

注：化妆品监管科学研究院 2020 年度开放课题拟资助项目（No. CRS-2020-03）

摘要：随着人们生活水平的逐渐改善，化妆品的使用也越发普及。化妆品具有清洁、美化以及保护皮肤的功效，然而诸多因素造成化妆品中有害物质的超标，特别是重金属的过量添加会对使用者造成巨大伤害，因此，化妆品安全性评估的实施是刻不容缓的。文章综述了化妆品中重金属的主要来源和危害，以及重金属检测方法和在化妆品领域的应用，分别介绍了化妆品中常见重金属汞、镉、铅离子的新型检测方法，以及在化妆品中的应用。重金属检测技术是解决化妆品中重金属超标问题的基础和关键，通过简便快速的检测手段测量出化妆品中重金属的含量，将有效促进化妆品行业的绿色发展。

关键词：化妆品；重金属；检测方法；综述

中图分类号：TQ658

文献标识码：A

文章编号：1006-883X(2021)03-0001-08

收稿日期：2021-01-15

重金属的检测新方法及其在化妆品领域的应用进展

周静静¹ 高国伟^{1,2} 李延生^{1*} 王冬冬³ 何一凡³

1. 北京信息科技大学 传感器北京市重点实验室，北京 100101；

2. 北京信息科技大学 现代测控技术教育部重点实验室，北京 100192；

3. 北京工商大学 化妆品监管科学研究院，北京 100048

0 前言

根据 1989 年国务院批准的《化妆品卫生监督条例》规定，化妆品是指以涂擦、喷洒或其他类似的方法散布于人体皮肤、毛发、指甲、口唇等部位，以达到清洁、护肤、美容等目的的日用化学工业产品^[1]。在过去的几十年里，化妆品行业迅速发展，种类日益增多，功能也日趋多样化，在人们的生活中逐渐占有重要地位^[2]。

然而，化妆品某些成分的添加若不符合标准和规格就会危害人体健康^[3-4]。化妆品中常见的有害物质包括防腐剂、合成香料、色素、激素、重金属等^[5]。其中防腐剂的超标会导致过敏性皮炎的发生；激素的添加会导致内分泌紊乱，皮肤新陈代谢异常^[6]。化妆品中的重金属离子能够产生美白、淡斑的功效，但是过量使用就会通过皮肤进入体内，造成巨大的伤害^[7]。因此，化妆品中重金属离子的精准测量具有非常重要

的意义。目前，常见的检测方法有电感耦合等离子体发射谱法、紫外可见分光光度法、电感耦合等离子体质谱法等。虽然这些检测方法可以实现化妆品中重金属离子的精准测量，但也有些不足之处，如电感耦合等离子体发射谱在实际运用中易受环境影响，紫外可见分光光度检测时需要的特殊试剂有较强的毒性，电感耦合等离子体质谱法使用的设备仪器较为昂贵以及需要专业的技术人员^[8]。基于此，文章综述了新型的重金属离子检测方法，有望实现化妆品安全性的快速、便携、精准评估。

1 化妆品中重金属的主要来源

不同化妆品的生产环节差异化较大，可能导致重金属离子超标的流程也非常多样化。化妆品中重金属离子的来源主要分为 3 类：第 1 类是化妆品生产过程中使用到的原料^[9]，比如化妆品中的天然成分是从植

物中提取而来的，在提取植物精华时，富集在植物内的重金属会不可避免地残留在植物提取物中；第2类是在化妆品生产过程中故意添加重金属及其化合物^[10]，一些重金属的盐或氧化物具有隔离紫外线、增白等效果，而其替代品的工艺成本过于高昂，一些不法商家和企业为了获取暴利就会恶意添加这些有害物质；第3类是来自化妆品的包装以及运输过程，包装材料中重金属的析出和迁移也会导致化妆品中重金属离子的含量超标。

2 化妆品中重金属检测的传统方法

化妆品中含有的重金属离子会严重危害人体的健康。为了实现化妆品中重金属含量的精准测量，通常采用石墨炉原子吸收光谱法、原子吸收光谱法、高效液相色谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法、紫外可见分光光度法等，如表1所示。这些方法技术成熟度高，是实现化妆品安全性评估的有力手段。

3 化妆品中重金属离子的新型检测方法

传统的检测方法可以实现化妆品中重金属的准确测量，但依然存在弊端，如对专业技术人员和仪器设

备的依赖^[17]。因此，开发简单、快速、便携的检测工具，让人们方便得知化妆品中的重金属含量是人类健康和化妆品行业的发展需要。近年来，新型纳米材料和智能识别分子凭借其优良的特性，在生物化学传感应用领域展现了广阔的应用前景^[18-20]。下文介绍了近期关于化妆品中常见重金属离子的几种检测新方法。

3.1 汞离子（Hg²⁺）的检测

汞离子可以阻止黑色素的生成，通常用于皮肤增白。但长期使用含有汞离子的化妆品会影响人的神经系统，造成视力模糊或行走困难，严重的汞中毒会导致器官衰竭直至死亡^[21]。

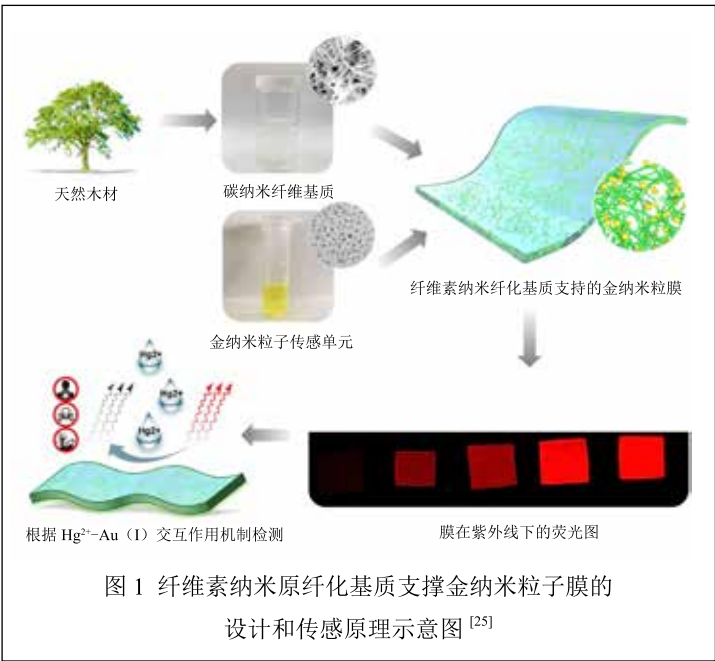
目前，已经开发出多种汞离子的检测方法。碳点作为一种新兴的荧光纳米粒子常用于检测重金属离子，是一种有前景的荧光传感器^[22]。Sun D等人^[23]以梔子为前驱体，通过热液合成法制备了氮硫共掺杂碳点，检测Hg²⁺。氮硫共掺杂碳点溶液发出蓝色荧光，将Hg²⁺加入氮硫共掺杂碳点水溶液中，碳点形成Hg²⁺-S键吸附Hg²⁺，导致氮硫共掺杂碳点荧光猝灭。Geng Z等人^[24]通过简单的交联方法，用戊二醛改性壳聚糖纤维，制备出优良荧光性能的三维壳聚糖水凝胶。三维壳聚糖水凝胶具有亲水性，在337 nm处发射出强烈的蓝色荧光。三维壳聚糖作为固相荧光探针，选择

表1 传统检测方法

方法	检测机制	特点
石墨炉原子吸收光谱法 ^[11]	利用试样蒸气将蒸气中带测元素的基态原子进行吸收，再通过辐射特征谱线光减弱的程度来检测产品内重金属元素的含量。	灵敏性好，干扰因素少，检测速度快，适合微量、痕量元素的测定。
原子吸收光谱法 ^[12]	基于被测元素的自由基态原子对特征辐射线的吸收变化程度进行定量分析的方法。	灵敏度高，选择性好，主要用于样品中元素的微量分析。
高效液相色谱法 ^[13]	痕量金属离子与有机试剂形成稳定的有色络合物，用高效液相色谱分离，再通过检测器进行检测。	可以同时多种元素进行测定，具有较强的灵敏度。
电感耦合等离子体发射光谱法 ^[14]	待测原子处于激发状态时能够及时发射出特征谱线并实现多元素的合理测定。	准确度高，敏捷性好，不适合运用至多种重金属元素的精确分析中。
电感耦合等离子体质谱法 ^[15]	首先将待测溶液处理成气溶胶形式，然后送入氦气流内，受到高温等离子影响分解成离子化气体，再利用铜镍取样锥收集并对其进行分子束处理，最后应用量子探测器和比例关系换算，得出重金属的含量值。	可同时测定多种重金属元素，且具有较高的灵敏度。但检测过程中所用到的氦气价格昂贵，对检测设备的要求较高以及需要专业水平的技术人员，成本较大。
紫外可见分光光度法 ^[16]	将有机化合物和重金属发生反应生成有色分子团，通过对有色因子进行颜色比对，在波长明确的情况下使用紫外线可见分光光度法进行检测。	该方法是检测化妆品重金属常用的方法之一，但易受外部环境的干扰。

性地、灵敏地测定了水中的汞离子，检测限为 0.9 nmol/L。实验现象表明，在 Hg^{2+} 存在下，荧光在 401 nm 处猝灭，这是因为 Hg^{2+} 和戊二醛荧光团与共轭结构的强络合作用。由于 Hg^{2+} -Au(I) 高亲和力的亲和性金属相互作用机制，Fu J 等人^[25]开发了一种透明的纤维素纳米纤维基质支撑发光金纳米颗粒 (AuNPs) 稳定的固态传感膜。在这种固态膜中，合成了具有强烈红色荧光发射的金纳米颗粒作为传感单元，制备了纤维素纳米纤维基质作为载体，为 AuNPs 提供大量的固定点，并产生强荧光。当固态膜与 Hg^{2+} 接触时，红色荧光猝灭，并显示“关闭”信号，如图 1 所示，用肉眼可以很容易地观察到从红光发射到猝灭的颜色变化，检测限为 1.0 nmol/L。

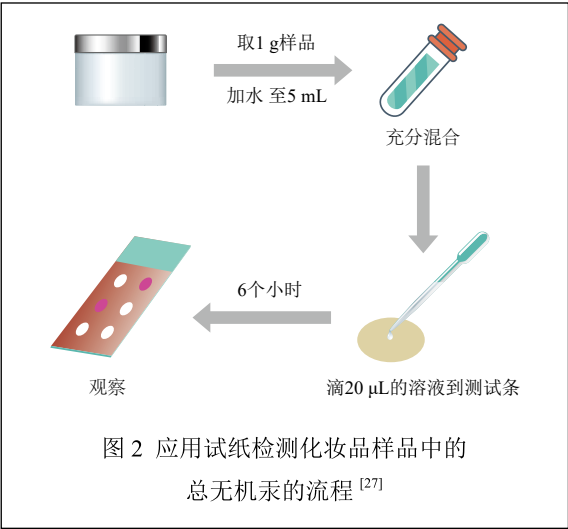
针对化妆品中汞离子的检测，Talat M 等人^[26]和 Guo M 等人^[27]提出了应用到化妆品中重金属离子的检测方法。石墨烯因其强导电性、生物相容性和突出的表面体积比而被用于电极的改性^[28]。Talat M 等人^[26]提出用石墨烯修饰玻碳电极，用于化妆品中汞离子的检测，并通过电化学方法测定汞的含量。结果显示，该电极可以准确、灵敏地检测实际样品中的汞离子，检测限为 10^{-6} mmol/L。这种装置具有良好的电子稳定性、高灵敏度、较低的检测限，并且可以实时检测美容霜中的 Hg^{2+} 。Guo M 等人^[27]开发了一种基于全细胞微生物传感器的测试条平台，可同时检测化妆品中的可溶性和不溶性无机汞污染物，且无需预先简化。通过启动子转入大肠杆菌 DH5 α （一种用于基因工程的菌种，相比于正常菌种缺少了一定的免疫机制）中构建了汞生物传感器。不同形态的汞将影响大肠杆菌中汞的表达水平，研究人员通过测定汞的荧光强度即可实现汞的定量检测。这种检测方法非常简便灵活，检测流程如图 2 所示。消费者在家就可以使用这个试纸条来检测化妆品中是否含有汞及汞化合物，如果化妆品中汞含量超过 1 mg/kg，试纸就会变红。在整个检测过程中不需要专门的仪器。该试纸条为现场检测化妆品中的汞污染提供了一种低成本、易于使用且与仪器无关的方法。



3.2 镉离子 (Cd^{2+}) 的检测

镉在人体内长期积累会损害肝脏、肺、肾、中枢神经系统和骨骼等器官，另外，镉是一种致癌物质^[29-30]。因此，探索更为简便的方法实现对化妆品中镉离子的精准检测具有重要意义。

目前， Cd^{2+} 的分析方法主要包括原子吸收分光光度法^[31-33]、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[14,34]、原子荧光光谱法^[35-36]等。Zhu Y F 等^[37]设计了一种由 Cd^{2+} 特异性适配体组成的



单标记多功能探针，它既是 Cd^{2+} 的识别元件，又是信号发生器，检测限为 2.15 nmol/L。 Cd^{2+} 的存在引发相应适配体的构象转变，诱导电子转移，进而导致荧光猝灭。Miao Q 等^[38] 成功开发了一种基于联吡啶的水凝胶，用于体外和活细胞中的 Cd^{2+} 检测。该水凝胶由两部分组成：第 1 部分是两个对称的亲水性 Fmoc-赖氨酸，用于自组装形成水凝胶并与 Cd^{2+} 配位；第 2 部分在 Cd^{2+} 配位后，联吡啶基团开启荧光。实验现象表明，水凝胶与溶液中的 Cd^{2+} 配位后，在 470 nm 处开启荧光（增强 86 倍）。该水凝胶成功地实现了 Cd^{2+} 的特异性检测，检测范围为 4 ~ 18 $\mu\text{mol/L}$ ，检测限为 21 nmol/L。

Khani R 等^[39] 提出了一种基于荧光光谱的检测方法，实现了对口红、染发剂和粉底霜中镉离子的检测。通过合成了四（4-硝基苯基）卟啉，一种新型特异性荧光探针，用于荧光“开启”模式下的镉离子测量。四（4-硝基苯基）卟啉中的 NO_2 与 Cd^{2+} 相互作用，打开荧光，而与其他金属阳离子结合并无荧光出现，表明该探针的特异性很好。荧光强度与 Cd^{2+} 浓度呈线性关系，检测限为 0.276 $\mu\text{mol/L}$ 。

3.3 铅离子 (Pb^{2+}) 的检测

化妆品中的铅可以促进皮肤吸收化妆品中的有效成分。含铅化妆品使消费者在短时间内达到快速美白效果，但是长期使用会导致皮肤变干、变薄，出现红血丝、红斑等一系列症状。铅元素会通过皮肤进入人体血液循环系统，损害人体的造血功能^[40-43]。

原子吸收光谱法和气相色谱-质谱法等传统的检测方法可以实现铅的精准测量。然而这些方法均依赖于大型设备，这在一定程度上限制了它们的广泛使用。杯芳烃以其预先组织的构象特征对重金属离子具有选择性识别作用，这引起了传感技术领域的广泛关注^[44]。Kocer M B 等^[45] 利用杯芳烃的独特性质研制了一种电化学生物传感器，用于检测 Pb^{2+} 。在最佳条件下，该传感器的工作范围为 0.48 ~ 2.31 $\mu\text{mol/L}$ ，检测限为 0.11 $\mu\text{mol/L}$ 。杯芳烃修饰的气相色谱电极具有良好的电子传输途径。适配体是一小段经体外筛选得到的寡核苷酸序列或者短的多肽，能与相应的配体进行高亲和力和强特异性的结合^[46]。Ran G 等^[47] 研制了一种

新型的一步组装法无标签电化学传感器，用于 Pb^{2+} 的快速检测。首先，通过圆二色性和等温滴定量热法从单链脱氧核糖核酸库中筛选出 Pb^{2+} 适配体，选择的适配体是一个 33 个的核苷酸序列，计算其与铅离子之间的解离常数为 $1.13 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ；然后，通过独特的连续腺嘌呤连接剂，在不使用任何其他阻滞基团的情况下，一步将适配体直接固定在丝网印刷电极表面；成功构建好传感器后，通过在丝网印刷电极上滴液来检测 Pb^{2+} ，检测限为 0.03 ng/mL。

便携式视觉检测方法以其速度快、无需仪器设备、可对多种目标进行定性和半定量检测等优点，已被开发用于检测重金属离子。Mao Y 等^[48] 提出了一种基于功能性 DNA 交联水凝胶的金纳米棒 (AuNRs) 的新检测方法。以铅离子作为模型靶标，首先制备 Pb^{2+} 响应的 DNA 水凝胶， Pb^{2+} 的加入会引发水凝胶的裂解和葡萄糖淀粉酶的释放。释放的葡萄糖淀粉酶催化直链淀粉生成大量葡萄糖，葡萄糖立即被葡萄糖氧化酶氧化生成 H_2O_2 ， Fe^{2+} 分解 H_2O_2 ，生成活性自由基。AuNRs 可以被自由基刻蚀，改变 AuNRs 的长径比，进而引起颜色的变化，最终实现可视化检测 Pb^{2+} 。课题组^[49] 也做了相关的研究，利用 DNA 水凝胶结合毛细作用构建了一种新的检测方法，实现了环境中铅离子的裸眼定量检测。检测原理如图 3 所示，在 Pb^{2+} 的存在下，相应的 DNA 酶被激活并切割其底物链，导致水凝胶膜的网孔尺寸扩大并部分裂解，这种变化引发了 Pb^{2+} 水溶液通过毛细玻璃管的速度发生转变，最终实现了通过记录溶液在毛细管中的运动行为就可以分析 Pb^{2+} 浓度的目的，无需其他外部设备，检测限为 10 nmol/L。

纸基微型设备以便捷、可靠、不需要专业人员解读的特点渐渐走入研究人员的视野，相关的研究和开发也日益增多^[50]。Wei X 等^[51] 开发了一个多功能、易于操作的护理点分析平台，该平台基于微流控纸基分析设备，使用靶向响应适配体交联水凝胶来调节流体流动并读出信号。根据目标分析物与相应适配体的特异性反应，他们实现了 Pb^{2+} （检测限为 200 nmol/L）的快速定性检测。在无需辅助设备和专业技术人员的情况下，6 分钟内就可肉眼获得测量结果。可视化的检测方法具有很好的便携性和较好的商业应用前景。

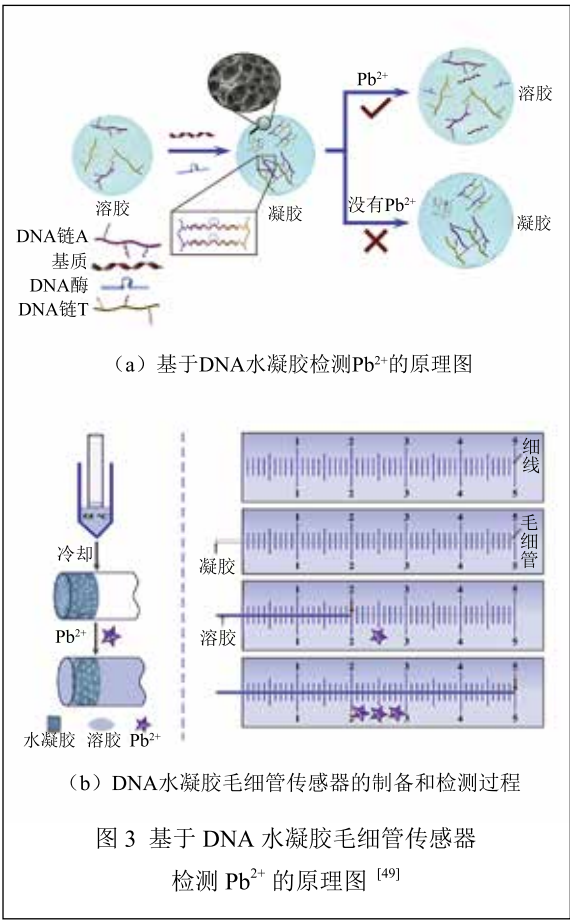


图3 基于DNA水凝胶毛细管传感器检测 Pb^{2+} 的原理图^[49]

Liu W Y 等人^[52]利用智能纳米凝胶封装的胶囊膜开发了 Pb^{2+} 的可视化定量检测体系。该胶囊膜体系由半透性海藻酸钙膜和密封的聚(n-异丙基丙烯酰胺-18-冠醚-6)纳米凝胶组成。这种半透膜可以使铅离子和水快速通过,且完全排斥其他干扰物质。 Pb^{2+} 进入胶囊中会被内部的纳米凝胶特异性识别,形成18-冠醚-6/ Pb^{2+} 复合物,使纳米凝胶由疏水态转变为亲水态,发生一定的膨胀,进而引发弹性胶囊膜发生等温膨胀,如图4所示。通过测量胶囊的膨胀率就可以实现 Pb^{2+} 的定量检测,检测限为 10^{-9} mol/L。

针对化妆品中铅离子的检测,Puchakayala S 等^[53]通过高指数晶面-银纳米花修饰的玻碳电极,用阳极溶出伏安法检测铅离子,检测限为 $0.74 \mu\text{g/L}$ 。与传统的银纳米离子相比,纳米花状结构具有良好的表面修饰和电化学分析能力,在 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 与 Pb^{2+} 共同存在时,表现出良好的特异性。

4 总结与展望

如今,随着居民消费的不断升级,化妆品逐步成为生活必需品,化妆品的安全性问题引起人们的普遍关注。本文综述了化妆品中重金属离子的主要来源、传统检测方法以及新型便携化测量方法。传统的检测方法虽然可以实现标准的化妆品检测,但依然面临一些亟待解决的问题,如:需要复杂而繁琐的样品处理流程,或者需要精密的实验测量仪器以及受制于检测环境,必须在专业的实验室才能完成,商业化可家用的检测技术依然未能普及。随着新的《化妆品安全技术规范》的颁布,化妆品的检测技术也要随之更新,以满足新的检测需要。新型检测方法大多依赖智能响应材料,如DNA水凝胶、金纳米颗粒等,这类的方法比较便携、快速,但仍然有不足之处,如DNA水凝胶的用量较大,导致成本高,不利于个体化使用等。

在科技工作者的不断努力下,化妆品中重金属离子的精准检测技术取得了长足进步。基于碳点、金纳米颗粒以及智能水凝胶等新型材料开发的检测技术,减少了对大型设备和专业技术人员的依赖,为化妆品检测行业注入了新的血液,有望实现化妆品中重金属离子的便携、快速、精准的测量。

参考文献

- [1] 于晓瑾,穆同娜.国内外化妆品禁限用物质检测方法相关法规和标准综述[J].日用化学工业,2013,43(6):463-468
- [2] PALPANDI C, KESAVAN K. Heavy metal monitoring using Nerita crepidularia-mangrove mollusc from the Vellar estuary, Southeast coast of India[J]. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2012, 2(1): S358-S367.

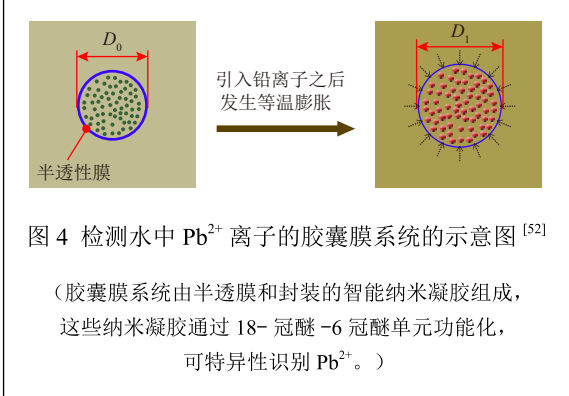


图4 检测水中 Pb^{2+} 离子的胶囊膜系统的示意图^[52]

(胶囊膜系统由半透膜和封装的智能纳米凝胶组成,这些纳米凝胶通过18-冠醚-6冠醚单元功能化,可特异性识别 Pb^{2+} 。)

- [3] BOROWSKA S, BRZÓSKA M M. Metals in cosmetics: implications for human health[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2015, 35(6): 551-572.
- [4] MICHAŁEK I M, BENN E K T, DOS SANTOS F L C, et al. A systematic review of global legal regulations on the permissible level of heavy metals in cosmetics with particular emphasis on skin lightening products[J]. *Environmental Research*, 2019, 170: 187-193.
- [5] ABABNEH F A, AL-MOMANI I F. Assessments of toxic heavy metals contamination in cosmetic products[J]. *Environmental Forensics*, 2018, 19(2): 134-142.
- [6] MESKO M F, NOVO D L R, COSTA V C, et al. Toxic and potentially toxic elements determination in cosmetics used for make-up: A critical review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1098: 1-26.
- [7] LIM D S, ROH T H, KIM M K, et al. Non-cancer, cancer, and dermal sensitization risk assessment of heavy metals in cosmetics[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 2018, 81(11): 432-452.
- [8] CAYUELA A, SORIANO M L, VALCÁRCEL M. Reusable sensor based on functionalized carbon dots for the detection of silver nanoparticles in cosmetics via inner filter effect[J]. *Analytica chimica acta*, 2015, 872: 70-76.
- [9] 谭建华, 李慧勇, 席绍峰, 等. 超高效液相色谱法同时鉴定育发化妆品中 17 种植物提取物标识成分[J]. *分析化学*, 2015, 43(1): 110-114.
- [10] LI S, ZHANG C C, WANG S N, et al. Electrochemical microfluidics techniques for heavy metal ion detection[J]. *Analyst*, 2018, 143(18): 4230-4246.
- [11] AHMADI-JOUBARI T, FATTAHI N, MIRZAEI N, et al. Determination of cadmium in cosmetics from Kermanshah, Iran by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *New journal of chemistry*, 2017, 41(20): 11948-11954.
- [12] BARROS A I, DIEGO VICTOR DE B, EDILENE C F, et al. Effect of different precursors on generation of reference spectra for structural molecular background correction by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: Determination of antimony in cosmetics[J]. *Talanta*, 2016, 161: 547-553.
- [13] REKHI H, RANI S, SHARMA N, et al. A review on recent applications of high-performance liquid chromatography in metal determination and speciation analysis[J]. *Critical reviews in analytical chemistry*, 2017, 47(6): 524-537.
- [14] ALQADAMI A A, NAUSHAD M, ABDALLA M A, et al. Determination of heavy metals in skin-whitening cosmetics using microwave digestion and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *IET nanobiotechnology*, 2017, 11(5): 597-603.
- [15] VOGIATZIS C G, ZACHARIADIS G A. Tandem mass spectrometry in metallomics and the involving role of ICP-MS detection: a review[J]. *Analytica chimica acta*, 2014, 819: 1-14.
- [16] YILMAZ E, SOYLAK M. A novel and simple deep eutectic solvent based liquid phase microextraction method for rhodamine B in cosmetic products and water samples prior to its spectrophotometric determination[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 202: 81-86.
- [17] 李心爱, 李周敏, 姚颖, 等. 化妆品中重金属快速检测方法现状及探讨[J]. *日用化学工业*, 2018, 48(12): 711-716.
- [18] CULVER H R, CLEGG J R, PEPPAS N A. Analyte-responsive hydrogels: intelligent materials for biosensing and drug delivery[J]. *Accounts of chemical research*, 2017, 50(2): 170-178.
- [19] PAGANO L, SERVIN A D, DE LA TORRE-ROCHE R, et al. Molecular response of crop plants to engineered nanomaterials[J]. *Environmental science & technology*, 2016, 50(13): 7198-7207.
- [20] BRANCO V, CAITO S, FARINA M, et al. Biomarkers of mercury toxicity: Past, present, and future trends[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*. 2017, 20(3): 119-154.
- [21] LIU Y, DENG Y, LI T T, et al. Aptamer-Based Electrochemical Biosensor for Mercury Ions Detection Using AuNPs-Modified Glass Carbon Electrode[J]. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2018, 14(12): 2156-2161.
- [22] ZUO P, LU X, SUN Z, et al. A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots[J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(2): 519-542.
- [23] SUN D, LIU T, WANG C, et al. Hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from gardenia fruit for sensitive on-off-on detection of Hg²⁺ and cysteine[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020, 240: 118598.
- [24] GENG Z, ZHANG H, XIONG Q, et al. A fluorescent chitosan hydrogel detection platform for the sensitive and selective determination of trace mercury (II) in water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, 3(38): 19455-19460.
- [25] FU J, ZHU J, TIAN Y, et al. Green and transparent cellulose nanofiber substrate-supported luminescent gold nanoparticles: A stable and sensitive solid-state sensing membrane for Hg(II) detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 319: 128295.
- [26] TALAT M, TRIPATHI P, SRIVASTAVA O N. Highly sensitive electrochemical detection of mercury present in the beauty creams using graphene modified glassy carbon

- electrode[J]. *Innovations in Corrosion and Materials Science (Formerly Recent Patents on Corrosion Science)*, 2018, 8(1): 24-31.
- [27] GUO M, WANG J, DU R, et al. A test strip platform based on a whole-cell microbial biosensor for simultaneous on-site detection of total inorganic mercury pollutants in cosmetics without the need for predigestion[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 150: 111899.
- [28] SUNDRAMOORTHY A K, GUNASEKARAN S. Applications of graphene in quality assurance and safety of food[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 60:36-53.
- [29] REBELO F M, CALDAS E D. Arsenic, lead, mercury and cadmium: Toxicity, levels in breast milk and the risks for breastfed infants[J]. *Environmental Research*, 2016, 151: 671-688.
- [30] PEI R J, CHEN H X, XU L J, et al. Selection and characterization of DNA aptamers for the development of light-up biosensor to detect Cd(II)[J]. *Talanta the International Journal of Pure & Applied Analytical Chemistry*, 2016, 154: 498-503.
- [31] MENG L, NING J, YANG Y. Simultaneous preconcentration of cadmium and chromium(III) in water samples by cloud point extraction and their determination by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research*. 2014, 70(12): 1913-1918.
- [32] NING J, JIAO Y, ZHAO J, et al. Cloud point extraction-flame atomic absorption spectrometry method for preconcentration and determination of trace cadmium in water samples[J]. *Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2014, 70(4): 605-611.
- [33] TUZEN M, SAHINER S, HAZER B. Solid phase extraction of lead, cadmium and zinc on biodegradable polyhydroxybutyrate diethanol amine (PHB-DEA) polymer and their determination in water and food samples[J]. *Food Chemistry*, 2016, 210: 115-120.
- [34] CORAZZA, ZANETTI M, TARLEY T, et al. Development and feasibility of emulsion breaking method for the extraction of cadmium from omega-3 dietary supplements and determination by flow injection TS-FF-AAS[J]. *Microchemical Journal Devoted to the Application of Microtechniques in All Branches of Science*, 2016, 127: 145-151.
- [35] SANCHEZ-RODAS D, CORNS W T, Chen B, et al. Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(7): 933-946.
- [36] ZHANG J, FANG J, DUAN X. Determination of cadmium in water samples by fast pyrolysis-chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2016, 122: 52-55.
- [37] ZHU Y F, WANG Y S, ZHOU B, et al. A multifunctional fluorescent aptamer probe for highly sensitive and selective detection of cadmium(II)[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409: 4951-4958.
- [38] MIAO Q, WU Z, HAI Z, et al. Bipyridine hydrogel for selective and visible detection and absorption of Cd²⁺[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(6): 2797-2804.
- [39] KHANI R, GHIAMATI E, BOROUJERDI R, et al. A new and highly selective turn-on fluorescent sensor with fast response time for the monitoring of cadmium ions in cosmetic, and health product samples[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2016, 163: 120-126.
- [40] XUAN X, PARK J Y. A miniaturized and flexible cadmium and lead ion detection sensor based on micro-patterned reduced graphene oxide/carbon nanotube/bismuth composite electrodes[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2018, 255: 1220-1227 2018.
- [41] DING J, ZHANG D, YU M, et al. An electrochemical aptasensor based on gold@ polypyrrole composites for detection of lead ions[J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(12): 545.
- [42] WANG H, YANG L, CHU S, et al. Semiquantitative visual detection of lead ions with a smartphone via a colorimetric paper-based analytical device[J]. *Analytical chemistry*, 2019, 91(14): 9292-9299.
- [43] CHOUDHARY R, PATRA S, MADHURI R, et al. Equipment-Free, Single-Step, Rapid, “On-Site” Kit for Visual Detection of Lead Ions in Soil, Water, Bacteria, Live Cells, and Solid Fruits Using Fluorescent Cube-Shaped Nitrogen-Doped Carbon Dots[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(10): 5606-5617.
- [44] YILMAZ M, KARANASTASIS A A, CHATZIATHANA SIADOU M V, et al. Inclusion of Quercetin in Gold Nanoparticles Decorated with Supramolecular Hosts Amplifies its Tumor Targeting Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 2(7): 2715-2725.
- [45] KOCER M B, ERDOGAN Z O, OGUZ M, et al. A Calix[4] arene-tren modified electrode for determination of Lead ions in aqueous solution[J]. *Organic Communications*, 2019, 12(3): 160-168.
- [46] SEOK KIM Y, AHMAD RASTON N H, BOCK GU M. Aptamer-based nanobiosensors[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 76: 2-19.
- [47] RAN G, WU F, NI X, et al. A novel label-free electrochemical aptasensor with one-step assembly process for rapid detection of lead (II) ions[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 320: 128326.

- [48] MAO Y, LI J, YAN J, et al. A portable visual detection method based on a target-responsive DNA hydrogel and color change of gold nanorods[J]. Chemical Communications, 2017, 53(47): 6375-6378.
- [49] JIANG C, LI Y S, WANG H, et al. A portable visual capillary sensor based on functional DNA crosslinked hydrogel for point-of-care detection of lead ion[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 307: 127625.1-127625.8.
- [50] CARRELL C, KAVA A, NGUYEN M, et al. Beyond the lateral flow assay: A review of paper-based microfluidics[J]. Microelectronic Engineering, 2019, 206: 45-54.
- [51] WEI X, TIAN T, JIA S, et al. Target-Responsive DNA Hydrogel Mediated "Stop-Flow" Microfluidic Paper-Based Analytic Device for Rapid, Portable and Visual Detection of Multiple Targets[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(8): 4275-4282.
- [52] LIU W Y, JU X J, YOUSEF F, et al. Capsule membranes encapsulated with smart nanogels for facile detection of trace lead(II) ions in water[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 613: 118523.
- [53] PUCHAKAYALA S, CHEN J, KUMAR A S, et al. High index facets-Ag nanoflower enabled efficient electrochemical detection of lead in blood serum and cosmetics[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 878: 114657.

New Methods for Detection of Heavy Metals and Their Applications in Cosmetics

ZHOU Jingjing¹, GAO Guowei^{1,2}, LI Yansheng^{1*}, WANG Dongdong³, HE Yifan³

(1. *Beijing Sensor Key Laboratory, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100101, China*; 2. *Key Laboratory of Modern Measurement and Control Technology, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China*; 3. *Institute of Cosmetic Regulatory Science, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China*)

Abstract: With the gradual improvement of people's living standards, the use of cosmetics has become more popular. Cosmetics have the effect of cleaning, beautifying and protecting the skin. However, many factors cause the harmful substances in cosmetics, especially excessive addition of heavy metals, which will cause great harm

to users. Therefore, it is urgent to carry out the safety assessment of cosmetics. The article reviews the main sources and hazards of heavy metals in cosmetics, as well as the detection methods of heavy metals their and applications in cosmetics. The new detection methods for mercury, cadmium and lead ions in cosmetics were respectively introduced. Heavy metals detection technology is the basis and key to solving the problem of excessive heavy metals in cosmetics. Measuring the content of heavy metals in cosmetics through simple and rapid detection methods will effectively promote the green development of the cosmetics industry.

Key words: cosmetics; heavy metals; detection methods; review

作者简介

周静静: 北京信息科技大学传感器北京市重点实验室, 硕士研究生, 研究方向为智能响应材料和生化传感。
通信地址: 北京市朝阳区北四环中路 35 号北京信息科技大学

邮编: 100101

邮箱: jingxinilv@163.com

高国伟: 北京信息科技大学 传感器北京市重点实验室, 博士, 研究员, 研究方向为新型传感器及系统。

李延生: 北京信息科技大学传感器北京市重点实验室, 博士, 副研究员。研究方向为智能响应材料、DNA 组装体以及生化传感。

王冬冬: 北京工商大学化妆品监管科学研究院, 讲师, 研究方向为生物化妆品。

何一凡: 北京工商大学化妆品监管科学研究院, 高级实验师, 研究方向为皮肤功效评价。