

ТОВАРОВЕДЕНИЕ И ЭКСПЕРТИЗА ТОВАРОВ

Н.П. МАТВЕЙКО, Е.В. ПЕРМИНОВ, В.В. САДОВСКИЙ

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ЗУБНЫХ ПАСТ ПО СОДЕРЖАНИЮ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В повседневной жизни человек использует различные средства личной гигиены. Наиболее распространенным средством гигиены являются зубные пасты, которые ежедневно, а иногда и несколько раз в день, используются практически каждым человеком.

В состав зубных паст входит значительный перечень разнообразных ингредиентов [1; 2]. Многие ингредиенты зубных паст являются достаточно токсичными, например фториды, лаурилсульфаты, парабены, фосфаты.

Хроническая интоксикация фторидом натрия вызывает заболевание костей и суставов, называемое флюорозом скелета. Фториды вызывают бесплодие, лишают человека самостоятельно мыслить и принимать решения, способны нарушать функцию щитовидной железы [3; 4]. Исследования, проведенные учеными США, показали, что фториды стимулируют рост опухолей и различных видов рака [4].

Лаурилсульфаты вызывают необратимые изменения зрения у детей, разрушают иммунную систему человека, а попадая через кожу в печень, легкие, сердце, мозг накапливаются в этих органах. При взаимодействии с другими косметическими ингредиентами образуются канцерогены и нитраты, которые попадают в кровь [5].

Парабены — это производные бензойной кислоты, которые вводятся в состав зубных паст как консервант. Однако накопление парабенов в организме человека может вызвать гормональные расстройства и даже привести к раку яичников, матки, молочной железы у женщин и предстательной железы у мужчин. Применение парабенов в косметических средствах приводит к преждевременному старению кожи и даже повреждению ДНК [6].

Фосфаты нарушают кислотно-щелочной баланс клеток кожи, что приводит к появлению дерматологических заболеваний. Кроме того, фосфаты проникают в кровь и изменяют в ней содержание гемоглобина, меняют также

Николай Петрович МАТВЕЙКО, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физикохимии материалов и производственных технологий Белорусского государственного экономического университета;

Евгений Викторович ПЕРМИНОВ, кандидат технических наук, доцент кафедры товароведения непродовольственных товаров Белорусского государственного экономического университета;

Виктор Васильевич САДОВСКИЙ, доктор технических наук, профессор, первый проректор Белорусского государственного экономического университета.

плотность белка. Из-за этого нарушаются функции почек, печени, скелетных мышц, что, в свою очередь, приводит к нарушению обменных процессов и обострению хронических заболеваний [7].

В процессе использования зубных паст содержащиеся в них компоненты через слизистую оболочку полости рта могут попасть в организм человека. Все это обуславливает необходимость регламентирования требований к качеству зубных паст и обязательного контроля их безопасности. Органолептические, физико-химические, микробиологические показатели качества зубных паст изложены в технических нормативных правовых актах (ТНПА): ГОСТ 7983-99, СанПиН 10–64 Республики Беларусь [8; 9]. Основное внимание в этих нормативных правовых актах уделяется требованиям безопасности. Важнейшими показателями безопасности зубных паст являются массовая доля суммы тяжелых металлов (%), pH водной суспензии зубных паст, масса фторида в пересчете на фтор (мг/кг).

Цель работы — методом инверсионной вольтамперометрии определить содержание тяжелых металлов (цинка, кадмия, свинца и меди) в различных видах зубных паст, реализуемых торговой сетью Республики Беларусь.

Методика эксперимента. Для выполнения измерений массы тяжелых металлов использовали образцы произвольно выбранных десяти широко применяемых видов зубных паст разного состава и различных отечественных, российских и зарубежных производителей, показания к применению и основные ингредиенты которых приведены в табл. 1. Тубы для всех изученных зубных паст изготовлены из полимерного материала, не содержащего какой-либо металл.

Таблица 1. Показания к применению и основной состав зубных паст

№ и наименование образца	Показания к применению	Основные ингредиенты
1	2	3
<i>Зубные пасты отечественного производства</i>		
1. 32 жемчужины	Бережное очищение для чувствительных зубов. Защищает от кариеса и бактерий. Сохраняет свежесть дыхания. Снижает чувствительность зубов. Укрепляет десны	Сорбитол, нитрат калия, глицерофосфат кальция, бисаболол, аллантоин, эфирное масло кедрового стланика, лаурилсульфат натрия, гидратированный оксид кремния (IV), сахаринат натрия, оксид титана (IV), цитрат калия, ментол, лимон
2. Dentavit	Профессиональная паста для чувствительных зубов. Восстанавливает микроповреждения эмали. Защищает от кариеса и образования зубного камня. Подавляет рост бактерий. Заживляет десны	Нитрат калия, сорбитол, гидроксипатит, лаурилсаркозинат натрия, монофторфосфат натрия, полоксамер 407, пирофосфат натрия, ароматизатор, хитозан, аллантоин, целлюлозная камедь, оксид титана (IV), ксантановая камедь, метилпарабен натрия, сахаринат натрия, пропилпарабен, бензиловый спирт, лимон
<i>Зубные пасты российского производства</i>		
3. Лесной баланс фито баланс	Профилактическая зубная паста для чувствительных зубов и десен. Снижает чувствительность зубов. Снимает воспаление. Способствует ранозаживлению и уменьшению кровоточивости	Экстракты плодов шиповника и календулы, алоэ-вера, лаурилсульфат натрия, гидроксипирофосфат натрия, оксид титана (IV), гидроксид натрия, глицерин, бензоат натрия, пирофосфат натрия, хлорид натрия, сорбат калия, сульфит натрия, ментол, линалол
4. Пародонтол сенситив	Для чувствительных зубов и десен защита от пародонтита и гингивита. Уменьшает болезненную чувствительность. Защищает от развития пародонтоза и гингивита	Глицерин/сорбитол, лаурилглюкозид, хлорид стронция, цитрат цинка, цитрат германия, оксид титана (IV), гидратированный оксид кремния (IV), лаурилсульфат натрия, сахаринат натрия, метилпарабен, витамин PP

1	2	3
5. Splat professional	Биоактивная зубная паста Биокальций. Восстановление эмали и безопасное отбеливание. Препятствует образованию зубного камня. Защищает от кариеса. Снижает чувствительность зубов. Сохраняет свежесть дыхания	Сорбитол, гидратированный оксид кремния (IV), лаурилсульфат натрия, гидрокарбонат натрия, гидроксиапатит, папаин, полидол, метилпарабен натрия, Омега-3-жирные кислоты, оксид титана (IV), лактат кальция
<i>Зубные пасты зарубежного производства</i>		
6. Colgate	Для чувствительных зубов. Защищает от кариеса. Снижает гиперчувствительность зубов	Сорбитол, карбонат натрия, лаурилсульфат натрия, монофторфосфат натрия, силикат натрия, гидрокарбонат натрия, оксид титана (IV), лимон
7. Зубная паста R.O.C.S.	Для чувствительных зубов. Комплексная защита зубов и десен. Снижает болевые симптомы. Осветляет зубы. Уменьшает кровоточивость десен. Восстанавливает эмаль. Сохраняет свежесть дыхания	Сорбитол, глицерофосфат кальция, нитрат калия, полисорбат-20, сахаринат натрия, хлорид магния, оксид титана (IV), метилпарабен, пропилпарабен, бензил бензоат, лимон
8. President: Sensitive	Снижает гиперчувствительность зубов. Предотвращает пришеечный кариес. Укрепляет эмаль. Предотвращает образование зубного камня. Сохраняет свежесть дыхания	Сорбитол, карбонат натрия, гидроксиапатит, гидратированный оксид кремния (IV), лаурилсульфат натрия, экстракт ромашки и липы, нитрат калия, пропиленгликоль, фторид натрия, оксид кремния (IV), сахаринат натрия, метилпарабен, пропилпарабен, оксид титана (IV)
9. Lactalut: Sensitive	Профилактическая зубная паста для чувствительных зубов. Предотвращает от пришеечного кариеса. Защищает от развития пародонтоза. Укрепляет десны. Уменьшает болезненную чувствительность зубов. Укрепляет эмаль	Сорбитол, лактат алюминия, гидратированный оксид кремния (IV), пропиленгликоль, оксид кремния (IV), гидроксипропилцеллюлоза, фторид натрия, хлоргексидин, хлорид натрия, сахаринат натрия, аллантоин, глицерин, оксид титана (IV)
10. Blend-a-med Pro-expert	Для чувствительных зубов. Защищает от кариеса и бактерий. Сохраняет свежесть дыхания. Снижает повышенную чувствительность зубов	Сорбитол, лаурилсульфат натрия, сахаринат натрия, нитрат калия, глицерин, гидратированный оксид кремния (IV), фосфат натрия, фторид натрия, лимон

Для определения Pb, Cd, Cu и Zn применяют либо метод атомно-абсорбционной спектроскопии, либо метод инверсионной вольтамперометрии [10—12]. Метод инверсионной вольтамперометрии имеет ряд преимуществ перед методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Прежде всего это на порядок более низкая стоимость оборудования. Существенно меньшие затраты времени на проведение анализа. Меньшая стоимость и простота выполнения анализа, возможность одновременного определения Pb, Cd, Cu и Zn в одной пробе [11; 12].

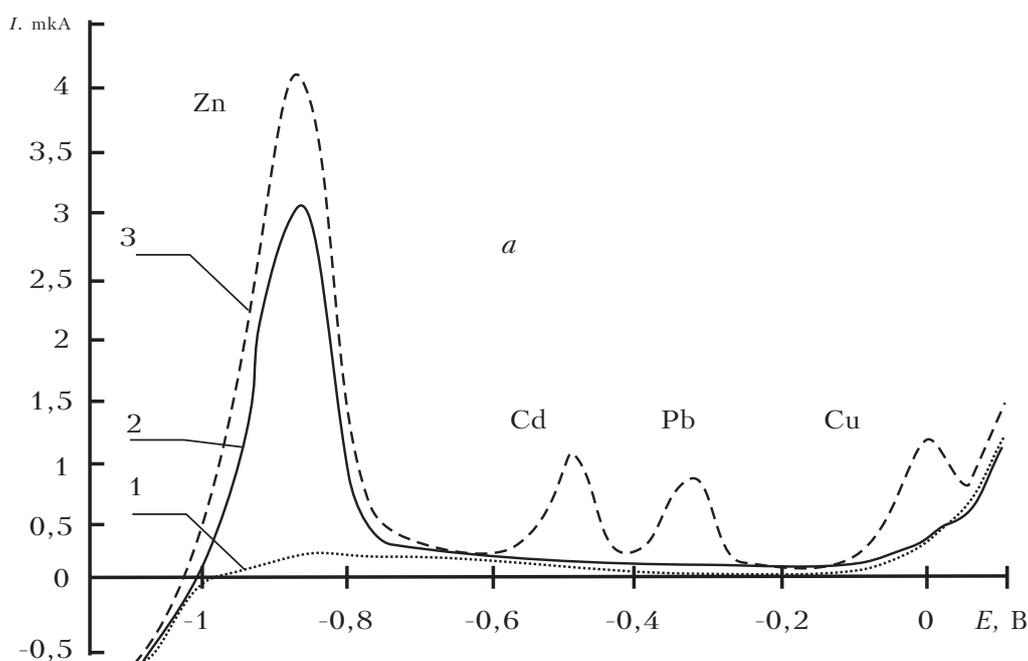
Подготовку проб к анализу проводили в соответствии с методикой, изложенной в работе [13]. Навеску зубной пасты массой 0,3 г смешивали с 10 см³ концентрированной азотной кислоты в кварцевом стакане, затем нагревали до температуры 40—50 °С до прекращения выделения газообразных веществ. Добавляли 3—3,5 см³ концентрированной азотной кислоты и 1,5—2 см³ 30 %-го раствора пероксида водорода (для удаления органических компонентов) выпаривали при температуре 130 °С. Операцию добавления азотной кислоты, пероксида водорода и выпаривания повторяли трижды. Сухой остаток растворяли в 1 см³ муравьиной кислоты и разбавляли бидистиллятом до 10 см³. Полученный раствор фильтровали через фильтр «синяя лента», объем фильтрата доводили до 10 см³ бидистиллятом. Из фильтрата отбирали аликвоту

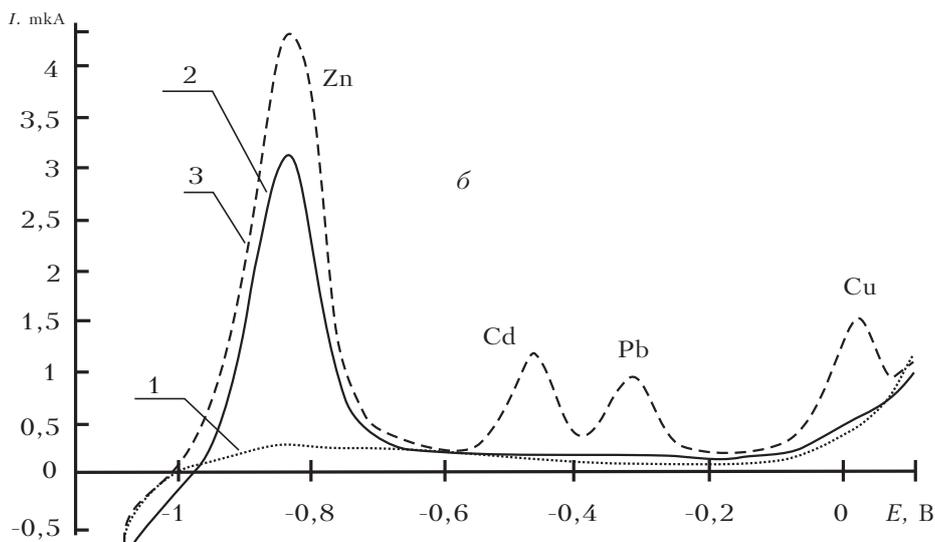
объемом $0,3 \text{ см}^3$, переносили в кварцевую электрохимическую ячейку, добавляли $0,11 \text{ см}^3$ муравьиной кислоты и объем раствора доводили до 10 см^3 бидистиллятом.

Количества Zn, Cd, Pb и Cu определяли с применением анализатора вольт-амперометрического ТА-4 (ТомьАналит, РФ) в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали амальгамированную серебряную проволоку, в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода — насыщенный хлорсеребряный электрод. Анализ проводили по методике, изложенной ранее в [13] и включающей следующие стадии: электрохимическую очистку индикаторного электрода при потенциале -1 200 мВ в течение 20 с , концентрирование металлов на поверхности индикаторного электрода при потенциале -1 350 мВ в течение $10-30 \text{ с}$ (в зависимости от концентрации металлов в растворе), успокоение раствора при потенциале -1 200 мВ в течение 10 с , анодное окисление металла при линейной развертке потенциала со скоростью 80 мВ/с . Относительная погрешность методики не превышает 7% [14].

Пробу каждого образца пасты анализировали в четырех параллельных опытах. Определение Zn, Cd, Pb и Cu проводили методом добавок [14; 15] с использованием стандартных растворов, содержащих по 2 мг/л каждого из определяемых металлов, которые были приготовлены на основе государственных стандартных образцов (ГСО) и бидистиллята. Расчет концентрации металлов выполняли с помощью специализированной компьютерной программы VALabTx. Результаты обрабатывали методом математической статистики по известной методике [16]; рассчитывали среднее значение (χ), дисперсию (V), стандартное отклонение (S), относительное стандартное отклонение (S_r) и интервальное значение с доверительной вероятностью 95% ($\pm \Delta x$).

Результаты и их обсуждение. На рисунке представлены типичные примеры вольтамперных кривых фона (1), пробы зубной пасты без добавления (2) и с добавкой (3) стандартного раствора определяемых металлов, полученные для зубной пасты № 1 «32 жемчужины» (а) и зубной пасты № 2 Dentavit (б).





Вольтамперные анодные кривые, полученные на амальгмированном серебряном электроде в растворе пробы зубной пасты № 1 (а) и в растворе пробы зубной пасты № 2 (б): 1 — фоновый электролит (0,35 моль/дм³ муравьиной кислоты); 2 — раствор пробы; 3 — раствор пробы с добавкой стандартного раствора определяемых металлов.

Скорость развертки потенциала 80 мВ/с. Температура 25 °С.

Массы проб: зубная паста № 1 — 0,286 г; зубная паста № 2 — 0,277 г

Из рисунка видно, что на вольтамперных кривых раствора фона в интервале потенциалов от -1 100 мВ до $+100$ мВ отсутствуют пики тока окисления (кривая 1). Это свидетельствует о чистоте фонового электролита, а именно, об отсутствии в нем цинка, кадмия, свинца и меди, поскольку в условиях регистрации вольтамперной кривой возможно анодное растворение ранее сконцентрированных на индикаторном электроде только этих металлов. На вольтамперной кривой раствора пробы зубной пасты № 1 (кривая 2, рис. а) имеется лишь один максимум тока при потенциале -820 мВ, что указывает на анодное окисление цинка. Токи окисления кадмия, свинца и меди практически отсутствуют, вероятно, эти металлы в зубной пасте № 1 либо отсутствуют, либо содержатся в очень малых количествах. На вольтамперной кривой раствора пробы зубной пасты № 2 (кривая 2, рис. б) имеется четко выраженный максимум тока при потенциале -820 мВ и лишь незначительное возрастание тока при потенциале 0 мВ, что указывает на анодное окисление цинка и меди соответственно. Как и в случае зубной пасты № 1, токи окисления кадмия и свинца на вольтамперной кривой раствора пробы пасты № 2 отсутствуют. Отсюда следует, что в зубной пасте № 2 кадмий и свинец отсутствуют или содержатся в очень малых количествах.

При введении в раствор пробы добавок стандартного раствора металлов на вольтамперных кривых пики тока окисления цинка возрастают пропорционально увеличению концентрации этого металла. При введении добавки ионов кадмия, свинца и меди появляются пики токов окисления этих металлов при потенциалах -470 ; -320 и 0 мВ соответственно (кривая 3). Вольтамперные кривые, аналогичные приведенным на рисунке, были получены и для других восьми образцов зубных паст.

На основании экспериментальных исследований по разности вольтамперных кривых растворов проб зубных паст и фона, а также растворов проб зубных паст с добавкой стандартного раствора определяемых металлов и фона по специализированной компьютерной программе «VALabTx» рассчитано содержание Zn, Cd, Pb и Cu. Содержание металлов в зубных пастах представлено в табл. 2.

Таблица 2. Содержание металлов, экспериментально установленное в зубных пастах

№ зубной пасты	Содержание металла ($\chi \pm \Delta\chi$), мг/кг						Суммарное содержание металлов	
	Zn	Sr, %	Pb	Sr, %	Cu	Sr, %	мг/кг	мас. % · 10 ³
1.	34,2 ± 1,4	3,2	0,20 ± 0,015	5,4	Не обнаружен	—	34,40	3,44
2.	38,3 ± 1,8	3,4	0,10 ± 0,007	5,0	0,17 ± 0,011	4,6	38,57	3,86
3.	36,1 ± 1,6	3,1	0,09 ± 0,006	4,8	Не обнаружен	—	36,19	3,62
4.	32,4 ± 1,3	2,9	0,08 ± 0,005	4,5	Не обнаружен	—	32,48	3,25
5.	34,3 ± 1,4	3,2	0,14 ± 0,009	4,6	Не обнаружен	—	34,44	3,44
6.	15,6 ± 0,6	2,8	0,15 ± 0,010	4,8	0,07 ± 0,004	4,1	15,82	1,58
7.	25,5 ± 0,9	2,5	0,22 ± 0,016	5,2	0,08 ± 0,005	4,5	25,80	2,58
8.	11,7 ± 0,4	2,3	0,04 ± 0,003	5,4	Не обнаружен	—	11,74	1,17
9.	15,2 ± 0,5	2,4	0,04 ± 0,003	5,4	0,02 ± 0,001	3,4	15,26	1,53
10.	14,8 ± 0,5	2,5	0,05 ± 0,003	4,3	Не обнаружен	—	14,85	1,49

Из табл. 2 видно, что во всех образцах изученных видов зубных паст содержатся цинк и свинец. Больше всего цинка содержится в образце зубной пасты № 2 Dentavit ($38,3 \pm 1,8$ мг/кг), а меньше всего — в образце зубной пасты № 8 President: Sensitive ($11,7 \pm 0,4$ мг/кг). Содержание свинца в образцах изученных зубных паст в 50–800 раз меньше и изменяется от $0,04 \pm \pm 0,003$ мг/кг для President: Sensitive (№ 8) и Lacalut: Sensitive (№ 9) до $0,22 \pm \pm 0,016$ мг/кг для зубной пасты R.O.C.S (№ 7). Медь лишь в небольших количествах обнаружена в четырех из десяти образцов зубных паст (№ 2, 6, 7, 9) и не превышает $0,17 \pm 0,011$ мг/кг. Такой токсичный элемент, как кадмий, не обнаружен ни в одном из образцов изученных зубных паст.

По данным табл. 2 видно, что суммарное содержание тяжелых металлов невелико и составляет $11,74–38,57$ мг/кг, или $1,17 \cdot 10^{-3}–3,86 \cdot 10^{-3}$ %. Это приблизительно в 10 раз меньше предельно допустимой концентрации (0,02 %) [8; 9].

Таким образом, можно заключить:

1. Инверсионно-вольтамперометрическим методом установлено, что в образцах всех изученных видов зубных паст содержатся цинк и свинец. При этом содержание цинка превышает содержание свинца приблизительно в 50–800 раз;

2. Экспериментально показано, что медь содержится только в четырех образцах зубных паст, причем в незначительном количестве. Кадмий отсутствует во всех изученных образцах зубных паст;

3. Суммарное содержание тяжелых металлов в изученных образцах зубных паст не превышает предельно допустимой концентрации и обусловлено преимущественно присутствием в них цинка.

Литература и электронные публикации в Интернете

1. Состав зубных паст [Электронный ресурс]. — 2014. — Режим доступа: <http://www.ukusi.ru/35-sostav-zubnykh-past>. — Дата доступа: 08.04. 2014.

2. Из чего состоит ваша зубная паста? Или вредные вещества в зубной пасте [Электронный ресурс]. — 2014. — Режим доступа: <http://kinder.sumy.ua/forum/index.php?topic=22191.0>. — Дата доступа: 08.04. 2014.

3. Зубная паста с фтором вредна? [Электронный ресурс]. — 2014. — Режим доступа: <http://voprosik.net/zubnaya-pasta-s-ftorom-vredna/>. — Дата доступа: 08.04. 2014.

