

УДК 502.1(045)(476)

ЭКОЛОГИЯ ЧЕЛОВЕКА В БЫТОВЫХ УСЛОВИЯХ

Н. П. Матвейко,

зав. кафедрой БГЭУ, д-р хим. наук, профессор

С. К. Протасов,

доцент кафедры БГЭУ, канд. техн. наук, доцент

Е. А. Бусел,

ассистент кафедры БГЭУ

Экспериментально определены важнейшие показатели безопасности 8 видов зубных паст: pH водной суспензии; содержание фторида (в пересчете на фтор, мг/кг); содержание цинка, кадмия, свинца и меди.

The experimentally determined critical safety parameters 8 types of toothpastes: pH of the aqueous suspension; fluoride content (in terms of fluoride, mg/kg), zinc, cadmium, lead and copper.

Загрязнение окружающей среды оказывает негативное действие на здоровье людей, их жизненную активность, производительность на работе и комфорт в быту. Внешние неблагоприятные экологические факторы обычно стараются изолировать от непосредственного воздействия на людей путем устройства защитных и очистных инженерных сооружений, санитарно-защитных зон, специальных фильтрующих элементов вентиляции и водоочистки. В совокупности эти мероприятия дают положительный эффект, но требуют больших материальных затрат. Между тем человек, понеся значительные расходы на защиту окружающей среды, бездумно вносит загрязнители в свой организм в бытовых условиях при непосредственном контакте, в частности, с продукцией для гигиены и косметики. Рассмотрим потенциальные загрязнители, которые могут попадать в организм человека при использовании кремов и зубных паст.

Ввозимая и отечественная парфюмерно-косметическая продукция должна соответствовать нормативно-качественным характеристикам и показателям гигиенической безопасности, регламентируемым СанПиН № 130-А РБ «Гигиенические требования к безопасности парфюмерно-косметической продукции, ее производству и реализации». Одним из показателей гигиенической безопасности является содержание токсичных элементов, содержание которых не должно

превышать, мг/кг: мышьяк — 5,0; ртуть — 1,0; свинец — 5,0. Содержание меди, цинка и кадмия в парфюмерно-косметической продукции этим документом не регламентируется. Однако при производстве парфюмерно-косметической продукции, в частности кремов для лица, используются компоненты, содержащие соли и оксиды цинка и меди. Кадмий может присутствовать в кремах вследствие использования при их производстве растительного сырья, в которых этот металл зачастую содержится, из-за загрязнения самой растительности.

Исследования косметических продуктов различных фирм, проведенные по инициативе канадской организации **Enviromental Defence** в 2011 г. на предмет содержания тяжелых металлов, показали, что во всех продуктах присутствовали как минимум два тяжелых металла. Министерство здравоохранения Канады запрещает производителям применять при производстве косметической продукции такие металлы, как кадмий и свинец. Допустимое содержание свинца — не более 10 мг/кг, содержание кадмия — не более 3 мг/кг. Однако в блеске для губ, в частности компании **Benefit**, обнаружено 110 мг/кг свинца, мышьяка — 70 мг/кг [1].

Исследования, проведенные на кафедре «Физикохимия материалов» Белорусского государственного экономического университета по определению содержания токсичных элементов

в кремах методом инверсионной вольтамперометрии показали, что в трех образцах кремов превышена предельно допустимая концентрация свинца более чем в 1,5 раза [2]. Присутствие меди отмечено в 7 из 12 исследуемых образцов. Цинк присутствовал во всех образцах крема для лица, отобранных для испытания, в некоторых из них концентрация металла была более 300 мг/кг.

В данной работе представлены изучения экологических параметров зубных паст как отечественных, так и зарубежных производителей. В их состав входят абразивные, увлажняющие, связующие, пенообразующие, поверхностно-активные компоненты, консерванты, вкусовые наполнители, лечебно-профилактические средства и вода. Требования к органолептическим, физико-химическим и микробиологическим показателям качества зубных паст регламентируются техническими нормативными правовыми актами (ТНПА): ГОСТ 7983-99 и СанПиН 10-64 Республики Беларусь [3, 4]. Важнейшими показателями безопасности зубных паст являются показатель концентрации водородных ионов (рН водной суспензии зубных паст не может выходить за преде-

лы интервала 5,5–10,5), масса фторида в пересчете на фтор, которая не превышает 1500 мг/кг [3], массовая доля суммы тяжелых металлов не должна превышать 20,0 мг/кг [3, 4].

Для исследований взяты образцы восьми наиболее широко применяемых зубных паст разного состава и различных производителей. Показания к применению и основной состав исследованных зубных паст приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что практически все зубные пасты (за исключением пасты № 2) содержат фторид натрия. Согласно данным, представленным на упаковке зубной пасты, наименьшее количество фторида (в пересчете на фтор) содержит зубная паста № 8 — 500 мг/кг. В зубной пасте № 6 содержание фторида больше — 900 мг/кг. Для пасты № 1 в информации на упаковке указано содержание фторида (в пересчете на фтор) 500–1500 мг/кг. В зубных пастах № 3, 5, 7 содержится фторида натрия 1450 мг/кг (в пересчете на фтор). Наибольшее количество фторида указано на упаковке зубной пасты № 4 — 1476 мг/кг.

Ион фтора считается самым эффективным агентом в профилактике кариеса. Однако в пос-

Таблица 1

Показания к применению и основной состав зубных паст

№ образца	Показания к применению	Основные ингредиенты
1.	Профессиональная защита от кариеса, защита от пародонтоза	Глицерофосфат кальция, лаурилсульфат натрия, фторид натрия, оксид титана (IV), оксид кремния (IV)
2.	Комплексный уход и отбеливание чувствительной эмали	Лаурилсульфат натрия, гидроксиапатит, нитрат калия, гидрокарбонат натрия, оксид титана (IV), гидратированный оксид кремния (IV), цитрат цинка
3.	Тройная защита, укрепление эмали, защита от действия кислот	Лаурилсульфат натрия, фторид натрия, оксид титана (IV), гидратированный оксид кремния (IV), гидроксид натрия, глицерин, экстракт лимона
4.	Реминерализует и укрепляет эмаль, защита от кариеса, замедляет процесс потемнения зубов при курении, употреблении чая, кофе	Лаурилсульфат натрия, фторид натрия, оксид титана (IV), гидратированный оксид кремния (IV), оксид кремния (IV), экстракт лимона
5.	Защита от кариеса, профилактика пародонтоза	Лаурилсульфат натрия, фторид натрия, гидратированный оксид кремния (IV), пирофосфат калия, дигидропирофосфат натрия, триклозан, экстракт лимона
6.	Профилактика кариеса, бережное отбеливание	Лаурилсульфат натрия, фторид натрия, оксид титана (IV), гидратированный оксид кремния (IV), бензоат натрия, глицерин, экстракт мяты
7.	Защита от кариеса и пародонтоза	Лаурилсульфат натрия, фторид натрия, гидратированный оксид кремния (IV), гидроксид натрия, триклозан, экстракт лимона
8.	Предотвращает кариес, для детей старше 2 лет	Лаурилсульфат натрия, фторид натрия, гидратированный оксид кремния (IV), пирофосфат натрия, вкусовая добавка «Клубника»

ледние годы зубные пасты, содержащие фториды, не так популярны во всем мире. Гигиенисты рекомендуют использовать их не чаще 1–2 раз в неделю, заменяя другими пастами. Вот какую информацию приводят ученые о фторидах. Фторирование питьевой воды вызывает ежегодно 40 млн случаев артрита, 8 млн случаев деформации зубов у детей, 2 млн аллергических реакций, а более 10 тысяч человек умирают от рака (по данным Фонда Безопасности Воды, США). Хроническая интоксикация фторидами нарушает состояние костей, почек и, возможно, мышц и нервов. Острая интоксикация проявляется в виде тошноты, рвоты, боли в конечностях и нарушений зрения. Исследования, проведенные учеными Японии, а также в университетах городов Сант-Луис и Техас показали, что фториды стимулируют рост опухолей и различных видов рака. Максимально допустимая концентрация фторида в питьевой воде не должна превышать 0,5 мг/кг, а в пастах 1500 мг/кг.

Все исследованные зубные пасты содержат лаурилсульфат натрия — вещество, которое обуславливает пенообразование. Однако следует отметить, что лаурилсульфат натрия является сильным раздражителем. В концентрации выше 1 % вызывает сухость, шелушение и растрескивание кожи. Это вещество нарушает иммунные свойства слизистых оболочек. Оно высушивает слизистую рта, повышая чувствительность десен к пищевым кислотам и аллергенам. Лаурилсульфат натрия увеличивает риск возникновения язвенных поражений в полости рта (афтозный стоматит) на 70 %. Даже при низкой концентрации глубоко проникает в кожу и накапливается во внутренних органах, в первую очередь — в печени, мозге, сердце и легких. Его летальная концентрация для 50 % подопытных крыс составила 800–1100 мг/кг массы тела. Лаурилсульфат натрия способствует выделению из различных соединений нитратов и их проникновению в ткани. Лаурилсульфат натрия — потенциальный мутаген, а в сочетании с триэтаноламином (популярный очиститель) он приобретает канцерогенные свойства.

Неблагоприятное влияние на жизнедеятельность человека также оказывает повышенное содержание тяжелых металлов в продукции для гигиены и косметики. Многие тяжелые металлы, такие как железо, медь, цинк, молибден, участвуют в биологических процессах и в определен-

ных количествах являются необходимыми для функционирования человека микроэлементами. Кроме того, тяжелые металлы и их соединения могут оказывать вредное воздействие на организм человека, способны накапливаться в тканях, вызывая ряд заболеваний. Не имеющие полезной роли в биологических процессах металлы, такие как свинец и ртуть, определяются как токсичные металлы.

Токсическое действие тяжелых металлов характеризует их как общепроtoplазматические яды и происходит путем комплексообразования этих металлов с многочисленными органическими радикалами, содержащимися в клетках в виде белков, аминокислот и др., что приводит к нейротоксическому воздействию на организм человека. При этом поражается эндокринная система, ухудшается функциональное состояние сердца и сосудов, печени, почек, ухудшаются процессы обмена, в частности белкового. Некоторые металлы обладают аллергическим воздействием (хром, никель, кобальт), могут приводить к мутационным и канцерогенным эффектам (соединения хрома, никеля, железа) [6]. Причем большинство тяжелых металлов обладает способностью накапливаться в человеческом организме, концентрируясь в определенных его органах и тканях, производя сверхсуммарное отрицательное воздействие.

Довольно часто в составе зубных паст можно также встретить такое вещество, как цитрат цинка. Производители зубных паст используют его в целях борьбы и профилактики зубного камня. Однако избыток цинка может вызывать токсикологическое воздействие на организм человека. Цинк, содержащийся в зубной пасте, может проникать через клеточные мембраны и вызывать функциональные изменения желудка. При избыточном поступлении цинка в организм человека возможно канцерогенное влияние и, следовательно, возникновение раковых заболеваний внутренних органов. Токсичность цинка усиливают ионы меди и никеля [5]. В основе многих проявлений цинковой интоксикации лежат конкурентные отношения цинка с рядом других металлов. Избыточное поступление цинка в организм животных сопровождалось падением содержания кальция не только в крови, но и в костях, одновременно нарушалось усвоение фосфора, в результате чего развивается остеопороз [5].

В свете вышесказанного были проведены эксперименты по оценке экологической безопасности зубных паст в соответствии с действующими на территории Республики Беларусь методами.

Определение концентрации водородных ионов (рН 25 %-й водной суспензии зубных паст).

Методика определения концентрации водородных ионов изложена в стандарте ГОСТ 29188.2-91 [7]. В основу определения рН, согласно стандарту, положено измерение разности потенциалов стеклянного электрода и хлор-серебряного электрода сравнения, погруженных в водную суспензию зубной пасты.

Для проведения испытания использовали дистиллированную воду, не содержащую оксид углерода (IV) и защищенную от его поглощения, стандартные буферные растворы с рН 4,01 и рН 10,27, 25 %-е водные суспензии зубных паст, которые готовили тщательным перемешиванием 20 г зубной пасты с 60 см³ дистиллированной воды [2]. Значения рН измеряли с помощью рН-метра марки рН 150М (производство РУП «Гомельский завод измерительных приборов»). Результаты исследований обрабатывались методом математической статистики [8].

Установлено, что показатель рН 25%-х водных суспензий зубных паст соответствует требованиям ТНПА.

Определение массы фторида в зубных пастах (мг/кг).

Массовую долю фторида определяли потенциометрически с фторидным электродом после обработки зубной пасты раствором кислоты [2]. Метод заключается в измерении концентрации фторид-ионов с помощью ионселективного фторидного электрода после обработки пасты серной кислотой.

Для определения массовой доли фторида использовали рН-метр марки рН 150М, ионселективный фторидный электрод типа ЭГ-VI, электрод стеклянный лабораторный ЭСЛ-43-87, электрод сравнения хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ, буферные растворы с рН 5,0-5,5, градуировочные растворы фторида натрия.

На основании результатов измерения потенциала фторидного электрода в градуировочных растворах установили зависимость значения потенциала фторидного электрода (мВ) от

концентрации фторид-иона в растворе (моль/л). Получена линейная зависимость между потенциалом фторидного электрода E_{cp} (мВ) и концентрацией фторид-иона в растворе C (моль/л), которая описывается уравнением:

$$E_{cp} = -19,1 \ln(C) + 49,84$$

$$\text{или } E_{cp} = -43,9 \lg(C) + 49,84; \quad (1)$$

где E_{cp} — среднее значение потенциала фторидного электрода, мВ; C — концентрация фторид-иона в растворе, моль/л.

После измерения потенциалов фторидного электрода в исследуемом растворе, используя среднее арифметическое значение трех результатов по уравнению (1) рассчитывали концентрацию фторида в исследуемом растворе. По концентрации фторида в рабочем растворе вычисляли массовую долю фторида в зубной пасте (X , % в пересчете на фтор) по формуле:

$$X = \left[\frac{C \cdot 19 \cdot 100}{m \cdot 1000} \right] \cdot 100 \quad (2)$$

где C — молярная концентрация фторида в рабочем растворе, рассчитанная по уравнению (1) или градуировочной зависимости рисунка 1, моль/л; 19 — молярная масса фтора, г/моль; 100 — вместимость мерной колбы, см³; m — масса навески зубной пасты, г.

Зная массовую долю фторида, рассчитали содержание фторида в зубной пасте M (мг/кг) $M = X \cdot 10^4$.

Все полученные результаты представлены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 показывает, что содержание фторида (в пересчете на фтор, мг/кг) для всех изученных образцов зубной пасты соответствует информации, представленной на упаковке. При этом величина показателя «Масса фторида в пересчете на фтор (мг/кг)» не превышает требований СанПиН 10-64 Республики Беларусь — 1500 мг/кг, однако приближается к предельным значениям, что представляет реальную опасность.

Если человек потребляет в день 3 л воды с концентрацией фтора 0,5 мг/кг, он получает в организм 1,5 мг фтора, что считается опасным. Значит ребенок, проглатывая 3 мг пасты, может получить еще большую дозу фтора.

Определение тяжелых металлов в зубных пастах методом инверсионной вольтамперометрии.

В зубных пастах регламентируется массовая доля суммы тяжелых металлов, которая не

Таблица 2

Результаты измерения массовой доли фторида в зубных пастах

№ образца зубной пасты	Среднее значение E_{cp} , мВ	Масса навески зубной пасты, m , г	Концентрация фторида в растворе, $C_{ф} \cdot 10^4$, моль/л	Массовая доля фторида (в пересчете на фтор), $X_{з}$, %	Содержание фторида (в пересчете на фтор), M , мг/кг
1.	201,3	0,502	3,567	0,135	1350
2.	274,3	0,498	0	0	0
3.	199,9	0,499	3,774	0,144	1440
4.	199,5	0,503	3,860	0,147	1470
5.	200,0	0,501	3,770	0,143	1430
6.	209,2	0,499	2,337	0,089	890
7.	199,8	0,503	3,839	0,145	1450
8.	220,5	0,502	1,295	0,049	490

должна превышать 20 мг/кг [3]. Однако концентрация каждого конкретного металла незначительна. В этом случае может содержаться высоко токсичного свинца более установленных например в Канаде норм — 10 мг/кг [1]. В работе проведены исследования по определению в зубных пастах цинка, кадмия, свинца и меди. Поэтому надо определять и нормировать каждый из наиболее опасных тяжелых металлов.

Наиболее доступным методом для определения тяжелых металлов в зубных пастах является инверсионная вольтамперометрия, имеющая высокую чувствительность, хорошую воспроизводимость и экспрессность, не высокую стоимость оборудования [9].

Инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в зубных пастах.

На вольтамперной кривой раствора пробы зубной пасты № 1 (кривая 2, рис. 1) имеется три максимума тока при потенциалах -900 , -320 и -50 мВ, которые соответствуют процессам анодного окисления цинка, свинца и меди соответственно. Это указывает на то, что в этой зубной пасте из четырех определяемых металлов содержатся три названных металлы. Кадмий не обнаружен (максимум тока окисления кадмия отсутствует). При введении добавки стандартного раствора на вольтамперной кривой максимумы тока окисления цинка, свинца и меди возрастают пропорционально увеличению концентрации этих металлов. Появляется максимум тока окисления кадмия при потенциале 550 мВ, что обусловлено присутствием этого металла в растворе стандартной пробы (кривая 3, рис. 1).

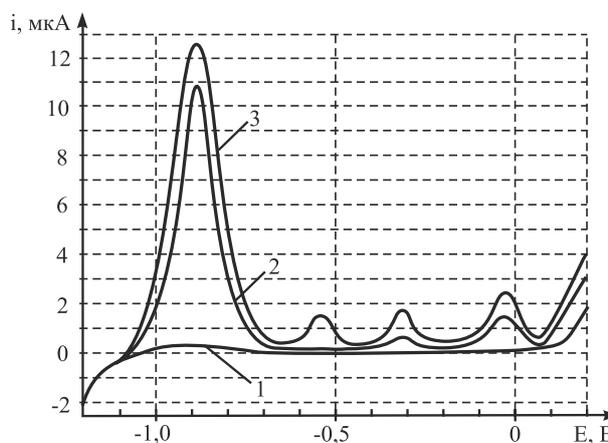


Рис. 1. Вольтамперные анодные кривые раствора пробы зубной пасты № 1 на фоне $0,4$ моль/дм³ муравьиной кислоты (1 — кривая фона, 2 — раствора пробы, 3 — кривая раствора пробы стандартной добавкой, температура 25 °С)

Такие же вольтамперные кривые зарегистрированы и для других отобранных для исследования образцов зубных паст. По разности вольтамперных кривых, зарегистрированных в растворе пробы с добавкой, в растворе пробы и растворе фонового электролита с использованием компьютерной программы VALabTx было рассчитано содержание металлов во всех изученных зубных пастах.

Поскольку в изученных зубных пастах не обнаружен кадмий, то в табл. 3 колонка для кадмия не приведена. Из табл. 3 видно, что в четырех видах зубных паст № 4, 6, 7, 8 не содержится свинец. В зубных пастах № 2, 5, 7 не обнаружена медь. Во всех изученных образцах зубных паст содержится цинк. Наибольшее содержание цинка характерно для зубной пасты № 7. Однако при этом другие металлы в этой зубной пас-

Содержание металлов в зубных пастах

№ образца зубной пасты	Содержание металлов ($\chi \pm \Delta x$), мг/кг						Суммарное содержание металлов	
	Zn	S _p , %	Pb	S _p , %	Cu	S _p , %	мг/кг	масс. %
1.	41,80 ± 0,03	0,05	0,242 ± 0,002	0,6	0,419 ± 0,003	0,5	42,461	0,0042
2.	20,40 ± 0,02	0,08	0,048 ± 0,001	1,1	–	–	20,448	0,0020
3.	4,04 ± 0,02	0,32	0,0050 ± 0,0004	5,3	0,017 ± 0,0003	1,3	4,062	0,0004
4.	3,95 ± 0,01	0,34	–	–	0,117 ± 0,001	0,7	4,067	0,0004
5.	10,40 ± 0,04	0,28	0,0110 ± 0,0005	3,2	–	–	10,411	0,0010
6.	9,24 ± 0,04	0,29	–	–	1,150 ± 0,006	0,4	10,390	0,0010
7.	102,00 ± 0,04	0,03	–	–	–	–	102,00	0,0102
8.	6,19 ± 0,03	0,31	–	–	0,084 ± 0,001	0,9	6,274	0,0006

те отсутствуют. Менее всего цинка содержится в зубных пастах № 3 и 4 (4,04 и 3,95 мг/кг соответственно).

Содержание свинца и меди в изученных образцах зубных паст значительно меньше, чем цинка. Максимальное количество свинца обнаружено в пасте № 1 (0,242 мг/кг), а максимальное количество меди — в пасте № 6 (1,150 мг/кг). Наибольшее суммарное содержание тяжелых металлов отмечается для пасты № 7 (102,00 мг/кг) и обусловлено присутствием лишь цинка. Другие металлы в этой пасте не обнаружены. Наименьшее количество тяжелых металлов характерно для образцов паст № 3 и 4 (4,062 и 4,067 мг/кг соответственно). Сопоставляя полученные результаты с требованиями ТНПА, можно сделать вывод о том, что шесть видов изученных зубных паст удовлетворяют требованиям стандарта и СанПиН [3, 4]. Вместе с тем в зубных пастах № 1 и 7 содержание тяжелых металлов, экспериментально установленное нами, превышает требования стандарта и СанПиН [3, 4] в 2 и 5 раз соответственно. При этом повышенное содержание тяжелых металлов в них обусловлено преимущественно присутствием цинка, что может быть обусловлено введением в зубные пасты оксида цинка с целью придания им отбеливающих свойств.

Выводы.

1. С применением рН-метрии установлено, что значения рН 25 %-й водной суспензии, исследованных зубных паст, находятся в интервале от 6,01 ± 0,034 до 8,34 ± 0,022, соответствуют требованиям ГОСТ 7983-99 и СанПиН 10-64 [3, 4]

и не выходят за интервал значений, регламентированных этими документами.

2. С помощью фторселективного индикаторного электрода определено, что содержание фторида (в пересчете на фтор, мг/кг) для всех изученных образцов зубной пасты соответствует информации, представленной на упаковке. При этом величина показателя «Масса фторида в пересчете на фтор (мг/кг)» не превышает требований СанПиН 10–64 [3] — 1500 мг/кг.

3. Инверсионной вольтамперометрией определено содержание цинка, кадмия, свинца и меди в восьми видах зубных паст. Установлено, что во всех изученных образцах зубных паст содержится цинк. Наибольшее содержание цинка характерно для зубной пасты № 7 (102,00 мг/кг). Менее всего цинка содержится в зубных пастах № 4 и 3 (3,95 и 4,04 мг/кг соответственно). На более высокое суммарное содержание тяжелых металлов отмечается для паст № 7 (102,00 мг/кг) и 1 (42,461 мг/кг), что обусловлено преимущественно присутствием цинка, и превышает требования ГОСТ 7383-99 и СанПиН 10–64 [2, 3] в 5 и 2 раза соответственно.

4. С целью улучшения безопасности средств гигиены необходимо разработать нормы содержания для каждого из тяжелых металлов. Для парфюмерно-косметической продукции — это медь, цинк и кадмий. Для зубных паст суммарную норму содержания тяжелых металлов необходимо дополнить индивидуальными нормами для свинца, кадмия, мышьяка, ртути, цинка и меди с учетом степени их токсикологического воздействия на организм человека и окружающую среду.

Литература:

1. Ученые нашли в декоративной косметике несколько видов тяжелых металлов [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.rosbalt.ru/style/2011/05/19/850092.html>. — Дата доступа: 25.04.2012.

2. Брайкова, А. М., Матвейко, Н. П. Определение токсичных элементов в кремах методом инверсионной вольтамперометрии. — Витебск: Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности, 2011. — С. 211–213.

3. Республиканские санитарно-гигиенические и санитарно-противоэпидемические правила и нормы. Гигиенические требования к производству, качеству и безопасности средств гигиены полости рта: СанПиН 10-64 РБ 98. — Введ. 26.04.1998. — Минск: Минздрав РБ, 1999. — 32 с.

4. Зубные пасты. Общие технические условия. ГОСТ 7983–99. — Введ. 01.01.2001 — Москва: Меж-

госсовет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2000. — 31 с.

5. Русин, В.Я. Цинк и его соединения // Вредные вещества в промышленности. Неорганические соединения элементов 1–4 групп / Под общ. ред. Филова В. А. — Л.: Химия, 1988. — с. 146–160.

6. Тахтенберг, И. М., Луковейко, В. П. Тяжелые металлы как потенциально токсичные химические вещества и загрязнители производственной и окружающей среды. — Киев: Знание, 1990. — 19 с.

7. Изделия косметические. Метод определения водородного показателя pH: ГОСТ 29188–91. — Введ. 24.12.1991. — М.: Издательство стандартов, 1992. — 5 с.

8. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1994. — 146 с.

9. Захарова, Э. А., Слепченко, Г. Б. Актуальные проблемы аналитической химии: тезисы докл. Всероссийской конференции, Москва / ГЕОХИ. — М.: Изд-во ГЕОХИ, 2000. — С. 177.