



Contenido de metales pesados en champús:

Revisión

Pilar Ruiz Aparicio
2019-2020

TUTOR: Ángel José Gutiérrez Fernández
COTUTORA: Sara Lara Torres

Área de Conocimiento: Toxicología

RESUMEN

El champú es un cosmético ampliamente empleado por gran parte de la población mundial, independientemente de su edad o género. Por esta razón existe cierta preocupación sobre sus componentes y si éstos pueden llegar a ser perjudiciales para la salud. Dentro de los elementos que más preocupación causan se encuentran los metales pesados, puesto que son sustancias con tendencia a la bioacumulación ya que no presentan un buen mecanismo de eliminación y, como consecuencia, pueden causar una gran cantidad de efectos adversos. En este trabajo, se realiza una revisión bibliográfica de varios autores que analizan diferentes metales en varias marcas y tipos de champús, los cuales se centra en analizar los resultados de plomo (Pb), cadmio (Cd), aluminio (Al), níquel (Ni), cobre (Cu), cromo (Cr), zinc (Zn), cobalto (Co), mercurio (Hg), manganeso (Mn), hierro (Fe) y arsénico (As).

Los datos revisados muestran concentraciones variables de estos metales, dependiendo del estudio realizado y del tipo y marca del champú. Sin embargo, y a pesar de que algunas cantidades medidas se encuentran por encima de lo recomendado, no se encontró que esos niveles pudieran causar daños en la población.

Palabras clave: metales pesados, champú, daños orgánicos, niveles permitidos

ABSTRACT

Shampoo is a cosmetic widely used by much of the world's population, regardless of age or gender. That is why there is some concern about its components and whether they can become harmful to health. Among the elements that cause the most concern are heavy metals, since they are substances with a tendency to bioaccumulate since they do not have an elimination mechanism and, as a consequence, can cause a large number of adverse effects. In this work, a bibliographic review of several authors is carried out who analyze different metals in various brands and types of shampoos, which focuses on analyzing the results of lead (Pb), cadmium (Cd), aluminum (Al), nickel (Ni), copper (Cu), chromium (Cr), zinc (Zn), cobalt (Co), mercury (Hg), manganese (Mn), iron (Fe) and arsenic (As).

The data reviewed shows varying concentrations of these metals, depending on the study performed and the type and brand of shampoo. However, and despite the fact that some measured amounts are higher than recommended, it was not found that these levels could cause harm to the population.

Keywords: heavy metals, shampoo, organic damage, allowed levels

ÍNDICE

Introducción	1
• Productos de cuidado personal: El Champú	
• Metales pesados en productos de cuidado personal	
Objetivo	14
Procedimientos seguidos para la determinación de los metales en champús	15
• Preparación de las muestras	
• Análisis de las muestras	
Resultados y discusión	16
• Metales analizados por los autores	
• Métodos de evaluación del riesgo	
Conclusión	21
Bibliografía.....	22

1. INTRODUCCIÓN

La belleza es un concepto que ha ido cambiando a lo largo de la historia, en función de las tradiciones culturales y religiosas (Hunt et al., 2011). La apariencia física siempre ha sido importante para la humanidad, y desde los comienzos existe una tendencia a la modificación externa para obtener el aspecto deseado (Laín, 1978). Para conseguirlo, las diferentes civilizaciones han usado productos de origen tanto animal, vegetal como mineral, evolucionando poco a poco hasta el uso de productos obtenidos por síntesis química (Oumeish, 2001).

En el Papiro Ebers, ya aparece el uso de determinadas especies como el aloe vera (*Aloe barbadensis*) para tratar diversas patologías de la piel. Además, hay evidencias de que los sumerios, asirios y babilonios utilizaban ungüentos de diversas plantas para tratar la piel (López et al., 2007); y de que los cazadores en la edad de bronce se pintaban el cuerpo y el pelo de negro y rojo (Allevato, 2006).

En Egipto, la cosmética era de gran importancia, tanto para hombres como mujeres (Nicolson et al, 2000), ya que significaban una unión entre la humanidad y los dioses. En la antigua Grecia, en cambio, los cosméticos eran usados principalmente por las cortesanas, consideradas más exuberantes (Allevato, 2006).

A lo largo de los siglos XIV, XV y XVI aparecieron los primeros tratados de cosmética y belleza en Italia y Francia, de manera que poco después, las mujeres hispanas empiezan a interesarse cada vez más por el aspecto físico, ya que una buena apariencia les proporcionaba reconocimiento. Es más tarde, en el siglo XIX, cuando aparecen las primeras marcas importantes de maquillaje y productos de belleza como son Coty, Chanel, Guerlain, Cyclax, Helena Rubinstein, Elisabeth Arden, Max Factor, Vogue y The Queen y supone el inicio del maquillaje moderno (Nicolson et al, 2000).

Durante las últimas décadas, todos estos productos para el cuidado y embellecimiento del cuerpo humano, como son cremas, aceites, lociones y polvos faciales, maquillaje, jabones, acondicionadores, pintauñas y tintes para el pelo, han visto impulsado su uso y cogido protagonismo (Al-Dayel et al., 2011, Chaunan et al., 2010).

1.1 Productos de cuidado personal: el champú

Los jabones, tanto para el cuerpo, pelo o zonas íntimas, son uno de los productos de cuidado personal más utilizados en el mundo, ya que tener una piel y un cabello con buen aspecto se considera importante a la hora de establecer relaciones interpersonales. El mantenimiento y el cepillado del cabello es una rutina seguida por millones de personas en el mundo, en la que mucha gente invierte una gran cantidad de tiempo y dinero (D'Souza et al., 2015). El champú es un producto utilizado para limpiar el cabello, eliminando la grasa formada por las glándulas sebáceas, las escamas de piel del cuero cabelludo y partículas contaminantes acumuladas en él (Rodríguez et al., 2016).

A lo largo de los años 50 y 60, la cosmética se fue alejando poco a poco de la naturaleza para adentrarse cada vez más en la industria tecnológica, pero en los últimos años se ha producido un auge de productos para el cuidado personal de origen natural debido a la creencia popular de que lo natural es lo bueno y lo químico dañino (Allevato, 2006).

1.2 Metales pesados en productos de cuidado personal

La piel es una barrera protectora, pero a pesar de ello hay determinadas sustancias que son capaces de penetrarla (Loretz et al., 2008). Existe la preocupación acerca de la presencia de sustancias nocivas en los productos que utilizamos. Entre estas sustancias destacan los metales pesados como el plomo, cadmio y aluminio como los más tóxicos, y el níquel y el cobre como los más sensibilizantes (Salama, 2016). Estos se originan en la naturaleza y como tal podemos encontrarlos en el ambiente, y terminan en los productos cosméticos por varios procesos, ya sea porque se añaden con intención para cumplir alguna función o como contaminantes (Islam et al., 2015).

Los metales pesados son peligrosos para los seres vivos, ya que poseen una naturaleza no biodegradable y una vida media larga, de manera que se van acumulando en el organismo. Por ello, son nocivos incluso a concentraciones bajas, al no haber mecanismo de eliminación, causando enfermedades agudas, crónicas, subcrónicas, neurotóxicas, alergénicas, cancerígenas, mutagénicas y teratógenas (Duriuibe et al., 2007, Islam et al., 2013).

A continuación, se muestra la **Tabla 1**, con los diferentes efectos que pueden causar unas concentraciones elevadas de estos metales:

Tabla 1: Efectos adversos de la acumulación de metales en el organismo

METAL	EFEKTOS
Plomo (Pb)	Reacciones alérgicas, irritación cutánea y daños en hígado, riñón y SNC (Health Canada, 2012). Además, puede ocasionar daños hemáticos, anomalías conductuales, disminución de la audición y un deterioro importante de las funciones cognitivas (Saxena et al., 2006).
Cadmio (Cd)	Puede desencadenar una dermatitis irritante (Ayenimo et al., 2009), y en concentraciones superiores puede generar anomalías metabólicas, debido a inhibiciones enzimáticas, y daños renales.
Arsénico (As)	Presenta una afinidad muy grande por la piel y las estructuras queratinizantes, de manera que la sobreexposición a este metal puede causar daños cutáneos y daños en el pelo y las uñas. Estas estructuras se van debilitando y como consecuencia se produce caída de cabello o la pérdida de brillo y dureza de las uñas, que se evidencia con la aparición de pequeñas estrías en ellas (Health Canada, 2012).
Mercurio (Hg)	Su acumulación puede ocasionar reacciones alérgicas, irritación de la piel e incluso causar daños en el sistema nervioso (Health Canada, 2012).
Níquel (Ni)	Juega un papel importante en la actividad de ciertas enzimas y en determinadas funciones hormonales, pero en exceso puede provocar daños pulmonares graves y reacciones alérgicas (Maibach et al., 1989). Este metal en contacto con la piel se oxida fácilmente por el sudor generando compuestos muy solubles que penetran en el estrato córneo (Hostynek et al., 2001), aunque su tasa de difusión es menor del 1% y depende de muchos factores como el sudor, el sexo o la dosis (Larese et al., 2007).
Cromo (Cr)	Es esencial para facilitar la entrada de glucosa en la célula (Tamari, 1987), pero los compuestos con este metal pueden causar reacciones alérgicas y úlceras cutáneas (Baruthio, 1992). Cuando el cromo se encuentra en estado de oxidación +III no es peligroso para la salud, ya que no es capaz de atravesar la barrera epidérmica y absorberse; en cambio, los compuestos que contienen Cr(IV) son potencialmente peores, y son los que causan las reacciones alérgicas por contacto (Larese et al., 2007, Gammelgaard et al., 1992)

Cobalto (Co)	Es necesario para el normal funcionamiento de las células (Life Enthusiast Co-op International Inc., 2010). Por otro lado, es un potente alérgeno cutáneo responsable de la dermatitis alérgica por contacto (Uter et al., 2012)
Zinc (Zn)	Es utilizado en productos para el cabello como anticasca, aunque hay evidencias de que su uso como tal puede causar dermatitis alérgica de contacto (Salvador et al., 2000). A parte de esto, altos niveles de Zn pueden ocasionar daño en uñas y trastornos gastrointestinales y neurológicos (Ayenimo et al., 2009).
Aluminio (Al)	Se acumula en los riñones, cerebro, pulmones, hígado y tiroides causando múltiples daños en ellos. Este metal impide la absorción de fosfato, de manera que afecta a la mineralización ósea. Algunos estudios, lo relacionan también con la aparición de Alzheimer. (ATSDR, 2008).
Cobre (Cu)	Es uno de los antioxidantes más importantes de la sangre (Life Enthusiast Co-op International Inc., 2010). Además, es un elemento esencial para muchas enzimas y es necesario para la fabricación de hemoglobina. Sin embargo, se asocia con el aumento de sangre menstrual en ciertas mujeres y con reacciones de hipersensibilidad (Dong, 2014, Hostynek et al., 2004).
Manganeso (Mn)	Forma parte de varias enzimas encargadas de la síntesis de eritrocitos y presenta un importante papel en la función nerviosa, pero en cantidades superiores a las necesarias puede ocasionar reacciones de hipersensibilidad (Hostynek et al., 2004).
Hierro (Fe)	Es un nutriente esencial, pero su acumulación está relacionada con enfermedades degenerativas como fibrosis hepática, ataque cardíaco o cáncer colorrectal (Miyajima et al., 2002, Senesse et al., 2004).

Debido a esto, la presencia de metales pesados y la cantidad en la que se encuentran en los cosméticos está regulada a través del Reglamento (CE) No 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo del 30 de noviembre de 2009. De conformidad con este reglamento, la presencia de ciertos metales pesados como Pb, Cd, Ni, Cr, Co, Hg y el As como no metal, está prohibida en los productos cosméticos, exceptuando algunos compuestos de mercurio, cromo y cobalto. Aunque, según el Reglamento, está permitida la presencia de pequeñas cantidades de sustancias prohibidas, incluyendo los metales pesados, procedentes de impurezas de ingredientes del proceso de fabricación, almacenamiento o transporte, como contaminantes inevitables, siempre y cuando sean seguros para la salud humana. Pero, a pesar de ello, no se encuentran especificadas las cantidades máximas seguras de muchos de ellos, por lo que es importante utilizar otras fuentes, para complementar y contrastar la información. Por esa razón, son más importantes las concentraciones de metales pesados que su mera presencia en los productos cosméticos.

A continuación, se muestran unas tablas extraídas del Reglamento 1223/2009 en las que se plasman las sustancias prohibidas, restringidas y las permitidas para cumplir una determinada función, ya sea como colorante o conservante; y posteriormente la **Tabla 6**, en la que se indican diferentes límites reglamentarios internacionales

En la **Tabla 2** se muestran los metales pesados prohibidos en los productos cosméticos. Cabe destacar que el Hg es uno de ellos, pero con la excepción de dos compuestos que se permiten para su uso como conservantes.

En la **Tabla 3** se encuentran las sustancias que podemos utilizar con determinadas restricciones y las concentraciones máximas permitidas. Además, se puede observar que las únicas sustancias con restricciones son aquellas que contienen zinc en su composición.

En la **Tabla 4** quedan plasmados los metales y compuestos permitidos como colorantes en cosmética. Un detalle importante es que los únicos que tienen restricciones claras son los compuestos de hierro, que siguen los criterios de pureza de la Directiva 95/45/CE de la Comisión (E172). Según esto, el porcentaje de hierro total en el óxido de hierro amarillo no puede ser inferior al 60%, y en el caso del óxido de hierro rojo y negro no puede ser menor del 68%.

En la **Tabla 5** se indican los metales admitidos como conservantes en cosméticos. Aquí es donde encontramos los productos de Hg permitidos en cosméticos como ingrediente, siendo éstos, sales de mercurio.

Tabla 2. Parte del Anexo II: Lista de sustancias prohibidas en productos cosméticos del *REGLAMENTO (CE) No 1223/2009 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 30 de noviembre de 2009 sobre los productos cosméticos*. Elaboración propia a partir del Reglamento (CE) No 1223/2009.

Nº Referencia	ANEXO II: SUSTANCIAS PROHIBIDAS EN PRODUCTOS COSMÉTICOS
289	Plomo y sus compuestos
68	Cadmio y sus combinaciones
1093	Níquel y sus compuestos (monóxido de níquel, trióxidos de diníquel, disulfuro de triníquel, tetracarbonilníquel, sulfuro de níquel, dióxido de níquel, carbonato de níquel, sulfato de níquel)
97	Cromo, ácido crómico y sus sales
101 453 454	Cobalto y sus sales (bencenosulfonato de cobalto, dicloruro de cobalto, sulfato de cobalto) a excepción de espinela azul de cobalto aluminato que da coloración verde (Anexo IV)
221	Mercurio y sus compuestos, a excepción del fenilmercurio y sus sales como conservante (Anexo V)
43	Arsénico y sus compuestos

Tabla 3. Parte del Anexo III: Lista de las sustancias que no podrán contener los productos cosméticos salvo con las restricciones establecidas del *REGLAMENTO (CE) No 1223/2009 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 30 de noviembre de 2009 sobre los productos cosméticos*. Elaboración propia a partir del Reglamento (CE) No 1223/2009.

ANEXO III: SUSTANCIAS EN COSMÉTICOS CON RESTRICCIONES

Nº Referencia	Sustancia(s)	Tipo de producto/parte cuerpo	Restricciones
24	Sales de zinc solubles (acetato de zinc, clorhidrato de zinc, gluconato de zinc y glutamato de zinc)	Sin especificar	Máx 1% de zinc
25	Sulfofenato de zinc	Desodorantes, antitranspirantes y lociones astringentes	Máx 6 % (en % de anhídrido)
101	Piritiona de zinc	Productos para el pelo que no se aclaran	Máx 0,1 %

Tabla 4. Parte del Anexo IV: Lista de colorantes admitidos en los productos cosméticos del *REGLAMENTO (CE) No 1223/2009 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 30 de noviembre de 2009 sobre los productos cosméticos*. Elaboración propia a partir del Reglamento (CE) No 1223/2009.

ANEXO IV: COLORANTES ADMITIDOS EN PRODUCTOS COSMÉTICOS			
Nº Referencia	Sustancia(s)	Coloración	Restricciones
105	[29H,31H-Ftalocianinato (2-) N29,N30,N31,N32] de cobre	Azul	-
107	Policloro ftalocianina de cobre	Verde	-
132	Cobre	Marrón	-
129	Óxido de cromo (III) (sin ión cromato)	Verde	-
130	Hidróxido de cromo (III) (sin ión cromato)	Verde	-
144	Óxido de zinc	Blanca	-
150	a) Esterarato de aluminio b) Estearato de zinc c) Estearato de magnesio d) Estearato de calcio	Blanca	-

131	Espinela azul de cobalto aluminato	Verde	-
140	Difosfato de amonio y manganeso (3+)	Violeta	-
141	Bis(ortofosfato) de trimanganeso	Roja	-
119	Silicato de aluminio hidratado natural	Blanca	-
134	Óxido de hierro	Naranja	-
135	Óxido de hierro rojo	Roja	Criterios de pureza en la Directiva 95/45/CE de la Comisión (E 172)
136	Óxido de hierro amarillo	Amarilla	Criterios de pureza en la Directiva 95/45/CE de la Comisión (E 172)
137	Óxido de hierro negro	Negra	Criterios de pureza en la Directiva 95/45/CE de la Comisión (E 172)

Tabla 5. Parte del Anexo IV: Lista de los conservantes admitidos en los productos cosméticos del *REGLAMENTO (CE) No 1223/2009 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 30 de noviembre de 2009 sobre los productos cosméticos*. Elaboración propia a partir del Reglamento (CE) No 1223/2009.

ANEXO V: CONSERVANTES ADMITIDOS EN LOS PRODUCTOS COSMÉTICOS

Nº Referencia	Sustancia(s)	Tipo de producto/ Parte del cuerpo	Restricciones
8	Piritiona de zinc	a) Productos para el pelo que se aclaran b) Otros productos (no bucales)	a) Máx 0,1% b) Máx 0,5 %
17	Fenilmercurio y sus sales (incluido el borato): acetato de fenilmercurio y benzoato de fenilmercurio	—	0,007 % (de Hg) Cuando se encuentre mezclado con otros compuestos mercuriales autorizados por el presente Reglamento, la concentración máxima en Hg seguirá siendo de 0,007 %

Tabla 6. Niveles de metales pesados (mg/kg) permitidos o aconsejados según varias fuentes

LÍMITES PERMITIDOS DE METALES PESADOS (mg/kg) EN COSMÉTICOS												
Referencia	Pb	Cd	Al	Ni	Cu	Cr	Zn	Co	Hg	Mn	Fe	As
(Health Canada, 2011)	10 ⁽¹⁾	3 ⁽¹⁾	–	–	–	–	–	–	1 ⁽¹⁾	–	–	3 ⁽¹⁾
(FDA, 2019)	20 ⁽¹⁾	–	–	–	–	–	–	–	1 ⁽¹⁾	–	–	3 ⁽¹⁾
(BfR, 2006)	20 ⁽¹⁾	5 ⁽¹⁾	–	–	–	–	–	–	1 ⁽¹⁾	–	–	5 ⁽¹⁾
(Basketter et al., 2003)	–	–	–	10 ⁽²⁾ 5 ⁽³⁾ 1 ⁽⁴⁾	–	10 ⁽²⁾ 5 ⁽³⁾ 1 ⁽⁴⁾	–	10 ⁽²⁾ 5 ⁽³⁾ 1 ⁽⁴⁾	–	–	–	–
(REGLAMENTO (CE) No 1223/2009)	–						Sales de zinc solubles: 10000	–	70 ⁽⁵⁾	–		
							Piritona de zinc: 1000					

⁽¹⁾ Como impureza
⁽²⁾ Rara vez producen reacciones alérgicas en sujetos presensibilizados
⁽³⁾ Cantidad máxima recomendada en productos aplicados sobre la piel
⁽⁴⁾ Recomendación de concentración máxima para mayor protección
⁽⁵⁾ Fenilmercurio y sus sales (incluido el borato): acetato de fenilmercurio y benzoato de fenilmercurio

2. OBJETIVO

Por todo lo anteriormente mencionado, el objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es realizar una revisión de los trabajos de otros autores acerca de la presencia de estos metales en champús y los efectos que pueden tener en la salud de los consumidores.

3. PROCEDIMIENTOS SEGUIDOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS METALES EN CHAMPÚS

3.1 Preparación de las muestras

Las muestras de los champús fueron procesadas de manera muy similar en todos los estudios. En primer lugar, tras pesar una cantidad determinada de champú en un recipiente de porcelana o teflón, las muestras se secaron en un horno a 100 - 110 °C. Una vez secas, se pesaron de nuevo y se introdujeron en un horno mufla para calcinación a 550 - 600 °C con aumento gradual de la temperatura durante unas horas (Salama, 2016) (Islam et al., 2015). Chukwujindu et al., (2016), presentan un procedimiento algo diferente, ya que realizaron una predigestión de la muestra durante 4 - 5 horas tras añadirle 10 ml de HCl concentrado, 5 ml de HNO₃ concentrado y 5 ml de HClO₄ al 69%. Posteriormente, se cubrió el recipiente y se calentó en una placa calefactora a 120 °C.

Por otra parte, otros autores utilizaron muestras de 1 g, que colocaron en recipientes de politetrafluoroetileno (PTFE) con 5 ml de HNO₃ antes de irradiarlas con microondas (Lim et al., 2018). Posteriormente, todas ellas fueron filtradas y transferidas a matraces aforados de entre 25 y 100 ml y enrasadas con agua destilada o con una solución de HNO₃. En el caso de las muestras que, tras estos procedimientos, adquirieron una tonalidad grisácea o negra, fueron diluidas con ácidos concentrados y luego calentadas en placas calefactoras hasta la obtención de cenizas blancas.

3.2 Análisis de las muestras

Actualmente existen múltiples métodos para determinar y medir metales pesados, por lo que cada estudio elige el que más se adapta a sus necesidades. Los métodos empleados por los autores estudiados en esta revisión fueron la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) (Lim et al., 2018, Salama, 2016); la espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS) (Islam et al., 2015, Chukwujindu et al., 2016, Ullah et al., 2017); la técnica de generación de hidruros para medir el As y el Hg (Islam et al., 2015) y el método espectrofotométrico convencional UV-VIS para la detección del complejo coloreado Cr⁶⁺ - 1,5 - difenilcarbazina a 540 nm en solución ácida (Lim et al., 2018).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Metales analizados por los autores

Varios autores han analizado la presencia de determinados metales pesados en champús con el objetivo de verificar su cumplimiento con la legislación vigente, y estudiar sus posibles efectos adversos. Los principales metales analizados fueron el plomo (Pb), cadmio (Cd), aluminio (Al), níquel (Ni), cobre (Cu), cromo (Cr), zinc (Zn), cobalto (Co), mercurio (Hg), manganeso (Mn), hierro (Fe) y arsénico (As).

En la **Tabla 7** se muestran los niveles de metales obtenidos en los diferentes estudios cotejados para esta revisión y la disparidad entre ellos, tanto de unos metales a otros, como del mismo metal en función del análisis realizado.

En cosmética, la exposición dérmica es considerada la más significativa, ya que la mayoría de los productos son aplicados directamente sobre la piel. De esta manera, una vez los compuestos son absorbidos y penetran al interior del organismo, estos comienzan a formar complejos con diferentes moléculas para ser eliminados, como los ácidos carboxílicos, las aminas o el grupo tiol. Sin embargo, uno de los principales problemas que conlleva este proceso es la propia bioacumulación de estos complejos, puesto que en algunas ocasiones se hacen difíciles de eliminar y, por lo tanto, pueden desencadenar una serie de enfermedades (Pachauri et al., 2010). Además, para establecer los límites seguros hay que tener en cuenta que los niños son más susceptibles que los adultos a la toxicidad de los metales pesados, debido a que están más expuestos por la actividad mano – boca (Health Canada, 2012).

Actualmente, en la mayoría de los países del mundo no se dispone de límites reglamentarios para el control de metales pesados en cosméticos. Es por ello, que en esta revisión se comparan los niveles obtenidos en los champús recogidos en la **Tabla 7** con diferentes límites reglamentarios internacionales que se pueden encontrar en la **Tabla 6**.

Tabla 7. Niveles de metales pesados (mg/kg) de diferentes estudios.**CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS (mg/kg) EN CHAMPÚ**

REFERENCIA	Pb	Cd	Al	Ni	Cu	Cr	Zn	Co	Hg	Mn	Fe	As
Salama, 2016)	0,593	ND	65,1044	0,05732	1,3658	0,4573		0,011	0,01268	0,25912		0,00154
	– 29,683	– 0,00974	– 339,869	– 0,17574	– 8,46134	– 1,15188	–	– 0,02212	– 0,0537	– 1,0911	–	– 0,02308
(Islam et al., 2015)			0,83	0,05	0,06	0,04	0,16		0,15	0,03	0,02	0,003
	–	–	– 28,04	– 0,24	– 1,02	– 0,61	– 5278,89	–	– 49,02	– 1,21	– 5,9	– 0,42
(Chukwujindu et al., 2016)	ND	0,4		ND	ND	ND	33,4	ND		0,8	65,2	
	– 28,5	– 3,15	–	– 10,55	– 6,2	– 3,75	– 1075,6	– 7,25	–	– 27,3	– 284,9	–
(Lim et al., 2018)	ND		2,55	ND	ND	ND	1,63			ND		ND
	– 1,63	– ND	– 15,29	– 0,06	– 0,04	– 0,05	– 2,15	– ND	– ND	– 0,02	– ND	– 0,006
(Ullah et al., 2017)	2,446			0,28	1,115		501,802	0,305			72,197	
	– 2,49	– 0,127	–	– 0,282	– 1,121	– ND	– 501,838	– 0,309	–	–	– 72,343	–

ND: No detectado

Hay que tener presente que muchos de estos metales son oligoelementos necesarios para el buen funcionamiento del organismo, ya que cumplen funciones esenciales. Si bien deben de estar presentes para el correcto funcionamiento del organismo, tampoco pueden encontrarse en exceso, puesto que pueden causar graves efectos secundarios. Entre los metales considerados como oligoelementos se encuentran el níquel, el cobre, el cromo, el cobalto, el manganeso y el hierro. En cambio, existen otros metales que son totalmente tóxicos y carcinogénicos y que no cumplen ninguna función en el organismo, como son el plomo, el cadmio, el mercurio y el arsénico.

Las cantidades de Pb detectadas en las muestras de champú por lo general se encuentran por debajo de los límites permitidos, aunque tanto Salama (2016) como Chukwujindu et al. (2016) han obtenido niveles de plomo por encima de 20 mg/kg: 29,683 y 28,5 mg/kg respectivamente.

En el caso del Cd todos los niveles detectados se encuentran por debajo de lo estipulado, y tan solo Chukwujindu et al., (2016) obtuvieron una concentración de 3,15 mg/kg, superior a 3 mg/kg que es el límite indicado por Health Canada (2011); pero que es inferior a 5 mg/kg que es lo que establece la BfR (2006) como seguro.

Para el As, todos los niveles medidos se encuentran muy por debajo de la cantidad máxima permitida, 3 mg/kg según Health Canada (2011) y la FDA (2019) y 5 mg/kg según la BfR (2006), ya que el valor máximo medido por los autores es de 0,42 mg/kg (Islam et al., 2015).

Las cantidades de Hg medidas son inferiores a 1 mg/kg en todos los casos, que es la cantidad que estipulan tanto Health Canada (2011), la FDA (2019) y la BfR (2006) como segura; incluso Lim et al., (2018) no encontraron una cantidad detectable de este metal. No obstante, Chukwujindu et al., (2016) detectaron ciertas cantidades superiores hasta un máximo de 49,02 mg/kg, pudiendo tratarse de mercurio proveniente de alguna sal, de las que se permiten hasta 70 mg/kg según indica el Reglamento (CE) No 1223/2009.

Los niveles de Ni, Cr y Co detectados en los champús se encuentran por debajo de los límites establecidos, a excepción de los obtenidos por Chukwujindu et al., (2016), que tienen mediciones de Ni por encima de 10 mg/kg, entre 1 y 5 mg/kg para el Cr y entre 5 y 10 para el Co, las cuales son las indicadas por Basketter et al., (2003) como mínimas

en productos de aplicación sobre la piel para producir reacciones alérgicas en sujetos presensibilizados.

La cantidad de Zn encontrada en las muestras analizadas se encuentra dentro de los límites establecidos por el Reglamento (CE) No 1223/2009 para el uso de sales de zinc como conservante, que es de 10.000 mg/kg; pero Islam et al., (2015) y Chukwujindu et al., (2016) detectaron concentraciones de 5278,89 y 1075,6 mg/kg respectivamente, que se encuentran por encima del límite de 1000 mg/kg que establece el reglamento como nivel máximo de piritinona de zinc.

Los niveles de Al medidos por los autores son muy dispares, encontrándose cantidades desde 0,83 mg/kg (Islam et al., 2015) hasta 339,869 mg/kg (Salama, 2016); En cuanto al Cu, no hay tanta disparidad en los resultados, aunque Salama (2016) y Chukwujindu et al., (2016) detectaron cantidades algo superiores a las que encontraron Islam et al., (2015), Lim et al., (2018) y Ullah et al., (2017).

Para el Mn, tanto Salama (2016), Islam et al., (2015) y Lim et al., (2018) midieron concentraciones menores a 1,21 mg/kg; mientras que los resultados obtenidos por Chukwujindu et al., (2016) presentan un rango mucho mayor, de 0,8 a 27,3 mg/kg.

Las cantidades de hierro en las muestras varían mucho de un autor a otro, ya que Islam et al., (2015) obtuvieron concentraciones entre 0,02 y 5,9 mg/kg; Ullah et al., (2017) entre 72,197 y 72,343 mg/kg y Chukwujindu et al., (2016) entre 65,2 y 284,9 mg/kg.

4.2 Métodos de evaluación del riesgo

Tanto Chukwujindu et al., (2016) como Lim et al., (2018) han realizado una evaluación del riesgo de la exposición humana a varios metales pesados. Para ello han calculado el Margen de Seguridad (MoS) de los metales, que relaciona el nivel mínimo sin efectos adversos observados (NOAEL) de cada metal con la Dosis Estimada de Exposición Sistémica del mismo (SED) de la siguiente manera:

$$(1) \text{ MoS} = \frac{\text{NOAEL}}{\text{SED}}$$

Los SED de los metales se pueden obtener teniendo en cuenta la concentración de metal que hay presente en el producto, la cantidad de producto que se utiliza al día, la superficie de piel sobre la que se aplica y la frecuencia de aplicación de dicho cosmético. Además, hay que tener en cuenta la cantidad de producto que se absorbe y el peso corporal.

Para obtener los NOAEL, hay que estimar la exposición diaria de la población a cada metal. Además, hay que tener en cuenta el juicio científico que se ha tenido en la estimación de los datos y la confianza otorgada a dichos datos. Esto se hace a través de dos factores (MF: factor modificador (juicio científico) y UF: factor de incertidumbre).

La OMS ha establecido un valor de 100 MoS como límite mínimo seguro para aquellos productos que se van a utilizar en el cuerpo humano (Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) (SCCS/1602/18).

Tanto Chukwujindu et al., (2016) como Lim et al., (2018) obtuvieron valores de MoS superiores a 100 en todos los casos, lo que significa que, aunque algunos de los niveles de metales medidos en las muestras fueran superiores a los recomendados, el uso de estos productos no es dañino para la población.

Lim et al., (2018) también estudiaron el potencial riesgo cancerígeno asociado a la exposición a una determinada dosis de metal pesado. Para ello utilizaron el Riesgo de cáncer de por vida (LCR), que se calcula multiplicando el SED de cada metal por un factor dependiente del cáncer (LCF), como se muestra a continuación:

$$(2) \quad \text{LCR} = \text{SED} \times \text{LCF}$$

La EPA de los Estados Unidos considera el riesgo de cáncer aceptable cuando el LCR es inferior a 10^{-6} (Loh et al. 2007), y todos los valores calculados por Lim et al., (2018) fueron inferiores a este valor, por lo que no se puede considerar que exista riesgo de sufrir cáncer con el uso de los champús estudiados.

Por otro lado, Salama (2016), Islam et al., (2015) y Ullah et al., (2017) se limitaron a determinar la concentración de metales en los champús y a estimar con esos datos la seguridad de los mismos.

5. CONCLUSIÓN

1. Los champús, son uno de los productos de cuidado personal más ampliamente utilizados en el mundo, puesto que la buena presencia es un factor importante a la hora de establecer relaciones interpersonales.
2. El amplio uso que se le da a este tipo de productos despierta cierta preocupación debido a la presencia de metales pesados, en su composición. Dichos metales, pueden ocasionar numerosas reacciones adversas en la salud humana, como reacciones alérgicas, daños en órganos vitales y desorden en procesos metabólicos.
3. La presencia de estos elementos se encuentra regulada por ciertas instituciones, como la Unión Europea, con el Reglamento (CE) No 1223/2009, la Consumer product safety: draft guidance on heavy metal impurities in cosmetics de 2012 de la Health Canada, la Federal Drug Administration (FDA) de los Estados Unidos y la BfR empfiehlt Schwermetallgehalte über Reinheitsanforderungen der Ausgangsstoffe zu regeln, Stellungnahme (N.o 025/2006) de Alemania.
4. En cuanto a las concentraciones de metales encontradas la mayoría de los análisis muestran valores por debajo de los límites permitidos.
5. No hay estándares internacionales actuales para metales como el Al, el Cu, el Mn y el Fe, por lo que es imposible analizar si las cantidades obtenidas por los autores en los champús son seguras.
6. En el caso de los métodos de evaluación de riesgo, atendiendo a los resultados obtenidos por los autores no parece que las concentraciones metálicas halladas en los champús supongan un riesgo para la población, tampoco de tipo carcinogénico.
7. En esta revisión ha quedado reflejada la falta de una buena y clara legislación con las cantidades exactas permitidas de cada uno de los metales estudiados; además se necesitan más estudios sobre estos metales en productos cosméticos de uso diario, para poder establecer dichas cantidades.

BIBLIOGRAFÍA

- Al-Dayel, O., Hefne, J., & Al-Ajyan, T. (2011). Human exposure to heavy metals from Cosmetics. *Oriental Journal of Chemistry*, 27(1), 1–11.
- Allevato, M. (2006). Cosméticos – Maquillajes. *Actualizaciones Terapéuticas Dermatológicas*, 29–200. Recuperado de: http://www.atdermae.com/pdfs/atd_29_03_09.pdf
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2008). Toxicological profile for Aluminum. Atlanta, GA: *U.S. Department of Health and Human Services*, Public Health Service.
- Ayenimo, J. G., Yusuf, A. M., Adekunle, A. S., & Makinde, O. W. (2009). Heavy Metal Exposure from Personal Care Products. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 84(1), 8-14. doi: 10.1007/s00128-009-9867-5.
- Baruthio, F. (1992). Toxic effects of chromium and its compounds. *Biological Trace Element Research*, 32, 145–153. doi: 10.1007/BF02784599.
- Basketter, D. A., Angelini, G., Ingber, A., Kern, P. S., & Menné, T. (2003). Nickel, chromium and cobalt in consumer products: revisiting safe levels in the new millennium. *Contact Dermatitis*, 49(1), 1-7. doi: 10.1111/j.0105-1873.2003.00149.x.
- BfR, Bundesinstitut für Risikobewertung. Kosmetische Mittel (2006, abril); *BfR empfiehlt Schwermetallgehalte über Reinheitsanforderungen der Ausgangsstoffe zu regeln, Stellungnahme* (N.º 025/2006).
- Borowska, S., & Brzóška, M. M. (2015). Metals in cosmetics: implications for human health. *Journal of Applied Toxicology*, 35(6), 551-572. doi: 10.1002/jat.3129.
- Chaunan, A., Bhadauria, R., Singh, A., Lodhi, S., Chaturvedi., & Tomar, V. (2010). Determination of Lead and Cadmium in cosmetic products. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2(6), 92-97.

Chukwujindu M.A., Iwegbue Omotekoro, S., Emakunu Grace Obi Godwin, E., Nwajei Bice, S., & Martincigh (2016). Evaluation of human exposure to metals from some commonly used hair care products in Nigeria. *Toxicology Reports*, 3, 796-803. doi: 10.1016/j.toxrep.2016.10.001.

D'Souza, P., & Rathi, S. (2015). Shampoo and conditioners: What a dermatologist should know? *Indian Journal of Dermatology*, 60(3), 248–254. doi: 10.4103/0019-5154.156355.

DIRECTIVA 95/45/CE DE LA COMISIÓN de 26 de julio de 1995 por la que se establecen criterios específicos de pureza en relación con los colorantes utilizados en los productos alimenticios (E 172) (1995).

Doğan-Sağlamtimur, N., & Kumbur, H. (2002). Toxic Elements in Marine Products and Human Hair Samples in Mersin, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69(1), 15-21. doi: 10.1007/s00128-002-0003.z.

Dong, M. H. (2014). *An Introduction to Environmental Toxicology*, 3rd Edition

Duriuibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., & Egwurugwu, J. N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2 (5), 112 – 118. Recuperado de: <http://www.academicjournals.org/IJPS>

Gammelgaard, B., Fullerton, A., Avnstorp, C., & Menné, T. (1992). Permeation of chromium salts through human skin in vitro. *Contact Dermatitis*, 27(5), 302-310. doi: 10.1111/j.1600-0536.1992.tb03284.x.

Health Canada, (2012). *Consumer product safety: draft guidance on heavy metal impurities in cosmetics*. Recuperado de: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/reports-publications/industry-professionals/guidance-heavy-metal-impurities-cosmetics.html>

Hostynek, J., & Maibach, H. (2004). Copper hypersensitivity: dermatologic aspects. *Dermatologic Therapy*, 17(4), 328-333. doi: 10.1111/j.1396-0296.2004.04035.x.

Hostynek, J., Dreher, F., Pelosi, A., Anigbogu, A., & Maibach, H. (2001). Human Stratum Corneum Penetration by Nickel. *Acta Dermato-Venereologica*, 81(0), 5-10. doi: 10.1080/000155501753279578.

Hunt, K. A., Fate, J., & Dodds, B. (2011). Cultural and Social Influences On The Perception Of Beauty: A Case Analysis Of The Cosmetics Industry. *Journal of Business Case Studies (JBACS)*, 7(1). doi: 10.19030/jbcs.v7i1.1577.

Islam, F., Morshed, A. J. M., Rahman, M., Akhtar, P., Islam, M. J., Mahmud, A. S. M., Mary, M., & Heng, L. Y. (2015). Determination of Heavy Metals and Trace Elements in Worldwide Branded Shampoo Available in Local Market of Bangladesh by Atomic Absorption Spectrometry. *Asian Journal of Chemistry*, 27(10), 3756-3762. doi: 10.14233/ajchem.2015.18967.

Islam, F., Rahman, M., Khan, S., Ahmed, B., Bakar, A., & Halder, M. (2013). Heavy metals in water, sediment and some fishes of Karnofuly river, Bangladesh. *Pollution Research*, 32(4), 715–721.

Laín Entralgo, P. (1978). *Historia de la medicina* (p. 772). Barcelona, España: Salvat.

Larese, F., Gianpietro, A., Venier, M., Maina, G., & Renzi, N. (2007). In vitro percutaneous absorption of metal compounds. *Toxicology Letters*, 170(1), 49-56. doi: 10.1016/j.toxlet.2007.02.009.

Life Enthusiast Co-op International Inc. (2010). *Symptoms of mineral deficiencies*. Carson City, NV 89701, EEUU.

Lim, D. S., Roh, T. H., Kim, M. K., Kwon, Y. C., Choi, S.M., Kwack, S. J., Kim, K. B., Yoon, S., Kim, H. S., & Lee, B. M. (2018). Non-cancer, cancer, and dermal sensitization risk assessment of heavy metals in cosmetics. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 81(11), 432-452. doi: 10.1080/15287394.2018.1451191.

Loh, M. M., J. I. Levy, J. D. Spengler, E. A. Houseman, & D. H. Bennett. (2007). Ranking cancer risks of organic hazardous air pollutants in the United States. *Environmental Health Perspectives* 115(8), 1160–68. doi: 10.1289/ehp.9884.

López Agüero, L. C., & Stella, A. M. (2007). Dermatología estética a través del tiempo. *Revista argentina de dermatología*, 88(4), 227-233.

Loretz, L. J., Api, A. M., Babcock, L., Barraja, L. M., Burdick, J., Cater, K. C., Jarrett, G., Mann, S., Pan, Y. H. L., Re, T. A., Renskers, K. J., & Scrafford, C. G. (2008). Exposure data for cosmetic products: Facial cleanser, hair conditioner, and eye shadow. *Food and Chemical Toxicology*, 46(5), 1516-1524. doi: 10.1016/j.fct.2007.12.011.

Maibach, H., & Menne, T. (1989). *Nickel and the Skin: Immunology and Toxicology* (1.^a ed.). CRC Press, 109 – 115.

Miyajima, H., Kono, S., Takahashi, Y., & Sugimoto, M. (2002). Increased Lipid Peroxidation and Mitochondrial Dysfunction in Aceruloplasminemia Brains. *Blood Cells, Molecules, And Diseases*, 29(3), 433-438. doi: 10.1006/bcmd.2002.0561.

Nicolson, P. T., & Shaw, I. (2000). *Ancient Egyptian materials and technology* (p. 175). Cambridge, UK: Cambridge University Press.

Nouioui, M. A., Mahjoubi, S., Ghorbel, A., Ben Haj Yahia, M., Amira, D., Ghorbel, H., & Hedhili, A. (2016). Health Risk Assessment of Heavy Metals in Traditional Cosmetics Sold in Tunisian Local Markets. *International Scholarly Research Notices*, 2016(4), 1-12. doi: 10.1155/2016/6296458.

Oumeish O. Y. (2001). The cultural and philosophical concepts of cosmetics in beauty and art through the medical history of mankind. *Clinics in dermatology*, 19(4), 375–386. doi: 10.1016/s0738-081x(01)00194-8.

Pachauri, V., & Flora, S. J. S. (2010). Chelation in metalintoxication. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(7), 2745–2788.

REGLAMENTO (CE) No 1223/2009 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 30 de noviembre de 2009 sobre los productos cosméticos (versión refundida) (2009).

Rodríguez Ruiz, S., Arroyo Figueroa, G., & Trejo Basurto, R. (2016). Uso de materias primas naturales en la elaboración de cosméticos y su control de calidad. *Jóvenes en la ciencia*, 2(1), 1476–1480. Recuperado de: <http://www.jovenesenlaciencia.ugto.mx/index.php/jovenesenlaciencia/article/view/1311>

Salama, A.K. (2016). Assessment of metals in cosmetics commonly used in Saudi Arabia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(10), 1-2. doi: 10.1007/s10661-016-5550-6.

Salvador, A., Pascual-Martí, M.C., Aragón, E., Chisvert, A., & March, J.G. (2000).

Determination of selenium, zinc and cadmium in antidandruff shampoos by atomic spectrometry after microwave assisted sample digestion. *Talanta*, 51(6), 1171-1177. doi: 10.1016/S0039-9140(00)00290-3.

Saxena, G., Kannan, G. M., Saksenad, N., Tirpude, R. J., & Flora, S. J. S. (2006). Lead using comet assay in rat blood. *Journal Cell Tissue Research*, 6, 763–768.

Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) (SCCS/1602/18). (2018). *The SCCS's notes of guidance for the testing of cosmetic ingredients and their safety evaluation, 10th Revision*, adopted this guidance document at its plenary meeting on 24 – 25 October 2018

Senesse, P., Meance, S., Cottet, V., Faivre, J., & Boutron-Ruault, M. (2004). High Dietary Iron and Copper and Risk of Colorectal Cancer: A Case-Control Study in Burgundy, France. *Nutrition And Cancer*, 49(1), 66-71. doi: 10.1207/s15327914nc4901_9.

Tamari, G. M. (1987). Metabolic role of minerals analytical and clinical considerations. *Medicine Organica*, 16, 36–40.

Ullah, H., Noreen, S., Fozia, Rehman, A., Waseem, A., Zubair, S., Adnan, M., & Ahmad, I. (2017). Comparative study of heavy metals content in cosmetic products of different countries marketed in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(1), 10-18. doi: 10.1016/j.arabjc.2013.09.021.

United States Food and Drug Administration (US FDA). (2019). Title 21-Food and Drugs. Chapter I-Food and Drug Administration, Department of Health and Human Services. Subchapter A – General. Part 74 -Listing of Color Additives Subject to Certification. Sec. 74.1306 D&C Red No.6. Recuperado de: <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=74.1306>

Uter, W., Aberer, W., Armario-Hita, J., Fernandez-Vozmediano, J., Ayala, F., & Balato, A. et al. (2012). Current patch test results with the European baseline series and extensions to it from the ‘European Surveillance System on Contact Allergy’ network, 2007-2008. *Contact Dermatitis*, 67(1), 9-19. doi: 10.1111/j.1600-0536.2012.02070.x.

Zota, A. R., & Shamasunder, B. (2017). The environmental injustice of beauty: framing chemical exposures from beauty products as a health disparities concern. *American Journal of Obstetrics and Gynecology*, 217(4), 418.e1-418.e6. doi: 10.1016/j.ajog.2017.07.020.