

Make Up

T E C H N O L O G Y



SICUREZZA di prodotti **MAKEUP**

L'importanza dell'analisi dei metalli pesanti

di MARTA FAGGIAN¹,
JESSICA DE PRÀ²,
STEFANO FRANCESCATO²,
GIANNI BARATTO²,
ALESSANDRA SEMENZATO³,
STEFANO DALL'ACQUA³,

¹Unired, Spin-off Università di Padova, Padova

²Unifarco, Santa Giustina (BL)

³Dipartimento di Scienze del Farmaco, Università
di Padova, Padova

alessandra.semenzato@unipd.it

Il gesto di truccarsi fa parte della vita sociale dell'uomo da sempre e, come ci conferma la storia dell'arte, ogni epoca ha avuto le sue mode, tendenze specifiche e testimonial d'eccezione: da Cleopatra alla regina Elisabetta I d'Inghilterra e Maria Antonietta di Francia, fino alle donne simbolo degli anni Sessanta, prime fra tutte Audrey Hepburn e Marilyn Monroe. L'uso del makeup rappresenta ancora oggi un modo di esprimersi e un gesto piacevole e imprescindibile per relazionarsi con gli altri a cui è difficile rinunciare, anche quando la pelle presenta problematiche dermatologiche e/o una predisposizione del sistema immunitario a sviluppare allergie cutanee.

Nei prodotti makeup è infatti molto diffuso l'uso di pigmenti colorati, per lo più di origine naturale, come gli ossidi di ferro che sono alla base di terre e fondotinta. Questi pigmenti contengono quantità più o meno rilevanti di metalli pesanti come nichel, cromo, cobalto e piombo. I metalli pesanti, in quanto nocivi, sono ingredienti vietati per l'uso cosmetico (Allegato II del Regolamento europeo 1223/2009); la loro presenza è ammessa solo in tracce come residui dei processi di produzione o impurezze degli ingredienti, come nel caso dei pigmenti presenti nei prodotti makeup. Per questo l'Istituto Superiore di Sanità fornisce solamente delle indicazioni riguardanti il controllo della presenza di metalli pesanti nel prodotto, suggerendo all'azienda produttrice una valutazione di sicurezza dei prodotti immessi sul mercato in relazione non solo al

tipo di metallo pesante, ma anche alla via di esposizione e alla tipologia di prodotto (1).

Le tecnologie disponibili ad oggi consentono di raggiungere un buon grado di purezza del pigmento rispetto agli effetti tossici, ma non permettono di eliminare in modo completo questi elementi che, anche se presenti in quantitativi estremamente limitati, possono generare problematiche di sensibilizzazione. Infatti, il contatto cutaneo ripetuto, anche con quantità molto piccole e non tossiche, può determinare in soggetti predisposti fenomeni di sensibilizzazione e dermatiti da contatto di tipo allergico*.

L'obiettivo di chi formula è quindi quello di utilizzare materie prime e processi produttivi che consentano la produzione di prodotti finiti con il livello più basso possibile di metalli pesanti, dal momento che la soglia di sensibilizzazione identificata da dermatologi e allergologi si attesta intorno a 1 ppm (1mg/kg). Quando si utilizzano pigmenti colorati questa soglia rappresenta una sfida non facile da raggiungere: la presenza di metalli pesanti in tracce risulta infatti uno degli aspetti critici più rilevanti nella formulazione del makeup per le pelli sensibili e/o predisposte a sviluppare allergie.

Le dermatiti da contatto da metalli pesanti sono ampiamente diffuse in tutto il mondo e sono in continua crescita, dal momento che l'uomo entra in contatto con queste sostanze non solo attraverso i cosmetici ma anche con gioielli di metallo, anche prezioso (oro, argento e platino), e monete di uso comune.

Nel caso del makeup destinato agli occhi, le reazioni che possono osservarsi vanno da semplici fastidi a irritazioni oculari e dermatiti palpebrali. Queste reazioni possono essere prevenute innanzitutto educando la popolazione a un uso corretto del makeup: struccarsi sempre a fine giornata con prodotti delicati, non strofinare la zona oculare e pulire periodicamente i pennelli utilizzati per l'applicazione. Altrettanto importante è però utilizzare prodotti formulati *ad hoc* per ridurre al minimo il rischio di sensibilizzazione.

Il design formulativo di questi prodotti deve quindi partire da un'attenta selezione delle materie prime per garantire il massimo livello di sicurezza del prodotto finito.

La selezione dei pigmenti da utilizzare nei prodotti di makeup rende obbligatorio per l'azienda il ricorso a metodologie analitiche specifiche che consentono di determinare la concentrazione di metalli pesanti presenti. Esistono diverse metodologie per l'analisi dei metalli pesanti e la legislazione cosmetica non individua tuttora un metodo unico e universalmente riconosciuto. Tra le analisi più utilizzate vi è

*Soggetti già sensibilizzati possono reagire alla presenza di metalli pesanti (ad esempio nichel), anche se la quantità presente nel prodotto è inferiore a 0,1 ppm.



la spettroscopia di assorbimento atomico che si può applicare dopo mineralizzazione acida o in seguito al trattamento con il "sudore artificiale". La metodica del "sudore artificiale" rappresenta il protocollo ufficiale impiegato in oreficeria per determinare la quantità di nichel rilasciata sulla pelle da gioielli e oggetti metallici, e prevede che il campione venga trattato con una soluzione debolmente acida (pH=4,7) contenente acido lattico, cloruro di sodio e urea che riproduce il sudore. Questa metodica, pur simulando in modo più fedele l'interazione tra cosmetico e pelle, presenta dei limiti, in quanto è pensata per una matrice metallica e non per una matrice di natura organica come quella cosmetica. Non permette, quindi, di discriminare in modo univoco e preciso tra i diversi pigmenti e prodotti cosmetici. Con questo metodo, infatti, la maggior parte degli *item* testati non raggiunge il valore soglia di 0,1 ppm, indipendentemente dal metallo analizzato, dal tipo di prodotto cosmetico e dal colore.

La mineralizzazione acida prevede, invece, l'utilizzo di solventi capaci di liberare i metalli dalla matrice e di misurarne le quantità effettivamente presenti. In questo modo un'azienda che produce o commercializza prodotti makeup può ottenere informazioni utili per selezionare il fornitore di materie prime più adatto alle proprie esigenze, ma anche per distinguere tra le gamme di prodotti proposte da uno stesso fornitore.

L'analisi dei metalli dopo mineralizzazione acida può essere applicata con successo non solo per il controllo qualità del pigmento (lotto per lotto) che, soprattutto se di origine naturale, può incorrere in una maggiore variabilità nel contenuto di impurezze, ma anche nella fase di design formulativo del prodotto. Come mostrano i risultati di questo studio, l'approccio analitico di controllo in fase di sviluppo formula o di selezione di prodotti dal portfolio dei produttori specializzati in makeup può essere molto utile all'azienda per garantire la qualità del prodotto finito e la sua conformità ai test di cessione e ai test oftalmologici, ottimizzando i tempi e le risorse economiche. Lo studio è stato condotto, mediante spettroscopia di assorbimento atomico in seguito a mineralizzazione acida, su 67 campioni tra materie prime e prodotti finiti: sono stati analizzati nello specifico i contenuti di metalli pesanti - nichel, cromo, cobalto e piombo presenti all'interno di 28 pigmenti, 7 fondotinta, 12 ombretti e 20 matite occhi.

Materiali e Metodi

Mineralizzazione acida e analisi mediante assorbimento atomico

Il contenuto di metalli pesanti (nichel, cromo, cobalto, piombo) è stato determinato mediante pre-trattamento dei campioni con mineralizzazione acida e successivamente quantificato tramite analisi spettroscopica in assorbimento atomico.

La mineralizzazione acida prevede un trattamento del campione a elevate temperature in presenza di acidi forti. In questo modo tutte le tracce di metalli pesanti presenti nel campione, sotto forma di sali organici o inorganici, vengono "mineralizzate" e rese disponibili per l'analisi.

I campioni sono stati estratti mediante una miscela di acido nitrico e acqua ossigenata 33%, e mineralizzati in microonde con lo strumento Start D Microwave digestion system (Milestone) iniziando a 60°C/200W, aumentando linearmente a 180°C/800 W dopo 5 minuti e terminando a 180°C/750 W fino a 15 minuti. Dopo il trattamento di mineralizzazione, i campioni sono stati portati a 10 ml con acqua Milli-Q e centrifugati per 10 minuti a 10.000 rpm, quindi analizzati tramite spettroscopia in assorbimento atomico. Per la determinazione è stato utilizzato un assorbimento atomico a fornello di grafite GTA 120 AA240Z Varian con correzione Zeeman del background. Le curve di calibrazione sono state ottenute utilizzando delle soluzioni standard a 1000 ppm di ciascun metallo (Fluka Analytical), opportunamente diluite con una soluzione di acido nitrico 1% fino alla concentrazione di 1-0,1 ppm.

Risultati

Pigmenti

Le aziende di materie prime che producono pigmenti, in risposta alle esigenze di un crescente grado di sicurezza di prodotto, offrono nel loro portfolio linee a diverso grado di purezza. Il trattamento di purificazione dei pigmenti è

una tecnologia importante e in linea di massima efficace per diminuire il contenuto di metalli pesanti, anche se non rappresenta di per sé una garanzia di sicurezza assoluta.

I 28 pigmenti, selezionati da diverse aziende produttrici di materie prime, sono stati suddivisi in quattro serie secondo la colorazione: 6 pigmenti bianchi (B1-B6), 6 pigmenti gialli (G1-G6), 8 pigmenti rossi (R1-R8) e 8 pigmenti neri (N1-N8). In ogni serie sono presenti pigmenti comuni e pigmenti appartenenti alle linee "purificate", ovvero materie prime che sono state sottoposte a un trattamento specifico per abbattere il contenuto di metalli pesanti.

In *Figura 1* sono mostrati i dati quantitativi dei metalli pesanti (nichel, cromo, cobalto e piombo) riscontrati nei diversi pigmenti considerati. Il contenuto di metalli pesanti nei pigmenti selezionati è sempre inferiore in termini cumulativi ai livelli soglia di tossicità, ma varia sensibilmente da materia prima a materia prima con valori da 5 a 50 ppm.

I pigmenti di colore bianco mostrano mediamente il quantitativo di metalli pesanti più basso rispetto al rosso, al giallo e al nero. I metalli più rappresentati sono il nichel, il piombo e il cromo, con una minore incidenza del cobalto, ma all'interno di ciascuna colorazione si osserva una grande variabilità di distribuzione del contenuto di metalli pesanti che dimostra come ogni materia prima abbia una propria "identità" non

generalizzabile per caratteristiche di colorazione.

I dati ci confermano anche che non sempre le linee purificate sono in grado di offrire un reale vantaggio in termini di sicurezza. Se i modelli ottenuti dall'analisi dei pigmenti bianchi, rossi e neri delle linee purificate (B2, B4, R4, R6, N4, N6) mostrano un quantitativo in metalli pesanti più basso rispetto ai pigmenti non purificati della medesima colorazione (*Fig.1A,C,D*), quelli relativi al colore giallo evidenziano che tra i due pigmenti purificati G2 e G4, solo G2 presenta valori significativamente più bassi di metalli pesanti, mentre G4 si rivela comparabile ai pigmenti non purificati (*Fig.1B*).

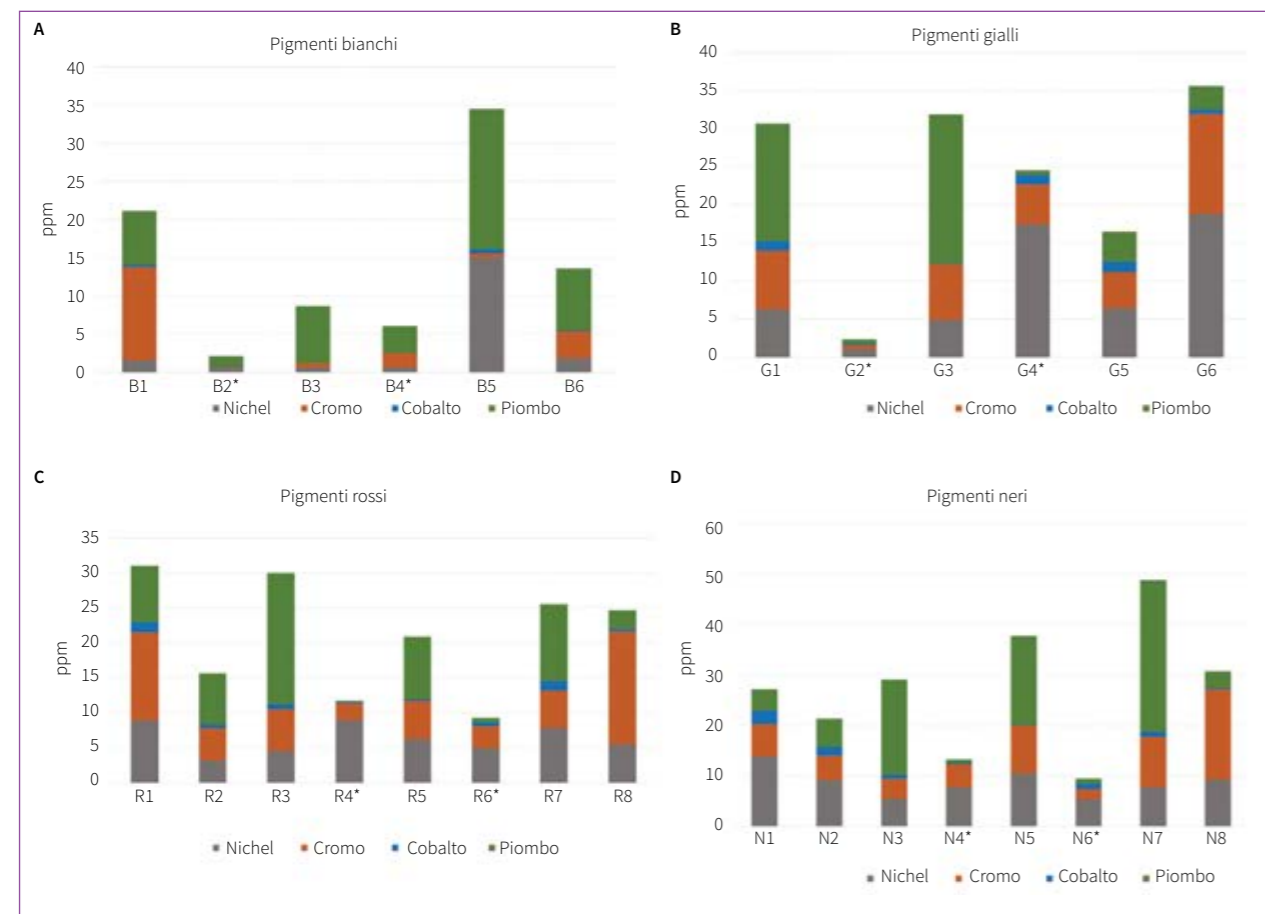


Figura 1 - Quantitativo espresso come ppm (mg/kg) di metalli pesanti nei 6 campioni di pigmenti bianchi (A) e gialli (B), e negli 8 campioni di pigmenti rossi (C) e neri (D) analizzati

*pigmenti purificati

FONDOTINTA

I 7 fondotinta (F1-F7) analizzati provengono da aziende appartenenti a diversi canali di vendita e sono di tipo solido e liquido: 4 emulsioni acqua/silicone, 2 fondotinta in polvere e 1 fondotinta compatto. La scelta delle tonalità dei prodotti da analizzare è ricaduta sui colori più scuri, i quali non solo hanno presumibilmente un maggiore contenuto di pigmenti rispetto alle tonalità chiare, ma contengono anche una maggiore quantità di pigmenti scuri che, come hanno evidenziato le analisi riportate in *Figura 1A-D*, sono più contaminati.

Nichel, cromo e piombo sono i contaminanti più rappresentati, ma il contenuto di metalli pesanti è ancora una volta estremamente variabile da prodotto a prodotto, con valori che mutano tra 5 e 60 ppm. I risultati delle analisi dei 7 diversi campioni commerciali di fondotinta riportati in *Figura 2* mostrano come il contenuto di metalli pesanti vari sensibilmente a seconda della forma tecnica del prodotto: fluido, polvere e compatto.

Il fondotinta in polvere presenta un contenuto in metalli pesanti maggiore rispetto a quelli fluidi, probabilmente perché i *filler* impiegati come diluenti nei fondotinta in polvere, come ad esempio il talco, possono essere essi stessi fonte di metalli pesanti.

I dati evidenziano differenze significative di qualità anche tra i prodotti con la stessa forma tecnica: il prodotto F3 in polvere presenta, infatti, un contenuto di metalli pesanti circa sei volte maggiore rispetto al suo analogo F6; segno che esistono differenze significative nella qualità delle materie prime utilizzate per formulare i due prodotti. Il controllo analitico dei metalli pesanti permette, quindi, di discriminare all'interno di forme tecniche simili i prodotti di maggiore qualità e rappresenta per l'azienda cosmetica che non produce direttamente il makeup un utile strumento di valutazione per la scelta del terzista più idoneo alle sue esigenze.

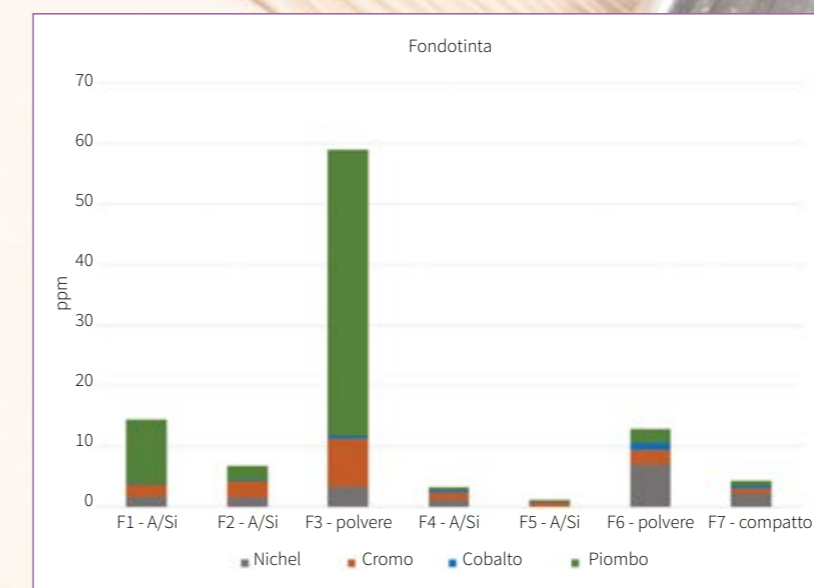


Figura 2 - Quantitativo espresso come ppm (mg/kg) di metalli pesanti nei 7 campioni di fondotinta

OMBRETTI E MATITE

I 12 ombretti (O1-O12) e le 20 matite occhi (M1-M20) provengono tutti da un unico produttore e coprono un'ampia gamma di tonalità, dal chiaro allo scuro.

Le analisi degli ombretti (**Fig.3**) evidenziano come il contenuto di metalli pesanti sia più elevato nei colori scuri (grigio scuro, viola, marrone) rispetto a quelli chiari (oro, beige, pesca, grigio chiaro), in linea con la maggiore quantità di pigmento che deve essere utilizzata per ottenere le tonalità di colore più scuro e con la maggior contaminazione dei pigmenti scuri rispetto a quelli chiari.

Mediamente il contenuto di metalli pesanti negli ombretti è più elevato rispetto a quello nei fondotinta, ma il grafico di *Figura 3* ci conferma l'estrema variabilità dei risultati, anche se il produttore degli ombretti è il medesimo.

Le variazioni vanno da un minimo di 5 a un massimo di 70 ppm, con nichel e cromo tra i metalli più rappresentati.

Il contenuto di metalli pesanti nelle matite occhi (**Fig.4**) è di media sensibilmente inferiore a quello degli ombretti, se escludiamo le matite con effetti di luce (M5, M7, M10, M12). In questa tipologia di prodotti si osserva un elevato contenuto di metalli pesanti quando si vuole creare l'effetto perlato/metallizzato: i colori perlati si distinguono per i valori di metalli pesanti 2-4 volte maggiori rispetto ai prodotti opachi. Infatti, per poter ottenere i colori perlati/metallizzati si utilizzano dei pigmenti speciali detti "perle", nella cui produzione la performance e la resa estetica sono fattori determinanti che fanno passare in secondo piano la problematica della sicurezza d'impiego legata alla ridotta contaminazione da metalli pesanti.

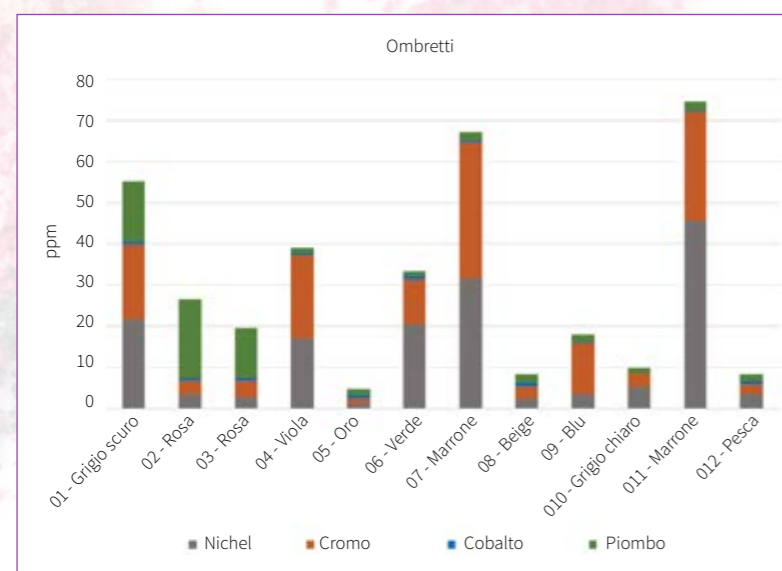


Figura 3 - Quantitativo espresso come ppm (mg/kg) di metalli pesanti nei 12 campioni di ombretti

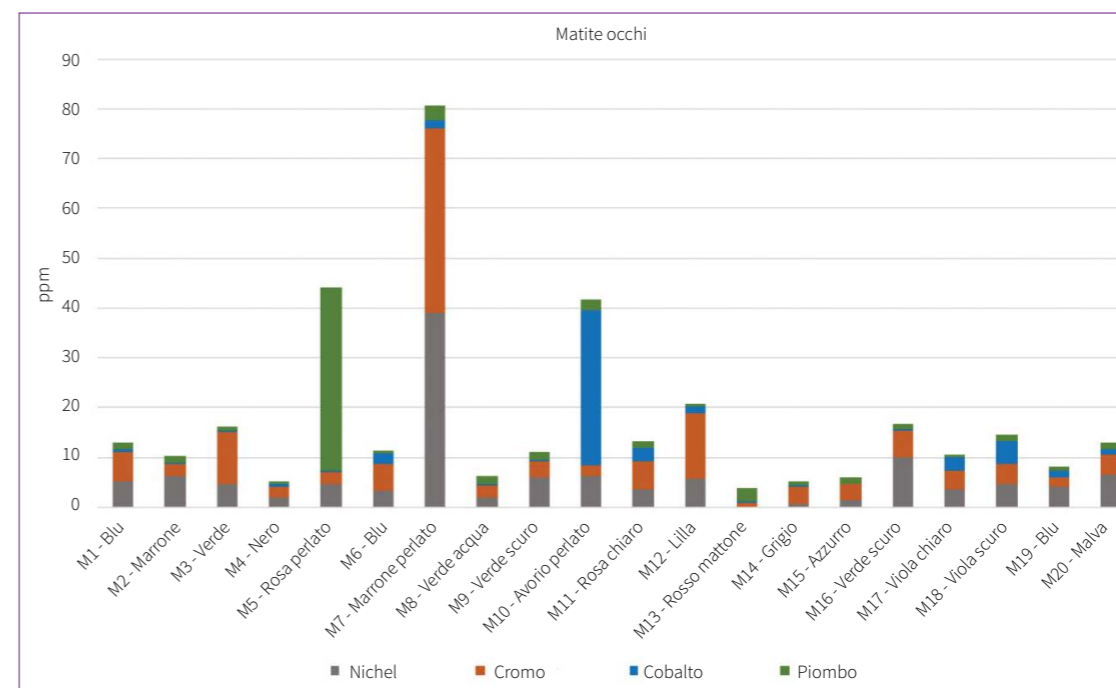


Figura 4 - Quantitativo espresso come ppm (mg/kg) di metalli pesanti nei 20 campioni di matite occhi

Conclusioni

I risultati di questo studio consentono due tipi di considerazioni generali, utili sia alle aziende produttrici o che commercializzano i prodotti makeup sia ai consumatori che acquistano i prodotti.

Essi dimostrano, infatti, come un approccio analitico, inserito nella fase di design del prodotto e non solo a valle del suo sviluppo formulativo, possa consentire all'azienda di migliorare la qualità dell'offerta mediante una selezione accurata dei propri fornitori. Individuare pigmenti o prodotti finiti con un basso contenuto di metalli pesanti consente di creare una *supply chain* virtuosa per aumentare la dermocompatibilità e la sicurezza d'uso del prodotto finito.

In parallelo, le analisi sui prodotti finiti hanno anche evidenziato con chiarezza che tutti i consumatori che cercano makeup sicuri, a basso rischio di allergia, devono porre attenzione, una volta scelto il proprio marchio di fiducia, alla tonalità e tipologia di pigmento, privilegiando ad esempio gli ombretti e le matite di colore chiaro, preferibilmente opache. Questo significa necessariamente dover rinunciare a effetti cosmetici intriganti e di tendenza come gli effetti metallizzati e perlescenti o i colori particolarmente scuri, ma riduce il rischio di sviluppare sensibilizzazione al nichel o ad altri metalli pesanti.

Bibliografia

1. Bocca B, Pino A (2013) Giornata informativa sui prodotti cosmetici: aspetti regolatori e problematiche emergenti, Istituto Superiore di Sanità.