакция на кожата.

Никелът е в концентрации от <0,010 до 0,067 ± 0,003mg/l, която е най-висока и отчетена в продукт „USHAS4“. При по-високи концентрации от отчетените са възможни прояви на кожен дерматит.

SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF HEAVY METALS IN A BIOORGANIC PRODUCT WITH HEALTH RISK ASSESSMEN

Ekaterina Serafimova¹, Vilma Petkova²

¹University of Chemical Technology and Metallurgy – Sofia

²Institute of Mineralogy and Crystallography “Acad. I. Kostov” – Bulgarian Academy of Sciences
e-mail: ekaterina_sr@uctm.edu

Keywords: heavy metals, cosmetic product, health risk

Abstract: Pollution of the environment with heavy metals has a detrimental effect on human health. It leads to serious adverse effects and is a major cause of disease, genetic malformations and death. The aim of the present work is to study the potential presence of heavy metals in a cosmetic product and the health risk for humans.

Prevention in the fight against heavy metal intoxication can only be achieved through strict control of their content in all potential sources. These sources can be divided into four main groups: air; water - drinking and industrial; food and objects in contact with food.

The normative base and standards impose clear and detailed rules, which apply to every product offered on the market and are related to the protection of human health. In this regard, it is legally introduced to indicate the composition of the cosmetic product, because it is extremely important what it contains and whether it is possible to show an adverse effect of any ingredient.

Cosmetic products "eye shadows" were studied by inductive coupled plasma atomic spectrometry. Mercury, vanadium, molybdenum and arsenic were found in all shades with a concentration <0.010 mg / l.

Lead with a concentration <0.010 mg / l is above the permissible norm <0.005 mg / l and this can cause an adverse skin reaction.

Nickel is present in concentrations of <0.010 to 0.067 ± 0.003 mg / l, which is the highest reported in USHAS4. At higher concentrations than reported, manifestations of skin dermatitis are possible.

Въведение

От хиляди години хората използват козметика, като първоначално козметичните продукти са били произвеждани от естествени съставки като цветя, масла, плодове, зеленчуци, глина и др. Но с развитието на човечеството започва и промяната в съдържанието на козметиката. Освен органични съставки, навлизат вече и неорганичните като талк, оксиди: железен, цинков, различни оцветители и др., които влияят по-различен начин върху организма [1].

Козметичният продукт представлява всяко вещество или смес, които са предназначени за контакт, с която и да е външна част на човешкото тяло или със зъбите и лигавицата на устната кухина с цел тяхната защита и подобряване на тяхното състояние [2].

В тази връзка законово е въведено задължително обозначаването на състава на козметичния продукт, защото е от изключителна важност какво съдържа той и дали е възможна проява на сериозно нежелан ефект от някоя съставка. Сериозно нежеланите ефекти водят до временна или трайна неработоспособност, инвалидност, хоспитализация, вродени аномалии, незабавен жизнен риск или смърт. Именно поради трябва да се обърне внимание на състава на козметиката и е препоръчително избягването на вредни съставки като: парабени, вазелин, парфюм, натриев лаурет сулфат и други [3].

Метална токсичност и оксидаторен стрес

Замърсяването на околната среда с тежки метали и други токсични химични елементи е особено важно за здравето на хората. Токсичните метали обхващат група минерали, които не са с известни функции в живия организъм, а в действителност са вредни. Токсичните метали са навсякъде и засягат всички живи организми на планетата земя. Те се превръщат в основна причина за болестите, застаряването и дори генетичните дефекти. Днес човечеството е изложено на най-високите нива регистрирани в историята за олово, живак, арсен, алуминий, мед, никел, калай, антимон, бром, бисмут и ванадий. Нивата са до няколко хиляди пъти по-високи, отколкото при първобитния човек [1–4].

Токсичните метали се сочат от редица автори като една от най-важните причини за заболяванията на съвременния човек. Тяхното отстраняване от организма би довело до решаването на много здравословни проблеми. Засегнатите от токсични метали ензими изявяват под 5% от нормалната си активност. Това може да доведе до много здравословни усложнения, трудни за диагностициране. Токсичните метали могат също така да заменят други вещества в тъканните структури. Такива тъкани като артерии, стави, кости и мускули отслабват поради процеса на подмяната. Освен това токсичните метали може просто да се акумулират в много органи, причинявайки местно дразнене и други токсични ефекти. Острите и хронични отравяния с тежки метали са особено опасни поради невъзможността в повече от случаите да се възстановят първоначалните функции на организма. Независимо от многогодишните изследвания все още няма ефективно лечение на хронични натравяния с олово, арсен и кадмий [5].

Хората са изложени на тези метали от множество източници- въздух, вода, почва, храни и козметика. Металната интоксикация изразяваща се в невротоксичност, генотоксичност и карциногенност е широко известна. Много учени от различни области работят върху изясняването на механизма, чрез който минералите и тежките метали предизвикват токсично въздействие върху живата материя. Последни проучвания показват, че металите действат като катализатор и в оксидативни реакции на биологични макромолекули и затова токсичността, свързвана с тези метали, може да се дължи на оксидативно тъканно увреждане. Докато редокси-активните метали като желязо, мед, хром, ванадий и кобалт участват в окислително-възстановителни реакции, свързани с трансфер на електрони, то редокси-неактивните метали като олово, кадмий, живак, никел и др. разрушават молекулите на основните антиоксиданти, особено на тиол-съдържащи антиоксиданти и ензими. За токсичното действие на арсена е предложен друг механизъм, свързан с образуването на водороден пероксид при физиологични условия. И редокси-активните и редокси-неактивните метали могат да доведат до увеличение на производството на реактивни форми на кислорода (кислородни радикали- ROS), като хидроксилни радикали (HO), супероксидни радикали(O₂¹⁻) или водороден пероксид (H₂O₂). Свръх производството на свободни кислородни радикали (ROS) може многократно да превиши

броя на молекулите, имащи “вътрешно присъща” антиоксидантна защита и да доведе до състояние, известно като оксидативен стрес. Клетките, намиращи се под оксидативен стрес, показват различни дисфункции поради пораженията, причинени от ROS върху липидите, протеините и ДНК. Вследствие на това се предполага, че оксидативният стрес на клетките се причинява от металите в това число и от тежките метали. Провеждат се много изследвания за определяне на ефекта от добавяне на антиоксиданти след експозиция на тежки метали. Данните сочат, че антиоксидантите могат да играят важна роля за намаляване на някои опасни въздействия на тежките метали [1–6].

Тежките метали се разделят според М. Соколов в три основни групи според вредното им влияние върху организма на човека, а в таблица 1 са посочени някои от основните проблеми, свързани с влиянието им върху здравето на човека [5].

Таблица. 1. Източници на замърсяване с As, Pb, Cd, Hg, Al, Ni и влиянието им върху човешкия организъм [5]

Елемент	По-значими източници на замърсяване	Въздействие върху човека
Арсен	пестициди, бира, сол, течаща вода, бои, пигменти, козметика, стъкло, фунгициди, инсектициди, замърсена храна, цигарен дим, бира, морска храна, препарати за пране.	коремни болки, ЕКГ нарушения, анорексия, дерматит, диария, отоци, повишена температура, загуба на течности, косопад, главоболие, ерпес, мускулни спазми, жълтеница, бъбречни и чернодробни увреждания, бледност, възпалено гърло, сънливост, слабост.
Олово	козметика, пластмаси, батерии, бензин, инсектициди, грънчарски глазури, боя, калайдисани съдове, води, храни, въздух.	коремни болки, надбъбречна недостатъчност, анемия, артрит, атеросклероза, гръбначни проблеми, слепота, рак, запек, конвулсии, глухота, депресия, диабет, дислексия, епилепсия, умора, подагра, нарушена гликогенна обмяна, импотентност, халюцинации, безплодие, възпаление, бъбречна дисфункция
Кадмий	цигари, тютюн, марихуана, преработени и рафинирани храни, риби, ракообразни, течаща вода, аусписи на автомобилите, никелирани контейнери, поцинковани тръби, моторни масла, пестициди, фунгициди, поливинил пластмаси.	хипертония, артрит, анемия, атеросклероза, нарушена костна система, рак, сърдечно-съдови заболявания, намалена плодовитост, главоболие, остеопороза, бъбречни заболявания, шизофрения, отоци, загуба на коса.
Живак	стоматологична амалгама, риби, ракообразни, медикаменти, замърсяване на въздуха, производство на хартия, лепила, тъкани, омокотители, живачни термометри и восъци.	дисфункция на надбъбречната жлеза, алопеция, анорексия, биполярни нарушения, депресия, дерматит, замайване, умора, главоболие, загуба на слуха, безсъние, загуба на самооценка, нервност, обриви, шизофрения, тремори.
Алуминий	кухненски съдове и прибори, напитки алуминиеви съдове, вода, сол, печени ястия във фолио, избелено брашно, ваксини, антиациди и други лекарства.	болест на Алцхаймер, анемия, кръвни заболявания, колики, умора, зъбен кариес, деменция, бъбречни и чернодробни дисфункции, болест на Паркинсон, нервномускулни нарушения.

Никел	метални или керамични съдове, монети, бижутерия, маргарин, прибори за хранене, тенджери и тигани, стоматологични пломби и батерии.	рак, белодробни проблеми, генетични увреждания, депресия, сърдечни атаки, кръвоизливи, бъбречна недостатъчност, ниско кръвно налягане, парализа, гадене, кожни проблеми.
-------	--	--

Съдържанието на тежки метали в сенките за очи оказва вредно въздействие и влияние върху човека. То води до сериозни неблагоприятни ефекти и е причина за болести, генетични дефекти и смърт. Превенция при борбата с интоксикация с тежки метали може единствено да се реализира чрез строг контрол на съдържанието им във всички потенциални източници. Нормативната база и стандарти налагат ясни правила, които се отнасят до всеки продукт на пазара и до висока степен са свързани със защитата на човешкото здраве [7-16]. Те представят също така методите, които се използват най-често за определяне на тежки метали в козметични продукти, което е и причината за избора на използваните методи в експерименталната част на статията. Статистическите данни от света и от Европа показват, че тежките метали водят до нежелани отравяния, които причиняват смърт [16-20]. Целта на настоящата работа е изследване на тежки метали, съдържащи се в козметичен продукт и здравния риск за хората.

Теория на метода

Обект на изследване са купени от търговската мрежа сенки - USHAS - цена 3,50 лв.

Произход: Китай

Състав: Талк, Магнезиев Терат, Феноксietанол, Токоферил Ацетат, Етилхексил-глицерин, Диметикон, може да съдържат: Железни оксиди (CI 77491, CI 77492, CI 77499), Титаниеви диоксиди (CI 77891), fd&c blue aluminium lake (CI 42090 : 2), Слюди, Ултрамарин (пигмент) (CI 77007), Фероцианид Амония (CI 77510), Магнезиево виолетово (CI 77742), Хром оксид зелено (CI 77288), Алуминиева пудра (CI 77000), Алурено червено 40 al lake (CI 16035), Калаен оксид (CI 77861)

Пробите за взети и кодирани о цветовете, като е използвано цялото съдържание от палитрата.

- 1 - бежов матов цвят USHAS1
- 2 - бежов блестящ цвят USHAS2
- 3 - светло кафяв блестящ цвят USHAS3
- 4 - кафяв блестящ цвят USHAS4



Фиг. 1. Сенки USHAS

Химичен анализ – ICP анализ

Използваният атомно-емисионен анализ извършва количествен анализ на следи на повече от 70 елемента (алкални, алкалоземни, преходни, редкоземни, и някои неметали) в разтвори. Апаратурата е от най-ново поколение HighDispersionICP-OES Prodigy на компанията

Teledyne Leeman Labs, САЩ с двойно наблюдение на плазмата (аксиално и/или радиално) и едновременно регистриране на анализирани сигнали, гарантиращо изключително точна работа. Конструкцията на оптичната система „Eshelle” и детекторът „L-PAD” (Large Format Programmable Array Detector) осигуряват ниски граници на откриване (ppm), висока разделителната способност (0.007nm) и непрекъснат спектрален диапазон (от 165 до 1100 nm). Спектрометърът е снабден с т.н. "freerunning" RF генератор, който осигурява мощност до 2 kW при 40.68 MHz за подготовка и на най-трудните проби [14,15].

В таблица 1 са представени резултатите от проведения анализ за четирите вида сенки за очи.

Показател mg/L±SD	USHAS1	USHAS2	USHAS3	USHAS4
Алуминий/Al	6.536±0.006	16.99±0.02	11.76±0.02	9.615±0.006
Сяра/S	0.816±0.008	1.115±0.008	1.092±0.008	1.067±0.008
Калай/Sn	0.052±0.002	0.339±0.003	0.221±0.003	0.077±0.003
Берилий/Be	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Натрий/Na	1.290±0.007	2.623±0.007	1.868±0.010	1.511±0.007
Магнезий/Mg	20.69±0.04	20.36±0.04	20.10±0.04	21.88±0.04
Калий/K	3.416±0.010	11.59±0.12	6.678±0.012	4.942±0.012
Калций/Ca	35.03±0.06	31.74±0.06	29.20±0.06	34.66±0.06
Стронций/Sr	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Барий/Ba	0.063±0.002	0.122±0.002	0.126±0.002	0.073±0.002
Ванадий/V	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Хром/Cr	0.005±0.000	0.012±0.001	0.070±0.001	0.147±0.002
Кадмий/Cd	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Манган/Mn	0.080±0.002	0.143±0.003	0.459±0.003	0.910±0.004
Желязо/Fe	5.171±0.007	16.27±0.012	172.7±0.7	234.5±0.8
Кобалт/Co	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Никел/Ni	<0.010	<0.010	0.020±0.002	0.067±0.003
Мед/Cu	0.025±0.002	0.040±0.002	0.041±0.002	0.107±0.003
Цинк/Zn	0.046±0.003	0.060±0.003	0.241±0.004	0.174±0.004
Молибден/Mo	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Волфрам/W	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Фосфор/P	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Силиций/Si	9.315±0.012	8.265±0.012	7.834±0.012	5.857±0.012
Бор/B	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Арсен/As	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Бисмут/Bi	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Олово/Pb	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Антимон/Sb	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Селен/Se	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Живак/Hg	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Титан/Ti	2.001±0.005	10.63±0.05	1.385±0.005	0.276±0.003
Сребро/Ag	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005

Във всички проби са открити живак, олово, молибден, ванадий и арсен с концентрация <0,010 mg/l, както и кадмий и кобалт, чиято концентрация е <0,005 mg/l.

Препоръчителна концентрация на живак според Световната здравна организация е 0,010 mg/l, следователно употребата на тези сенки за очи не води до сериозно нежелани ефекти и вредно въздействие върху хората. Оловото с концентрация <0,010 mg/l е над допустимата норма <0,005 mg/l, което може да доведе нежелана реакция на кожата, но може и да е от чувствителността на метода и затова не би могло да се даде категоричен отговор по отношение на този компонент.

Концентрацията на кадмий е в норма под <0,005 mg/l във всички изследвани обекти. Висока концентрация на титан е отчетена в сянка USHAS2 - 10,63 ± 0,005 mg/l. Никелът е в концентрации от <0,010 до 0,067 ± 0,003mg/l, която е най-висока и отчетена в номер USHAS4, по-високи концентрации от тези често са причина за кожен дерматит.

Най-висока концентрация на хром е измерена в номер USHAS3 - 0,070 ± 0,000 ppm. Барият с висока концентрация е намерен в USHAS3 – 0,126 ± 0,02 mg/l. Манганът е с най-високо съдържание в USHAS4- 0.910 ± 0,004 mg/l. Алуминият е в стойности от 16,99 ± 0,02 при USHAS2. Желязото в сенките за очи е между 5,1 до 234,5 mg/l, като препоръчителната пределно допустима концентрация е 10 mg/l [20]. Тя е превишена във всички сенки без USHAS1 Желязото замества цинка и други минерали в панкреаса, над бъбречните жлези и на други

места и може да допринесе за нарушена кръвна захар и диабет. Всички други тежки метали са в норма и под пределно допустимите концентрации.

Заключение

- Въз основа на резултатите, могат да се направят изводи, че има идентифицирана разлика в съдържанието на тежки метали при различните цветове на палитрата и има превишение на желязото от препоръчителната пределно допустима концентрация, което може да повиши здравният риск на хората, използвали този тип козметичен продукт.
- Необходимо е да се наблегне на редовния мониторинг на други тежки метали и химикали, използвани в производството на козметични продукти, които могат да причинят здравни рискове за потребителите.
- Регулаторните насоки за тежките метали в козметичните продукти следва да бъдат формулирани и прилагани от съответните органи в производството на козметични продукти и да бъдат ясно дефинирани и уеднаквени за различните държави.
- Обществото следва да бъде по-добре информирано по отношение на вредните последици от прекомерното или широкото използване на козметични продукти.
- Трябва да се приемат закони, за да се ограничи съдържанието на тежки метали в козметиката и други битови продукти и предмети.

Литература:

1. Chaudhri, S. K., N. K. Jain, History of cosmetics, Departmen of Pharmaceutical Sciences, Madhya Pradesh, India, 2009.
2. Lixandru, M.-G., Advertising for Natural Beauty Products: The Shift in Cosmetic Industry, University of Bucharest, Romania, 2017.
3. Suzuki, D., Backgrounder - The "Dirty Dozen", Foundation survey of chemicals in cosmetics, 2010.
4. Martin, S., W. Griswold, Human Health Effects of Heavy Metals, March 2009
5. Бекяров, Г., Експертно становище, Плодвид, 2009.
6. Закон за чистота на атмосферния въздух, Държавен вестник, бр. 12, 2017.
7. Eck, P., L. Wilson, , Toxic Metals in Human Health and Disease, Eck Institute of Applied Nutrition and Bioenergetics, Ltd., AZ, 1989.
8. L'oreal Emission Report, 2012.
9. Bogacki, Jan, Treatment of cosmetic wastewater using physicochemical and chemical methods, , CHEMIK, 2011.
10. Закон за храните, Държавен вестник, бр. 92, 2017.
11. Packaging of Cosmetics, Shivsharan U.S, DSTSM' College of Pharmacy, India, 2014.
12. Muralidhar P., Trends in cosmetic packaging, Department of Pharmaceutics, Raghavendra Institute of Pharmacautical education and research, India, 2016.
13. Наредба № 14, Държавен вестник, бр. 68, 2014.
14. Стандарт СД ISO/TR 17276 - Козметични продукти. Аналитичен метод за наблюдение и методи за количествено определяне на тежки метали в козметични продукти, 2016.
15. Regulation (EC) №1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products, Official Journal of the European Union, 2009.
16. The Public Health Impact of Chemicals: Knowns and Unknowns, World Health Organization, 2016.
17. Butschke, A., Experiences and Statistical Evaluation of Serious Undesirable Effects of Cosmetic Products in the EU, Federal Office on Consumer protection and food safety (BVL), Berlin, Germany, 2016.
18. Emad, F., Study of heavy metals concentration in cosmetics purchased from Jordan markets by ICP-MS and ICP-OES, , International Journal of Applied Environmental Sciences, 2015.
19. Braz, J., Determination of Lead in Eye Shadow and Blush by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Employing Direct Solid Sampling, Journal of the Brazilian Chemical Society, vol. 26, N1, Sao Paulo, 2015.
20. Recommended Health-Based Limits in Occupational Exposure to Heavy Metals, WHO, 1980.