

中图分类号: R917 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2026)12-0088-07
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2026.12.016



电感耦合等离子体质谱法检测眼影中 37 种金属及有害元素*

鲁安琪, 刘怡畅, 申二永, 蒋培

(河南省药品医疗器械检验院·河南省疫苗批签中心, 河南 郑州 450000)

摘要:目的 建立检测眼影中 37 种金属及有害元素[锂(Li)、铍(Be)、钪(Sc)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、砷(As)、铷(Rb)、锶(Sr)、钇(Y)、银(Ag)、镉(Cd)、铟(In)、铯(Cs)、钡(Ba)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、汞(Hg)、铊(Tl)、铅(Pb)、铋(Bi)、钍(Th)]的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法。方法 采用微波消解法对样品进行前处理,采用 ICP-MS 法测定市售 58 批眼影(共 291 个色块)中的 37 种金属及有害元素的含量。试验条件,等离子射频功率为 1 500 W,雾化器流量为 0.97 L/min,辅助气流量为 1.2 L/min,等离子体气流量为 18 L/min,蠕动泵转速为 20 r/min,采样锥与截取锥类型为镍锥,扫描/读数 20 次,重复测定 3 次;调谐模式为 KED 碰撞模式;反应气流量为 4.0 mL/min(As 1.5 mL/min)。结果 Hg 的质量浓度在 0~5 μg/L,其余 36 种元素的质量浓度在 0~100 μg/L 范围内与待测元素/内标元素仪器响应值线性关系良好($r > 0.999 9$),检测限为 0.000 1~0.002 4 mg/kg,定量限为 0.000 4~0.008 0 mg/kg;精密度、稳定性试验结果的 RSD 均小于 5%($n = 6$)。低添加水平的平均加样回收率为 85.71%~116.89%,RSD 为 0.42%~3.48%($n = 6$);高添加水平的平均加样回收率为 83.98%~117.89%,RSD 为 0.49%~3.86%($n = 6$)。依据《化妆品安全技术规范》(2015 年版)所测样品中仅 1 个色块的 As 超标,其余样品中的 As、Cd、Hg、Pb 均符合有害物质限值规定,Be 等 18 种元素含量均小于 10 mg/kg, Mn、Ba、Cr、Ag、Bi 出现含量显著偏高的情况($> 10 000$ mg/kg)。整体上 Li、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Rb、Sr、Ag、Ba、La、Ce、Nd、Bi 等的含量相对较高,可能存在潜在风险。结论 所建方法操作简单、结果准确,可用于眼影中金属及有害元素的质量控制。

关键词:金属元素;有害元素;眼影;电感耦合等离子体质谱法;化妆品;质量控制

Determination of 37 Metal and Harmful Elements in Eyeshadow by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LU Anqi, LIU Yichang, SHEN Eryong, JIANG Pei

(Henan Institute for Drug and Medical Device Inspection · Henan Vaccine Issuance Center, Zhengzhou, Henan 450000, China)

Abstract: Objective To establish an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for the determination of

*基金项目:国家化妆品抽样检验计划[豫药监综执法[2024]11号];河南省市场监督管理局科技计划项目[HNSCJGK202426]。

第一作者:鲁安琪,女,硕士研究生,主管药师,研究方向为化妆品检测技术,(电子信箱)anqilu@163.com。

[2] 朱 棣. 景印文渊阁四库全书 救荒本草(卷三)[M]. 台北:台湾商务印书馆,1986:972-976.

[3] 江苏省药品监督管理局. 江苏省中药材标准[M]. 南京:江苏科学技术出版社,2016:456-458.

[4] 赵清治,晁金华,王汉清,等. 香茶菜中的新二萜成份[J]. 云南植物研究,1983(3):305-309.

[5] 崔 佳,施务务,宿 玉,等. 王枣子三萜成分的研究[J]. 安徽中医学院学报,2011,30(3):57-59.

[6] 姚全胜,周国林. 香茶菜甲素体外抗癌、抗菌活性的初步研究[J]. 江苏医药,1984(1):22-24.

[7] 程培元,许美娟,林永乐,等. 香茶菜抗癌成分的研究[J]. 药学学报,1982(1):33-37.

[8] 杨夕鸣,许润时,罗 旺,等. 齐墩果酸和熊果酸的抗肿瘤机制[J]. 生命的化学,2022,42(8):1538-1544.

[9] 马学惠,赵元昌,尹 镭,等. 齐墩果酸防治实验性肝损伤作用的研究[J]. 药学学报,1982(2):93-97.

[10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:1265.

[11] 及 华,李雪艳. 中药材采收时期及采收原则[J]. 现代农村科技,2019(3):95-96.

[12] 刘锦芮,赖长江生,梁 嫌,等. 中药采收期的机理与控制方法的研究进展[J]. 中药材,2022,45(8):2017-2023.

[13] 安徽省药品监督管理局. 安徽省中药饮片炮制规范[M]. 合肥:安徽科学技术出版社,2019:226.

[14] 汪正宇,郭秀秀,方 敏,等. 香茶菜质量标准研究[J]. 中国药业,2022,31(17):68-73.

[15] 林茂铨,刘 爽,黄志军,等. 补肾健骨胶囊高效液相色谱指纹图谱及主成分分析[J]. 世界中医药,2023,18(22):3167-3171.

[16] 李 莎,卢观婷,陈 军,等. HPLC 多指标成分定量、化学计量学及嫡权-TOPSIS 分析在龙葵综合质量评价中的应用[J]. 中国药师,2024,27(1):36-45.

[17] 周雯雯,史银基,何 江,等. HPLC 指纹图谱和多成分定量结合化学模式识别法评价不同生长期刺山柑果质量[J]. 中草药,2023,54(7):2235-2242.

[18] 李茹娜,秦 雯,李晓瑾,等. HPLC 测定不同产地大芫荆芥中的齐墩果酸和熊果酸[J]. 华西药学杂志,2023,38(1):84-86.

[19] 马哲龙,吴增艳,蒋福升,等. 浙江塘栖产不同品种枇杷叶的最佳采收期研究[J]. 中药材,2018,41(12):2788-2791.

(收稿日期:2024-05-11;修回日期:2026-01-27)

37 metal and harmful elements [lithium (Li), beryllium (Be), scandium (Sc), vanadium (V), chromium (Cr), manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), arsenic (As), rubidium (Rb), strontium (Sr), yttrium (Y), silver (Ag), cadmium (Cd), indium (In), cesium (Cs), barium (Ba), lanthanum (La), cerium (Ce), praseodymium (Pr), neodymium (Nd), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), lutetium (Lu), mercury (Hg), thallium (Tl), lead (Pb), bismuth (Bi), thorium (Th)] in eyeshadow. **Methods** Samples were pretreated by microwave digestion. ICP - MS was used to determine the contents of 37 metals and harmful elements in 58 batches of commercially available eyeshadow products (a total of 291 color blocks). The experimental conditions: the plasma radio frequency power was 1 500 W, the nebulizer flow rate was 0.97 L / min, the auxiliary gas flow rate was 1.2 L / min, the plasma gas flow rate was 18 L / min, the peristaltic pump speed was 20 r / min, the sampling cone and skimmer cone were made of nickel, scan / reading was 20 times, with three replicate measurements; the tuning mode was KED collision mode, the reaction gas flow rate was 4.0 mL / min (with 1.5 mL / min for As). **Results** The linear range of Hg was 0 - 5 $\mu\text{g} / \text{L}$, and the other 36 elements were 0 - 100 $\mu\text{g} / \text{L}$ ($r > 0.9999$). The limits of detection were 0.000 1 - 0.002 4 mg / kg, and the limits of quantitation were 0.000 4 - 0.008 0 mg / kg. The RSDs for precision and stability test results were both lower than 5% ($n = 6$). The average recovery rates at low and high spiked levels were 85.71% - 116.89% and 83.98% - 117.89%, respectively, with RSDs of 0.42% - 3.48% and 0.49% - 3.86% ($n = 6$), respectively. According to the *Safety and Technical Standards for Cosmetics* (2015 Edition), only one color block exceeded the limit for As among the tested samples. The levels of As, Cd, Hg, and Pb in other samples all complied with the limit values for harmful substances. The contents of 18 elements including Be were all lower than 10 mg / kg. Mn, Ba, Cr, Ag, and Bi showed significantly high abnormal contents ($> 10\ 000$ mg / kg). Overall, the contents of Li, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Rb, Sr, Ag, Ba, La, Ce, Nd, and Bi were relatively high, indicating potential risks. **Conclusion** The established method is simple and accurate, and can be used for the quality control of metals and harmful elements in eyeshadow.

Key words: metal elements; harmful elements; eyeshadow; ICP - MS; cosmetics; quality control

眼影主要由滑石粉、高岭土、碳酸钙等粉类基质及着色剂等多种原料混合制成^[1-2]。由于眼部皮肤较敏感,而眼影中所使用的着色剂除了可溶性和不可溶性染料外,还包括珠光颜料(如天然云母、二氧化钛等),这些原料中大多含金属及有害元素,因而存在较大的安全风险。此外,大多数化妆品直接接触皮肤,某些重金属元素通过皮肤进入体内后代谢缓慢,易富集^[3-5],长期接触少量或微量重金属则会表现为慢性中毒^[6-8],且过量摄入任何金属及有害元素都会对人体造成损害^[9-11]。依据《化妆品安全技术规范》(2015年版)(以下简称《技术规范》)规定^[12],若技术上无法避免禁用物质作为杂质带入化妆品时,国家有限量规定的应符合其规定;未规定限量的,应进行安全性风险评估,确保在正常、合理及可预见的使用条件下不得对人体健康产生危害。目前尚无系统性针对大批量眼影中37种金属及有害元素测定及分析的相关研究。为此,本研究中拟采用电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)法同时检测58批(共291个色块)眼影中37种金属及有害元素,为其质量控制、风险物质来源分析提供参考,并为监管部门提出合理化建议及风险检测的关注点,增强监管的靶向性。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

NexION 300X型电感耦合等离子体质谱仪(美国PerkinElmer公司);MARS 6 CLASSIC型微波消解仪(美国CEM公司);VB40型恒温控制器(赛福仪器承德有限

公司);XPE205型电子天平(瑞士Mettler Toledo公司,精度为0.01 mg);Milli - Q Advantage A10型纯水仪(德国Merck公司)。

1.2 试剂

36种金属及有害元素[锂(Li)、铍(Be)、钪(Sc)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、砷(As)、铷(Rb)、锶(Sr)、钇(Y)、银(Ag)、镉(Cd)、铟(In)、铯(Cs)、钡(Ba)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、铊(Tl)、铅(Pb)、铋(Bi)、钍(Th)]混合标准溶液(美国Inorganic Ventures公司,批号为T2 - MEB725191,质量浓度均为10 $\mu\text{g} / \text{mL}$);汞(Hg)标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心,批号为238016 - 7,质量浓度为1 000 $\mu\text{g} / \text{mL}$);铼(Re)、铑(Rh)多元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心,批号为24DC0152,质量浓度均为10.00 $\mu\text{g} / \text{mL}$);ICP - MS调谐液(美国PerkinElmer公司,批号为202408055,质量浓度为1 $\mu\text{g} / \text{L}$);硝酸、过氧化氢均为分析纯,水为超纯水。

58批(S1 - S58)眼影为线下购买,来源于多个品牌和产地,其中国产53批(广东27批、上海20批、浙江4批、江苏2批),进口5批。样品信息见表1。

2 方法与结果

2.1 试验条件

等离子射频功率:1 500 W;雾化器流量:0.97 L / min;辅助气流量:1.2 L / min;等离子体气流量:18 L / min;

表1 样品信息

Tab. 1 Sample information

编号	产地	色块数(个)	编号	产地	色块数(个)	编号	产地	色块数(个)
S1	上海	7	S21	广东	9	S41	广东	4
S2	广东	5	S22	上海	9	S42	浙江	1
S3	广东	5	S23	上海	4	S43	广东	4
S4	广东	5	S24	上海	9	S44	广东	3
S5	广东	6	S25	广东	8	S45	上海	1
S6	广东	6	S26	上海	8	S46	广东	4
S7	广东	10	S27	广东	5	S47	浙江	1
S8	广东	7	S28	广东	12	S48	上海	4
S9	广东	10	S29	浙江	6	S49	上海	1
S10	上海	8	S30	广东	8	S50	上海	1
S11	上海	4	S31	韩国	10	S51	上海	4
S12	广东	4	S32	韩国	10	S52	上海	1
S13	江苏	10	S33	韩国	5	S53	广东	1
S14	加拿大	2	S34	法国	5	S54	浙江	1
S15	广东	9	S35	广东	3	S55	上海	4
S16	广东	9	S36	上海	4	S56	广东	2
S17	上海	7	S37	广东	1	S57	上海	1
S18	广东	8	S38	江苏	1	S58	上海	1
S19	上海	1	S39	广东	1			
S20	上海	9	S40	广东	2			

蠕动泵转速:20 r/min;采样锥与截取锥类型为镍锥;扫描/读数20次;重复测定3次;调谐模式:KED碰撞模式;反应气流量:4.0 mL/min(As 1.5 mL/min);元素质量参数选择:⁷Li、⁹Be、⁴⁵Sc、⁵¹V、⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁷⁵As、⁸⁵Rb、⁸⁸Sr、⁸⁹Y、¹⁰⁷Ag、¹¹¹Cd、¹¹⁵In、¹³³Cs、¹³⁸Ba、¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr均以¹⁰³Rh为内标,¹⁴⁶Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵³Eu、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁶Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷²Yb、¹⁷⁵Lu、²⁰⁵Tl、²⁰⁸Pb、²⁰⁹Bi、²³²Th均以¹⁸⁵Re为内标

微波消解程序:从室温10 min内升温至120℃、保持2 min;5 min内升温至150℃、保持2 min;5 min内升温至190℃、保持30 min;功率为1 800 W。

2.2 溶液制备

系列标准溶液:取Hg标准溶液适量,用0.5 mol/L硝酸溶液稀释,制成质量浓度为50 ng/mL的Hg标准贮备液;取适量,加0.5 mol/L硝酸溶液稀释,制成质量浓度分别为0,0.05,0.25,0.5,2.0,3.5,5.0 ng/mL的系列Hg标准溶液。取混合标准溶液适量,加0.5 mol/L硝酸溶液稀释,制成质量浓度为1 000 ng/mL的混合标准贮备液;取适量,加0.5 mol/L硝酸溶液稀释,制成质量浓度分别为0,1.0,5.0,10.0,40.0,70.0,100 ng/mL的系列混合标准溶液。

混合内标溶液:取Re、Rh标准溶液各适量,加0.5 mol/L硝酸溶液稀释,制成质量浓度为100 ng/mL

的混合内标溶液。

供试品溶液:取样品0.2 g(每个色块单独称取,下同),精密称定,置消解罐内,加入硝酸5.0 mL,静置过夜,再加入过氧化氢2.0 mL,放入恒温控制器中100℃加热30 min,冷却,置微波消解仪中。按2.1项下程序消解,取出,冷却,将消解罐置恒温控制器中100℃加热30 min(赶酸);移至25 mL具塞比色管中,用水洗涤消解罐数次,合并洗涤液,加水定容至25 mL,摇匀,经0.22 μm滤膜过滤,取续滤液,即得。

空白对照品溶液:不加样品,加入硝酸5.0 mL至消解罐中,按供试品溶液制备方法制备,即得。

2.3 方法学考察

线性关系考察:取2.2项下系列混合标准溶液及系列Hg标准溶液各适量,按2.1项下试验条件进样测定,记录仪器响应值。以待测元素质量浓度(X , ng/mL)为横坐标、待测元素/内标元素仪器响应值为纵坐标(Y)进行线性回归。结果见表2。

检测限与定量限考察:精密吸取2.2项下空白对照品溶液适量,按2.1项下试验条件连续进样测定20次,记录仪器响应值并计算其标准偏差(SD),以3倍、10倍 SD 对应的各待测元素含量作为检测限及定量限。结果见表2。

精密度试验:取2.2项下系列混合标准溶液(40 ng/mL)和系列Hg标准溶液各适量(2 ng/mL),按2.1项下试验条件连续进样测定6次,记录仪器响应值。结果各元素仪器响应值的 RSD 为0.39%~3.17%($n=6$),表明仪器精密度良好。

稳定性试验:取供试品溶液(S6)适量,分别于室温放置0,2,4,6,8,12 h时按2.1项下试验条件进样测定,记录仪器响应值。结果各元素仪器响应值的 RSD 为0.92%~4.05%($n=6$),表明供试品溶液在室温放置12 h内基本稳定。

加样回收试验:取已知含量样品粉末(S6)0.1 g,精密称定,置消解罐内,共12份,其中6份加入混合标准贮备溶液(1.0 μg/mL)和Hg标准贮备溶液(0.05 μg/mL)各0.2 mL(低添加水平),另外6份加入混合标准贮备液(1.0 μg/mL)和Hg标准贮备液(0.05 μg/mL)各1 mL(高添加水平),按2.2项下方法制备供试品溶液,再按2.1项下试验条件进样测定,记录低、高添加水平下的仪器响应值。结果见表2。

2.4 样品含量测定

取58批样品粉末各适量,按2.2项下方法制备供试品溶液,再按2.1项下试验条件进样测定,记录仪器响应值并计算样品含量,平行2次。并在同样的试验条件下进行空白对照试验,排除干扰。含量测定结果及分布见表3。

表2 线性关系、检测限、定量限及加样回收试验考察结果
Tab. 2 Results of linear relationship, limit of detection, limit of quantitation and the recovery test

待测元素	回归方程	线性范围 (ng / mL)	r	检测限 (mg / kg)	定量限 (mg / kg)	低添加水平回收率(%)		高添加水平回收率(%)	
						\bar{X}	RSD	\bar{X}	RSD
Li	$Y_1 = 0.0007218X_1 + 0.000065449$	0~100	0.99999	0.0004	0.0014	91.50	3.00	117.89	0.86
Be	$Y_2 = 0.0003447X_2 + 0.000016969$	0~100	0.99997	0.0003	0.0010	85.71	1.77	83.98	0.98
Sc	$Y_3 = 0.0007862X_3 + 0.000002709$	0~100	0.99999	0.0005	0.0018	107.98	2.50	106.32	1.08
V	$Y_4 = 0.0017060X_4 + 0.000199413$	0~100	1.00000	0.0008	0.0028	104.85	0.71	109.62	3.46
Cr	$Y_5 = 0.0020355X_5 + 0.000250272$	0~100	0.99996	0.0010	0.0033	102.51	3.48	105.62	3.35
Mn	$Y_6 = 0.0008716X_6 - 0.000009127$	0~100	0.99991	0.0012	0.0041	90.00	2.15	114.64	3.84
Co	$Y_7 = 0.0048902X_7 + 0.000742929$	0~100	0.99998	0.0002	0.0008	114.65	2.38	114.90	1.08
Ni	$Y_8 = 0.0015629X_8 - 0.000236386$	0~100	0.99999	0.0024	0.0080	86.32	3.01	101.74	1.01
Cu	$Y_9 = 0.0045019X_9 + 0.000532630$	0~100	0.99998	0.0006	0.0021	102.86	2.09	98.92	0.82
As	$Y_{10} = 0.0030013X_{10} - 0.000356400$	0~100	0.99993	0.0015	0.0051	87.57	1.24	87.58	0.49
Rb	$Y_{11} = 0.0009799X_{11} + 0.000112578$	0~100	0.99994	0.0002	0.0006	116.89	3.03	112.78	3.86
Sr	$Y_{12} = 0.0010661X_{12} + 0.000142519$	0~100	0.99997	0.0003	0.0011	115.71	2.24	115.29	1.15
Y	$Y_{13} = 0.0024009X_{13} + 0.000030734$	0~100	1.00000	0.0002	0.0005	114.35	0.49	116.99	2.86
Ag	$Y_{14} = 0.0065501X_{14} + 0.001048838$	0~100	0.99999	0.0004	0.0013	98.24	1.12	94.82	1.85
Cd	$Y_{15} = 0.0007569X_{15} - 0.000019829$	0~100	0.99995	0.0005	0.0016	88.35	1.41	88.08	0.86
In	$Y_{16} = 0.0045147X_{16} - 0.000135785$	0~100	0.99994	0.0002	0.0006	107.74	0.42	108.68	2.56
Cs	$Y_{17} = 0.0030546X_{17} + 0.000346501$	0~100	0.99996	0.0001	0.0004	102.94	0.90	108.47	2.54
Ba	$Y_{18} = 0.0005823X_{18} + 0.000055007$	0~100	0.99995	0.0012	0.0039	89.67	1.77	105.19	3.19
La	$Y_{19} = 0.0093270X_{19} + 0.000205972$	0~100	0.99997	0.0001	0.0004	112.35	0.89	113.75	1.22
Ce	$Y_{20} = 0.0121426X_{20} + 0.000525822$	0~100	0.99997	0.0001	0.0004	110.22	0.92	112.65	1.17
Pr	$Y_{21} = 0.0122672X_{21} - 0.000409209$	0~100	0.99997	0.0001	0.0004	114.68	1.23	115.43	0.67
Nd	$Y_{22} = 0.0029376X_{22} + 0.000077718$	0~100	1.00000	0.0001	0.0004	106.07	0.42	107.21	2.47
Sm	$Y_{23} = 0.0024857X_{23} + 0.000292385$	0~100	0.99998	0.0001	0.0004	109.72	0.68	109.56	2.59
Eu	$Y_{24} = 0.0102250X_{24} + 0.000432361$	0~100	0.99999	0.0001	0.0004	109.24	0.67	109.60	2.10
Gd	$Y_{25} = 0.0048140X_{25} + 0.000049274$	0~100	1.00000	0.0001	0.0004	105.03	0.89	105.13	2.33
Tb	$Y_{26} = 0.0264793X_{26} + 0.003178583$	0~100	0.99997	0.0001	0.0004	107.72	0.72	108.05	2.58
Dy	$Y_{27} = 0.0068755X_{27} + 0.000083931$	0~100	0.99997	0.0001	0.0004	107.41	0.63	107.88	2.26
Ho	$Y_{28} = 0.0295858X_{28} - 0.000217186$	0~100	1.00000	0.0002	0.0006	107.75	0.58	108.34	1.99
Er	$Y_{29} = 0.0103109X_{29} - 0.000270720$	0~100	0.99998	0.0001	0.0004	107.34	0.47	107.59	1.97
Tm	$Y_{30} = 0.0335579X_{30} + 0.003934461$	0~100	0.99998	0.0003	0.0009	107.09	0.74	107.31	2.56
Yb	$Y_{31} = 0.0078076X_{31} + 0.000952408$	0~100	0.99997	0.0001	0.0004	105.39	0.86	105.38	2.80
Lu	$Y_{32} = 0.0191443X_{32} + 0.002127340$	0~100	0.99996	0.0002	0.0008	110.74	0.37	111.63	2.48
Hg	$Y_{33} = 0.0028020X_{33} + 0.000048504$	0~5	0.99998	0.0005	0.0015	99.90	2.68	96.46	2.52
Tl	$Y_{34} = 0.0257145X_{34} + 0.000189088$	0~100	0.99999	0.0001	0.0004	104.78	0.85	103.75	0.84
Pb	$Y_{35} = 0.0178076X_{35} + 0.001963725$	0~100	0.99997	0.0003	0.0009	108.12	0.76	105.85	0.89
Bi	$Y_{36} = 0.0247089X_{36} + 0.000497026$	0~100	1.00000	0.0011	0.0036	92.43	0.99	93.12	0.51
Th	$Y_{37} = 0.0339062X_{37} + 0.001042061$	0~100	0.99999	0.0001	0.0004	104.20	1.10	103.51	0.82

由表3可见,多数元素含量集中在0~10 mg / kg 区间。《技术规范》中仅对As、Cd、Hg、Pb做了有害物质限值规定,分别为2 mg / kg、5 mg / kg、1 mg / kg、10 mg / kg。58批样品中,仅1批样品(S15)中的1个色块As超标(2.34 mg / kg);1批样品(S23)的La、Nd、Ce含量分别达24.58 mg / kg、44.17 mg / kg、106.21 mg / kg;9批样品

(S1、S9、S17、S20、S21、S22、S23、S27、S49)的V含量超过50 mg / kg;5批样品(S11、S17、S18、S24、S32)的Li含量超过200 mg / kg;7批样品(S2、S15、S17、S18、S24、S30、S54)的Rb超过200 mg / kg;3批样品(S8、S25、S26)的Sr含量超过200 mg / kg;1批样品(S22)的Ni含量达到753.30 mg / kg;1批样品(S54)的Cu含量高达

表3 样品中含量测定结果及分布

Tab.3 Content determination results and distribution in samples

待测元素	含量范围 (mg/kg)	色块数[n=291,个(%)]				
		0~10 mg/kg	>10~100 mg/kg	>100~1000 mg/kg	>1000~10000 mg/kg	>10000 mg/kg
Li	0.21~551.16	107(36.77)	163(56.01)	21(7.22)	0(0)	0(0)
Be	0.0058~7.56	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Sc	0.025~14.13	290(99.66)	1(0.34)	0(0)	0(0)	0(0)
V	0.070~94.27	200(68.73)	91(31.27)	0(0)	0(0)	0(0)
Cr	0.37~29082.77	226(77.66)	60(20.62)	4(1.37)	0(0)	1(0.34)
Mn	0.94~96144.43	13(4.47)	121(41.58)	120(41.24)	21(7.22)	16(5.50)
Co	0.027~18.61	279(95.88)	12(4.12)	0(0)	0(0)	0(0)
Ni	0.039~753.30	260(89.35)	30(10.31)	1(0.34)	0(0)	0(0)
Cu	0.11~1326.78	271(93.13)	18(6.19)	1(0.34)	1(0.34)	0(0)
As	<0.0051~2.34	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Rb	0.15~349.02	55(18.90)	200(68.73)	36(12.37)	0(0)	0(0)
Sr	0.082~483.63	201(69.07)	85(29.21)	5(1.72)	0(0)	0(0)
Y	0.0026~10.05	290(99.66)	1(0.34)	0(0)	0(0)	0(0)
Ag	<0.0013~29673.13	285(97.94)	1(0.34)	0(0)	2(0.69)	3(1.03)
Cd	<0.0016~0.11	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
In	<0.0006~1.44	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Cs	0.010~18.69	272(93.47)	19(6.53)	0(0)	0(0)	0(0)
Ba	0.75~25095.70	33(11.34)	162(55.67)	67(23.02)	22(7.56)	7(2.41)
La	0.0058~24.58	279(95.88)	12(4.12)	0(0)	0(0)	0(0)
Ce	0.012~106.21	251(86.25)	39(13.40)	1(0.34)	0(0)	0(0)
Pr	0.00071~9.38	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Nd	0.0037~44.17	284(97.59)	7(2.41)	0(0)	0(0)	0(0)
Sm	0.00075~5.82	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Eu	<0.0004~1.43	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Gd	0.00047~3.36	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Tb	<0.0004~0.40	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Dy	0.00044~1.86	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Ho	<0.0006~0.34	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Er	<0.0004~0.95	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Tm	<0.0009~0.12	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Yb	<0.0004~0.71	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Lu	<0.0008~0.10	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Hg	<0.0015~0.054	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Tl	0.0026~1.26	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Pb	0.076~6.75	291(100.00)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
Bi	<0.0036~65281.79	277(95.19)	3(1.03)	5(1.72)	0(0)	6(2.06)
Th	0.00089~10.21	290(99.66)	1(0.34)	0(0)	0(0)	0(0)

1326.78 mg/kg; 7批样品(S1、S20、S22、S24、S26、S31、S56)的Mn含量超过10000 mg/kg; 4批样品(S12、S14、S25、S53)的Bi含量超过12000 mg/kg; 2批样品(S9、S21)的Ba含量超过16000 mg/kg; 3批样品(S8、S17、S50)的Ag含量超过18000 mg/kg; 1批样品(S5)的Cr含量高达29082.77 mg/kg。V、Mn、Ni的最高含量集中

于同1批样品(S22)中的2个色块; La、Ce、Nd的最高含量则集中于另1批样品(S23)中的同1个色块。

3 讨论

本研究中通过优化仪器工作条件,建立了ICP-MS法,对市售58批眼影(共291个色块)中的37种金属及有害元素含量进行检测,结果表明,58批样品中仅

1批的1个色块As超标,Be等18种元素含量均小于10 mg/kg, Mn、Ba、Cr、Ag、Bi出现含量偏高的情况(>10 000 mg/kg)。整体上Li、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Rb、Sr、Ag、Ba、La、Ce、Nd、Bi等含量相对较高,可能存在潜在风险。

Li及Rb属碱金属元素,云母等矿物类成分可能是引入Li及Rb的源头,Li含量超标可致甲状腺功能衰退、神经症状(头晕、口齿不清、手颤)、胎儿发育缺陷,并刺激皮肤黏膜(如牛皮癣、皮疹),损害多系统(心血管、泌尿、神经、胃肠道及肌肉)^[13-15]。目前,人体对Rb的适宜摄入量尚无定论,含量过低或过高均会引发神经系统、心血管系统、肾脏等疾病^[16]。

V是地球上广泛分布的微量元素,高岭土、滑石粉等矿物类成分可能是引入V的源头^[17],慢性吸入V₂O₅可导致中毒性肾病、蛋白代谢障碍及呼吸、神经系统损害;急性吸入则会引起支气管肺炎,甚至肺水肿^[18]。

Cr、Mn是人体维持正常代谢必需的微量元素,Cr主要有Cr³⁺及Cr⁶⁺两种形式。Cr³⁺是机体必需的微量元素,而Cr⁶⁺则是有害物质,可引发急性炎症、胃肠道问题,长期接触可能导致肿瘤,尤其是肠道和口腔肿瘤,除痕量Cr外铬化合物均有剧毒^[19]。皮肤接触含铬化合物会引起湿疹、皮炎,在皮肤褶皱处产生铬溃疡称之为“铬疮”^[20]。Mn摄入过量会引起中枢神经系统急性或慢性中毒,对基底神经节造成局灶性损伤^[21]。Mn具有雄性生殖毒性,表现为损害睾丸组织、降低精子数量及活力、诱导生殖细胞凋亡、改变酶活性、干扰生殖激素水平等^[22]。化妆品的准用着色剂CI 77745 [颜色红, Mn₃(PO₄)₂·7H₂O]和CI 77742 [颜色紫、颜料紫16 (NH₄Mn₂P₂O₇)]中含有Mn。同时,为了增加珠光效果,眼影中还会添加含Cr、Mn等金属元素的天然云母。58批样品中,1批样品(S5)中5个色块的配方均含有云母,但仅有1个色块的Cr含量达29 082.77 mg/kg,而其他4个均小于40 mg/kg,可能是云母添加量不同造成的。同时,有7批样品(S1、S20、S22、S24、S26、S31、S56)Mn含量超过10 000 mg/kg,这些样品的标签标注中含有准用着色剂CI 77745或CI 77742。建议后期对眼影中的Cr、Mn开展安全风险评估,以确定二者对人体健康的潜在风险。

Cu、Ni同样也是动植物生命过程中必需的微量元素。58批样品中,1批样品(S54)Cu含量达1 326.78 mg/kg,1批样品(S22)Ni含量达753.30 mg/kg,其余均较低。从其配方分析,可能是云母、滑石粉或着色剂(标签标示了11种)等原料引入的Cu,而引入Ni的原因可能也是矿物类原料的加入。Cu对人体的潜在毒性较低,除非短时间内过量摄入,否则不会引起不适症状^[23]。《技术规范》明确指出,Ni单质及其相关化合物(Ni₂O₃、NiCO₃

等)属于禁用组分,目前尚无明确的有害物质限值要求。德国联邦消费者保护和食品安全局(BVL)要求化妆品中可溶性Ni的限值为10 mg/kg^[24]。长期接触低浓度的Ni会引起视力下降、失眠、多梦、脱发、恶心、腹痛等症状,甚至会导致脑、肺、肾和心肌出现水肿、出血和变性^[25]。因此,应加强对Ni的安全风险评估,以降低可能的风险。

Sr、Ba属碱土金属元素。依据《技术规范》“3 化妆品准用着色剂”中的注(2)“这些着色剂的不溶性钡、锶、锆色淀、盐和颜料也被允许使用,它们必须通过不溶性测定”。该注释表明眼影中添加的某些着色剂可能会引入Sr、Ba。58批样品中3批样品(S8、S25、S26)Sr含量超过200 mg/kg,2批样品(S9、S21)Ba含量超过16 000 mg/kg。1批样品(S25)的标签上并未标注含Sr、Ba色淀、盐和颜料成分,其余均标注了可能含Sr、Ba的不溶性着色剂(CI 15850)。Ba偏高是由于添加了化妆品准用原料BaSO₄造成的。液态可溶性钡化合物可经破损皮肤吸收导致中毒^[26]。可溶性钡盐的毒性较高,人体内BaCl₂含量达到0.2~0.5 g即可引起中毒,轻则出现低血钾、消化道功能紊乱、进行性肌麻痹等症状,重则可引起呼吸肌麻痹、心肌损害甚至死亡^[27]。Sr过量会导致骨骼生长发育过快,表现为关节和骨骼变形、疼痛、肌肉萎缩及贫血等^[28]。《技术规范》中未明确Sr和Ba限值规定。若Sr、Ba作为限用物质存在时,有必要通过进一步的安全风险评估,制订合理的限值范围,保证用妆安全。

La、Ce、Nd属稀土元素,关于稀土元素的健康指导值,目前国际上尚无权威标准,国家食品安全风险评估委员会提出La的临时健康指导值为51.3 μg/(kg·d)^[29]。若长期暴露于高浓度稀土的环境中,稀土元素可经皮肤、呼吸道、消化道等途径进入人体并蓄积于体内;其含量过高时,可能会对儿童智力、成人肝细胞、神经系统造成损害^[30]。La进入人体后主要是在肝脏蓄积,特别是经消化道摄入的La首先会蓄积在肝脏中,再经由血液转移至其他脏器^[31]。刘志宏等^[32]发现,稀土元素La、Ce、Nd可经胎盘屏障进入仔鼠体内,从而影响仔鼠的正常发育。NEDDE等^[33]发现,Ce的纳米颗粒对胎盘发育和功能具有不良影响,CeO₂纳米颗粒能降低细胞滋养层的融合能力并扰乱妊娠激素的分泌。

Bi属重金属元素,化妆品的准用着色剂CI 77163 [颜色白14, BiOCl]中含有Bi。58批样品中,4批样品(S12、S14、S25、S53)Bi含量超过12 000 mg/kg,这些样品的标签标注中含有准用着色剂CI 77163,虽然在化妆品中这些成分通常被认为较安全,但个体皮肤状况和反应不同,且铋盐渗入时会在皮肤中累积,并传送全身各处,导致皮肤蓄积损伤等,因而,需考虑这些添加成分的摄入风险,加强产品的质量安全^[34]。

Ag并非人体必需的微量元素,长期摄入或吸入银盐粉尘或胶体银后,可能会引起银质沉着症^[35]。58批样品中Ag含量区间跨度极大(0.001 3 ~ 29 673.13 mg/kg),3批样品(S8、S17、S50)Ag含量超过18 000 mg/kg,存在明显安全隐患,因此,需加强眼影产品中Ag含量限值管控。

本研究中所建方法操作简单,检出限低,灵敏度高,实用性强,具有较好精密度和回收率。金属及有害元素主要以不溶物形态存在,大多源于原料带入,希望相关化妆品生产企业能从源头上把控生产原料的质量,重视产品质量与用妆安全。建议监管部门对市售眼影的质量进行更深入的监测,并进一步完善相关管理规范,建立更规范的销售市场。此外,《技术规范》中仅对As、Cd、Hg、Pb做了有害物质限值规定,且只有部分元素及其化合物明确属于化妆品禁限用物质,而其余元素并没有明确的属性。目前,我国在化妆品中禁限用物质的风险评估方面仍不成熟,后续还应开展持续的安全监测,广泛、深入地分析风险因素,建立健全风险物质毒性数据库及评价标准,完善眼影等化妆品原料及成品筛查检测,重点排查高含量批次产品,规范生产用料,降低长期使用带来的健康风险。

参考文献

- [1] 周欣瑜,范梅梅,温雪华,等. 化妆品风险物质检测方法的研究进展[J]. 日用化学工业,2022,52(4):431-437.
- [2] 裘炳毅,高志红. 现代化妆品科学与技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,2016:1810.
- [3] 李争显,李伟,LEI JJ,等. 常见金属元素对人体的作用及危害[J]. 中国材料进展,2020,39(12):934-944.
- [4] 黄义峰,张艳. 化妆品中重金属元素的危害及对策[J]. 广州化工,2017,45(12):17-19.
- [5] 张玮玮. 化妆品中的谈“属”色变[J]. 金属世界,2023(2):10-13.
- [6] 王泽君,任江,杨陇峰,等. 日用化妆品中镍铬重金属元素限量探讨[J]. 山东化工,2019,48(1):78-80.
- [7] 曲建翹. 稀土对健康的危害[J]. 抗癌之窗,2021,4(2):70-71.
- [8] 肖进新. 化妆品中金属对人类健康的影响[J]. 日用化学工业,2017,40(9):6-12.
- [9] 马晓瑜,严晓娟,鲍熹璐. 金属矿物离子的皮肤生物学效应及其在化妆品领域的应用[J]. 日用化学工业,2023,53(1):1315-1324.
- [10] 王孝恩. 金属离子对人体健康的影响综述[J]. 潍坊教育学院学报,2004,17(4):29-30.
- [11] 陈春晓,贾艾玲,张燕惠,等. 426批次厦门市售化妆品检测结果分析[J]. 品牌与标准化,2023(6):75-78.
- [12] 国家食品药品监督管理总局,化妆品标准专家委员会. 化妆品安全技术规范[M]. 北京:人民卫生出版社,2017:1-2.
- [13] 朱荣林. 锂与人体健康[J]. 生物科学信息,1988,1(2):26-29.
- [14] 邓世荣. 微量元素锂和人体健康[J]. 广东微量元素科学,2000,7(11):12-14.
- [15] 呼文亮. 微量元素锂的健康效应(b)[J]. 广东微量元素科学,2006,6:43.
- [16] 赵立春. 铷——人体必需的重要关键微量元素之一[J]. 微量元素与健康研究,2025,42(1):19-21.
- [17] 刘建华,刘其军,孙旗,等. 某污染场地含钒重金属土壤制砖工艺研究[J]. 再生资源与循环经济,2022,11:37-42.
- [18] 吴涛,兰昌云. 环境中的钒及其对人体健康的影响[J]. 广东微量元素科学,2004,11(1):11-15.
- [19] 余焯彦,袁婉清. 化学元素知识精编[M]. 北京:化学工业出版社,2022:60-62.
- [20] 吴茂江. 钨与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2014,31(4):72-73.
- [21] 丁宏伟,李岩. 锰的神经毒性机制研究进展[J]. 实用预防医学,2016,23(8):1022-1024.
- [22] TOGAWA K, LE CORNET C, FEYCHTING M, et al. Parental occupational exposure to heavy metals and welding fumes and risk of testicular germ cell tumors in offspring: a registry-based case-control study[J]. Cancer Epidemiol Biomarkers Prev, 2016, 25(10):1426-1434.
- [23] 付鹏钰,韩涵,叶冰,等. 微量元素铜对人体健康的影响[J]. 河南预防医学杂志,2021,32(12):888-892.
- [24] 刚琛琪,庄志雄. 我国镍毒理学研究进展[J]. 卫生毒理学杂志,2000,14(3):129-134.
- [25] 韩娟. 食品包装用彩色塑料制品中金属元素危害风险分析与调研[J]. 广东化工,2020(47):53-55.
- [26] 王心如. 毒理学[M]. 北京:中国协和医科大学出版社,2019:325-327.
- [27] 刘伟明. 金属钡盐的中毒及检验方法[J]. 微量元素与健康研究,2013,30(4):51-52.
- [28] 吴茂江. 铊与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2012,29(5):66-67.
- [29] 韩高超,宁钧宇,于洲,等. 稀土元素铜对健康影响的危害评估[J]. 毒理学杂志,2019,33(6):439-443.
- [30] 赖春林,于巍巍,钟毅,等. 几种稀土元素对生殖影响的相关研究进展[J]. 赣南医学院学报,2019,39(9):948-953.
- [31] 田庆华. 金属元素大探秘[M]. 北京:冶金工业出版社,2018:169-171.
- [32] 刘志宏,雷志明,魏雪涛,等. 小鼠妊娠期、哺乳期接触混合硝酸稀土元素对仔代免疫功能的影响[J]. 环境与职业医学,2005,22(1):39-41.
- [33] NEDDER M, BOLAND S, DEVINEAU S, et al. Uptake of cerium dioxide nanoparticles and impact on viability, differentiation and functions of primary trophoblast cells from human placenta[J]. Nanomaterials (Basel), 2020,10(7):1309.
- [34] 吴莉,张再平,马颖,等. ICP-MS/MS法测定儿童彩妆类化妆品中45种元素的含量[J]. 香料香精化妆品,2024(6):103-112.
- [35] 袁诗璞. 金属毒理学知识讲座——第八讲 银与汞[J]. 电镀与涂饰,2011,30(9):50-53.

(收稿日期:2025-05-16;修回日期:2026-03-12)