

# 高效液相色谱法测定化妆品中 23 种 香料类致敏成分

李兆杰<sup>1</sup>, 吕春莹<sup>1</sup>, 鞠玲燕<sup>1</sup>, 石桦<sup>2\*</sup>, 张慧敏<sup>3</sup>, 崔嘉<sup>1</sup>, 徐成刚<sup>1</sup>

(1. 威海出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 威海 264205; 2. 海军青岛特勤疗养中心, 青岛 266071;  
3. 威海海洋职业学院海洋生物与医药系, 威海 264300)

**摘要:** **目的** 建立同时测定化妆品中 23 种香料致敏成分的高效液相色谱法。**方法** 样品经乙腈超声提取 15 min, 以 8000 r/min 离心 5 min, 取上清液过滤后测定。采用 Agilent ZORBAX SB-C<sub>18</sub>(4.6 mm×250 mm, 5 μm) 色谱柱, 以乙腈-水为流动相梯度洗脱, 采用二极管阵列检测器多波长检测(200、210、240、290 nm)。**结果** 23 种致敏成分的定量限分别为 1.25、2.5、5.0、10.0 μg/kg, 线性范围内相关系数均大于 0.99。3 水平平均回收率为 80%~110%, 相对标准偏差为 1.2%~8.1%。**结论** 该方法简单、准确、快速, 适用于化妆品中 23 种致敏成分的测定。

**关键词:** 化妆品; 香料; 致敏成分; 高效液相色谱

## Determination of 23 perfume allergens in cosmetics by high performance liquid chromatography

LI Zhao-Jie<sup>1</sup>, LV Chun-Ying<sup>1</sup>, JU Ling-Yan<sup>1</sup>, SHI Hua<sup>2\*</sup>, ZHANG Hui-Min<sup>3</sup>,  
CUI Jia<sup>1</sup>, XU Cheng-Gang<sup>1</sup>

(1. The Technology Center of Weihai Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Weihai 264205, China;  
2. Navy Qingdao Special Service Recuperation Center, Qingdao 266071, China; 3. Department of Marine Biology and  
Medicine, Weihai Ocean  
Vocational College, Weihai 264300, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the simultaneous determination of 23 fragrances in cosmetics by high performance liquid chromatography. **Methods** The cosmetic samples were extracted supersonically with acetonitrile for 15 min and centrifuged at 8000 r/min for 5 min. The supernatant was separated on an Agilent Zorbax SB-C<sub>18</sub> column (4.6 mm×250 mm, 5 μm) by gradient elution using acetonitrile and water as the mobile phase, and diode array detectors (200, 210, 240, 290 nm) were used for multi-wavelength detection. **Results** The limits of quantitation of 23 allergens were 1.25, 2.5, 5.0, and 10.0 μg/kg, respectively. The method showed a good linearity with correlation coefficients above 0.99. The mean recoveries at three spiked levels were in the range of 80%-110% with relative standard deviations of 1.2%-8.1%. **Conclusion** The method is simple, accurate, and rapid, which is suitable for the determination of 23 perfume allergens in cosmetics samples.

**基金项目:** 国家认证认可监督管理委员会检验检疫行业标准制(修)订计划项目(2017B105)

**Fund:** Supported by Standard System (Revision) Plan of Inspection and Quarantine Industry of the State Accreditation and Accreditation Supervision and Administration Commission (2017B105)

\***通讯作者:** 石桦, 硕士, 主任医师, 主要从事医疗质量控制研究。E-mail: hunterlee\_81@163.com

\***Corresponding author:** SHI Hua, Chief Physician, Master, Navy Qingdao Special Service Recuperation Center, No.9, Taiwan Road, Shinan District, Qingdao 266002, China. E-mail: hunterlee\_81@163.com

**KEY WORDS:** cosmetics; perfume; allergens; high performance liquid chromatography

## 1 引言

过敏是一种人体对抗原物质产生的由免疫介导的不良反应,由此引起身体产生一系列临床病理生理的变化,严重时可能产生过敏性休克,甚至危及生命。进入 21 世纪以来,该病已成为最常见的全球性疾病之一。世界卫生组织(WHO)的数据表明,目前全球有 22%~25%的人患有过敏性疾病,并以每 10 年 23 倍的速度增加。因此过敏和抗过敏,是现代入面临的不可回避的严峻挑战。日常生活中能够引起人体过敏的物质很多,如食品、化妆品,其中由食品引发的过敏性疾病占过敏总数的 90%左右,为保障公众健康,很多国家和地区先后出台了相关的法律法规,通过对食品标签的标识标注以及对生产过程的控制,来降低食品中过敏原对公众健康带来的危害<sup>[1-4]</sup>。化妆品作为人们生活中必不可少的日用品,其中含有的香料、防腐剂和重金属等致敏成分,经常会让消费者因为使用化妆品而引起皮肤及其附属器病变,即通常所说的化妆品皮肤病。据中国化妆品人体不良反应监测结果显示:近年来,随着化妆品种类的增加,临床化妆品皮肤病的发病率连年增长,其中接触性皮炎占 70%以上<sup>[5]</sup>。然而化妆品的成分复杂,一般包含基质、香料、色素、防腐剂、植物提取物等。在这些成分中,最易引起化妆品过敏反应的主要是香料、防腐剂、对苯二胺、色素等。其中防腐剂、对苯二胺、色素等已经建立了相关的检测标准,而对化妆品中香料成分,我国仅建立了 19 种香料的气相色谱-质谱检测方法,香料类致敏成分检测不全。据统计,化妆品过敏中至少有 35%是由香料类致敏成分引起的<sup>[6]</sup>。我国《化妆品安全卫生规范》(2015 版)除对苯甲醇作为防腐剂规定限量为 1%外,其他香料过敏原均尚未规定限量。国外已经对化妆品中的香料致敏成分的含量进行了注明要求,如欧盟化妆品和非食品科学委员会在化妆品规程(Council Directive 76/768/EEC)第 7 次修正案中提出了化妆品中 26 种香料类致敏成分(包括 2 种植物提取物)的提示值(驻留类化妆品为 0.001%,非驻留类化妆品为 0.01%),并明确规定,若高于该提示值,必须在化妆品的成分表中注明<sup>[7]</sup>。因此,建立一种能够全面的检测化妆品中香料类致敏成分的方法尤为重要。

目前,文献报道的化妆品香料类致敏成分的检测方法主要有气相色谱-质谱法和液相色谱法。其中气相色谱-质谱法能够同时检测多种致敏原类物质<sup>[8-12]</sup>,如陈捷等<sup>[13]</sup>建立了化妆品中 24 种过敏原的气相色谱-质谱测定方法,方法在定量限、灵敏度等方面均较好,尤其应用质谱进行定性更准确,但是对仪器条件要求较高,方法比较复杂。使用液相色谱法检测化妆品中致敏原更具实用性,如席海

伟等<sup>[14]</sup>应用液相色谱法对化妆品中 17 种致敏原进行同时测定,其定量限虽能达到欧盟要求,但也存在种类不全的问题。Villa 等<sup>[15]</sup>建立了 24 种过敏原同时测定的高效液相色谱方法,但是有几种过敏原的分离效果不好,因此难以准确定量。

本文建立了一种能同时分离并测定化妆品中 23 种香料类致敏成分的高效液相色谱方法,方法简单、快速、准确,能够为化妆品中香料类致敏成分提供更加全面的检测。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

Agilent 1260 型高效液相色谱仪(安捷伦科技有限公司); Milli Q 超纯水仪(电阻 18.2 MΩ, 美国 Millipore 公司); SB5200 超声波清洗器(上海必能信超声有限公司); CR22N 高速冷冻离心机(日本 Hitachi 公司)。

茴香醇、丁香酚、金合欢醇、新铃兰醛、香叶醇、芳樟醇、香茅醇、戊基肉桂醇、苯甲酸苄酯、铃兰醛、苜烯、苯甲醇、肉桂醇、香豆素、异丁香酚、庚炔酸基甲酯、水杨酸苄酯、肉桂酸苄酯、柠檬醛、 $\alpha$ -异甲基紫罗兰酮、肉桂醛、戊基肉桂醇、己基肉桂醛标准品(纯度 > 99%, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司)、甲醇(色谱纯, 德国 Merck 公司)。

### 2.2 色谱条件

色谱柱: Agilent ZORBAX SB-C<sub>18</sub>(4.6 mm×250 mm, 5 μm); 流动相: 乙腈(A)和水(B), 梯度洗脱程序见表 1。进样量: 20 μL; 柱温: 25 °C; 检测波长见表 2。

表 1 梯度洗脱条件  
Table 1 Gradient elution conditions

时间/min	乙腈/%	水/%	流速/(mL/min)
0	42	58	0.7
8	42	58	0.7
18	60	40	1
30	60	40	1
45	85	15	1
48	42	58	0.7

### 2.3 标准溶液的配制

分别精确称取 23 种致敏成分的标准品各 10.0 mg(精确至 0.1 mg)于 10 mL 容量瓶中,用乙腈溶解并定容,分别

配成 1000 mg/L 的标准储备液。将标准储备液配制成混合标准溶液再将其稀释成系列混合标准工作溶液, 4 °C 避光保存。

## 2.4 样品前处理

称取化妆品样品 1.000 g, 置于 50 mL 离心管中, 加乙腈 5 mL, 充分振荡混匀, 加入 2 g 无水硫酸钠脱水, 置于超声波清洗器中提取 15 min, 以 8000 r/min 离心 5 min, 上清液过 0.45 μm 微孔有机滤膜, 滤液供高效液相色谱测定。

## 3 结果与分析

### 3.1 前处理条件的优化

#### 3.1.1 提取试剂的选择

化妆品中的 23 种致敏化合物有一定的极性, 易溶于甲醇、乙醇、乙腈, 故应选择极性溶剂萃取。实验分别用甲醇、乙醇、乙腈对加标样品(加标浓度为 1 倍定量限)进行提取, 结果显示甲醇仅对茴香醇、肉桂醛、戊基肉桂醛、己基肉桂醛、苧烯提取效率较好, 对大部分过敏原提取效率较低, 新铃兰醛未检出。乙醇仅对戊基肉桂醛、己基肉桂醛和苧烯提取效率较好, 对大部分过敏原提取效率较低。乙腈对 23 种过敏原的提取效率在 91.95%~105.8% 之间, 精密度在 1.7%~8.1% 之间, 回收率较高, 结果重复性比较好, 因此, 选用乙腈作为提取试剂。

#### 3.1.2 超声提取时间的选择

实验分别考察了 5、10、15、20、25、30 min 超声时间对回收率的影响, 结果显示随着超声时间的增加, 大部分过敏原回收率呈现递增趋势, 但在超声 15 min 以后, 回

收率趋于稳定, 且精密度均控制在 10% 以内。因此, 超声提取时间选择 15 min。

### 3.2 色谱条件的优化

#### 3.2.1 色谱柱的选择

实验选择了 Eclipse XDB-C<sub>18</sub>(4.6 mm×250 mm, 5 μm)、Proshell EC-C<sub>18</sub>(4.6 mm×100 mm, 2.7 μm)、ZORBAX SB-C<sub>18</sub>(4.6 mm×250 mm, 5 μm) 等 3 种色谱柱。在对每种色谱柱进行试验时, 尝试改变流动相洗脱条件, 尽可能使各种化合物得到有效分离。结果表明 Proshell EC-C<sub>18</sub> 分离效果很差。Eclipse XDB-C<sub>18</sub> 和 ZORBAX SB-C<sub>18</sub> 分离效果较好, 两者相比, ZORBAX SB-C<sub>18</sub> 对苯甲醇、肉桂醇、香豆素、肉桂醛、新铃兰醛等几种较难分离的化合物分离效果更好, 因此, 选用 ZORBAX SB-C<sub>18</sub>(4.6 mm×250 mm, 5 μm) 柱。

#### 3.2.2 检测波长的选择

采集每种过敏原标准物质 190~400 nm 吸收光谱图, 确定每种化合物的最大吸收波长, 对相同或接近的最大吸收波长的化合物进行归类。结果见表 2。各化合物的最大吸收波长作为检测时的波长。

#### 3.2.3 流动相的选择

实验分别考察了乙腈-水、甲醇-水、乙腈-乙酸铵溶液(2 mmol/L) 3 组流动相对 23 种化合物的分离效果和峰形的影响。结果显示乙腈-水流动相对 23 种化合物的分离效果最好, 而且峰形也最好, 因此选择乙腈-水作为流动相。但是在用乙腈-水作为流动相时, 我们尝试各种梯度和流速, 仍然有几种不能完全分开, 因此将 23 种化合物进行分组, 分组情况见表 3。

表 2 23 种过敏原的最大吸收波长

Table 2 Maximum absorption wavelengths of 23 allergens

检测化合物种类	最大吸收波长/nm
茴香醇、丁香酚、金合欢醇、新铃兰醛、香叶醇、芳樟醇、香茅醇、戊基肉桂醇、苯甲酸苄酯、铃兰醛、苧烯	200
苯甲醇、肉桂醇、香豆素、异丁香酚、庚炔酸基甲酯、水杨酸苄酯、肉桂酸苄酯	210
柠檬醛、α-异甲基紫罗兰酮	240
肉桂醛、戊基肉桂醛、己基肉桂醛	290

表 3 检测分组

Table 3 Detection grouping

检测波长/nm	检测化合物种类
第一组	200 新铃兰醛、香叶醇、芳樟醇、香茅醇、戊基肉桂醇、苯甲酸苄酯、铃兰醛、苧烯
	210 苯甲醇、香豆素、异丁香酚、庚炔酸基甲酯、水杨酸苄酯、肉桂酸苄酯
	240 α-异甲基紫罗兰酮
	290 肉桂醛、戊基肉桂醛、己基肉桂醛
第二组	200 茴香醇、丁香酚、金合欢醇
	210 肉桂醇
	240 柠檬醛

### 3.3 方法验证参数

#### 3.3.1 测定范围

考察 23 种化合物 1、2、5、10、20、100 倍定量限范围内的线性关系、相关系数, 确认 23 种化合物的测定范围。结果见表 4。由表可知, 23 种化合物在 1 倍定量限~100 倍定量限范围内线性关系良好, 相关系数均在 0.99 以上。因此 23 种化合物的测定范围分别为 1.25~125、2.5~250、5~500、10~1000 mg/kg, 具体见表 4。

#### 3.3.2 定量限

因目前国际国内对 23 种香料类过敏原均无明确的限量要求, 仅欧盟规定一个提示值(驻留类化妆品为 0.001%, 非驻留类化妆品为 0.01%, ) , 并明确规定, 若高于该限量值, 必须在化妆品的成分表中注明。但欧盟规定的这个限量值并不是最大允许限量。因此, 我们仅对 23 种致敏成分的定量限进行验证。根据定量限的设定要求, 选用霜和露 2 类基质。另外, 根据  $S/N=10$  数值初步确定定量限浓度, 然后进行验证, 结果见表 5。由表 5 可知, 23 种化合物的定量限分别为 1.25、2.5、5.0、10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 满足欧盟提示值的规定。霜基质的添加回收率为 89.6%~106.4%, 相对标准偏

差 (relative standard deviation, RSD) 为 1.2%~5.9%, 露基质的添加回收率为 91.9%~105.8%, 相对标准偏差为 1.7%~8.1%。

#### 3.3.3 准确度

选用膏、霜 2 种基质。每种基质分为 3 组, 每组 6 个平行, 每组基质分别添加 1 倍定量限、2 倍定量限、10 倍定量限浓度, 分析样品并计算每个样品中分析物的浓度。根据公式计算回收率(%回收率=100×测得含量/添加水平), 计算平均回收率, 并由每水平 6 个平行测试结果计算相对标准偏差。结果见表 5。由表 5 可知, 23 种化合物, 在不同添加水平, 在 2 种不同基质中的平均回收率均在 80%~110%之间。

#### 3.3.4 重复性

重复性试验同准确度试验。结果见表 6。由表 6 可知, 23 种化合物, 在霜基质中, 1 倍定量限的 RSD 在 0.8%~4.9%, 2 倍定量限 RSD 的在 0.6%~7.0%, 10 倍定量限的 RSD 在 0.9%~4.3%。在露基质中, 1 倍定量限的 RSD 在 1.6%~6.9%, 2 倍定量限的 RSD 在 0.9%~9.3%, 10 倍定量限的 RSD 在 0.5%~5.2%。

表 4 23 种化合物的校正曲线及曲线范围  
Table 4 Correction curves and curve ranges of 23 compounds

序号	化合物	校正曲线	曲线范围/(mg/kg)	相关系数( $r^2$ )
1	茴香醇	$Y=355.2X-95.2$	2.5~250	0.9961
2	苯甲醇	$Y=3172.8X+10.0$	2.5~250	0.9995
3	肉桂醇	$Y=180.2X+5.6$	2.5~250	0.9999
4	香豆素	$Y=248.7X+28.7$	2.5~250	0.9995
5	肉桂醛	$Y=331.3X-8.1$	1.25~125	0.9989
6	新铃兰醛	$Y=8.6X-18.8$	10~1000	0.9997
7	丁香酚	$Y=279.8X-58.5$	2.5~250	0.9999
8	异丁香酚	$Y=152.2X-99.1$	2~200	0.9995
9	香叶醇	$Y=144.8X-8.5$	5~500	0.9996
10	芳樟醇	$Y=74.3X-52.1$	10~1000	0.9999
11	香茅醇	$Y=63.5X+27.5$	10~1000	0.9999
12	柠檬醛	$Y=55.1X+2.3$	10~1000	0.9998
13	庚炔酸基甲酯	$Y=68.8X-29.0$	10~1000	0.9995
14	戊基肉桂醇	$Y=106.7X+26.0$	10~1000	1.0000
15	苯甲酸苄酯	$Y=287.9X+62.6$	2.5~250	1.0000
16	水杨酸苄酯	$Y=258.9X-46.5$	2.5~250	0.9988
17	肉桂酸苄酯	$Y=148.9X-22.4$	5~500	1.0000
18	铃兰醛	$Y=106.5X+42.0$	10~1000	0.9997
19	金合欢醇	$Y=44.0X+174.4$	10~1000	0.9940
20	$\alpha$ -异甲基紫罗兰酮	$Y=151.4X+94.4$	10~1000	0.9999
21	戊基肉桂醛	$Y=80.5X+5.0$	10~1000	0.9995
22	己基肉桂醛	$Y=133.8X+102.5$	10~1000	1.0000
23	苧烯	$Y=55.8X+150.9$	10~1000	0.9995

表 5 定量限的验证(n=6)  
Table 5 Validation of limits of quantitation (n=6)

化合物	定量限/(mg/kg)	添加水平/(mg/kg)	霜		露	
			回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
茴香醇	2.5	2.5	96.4	3.6	96.8	4.6
苯甲醇	2.5	2.5	97.8	2.4	97.0	4.2
肉桂醇	2.5	2.5	103.4	3.0	98.6	4.9
香豆素	2.5	2.5	93.8	2.1	95.0	3.3
肉桂醛	1.25	1.25	95.2	4.8	96.0	3.4
新铃兰醛	10	10	98.2	2.1	101.7	3.2
丁香酚	2.5	2.5	106.4	1.2	105.8	1.7
异丁香酚	2	2	93.0	1.5	93.1	1.8
香叶醇	5	5	104.6	2.4	105.6	2.8
芳樟醇	10	10	99.2	5.9	100.2	4.6
香茅醇	10	10	94.9	3.6	96.8	4.5
柠檬醛	10	10	101.8	2.6	99.5	3.7
庚炔酸基甲酯	10	10	100.6	3.0	101.5	2.6
戊基肉桂醇	10	10	94.4	2.9	94.6	2.5
苯甲酸苄酯	2.5	2.5	99.2	2.6	93.6	1.7
水杨酸苄酯	2.5	2.5	104.6	2.6	104.6	2.2
肉桂酸苄酯	5	5	96.4	4.0	97.3	3.8
铃兰醛	10	10	100.5	4.1	101.5	3.3
金合欢醇	10	10	89.6	5.5	93.2	8.1
α-异甲基紫罗兰酮	10	10	98.9	5.1	96.1	2.1
戊基肉桂醛	10	10	93.8	5.5	92.3	2.0
己基肉桂醛	10	10	93.1	4.3	91.9	2.3
苧烯	10	10	100.3	4.8	98.3	4.7

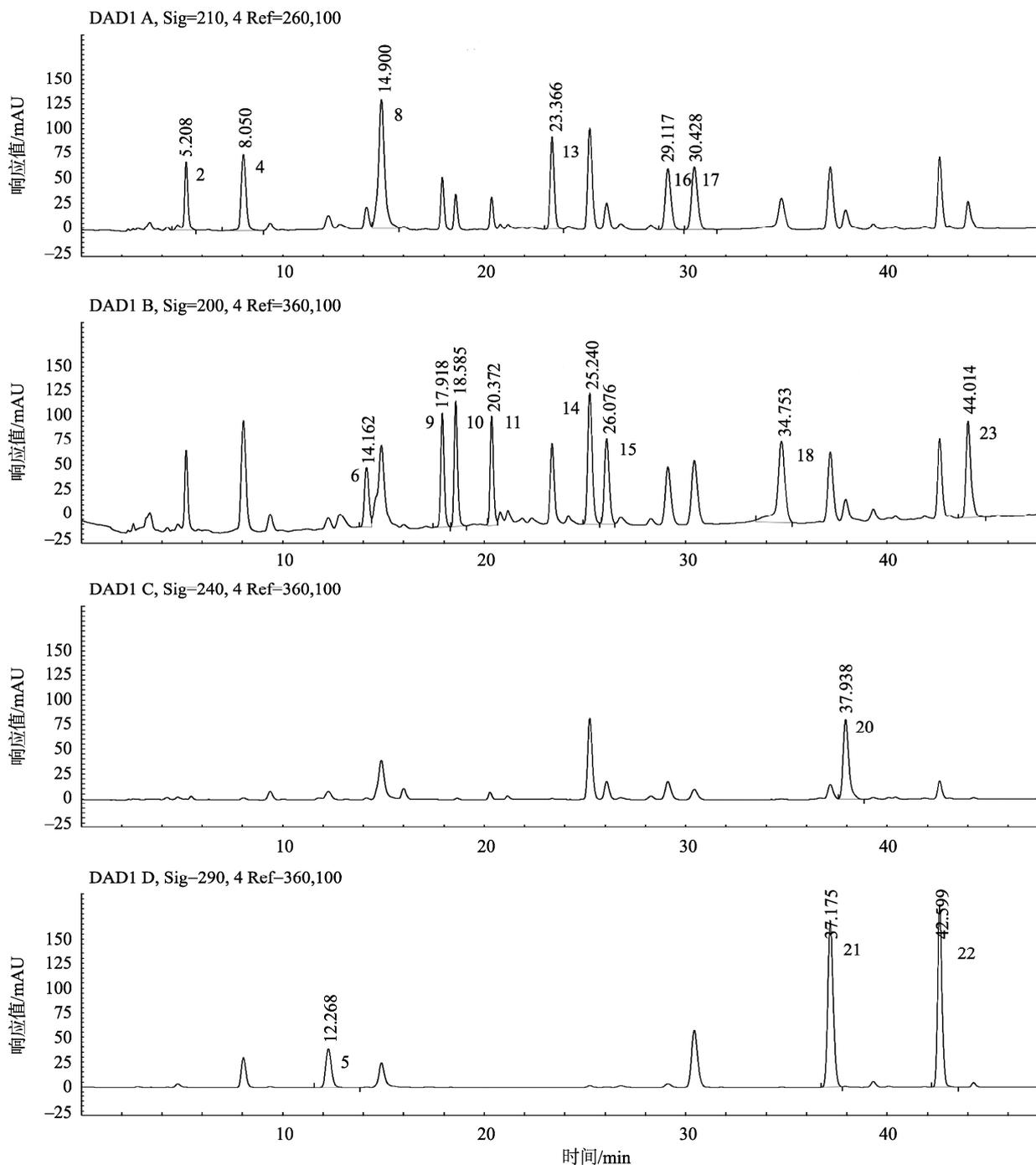
表 6 准确度的验证(n=6)  
Table 6 Validation of accuracy (n=6)

化合物	添加浓度/(mg/kg)	霜				露							
		回收率/%		RSD/%		回收率/%		RSD/%					
茴香醇	2.5、5.0、25.0	102.3	90.3	87.8	0.8	0.9	1.2	101.7	91.2	83.5	2.9	1.3	0.9
苯甲醇	2.5、5.0、25.0	98.7	95.5	97.0	3.1	1.1	1.7	99.7	97.7	98.2	3.9	2.3	4.6
肉桂醇	2.5、5.0、25.0	103.7	87.2	81.3	2.3	1.1	1.9	102.7	106.3	82.3	1.6	4.6	1.4
香豆素	2.5、5.0、25.0	98.3	106.2	96.2	3.9	1.3	2.1	99.0	107.0	97.8	5.1	1.6	2.0
肉桂醛	1.25、2.5、12.50	105.3	106.7	96.6	2.0	3.5	0.8	103.3	107.0	98.5	3.8	2.3	1.9
新铃兰醛	10.0、20.0、50.0	101.8	104.6	102.7	4.8	7.0	3.3	99.5	101.3	101.1	4.6	9.3	2.5
丁香酚	2.5、5.0、25.0	107.0	99.5	90.5	2.6	1.2	0.9	107.3	98.0	92.2	2.5	3.1	0.5
异丁香酚	2.0、4.0、20.0	106.1	100.3	96.8	4.1	0.8	2.0	107.4	100.1	97.0	2.0	1.1	2.3
香叶醇	5.0、10.0、50.0	107.3	109.4	98.7	1.0	1.1	2.7	109.5	109.6	99.8	3.9	2.7	2.2
芳樟醇	10.0、20.0、100.0	100.6	101.5	97.2	1.2	1.5	2.5	99.8	102.5	99.0	3.7	2.9	3.2
香茅醇	10.0、20.0、100.0	100.3	109.5	99.2	2.7	0.6	2.5	102.1	107.0	99.5	4.1	2.1	3.7
柠檬醛	10.0、20.0、100.0	87.3	95.9	96.3	2.7	2.7	1.4	85.0	82.6	88.9	2.8	2.2	1.4
庚炔酸基甲酯	10.0、20.0、100.0	104.5	100.3	97.1	2.3	0.9	1.9	104.8	102.1	99.5	3.4	1.8	2.6
戊基肉桂醇	10.0、20.0、100.0	102.9	107.2	93.7	1.9	1.2	2.4	100.3	108.2	95.0	2.5	0.9	1.0
苯甲酸苄酯	2.5、5.0、25.0	98.3	97.7	95.2	2.7	1.5	2.5	97.3	97.3	96.4	5.0	2.1	5.2
水杨酸苄酯	2.5、5.0、25.0	104.3	109.2	97.7	1.9	1.5	2.6	106.3	109.0	98.0	3.7	1.6	2.7
肉桂酸苄酯	5.0、10.0、50.0	108.3	106.2	95.8	1.7	1.0	1.1	105.0	105.6	99.2	6.9	2.1	2.0
铃兰醛	10.0、20.0、100.0	85.2	91.6	93.2	4.9	1.2	1.3	86.5	90.2	96.4	2.8	1.2	3.2
金合欢醇	10.0、20.0、100.0	86.1	90.0	108.7	4.1	5.1	4.3	88.8	92.0	106.0	5.2	4.5	3.9
α-异甲基紫罗兰酮	10.0、20.0、100.0	106.8	98.7	96.5	1.7	1.2	1.9	106.6	98.4	98.6	1.9	1.4	3.4
戊基肉桂醛	10.0、20.0、100.0	108.7	101.8	95.7	1.2	1.1	1.0	102.7	102.0	98.0	6.5	1.1	2.3
己基肉桂醛	10.0、20.0、100.0	94.5	102.3	95.6	1.7	0.9	1.2	93.9	102.7	97.3	5.1	1.0	1.3
苧烯	10.0、20.0、100.0	83.0	96.5	103.2	2.3	1.7	2.4	85.3	96.3	101.1	4.5	3.7	3.4

## 3.3.5 特异性

方法的特异性通过以下几方面实现:一是代表性色谱图以及特定的出峰时间,见图1、图2,每种化合物在特定最大吸收下,在特定时间具有典型色谱峰。二是通过每种化合物的光谱特征,每种化合物都有各自特征光谱。三是分析霜和露2种代表性空白样品,检查在目标分析物出

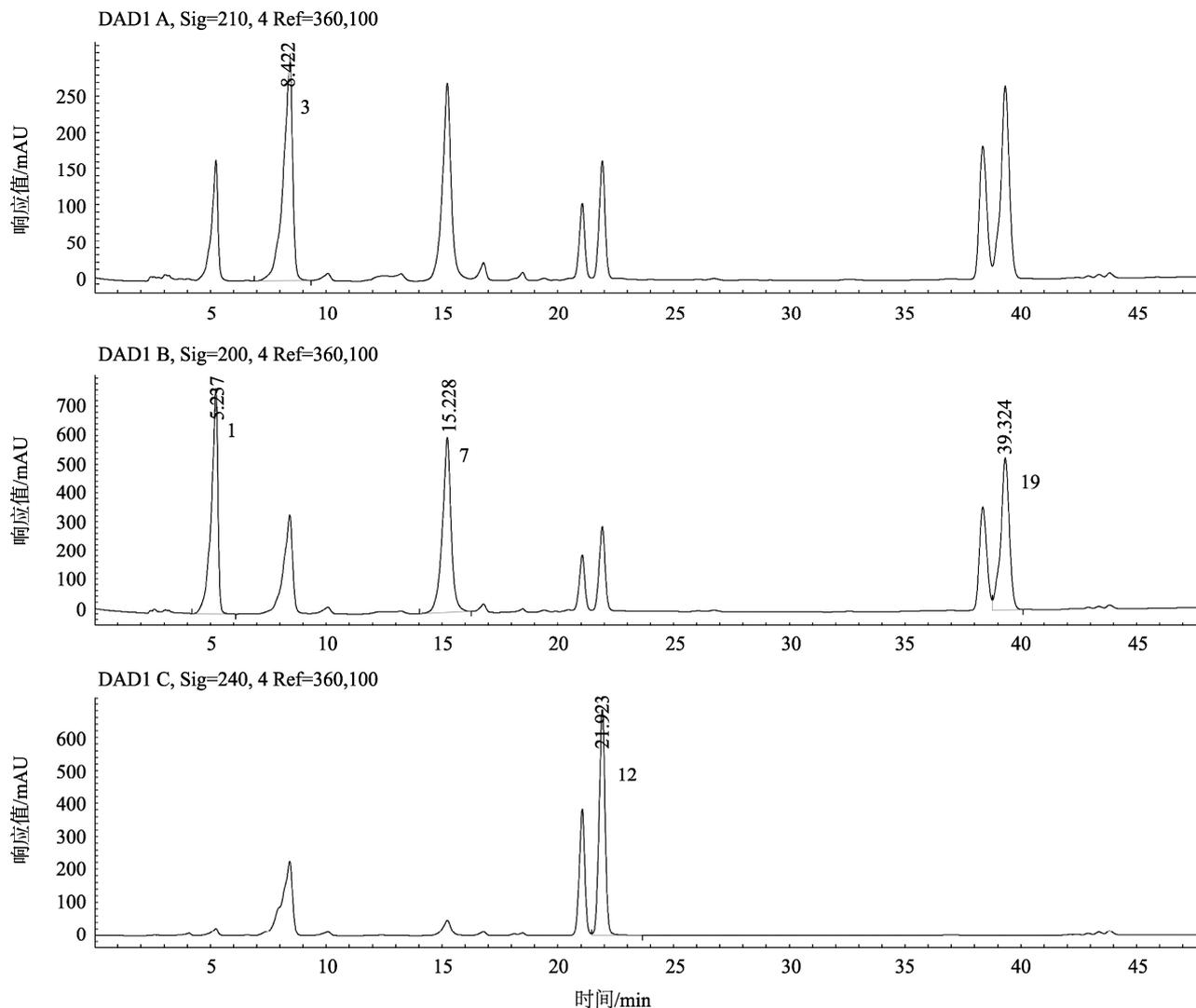
现区域是否有干扰(信号、峰等),然后在代表性空白样品中添加一定浓度的目标化合物,看其是否具有典型分离不受基质干扰。结果表明,23种化合物基本不受化妆品中基质干扰,出峰时间与基质杂峰可以有效分离。综上说明方法的特异性较好。



注:2-苯甲醇;4-香豆素;5-肉桂酰胺;6-新铃兰醛;8-异丁香酚;9-香味醇;10-芳樟醇;11-香茅醇;13-甲基庚炔碳酸盐;14-戊基肉桂醇;15-苯甲酸苄酯;16-水杨酸苄酯;17-肉桂酸苄酯;18-铃兰醛;20- $\alpha$ -异甲基紫罗兰酮;21-戊基肉桂醛;22-己基肉桂醛;23-苧烯

图1 第一组混合标准溶液色谱图

Fig.1 Chromatogram of the first group of mixed standard solution



注: 1-茴香醇; 3-肉桂醇; 7-丁香酚; 12-柠檬醛; 19-法尼醇。

图2 第二组混合标准溶液色谱图

Fig.2 Chromatogram of the second group of mixed standard solution

### 3.4 实际样品的检测

分别对膏霜类、水剂类、粉类等不同类型的进口化妆品 10 件和国产化妆品 10 件进行测定。结果表明, 所抽检的化妆品均未检测到 23 种致敏原成分。

## 4 结论

在对化妆品中 26 种香料类致敏成分建立检测方法时, 其中橡苔提取物和树苔提取物两种天然香料为混合物, 在检测上, 尤其与其他多种化合物同时检测时, 存在定性、定量方面的困难<sup>[16-19]</sup>; 羟基香茅醛因结构组成关系(几乎没有发色集团), 其在紫外响应下非常低, 而且在色谱柱上不易保留, 出峰时间非常早。另外, 化妆品基质复杂, 对羟基香茅醛干扰非常大, 导致定性定量困难。因此, 本文建

立了高效液相色谱法测定化妆品中 23 种香料类致敏成分的检测方法, 其定量限、回收率、准确度、重复性、特异性等各项技术指标均符合要求, 在 1~100 倍定量限测定范围内线性关系良好, 适用于化妆品的实际检验工作。

### 参考文献

- [1] 陈颖. 食物过敏与食品过敏原[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(4): 233-234.  
Chen Y. Food allergy and food allergens [J]. J Food Saf Qual, 2012, 3(4): 233-234.
- [2] Aurelien R, Elise C, Christophe P, *et al.* Determination of suspected fragrance allergens extended list by two dimensional gas chromatography mass spectrometry in ready to inject samples [J]. J Chromatogr A, 2015, (1404): 95-103.
- [3] 高瑞芳, 李祥胜. 高效液相色谱法同时测定化妆品中香豆素等 15 种化

- 合物[J]. 日用化学工业, 2017, 47(12): 719-722.
- Gao RF, Li XS. Simultaneous determination of coumarin and other 14 compounds in cosmetics by high performance liquid chromatography [J]. China Surf Deterg Cosmet, 2017, 47(12): 719-722.
- [4] 孟宪双, 马强, 袁汉成, 等. 化妆品中致敏原香豆素及其衍生物的高效液相色谱法测定及质谱确证[J]. 分析测试学报, 2016, 35(7): 799-804.
- Meng XS, Ma Q, Yuan HC, *et al.* Determination of allergen coumarin and its derivatives in cosmetics by high performance liquid chromatography and confirmation by mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2016, 35(7): 799-804.
- [5] Qin YH. Regulation and evaluation of safety and efficacy for cosmetics [Z]. 2010
- [6] 王文慧, 李邻峰, 路雪艳. 化妆品过敏的常见变应原及诊断[J]. 中国工业医学杂志, 2006, (19): 223-227.
- Wang WH, Li LF, Lu XY. Common allergens and diagnosis of cosmetic allergies [J]. Chin J Ind Med, 2006, (19): 223-227.
- [7] European Parliament Directive 2003/15/EC of the European Parliament and of the Council of 27 February 2003 am ending Council Directive 76/768/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to Cosmetic Products [Z].
- [8] Chaintreau A, Joula IND, Mar INC, *et al.* GC-MS quantitation of fragrance compounds suspected to cause skin reactions [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(22): 6398-6403.
- [9] Lejis H, Broekhans J, Van-Pelt L, *et al.* Quantitative analysis of the 26 allergens for cosmetic labeling in fragrance raw materials and perfume oils [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(14): 5487-5491.
- [10] Bassereau M, Cha-Intreau A, Duperrex S, *et al.* GC-MS quantification of suspected volatile allergens in fragrances II. Data treatment strategies and method performances [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(1): 25-31.
- [11] 王超, 王星, 季美琴. 气相色谱-质谱法分析化妆品中 16 种香精香料[J]. 分析实验室, 2006, 25(11): 118-122.
- Wang C, Wang X, Ji MQ. Analysis of 16 flavors and fragrances in cosmetics by gas chromatography mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2006, 25(11): 118-122.
- [12] Lamas JP, Sanch EP, Garcia J, *et al.* Solid-phase micro extraction gas chromatography mass spectrometry determination of fragrance allergens in baby bathwater [J]. Anal Bioanal Chem, 2005, 394(5): 1399-1411.
- [13] 陈捷, 焦红, 叶弘毅, 等. 化妆品中 24 种过敏原的气相色谱-质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2012, 31(3): 261-266.
- Chen J, Jiao H, Ye HY, *et al.* Determination of 24 allergens in suspicious cosmetics by gas chromatography mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2012, 31(3): 261-266.
- [14] 席海为, 马强, 李强, 等. 高效液相色谱法对化妆品中 17 种致敏原的同时测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(1): 46-50.
- Xi HW, Ma Q, Li Q, *et al.* Simultaneous determination of 17 allergens in cosmetics by high performance liquid chromatography [J]. J Instrum Anal, 2010, 29(1): 46-50.
- [15] Villa C, Gambaro R, Mariani E, *et al.* High-performance liquid chromatographic method for the simultaneous determination of 24 fragrance allergens to study scented products [J]. J Pharm Biom Anal, 2007, 44: 755-762.
- [16] 高芸, 刘百战, 朱晓兰, 等. 气相色谱-质谱法分析橡苔浸膏中的挥发性化学成分[J]. 色谱, 2000, 18(3): 251-253.
- Gao Y, Liu BZ, Zhu XL, *et al.* Analysis of volatile constituents in oak moss extract by gas chromatography mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2000, 18(3): 251-253.
- [17] 冒德寿, 刘强, 侯春, 等. 橡苔浸膏挥发物的固相微萃取-气相色谱-质谱法分析[J]. 色谱, 2005, 23(3): 323.
- Mao DS, Liu Q, Hou C, *et al.* Analysis of volatile compounds in oak moss extract by solid phase micro extraction and gas chromatography mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2005, 23(3): 323.
- [18] 刘思然, 董晓杰, 朱英. 气相色谱-质谱法检测香精水中橡苔和树苔提取物[J]. 环境卫生学杂志, 2016, 6(6): 415-419.
- Liu SR, Dong XJ, Zhu Y. GC-MS determination of extracts from oak and tree moss in perfume [J]. J Environ Hyg, 2016, 6(6): 415-419.
- [19] 王玉健, 庞道标, 符灵梅, 等. 化妆品中过敏性香料及检测技术研究进展[J]. 日用化学工业, 2018, 48(1): 51-56.
- Wang YJ, Pang DB, Fu LM, *et al.* Research progress on allergic fragrances in cosmetics and detection technology [J]. China Surf Deterg Cosmet, 2018, 48(1): 51-56.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



李兆杰, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测及方法开发研究。  
E-mail: 94743836@qq.com



石桦, 硕士, 主任医师, 主要从事医疗质量控制研究。  
E-mail: hunterlee\_81@163.com