研究论文 DOI: 10.3724/SP.J.1123.2022.03043

# 气相色谱-串联质谱法同时测定化妆品中 28 种香料成分

徐敦明[1], 吴易峰[1], 王一帆[1], 陈芳芳[2*], 张书迪[2], 赖国银[3]
(1. 厦门海关技术中心, 福建 厦门 361026; 2. 厦门医学院, 福建 厦门 361023;
3. 广东铭康香精香料有限公司, 广东 广州 510530)

**摘要**:随着化妆品种类的日益增多,化妆品中的香精香料成分受到了越来越多人的关注,建立化妆品中香精香料成分的分析测定方法是消除人们担忧最有效的措施之一。该研究建立了气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)同时测定化妆品中 28 种香料残留的方法。样品由甲醇提取,含油脂较多的经中性氧化铝固相萃取小柱净化,色素多、基质复杂的由 QuEChERS 净化,待测物采用 GC-MS/MS 测定,以保留时间和特征离子对定性,外标法定量。实验结果表明,分析物质的检出限($S/N$=3)为 2~20 μg/kg,定量限($S/N$>10)为 5~50 μg/kg。28 种物质分别在 1~100、2~200、4~200、10~1 000 μg/L 范围内线性关系良好,分析物质的线性相关系数($r^2$)>0.999。在空白样品中添加 28 种香料,添加水平为 50~500 μg/kg 时,回收率范围为 71.3%~120.4%, RSD 范围为 1.5%~14.6%。该方法可对 28 种香料成分进行准确测定,不但可以有效排除复杂基体的干扰,而且简单、灵敏、稳定,能够很好地应用于化妆品中香料的含量测定。通过该方法对 16 种化妆品中的香精香料成分进行测定,发现 12 种化妆品中均检出相关香料成分,说明化妆品中的香精香料安全应引起重视。

**关键词**:气相色谱-串联质谱法;香料;化妆品
**中图分类号**:O658 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8713(2023)01-0076-11

# Simultaneous determination of 28 fragrance components in cosmetics by gas chromatography-tandem mass spectrometry

XU Dunming[1], WU Yifeng[1], WANG Yifan[1], CHEN Fangfang[2*], ZHANG Shudi[2], LAI Guoyin[3]
(*1. Technical Center of Xiamen Customs, Xiamen 361026, China; 2. Xiamen Medical College, Xiamen 361023, China; 3. Guangdong Wincom Flavors & Fragrances Co., Ltd., Guangzhou 510530, China*)

**Abstract**: With the increasing number of cosmetic products, their flavor and fragrance components are receiving greater and greater attention. Establishing an analytical method of determining these components in cosmetics is one of the most effective measures to eliminate consumers' concerns. In this study, a method for the simultaneous determination of 28 fragrance residues in cosmetics by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) was developed. The samples were extracted using methanol and those containing more oil and grease were purified using a neutral alumina solid-phase extraction column, whereas those with more complex compositions were purified by QuEChERS. The analytes in the samples were measured by GC-MS/MS, characterized using their retention times and characteristic ion pairs, and quantified with an external standard. The respective limits of detection (LODs, $S/N$=3) and quantification (LOQs, $S/N$>10) of the compounds were in the ranges 2-20 and 5-50 μg/kg. The linearities of the concentration curves of the 28 substances were good in the ranges 1-100, 2-200, 4-200, and 10-1 000 μg/L, and the correlation coefficients of the quantitative ion pairs were >0.999. Twenty-eight fragrances were added to blank samples at spiked levels of 50-500

**收稿日期**:2022-04-06
* **通讯联系人**.Tel:(0592)7250900,E-mail:32766637@qq.com.
**基金项目**:天然化妆品福建省高校工程研究中心开放课题(XMMC-NC202002).
**Foundation item**: Open Project from Fujian University Engineering Research Center for Natural Cosmetics (No. XMMC-NC202002).

μg/kg, and the recoveries ranged from 71.3% to 120.4%, with RSDs of 1.5% - 14.6%. The method could be applied in the determination of fragrances in cosmetics because it was simple, sensitive, and stable and could effectively exclude the interferences of complex matrices. The method was used to determine the fragrance components in 16 cosmetic products, and some fragrance components were detected in 12 samples. Increased attention should be paid to the safeties of fragrances and flavors used in cosmetics.

**Key words**: gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); fragrances; cosmetics

近年来,人们的物质需求在日益增长,这点在化妆品市场中得到了很好的体现,化妆品行业也成为国民经济发展最快的行业之一[1]。从市场规模来看,2020 年中国化妆品市场规模达到 5 000 亿元,预计到 2025 年将达到 10 000 亿元;从市场渠道来看,2020 年中国化妆品市场零售额增速为 9.5%,成为非必需消费品中增速较快的品类[2]。巨大的市场发展潜力对化妆品产品提出了更高的要求[3]。由于化妆品在使用过程中与人体肌肤直接接触[1,4],因此化妆品的安全性受到人们的广泛关注,而其中一部分化妆品的安全性问题实质上是化妆品中添加的香料成分的安全问题。李杨杰等[5]就对化妆品中 73 种常见的禁用物质进行了测定,结果表明在多种化妆品中均检出了禁用物质,这也正说明化妆品的安全问题不容小觑。香料,包括天然香料和合成香料,是指从带香物质中提取或以人工合成方法得到的致香物质的总称[6]。因具有气味芳香、自然清新的特点,香料被广泛添加到各种日常生活用品中[7],如洗衣液、清洁剂、调味品等,更是化妆品中的重要组成部分。随着香料在化妆品中的广泛应用,其安全性问题也逐渐显露,其中香料过敏问题尤为多见,占到全部化妆品过敏案例的 1/3 以上[7]。致敏性香料主要包括芳香混合物Ⅰ和芳香混合物Ⅱ,芳香混合物Ⅰ包括:肉桂醇、肉桂醛、戊基肉桂醛、香叶醇、羟基香茅醛、丁香酚、异丁香酚等;芳香混合物Ⅱ包括:柠檬醛、金合欢醇、己基肉桂醛、香豆素、香茅醇[8]。此外,致敏性香料还包括苯甲醇、芳樟醇、水杨酸苄酯、苯甲酸苄酯等[9]。除致敏性外,香料使用不当还可导致中毒等其他不良影响[10,11]。

目前,化妆品中香料成分的分析研究主要集中于 GB/T 24800.10-2009《化妆品中 19 种香料的测定 气相色谱-质谱法》[12]中提到的 19 种香料,测定的方法也多以气相色谱-质谱法(GC-MS)为主,对茴香醇、甲基丁香酚、异丁香酚甲醚、乙酸丁香酚酯、乙酰基异丁香酚、肉桂酸戊酯、己基肉桂醛、柠檬醛、香豆素的分析测定方法有液相色谱-质谱法(LC-MS)或气相色谱-三重四极杆质谱法(GC-MS/MS)[13-19]。GC 具有技术和设备成熟、分离效率高、分析速度快、灵敏度高、选择性好及成本低等特点,特别适合易挥发物质的检测,是食品安全分析检测领域普适性好、强有力的检测手段[20]。石玲玲等[21]利用 GC 同时检测了化妆品中的苔黑醛、氯化苔黑醛和新铃兰醛。但 GC 不能直接分析难挥发、热不稳定、强极性、较大相对分子质量的物质[22]。质谱法可以弥补色谱法无法分离复杂组分和假阳性的缺点[23],且对未知化合物具有独特的鉴定能力。与单极质谱相比,串联质谱对样品中组成成分的测定更加灵敏[24]。谢建军等[25]利用分子印迹固相萃取(SPE)-GC-MS 对按摩油类化妆品中的 16 种多环芳烃进行检测,样品经正己烷分散,多环芳烃分子印迹固相萃取柱富集,乙二胺-*N*-丙基硅烷(PSA)固相萃取柱净化,回收率在 75.5% ~ 117.2% 之间,检出限为 0.3 ~ 4.1 μg/kg,该方法灵敏度高、结果良好。吴一鑫等[26]利用 GC-MS/MS 测定油类婴儿护理产品中的多环芳烃,样品经环己烷溶解,二甲亚砜萃取,环己烷反萃取,平均回收率在 73.3% ~ 125.0% 之间,检出限为 0.18 ~ 3.13 μg/kg,结果较为理想。谢建军等[27]利用 GC-MS 对霜膏类化妆品

**引用本文**:徐敦明,吴易峰,王一帆,陈芳芳,张书迪,赖国银. 气相色谱-串联质谱法同时测定化妆品中 28 种香料成分. 色谱,2023,41(1):76-86.

XU Dunming, WU Yifeng, WANG Yifan, CHEN Fangfang, ZHANG Shudi, LAI Guoyin. Simultaneous determination of 28 fragrance components in cosmetics by gas chromatography-tandem mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(1): 76-86.

中 16 种多环芳烃进行测定,样品经正己烷提取,复合固相萃取柱净化,平均回收率在 65.4%~129.7%之间,检出限为 0.4~7.9 μg/kg,结果良好。

目前,对于化妆品中同时检测 28 种香料成分的研究报道较少。Wang 等[28]通过 GC-MS/MS 同时测定了化妆品中 18 种代表性的多环芳烃化合物。Villa 等[29]采用 HPLC 同时测定了化妆品中 24 种香料成分。本方法通过选择化妆品中 28 种香料成分作为研究对象,以面霜、沐浴露、爽身粉、口红、眼影、润肤露等不同基质的化妆品为试样,选用甲醇进行提取,采用 GC-MS/MS 外标法进行分析,建立了一种同时分析 28 种香料成分的检测方法,解决了以往检测难、慢的问题,可节省检测成本和检测时间,提高检测效率,该法准确灵敏,能为化妆品的质量安全提供技术保障。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与设备

TQ-8040 气相色谱-三重四极杆质谱仪(GC-MS/MS)(配有电子轰击(EI)源,日本岛津公司);ST16R 冷冻台式离心机(美国 ThermoFisher 公司);Supelco 24 位固相萃取仪(美国 Merck 公司);N-EVAP-24 氮吹仪(美国 Organomation 公司);SIGMA3-18KS 高速离心机(德国 Sigma 公司);MTV-100 多管漩涡混合仪(杭州奥盛仪器有限公司);MS3 圆周振荡器(德国 IKA 公司);KQ-700DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声波有限公司);CPA225D 电子天平(德国 Sartorius 公司)。

### 1.2 主要材料与试剂

甲醇、乙酸乙酯(色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司);无水硫酸镁、醋酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),PSA(迪马科技有限公司),中性氧化铝小柱(50 mg/3 mL)(Supelco 公司)。28 种香料成分标准品购自天津阿尔塔公司。

混合标准储备液:分别准确称取 28 种香料成分标准品各 1 000 mg 置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,摇匀,配制成 28 种香料质量浓度均为 10 g/L 的混合标准储备液,于 4 ℃避光保存,可使用 3 个月。

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 固相萃取

称取 2 g(精确至 0.01 g)试样于 10 mL 具塞比色管中,加入甲醇准确定容至 10 mL,超声提取 15 min,上清液待净化。

用 5 mL 甲醇润洗中性氧化铝柱,取 2 mL 上述上清液过柱,用 10 mL 乙酸乙酯洗脱,收集洗脱液缓慢氮吹近干,用 2 mL 乙酸乙酯定容,振荡混匀装瓶供仪器使用。

#### 1.3.2 QuEChERS

称取 2 g(精确至 0.01g)试样于 10 mL 离心管中,加入甲醇准确定容至 10 mL,超声提取 15 min。加入 3 g 无水硫酸镁、1 g 醋酸钠摇匀,以不低于 1 200 r/min的转速离心 5 min,取上清液 2 mL 于 10 mL 离心管中,加入 150 mg 硫酸镁和 50 mg PSA 充分振荡,以不低于 1 200 r/min 的转速离心 5 min,取上清液上机测定。

### 1.4 仪器条件

#### 1.4.1 色谱条件

色谱柱:Rxi-5sil-Ms 5% 苯基二甲基聚硅氧烷石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:初始温度 80 ℃,保持 5 min,以 8 ℃/min 升温至 250 ℃,保持 1 min;载气:氦气(He),流速 1.2 mL/min;进样量:1 μL;进样方式:不分流进样。

#### 1.4.2 质谱条件

电子轰击离子源;电离能量 70 eV;传输线温度:280 ℃;离子源温度:230 ℃;质谱仪接口温度:300 ℃;离子监测模式:多反应监测模式(MRM);28 种香料成分的保留时间、定性离子、定量离子和碰撞能等参数见表 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理条件的优化

#### 2.1.1 提取溶剂的选择

针对化妆品样品所选择的提取溶剂主要有乙酸乙酯、乙醇、正己烷、甲醇等。本研究分别考察了甲醇、乙酸乙酯、正己烷作为提取溶剂时对化妆品样品中的香料成分的提取效果。选取沐浴露为基体添加香精香料中烯烃、醇、酚、酯代表性化合物,分别加入甲醇、乙酸乙酯、正己烷至 10 mL 溶解混匀后,取上清液上机检测,比较三者之间的回收率,结果如图 1 所示,表明以甲醇作为提取溶剂时,提取效果最好。在文献中,甲醇是化妆品检测中较为常用的提取溶剂[12,30]。因此,本研究选用甲醇作为化妆品样品的提取溶剂。

**表 1　28 种香料成分的质谱检测参数**

**Table 1　MS parameters of the 28 fragrance components**

| No. | Compound | CAS No. | Retention time/min | Product ions ($m/z$) | Collision energy/eV |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | limonene (柠檬烯) | 5989-27-5 | 5.28 | 93.00/91.10 | 12 |
| | | | | 93.00/51.10 | 9 |
| | | | | 93.00/77.00* | 27 |
| 2 | benzyl alcohol (苯甲醇) | 100-51-6 | 5.28 | 79.00/51.00 | 15 |
| | | | | 108.00/93.30 | 21 |
| | | | | 79.00/77.10* | 6 |
| 3 | linalool (芳樟醇) | 78-70-6 | 7.20 | 93.00/77.10 | 6 |
| | | | | 69.00/41.10 | 9 |
| | | | | 71.00/43.00* | 9 |
| 4 | methyl α-octynoate (α-辛炔酸甲酯) | 111-12-6 | 9.48 | 79.00/77.00 | 3 |
| | | | | 123.00/77.00 | 18 |
| | | | | 123.00/67.00* | 9 |
| 5 | citronellol (香茅醇) | 106-22-9 | 9.98 | 123.00/81.10 | 6 |
| | | | | 81.00/41.10 | 3 |
| | | | | 69.00/41.00* | 15 |
| 6 | geraniol (香叶醇) | 106-24-1 | 10.46 | 93.00/77.00 | 12 |
| | | | | 69.00/67.10 | 12 |
| | | | | 69.00/41.00* | 3 |
| 7 | citral (柠檬醛) | 5392-40-5 | 10.76 | 69.00/39.00 | 6 |
| | | | | 137.00/109.00 | 24 |
| | | | | 69.00/41.10* | 6 |
| 8 | cinnamaldehyde (肉桂醛) | 104-55-2 | 10.88 | 131.00/103.00 | 12 |
| | | | | 77.00/51.00 | 9 |
| | | | | 103.00/77.10* | 9 |
| 9 | hydroxycitronellal (羟基香茅醛) | 107-75-5 | 11.04 | 81.00/79.10 | 6 |
| | | | | 96.00/79.10 | 9 |
| | | | | 96.00/81.10* | 15 |
| 10 | anise alcohol (茴香醇) | 105-13-5 | 11.08 | 138.00/121.00 | 18 |
| | | | | 138.00/77.00 | 21 |
| | | | | 109.00/77.00* | 36 |
| 11 | cinnamyl alcohol (肉桂醇) | 104-54-1 | 11.44 | 92.00/65.10 | 6 |
| | | | | 134.00/90.80 | 24 |
| | | | | 134.00/92.00* | 24 |
| 12 | eugenol (丁香酚) | 97-53-0 | 12.16 | 164.00/149.00 | 18 |
| | | | | 164.00/90.40 | 12 |
| | | | | 164.00/54.50* | 18 |
| 13 | methyl eugenol (甲基丁香酚) | 93-15-2 | 12.84 | 147.00/91.20 | 6 |
| | | | | 178.00/107.20 | 9 |
| | | | | 178.00/147.10* | 15 |
| 14 | coumarin (香豆素) | 91-64-5 | 13.44 | 118.00/89.90 | 15 |
| | | | | 146.00/88.80 | 12 |
| | | | | 146.00/118.20* | 33 |
| 15 | isoeugenol (异丁香酚) | 97-54-1 | 13.56 | 164.00/77.20 | 9 |
| | | | | 164.00/132.10 | 36 |
| | | | | 77.00/50.90* | 12 |
| 16 | α-ionone (紫罗兰酮) | 127-41-3 | 13.92 | 135.00/78.90 | 15 |
| | | | | 135.00/91.10 | 9 |
| | | | | 107.00/91.00* | 18 |
| 17 | methyl isoeugenol (异丁香酚甲醚) | 93-16-3 | 14.16 | 178.00/107.10 | 9 |
| | | | | 107.00/79.00 | 9 |
| | | | | 178.00/163.10* | 9 |
| 18 | eugenol acetate (乙酸丁香酚酯) | 93-28-7 | 14.40 | 164.00/55.10 | 6 |
| | | | | 164.00/132.10 | 18 |
| | | | | 164.00/149.10* | 6 |

表 1 （续）
Table 1 （Continued）

| No. | Compound | CAS No. | Retention time/min | Product ions ($m/z$) | Collision energy/eV |
|---|---|---|---|---|---|
| 19 | butylphenyl methylpropional（铃兰醛） | 80-54-6 | 14.61 | 189.00/91.00 | 9 |
| | | | | 147.00/117.20 | 18 |
| | | | | 189.00/131.00* | 21 |
| 20 | acetyl isoeugenol（乙酰基异丁香酚） | 93-29-8 | 15.56 | 164.00/77.00 | 24 |
| | | | | 164.00/149.20 | 24 |
| | | | | 164.00/103.00* | 15 |
| 21 | amyl cinnamate（肉桂酸戊酯） | 3487-99-8 | 16.08 | 91.00/41.00 | 27 |
| | | | | 91.00/65.00 | 9 |
| | | | | 115.00/63.00* | 9 |
| 22 | lyral（新铃兰醛） | 31906-04-4 | 16.22 | 105.00/77.00 | 6 |
| | | | | 79.00/77.00 | 30 |
| | | | | 107.00/79.20* | 12 |
| 23 | α-amylcinnamyl alcohol（戊基肉桂醇） | 101-85-9 | 16.51 | 91.00/65.00 | 3 |
| | | | | 133.00/115.00 | 3 |
| | | | | 133.00/55.00* | 15 |
| 24 | farnesol（金合欢醇） | 4602-84-0 | 16.84 | 81.00/41.00 | 6 |
| | | | | 67.00/41.00 | 12 |
| | | | | 69.00/41.10* | 12 |
| 25 | hexyl cinnamal（α-己基肉桂醛） | 101-86-0 | 17.22 | 129.00/87.00 | 21 |
| | | | | 115.00/65.00 | 15 |
| | | | | 115.00/89.00* | 21 |
| 26 | benzyl benzoate（苯甲酸苄酯） | 120-51-4 | 17.49 | 77.00/51.10 | 15 |
| | | | | 91.00/65.10 | 12 |
| | | | | 105.00/77.10* | 9 |
| 27 | benzyl salicylate（水杨酸苄酯） | 118-58-1 | 18.61 | 91.00/39.10 | 15 |
| | | | | 91.00/41.10 | 24 |
| | | | | 91.00/65.10* | 21 |
| 28 | benzyl cinnamate（肉桂酸苄酯） | 103-41-3 | 20.83 | 91.00/65.00 | 12 |
| | | | | 131.00/77.10 | 12 |
| | | | | 131.00/103.10* | 27 |

* Quantitative ion.

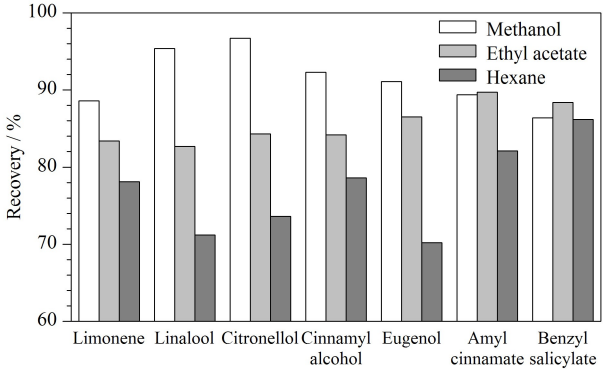



**图 1 不同提取溶剂对香料的提取效果**

**Fig. 1 Effects of different extractants on the extraction of fragrances**

### 2.1.2 提取方式的选择

针对化妆品样品所采用的提取方法有溶剂溶解提取[30]、振荡提取[31]、蒸馏提取[32]、超声提取[33]等方式。本研究分别考察了振荡提取、超声提取对化妆品样品中香料成分的提取效果。选择烯烃、醇、酚、酯代表性化合物为分析目标物。结果表明，超声提取效果较振荡提取效果好，且超声提取方式利用超声波的空化作用、机械效应以及热效应等加速待提取物质内有效成分的释放、扩散和溶解，能够显著提高提取效率[1]。因此，本研究采用超声提取的方式进行前处理。考察了 3 种提取时间（5、15、30 min）对化妆品样品中香料成分提取回收率的影响。结果如图 2 所示，当超声提取 15 min 和 30 min 时，其效果相近，且比 5 min 好。因此，本研究采用提取时间 15 min。

### 2.1.3 固相萃取前处理的优化

李菊等[34]报道了 GC-MS 快速检测乳类化妆品中 6 种合成麝香，根据其文中阐述，中性氧化铝小柱对化妆品类样品的效果更好，因此本研究采用中性氧化铝小柱作为净化柱，分别使用 10 mL 乙腈、乙酸乙酯、正己烷进行洗脱，结果如图 3 所示，发现乙

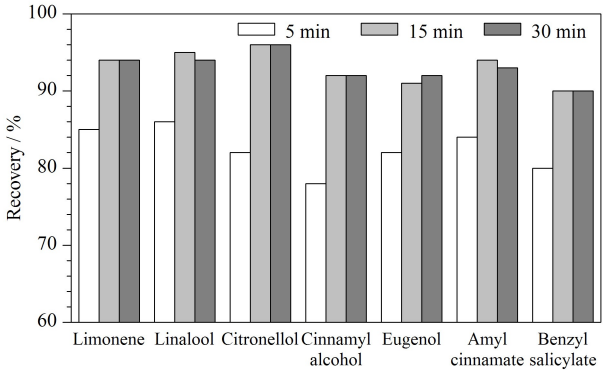



**图 2　不同超声提取时间下代表性化合物的回收率**

**Fig. 2　Recoveries of representative compounds using ultrasound extraction with different extraction times**

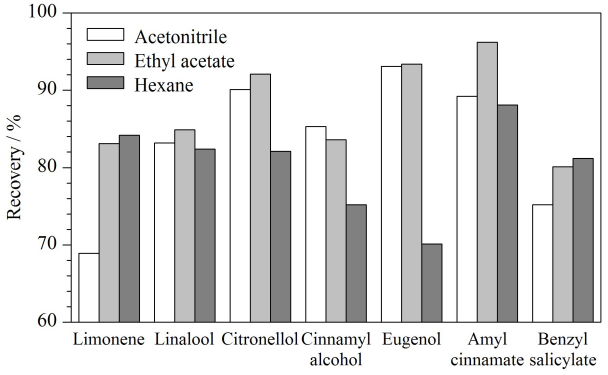



**图 3　采用不同洗脱试剂时代表性化合物的回收率**

**Fig. 3　Recoveries of representative compounds with different eluting reagents**

腈极性较强,对弱极性的酯类洗脱能力较差,正己烷属于非极性有机试剂,对于极性较强的醇、酚类洗脱能力较差,乙酸乙酯极性适中,对于 28 种香料的回收率整体优于乙腈和正己烷,因此洗脱试剂选择乙酸乙酯。考察了固相萃取洗脱液乙酸乙酯的体积(5、10、20 mL),结果表明洗脱体积为 20 mL 时回收率没有明显提升,洗脱体积为 5 mL 时回收率较低,因此洗脱时选择使用 10 mL 乙酸乙酯。

#### 2.1.4　QuEChERS 前处理的优化

陈岑等[35]报道了 QuEChERS-HPLC-MS/MS 测定祛痘化妆品中 7 种硝基咪唑类抗菌药物,基于文献中阐述,PSA 对目标化合物的回收率影响较小且净化效果好,因此本研究采用 PSA 并对 PSA 用量进行了优化,使用色素含量较大的口红作为基体,分别采用 20、50、100 mg PSA 对提取液进行净化,结果如图 4 所示,使用 50 mg PSA 能在确保回收率的情况下达到最好的净化效果。在 QuEChERS 的前处理过程中,对于不同分取比例进行净化效果研

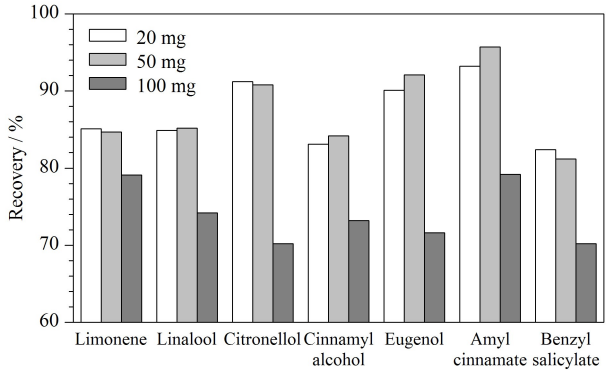



**图 4　采用不同质量 PSA 时代表性化合物的回收率**

**Fig. 4　Recoveries of representative compounds with different masses of PSA**

究,采用 10 mL 甲醇提取样品,分别吸取 1、1.5、2、3 mL 的上清液进行净化比对。结果表明,分取 2 mL 上清液对于 28 种香精有最好的净化效果,得到满足要求的平均回收率。因此,净化时选择分取 2 mL 上清液进行净化。

### 2.2　质谱条件的优化

根据 GC-MS/MS 母离子和子离子一一对应的多反应监测模式,通过设定多个时间段和扫描通道同时分析多种香精香料成分,先通过 GC 对其进行分离和全扫描,确定香料成分的出峰时间和一级碎片离子,选择离子强度高的一级碎片作为母离子,应用电子轰击扫描模式对母离子在不同碰撞能量下进行二次电离,选择信号较强的二级碎片离子作为子离子,以产生信号强度最强的碰撞能量作为最终优化碰撞能量,优化后的条件见表 1,在此条件下,28 种香料的总离子流图(TIC)见图 5。

### 2.3　检出限、定量限与标准曲线

配制系列混合标准溶液,在确定的最佳仪器分析条件下进样测定,以目标组分的峰面积($Y$)对相应的质量浓度($X$, μg/L)绘制标准工作曲线,结果表明待测香精香料在线性范围内具有良好的线性关系,线性相关系数($r^2$)均大于 0.999。分别向空白样品中添加 28 种香料混合标准溶液,以定量离子信噪比($S/N$)大于 3 确定检出限,以 $S/N$ 大于 10 确定定量限。检出限、定量限及标准曲线见表 2,检出限为 2~20 μg/kg,定量限为 5~50 μg/kg。

### 2.4　回收率和精密度

分别在口红(固体)、护肤膏(半固体)、沐浴露(液体)中添加 10、20、100 μL 质量浓度为 10 mg/L 的混合标准溶液,使样品中香精的含量为50、100、

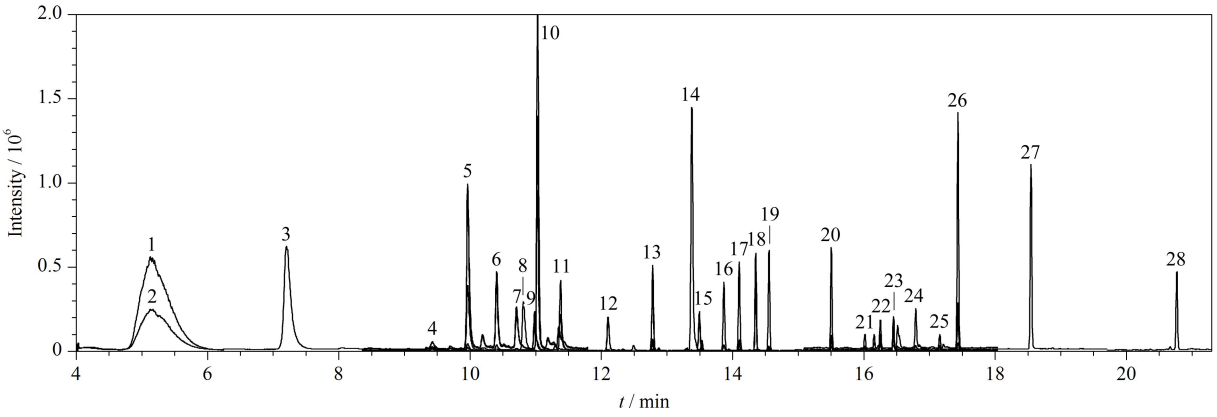



**图 5 28 种香料成分的总离子流图**

**Fig. 5 TICs of the 28 fragrance components**

1. limonene; 2. benzyl alcohol; 3. linalool; 4. methyl α-octynoate; 5. citronellol; 6. geraniol; 7. citral; 8. cinnamaldehyde; 9. hydroxycitronellal; 10. anise alcohol; 11. cinnamyl alcohol; 12. eugenol; 13. methyleugenol; 14. coumarin; 15. isoeugenol; 16. α-ionone; 17. methyl isoeugenol; 18. eugenyl acetate; 19. butylphenyl methylpropional; 20. acetyl isoeugenol; 21. amyl cinnamate; 22. lyral; 23. α-amylcinnamyl alcohol; 24. farnesol; 25. hexyl cinnamal; 26. benzyl benzoate; 27. benzyl salicylate; 28. benzyl cinnamate.

**表 2 28 种香料成分的线性方程、相关系数、线性范围、检出限和定量限**

**Table 2 Linear equations, correlation coefficients ($r^2$), linear ranges, LODs, and LOQs of the 28 fragrance components**

| No. | Compound | Linear equation | $r^2$ | Linear range/(μg/L) | LOD/(μg/kg) | LOQ/(μg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | limonene | $Y=9.02\times10^7X+2.81\times10^6$ | 0.9991 | 1-100 | 2 | 5 |
| 2 | benzyl alcohol | $Y=8.78\times10^7X-3.86\times10^5$ | 0.9992 | 1-100 | 2 | 5 |
| 3 | linalool | $Y=8.47\times10^5X-1.39\times10^3$ | 0.9997 | 10-1000 | 20 | 50 |
| 4 | methyl α-octynoate | $Y=8.41\times10^5X-3.55\times10^3$ | 0.9993 | 10-1000 | 20 | 50 |
| 5 | citronellol | $Y=1.40\times10^6X-1.77\times10^3$ | 0.9991 | 4-200 | 7 | 20 |
| 6 | geraniol | $Y=2.51\times10^6X-7.87\times10^5$ | 0.9991 | 4-200 | 7 | 20 |
| 7 | citral | $Y=2.85\times10^6X+1.03\times10^3$ | 0.9990 | 4-200 | 7 | 20 |
| 8 | cinnamaldehyde | $Y=3.34\times10^6X-8.11\times10^3$ | 0.9992 | 2-200 | 3 | 10 |
| 9 | hydroxycitronellal | $Y=1.01\times10^6X+1.64\times10^3$ | 0.9997 | 10-1000 | 20 | 50 |
| 10 | anise alcohol | $Y=5.89\times10^6X-1.61\times10^5$ | 0.9991 | 1-100 | 2 | 5 |
| 11 | cinnamyl alcohol | $Y=6.51\times10^6X-4.98\times10^3$ | 0.9990 | 1-100 | 2 | 5 |
| 12 | eugenol | $Y=4.53\times10^5X-3.84\times10^2$ | 0.9994 | 10-1000 | 20 | 50 |
| 13 | methyl eugenol | $Y=9.38\times10^6X-2.65\times10^4$ | 0.9993 | 1-100 | 2 | 5 |
| 14 | coumarin | $Y=2.34\times10^6X-3.13\times10^4$ | 0.9991 | 4-200 | 7 | 20 |
| 15 | isoeugenol | $Y=9.60\times10^5X-3.11\times10^3$ | 0.9998 | 10-1000 | 20 | 50 |
| 16 | α-ionone | $Y=1.31\times10^6X+1.13\times10^2$ | 0.9999 | 4-200 | 7 | 20 |
| 17 | methyl isoeugenol | $Y=1.44\times10^6X-4.61\times10^4$ | 0.9991 | 4-200 | 7 | 20 |
| 18 | eugenol acetate | $Y=1.01\times10^6X+6.57\times10^3$ | 0.9991 | 4-200 | 7 | 20 |
| 19 | butylphenyl methylpropional | $Y=4.85\times10^5X-5.07\times10^3$ | 0.9991 | 10-1000 | 20 | 50 |
| 20 | acety isoeugenol | $Y=4.61\times10^5X+1.26\times10^4$ | 0.9990 | 10-1000 | 20 | 50 |
| 21 | amyl cinnamate | $Y=2.37\times10^6X+1.07\times10^4$ | 0.9993 | 2-200 | 3 | 10 |
| 22 | lyral | $Y=1.05\times10^6X+2.36\times10^3$ | 0.9997 | 4-200 | 7 | 20 |
| 23 | α-amylcinnamyl alcohol | $Y=8.05\times10^6X+1.24\times10^6$ | 0.9994 | 1-100 | 2 | 5 |
| 24 | farnesol | $Y=6.11\times10^5X+2.23\times10^3$ | 0.9999 | 10-1000 | 20 | 50 |
| 25 | hexyl cinnamal | $Y=5.30\times10^6X+9.80\times10^2$ | 0.9996 | 1-100 | 2 | 5 |
| 26 | benzyl benzoate | $Y=4.73\times10^6X-5.83\times10^4$ | 0.9991 | 1-100 | 2 | 5 |
| 27 | benzyl salicylate | $Y=2.04\times10^6X-7.22\times10^2$ | 0.9996 | 4-200 | 7 | 20 |
| 28 | benzyl cinnamate | $Y=2.08\times10^6X+3.98\times10^4$ | 0.9999 | 4-200 | 7 | 20 |

$Y$: peak area; $X$: mass concentration, μg/L.

500 μg/kg。采用固相萃取前处理方式进行加标回收试验,每个水平下做 6 个平行样。实验结果表明,目标分析物在口红中的回收率为 71.3%~120.0%,相对标准偏差(RSD)为 1.5%~12.4%;在护肤膏中的回收率为 80.4%~120.4%,RSD 为 3.1%~13.7%;在沐浴露中的回收率为 75.6%~110.6%,RSD 为 4.1%~14.6%。待测香精的添加回收率和 RSD 见表 3。

表 3　28 种香料成分在 3 种化妆品基质中的加标回收率(SPE 法)($n=6$)

**Table 3　Spiked recoveries of the 28 fragrance components in three cosmetic matrices using SPE ($n=6$)**

| No. | Compound | Lipstick | | | | | | Skin cream | | | | | | Body lotion | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 50 μg/kg | | 100 μg/kg | | 500 μg/kg | | 50 μg/kg | | 100 μg/kg | | 500 μg/kg | | 50 μg/kg | | 100 μg/kg | | 500 μg/kg | |
| | | Rec./% | RSD/% | Rec./% | RSD/% | Rec./% | RSD/% | Rec./% | RSD/% | Rec./% | RSD/% | Rec./% | RSD/% | Rec./% | RSD/% | Rec./% | RSD/% | Rec./% | RSD/% |
| 1 | limonene | 81.2 | 10.1 | 85.4 | 10.6 | 87.2 | 8.6 | 88.4 | 11.4 | 90.5 | 11.2 | 85.2 | 10.2 | 92.4 | 10.7 | 89.4 | 10.2 | 92.7 | 8.4 |
| 2 | benzyl alcohol | 83.4 | 7.9 | 84.7 | 7.6 | 80.3 | 6.2 | 85.2 | 9.4 | 83.7 | 9.6 | 90.9 | 8.8 | 95.2 | 8.8 | 94.6 | 8.1 | 92.4 | 5.9 |
| 3 | linalool | 80.2 | 10.4 | 80.6 | 9.5 | 85.6 | 8.5 | 91.6 | 12.0 | 93.1 | 10.5 | 94.2 | 9.8 | 85.6 | 14.6 | 86.2 | 13.5 | 81.1 | 11.7 |
| 4 | methyl α-octynoate | 103.6 | 10.7 | 105.2 | 9.9 | 112.4 | 6.3 | 114.5 | 11.2 | 115.6 | 11.0 | 110.9 | 8.8 | 102.6 | 13.4 | 104.3 | 11.2 | 108.2 | 10.6 |
| 5 | citronellol | 94.2 | 3.5 | 97.5 | 4.5 | 95.3 | 2.7 | 90.5 | 5.2 | 91.6 | 5.5 | 97.7 | 4.4 | 89.1 | 7.3 | 90.3 | 7.5 | 88.4 | 6.1 |
| 6 | geraniol | 91.2 | 2.3 | 92.3 | 3.4 | 95.4 | 2.2 | 90.1 | 5.6 | 93.7 | 6.6 | 92.6 | 4.2 | 91.6 | 8.2 | 90.2 | 7.8 | 94.6 | 5.3 |
| 7 | citral | 85.6 | 8.4 | 89.7 | 9.0 | 88.4 | 6.5 | 83.7 | 9.9 | 88.9 | 9.5 | 89.5 | 7.7 | 86.2 | 9.8 | 89.4 | 8.9 | 91.1 | 7.9 |
| 8 | cinnamaldehyde | 96.0 | 8.7 | 98.0 | 9.2 | 91.7 | 6.5 | 90.0 | 9.7 | 91.2 | 8.2 | 95.1 | 7.5 | 91.1 | 8.5 | 93.6 | 7.8 | 96.9 | 6.5 |
| 9 | hydroxycitronellal | 98.1 | 11.4 | 102.3 | 10.6 | 95.2 | 8.2 | 103.2 | 11.7 | 105.7 | 12.1 | 110.2 | 10.2 | 105.6 | 10.9 | 102.9 | 10.3 | 100.4 | 8.4 |
| 10 | anise alcohol | 87.5 | 9.1 | 88.8 | 8.7 | 91.4 | 7.2 | 83.5 | 10.4 | 90.2 | 9.5 | 92.7 | 8.8 | 86.5 | 9.9 | 88.9 | 9.0 | 94.1 | 8.1 |
| 11 | cinnamyl alcohol | 83.4 | 7.7 | 86.4 | 7.5 | 88.3 | 5.4 | 88.5 | 9.8 | 85.4 | 10.2 | 90.5 | 9.0 | 88.9 | 11.9 | 91.4 | 10.7 | 93.6 | 9.4 |
| 12 | eugenol | 90.9 | 12.4 | 95.4 | 11.8 | 92.6 | 10.0 | 99.4 | 13.7 | 101.7 | 12.1 | 98.5 | 11.1 | 91.6 | 12.9 | 94.7 | 11.6 | 95.1 | 9.8 |
| 13 | methyleugenol | 105.1 | 8.4 | 111.0 | 7.6 | 116.5 | 5.6 | 101.3 | 10.6 | 105.6 | 9.9 | 106.7 | 9.5 | 98.1 | 11.7 | 102.4 | 10.1 | 104.1 | 9.4 |
| 14 | coumarin | 113.1 | 2.8 | 114.2 | 3.5 | 118.4 | 2.6 | 117.4 | 4.9 | 117.1 | 4.8 | 117.0 | 3.2 | 105.3 | 8.6 | 109.1 | 7.9 | 110.6 | 5.5 |
| 15 | isoeugenol | 110.5 | 10.7 | 105.4 | 11.4 | 106.2 | 9.5 | 101.8 | 11.9 | 102.5 | 12.4 | 101.3 | 10.7 | 102.7 | 9.5 | 104.5 | 9.1 | 105.4 | 8.7 |
| 16 | α-ionone | 120.0 | 7.6 | 118.4 | 8.5 | 111.5 | 6.4 | 109.2 | 9.6 | 114.1 | 8.9 | 112.2 | 7.5 | 103.4 | 11.9 | 100.6 | 10.7 | 109.3 | 8.1 |
| 17 | methy isoeugenol | 110.4 | 4.8 | 105.2 | 3.5 | 116.6 | 3.6 | 102.7 | 7.9 | 100.1 | 7.5 | 110.5 | 6.8 | 96.2 | 8.9 | 97.5 | 8.1 | 103.5 | 7.8 |
| 18 | eugenol acetate | 115.3 | 8.7 | 117.4 | 8.5 | 118.1 | 6.9 | 109.7 | 10.3 | 111.9 | 8.5 | 105.2 | 7.8 | 102.4 | 13.1 | 105.6 | 11.9 | 109.1 | 10.1 |
| 19 | butylphenyl methypropional | 113.3 | 9.7 | 110.2 | 10.5 | 106.2 | 8.2 | 107.2 | 11.4 | 106.9 | 11.7 | 106.2 | 9.5 | 98.2 | 10.7 | 96.8 | 9.9 | 96.9 | 8.9 |
| 20 | acety isoeugenol | 94.6 | 10.4 | 96.4 | 9.9 | 99.5 | 8.7 | 91.2 | 10.2 | 90.3 | 10.9 | 89.4 | 8.9 | 92.6 | 10.9 | 93.1 | 11.6 | 96.3 | 9.6 |
| 21 | amyl cinnamate | 90.7 | 9.2 | 95.2 | 9.3 | 98.7 | 7.7 | 99.1 | 9.7 | 102.2 | 9.5 | 95.4 | 8.6 | 91.2 | 9.5 | 89.6 | 9.1 | 94.6 | 7.6 |
| 22 | lyral | 111.5 | 10.4 | 113.4 | 11.5 | 119.8 | 9.2 | 112.4 | 11.5 | 115.7 | 11.3 | 120.4 | 9.2 | 101.2 | 12.6 | 105.6 | 13.6 | 102.9 | 10.1 |
| 23 | α-amylcinnamyl alcohol | 92.1 | 5.8 | 94.4 | 6.2 | 90.2 | 5.0 | 96.7 | 5.8 | 95.1 | 5.2 | 91.7 | 5.0 | 89.6 | 7.6 | 88.9 | 7.1 | 91.2 | 6.0 |
| 24 | farnesol | 78.2 | 6.3 | 80.1 | 5.6 | 82.5 | 5.3 | 85.6 | 7.3 | 84.2 | 5.3 | 85.3 | 4.0 | 75.6 | 8.9 | 78.2 | 8.1 | 80.3 | 6.5 |
| 25 | hexyl cinnamal | 95.6 | 7.1 | 93.4 | 7.9 | 99.4 | 6.8 | 89.7 | 9.2 | 85.4 | 9.5 | 90.3 | 6.5 | 91.0 | 11.4 | 94.6 | 10.2 | 95.6 | 8.8 |
| 26 | benzyl benzoate | 78.6 | 1.8 | 80.5 | 2.5 | 82.2 | 2.0 | 80.4 | 4.5 | 85.2 | 4.2 | 84.3 | 3.1 | 84.3 | 5.6 | 82.6 | 6.3 | 85.6 | 4.1 |
| 27 | benzyl salicylate | 72.5 | 11.1 | 75.0 | 10.4 | 78.4 | 9.8 | 81.6 | 8.9 | 80.9 | 9.5 | 82.1 | 6.7 | 80.1 | 8.6 | 86.3 | 7.9 | 88.4 | 4.5 |
| 28 | benzyl innamate | 71.3 | 1.5 | 74.3 | 3.0 | 77.6 | 1.5 | 82.3 | 3.7 | 84.7 | 4.0 | 87.9 | 3.5 | 75.6 | 8.8 | 79.3 | 8.0 | 80.3 | 7.7 |

Rec.: recovery.

### 2.5 两种前处理方式的比较

考虑到市场上化妆品种类繁多,一种前处理净化方式难以满足所有类型化妆品的需要,本文采用2种前处理方式以供选择。SPE 前处理方式,净化效果较好,有较强的除油脂的能力,更适用于含油脂较多的种类,但是前处理的时间相对较长。QuEChERS 前处理方式,可以有效去除色素,前处理时间较短,对于大批量的样品可以节约前处理的时间。分别在口红(固体)、护肤膏(半固体)、沐浴露(液体)中添加 10 μL 质量浓度为 10 mg/L 的混合标准溶液,使样品中香精的含量为 50 μg/kg,采用两种前处理方式进行加标回收试验,比较两种前处理的回收率,结果如表 4 所示。两种方法的回收率均在 60%~120%之间,满足实验室质量控制规范技术要求。采用 SPE 净化的回收率均大于 70%,而采用 QuEChERS 净化的有部分数据小于 70%。总体而言,SPE 净化比 QuEChERS 净化效果好,今后的研究可以对 QuEChERS 净化材料进行进一步优化。

### 2.6 实际样品的测定

按所建立的 SPE 前处理方法对包括洗发水、沐浴露、润肤露、护肤膏、爽肤水、发膜、按摩油、沐浴盐晶、爽身粉、护肤精油、润唇膏、唇彩、眼影、口红、面膜以及喷雾剂等 16 种化妆品中的香料成分进行了测定。结果如表 5 所示,在 12 种产品中检出目标物,沐浴露中检出柠檬烯、芳樟醇、茴香醇、肉桂醇、丁香酚、甲基丁香酚、香豆素、异丁香酚、紫罗兰酮、异丁香酚甲醚、乙酸丁香酚酯、新铃兰醛、金合欢醇、苯甲酸苄酯、水杨酸苄酯、肉桂酸苄酯;爽身粉中有苯甲醇、芳樟醇、香叶醇、茴香醇、肉桂醇、丁香酚、香豆素、紫罗兰酮、异丁香酚甲醚、乙酸丁香酚酯、苯甲酸苄酯、水杨酸苄酯检出;发膜、眼影、润肤露、唇彩、按摩油、护肤膏、洗发水中均检出香豆素,爽肤水、润唇膏检出柠檬烯。与沈昊宇等[36]和刘思然等[10]的检出结果相类似。

**表 4 SPE 和 QuEChERS 两种前处理方式下目标物的回收率($n$=3)**

**Table 4 Recoveries of the target compounds using two pretreatment methods: SPE and QuEChERS ($n$=3)** %

| No. | Compound | Lipstick | | Skin cream | | Body lotion | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | SPE | QuEChERS | SPE | QuEChERS | SPE | QuEChERS |
| 1 | limonene | 80.4 | 82.7 | 87.6 | 89.6 | 91.3 | 93.2 |
| 2 | benzyl alcohol | 84.4 | 61.6 | 83.2 | 84.2 | 73.2 | 61.6 |
| 3 | linalool | 82.6 | 93.6 | 90.4 | 89.2 | 86.4 | 87.3 |
| 4 | methyl α-octynoate | 105.7 | 100.2 | 112.5 | 101.2 | 106.2 | 103.6 |
| 5 | citronellol | 92.1 | 90.3 | 91.6 | 80.2 | 90.3 | 92.4 |
| 6 | geraniol | 83.5 | 92.1 | 82.6 | 63.4 | 92.6 | 90.6 |
| 7 | citral | 86.1 | 84.3 | 84.9 | 65.6 | 77.4 | 87.6 |
| 8 | cinnamaldehyde | 96.5 | 94.6 | 91.2 | 89.6 | 90.6 | 92.1 |
| 9 | hydroxycitronellal | 87.2 | 96.2 | 102.3 | 84.5 | 101.2 | 102.3 |
| 10 | anise alcohol | 86.1 | 83.4 | 84.3 | 76.5 | 87.6 | 85.4 |
| 11 | cinnamyl alcohol | 72.2 | 62.3 | 87.2 | 84.6 | 87.4 | 76.2 |
| 12 | eugenol | 89.1 | 92.4 | 74.6 | 95.6 | 90.9 | 92.6 |
| 13 | methyleugenol | 103.5 | 66.2 | 103.6 | 102.6 | 99.4 | 80.2 |
| 14 | coumarin | 107.4 | 95.6 | 105.2 | 112.3 | 102.6 | 106.2 |
| 15 | isoeugenol | 106.4 | 102.2 | 88.9 | 100.6 | 83.5 | 101.2 |
| 16 | α-ionone | 97.2 | 114.6 | 112.3 | 111.2 | 106.4 | 106.9 |
| 17 | methyl isoeugenol | 104.3 | 102.2 | 101.3 | 103.6 | 98.9 | 87.2 |
| 18 | eugenol acetate | 111.2 | 84.2 | 112.3 | 103.2 | 101.2 | 83.2 |
| 19 | butylphenyl methylpropional | 106.3 | 109.2 | 101.6 | 102.6 | 98.2 | 79.4 |
| 20 | acety isoeugenol | 91.5 | 89.6 | 94.3 | 92.6 | 83.4 | 93.6 |
| 21 | amyl cinnamate | 98.4 | 98.4 | 95.6 | 98.4 | 92.6 | 92.8 |
| 22 | lyral | 114.3 | 106.8 | 109.6 | 106.4 | 106.2 | 63.6 |
| 23 | α-amylcinnamyl alcohol | 93.2 | 90.3 | 75.2 | 94.6 | 90.6 | 92.4 |
| 24 | farnesol | 76.8 | 79.6 | 87.2 | 86.4 | 76.9 | 97.9 |
| 25 | hexyl cinnamal | 94.6 | 93.2 | 78.4 | 90.2 | 80.6 | 92.6 |
| 26 | benzyl benzoate | 79.9 | 61.2 | 82.3 | 86.2 | 85.6 | 82.3 |
| 27 | benzyl salicylate | 73.6 | 84.6 | 80.4 | 80.3 | 82.6 | 71.1 |
| 28 | benzyl cinnamate | 72.4 | 85.6 | 81.2 | 93.1 | 78.6 | 76.7 |

表 5　部分化妆品中检出的香料成分

**Table 5　Fragrance components detected in several cosmetics**

| Cosmetic type | Compounds |
|---|---|
| Toning lotion | limonene, benzyl alcohol |
| Hair mask | benzyl alcohol, coumarin, benzyl benzoate |
| Talcum powder | benzyl alcohol, linalool, geraniol, anise alcohol, cinnamyl alcohol, eugenol, coumarin, α-ionone, methyl isoeugenol, eugenol acetate, benzyl benzoate, benzyl salicylate |
| Eye shadow | coumarin, α-ionone |
| Moisturizing lotion | coumarin, α-ionone, butylphenyl methylpropional, benzyl salicylate |
| Massage oil | coumarin, benzyl benzoate |
| Lip gloss | coumarin, benzyl salicylate |
| Skin cream | coumarin |
| Shampoo | coumarin, farnesol, benzyl benzoate |
| Body lotion | limonene, linalool, anise alcohol, cinnamyl alcohol, eugenol, methyl eugenol, coumarin, isoeugenol, α-ionone, methyl isoeugenol, eugenol acetate, lyral, farnesol, benzyl benzoate, benzyl salicylate, benzyl cinnamate |
| Bath salt crystals | linalool, citronellol, citral, α-ionone, farnesol, benzyl benzoate, benzyl salicylate |
| Lip balm | limonene, benzyl alcohol, linalool |

## 3　结论

本研究建立了化妆品中 28 种香料成分的 GC-MS/MS 分析方法,针对大部分化妆品提供了 2 种不同的前处理方式,含油脂比较多的化妆品,比如洗发水、按摩油、护肤精油等采用固相萃取的方式,可以很好地除去油脂;对于色素多、基质复杂如口红、唇彩、眼影等可以采用 QuEChERS 的方式。该方法准确、简单、可靠、重复性好,适用于各类化妆品中香精香料成分的检测,可为化妆品的质量安全提供技术保障。

## 参考文献:


[1] Chen M, Guo X Y, Zeng T T, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(5): 576
陈萌, 郭项雨, 曾婷婷, 等. 分析测试学报, 2018, 37(5): 576

[2] Sadie Consulting. China Cosmetics Review, 2021(2): 36
赛迪顾问. 中国化妆品, 2021(2): 36

[3] Wu C S, Wang B, Wang L, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(1): 70
吴楚森, 王斌, 王莉, 等. 分析测试学报, 2018, 37(1): 70

[4] Soo Lim D, Min Choi S, Kim K B, et al. J Toxicol Environ Health, Part A, 2018, 81(22): 1173

[5] Li Y J, Huang J Y, Fang J H, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(5): 433
李杨杰, 黄佳颖, 方继辉, 等. 色谱, 2022, 40(5): 433

[6] Lü L S, Tao F. Food Science, 2005, 26(8): 478
吕丽爽, 陶菲. 食品科学, 2005, 26(8): 478

[7] Liu S R. [MS Dissertation]. Beijing: China Center for Disease Control and Prevention, 2016
刘思然. [硕士学位论文]. 北京: 中国疾病预防控制中心, 2016

[8] DeGroot A C, Frosch P J. Contact Dermatitis, 1997, 36(2): 57

[9] Heisterberg M V, Andersen K E, Avnstorp C, et al. Contact Dermatitis, 2010(63): 270

[10] Liu S R, Zhu Y. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(9): 1026
刘思然, 朱英. 色谱, 2019, 37(9): 1026

[11] Panico A. Skin Safety and Health Prevention: an Overview of Chemicals in Cosmetic Products. [2022-04-04]. https://doi.org/10.15167/2421-4248/jpmh2019.60.1.1080

[12] GB/T 24800.10-2009

[13] Fardin-Kia A R, Zhou W. Sep Sci Plus, 2020, 3(10): 496

[14] Coopera J A, Jonesa M, Françoisb I. Analysis of Allergens in Perfumes, Cosmetics and Personal Care Products Using Ultra Performance Convergence Chromatography (UPC$^2$) with MS Detection. [2022-04-04]. https://www.waters.com/waters/library.htm?locale=en_US&lid=134878656

[15] Shibuta S, Imasaka T, Imasaka T. Anal Chem, 2016, 88(21): 10693

[16] James T, Collins S, Amlôt R, et al. J Chromatogr B, 2019, 1129: 121818

[17] Vila M, Celeiro M, Lamas J P, et al. Anal Methods, 2016, 8(39): 7069

[18] Roda G, Arnoldi S, Casagni E, et al. J Pharmaceut Biomed, 2018, 165: 386

[19] Zhou Z M, Chen Z H, Li J, et al. Flavour Fragrance Cosmetics, 2021(2): 53
周智明, 陈张好, 李静, 等. 香料香精化妆品, 2021(2): 53

[20] Hu G H, Liu W L, Qian C, et al. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(11): 4312
胡光辉, 刘伟丽, 钱冲, 等. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4312

[21] Shi L L, Xu Z D, Zhai W J, et al. Quality Safety Inspection and Testing, 2021, 31(5): 1
石玲玲, 徐振东, 翟纹静, 等. 质量安全与检验检测, 2021, 31(5): 1

[22] Han Y H, Zhang Y F, Liu H W. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(4): 1578
韩晔华, 张艳芬, 刘虎威. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(4): 1578

[23] Zhou J, Zhang X L, Xu H B. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(4): 476

周静, 张晓岚, 徐红斌. 质谱学报, 2018, 39(4): 476
[24] Gao G. Mass Spectrometry and its Coupling Techniques. [2022-04-04]. https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?FileName=9787561482421000&DbName=WBFD
高舸. 质谱及其联用技术. [2022-04-04]. https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?FileName=9787561482421000&DbName=WBFD
[25] Xie J J, Wang L, Li J, et al. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(8): 3134
谢建军, 王璐, 李菊, 等. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(8): 3134
[26] Wu Y X, Gao J N, Ren F, et al. China Port Science and Technology, 2021(2): 38
吴一鑫, 高佳男, 任飞, 等. 中国口岸科学技术, 2021(2): 38
[27] Xie J J, Wang L, Li J, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(7): 84
谢建军, 王璐, 李菊, 等. 广州化工, 2018, 46(7): 84
[28] Wang S W, Hsu K H, Huang S C, et al. J Food Drug Anal, 2019, 27(3): 815
[29] Villa C, Gambaro R, Mariani E, et al. J Pharmaceut Biomed, 2007, 44(3): 755
[30] GB/T 29672-2013
[31] GB/T 33308-2016
[32] GB/T 24800.13-2009
[33] GB/T 26517-2011
[34] Li J, Fang X, Xie J J, et al. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(9): 3513
李菊, 方祥, 谢建军, 等. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9): 3513
[35] Chen C, Yan L Q, Zhou M H. Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2020, 37(2): 202
陈岑, 颜琳琦, 周明昊. 中国现代应用药学, 2020, 37(2): 202
[36] Shen H Y, Ying L Y, Cao Y F, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2007, 25(2): 272
沈昊宇, 应丽艳, 曹云峰, 等. 色谱, 2007, 25(2): 272