

化妆品中 57 种过敏原的高选择性 GC/TQ 分析

采用 Agilent 8890 GC 和 Agilent 7000E GC/TQ 系统

作者

Stéphane Découflet,
Hansel Koelblen 和
Michael Rothaupt
安捷伦科技有限公司

摘要

随着潜在过敏原的种类不断增加，化妆品制造商需要对产品成分进行更细致的定性和定量分析，并在标签中标明产品成分信息。由于化妆品成分复杂，其中的许多化合物可能会干扰色谱和光谱分析，因此化妆品分析往往具有挑战性。

在本应用简报中，我们使用基于双柱配置的 Agilent 8890 气相色谱仪和 Agilent 7000E GC/TQ 对化妆品中的 57 种香料过敏原及其相关异构体进行了高选择性分析。使用 Agilent MassHunter Optimizer 软件，可以快速、轻松地将现有的气相色谱/质量选择检测器 (GC/MSD) 方法转移到上述 GC/TQ 系统上。GC/TQ 方法具有高选择性并能实现可靠的定量分析，能够减少共流出引起的结果不确定性，从而降低假阳性和假阴性的风险，提高数据的可信度。

前言

过敏原的来源非常广泛，无论是人工合成的化合物还是天然化合物，都可能成为过敏原，并引起敏感人群的过敏反应。许多化妆品中都含有过敏原，包括沐浴露、肥皂、洗发水、面霜、彩妆等。这些化合物通常并非是在化妆品生产过程中有意添加的，而是最终产品的基础原料中本身存在的物质。本研究的重点是开发一种用于检测香料中常见过敏原的方法。

世界各地的监管机构已经出台了有关化妆品和香水等消费品中过敏原的法规，并且还在对这些法规进行不断更新。2012年，欧盟消费者安全科学委员会 (SCCS) 发布了 87 种可能引起人体过敏反应的香料成分。因此，欧盟委员会于 2023 年发布了第 2023/1545 号法规，对欧洲议会和欧盟理事会第 (EC) 1223/2009 号法规进行了修订，针对化妆品标签中潜在致敏物质的标识提出了更详细的要求^[1]。新法规将需要标注的过敏原从之前的 26 种扩展到了 87 种。

这些法规不仅限于欧洲。《2022 年化妆品监管现代化法案》(MoCRA) 是自 1938 年《美国联邦食品、药品和化妆品法案》(FD&C 法案) 通过以来，美国食品药品监督管理局针对化妆品行业监管的一次重大变革^[2]。这些更新后的法律和法规旨在确保化妆品产品的安全性。为了确定化妆品中是否存在过敏原，需要一种高灵敏度、高选择性的分析技术，例如 GC/TQ 分析。

实验部分

本研究采用 8890 GC 与 7000E GC/TQ 的联用系统，并由 MassHunter Workstation 软件进行控制。为了分析复杂基质（例如化妆品）中的化合物，最好使用两根不同极性的色谱柱来确认结果。在本研究中，以 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性气相色谱柱作为极性固定相，以 Agilent J&W DB-5ms 超高惰性气相色谱柱作为非极性固定相。使用一个具有镀金可塑密封垫圈（部件号 G2855-28501）并配有 1.5 m 去活熔融石英管线（部件号 CP801810）的小型惰性分流器（部件号 G3181-60500）同时连接两根色谱柱，而无需停止或排空质谱仪，从而大幅延长仪器的正常运行时间。

图 1 为仪器配置示意图。两根色谱柱均采用相同的分析方法，详见表 1 和表 2。使用香料过敏原混标 A1 和 A2（Millipore Sigma，产品货号 89131 和 16558），通过连续稀释配制用于分析的校准溶液。

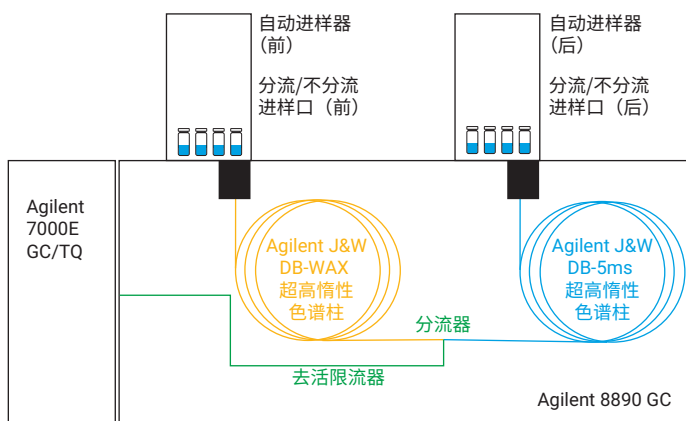


图 1. 用于过敏原双柱分析的 GC/TQ 仪器配置

表 1. 使用 Agilent 8890 GC 和 Agilent 7000E GC/TQ 分析过敏原的方法参数

	极性方法	非极性方法
进样量	1 μ L	
进样模式	分流 (1:10)	
衬管	安捷伦超高惰性衬管 (部件号 5190-2295)	
色谱柱	Agilent J&W DB-WAX 超高惰性气相色谱柱， 20 m \times 0.18 mm, 0.18 μ m (部件号 121-7022UI)	Agilent J&W DB-5ms 超高惰性气相色谱柱， 20 m \times 0.18 mm, 0.18 μ m (部件号 121-5522UI)
色谱柱流速	恒定流速: 1 mL/min (未使用时为 0.5 mL/min)	
柱温箱升温程序	50 $^{\circ}$ C 保持 0.5 min, 然后以 7 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C, 再以 25 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C 并保持 10 min	
MS 传输线	240 $^{\circ}$ C	
离子源温度	250 $^{\circ}$ C	
四极杆温度	150 $^{\circ}$ C	
采集模式	MRM/扫描 (MS2)	

表 2. 采用 Agilent 7000E GC/TQ 进行过敏原分析的 GC/TQ 多反应监测 (MRM) 离子对 (下页续)

化合物编号	化合物名称	CAS 登记号	离子对 1 (m/z)	离子对 2 (m/z)	离子对 3 (m/z)
1	α -蒎烯	80-56-8	121.0 \rightarrow 77.0	93.0 \rightarrow 77.0	136.0 \rightarrow 93.0
2	β -蒎烯	127-91-3	121.0 \rightarrow 93.0	93.0 \rightarrow 77.0	136.0 \rightarrow 93.0
3	α -松油烯	99-86-5	121.0 \rightarrow 93.0	93.0 \rightarrow 77.0	136.0 \rightarrow 93.0
4	柠檬烯	138-86-3	136.0 \rightarrow 94.0	68.0 \rightarrow 67.0	93.0 \rightarrow 77.0
5	异松油烯	586-62-9	121.0 \rightarrow 93.0	93.0 \rightarrow 77.0	136.0 \rightarrow 93.0
6	樟脑	76-22-2	152.0 \rightarrow 108.0	108.0 \rightarrow 93.1	95.0 \rightarrow 67.0
7	苯甲醛	100-52-7	106.0 \rightarrow 105.0	105.0 \rightarrow 77.0	77.0 \rightarrow 51.0
8	芳樟醇	78-70-6	121.0 \rightarrow 93.0	93.0 \rightarrow 77.0	136.0 \rightarrow 93.1
9	乙酸芳樟酯	115-95-7	121.0 \rightarrow 93.0	93.0 \rightarrow 77.0	136.0 \rightarrow 93.1
10	β -石竹烯	87-44-5	189.0 \rightarrow 91.1	133.0 \rightarrow 105.1	93.0 \rightarrow 77.0
11	薄荷醇	89-78-1	123.0 \rightarrow 81.0	95.0 \rightarrow 67.0	138.0 \rightarrow 95.0
12	2-辛炔酸甲酯 (Folione)	111-12-6	123.0 \rightarrow 67.0	95.0 \rightarrow 67.0	139.0 \rightarrow 77.0
13	水杨醛	90-02-8	122.0 \rightarrow 121.0	121.0 \rightarrow 65.0	93.0 \rightarrow 65.0
14	α -松油醇	98-55-5	121.0 \rightarrow 93.0	93.0 \rightarrow 77.0	136.0 \rightarrow 93.0
15-1	橙花醛	106-26-3	109.0 \rightarrow 81.0	69.0 \rightarrow 41.1	134.0 \rightarrow 119.0
15-2	香叶醛	141-27-5	137.0 \rightarrow 43.0	84.0 \rightarrow 83.0	152.0 \rightarrow 137.0
16	香芹酮	99-49-0	108.0 \rightarrow 93.0	82.0 \rightarrow 39.1	150.0 \rightarrow 108.0
17	乙酸香叶酯	105-87-3	121.0 \rightarrow 76.9	93.0 \rightarrow 77.0	136.0 \rightarrow 121.0
18	δ -大马酮	57378-68-4	123.0 \rightarrow 81.0	69.0 \rightarrow 41.1	192.0 \rightarrow 135.0
19	水杨酸甲酯	119-36-8	152.0 \rightarrow 92.0	120.0 \rightarrow 92.0	92.0 \rightarrow 63.0
20	乙酸二甲基苄基原酯 (乙酸 DMBC)	151-05-3	117.0 \rightarrow 91.0	132.0 \rightarrow 117.0	91.0 \rightarrow 65.0
21	α -反式-大马酮	43052-87-5	123.0 \rightarrow 81.0	69.0 \rightarrow 41.1	192.0 \rightarrow 135.0
22	香茅醇	106-22-9	81.0 \rightarrow 53.1	81.0 \rightarrow 41.1	138.0 \rightarrow 95.0
23	(E)- β -大马酮	23726-91-2	123.0 \rightarrow 81.0	192.0 \rightarrow 177.1	177.0 \rightarrow 77.0
24	(E)- β -大马烯酮	23696-85-7	121.0 \rightarrow 77.0	69.0 \rightarrow 41.1	190.1 \rightarrow 121.0
25	(E)-茴香脑	104-46-1	117.0 \rightarrow 91.0	147.0 \rightarrow 91.0	148.0 \rightarrow 77.0
26	α -异甲基紫罗兰酮	127-51-5	135.0 \rightarrow 91.0	107.0 \rightarrow 91.0	150.0 \rightarrow 135.0
27	香叶醇	106-24-1	123.0 \rightarrow 43.1	93.0 \rightarrow 77.0	123.0 \rightarrow 77.0
28	苯甲醇	100-51-6	107.0 \rightarrow 79.0	108.0 \rightarrow 79.0	79.0 \rightarrow 77.0
29-1	黑檀醇 1	67801-20-1	149.0 \rightarrow 107.1	121.0 \rightarrow 77.0	164.0 \rightarrow 149.1
29-2	黑檀醇 2	67801-20-1	149.0 \rightarrow 107.0	121.0 \rightarrow 77.0	164.0 \rightarrow 149.1
30	羟基香茅醛	107-75-5	111.0 \rightarrow 69.0	95.0 \rightarrow 67.0	139.0 \rightarrow 43.0
31	(E)-肉桂醛	104-55-2	103.0 \rightarrow 77.0	131.0 \rightarrow 77.0	132.0 \rightarrow 131.0
32	丁苯基甲基丙醛 (铃兰醛)	80-54-6	147.0 \rightarrow 117.0	189.0 \rightarrow 91.0	204.0 \rightarrow 189.0
33-1	β -龙涎酮	54464-57-2	119.0 \rightarrow 91.0	191.0 \rightarrow 109.1	121.0 \rightarrow 93.0
33-2	α -龙涎酮	68155-66-8	135.0 \rightarrow 107.0	69.0 \rightarrow 41.1	191.0 \rightarrow 121.1
34	水杨酸戊酯	2050-08-0	138.0 \rightarrow 92.0	120.0 \rightarrow 92.0	208.0 \rightarrow 120.0
33-3	γ -龙涎酮	68155-67-9	150.0 \rightarrow 135.0	135.0 \rightarrow 107.0	191.0 \rightarrow 121.1
35	三甲基苯丙醇 (美研醇)	103694-68-4	105.0 \rightarrow 77.0	106.0 \rightarrow 91.0	178.0 \rightarrow 106.0
36	丁香酚	97-53-0	131.0 \rightarrow 77.0	164.0 \rightarrow 77.0	149.0 \rightarrow 77.0
37	甲基柏木烯酮	32388-55-9	203.0 \rightarrow 43.1	231.0 \rightarrow 43.1	246.0 \rightarrow 43.1
38	戊基肉桂醛	122-40-7	133.0 \rightarrow 55.0	129.0 \rightarrow 128.0	201.0 \rightarrow 145.0
39	乙酸丁香酚酯	93-28-7	131.0 \rightarrow 77.0	164.0 \rightarrow 77.0	149.0 \rightarrow 77.0
40	对-茴香醇	105-13-5	137.0 \rightarrow 77.0	109.0 \rightarrow 77.0	138.0 \rightarrow 77.0
41	(E)-肉桂醇	104-54-1	92.0 \rightarrow 39.1	92.0 \rightarrow 91.0	115.0 \rightarrow 89.0

表 2. 采用 Agilent 7000E GC/TQ 进行过敏原分析的 GC/TQ 多反应监测 (MRM) 离子对 (接上页)

化合物编号	化合物名称	CAS 登记号	离子对 1 (m/z)	离子对 2 (m/z)	离子对 3 (m/z)
42-1	佳乐麝香 1	1222-05-05	213.0 → 171.0	243.0 → 213.1	258.0 → 243.1
42-2	佳乐麝香 2	1222-05-05	213.0 → 171.0	243.0 → 213.1	258.0 → 243.1
43-1	α-檀香醇	115-71-9	122.0 → 94.0	94.0 → 79.0	93.0 → 77.0
43-2	β-檀香醇	77-42-9	122.0 → 94.0	94.0 → 79.0	93.0 → 77.0
44	金合欢醇	4602-84-0	133.0 → 105.0	69.0 → 41.1	93.0 → 77.0
45	异丁子香酚	97-54-1	131.0 → 77.0	164.0 → 77.0	149.0 → 77.0
46	α-己基肉桂醛 (jasmonal)	101-86-0	117.0 → 91.0	129.0 → 128.0	216.0 → 129.0
47	16-十六内酯	109-29-5	193.0 → 81.1	97.0 → 55.0	236.0 → 80.9
48	顺式和反式-3-丙亚基-1-异苯并呋喃酮	17369-59-4	159.0 → 131.0	159.0 → 103.0	146.0 → 105.0
49	乙酸异丁香酚酯	93-29-8	149.0 → 77.0	164.0 → 77.0	165.0 → 77.9
50	香豆素	91-64-5	118.0 → 89.0	146.0 → 118.0	90.0 → 89.0
51-1	新铃兰醛 1	31906-04-4	136.0 → 79.0	93.0 → 77.0	192.0 → 91.0
51-2	新铃兰醛 2	31906-04-4	136.0 → 79.0	93.0 → 77.0	192.0 → 91.0
52	戊基肉桂醇	101-85-9	133.0 → 115.0	133.0 → 55.0	133.0 → 77.0
53	香草醛	121-33-5	123.0 → 52.0	152.0 → 151.0	151.0 → 52.0
54	苯甲酸苄酯	120-51-4	194.0 → 165.0	105.0 → 77.0	212.0 → 105.0
55	水杨酸苄酯	118-58-1	228.0 → 91.0	91.0 → 65.0	228.0 → 65.0
56	香紫苏醇	515-03-7	191.1 → 94.9	177.0 → 121.1	257.1 → 119.2
57	肉桂酸苄酯	103-41-3	192.0 → 191.0	131.0 → 77.0	237.8 → 192.0

结果与讨论

之前的研究已使用 GC/MSD 在选择离子监测 (SIM) 模式下分析了 57 种疑似过敏原^[9]。在 SIM 模式下使用 GC/MSD 时, 方法开发过程中必须小心谨慎, 确保所有目标峰都能得到充分分离, 并保证用于定量的 SIM 离子不存在任何干扰。对于复杂的样品基质, 如果需要检测许多目标分析物, 使用 GC/MSD 实现足够的色谱分离度可能会很困难。然而, 将如此复杂的分析转移到三重四极杆 GC/MS (GC/TQ) 可以显著提高选择性。

GC/TQ 仪器可以在多反应监测 (MRM) 模式下采集数据。MRM 模式可以检测碰撞诱导解离 (CID) 产生的离子。CID 反应本质上取决于分子结构和质量, 可以显著提高选择性。通过在 MRM/扫描模式下同时采集数据, 用户不仅可以确保准确分析目标物, 还可以通过完整扫描确保实现更全面的样品表征。

使用 Agilent MassHunter Optimizer 软件可以快速、轻松地将 GC/MSD 方法转换为 GC/TQ 方法。可以在 MassHunter Optimizer 中将 GC/MSD 方法的 SIM 离子设置为 GC/TQ 方法的母离子, 然后将软件设置为自动运行, 以确定 GC/TQ 方法中所有目标分析物的最佳 MRM 离子对。对于这两种仪器方法, 所有 GC 方法参数和 GC/MS 离子源参数可以保持相同。

图 2 为使用 MassHunter Optimizer 软件优化的方法, 57 种过敏原在两根 Agilent J&W 气相色谱柱上的分离情况。所有目标化合物都得到了充分分离, 证明了 7000E GC/TQ 系统提供了更高的选择性。图 3 显示了六种过敏原的代表性校准曲线及 1 mg/kg 过敏原标准品的分析结果。用于绘制校准曲线的过敏原标准品浓度范围为 1–100 mg/kg。校准曲线为二次拟合, 忽略原点, 并采用 1/x 加权, 所有相关系数 (R^2) > 0.997, 表明该 GC/TQ 方法在两根 J&W 气相色谱柱上均能实现可靠的定量。

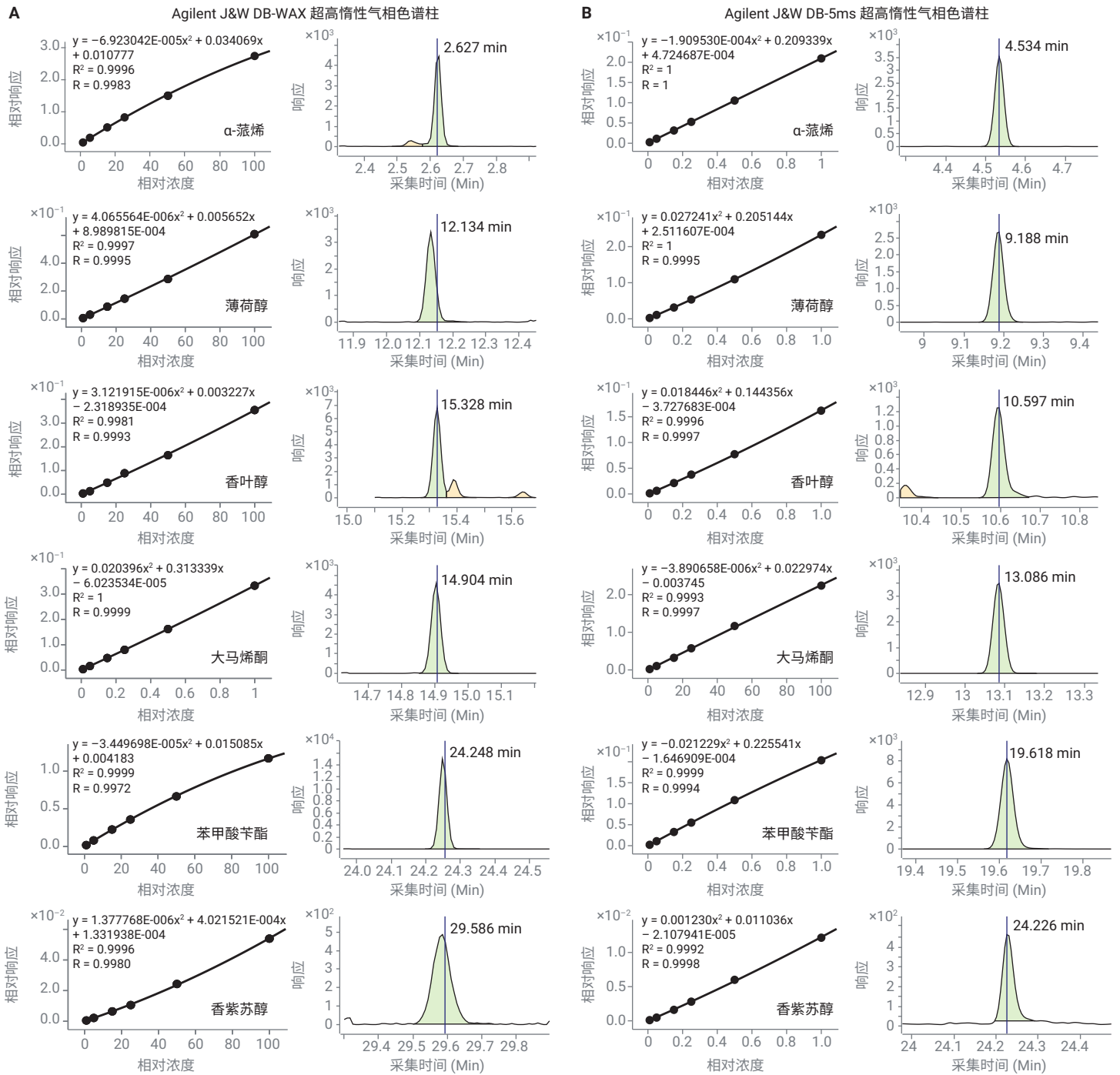


图 3. 采用 Agilent 7000E GC/TQ 进行分析时，两根 Agilent J&W 气相色谱柱上六种过敏原的校准曲线及 1 mg/kg 标准品的色谱图

结论

现有的 GC/MSD 过敏原分析方法可以快速、轻松地转移到 GC/TQ 系统上，并可以提高方法选择性。新的 GC/TQ 方法可以使用与之前相同的色谱和 MS 离子源方法参数、色谱柱及消耗品。对于新的 MS 采集方法，Agilent MassHunter Optimizer 软件可以使用来自原始 GC/MSD 方法的 SIM 离子自动确定 GC/TQ 方法的最佳 MRM 离子对。由此得到的 GC/TQ 方法选择性更高，进而提升了数据的可信度，降低了目标物共流出导致的假阳性和假阴性风险。本研究中采用的全新 GC/TQ 方法使用 Agilent 8890 GC 与 Agilent 7000E GC/TQ 的联用系统实现了化妆品中 57 种香料过敏原及其相关异构体的可靠定量分析。

参考文献

1. Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on Cosmetic Products. *Official Journal of the European Union*, **2009**
2. Modernization of Cosmetics Regulation Act of 2022 (MoCRA). U.S. Food and Drug Administration, **2023**
3. Analytical Method to Quantify 57 Suspected Allergens (and isomers) in Ready to Inject Fragrance Materials by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. The International Fragrance Association, Analytical Working Group, **2016**

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE01330524

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2024
2024 年 10 月 7 日，中国出版
5994-7523ZH-CN