Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên
Tập 130, Số 1C, 43–50, 2021

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MỘT SỐ KIM LOẠI ĐỘC TRONG MỸ PHẨM MÀ HỌC SINH TRUNG HỌC PHỔ THÔNG THƯỜNG SỬ DỤNG

Hà Thùy Trang[1]*, Nguyễn Đình Luyện[1], Lê Ánh Khánh[1], Trương Trung Kiên[2]

[1] Khoa Hoá, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, Huế, Việt Nam
[2] Sở Tài Nguyên và Môi Trường Quảng Trị, 227 Hùng Vương, Đông Hà, Quảng Trị, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Hà Thuỳ Trang <hatrangdhsph@gmail.com>
(*Ngày nhận bài: 12-02-2021; Ngày chấp nhận đăng: 05-04-2021*)

Tóm tắt. Hàm lượng một số kim loại độc (Pb, Cd và As) trong 18 mẫu mỹ phẩm mà học sinh trung học phổ thông trên ba địa bàn khác nhau gồm thành phố, đồng bằng và miền núi thường sử dụng được xác định, giám định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với độ tin cậy và độ chính xác cao. Hàm lượng Pb, Cd và As được đánh giá theo loại mỹ phẩm, so sánh với quy chuẩn cho phép của Việt Nam và ASEAN cũng như so sánh với mỹ phẩm chính hãng được xác định cùng phương pháp.

Từ khóa: chì, cadimi, asen, mỹ phẩm, quang phổ hấp thụ nguyên tử

Determination of toxic heavy metals content in some cosmetic products commonly used among high school students

Ha Thuy Trang[1]*, Nguyen Dinh Luyen[1], Le Anh Khanh[1], Truong Trung Kien[2]

[1] Faculty of Chemistry, University of Education, Hue University, 34 Le Loi St., Hue, Vietnam
[2] Quang Tri Department of Natural Resources and Environment, 227 Hung Vuong St., Dong Ha, Quang Tri, Vietnam

* Correspondence to Ha Thuy Trang <hatrangdhsph@gmail.com>
(*Received: 12 February 2021; Accepted: 05 April 2021*)

Abstract. Content of some toxic metals (Pb, Cd, and As) in 18 cosmetic samples that high-school students in cities, plains, and mountainous regions often use is examined and determined by using atomic absorption spectroscopy with high reliability and accuracy. Their content is assessed according to the cosmetic type and compared with Vietnam and ASEAN's standards. It is also compared with that in authentic cosmetics, determined by the same method.

Keywords: lead, cadimium, asenic, cosmetics, atomic absorption spectrometry

1 Đặt vấn đề

Trang điểm là một nhu cầu tất yếu của con người từ xưa đến nay. Trong thế kỷ 21, kinh tế, xã hội phát triển, nhu cầu trang điểm ngày càng phổ biến và việc sử dụng mỹ phẩm đã trở thành thói quen trong sinh hoạt hàng ngày. Mỹ phẩm dần trở thành mặt hàng tiêu dùng thiết yếu đáp ứng

nhu cầu trang điểm của con người. Người ta không thể phủ nhận những lợi ích mà mỹ phẩm đã mang lại, nhưng hiện nay, trên thị trường xuất hiện nhiều loại mỹ phẩm với nguồn gốc không rõ ràng hoặc "nhái" các thương hiệu nổi tiếng, được nhiều người ưa chuộng và tin dùng. Việc dùng những mỹ phẩm này có thể gây ung thư da, dị ứng da, ảnh hưởng đến thẩm mỹ khuôn mặt [1].

Độ tuổi trung học phổ thông (THPT) là giai đoạn giao thoa giữa trẻ em và người lớn; các em đã biết nhận thức rõ ràng về cái đẹp và cách trang điểm. Với hiểu biết còn hạn chế và do điều kiện kinh tế chi phối nên nhiều học sinh đã lựa chọn các loại mỹ phẩm rẻ tiền, kém chất lượng; điều đó làm cho nguy cơ tiềm ẩn nhiều rủi ro đối với các em hiện hữu hơn lúc nào hết.

Pb, Cd, As, Hg, v.v. là các nguyên tố kim loại độc hại đối với sức khỏe, nhưng chúng có thể tồn tại trong mỹ phẩm vì những lý do khách quan (nguồn nước, nguyên liệu sản xuất) hoặc chủ quan (do nhà sản xuất đưa vào) với các mục đích khác nhau [1, 2]. Trong mỹ phẩm, các nguyên tố trên phải nằm trong giới hạn cho phép hoặc không được sử dụng. Tuy nhiên, vì lợi ích kinh tế mà nhiều nhà sản xuất đã sử dụng hàm lượng quá quy định hoặc không tuân thủ đúng quy trình sản xuất được thẩm định phê duyệt. Vì vậy, việc phân tích và kiểm soát hàm lượng các nguyên tố kim loại nói trên trong mỹ phẩm là hết sức cần thiết.

Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) là một phương pháp phân tích hiện đại và tiêu chuẩn để xác định hàm lượng kim loại độc bao gồm Pb, Cd và As trong các mẫu mỹ phẩm mà học sinh THPT thường sử dụng [3, 4], từ đó rút ra kết luận về chất lượng một số loại mỹ phẩm cũng như đưa ra những khuyến cáo cần thiết cho học sinh.

2 Thực nghiệm

2.1 Thiết bị, hóa chất

Thiết bị, dụng cụ: Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử hiệu AA 6800 Shimadzu (Nhật) cùng với hệ ghép nối thiết bị tự động bơm mẫu (ASC-6100) vào lò GFA-EX7; thiết bị lọc nước siêu sạch (EASYpure RF của hãng Barnstead (Mỹ); cân phân tích (1×10^{-4} g) điện tử AUW 220D Shimadzu (Nhật); thiết bị cô mẫu BUCHI 426 (Đức), bếp điện từ; bình Kjeldahl, bình định mức, pipet, micropipet, cốc, v.v.; các lọ polyetylen (PE) chứa mẫu và chứa dung dịch chuẩn; bình tia polyetylen chứa nước cất siêu sạch.

Hóa chất: Tất cả hóa chất đều là loại tinh khiết phân tích. Sử dụng nước cất hai lần để pha mẫu: Dung dịch H_2O_2 30%, HNO_3 65% p. a., Merck, được sử dụng để xử lý mẫu; dung dịch chuẩn làm việc của Pb, Cd và As được pha từ dung dịch gốc 1000 ppm của hãng Merck chuyên dùng cho AAS; khí argon có độ sạch cao được dùng làm khí trơ bao quanh lò graphit, bảo vệ lò không bị oxi hóa trong quá trình làm việc ở nhiệt độ cao.

2.2 Lấy mẫu và xử lý mẫu

Lấy mẫu: Mẫu mỹ phẩm gồm son môi, kem dưỡng da và sữa rửa mặt mà học sinh THPT thường dùng. Ký hiệu mẫu: Các mẫu son môi ký hiệu SM_i, mẫu kem dưỡng da được ký hiệu KD_i, mẫu sữa rửa mặt ký hiệu là SR_i, trong đó i là ký hiệu thứ tự mẫu, i = CH là ký hiệu mẫu chính hãng được nhập khẩu chính ngạch từ các hãng mỹ phẩm uy tín của Nhật Bản và Hàn Quốc. Thông tin về các mẫu mỹ phẩm được trình bày ở Bảng 1.

Xử lý mẫu: Mẫu được xử lý bằng kỹ thuật vô cơ hóa ướt kết hợp với vô cơ hóa khô: Cân chính xác khoảng 0,5 gam mẫu vào bình teflon; thêm 3 mL axit nitric 65% và 1 mL H_2O_2 30%, để yên trong một giờ. Lắp bình teflon vào lò vi sóng rồi tiến hành vô cơ hóa mẫu trong lò vi sóng. Để nguội, chuyển toàn bộ dung dịch trong bình phá mẫu sang bình định mức 10 mL, tráng bằng nước cất và định mức 10 mL với nước cất [5, 6].

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

Bảng 1. Ký hiệu và thông tin các mẫu mỹ phẩm

STT	Ký hiệu mẫu	Tên mẫu	Nơi sản xuất
1	SM1	Son môi 3D Fantastic	Hàn Quốc
2	SM2	Son môi Lacvert Essance RD205	LG VINA Cosmetics Joint Venture Co.
3	SM3	Son môi Spring Song Lipstick	Thái Lan
4	SM4	Son môi Lip on Lip DIAMOND SHINE 2,2 gam	Cty TNHH Rohto Mentholatum, Bình Dương
5	SM5	Son môi Jackelin	Công ty Jackelin, Thái Lan
6	SM6	Son dưỡng môi màu hồng LipIce Sheer Color 2g	Cty TNHH Rohto Mentholatum (Việt Nam)
7	SMCH	Son môi 3CE Kem Lloud Lip Tint	Công ty 3CE of Stylenanda, Hàn Quốc
8	KD1	ARCHE PEARL CREAM	Thái Lan
9	KD2	Kem dưỡng trắng da ban ngày LANCÔME Paris 18g	China
10	KD3	Kem dưỡng da chống nắng Bảo Xinh	Công ty cổ phần Mỹ phẩm Bảo Xinh, Hậu Giang
11	KD4	Sữa dê NAK 12 gam	Công ty TNHH MTV TM HMP Nam Anh Khương, Bình Dương
12	KD5	Kem dưỡng da ngọc trai KEREAN	Công ty Golden Cosmeticco, Thái Lan
13	KD6	Kem dưỡng trắng da TOP-GEL MCA 12g	Zenna chemical industry CO., LTD., Đài Loan
14	KDCH	Kem dưỡng trắng da Innisfree	Công ty INNISFREE, Hàn Quốc
15	SR1	Sữa rửa mặt RICE MILK	Thái Lan
16	SR2	Sửa rửa mặt Chống lão hóa AIHAO 50mL	Cty TNHH TM SX Thanh Nga, TP. HCM
17	SR3	Sữa rửa mặt dược liệu ELISE	Công ty TNHH Mỹ phẩm TD Hoa Sen
18	SR4	Sửa rửa mặt Oc Sen New Today 60g	Linh Chi Cosmetic, TP. Cần Thơ
19	SR5	Sữa rửa mặt E100 Facial cleanser	Cty TNHH SX - TM Đại Việt Hương, Vĩnh Long
20	SR6	Sữa rửa mặt trị mụn NEWGEL 50g	Cty TNHH Dược phẩm Phương Nam, TP. Cần Thơ
21	SRCH	Sữa rửa mặt Perfect Whip Collagenin	Công ty SENKA, Nhật Bản

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Thẩm định phương pháp

Các thông số máy và chương trình nhiệt độ tối ưu xác định các kim loại

Các thông số kỹ thuật và chương trình nhiệt độ tối ưu để định lượng Pb, Cd và As theo phương pháp GF-AAS được trình bày ở Bảng 2 và Bảng 3.

Bảng 2. Các thông số tối ưu của máy đo xác định Pb, Cd và As

Thông số	Pb	Cd	As
Bước sóng (nm)	283,3	228,1	193,3
Độ rộng khe (nm)	1,0	1,0	1,0
Kiểu đèn	BGC-D2	BGC-D2	BGC-D2
Cường độ đèn (mA)	10	8	6

Bảng 3. Chương trình nhiệt độ của lò graphit để xác định Pb, Cd và As

Nguyên tố	Giai đoạn	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giây)	Lưu lượng dòng Ar (L/phút)
Pb	Sấy khô	150–250	30	0,1
	Tro hóa	800	23	1
	Nguyên tử hóa	2400	2	0
	Làm sạch cuvet	2500	2	1
Cd	Sấy khô	150–250	30	0,1
	Tro hóa	500	23	1
	Nguyên tử hóa	2200	2	0
	Làm sạch cuvet	2400	2	1
As	Sấy khô	150–250	30	0,1
	Tro hóa	800	23	1
	Nguyên tử hóa	2300	2	0
	Làm sạch cuvet	2500	2	1

Xây dựng đường chuẩn xác định Pb, Cd và As

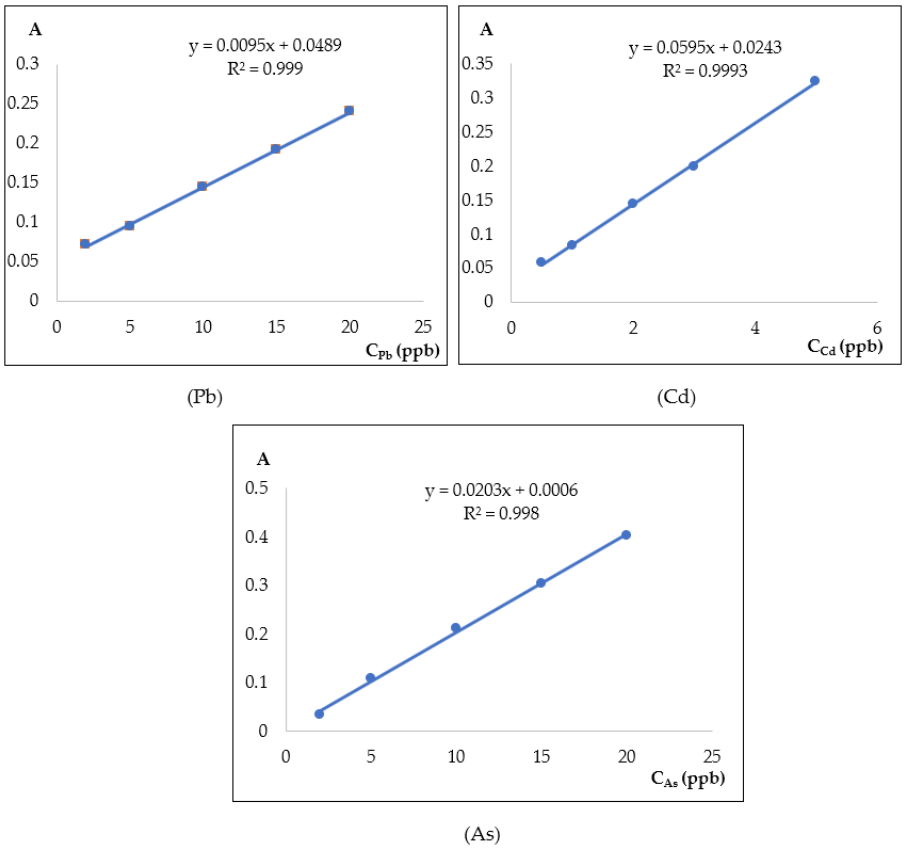
Chuẩn bị ba dãy dung dịch chuẩn chứa lần lượt Pb(II), Cd(II) và As(III). Kết quả đo độ hấp thụ quang của ba dãy dung dịch chuẩn được trình bày ở Hình 1.

Phương trình đường chuẩn có dạng:

$A = 0{,}0095 \times C_{Pb} + 0{,}0489$ với $R = 0{,}999$; C_{Pb} là nồng độ Pb (ppb).

$A = 0{,}0595 \times C_{Cd} + 0{,}0243$ với $R = 0{,}999$; C_{Cd} là nồng độ Cd (ppb).

$A = 0{,}0203 \times C_{Cu} + 0{,}0006$ với $R = 0{,}998$; C_{As} là nồng độ As (ppb).



Hình 1. Đường chuẩn xác định hàm lượng Pb, Cd và As

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

Khảo sát giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phương pháp

Từ các phương trình đường chuẩn định lượng Pb, Cd và As, tính n được các giá trị *a*, *b*, S_y, LOD, LOQ (dựa vào quy tắc 3σ theo phương pháp bình phương tối thiểu: LOD = $3S_y/b$) và được trình bày ở Bảng 4.

Độ lặp lại và độ đúng của phương pháp

Kết quả đánh giá độ lặp lại Pb, Cd và As cho thấy độ lệch chuẩn tương đối (RSD) luôn nhỏ hơn ½ $RSD_{Horwitz}$ nên trong nội bộ một phòng thí nghiệm có thể chấp nhận được, tức là phương pháp AAS xác định hàm lượng Pb, Cd và As có độ lặp lại tốt.

Đánh giá độ đúng của phương pháp qua độ thu hồi. Kết quả phân tích nồng độ Pb, Cd và As trong các mẫu thêm chuẩn được trình bày ở Bảng 5.

Kết quả ở Bảng 5 cho thấy phương pháp định lượng quang phổ hấp thụ nguyên tử đối với Pb, Cd và As có độ đúng biến thiên từ 94,0 đến 99,8%, nằm trong khoảng cho phép 80,0–110,0% theo AOAC ở hai mức nồng độ, chứng tỏ phương pháp phân tích có độ đúng tốt [7].

Bảng 4. Các giá trị *a*, *b*, *Sy*, LOD, LOQ tính từ phương trình đường chuẩn

Kim loại	*a*	*b*	*Sy*	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
Pb	0,0489	0,0095	0,0025	0,79	2,63
Cd	0,0243	0,0595	0,0032	0,16	0,53
As	0,0006	0,0203	0,0077	1,14	3,76

Bảng 5. Kết quả đánh giá độ đúng của phép đo kim loại trong các mẫu mỹ phẩm

Kim loại	Mẫu	Lượng Me trong mẫu (ppb)	Lượng Me thêm vào mẫu (ppb)		Lượng Me trong mẫu sau khi thêm (ppb)		Độ thu hồi (%)	
Pb	SM_1	79,5	2	20	81,4	99,4	97,5	99,7
	KD_3	169,5			171,5	189,5	97,0	99,8
	SR_5	78,4			80,3	98,1	95,0	98,6
Cd	SM_3	12,4	0,2	1,0	12,6	13,4	95,0	97,0
	KD_5	21,9			22,1	22,9	95,0	94,0
	SR_1	36,5			36,7	37,4	95,0	96,0
As	SM_5	50,6	2	20	52,6	70,1	99,0	97,5
	KD_1	149,7			151,8	169,4	98,5	98,5
	SR_3	61,4			63,4	81,1	99,5	98,3

(Me: kim loại)

3.2 Kết quả xác định hàm lượng Pb, Cd và As trong các mẫu mỹ phẩm

Kết quả phân tích hàm lượng Pb, Cd và As trong các mẫu mỹ phẩm sau ba lần đo lặp lại và xử lý số liệu được trình bày ở Bảng 6.

Bảng 6 cho thấy hàm lượng của Cd thấp hơn của Pb và As trong son môi; hàm lượng của Cd trong son môi thấp hơn trong kem dưỡng da và sữa rửa mặt; hàm lượng của Pb và As trong kem dưỡng da là cao nhất. Hàm lượng các kim loại này thấp hơn so với một số mỹ phẩm thường sử dụng ở Bangladesh [8].

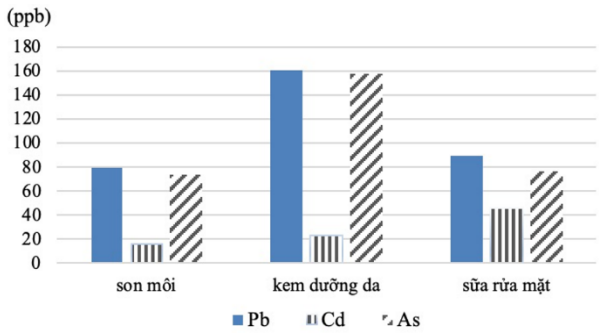
Bảng 6. Hàm lượng Pb, Cd và As trong các mẫu mỹ phẩm mà học sinh THPT thường sử dụng

Loại mỹ phẩm	Mẫu	Hàm lượng Pb (ppb) ($\bar{x}_{Pb} \pm S$)	Hàm lượng Cd (ppb) ($\bar{x}_{Cd} \pm S$)	Hàm lượng As (ppb) ($\bar{x}_{As} \pm S$)
Son môi	SM1	78,9 ± 1,1	17,2 ± 0,6	110,6 ± 0,8
	SM2	95,1 ± 1,3	19,4 ± 0,4	120,3 ± 0,7
	SM3	90,8 ± 0,8	13,0 ± 0,6	58,9 ± 1,3
	SM4	77,6 ± 0,9	12,2 ± 0,5	55,4 ± 0,9
	SM5	67,9 ± 1,2	19,8 ± 0,9	49,4 ± 1,2
	SM6	62,6 ± 0,6	13,8 ± 0,4	47,0 ± 1,0
Kem dưỡng da	KD1	188,2 ± 2,1	27,3 ±0,8	147,9 ± 1,6
	KD2	195,7 ± 1,0	28,5 ± 1,1	198,6 ± 1,1
	KD3	167,5 ± 1,9	18,2 ± 0,9	179,8 ± 2,0
	KD4	159,8 ± 1,8	24,3 ± 0,5	152,7 ± 0,7
	KD5	129,8 ± 3,4	22,2 ± 1,0	134,7 ± 1,8
	KD6	124,5 ± 1,2	20,5 ± 0,7	129,2 ± 0,3
Sữa rửa mặt	SR1	88,4 ± 1,8	35,4 ± 1,0	66,2 ± 1,8
	SR2	99,2 ± 0,6	62,2 ± 0,8	97,8 ± 0,6
	SR3	97,6 ± 1,7	48,8 ± 1,4	61,0 ± 1,8
	SR4	94,8 ± 0,8	48,6 ± 1,0	77,8 ± 0,9
	SR5	77,0 ± 1,8	38,4 ± 0,9	86,5 ± 1,9
	SR6	74,1 ± 1,0	36,5 ± 0,8	67,3 ± 0,4

3.3 Đánh giá hàm lượng trung bình của Pb, Cd và As theo các loại mỹ phẩm khác nhau

Kết quả phân tích phương sai một yếu tố để đánh giá sự biến động hàm lượng Pb, Cd và As (Bảng 7) theo loại mỹ phẩm khác nhau cho thấy: các giá trị $F_{tính}$ đều lớn hơn $F_{lý\ thuyết}$ tương ứng với mức ý nghĩa $p = 0,05$. Như vậy, hàm lượng Pb, Cd và As trong các loại mỹ phẩm khác nhau là khác nhau (có ý nghĩa về mặt thống kê với $p < 0,05$).

Hình 2 cho thấy hàm lượng của Pb và As là gần tương đương nhau và cao hơn nhiều so với hàm lượng của Cd trong cả ba loại mỹ phẩm.



Hình 2. Biểu đồ biểu diễn hàm lượng trung bình Pb, Cd và As theo các loại mỹ phẩm khác nhau

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

Bảng 7. Kết quả phân tích ANOVA một chiều của sự biến động hàm lượng Pb, Cd và As trong mỹ phẩm theo loại khác nhau

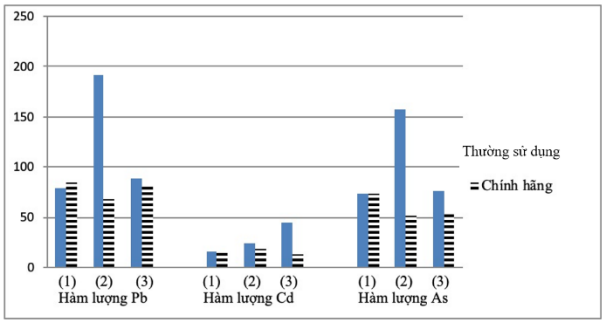
Kim loại độc	Nguồn phương sai	Tổng bình phương	Bậc tự do	Phương sai	$F_{tính}$	$F_{lý\ thuyết}$ (p = 0,05, f_A = 2, f_{TN} = 15)
Pb	Giữa các vị trí	24152,52	2	12076,26	31,99	3,68
	Sai số thí nghiệm	5662,26	15	377,48		
	Phương sai tổng	29814,78	17			
Cd	Giữa các vị trí	2730,27	2	1365,13	30,76	3,68
	Sai số thí nghiệm	665,73	15	44,38		
	Phương sai tổng	3396,00	17			
As	Giữa các vị trí	27111,91	2	13555,96	20,34	3,68
	Sai số thí nghiệm	9997,51	15	666,50		
	Phương sai tổng	37109,42	17			

3.4 So sánh hàm lượng Pb, Cd và As trung bình trong mỹ phẩm với quy chuẩn và mỹ phẩm chính hãng

Hàm lượng trung bình của Pb, Cd và As trong các mẫu mỹ phẩm mà học sinh THPT thường sử dụng đều thấp hơn hàm lượng cho phép theo tiêu chuẩn Việt Nam [9] và quy chuẩn ASEAN [10].

Các mẫu kem dưỡng da và sữa rửa mặt trong nghiên cứu có hàm lượng trung bình của Pb, Cd và As trong cao hơn nhiều so với mỹ phẩm chính hãng; trong son môi, hàm lượng kim loại khác nhau không đáng kể (Hình 3).

Từ đó, có thể khẳng định việc sử dụng mỹ phẩm chính hãng thì mức độ rủi ro về sức khỏe người sử dụng sẽ giảm đi đáng kể.



Hình 3. So sánh hàm lượng trung bình Pb, Cd và As trong các mẫu mỹ phẩm học sinh THPT thường sử dụng so với hàm lượng trong mỹ phẩm chính hãng: (1) Son môi; (2) Kem dưỡng da; (3) Sữa rửa mặt

4 Kết luận

Đã áp dụng thành công phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử xác định hàm lượng Pb, Cd và As trong các mẫu mỹ phẩm mà học sinh THPT thường sử dụng. Hầu hết hàm lượng Pb, Cd và As trong các mẫu khảo sát đều nhỏ hơn giới hạn cho phép theo tiêu chuẩn Việt Nam và ASEAN và đa số cao hơn nhiều so với các mẫu mỹ phẩm chính hãng của các thương hiệu uy tín của Nhật Bản và Hàn Quốc. Hàm lượng của Pb và As trong mỹ phẩm theo loại mỹ phẩm là gần tương đương nhau và cao hơn nhiều so với hàm lượng của Cd trong cả ba loại mỹ phẩm.

Thông tin tài trợ

Nghiên cứu này do Đại học Huế tài trợ trong đề tài mã số DHH 2020-03-146.

Tài liệu tham khảo

1. Tú NT. Giáo trình mỹ phẩm Bộ môn Hóa phân tích – Kiểm nghiệm. Đà Nẵng: Trường Đại học Duy Tân; 2016.
2. Bá LH. Độc học môi trường. Hồ Chí Minh: NXb Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh; 2006.
3. Luận P. Phương pháp phân tích phổ nguyên tử. Hà Nội: Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội; 2006.

4. Luyện NĐ, Tứ NV. Phương pháp phân tích lý hóa. Huế: Nxb Đại học Huế; 2011.
5. Luận P. Giáo trình hướng dẫn về những vấn đề cơ sở của các kỹ thuật xử lý mẫu phân tích. Hà Nội: Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội; 2011.
6. Somenath Mitra. Sample preparation Techniques in Analytical Chemistry. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc; 2003.
7. Horwitz W, Albert R. Quality IssuesThe Concept of Uncertainty as Applied to Chemical Measurements. The Analyst. 1997;122(6):615-617.
8. Alam MF, Akhter M, Mazumder B, Ferdous A, Hossain MD, Dafader NC, Ahmed FT, Kundu SK, Taheri T, Atique Ullah AKM. Assessment of some heavy metals in selected cosmetics commonly used in Bangladesh and human health risk. Journal of Analytical Science and Technology. 2019;10(1).
9. Bộ Y tế, Cục quản lý Dược. Thông tư 06/2011/TT-BYT: phụ lục 06-MP, 01-MP. Hà Nội: Bộ Y tế; 2011.
10. Asean. Asean cosmetic documents; Phnom Penh: ASEAN; 2005.