

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定化妆品中糖皮质激素类药物

范小龙, 吴婉琴, 黄 坤, 朱晓玲, 王会霞*

(湖北省食品质量监督检验研究院, 湖北省食品质量安全检测工程技术研究中心, 武汉 430000)

摘要: 目的 建立 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定化妆品中 16 种糖皮质激素类药物的检测方法。**方法** 样品经 1% (V/V) 甲酸-乙腈提取, 加入氯化钠进行盐析, 提取液经 C₁₈ 50 mg、N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA) 100 mg、MgSO₄ 150 mg 净化, 采用 Thermo Acclaim RSLC 120 C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 2.2 μm) 进行分离, 电喷雾正离子多反应监测扫描(multiple reaction monitoring, MRM) 模式下进行测定, 外标法定量。**结果** 16 种糖皮质激素在线性范围 1~100 ng/mL 内线性良好, 相关系数 r^2 在 0.991~0.999 之间, 方法定量限为 10 μg/kg, 16 种糖皮质激素平均回收率在 76.5%~109.3% 之间, 相对标准偏差为 0.77%~2.41%。**结论** 该方法操作简单、净化效果好、灵敏度、准确度和精密度均符合多残留检测技术要求, 解决了化妆品中糖皮质激素类药物检测提取过程过于繁琐的问题, 可为化妆品检测提供更方便、更快捷的检测方法支持。

关键词: QuEChERS; 超高效液相-串联质谱法; 化妆品; 糖皮质激素类药物

Rapid determination of glucocorticoids in cosmetics by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

FAN Xiao-Long, WU Wan-Qin, HUANG Kun, ZHU Xiao-Ling, WANG Hui-Xia*

(Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Quality and Safety Test Office, Wuhan 430000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the rapid determination of 16 glucocorticoids in cosmetics by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Methods** Samples were extracted by 1% (V/V) formic acid and acetonitrile and added with NaCl for salting out. The extract was purified by C₁₈ 50 mg, primary secondary amine (PSA) 100 mg and MgSO₄ 150 mg, and Thermo Acclaim RSLC 120 C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 2.2 μm) was used for separation. Electrospray positive ion multiple reaction monitoring (MRM) mode was used to determine the content and the external standard method was used for quantitative analysis. **Results** The linear range of 16 glucocorticoids was 1–100 ng/mL, and the correlation coefficient r^2 was 0.991–0.999. The recovery rates of 16 glucocorticoids were between 76.5% and 109.3%, the relative standard deviations (RSDs) was 0.77%–2.41%. **Conclusion** This method is simple, effective, sensitive, accurate and precise, and meets the requirements of multi-residue detection technology. It solves the problem that the detection and extraction process of glucocorticoids in cosmetics is too complicated, which can provide more convenient and faster detection method support for cosmetics detection.

*通信作者: 王会霞, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 972567848@qq.com

*Corresponding author: WANG Hui-Xia, Senior Engineer, Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, No.8 Yaojian-er Road, Donghu New Technology Development Zone, Wuhan 430000, China. E-mail: 972567848@qq.com

KEY WORDS: QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; cosmetics; glucocorticoids

0 引言

随着经济快速发展和生活水平提高,我国化妆品市场蓬勃发展,在带来巨大经济效益的同时,化妆品的质量安全也越来越成为人们关注的焦点,其中化妆品非法添加激素的现象尤为突出^[1]。糖皮质激素又名“肾上腺皮质激素”,是由肾上腺皮质分泌的一类甾体激素,主要为皮质醇、多糖、脂肪和蛋白质等,在生物合成和代谢过程中具有较强的调节作用,还具有抑制免疫应答、抗炎、抗毒、抗休克作用^[2]。我国现行《化妆品安全技术规范》(2015年版)^[3]及欧盟化妆品指令 76/768/EEC^[4]等法规均明确规定将激素列为禁用组分,但因激素对皮肤有明显的消炎祛痘、美白护肤等作用,一些不法生产商依然往化妆品中添加激素,以谋不当利益。消费者在不知情的情况下长期使用这种化妆品,会对身体健康造成严重影响,如皮肤变薄、发红、发痒、代谢紊乱甚至患癌等^[5]。因此,建立化妆品中糖皮质激素类药物的快速测定十分必要,不仅有助于提高政府的监管能力,而且有利于保障消费者利益和身体健康。

目前,糖皮质激素检测手段主要有气相色谱法^[6-7]、高效液相色谱法^[8-9]、气相色谱-质谱法^[10]和液相色谱-质谱法^[11-13]。气相色谱法和高效液相色谱法的灵敏度低,选择性差,气相色谱-质谱法需要繁琐的衍生过程。高效液相色谱-质谱法因具有较高的灵敏度和特异性,已成为痕量药物分析的首选方法,但高效液相色谱-质谱法仍需要较好的净化效率来减少基质影响,以保证仪器的稳定性,传统的前处理方法大多数是选择固相萃取柱净化样品的的方法,而在固相萃取柱选择上必须选择适合目标化合物的萃取柱,选择合适的萃取柱往往需要通过目标化合物的化学性质或者回收率实验来确定,这些方面都需要花费大量的时间,且固相萃取柱法净化的过程也比较耗时,所以选择合适的、快速的净化方法是有必要的。QuEChERS(quick、easy、cheap、effective、rugged、safety)法即为“快速、简易、廉价、有效、稳定、安全”的萃取方法。自诞生以来已经在农药残留、兽药残留分析中得到了广泛应用^[14-16]。本研究建立了化妆品中 16 种糖皮质激素类药物残留的超高效液相色谱-串联质谱检测方法,采用 QuEChERS 前处理方法进行净化提取,以简化实验前处理过程,提高实验效率,以期化妆品检测提供更方便、更快捷的检测方法支持。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

1.1.1 标准品与试剂

标准物质:醋酸地塞米松(100122-201707)、丙酸倍

氯米松(100119-201504)、醋酸氢化可的松(100013-201408)、醋酸可的松(100123-201204)、氟米松(510006-201301)、甲泼尼龙(100828-201603)、哈西奈德(100146-201504)、曲安西龙(100333-201102)、醋酸泼尼松 100012-201407、氢化可的松(100152-201707)、倍他米松(100118-201204)、泼尼松龙(100153-201405)(纯度均不低于 99%,中国食品药品检定研究院);曲安奈德(G156548)、地塞米松(G133411)、氟氢缩松(832758)(纯度均不低于 98%,德国 Dr.Ehrenstorfer 公司);醋酸氟氢缩松(D1-11-7)(纯度为 98.5%,美国 CATO 公司)。

乙腈、甲酸(色谱纯,美国 Fisher 公司);正己烷、氯化钠、无水硫酸镁(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);吸附剂 C₁₈、N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)(天津博纳艾杰尔公司)。

1.1.2 样品来源

化妆品样品包括水剂、乳液、膏霜及粉剂 4 种类型,每个类型包括 5 种不同的批次厂家,且均为日常抽检样品。

1.1.3 仪器与设备

Triple Quad 4500 超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 SCIEX 公司);ME2002E、XS204 电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司];Allegra X-15R 离心机(美国贝克曼库尔特有限公司);Talboys 涡旋混合器(上海安谱实验科技股份有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的制备

标准储备液:分别精密称取 16 种糖皮质激素标准品 10.0 mg 置于 10 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,制成质量浓度为 1 mg/mL 标准储备液,4 °C 保存。

混合标准中间液:分别精密吸取 16 种糖皮质激素标准储备液 100 μL,置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,制成质量浓度为 1 μg/mL 的 16 种混合标准溶液,于 4 °C 保存。

混合标准工作液:分别吸取混合标准中间液适量,用流动相稀释制成质量浓度为 0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 ng/mL 的标准工作液。

1.2.2 样品前处理

准确称取试样 1.00 g 置于 50 mL 聚丙烯塑料离心管中,加入 2 mL 水,涡旋 2 min,再加入 5 g 氯化钠,准确加入 5 mL 1% (V/V)甲酸-乙腈,充分混匀,超声提取 2 min,以 4000 r/min 离心 5 min,收集上清溶液于另外一个 50 mL 离心管中;残渣中再加准确入 5 mL 1%甲酸-乙腈,重复上述步骤,合并全部上清溶液。上清液中加入

入 5 mL 乙腈饱和的正己烷溶液(膏霜类化妆品需要此步骤), 混匀, 以 4000 r/min 离心 5 min, 取乙腈层溶液 2 mL 置于 15 mL 聚丙烯塑料离心管中, 加入 C_{18} 50 mg、PSA 100 mg 和无水 $MgSO_4$ 150 mg, 涡旋混匀 1 min, 以 4000 r/min 离心 5 min, 取上清液, 经 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 取滤液待上机测定。

1.2.3 色谱条件

色谱柱: Thermo Acclaim RSLC 120 C_{18} (2.1 mm \times 100 mm, 2.2 μm), 柱温: 35 $^{\circ}C$; 进样体积: 5 μL 。流动相 A 为乙腈, 流动相 B 为 0.1% 甲酸水溶液; 流速 0.3 mL/min。梯度洗脱, 洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 Program of the gradient elution

时间/min	流速/(mL/min)	流动相 A/%	流动相 B/%
0	0.3	25	75
4	0.3	25	75
10	0.3	70	30
13	0.3	70	30
13.1	0.3	25	75
16	0.3	25	75

1.2.4 质谱条件

ESI 离子源; 正离子扫描; 多反应监测模式 (multiple reaction monitoring, MRM); 离子源电压: 5500 V; 离子源温度: 550 $^{\circ}C$; 气帘气 35 psi; 喷雾气: 50 psi; 辅助加热气: 50 psi。16 种激素质谱参数见表 2。

2 结果与分析

2.1 方法优化

2.1.1 质谱条件的选择

在选择糖皮质激素的母离子时发现, 有的激素在 ESI- 和 ESI+ 模式下均有明显的母离子, 查阅文献, 糖皮质激素在 ESI- 可产生 $[M-H]^-$ 、 $[M+CH_3COO]^-$ 和 $[M+HCOO]^-$ 的负离子, 在 ESI+ 可产生 $[M+H]^+$ 的正离子。在负离子扫描模式下, 若流动相含有甲酸或甲酸铵则以 $[M+HCOO]^-$ 为主, 若含有乙酸根则以 $[M+CH_3COO]^-$ 为主, 若两者都没有则以 $[M-H]^-$ 为主, 实验发现糖皮质激素负离子扫描模式响应较 $[M+H]^+$ 差。所以本研究采用正离子扫描模式。将每种目标物的标准溶液(约为 100 ng/mL), 使用针泵流动注射直接进样进行质谱分析, 确定其母离子, 然后对母离子进行二级质谱全扫描, 选择信号强度较大的 2 个碎片离子为特征子离子, 并优化得到每种激素的母离子和子离子所需的最佳去簇电压和裂解电压, 最后以多反应监测模式进行扫描。

表 2 16 种激素质谱参数
Table 2 MS detection conditions of 16 glucocorticoids

化合物	母离子	子离子	去簇电压/V	裂解电压/V
曲安西龙	395.1	357.1*, 225.1	75	18/27
泼尼松龙	361.3	343.1*, 147.1	60	15/30
氢化可的松	363.1	309.1*, 121.1	100	26/30
甲泼尼龙	375.3	357.1*, 161.0	70	15/30
倍他米松	393.2	355.2*, 237.3	60	13/16
地塞米松	393.3	237.3*, 147.1	50	26/33
氟米松	411.1	253.1*, 335.1	75	23/17
曲安奈德	435.3	213.1*, 225.1	70	35/36
氟氢缩松	437.1	361.1*, 340.9	100	28/24
醋酸氢化可的松	405.1	327.1*, 309.1	100	24/24
醋酸氟氢可的松	423.1,	239.1*, 343.1	100	35/32
醋酸可的松	403.1	163.1*, 343.1	100	35/28
醋酸泼尼松	401.1	295.1*, 147.1	70	22/35
丙酸倍氯米松	521.1	503.1*, 319.1	60	16/25
醋酸地塞米松	435.1	309.1*, 337.1	70	21/18
哈西奈德	455.1	227.1*, 121.1	100	38/63

注: *为定量离子对。

2.1.2 色谱柱的选择

16 种糖皮质激素中倍他米松和地塞米松为同分异构体, 虽然离子不相同, 但在提取离子时, 地塞米松和倍他米松通道均出现峰, 因此必须选择合适的色谱柱将二者在色谱柱上分开, Waters Hss T3 C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) 和 Thermo Acclaim RSLC 120 C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 2.2 μm) 2 个色谱柱对性质相近的化合物具有很好的分离作用, 因此本研究考察了这 2 根色谱柱对 16 种糖皮质激素的分离效果。实验表明, 在同一流动相体系下, 调节梯度, 倍他米松和地塞米松在 Waters Hss T3 C₁₈ 上的分离度都无法满足定量的需求; 而在 Thermo Acclaim RSLC 120 C₁₈ 上则能达到较好的分离度, 因此最终确定为 Thermo Acclaim RSLC 120 C₁₈ 色谱柱, 16 种糖皮质激素总离子流图见图 1。

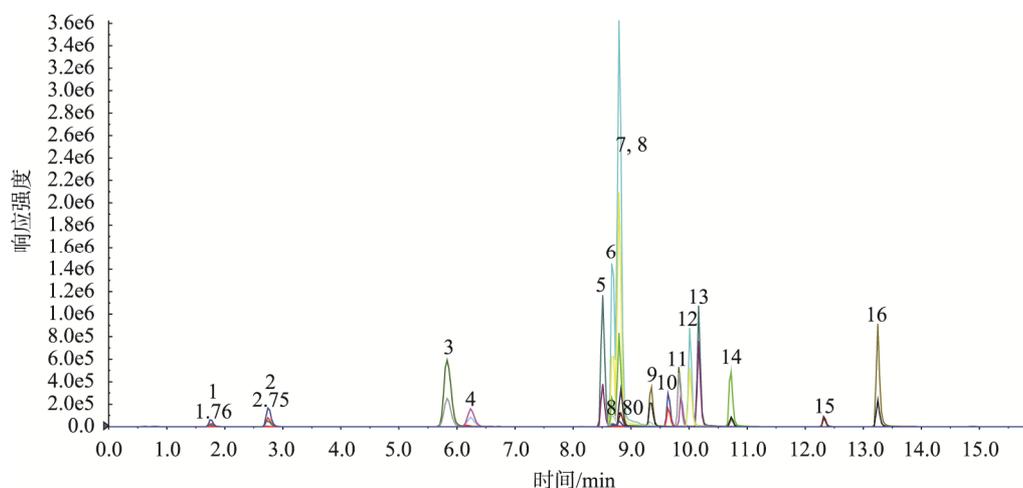
2.1.3 提取溶液的选择

样品提取时先加入 2 mL 水, 有助于待测组分分散于水中, 提高 QuEChERS 方法萃取率。乙腈是 QuEChERS 方法中常用的提取溶剂, 它是最适合提取宽范围极性的多残留农药、兽药的溶剂, 研究者常使用乙腈或含 1% 乙酸(甲酸)的乙腈作为提取液提高提取率^[17-18]。为了更进一步了解不同提取剂对糖皮质激素的提取率的影响, 本研究考察了 0.1% 甲酸-乙腈、0.5% 甲酸-乙腈、1% 甲酸-乙腈、2% 甲酸-乙腈、5% 甲酸-乙腈、0.1% 乙酸-乙腈、1% 乙酸-乙腈、5% 乙酸-乙腈对 16 种激素提取率的影响, 结果如图 2 所示。含甲酸的乙腈和含乙酸

的乙腈的回收率相差不大, 有些激素在高比例甲酸中回收率高, 部分激素在低比例的甲酸中回收率高, 但在 1% 甲酸-乙腈条件下 16 种激素回收率大部分都在 60%~70% 之间, 综合 16 种激素回收率, 最后选择 1% 甲酸-乙腈作为提取溶剂。

2.1.4 净化剂的选择

净化剂一般包括 PSA、C₁₈、NH₂ 吸附剂、无水 MgSO₄、NaCl、石墨化碳(graphitized carbon black, GCB)。NaCl 促使提取液中的待测物从水相转移到有机相中; 无水 MgSO₄ 在净化的过程中可吸取多余的水分; PSA 和 C₁₈ 能清除许多基质成分, 如来自样品共萃取物的脂肪酸、部分蛋白质、某些色素和糖类; NH₂ 吸附剂可以除去样品中磺酸根等强阴离子, 一般用于农药残留; GCB 用于减少或去除叶绿素, 兽药残留基质不存在叶绿素, 所以基本上不使用 GCB。化妆品基质较复杂, 因此本研究选择 PSA、C₁₈、无水 MgSO₄ 作为净化剂的考察对象。首先对样品单个加入 PSA 和 C₁₈ 分别进行考察, 以 16 种激素回收率为指标, 结果单个加入 PSA 或者 C₁₈ 16 种激素的回收率提高的并不明显, 基质效应影响依然很大。最后选择 PSA、C₁₈ 和无水 MgSO₄ 同时加入, 并考察了它们之间的用量。以 16 种激素平均回收率为指标, 结果如图 3。可知 C₁₈ 的加入量提高时样品基质干扰较小, 回收率较高, 但继续增加时回收率降低, 因此最后确定 PSA:C₁₈:MgSO₄=50 mg:100 mg:150 mg, 16 种激素回收率在 80%~100% 之间。



注: 1: 醋酸氟氢可的松; 2: 曲安西龙; 3: 泼尼松龙; 4: 氢化可的松; 5: 甲泼尼龙; 6: 倍他米松; 7: 地塞米松; 8: 氟米松; 9: 曲安奈德; 10: 氟氢缩松; 11: 醋酸氢化可的松; 12: 醋酸泼尼松; 13: 醋酸可的松; 14: 醋酸地塞米松; 15: 哈西奈德; 16: 丙酸倍氯米松。

图 1 16 种糖皮质激素总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of 16 glucocorticoids

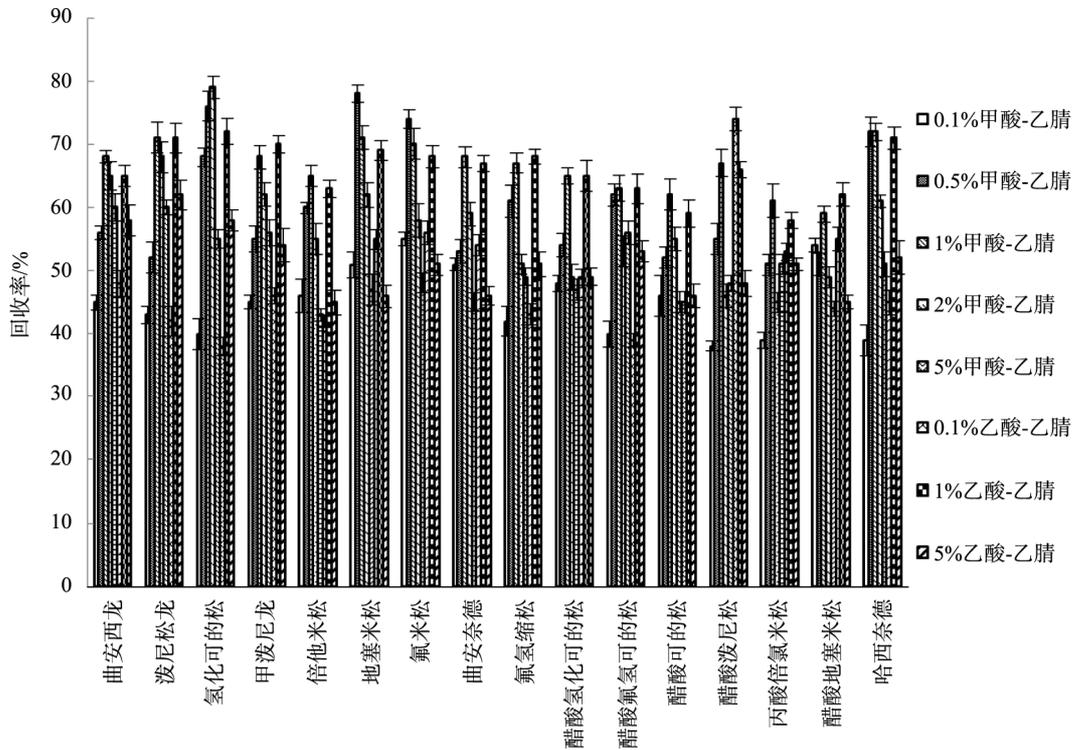


图 2 酸化乙腈对目标化合物回收率的影响(n=3)

Fig.2 Effect of concentration of acidified acetonitrile on recovery of the target analytes(n=3)

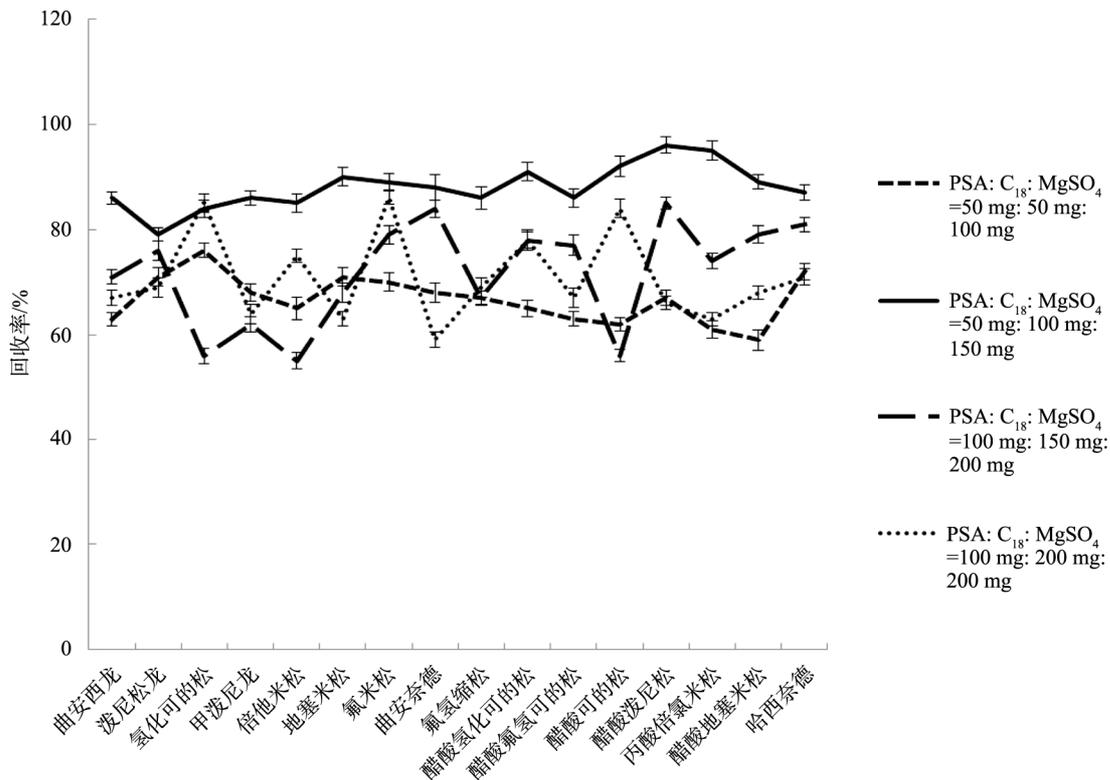


图 3 吸附剂对目标化合物回收率的影响(n=3)

Fig.3 Effect of adsorbents on recovery of the target analytes(n=3)

2.2 基质效应评价

基质效应是由基质中的共提干扰物(非目标化合物)与目标化合物竞争电离所致。在配置电喷雾源的 LC-MS 定性定量分析中, 基质效应影响仪器的灵敏度和重复性, 从而影响检测结果的准确度。为评价基质效应, 分别制备空白基质标准曲线(添加质量浓度为 1、5、10、20、50、100 ng/mL)以及相应质量浓度的溶剂标准曲线。根据基质标准曲线与溶剂标准曲线的斜率比值来评价基质效应^[19-20]。若比值在 0.8~1.2 范围内, 则表明基质效应不明显, 实验结果见表 3。可知虽然 16 种激素均有一定的基质效应影响, 但从精密度结果来看并不影响测定的准确性, 因此确定采用溶剂配制标准曲线。

2.3 方法学验证

2.3.1 线性、检出限和定量限

按 1.2.1 项方法配制 6 个水平的溶剂混合标准溶液, 在选定的色谱条件和质谱参数下进行检测。以目标化合物定量离子的峰面积(Y)为纵坐标、质量浓度(X , ng/mL)为横坐标绘制工作曲线, 方法在 1~100 ng/mL 线性良好, 相关系数 r^2 为 0.991~0.999 之间。以定量离子信噪比 $S/N=3$ 为样品的检出限(limit of detection, LOD), $S/N=10$ 为定量限(limit of

quantitation), 16 种激素的检出限为 2.2~3.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限均为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 方法灵敏度较高, 满足测定需求。结果见表 3。

2.3.2 回收率和精密度

以空白基质样品进行低(10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、中(50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、高(100 $\mu\text{g}/\text{kg}$)3 个水平加标, 按上述前处理方法及测定条件进行回收率实验, 每个水平测定 6 次, 结果见表 4, 结果表明, 各激素平均回收率为 76.5%~109.3%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.77%~2.41%, 说明该方法具有良好的准确度和精密度。

2.4 实际样品测定

采用本研究所建立的方法, 对日常抽检的 20 批次不同的化妆品样品进行全面的筛查分析。检测结果显示, 乳液类型 1 批次检测出含有氢化可的松 15.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 面霜类型 1 批次检测出含有地塞米松 63.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 其余类型样品均未检出糖皮质激素, 表明商家在生产化妆品时越来越规范。为验证本方法的可靠性, 对阳性化妆品样品采用相应的国标方法进行验证, 测得阳性样品的氢化可的松值为 16.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 地塞米松值为 61.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 可见 2 种方法的测定结果非常接近, 表明本方法可以快速并准确地测定化妆品中糖皮质激素残留。

表 3 16 种化合物的回归方程、线性范围、相关系数(r^2)、检出限和定量限及基质效应

Table 3 Linear regression equations, linear ranges, correlation coefficients (r^2), LODs and LOQs and matrix effect of 16 glucocorticoids

化合物	回归方程	线性范围/(ng/mL)	相关系数(r^2)	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	基质效应
曲安西龙	$Y=4823.96X+4.05e^4$	1~100	0.9990	2.6	10.0	0.84
泼尼松龙	$Y=25404.12X+2.09e^5$	1~100	0.9987	2.7	10.0	0.94
氢化可的松	$Y=3495.80X+3.04e^4$	1~100	0.9990	3.3	10.0	0.87
甲泼尼龙	$Y=24819.05X+1.98e^5$	1~100	0.9931	2.8	10.0	1.23
倍他米松	$Y=1.19e5X+1.90e^6$	1~100	0.9993	2.4	10.0	0.79
地塞米松	$Y=19813.85X+3.43e^5$	1~100	0.9910	2.7	10.0	0.82
氟米松	$Y=+7374.14X+1.47e^5$	1~100	0.9978	3.0	10.0	0.86
曲安奈德	$Y=7874.14X+1.74e^5$	1~100	0.9959	2.5	10.0	0.97
氟氢缩松	$Y=6537.35X+3.11e^4$	1~100	0.9996	2.6	10.0	0.94
醋酸氢化可的松	$Y=10316.04X+7.07e^4$	1~100	0.9994	2.4	10.0	0.84
醋酸氟氢可的松	$Y=6214.52X+4.68e^4$	1~100	0.9973	2.6	10.0	0.77
醋酸可的松	$Y=21108.12X+9.49e^4$	1~100	0.9991	2.8	10.0	0.86
醋酸泼尼松	$Y=18010.67X+1.43e^5$	1~100	0.9981	2.9	10.0	0.89
丙酸倍氯米松	$Y=18759.73X+1.77e^5$	1~100	0.9944	2.2	10.0	0.91
醋酸地塞米松	$Y=11933.28X+1.62e^5$	1~100	0.9983	2.7	10.0	0.86
哈西奈德	$Y=1926.94X+1.45e^4$	1~100	0.9985	2.3	10.0	1.11

表4 化妆品空白样品中16种激素的加标回收率以及精密度($n=6$)
Table 4 Recovery and precision of 16 glucocorticoids in cosmetic blank samples($n=6$)

化合物	平均回收率/%			RSD/%		
	低	中	高	低	中	高
曲安西龙	89.6	96.8	97.5	0.98	1.23	0.89
泼尼松龙	86.7	94.6	91.3	2.06	1.12	0.77
氢化可的松	84.3	97.6	96.5	1.06	1.02	0.97
甲泼尼龙	81.3	96.2	105.3	1.12	2.41	0.88
倍他米松	86.8	98.1	94.5	1.31	1.61	1.01
地塞米松	98.2	97.6	93.2	1.41	1.32	0.97
氟米松	93.6	96.7	102.3	0.98	1.16	1.11
曲安奈德	87.6	97.1	96.8	1.21	2.41	0.99
氟氢缩松	88.9	94.4	94.8	1.04	1.25	0.89
醋酸氢化可的松	89.1	88.6	88.3	0.98	0.86	0.98
醋酸氟氢可的松	101.3	89.6	88.6	0.77	2.13	0.99
醋酸可的松	109.3	87.6	84.6	1.21	1.94	0.78
醋酸泼尼松	76.5	79.6	78.9	2.01	1.63	0.89
丙酸倍氯米松	79.4	91.3	79.5	1.61	1.38	0.98
醋酸地塞米松	80.1	92.3	78.6	1.69	1.43	0.98
哈西奈德	85.6	95.1	89.1	2.03	1.64	0.85

3 结论

本研究建立了 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定化妆品中糖皮质激素类药物。与现行国家标准及行业标准相比,该方法能实现同时分析多类药物残留,优化了前处理方法,样品经超声提取后,采用液-固吸附的方法来提取,提取液无需经氮气吹干,直接过微孔滤膜后上机测定,缩短了前处理提取的时间,节约了检测成本。并且该方法定量限均在 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$, 满足化妆品中糖皮质激素类药物非法添加的筛选,各化合物的回收率在 76.5%~109.3% 之间,相对标准偏差 0.77%~2.41%,重复性较好,满足多种化合物同时检测。本研究操作方法简便,其灵敏度、准确度和精密度均符合多残留检测技术的要求,为各食品、化妆品检测机构提供了简单快速的筛选方法来应对大批量的化妆品中激素的日常监控,同时也提供了技术支持。

参考文献

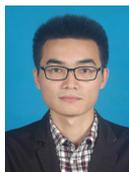
- [1] 邢书霞, 吴景, 王钢力. 2016 年全国化妆品监督抽检结果分析[J]. 环境与健康杂志, 2017, 34(7): 609-611.
XING SX, WU J, WANG GL. Analysis of results of national cosmetics supervision and sampling in 2016 [J]. J Environ Health, 2017, 34(7): 609-611.

- [2] 朱正传. 糖皮质激素类药物的合理应用分析[J]. 临床合理用药杂志, 2018, 11(10): 8-9.
ZHU ZC. Analysis of rational use of glucocorticoids [J]. J Clin Ration Drug, 2018, 11(10): 8-9.
- [3] 国家食品药品监督管理总局. 化妆品安全技术规范(2015年版)[M]. 北京: 军事医学科学出版社, 2015.
National Food and Medical Products Administration. Safety technical specifications for cosmetics (2015 Edition) [M]. Beijing: Military Medical Science Press, 2015.
- [4] European Union. Council directive of 27 July 1976 on the approximation of the law of the member states relating to cosmetic products (76/768/EEC) [S].
- [5] 魏子华. 婴童洗护产品市场进入研究[J]. 经济师, 2013, (3): 42-43.
WEI ZH. Research on market entry of baby care products [J]. Economist, 2013, (3): 42-43.
- [6] SIMPSON PM. A method for the estimation of some synthetic glucocorticosteroids in rat muscle [J]. J Chromatogr A, 1973, 77(1): 161-174.
- [7] DELAHAUT P, JACQUEMIN P, COLEMONT S, *et al.* Quantitative determination of several synthetic corticosteroids by gas chromatography-mass spectrometry after purification by immunoaffinity chromatography [J]. J Chromatogr B Biomed Sci Appl, 1997, 696(2): 203-215.
- [8] DERENDORF H, ROHDEWALD P, HOCHHAUS G, *et al.* HPLC determination of glucocorticoid alcohols, their phosphates and

- hydrocortisone in aqueous solutions and biological fluids [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 1986, 4(2): 197–206.
- [9] 欧贝丽, 赵佳丽, 邹燕, 等. HPLC 同时测定中成药及保健品中添加的 16 种糖皮质激素[J]. *中国现代应用药学*, 2016, 33(9): 1178–1182.
- OU BL, ZHAO JL, ZOU Y, *et al*. HPLC method for the simultaneous determination of 16 glucocorticoids in Chinese patent medicines and health products [J]. *Chin J Mod Appl Pharm*, 2016, 33(9): 1178–1182.
- [10] SN/T 2160—2008 动物源食品中氢化泼尼松残留量检测方法 气相色谱-质谱/质谱法[S].
- SN/T 2160—2008 Determination method of prednisone residue in animal derived foods-Gas chromatography-mass spectrometry [S].
- [11] 江峥, 邓桂凤. TSQ Quantum Access Max 三重四极杆液质联用系统同时定量化妆品中 41 种糖皮质激素[J]. *中国食品*, 2011, (20): 52–57.
- JIANG Z, DENG GF. Simultaneous determination of 41 glucocorticoids in cosmetics by TSQ Quantum Access Max triple quadrupole liquid chromatography mass spectrometry [J]. *Chin Food*, 2011, (20): 52–57.
- [12] 赵文荣, 李刚, 李宁, 等. 高效液相色谱-串联质谱法快速检测牛奶中 13 种糖皮质激素的残留量[J]. *农产品加工(学刊)*, 2013, (10): 66–69.
- ZHAO WR, LI G, LI N, *et al*. Rapid determination of 13 glucocorticoids residues in milk by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Farm Prod Process*, 2013, (10): 66–69.
- [13] 赵文荣. 牛奶中激素的色-质联用快速检测方法研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2013.
- ZHAO WR. Study on rapid detection of hormones in milk by GC-MS [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2013.
- [14] 谢瑜杰, 陈辉, 彭涛, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱测定牛奶中 6 种玉米赤霉烯酮类毒素[J]. *食品科学*, 2018, 12(26): 1–11.
- XIE YJ, CHEN H, PENG T, *et al*. Determination of six zearalenone toxins in milk by QuEChERS high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2018, 12(26): 1–11.
- [15] 崔丽丽, 闫梅霞, 逢世峰, 等. 灵芝中 18 种农药的 QuEChERS-气相色谱-串联质谱快速检测技术[J]. *食品科学*, 2019, 40(12): 326–331.
- CUI LL, YAN MX, PANG SF, *et al*. Rapid determination of 18 pesticides in *Ganoderma lucidum* by QuEChERS gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2019, 40(12): 326–331.
- [16] 郝杰, 邵瑞婷, 姜洁, 等. QuEChERS-液相色谱串联质谱法测定鸡蛋、鸡肉中氟虫腈及其代谢物残留[J]. *食品科学*, 2019, 40(2): 318–323.
- HAO J, SHAO RT, JIANG J, *et al*. Determination of fipronil and its metabolites in eggs and chicken by QuEChERS liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2019, 40(2): 318–323.
- [17] JHAO D, XIAN YP, XIAO KJ, *et al*. Development and comparison of single-step solid phase extraction and QuEChERS clean-up for the analysis of 7 mycotoxins in fruits and vegetables during storage by UHPLC-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2019, (274): 471–479.
- [18] XU X, XU XY, HAN M, *et al*. Development of a modified QuEChERS method based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous determination of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in eggs by UPLC-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2019, (276): 419–426.
- [19] TOMOYUKI T, MIKI K, MASAHIRO N. Compensation of matrix effects in gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticides using a combination of matrix matching and multiple isotopically labeled internal standards [J]. *J Chromatogr A*, 2017, (1524): 233–245.
- [20] ZHANG ZP, ZHANG RJ, XIAO H, *et al*. Development of a standardized food model for studying the impact of food matrix effects on the gastrointestinal fate and toxicity of ingested nanomaterials [J]. *Nano Impact*, 2019, (13): 13–25.

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介



范小龙, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 553503578@qq.com

王会霞, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 972567848@qq.com