

QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定 儿童化妆品中的10种防腐剂

王秀娟*, 国伟, 陈云霞, 郑君, 王聪, 余梦圆, 李雅倩

(中国检验检疫科学研究院, 北京 100176)

摘要: 目的 建立 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)同时测定儿童化妆品中10种防腐剂(碘丙炔醇丁基氨甲酸酯、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丙酯、对羟基苯甲酸异丁酯、甲基异噻唑啉酮、甲基氯异噻唑啉酮以及脱氢乙酸)的分析方法。**方法** 儿童化妆品经超声及 QuEChERS 提取后, 用 Agilent ZORBAX SB-C₁₈ (10 cm×4.6 mm, 3.5 μm) 色谱柱分离, 在高效液相色谱-串联质谱仪多反应监测模式下进行定性及定量分析。**结果** 10种防腐剂在 0.5~500.0 μg/L 范围内线性关系良好, 线性相关系数 r 大于 0.999, 检出限为 1.5~15.0 μg/kg, 平均回收率为 81.5%~106.5%, 相对标准偏差均小于 9.0%。**结论** 该方法简便、灵敏度高、回收率好, 适用于儿童化妆品中防腐剂的测定。

关键词: QuEChERS; 高效液相色谱-串联质谱法; 儿童化妆品; 防腐剂

DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2021.19.024

Simultaneous determination of 10 kinds of preservatives in children's cosmetics by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

WANG Xiu-Juan*, GUO Wei, CHEN Yun-Xia, ZHENG Jun, WANG Cong, YU Meng-Yuan, LI Ya-Qian

(Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 10 kinds of preservatives (iodopropynyl butylcarbamate, methyl 4-hydroxybenzoate, ethyl 4-hydroxybenzoate, propyl p-hydroxybenzoate, butyl paraben, isopropyl paraben, isobutyl 4-hydroxybenzoate, methylisothiazolinone, methyl chlorisothiazolinone, dehydroacetic acid) in children's cosmetics by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Methods** After ultrasonic and QuEChERS extraction, children's cosmetics were extracted with Agilent ZORBAX SB-C₁₈ (10 cm×4.6 mm, 3.5 μm) chromatographic column separation, and the qualitative and quantitative analysis were carried out under the multiple reaction monitoring mode of high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Results** The linear relationship of 10 kinds of preservatives was good in the range of 0.5–500.0 μg/L, the linear correlation coefficient (r) was greater than 0.999, and limits of detection were 1.5–15.0 μg/kg, the average recoveries were 81.5%–106.5%, and the relative standard

基金项目: 中国检验检疫科学研究院基本科研业务费项目(2020JK035)

Fund: Supported by the Chinese Academy of Inspection and Quarantine for Basic Research Fund (2020JK035)

*通信作者: 王秀娟, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为化妆品及食品的质量与安全。E-mail: wangxiuj@caiq.org.cn

*Corresponding author: WANG Xiu-Juan, Master, Associate Professor, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China.

E-mail: wangxiuj@caiq.org.cn

deviations were less than 9.0%. **Conclusion** This method is simple, sensitive and has good recovery. It is suitable for the determination of preservatives in children's cosmetics.

KEY WORDS: QuEChERS; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; children's cosmetics; preservatives

0 引言

防腐剂在化妆品的配方体系中起着非常重要的作用,化妆品中添加防腐剂可以预防或减少微生物污染。但是,防腐剂如果使用不当可能会导致皮肤过敏和皮炎等,因而化妆品中防腐剂的使用和选择是非常重要的^[1-4]。儿童的皮肤比成人的更薄、更嫩,容易受到伤害,所以需要更安全有效、更温和、抑菌效果更强的防腐剂^[5]。《化妆品安全技术规范》(2015 版)对我国允许使用的 50 多种防腐剂进行了限量规定,包含了 24 种防腐剂的检测方法,大多是液相色谱法。目前文献报道的化妆品中防腐剂的测定方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[6-8]、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[9-11]、气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[12-13]、高效液相色谱-质谱联用法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)^[14-16]、毛细管电泳法(capillary electrophoresis, CE)^[17],其中气相色谱-质谱联用法和液相色谱-质谱联用法由于样品净化不彻底造成定性不准确,从而导致误判。另外从近几年抽检的结果来看,化妆品防腐剂的标识标签与实际检出不符的情况较多。

由于化妆品基质复杂,目前化妆品中检测常用到的前处理方法一般需要经过提取、盐析、固相萃取小柱净化等多个步骤,存在净化不干净、耗时长、步骤烦琐、检测成本高等问题,急需解决。QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe)样品前处理方法可以有效除去样品基质中的大部分干扰物,净化比较彻底,是一种被广泛应用的样品前处理技术,且具有操作简单、快速、成本低、环境污染少、可实现高通量检测等特点。近年来,QuEChERS 技术在食品检测领域已有广泛应用^[18-20],但在化妆品中防腐剂的检测鲜见报道。因此,本研究建立 QuEChERS 前处理技术结合高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)同时测定儿童化妆品中 10 种防腐剂的检测方法,以期满足实验室的检测需求,为监管部门规范管理市场提供技术支撑。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

碘丙炔醇丁基氨甲酸酯、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、对

羟基苯甲酸异丙酯、对羟基苯甲酸异丁酯、甲基异噻唑啉酮、甲基氯异噻唑啉酮、脱氢乙酸标准品(纯度 $\geq 95\%$,德国 Dr Ehrenstorfer 公司);乙腈、甲醇、甲酸、乙酸铵(色谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

2 mL 具塞离心管、QuEChERS 萃取包[150 mg 硫酸镁、50 mg 乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)、50 mg C₁₈、50 mg 墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)][月旭科技(上海)股份有限公司]。

1.2 仪器与设备

AB SCIEX QTRAP 5500 高效液相色谱-串联质谱仪(美国 AB SCIEX 公司);美国 SCILOGEX 涡旋振荡器(美国/Scilogex 公司);日立 CF-16RN 高速冷冻离心机(日本日立公司);KQ-700V 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);ME203E、XSE204 分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司);ATLANTIS T3 色谱柱(15 cm \times 4.6 mm, 3.5 μ m)、HILIC 色谱柱(10 cm \times 4.6 mm, 3.5 μ m)(美国 Waters 公司);Agilent Eclipse Plus C8 色谱柱(10 cm \times 4.6 mm, 3.5 μ m)、Agilent ZORBAX SB-C₁₈ 色谱柱(10 cm \times 4.6 mm, 3.5 μ m)(美国 Agilent Technologies 公司);0.22 μ m 滤膜(天津市津腾实验设备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

称取 0.5 g(准确至 0.001 g)化妆品样品于 10 mL 比色管中,加入 0.2%甲酸甲醇溶液,定容至 10 mL,涡旋 2 min,然后放入超声波提取器中提取 20 min,从超声波提取器中取出后,再加入 QuEChERS 萃取包,涡旋 2 min 混匀后,6000 r/min 离心 8 min。

移取离心后的上清液 2 mL 于 QuEChERS 净化管中,涡旋 2 min,8000 r/min 离心 8 min,取提取液过 0.22 μ m 的滤膜于进样小瓶中,上机进样分析。

1.3.2 标准储备液制备

分别准确称取 10 种防腐剂标准品 10 mg(精确至 0.0001 g)于 10 mL 容量瓶中,用甲醇超声溶解后,定容至 10 mL 刻度线,摇匀,配制成质量浓度为 1000 mg/L 标准储备液,保存在冰箱中(4 $^{\circ}$ C)。

1.3.3 仪器条件

(1)液相色谱条件

色谱柱:Agilent ZORBAX SB-C₁₈ (10 cm \times 4.6 mm, 3.5 μ m);流动相 A:5 mmol/L 乙酸铵水溶液,流动相 B:甲醇。梯度洗脱程序(见表 1);流速:0.6 mL/min;柱温:25 $^{\circ}$ C;

进样量: 5 μ L。

(2) 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI); 扫描方式: 碘丙炔醇丁基氨甲酸酯、甲基异噻唑啉酮、甲基氯异噻唑啉酮为正离子扫描; 其余防腐剂为负离子扫描; 离子源参数为: 气帘气: 35.0 psi; 碰撞气: 10 psi; 离子喷雾电压: 4500 V; 离子源温度: 550 $^{\circ}$ C; 雾化气: 60 psi; 辅助气: 65 psi; 检测方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 10 种防腐剂的质谱参数见表 2。

2 结果与分析

2.1 液相色谱条件的优化

2.1.1 流动相的选择

本研究考察了甲醇-0.1%甲酸水溶液、乙腈-0.1%甲酸水溶液、甲醇-5 mmol/L 乙酸铵水溶液和乙腈-5 mmol/L 乙酸铵水溶液混合液作为流动相对 10 种防腐剂的峰形、分离度和灵敏度的影响。研究表明, 当流动相为甲醇-5 mmol/L 乙酸铵水溶液时, 防腐剂在仪器的响应值高于其他流动相时的响应值, 而且防腐剂的峰形、分离度可以得

到改善, 灵敏度也有所提高, 最终选择甲醇-5 mmol/L 乙酸铵水溶液作为流动相。

2.1.2 流速的选择

对液相色谱分析来说, 流速的大小非常重要, 本研究考察了流速 0.4~0.8 mL/min 范围内, 10 种防腐剂的质谱响应信号和色谱分离效果。研究表明在流速为 0.6 mL/min 下, 10 种防腐剂的分离效果、分析时间、质谱响应值以及色谱柱的柱压都比较理想, 10 种防腐剂具有较小的峰展宽, 从而实现了目标提取物防腐剂的色谱分离和质谱分析的最优条件, 最终确定流速为 0.6 mL/min。

表 1 流动相梯度条件

时间/min	A/%
0.0~3.0	95~80
3.0~9.0	80~10
9.0~12.0	10
12.0~13.0	10~95
13.0~15.0	95

表 2 10 种防腐剂的特征离子及质谱参数

Table 2 Characteristic selection ions and mass spectrometric parameters of 10 kinds of preservatives

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间/ms	去簇电压/V	碰撞电压/V	碰撞室出口电压/V
1 甲基异噻唑啉酮	116.0	100.9	20	33	22	15
		84.9*	20	33	34	15
2 甲基氯异噻唑啉酮	150.0	86.9*	20	30	22	15
		58.0	20	30	35	15
3 碘丙炔醇丁基氨甲酸酯	281.6	165.0*	20	35	23	15
		57.0	20	35	23	15
4 对羟基苯甲酸甲酯	150.7	92.0	20	-37	29	15
		135.8*	20	-37	20	15
5 对羟基苯甲酸乙酯	165.0	92.0	20	-30	36	15
		137.2*	20	-30	21	15
6 对羟基苯甲酸丙酯	179.0	92.1	20	-38	32	15
		137.0*	20	-38	19	15
7 对羟基苯甲酸丁酯	193.0	92.1	20	-39	32	15
		136.1*	20	-39	23	15
8 对羟基苯甲酸异丙酯	179.2	92.1	20	-38	32	15
		137.0*	20	-38	23	15
9 对羟基苯甲酸异丁酯	193.1	92.0	20	-39	36	15
		136.0*	20	-39	24	15
10 脱氢乙酸	166.8	83.0*	20	-35	22	15
		41.0	20	-35	37	15

注: *为定量离子。

2.1.3 色谱柱的选择

本研究分别考察了4种具有不同选择性的色谱柱,主要包括 ATLANTIS T3 色谱柱(对极性化合物保留能力强,在水流动相中性能稳定)、C₁₈ 色谱柱(填料为十八烷基键合硅胶、用于分离极性较大的物质)、C₈ 色谱柱(辛烷基键合硅胶)及 HILIC 色谱柱(用于改善在反相色谱中保留较差的强极性化合物)。结果表明 10 种防腐剂在 Agilent ZORBAX SB-C₁₈ (10 cm×4.6 mm, 3.5 μm) 色谱柱上获得了最为理想的分离效果。最终确定色谱柱为 Agilent ZORBAX SB-C₁₈ (10 cm×4.6 mm, 3.5 μm)。

2.2 质谱条件的优化

依据这 10 种防腐剂的结构特点,对碘丙炔醇丁基氨基甲酸酯、甲基异噻唑啉酮、甲基氯异噻唑啉酮进行正离子扫描,其余防腐剂采用负离子扫描模式,首先对每种防腐剂进行一级谱扫描,由一级质谱选择母离子。将其打碎,得到碎片离子信息,从而选择响应值较高的 2 个碎片离子作为子离子,与母离子组成离子对,再对离子源温度、驻

留时间及碰撞室出口电压等进行优化,使样品中每种物质的离子化效率达到最佳。10 种防腐剂的定量离子的 MRM 图见图 1。

2.3 样品前处理方法的优化

2.3.1 提取方法的优化

由于不同的提取溶剂和提取时间对目标物的回收率有一定的影响,所以本研究采用了乙腈、甲醇、乙腈:甲醇(95:5, V:V)、0.2%甲酸乙腈溶液、0.2%甲酸甲醇溶液 5 种不同的提取溶剂来考察溶剂对目标物提取效果的影响;另外还考察了不同提取时间(10、15、20、25、30 min)对目标物回收率的影响(表 3 和表 4)。结果表明,当采用 0.2%甲酸甲醇溶液为提取溶剂时,10 种防腐剂的提取回收率最高(表 3),而且所提取的防腐剂对质谱检测的干扰很小;当提取时间为 20 min 时,目标物防腐剂的回收率趋于稳定,获得 81.7%~104.1%的回收率(表 4)。因此确定了最佳提取方法是用 0.2%甲酸甲醇溶液提取 20 min。

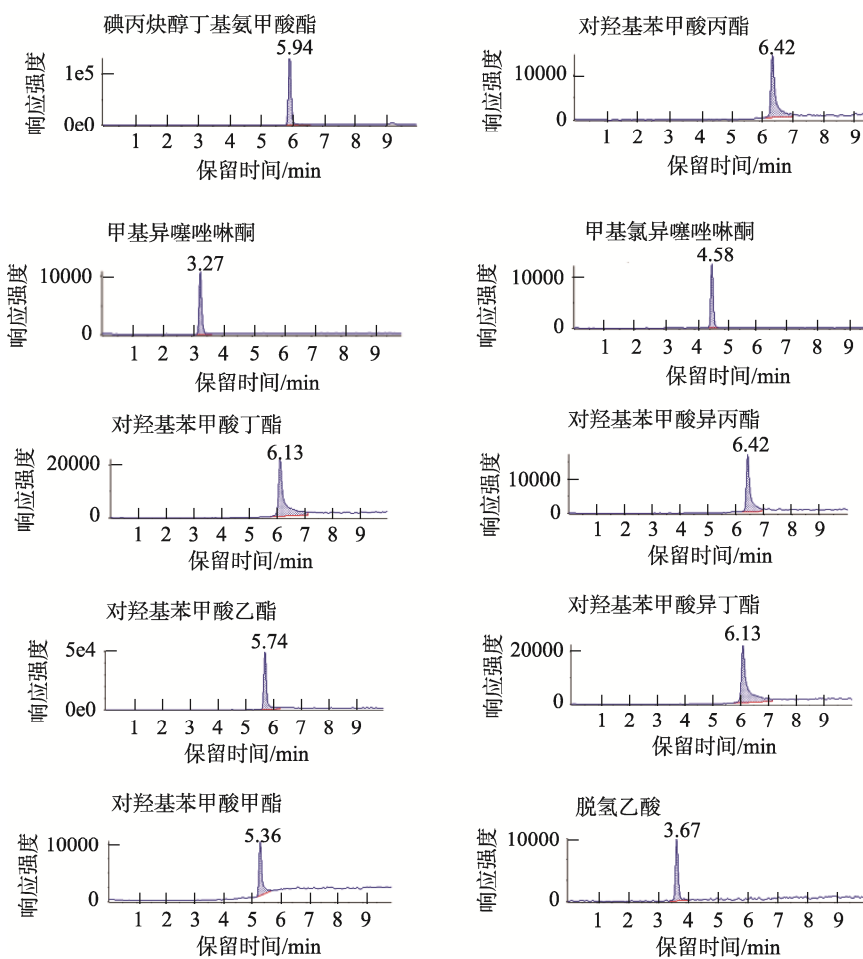


图 1 10 种防腐剂的 MRM 图

Fig.1 MRM chromatograms of 10 kinds of preservatives

2.3.2 净化条件的选择和优化

由于化妆品基质成分复杂多样, 传统的固相萃取等净化手段, 经常会堵塞固相萃取柱, 很难实现进一步净化, 即使高速离心也很难澄清, 如果净化不好会污染离子源, 还可能影响检测结果, 所以进一步提高化妆品样品的净化手段显得尤为重要。

本研究的前处理采用 QuEChERS 萃取包, 对比发现, 通过 QuEChERS 净化后的样品杂质干扰较少, 回收率比起未经 QuEChERS 净化处理的回收率要高, 所以采用 QuEChERS 净化方式更能满足实验要求。

2.4 线性关系、检出限和定量限

将 10 种防腐剂标准储备溶液逐级稀释得到标准工作溶液, 按 1.3.3 的测定条件进样分析, 以每种防腐剂的峰面

积(Y)对相应的质量浓度(X, $\mu\text{g/L}$)绘制标准曲线, 相关系数均在 0.999 以上; 另外得到线性回归方程、线性范围见表 5。本实验采用空白样品加标法, 以 3 倍信噪比得出方法检出限; 以 10 倍信噪比得出定量限, 得到检出限为 1.5~15.0 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 5~50 $\mu\text{g/kg}$, 均可以满足检测方法的需求。

2.5 加标回收率和精密度

分别在水、乳、膏霜等空白样品中添加不同浓度标准溶液, 进行添加回收和精密度实验, 采用 HPLC-MS/MS 进样测定。在低、中、高的 3 个添加水平范围内的平均回收率(每个添加浓度平行测定 6 次)在 81.5%~106.5%之间, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 4.1%~8.2%, 均小于 9.0%, 其结果详见表 6, 结果表明 QuEChERS 净化后的样品杂质干扰少, 回收率符合检测要求。

表 3 提取溶剂不同时的回收率结果(%)
Table 3 Recoveries results for different extraction solvents (%)

提取溶剂	甲醇	乙腈	乙腈:甲醇(95:5, V:V)	0.2%甲酸乙腈	0.2%甲酸甲醇
甲基异噻唑啉酮	78.5	78.3	76.6	81.3	84.1
甲基氯异噻唑啉酮	80.4	81.5	80.3	83.3	84.4
碘丙炔醇丁基氨甲酸酯	83.5	87.8	83.5	86.5	87.9
对羟基苯甲酸甲酯	79.6	82.6	78.6	80.9	83.2
对羟基苯甲酸乙酯	84.3	88.8	86.3	94.0	94.6
对羟基苯甲酸丙酯	95.2	98.1	96.5	101.5	103.4
对羟基苯甲酸丁酯	92.5	91.5	89.4	92.2	92.6
对羟基苯甲酸异丙酯	96.3	95.5	94.6	101.5	104.4
对羟基苯甲酸异丁酯	96.2	96.5	93.2	97.9	98.4
脱氢乙酸	86.3	83.2	82.3	87.1	96.9

表 4 提取时间不同时的回收率结果(%)
Table 4 Recoveries results for different extraction times (%)

提取时间/min	10	15	20	25	30
甲基异噻唑啉酮	74.5	78.8	81.7	80.5	80.3
甲基氯异噻唑啉酮	75.4	78.6	83.0	82.7	81.3
碘丙炔醇丁基氨甲酸酯	84.7	85.9	87.9	87.6	87.5
对羟基苯甲酸甲酯	77.8	78.7	82.5	81.8	81.9
对羟基苯甲酸乙酯	86.8	90.9	94.9	94.8	93.3
对羟基苯甲酸丙酯	94.2	95.5	104.1	101.5	101.2
对羟基苯甲酸丁酯	87.5	90.6	93.7	93.6	93.2
对羟基苯甲酸异丙酯	94.7	97.8	101.8	101.2	101.3
对羟基苯甲酸异丁酯	94.9	96.8	99.2	98.8	98.9
脱氢乙酸	85.6	85.8	87.8	87.6	87.2

表5 10种防腐剂的线性范围和回归方程
Table 5 Linear ranges and regression equations of 10 kinds of preservatives

防腐剂	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	线性回归方程
甲基异噻唑啉酮	5.0~500.0	$Y=3.02519e4X+4.39196e4$
甲基氯异噻唑啉酮	5.0~500.0	$Y=22565.57069X+9718.30858$
脱氢乙酸	5.0~500.0	$Y=25990.01004X+24438.32909$
碘丙炔醇丁基氨甲酸酯	0.5~50.0	$Y=19022.48302X+20299.56322$
对羟基苯甲酸甲酯	0.5~50.0	$Y=8831.66059X+5591.71272$
对羟基苯甲酸乙酯	0.5~50.0	$Y=12942.75989X+8449.14814$
对羟基苯甲酸丙酯	0.5~50.0	$Y=16488.33938X+1.31510e5$
对羟基苯甲酸丁酯	0.5~50.0	$Y=5100.95176X+7720.24038$
对羟基苯甲酸异丙酯	0.5~50.0	$Y=13751.36838X+4927.29950$
对羟基苯甲酸异丁酯	0.5~50.0	$Y=5859.10227X+8393.22752$

表6 10种防腐剂的平均回收率和精密度实验结果($n=6$)
Table 6 Average recoveries and RSDs of 10 kinds preservatives ($n=6$)

化合物	加入量/($\mu\text{g/kg}$)	水		乳		膏霜	
		平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
甲基异噻唑啉酮	50	83.3	4.1	87.1	5.6	86.8	5.3
	100	94.5	6.2	84.9	6.8	83.5	5.9
	500	88.2	7.4	86.2	6.5	106.2	6.2
甲基氯异噻唑啉酮	50	92.3	5.2	86.3	4.9	86.3	6.6
	100	88.9	6.0	93.5	6.5	88.5	5.7
	500	92.3	5.6	91.2	7.1	104.2	6.3
脱氢乙酸	50	88.5	5.9	85.5	7.5	92.7	7.2
	100	92.5	5.4	96.5	8.2	88.5	5.3
	500	106.5	4.3	102.5	7.8	103.5	6.1
碘丙炔醇丁基氨甲酸酯	5	82.9	5.2	97.4	6.6	94.3	5.3
	10	86.1	6.1	85.3	6.2	85.6	5.9
	50	96.4	4.9	102.3	6.2	87.2	6.2
对羟基苯甲酸甲酯	5	94.3	5.5	95.7	5.4	84.5	5.4
	10	86.6	4.7	84.2	6.2	81.5	4.9
	50	85.5	4.9	86.9	7.5	96.9	7.6
对羟基苯甲酸乙酯	5	102.2	5.6	88.9	5.6	85.3	7.2
	10	95.4	6.2	93.3	7.5	96.6	5.8
	50	86.3	6.5	94.8	8.2	99.2	6.6
对羟基苯甲酸丙酯	5	95.2	5.7	86.4	7.4	86.5	4.2
	10	96.4	4.5	104.5	6.6	94.5	5.6
	50	87.3	6.8	92.5	8.2	86.9	7.8
对羟基苯甲酸丁酯	5	101.3	7.5	82.1	5.5	91.5	6.6
	10	92.5	6.4	98.1	5.8	97.1	5.2
	50	88.5	6.3	95.5	5.1	102.4	5.4
对羟基苯甲酸异丙酯	5	98.9	4.6	92.9	6.5	95.7	4.9
	10	93.6	5.6	103.3	7.6	83.7	5.3
	50	88.4	5.5	102.8	6.2	85.8	6.5
对羟基苯甲酸异丁酯	5	87.2	5.9	89.5	7.3	96.5	8.0
	10	93.8	6.6	88.6	5.5	86.3	7.2
	50	86.6	6.2	92.5	4.5	98.5	6.7

2.6 实际样品的测定

从不同超市采买水、乳、膏霜(共 30 个样品), 采用本方法进行测定, 发现有 3 例标签不符的情况。1 例是样品标签中没有甲基异噻唑啉酮、甲基氯异噻唑啉酮, 但检测结果为检出; 第 2 例样品是样品标签中没有对羟基苯甲酸丙酯, 检测结果为检出; 第 3 例样品是样品标签中没有对羟基苯甲酸甲酯, 但检测结果为检出。

3 结论与讨论

本研究建立了儿童化妆品中碘丙炔醇丁基氨甲酸酯、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丙酯、对羟基苯甲酸异丁酯、甲基异噻唑啉酮、甲基氯异噻唑啉酮、脱氢乙酸 10 种防腐剂的 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法, QuEChERS 前处理技术比传统的前处理方法对于样品的净化更彻底, 操作也简便, 而且还具有灵敏度高、回收率好等特点, 可以满足儿童化妆品中防腐剂含量测定的需求, 同时可以排除假阳性问题, 定性更为准确, 对于化妆品的质量控制具有重要意义。

参考文献

- [1] LUNDOV MD, MOESBY L, ZACHARIAE C, *et al.* Contamination versus preservation of cosmetics: A review on legislation, usage, infections, and contact allergy [J]. *Contact Dermatitis*, 2009, 60: 70–78.
- [2] KAROLINA N, EWA J, WIOLETTA RW. Controversy around parabens: Alternative strategies for preservative use in cosmetics and personal care products [J]. *Environ Res*, 2021, 198(7): 110488.
- [3] 张星, 姬静. 婴幼儿化妆品中防腐剂现状及法规分析[J]. *中国洗涤用品工业*, 2020, (6): 43–48.
ZHANG X, JI J. Review on the regulations and status quo of preservatives applied in infant cosmetics [J]. *Chin Deterg Ind*, 2020, (6): 43–48.
- [4] 温文忠, 蓝艺珺, 赵华, 等. 儿童化妆品合规要求及国内市场防腐剂的状况[J]. *管理法规*, 2020, 43(10): 8–15.
WEN WZ, LAN YJ, ZHAO H, *et al.* Compliance requirements of children's cosmetics and the use of preservatives in domestic market [J]. *Policy Window*, 2020, 43(10): 8–15.
- [5] 陈宇宇, 温文忠, 李敏, 等. 化妆品防腐剂及其在儿童化妆品的适应性评价[J]. *精细与专用化学品*, 2014, 22(10): 13–15.
CHEN YY, WEN WZ, LI M, *et al.* Cosmetics preservatives and its adaptability evaluation in children cosmetics [J]. *Fine Spec Chem*, 2014, 22(10): 13–15.
- [6] 朱克旭, 汪海宣. 毛细管气相色谱法测定化妆品中对羟基苯甲酸酯的含量[J]. *海峡药学*, 2014, 26(6): 63–65.
ZHU KX, WANG HX. Determination of Parabens in cosmetics by capillary gas chromatography [J]. *Strait Pharm J*, 2014, 26(6): 63–65.
- [7] 钟吉强, 郑荣, 陈丹丹, 等. 气相色谱-电子捕获检测器法同时检测化妆品中 7 个防腐剂[J]. *药物分析杂志*, 2018, 38(5): 806–811.
ZHONG JQ, ZHENG R, CHEN DD, *et al.* Detection of 7 kinds of preservatives in cosmetics by gas chromatography with electron capture detector [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2018, 38(5): 806–811.
- [8] 林茂发, 黄永辉, 胡朝阳, 等. 气相色谱法同时检测化妆品中限用苯酚类防腐剂[J]. *香料香精化妆品*, 2018, 8(4): 49–53.
LIN MF, HUANG YH, HU ZY, *et al.* Simultaneous determination of restricted phenolic preservatives in cosmetics by GC [J]. *Flavour Frag Cosmetics*, 2018, 8(4): 49–53.
- [9] 宗凌丽, 应月, 孙瑞. 高效液相色谱法测定化妆品中 12 种防腐剂[J]. *云南化工*, 2020, 47(11): 78–79.
ZONG LL, YING Y, SUN R. Determination of 12 preservatives in cosmetics by high performance liquid chromatography [J]. *Yunnan Chem Technol*, 2020, 47(11): 78–79.
- [10] LUCÍA AG, SERGIOLUCAS-SÁNCHEZ M, JESÚS G, *et al.* Determination of paraben-, isothiazolinone- and alcohol-type preservatives in personal care products by HPLC with dual (diode-array and fluorescence) detection [J]. *Microchem J*, 2021, 160(1): 105613.
- [11] 韩晓萍, 李亚楠, 周需. 高效液相色谱法同时测定化妆品中的 12 种防腐剂[J]. *日用化学工业*, 2018, 48(3): 178–182.
HAN XP, LI YN, ZHOU P. Simultaneous determination of 12 kinds of preservatives in cosmetics by high performance liquid chromatography [J]. *Chin Surf Det Cosmet*, 2018, 48(3): 178–182.
- [12] 孙晶, 谭力, 曹玲. 气相色谱-串联质谱法检测化妆品中 25 种防腐剂[J]. *色谱*, 2019, 37(3): 331–339.
SUN J, TAN L, CAO L. Determination of 25 preservatives in cosmetics by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(3): 331–339.
- [13] 王改香, 张磊, 唐晓军, 等. 气相色谱-质谱法测定化妆品中 10 种防腐剂[J]. *理化检验*, 2015, 51(1): 35–38.
WANG GX, ZHANG L, TANG XJ, *et al.* Determination of 10 preservatives in cosmetics by GC-MS [J]. *Phy Chem Test*, 2015, 51(1): 35–38.
- [14] 丘福保, 卢丽明, 薛荣旋, 等. 液质联用法同时测定植物饮料中的 3 种防腐剂和 4 种甜味剂[J]. *中国食品添加剂*, 2020, 9: 79–84.
QIU FB, LU LM, XUE RX, *et al.* Simultaneous determination of three preservatives and four sweeteners in plant beverage by ultra performance liquid chromatography mass spectrometry [J]. *China Food Addit*, 2020, 9: 79–84.
- [15] 陈静, 毛北萍, 郑荣, 等. 高效液相色谱-质谱联用法同时测定 8 种不同基质类型化妆品中的 23 种防腐剂[J]. *日用化学工业*, 2018, 48(12): 717–724.
CHEN J, MAO BP, ZHENG R, *et al.* Simultaneous determination of 23 preservatives in 8 different matrixes of cosmetics by HPLC-MS [J]. *Chin Surf Det Cosmet*, 2018, 48(12): 717–724.
- [16] GUERRA E, ALVAREZ-RIVERA G, LLOMPART M, *et al.* Simultaneous determination of preservatives and synthetic dyes in cosmetics by single-step vortex extraction and clean-up followed by

- liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2018, (188): 251–258.
- [17] 张帅, 高立娣, 梁辉, 等. 高效毛细管电泳法同时分离测定化妆品中7种防腐剂[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(2): 258–262.
- ZHANG S, GAO LD, LIANG H, *et al.* Simultaneous separation and determination of seven preservatives in cosmetics by high performance capillary electrophoresis [J]. *J Instrum Anal*, 2020, 39(2): 258–262.
- [18] 唐俊, 曾凯, 张敏, 等. 基于 QuEChERS-液质联用法同时测定大米中五种新型农药残留[J]. *食品工业*, 2016, 37(3): 276–279.
- TANG J, ZENG K, ZHANG M, *et al.* Determination of a variety of new genertation pesticides residues in rice based on QuEChERS and liquid chromatography tandem mass spectrometry method [J]. *Food Ind*, 2016, 37(3): 276–279.
- [19] 陈慧菲, 郁海菲. QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法检测粮谷中10种农药残留[J]. *粮食与油脂*, 2020, 33(9): 86–89.
- CHEN HF, YU HF. Determination of 10 pesticides residues in grain by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Cere Oils*, 2020, 33(9): 86–89.
- [20] TIAN FJ, QIAO CK, LUO J, *et al.* Development and validation of a method for the analysis of five diamide insecticides in edible mushrooms using modified QuEChERS and HPLC-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2020, 333(12): 127468.

(责任编辑: 于梦娇 郑丽)

作者简介



王秀娟, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为化妆品及食品的质量与安全。

E-mail: wangxiuj@caiq.org.cn