

doi: 10.12452/j.fxcxb.26070502

超高效液相色谱-串联质谱法同时测定化妆品中62种内分泌干扰物

王彦超¹, 刘波², 钟慧¹, 殷帅¹, 王伟姣¹, 章为^{1*}

(1. 湖南省药品检验检测研究院, 湖南省药品质量评价工程技术研究中心, 湖南 长沙 410001; 2. 长沙市食品药品检验所, 湖南 长沙 410016)

摘要: 建立了一种基于超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 同时测定膏霜、乳液和水剂等3种基质类型化妆品中62种内分泌干扰物 (EDCs) 的检测新方法。样品以乙腈作为溶剂进行目标物提取, 经C18色谱柱实现各物质分离, 采用电喷雾正负离子模式下的多反应监测完成质谱信号采集与定量分析。方法学验证结果显示, 62种EDCs在各自对应的范围内线性关系优异, 相关系数均大于0.995; 62种EDCs的检出限为0.008~0.033 $\mu\text{g/g}$; 膏霜、乳液、水剂3种典型化妆品基质中, 加标回收率为76.2%~107%, 相对标准偏差为0.75%~6.6%。本方法具有操作便捷、检测速度快、结果准确度高等优势, 适用于化妆品中62种内分泌干扰物的含量测定。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 化妆品; 内分泌干扰物; 同时测定

中图分类号: O657.7; TQ658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-12

Simultaneous Determination of 62 Endocrine Disrupting Chemicals in Cosmetics by Ultra-high Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

WANG Yan-chao¹, LIU Bo², ZHONG Hui¹, YIN Shuai¹, WANG Wei-jiao¹, ZHANG Wei^{1*}

(1. Hunan Engineering Technology Research Center for Pharmaceutical Quality Evaluation, Hunan Institute for Drug Control, Changsha 410001, China; 2. Changsha Institute for Food and Drug Control, Changsha 410016, China)

Abstract: This study established a novel analytical method based on ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) for the simultaneous determination of 62 endocrine disrupting chemicals (EDCs) in three cosmetic matrices, including cream, emulsion and toner. 62 EDCs were extracted from cosmetic matrices using acetonitrile, then separated on a C18 chromatographic column. Multiple reaction monitoring (MRM) with the electrospray negative ion and positive ion modes was employed for MS acquisition and quantitative measurement. Methodological validation indicated that all 62 EDCs exhibited satisfactory linearity within their respective concentration ranges with correlation coefficients higher than 0.995. The detection limits of the method for 62 EDCs were 0.008~0.033 $\mu\text{g/g}$. Fortification recovery rates ranging from 76.2% to 107% were obtained for three typical cosmetic matrices, including cream, emulsion and toner, and the corresponding RSD values varied from 0.75% to 6.6%. With the advantages of easy operation, high analysis efficiency and favorable accuracy, this proposed method is suitable for the quantitative determination of 62 EDCs in cosmetics.

Key words: UPLC-MS/MS; cosmetics; endocrine disrupting chemicals; simultaneous determination

内分泌干扰物 (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs) 为一类可经多途径暴露进入生物体内的外源性化学污染物^[1]。该类物质可通过模拟或拮抗内源性天然激素、干扰激素合成与代谢过程、阻断激

收稿日期: 2026-07-05; 修回日期: 2026-08-31

基金项目: 湖南省自然科学基金部门联合基金 (2024JJ8198, 2025JJ80184)

* 通讯作者: 章为, 博士, 主任药师, 研究方向: 药品、化妆品的检验、研究和监管, E-mail: 42885890@qq.com

网络首发日期: XXXX-XX-XX

素受体介导的信号传导等多重作用机制破坏机体内分泌稳态,进而引发生殖毒性、代谢紊乱、恶性肿瘤、神经功能损伤等一系列健康危害^[2-3]。EDCs种类繁多、结构各异,其中双酚类、全氟和多氟烷基类、邻苯二甲酸酯类为典型性高风险物质。凭借优异的可塑性、稳定性与渗透性,三类物质被广泛用作功能性助剂而大规模应用于工业制造及日用消费品领域^[4-6],由此引发该类EDCs在各类环境介质中普遍赋存。现有大量研究证实,多种EDCs已在水土环境介质、食品基质、化妆品成品乃至人体生物样本中被持续检出^[7-11]。鉴于该类物质具有持久性、生物蓄积性与多靶点毒性,化妆品中EDCs残留所引发的安全隐患已受到监管部门与研究人员的广泛关注。

禁用原料目录是我国化妆品质量安全风险防控体系的核心法规载体,也是防范化妆品化学暴露风险、维护消费者健康的关键管控抓手。基于毒理学风险证据,我国现行《化妆品安全技术规范(2015年版)》^[12]已将双酚A、壬基酚等双酚类物质,以及邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯等邻苯二甲酸酯类物质列入化妆品禁用原料目录,明确禁止在化妆品配方中人为非法添加。为进一步补齐EDCs新型污染物管控短板,持续迭代化妆品禁用原料管控边界,国家药品监督管理局于2026年1月发布专项公告^[13],进一步拓宽禁用原料范围,将环境持久性极强、可经皮肤蓄积并产生多脏器毒性的全氟辛基磺酸及其盐类、全氟辛酸及其盐类新增划定为化妆品禁用原料,完成对双酚类、全氟和多氟烷基类、邻苯二甲酸酯类等三类典型高风险内分泌干扰物的全覆盖监管。

尽管国内化妆品禁用原料法规框架持续完善、管控目录不断扩容,但与之配套的标准化检测技术体系建设严重滞后。现行国家标准中,可适配化妆品复杂基质、具备法定检验效力的专属检测方法储备严重不足。针对上述三类EDCs,目前尚未形成统一、稳定、通用性强的法定检测标准,为生产企业原料风险自查、监管机构市场抽样检验、第三方实验室合规性判定造成显著技术壁垒,制约化妆品禁用原料常态化、精准化监管工作推进。因此,构建适配化妆品基质特征、灵敏度与准确度满足监管要求的新型EDCs检测方法具有重要现实意义与应用价值。

目前,针对上述三类EDCs已开发建立多种检测技术,主流方法包括气相色谱法^[14]、液相色谱法^[15]、气相色谱-质谱联用法^[16-18]、超高效液相色谱-串联质谱法^[19-21],同时电化学分析法^[22]、酶联免疫吸附法^[23]等快速筛查技术也得到初步应用。但现有检测技术仍存在显著缺陷,难以满足化妆品多组分风险筛查需求:多数方法仅适用于单一类别EDCs的靶向检测,无法实现多类别复合EDCs的同步定性定量分析;同时对双酚S、双酚F^[24]等新型替代型EDCs的检测覆盖不足,存在明显的检测盲区,难以适配当前多样化的污染物管控需求,无法系统评估化妆品中复合EDCs的残留水平与累积暴露风险。

针对上述技术瓶颈与行业监管痛点,本研究建立超高效液相色谱-串联质谱同步检测方法体系,可实现化妆品中双酚类、全氟和多氟烷基类、邻苯二甲酸酯类共计62种内分泌干扰物的同步定性精准定量检测。本方法有效突破了传统检测技术单组分、单类别检测的局限性,极大拓宽了EDCs的检测覆盖范围,能够为化妆品中EDCs的残留监测、风险评估及监督管理提供高效、可靠的技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(配备LC-30A型超高效液相色谱仪和Triple Quad 6500+型质谱仪,美国爱博才思公司);电子分析天平(XS205DU型,感量:0.01 mg,瑞士梅特勒托利多公司);多样品涡旋混合器(Multi Vortex型,广州得泰仪器科技有限公司);超声波清洗仪(KQ-250E型,昆山市超声仪器有限公司);离心机(X1R型,美国赛默飞世尔科技公司);超纯水发生器(PURELAB Classic型,英国威立雅(上海)公司)。

双酚类标准品:双酚A(BPA)、双酚B(BPB)、双酚C(BPC)、双酚E(BPE)、双酚F(BPF)、双酚M(BPM)、双酚P(BPP)、双酚S(BPS)、双酚Z(BPZ)、双酚AP(BPAP)、双酚AF(BPAF)、4-叔辛基苯酚(4-t-OP)、四氯双酚A(TCBPA)、四溴双酚A(TBBPA)、4-羟基苯基-4'-异丙氧基苯基砜(BPSIP)、壬基酚(NP)、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)(AO702)、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)(AO-BBM)、双酚茚(BPFL)、4,4'-(1,3-二甲基丁基)二苯酚(BPp),

纯度（质量分数）均不小于 98.0%，天津阿尔塔科技有限公司。

全氟和多氟烷基类混合标准溶液：N-（2-羟乙基）-N-甲基全氟辛基磺酰胺（N-MeFOSE）、N-乙基全氟辛基磺酰胺乙醇（N-EtFOSE）、全氟辛酸（PFOA）、全氟壬酸（PFNA）、全氟癸酸（PFDA）、全氟庚酸（PFHpA）、全氟十一酸（PFUnDA）、全氟十二酸（PFDODA）、全氟十三酸（PFTriDA）、全氟十四酸（PFTeDA）、全氟辛基磺酸（PFOS）、N-乙基全氟辛基磺酰胺（EtFOSA）、N-甲基全氟辛基磺酰胺（MeFOSA）混合标准溶液；全氟丁酸（PFBA）、全氟戊酸（PFPeA）、全氟己酸（PFHxA）、全氟-3, 7-二甲基辛酸（PF-3, 7-DMOA）混合标准溶液；7H-全氟庚酸（7H-PFHpA）、2H, 2H, 3H, 3H-全氟十一酸（8: 3 FTCA）、1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基磺酸（6: 2 FTSA）混合标准溶液；全氟丁基磺酸（PFBS）、全氟己基磺酸（PFHxS）、全氟庚基磺酸（PFHpS）、全氟癸基磺酸（PFDS）混合标准溶液，溶剂均为乙腈，质量浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$ ，天津阿尔塔科技有限公司。

邻苯二甲酸酯类混合标准溶液：邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP）、邻苯二甲酸二正己酯（DHP）、邻苯二甲酸二（2-丁氧基乙基）酯（DBEP）、邻苯二甲酸二苄酯（DBzP）、邻苯二甲酸二烯丙酯（DAP）、邻苯二甲酸二丙酯（DPrP）、邻苯二甲酸二（4-甲基-2-戊基）酯（DMPP）、邻苯二甲酸二戊酯（DAPeP）、邻苯二甲酸二庚酯（DnHP）、邻苯二甲酸二苯酯（DPhP）、邻苯二甲酸丁苄酯（BBzP）、邻苯二甲酸二癸酯（DIDP）、邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二环己酯（DCHP）、邻苯二甲酸二正辛酯（DOP）、邻苯二甲酸二（2-甲氧基）乙酯（DMEP）、邻苯二甲酸二异丙酯（DiPP）混合标准溶液，溶剂为正己烷，质量浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$ ，天津阿尔塔科技有限公司。

乙酸铵：色谱纯，上海麦克林生化科技公司。甲醇：色谱纯，乙腈：色谱纯，德国默克公司。

45 批实际样品来自市场销售化妆品。

1.2 标准溶液配制

双酚类标准储备溶液：分别精密称取双酚 A 等 20 种标准品约 0.01 g（精确至 0.0001 g）于 10 mL 容量瓶中，用乙腈溶解并定容。配制成 20 种双酚类 EDCs 的质量浓度均约为 1 mg/mL 的标准储备溶液，于 -18 $^{\circ}\text{C}$ 环境下保存。

混合标准使用溶液：分别精密移取双酚类标准储备溶液适量，用乙腈稀释制备成质量浓度均约为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的双酚类混合标准溶液。分别精密移取三类混合标准溶液适量，用乙腈稀释制备成 62 种 EDCs 质量浓度均约为 1000 ng/mL 的混合标准使用溶液。各混合标准溶液于 -18 $^{\circ}\text{C}$ 环境下保存。

基质匹配系列混合标准工作溶液：分别取适量混合标准使用溶液，用提取的空白化妆品基质溶液进行稀释，得到 62 种 EDCs 质量浓度均约为 0.5、1、2、5、10、20、40、100 ng/mL 的基质匹配系列混合标准工作溶液，临用新配。

1.3 液相色谱条件

色谱柱：Luna Omega Polar C18（100 mm $\times$ 2.1 mm，1.6 μm ）；柱温：40 $^{\circ}\text{C}$ ；进样体积：5 μL ；流量：0.3 mL/min；流动相 A：5 mmol/L 乙酸铵溶液，流动相 B：甲醇，梯度洗脱程序：0~0.5 min，10% B；0.5~14.0 min，10%~95% B；14.0~17.0 min，95% B；17.0~17.1 min，95%~10% B；17.1~20.0 min，10% B。

1.4 质谱条件

离子源：电喷雾离子源（ESI）；电离模式：正、负离子模式；离子源温度：450 $^{\circ}\text{C}$ ；碰撞气：8 psi；气帘气：40 psi；喷雾气：50 psi；辅助加热气：50 psi；电喷雾电压：5500 V（正离子模式）、4500 V（负离子模式）；监测模式：正、负离子多反应监测（MRM）；62 种 EDCs 监测离子对相关参数见表 1。

表 1 62 种 EDCs 的质谱参数和保留时间

Table 1 Mass spectrometry parameters and retention times of 62 EDCs

EDCs No.	Compound	CAS No.	Retention time/ min	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy/eV
1	PFBA	375-22-4	3.33	212.9	168.9*	-12
2	PFPeA	2706-90-3	5.99	263.0	219.0*	-10

(续表)

EDCs No.	Compound	CAS No.	Retention time/ min	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy/eV
3	PFBS	375-73-5	6.99	298.9	80.0*, 99.0	-65, -36
4	PFHxA	307-24-4	7.93	312.9	268.9*, 119.0	-11, -26
5	7H-PFHpA	1546-95-8	8.21	344.9	280.9*, 130.8	-16, -34
6	BPS	80-09-1	8.42	248.9	92.0*, 107.9	-36, -26
7	PFHpA	375-85-9	9.09	362.9	168.9*, 119.0	-21, -27
8	PFHxS	355-46-4	9.40	398.9	80.0*, 99.0	-75, -79
9	PFOA	335-67-1	9.87	412.9	168.9*, 218.9	-25, -15
10	6: 2 FTSA	27619-97-2	9.96	426.9	407.0*, 387.0	-30, -40
11	PFHpS	375-92-8	10.08	448.9	80.0*, 99.0	-104, -88
12	PFNA	375-95-1	10.47	462.9	218.9*, 168.9	-22, -25
13	PFOS	1763-23-1	10.62	499.0	80.0*, 99.0	-108, -97
14	PF-3, 7-DMOA	172155-07-6	10.68	513.0	469.0*, 268.8	-13, -25
15	BPE	2081-08-5	10.93	212.9	198.0*, 119.1	-22, -36
16	PFDA	335-76-2	10.95	512.9	218.9*, 268.9	-24, -23
17	8: 3 FTCA	34598-33-9	11.14	491.0	367.0*, 387.0	-25, -15
18	PFUnDA	2058-94-8	11.34	563.0	519.0*, 319.0	-16, -28
19	PFDS	335-77-3	11.43	599.0	80.0*, 99.0	-124, -110
20	BPA	80-05-7	11.46	227.1	211.9*, 132.9	-23, -32
21	BPF	620-92-8	11.47	199.0	93.0*, 104.9	-29, -29
22	BPAF	1478-61-1	11.49	335.1	196.9*, 176.9	-50, -60
23	PFDODA	307-55-1	11.67	613.0	569.0*, 169.0	-18, -36
24	N-EtFOSE	1691-99-2	11.68	569.9	168.9*, 318.9	-33, -26
25	PFTriDA	72629-94-8	11.96	663.0	619.0*, 169.0	-20, -38
26	BPB	77-40-7	12.15	241.1	211.9*, 147.0	-25, -38
27	PFTeDA	376-06-7	12.21	713.0	669.0*, 169.0	-20, -38
28	BPC	79-97-0	12.47	255.2	147.0*, 238.9	-40, -41
29	BPSIP	95235-30-6	12.68	291.0	183.9*, 108.0	-32, -48
30	MeFOSA	31506-32-8	12.71	512.0	218.9*, 168.8	-34, -34
31	N-MeFOSE	24448-09-7	12.84	556.1	122.2*, 535.9	-40, -38
32	BPAP	1571-75-1	12.99	289.0	273.9*, 211.0	-27, -37
33	BPp	6807-17-6	12.99	269.2	212.0*, 117.1	-25, -58
34	EtFOSA	4151-50-2	13.03	526.1	168.8*, 219.0	-36, -34
35	BPZ	843-55-0	13.33	267.0	173.1*, 223.0	-37, -43
36	4-t-OP	140-66-9	13.72	205.1	132.9*, 92.9	-28, -52
37	BPFL	3236-71-3	13.91	349.0	256.1*, 215.0	-35, -35
38	TCBPA	79-95-8	14.02	364.9	313.8*, 285.9	-37, -45
39	NP	25154-52-3	14.22	219.2	133.0*, 117.0	-45, -80
40	BPM	13595-25-0	14.28	345.1	251.2*, 93.0	-41, -39
41	BPP	2167-51-3	14.53	345.1	315.1*, 133.0	-52, -49
42	TBBPA	79-94-7	14.65	542.8	419.7*, 290.9	-54, -49
43	AO-BBM	85-60-9	14.71	381.3	338.3*, 163.0	-37, -42
44	AO702	118-82-1	16.16	423.4	407.4*, 393.4	-61, -61
45	DMP	131-11-3	4.96	195.2	163.0*, 133.1	15, 30
46	DMEP	117-82-8	5.19	283.3	207.1*, 58.9	10, 17
47	DEP	84-66-2	5.46	223.1	177.1*, 149.1	12, 24
48	DAP	131-17-9	5.82	247.2	189.1*, 149.1	19, 28
49	DiPP	605-45-8	5.84	251.2	167.1*, 209.0	16, 13
50	DPrP	131-16-8	6.15	251.2	149.0*, 191.1	16, 10
51	DBEP	117-83-9	7.49	367.3	249.1*, 101.0	11, 18
52	DPhP	84-62-8	7.50	319.2	225.0*, 77.0	16, 50
53	BBzP	85-68-7	7.57	313.2	149.1*, 205.2	17, 11
54	DAPeP	131-18-0	7.90	307.2	149.2*, 219.1	21, 11
55	DMPP	84-63-9	7.94	335.3	167.2*, 251.1	17, 11
56	DBzP	523-31-9	8.21	347.1	181.2*, 239.3	14, 9
57	DCHP	84-61-7	8.66	331.2	167.2*, 249.2	19, 13
58	DHP	84-75-3	8.78	335.3	149.1*, 233.1	25, 11
59	DnHP	3648-21-3	9.59	363.2	149.2*, 247.2	21, 12
60	DEHP	117-81-7	9.92	391.3	167.2*, 279.4	16, 12
61	DOP	117-84-0	10.32	391.3	149.1*, 261.1	23, 13

(续表)

EDCs No.	Compound	CAS No.	Retention time/ min	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy/eV
62	DIDP	84-77-5	11.60	447.3	149.1*, 288.9	24, 13

*: quantitative ion

1.5 样品前处理

膏霜、乳液、水剂类样品：精密称取 0.2 g 样品（精确至 0.0001 g）于 10 mL 具塞玻璃离心管中，加入 1 mL 乙腈，用涡旋混合器使样品分散混匀，再加入 7 mL 乙腈涡旋 30 s，然后超声提取 20 min，再涡旋 30 s 后用乙腈定容至标线，于 10000 r/min 转速下离心 5 min，取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤，滤液作为样品待测液。

1.6 质量控制

实验过程中应尽量避免接触含氟聚合物及塑料器具，降低外源污染引入风险。为考察前处理全过程可能引入的 62 种 EDCs 污染，每组实验同步制备 3 份程序空白样品；仪器分析阶段，每连续测试 6 个样品插入 1 针溶剂空白，用于监测 62 种 EDCs 在仪器系统内的残留。程序空白与溶剂空白中所有目标 EDCs 含量均低于方法检出限。

1.7 样品测定

在 1.3 液相色谱条件和 1.4 质谱条件下，取基质匹配系列混合标准工作溶液分别进样，进行色谱分析，以基质匹配系列混合标准工作溶液中 62 种 EDCs 质量浓度为横坐标 (x)，峰面积为纵坐标 (y)，绘制标准曲线。取样品待测液进样，测得峰面积，根据标准曲线得到化妆品样品待测液中 62 种 EDCs 的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

本研究涉及的 20 种双酚类物质结构上多含有酚羟基，24 种全氟和多氟烷基类物质结构上多含有羧基、磺酸基等酸性基团，强吸电子氟骨架进一步降低酸性基团 pK_a ，显著提升质子解离倾向。两类物质在 ESI 带电液滴中极易发生脱质子反应，生成电荷高度离域稳定的 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子，在 ESI⁻ 模式下有强响应的母离子。18 种邻苯二甲酸酯类物质为无活泼解离氢的中性酯类分子，不存在可稳定脱质子的酸性位点，负离子电离效率极低；但其酯羰基氧原子存在孤对电子，可捕获 ESI 微环境中的游离质子，优先在羰基氧位点发生质子化，形成热力学稳定的 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 离子，在 ESI⁺ 模式下有强响应的母离子。确定 ESI 电离模式和母离子后，优化得到子离子以及每个离子对的最佳碰撞能量。实验确定的 62 种 EDCs 的母离子、定量离子、定性离子、碰撞能量等最优质谱参数见表 1。体系中适配正负电离模式的目标物数量均较多，同步检测时极性频繁切换易损失采集点数、加速仪器损耗。基于 62 种 EDCs 在质谱响应强度与稳定性特征，本研究采用正负离子分模式扫描采集。

2.2 液相色谱条件的优化

结合 62 种 EDCs 的分子极性、结构差异，本研究筛选 3 款反相超高效 C18 色谱柱开展分离性能对比，分别为 Luna Omega Polar C18 (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.6 μm)、ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7 μm) 与 ZORBAX Eclipse Plus C18 (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.8 μm)。Luna Omega Polar C18 属于极性内嵌型 C18 填料，固定相键合极性酰胺官能团，可同时提供疏水作用与极性作用双重保留机制：一方面能够有效增强双酚类、全氟和多氟烷基类等高极性物质的色谱保留；另一方面对弱极性邻苯二甲酸酯类物质也具备良好的固定相亲和能力，可获得对称无拖尾的色谱峰。综合对比 ACQUITY UPLC BEH C18、ZORBAX Eclipse Plus C18 两款 C18 色谱柱的实际分离效果、检测灵敏度与基质耐受能力，Luna Omega Polar C18 可实现 62 种极性跨度差异较大的 EDCs 同步分离与优异峰形，因此本实验最终选用该色谱柱。

基于已优化的质谱参数与选定色谱柱，系统考察不同流动相组成对 62 种 EDCs 质谱响应、色谱峰形及分离效果的影响。实验以乙腈为初始有机相，对比超纯水、0.1% 甲酸水溶液两种水相体系的检测性能。结果显示，0.1% 甲酸体系可显著提升邻苯二甲酸酯类的质子化效率，目标物响应强度更高；但

酸性环境会抑制双酚类、全氟及多氟烷基类的去质子化过程,难以生成稳定的 $[M-H]^-$ 离子,两类物质信号强度大幅衰减,因此确定纯水为基础水相。

在此基础上,进一步评估5、10、20 mmol/L 乙酸铵水溶液的适配性。结果表明,5 mmol/L 乙酸铵水溶液可兼顾三类目标物的信号响应均衡性,同时有效改善色谱峰拖尾、获得对称峰形,满足定量分析需求。固定水相为5 mmol/L 乙酸铵溶液,对比甲醇、乙腈两种有机相的分离与响应差异:两种有机相对各目标物质谱响应强度无显著影响;但反相色谱体系中甲醇洗脱强度更低,各组分分离度更优,且整体分析时长未明显增加。综合信号响应、色谱分离效率与分析周期,最终确定甲醇-5 mmol/L 乙酸铵水溶液为本实验流动相体系。在优化的质谱和色谱条件下,ESI⁻模式的44种EDCs的总离子流图和ESI⁺模式的18种EDCs的总离子流图见图1。

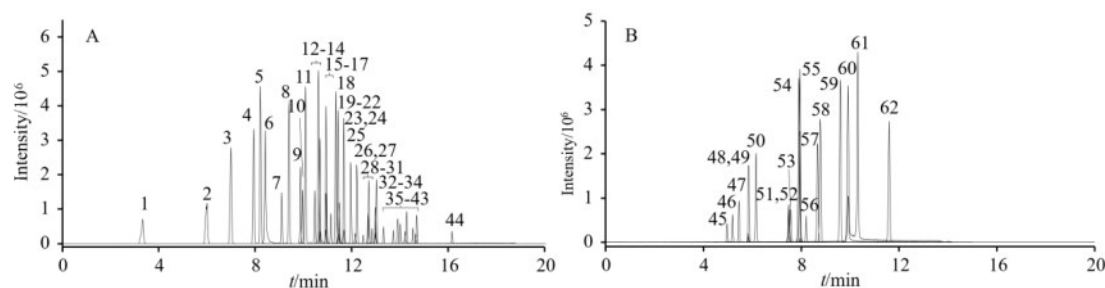


图1 62种EDCs的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatograms of 62 EDCs

A: 44 EDCs (ESI⁻); B: 18 EDCs (ESI⁺); The numbers at the peaks correspond to those in Table 1.

2.3 前处理条件的优化

在提取溶剂筛选前,本研究首先评估了乙腈对膏霜、乳液、水剂及油剂四类化妆品基质的提取适用性。结果表明,乙腈直接提取法在膏霜、乳液及水剂基质中回收率理想,但油剂样品中多数目标物的回收率显著偏低(<50%),无法满足痕量检测的方法学要求。究其原因,乙腈与油剂类基质的极性差异较大,难以实现样品的均匀分散,目标物被包裹于油相内部,无法与提取溶剂充分接触而完全释放。鉴于油剂基质难以通过现有提取体系获得满意结果,后续提取溶剂优化及方法学验证仅针对膏霜、乳液及水剂三类典型基质开展。

选取膏霜、乳液、水剂三类市售典型化妆品基质,对比甲醇、乙腈两类常用有机溶剂对62种EDCs的提取回收效果。结果显示,针对三种不同化妆品基质,以乙腈作为提取溶剂时,全部目标物的整体提取回收率均优于甲醇体系。在此基础上,进一步考察纯乙腈及90%、75%、50%乙腈-水溶液的提取性能,以乳液基质为例的各目标物回收率结果见图2。结果表明,各类EDCs受提取溶剂组成的影响规律不同。双酚类中,BPA、BPB、BPC在高水相乙腈体系下回收率较差,其余目标物在4种提取溶剂中的回收率均保持在70.0%~110%之间。全氟和多氟烷基类方面,PFBA、PFPeA、PF-3,7-DMOA、PFBS以纯乙腈提取效果最佳,其余目标物在乙腈体积分数大于等于75%的体系中回收率差异不显著;50%乙腈水溶液会造成部分PFAS回收率明显下降,MeFOSA回收率仅54.0%。邻苯二甲酸酯类除DAP、DPrP、BBzP外,其余目标物回收率随溶剂水相占比上升而显著降低。综合而言,纯乙腈提取条件下,仅DMPP、DCHP等2种邻苯二甲酸酯类物质回收率低于75%,其余绝大多数EDCs回收率均高于75%;随着提取体系中水相占比提升,回收率低于75%的目标物数量持续增多,整体提取效率显著下降。其余两类化妆品基质均呈现一致变化规律。综合各类目标物提取回收率,最终确定纯乙腈为本实验最优提取溶剂。

化妆品基质组分复杂多样,不同类型样品中普遍存在乳化剂、色素、矿物油脂、长链蜡质及多种功能性辅料。上述基质组分可与目标EDCs同步被有机溶剂共提取,进入离子源后易引发离子抑制或离子增强效应,形成显著基质干扰,不利于痕量目标物的精准定性定量。固相萃取(SPE)等深度净化手段虽可去除部分共提取杂质,但前期预实验结果表明,常规SPE填料对不同理化性质的EDCs存在选择性吸附问题:弱酸性双酚类、全氟和多氟烷基类物质易在淋洗环节流失,弱极性邻苯二甲酸酯类物质则易被固定相截留,造成多组分同步回收率下降。与之相比,乙腈直接提取无需填料吸附,可最大

程度避免目标物损失，回收结果稳定性更佳，因此本实验采用乙腈直接提取的前处理方式。

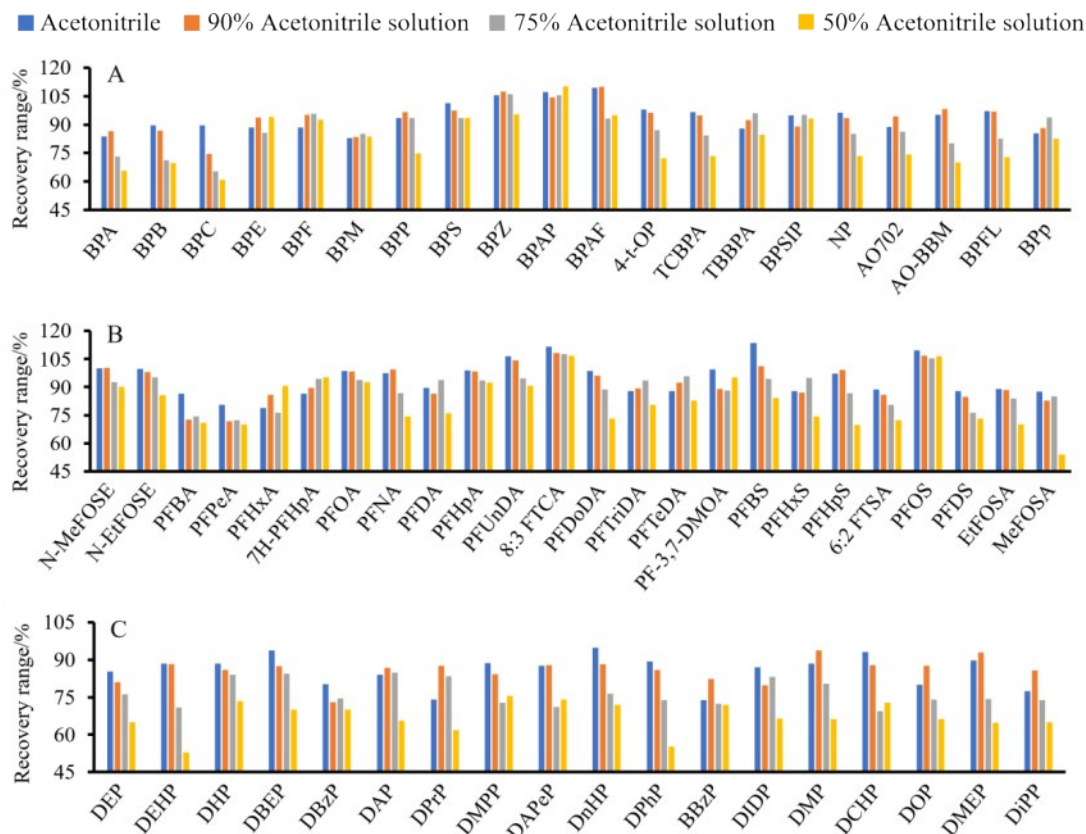


图2 不同提取溶剂对 62 种 EDCs 的回收率

Fig. 2 Recoveries of 62 EDCs with different extraction solvents

A: bisphenols; B: per- and polyfluoroalkyl substances; C: phthalate esters.

2.4 基质效应

基质效应是质谱检测中普遍存在的现象，指样品提取液中共萃取杂质进入离子源后，通过改变电离效率对目标物离子信号产生抑制或增强作用。化妆品配方体系繁杂、原料组成差异大，基质干扰问题尤为突出，严重时甚至会直接降低痕量组分定量结果的准确度。本研究选取膏霜、乳液、水剂三类化妆品空白基质，系统评估基质环境对 62 种 EDCs 质谱响应的干扰程度。本研究中，基质效应的计算公式为 $ME = \frac{(\text{空白化妆品基质经前处理后加入混合标准溶液得到的峰面积} / \text{提取溶剂中直接加入混合标准溶液得到的峰面积} - 1) \times 100\%}$ [25]，|ME| 数值越大，代表基质干扰作用越强。62 种 EDCs 在选择的三种基质中 ME 值见表 2，结果显示，双酚类目标物中，BPP、BPFL、NP 具有较强的基质增强效应，其余目标物在三类基质中仅表现出较弱的基质增强或基质抑制效应。全氟和多氟烷基类在水剂基质中均表现为基质增强效应，且增强程度最为显著；在膏霜与乳液基质中，除少数目标物呈弱基质抑制效应外，其余均存在不同程度的基质增强效应。邻苯二甲酸酯类多数为基质增强效应，目标物的基质增强效应强弱顺序为：膏霜大于乳液，水剂体系基质效应最弱。

62 种 EDCs 在三类化妆品基质中的 |ME| 分布于 5.6%~31.8% 之间，多数目标物存在不可忽视的基质效应；且同一品类化妆品因配方原料配比不同，基质干扰程度亦存在显著差异。为消除基质效应对定量结果造成的偏差，保证检测结果准确可靠，本研究针对不同类型样品（膏霜、乳液、水剂），采用对应的基质匹配标准曲线法进行定量分析。

2.5 线性关系和检出限、定量下限

取基质匹配系列混合标准工作溶液，依次进样测定。以各目标 EDCs 质量浓度为横坐标 (x)，对应色谱峰面积为纵坐标 (y)，分别建立三类基质匹配标准曲线。结果显示，在各目标物对应的浓度区间内，62 种 EDCs 于膏霜、乳液、水剂空白基质中均呈现良好线性相关性，各组分相关系数 r 均高于

0.995。选取低浓度基质匹配标准溶液逐级稀释进样,记录对应信噪比 (S/N),依据 $S/N \geq 3$ 、 $S/N \geq 10$ 分别计算方法检出限 (LOD) 与定量下限 (LOQ)。结果表明,三种化妆品基质中 62 种 EDCs 的检出限范围为 0.008~0.033 $\mu\text{g/g}$,定量下限范围为 0.025~0.100 $\mu\text{g/g}$ 。结果见表 3。

表 2 62 种 EDCs 在不同化妆品中的基质效应

Tab. 2 Matrix effects of 62 EDCs in different cosmetics

EDCs No.	ME			EDCs No.	ME		
	Cream	Emulsion	Toner		Cream	Emulsion	Toner
1	10.4	-4.7	15.2	32	29.5	18.8	30.5
2	13.5	10.4	20.3	33	26.3	30.3	20.6
3	17.1	20.5	25.8	34	32.5	22.7	31.1
4	9.7	-6.8	18.1	35	12.4	16.8	19.5
5	6.6	14.4	30.8	36	-9.3	-7.3	-18.5
6	5.6	6.0	6.9	37	27.6	28.7	15.8
7	8.0	7.6	11.6	38	7.8	5.8	5.6
8	-6.4	6.1	20.9	39	19.4	23.3	27.2
9	7.7	6.7	15.8	40	8.8	7.3	9.6
10	16.6	5.8	22.6	41	10.1	15.6	13.9
11	-13.5	-10.5	14.5	42	6.5	8.2	13.4
12	10.1	13.2	12.1	43	6.2	5.9	-6.3
13	22.4	15.6	20.9	44	-7.2	5.8	-5.9
14	25.9	20.3	31.8	45	13.2	16.9	6.2
15	10.8	14.9	8.6	46	16.6	7.5	8.5
16	19.9	18.0	24.7	47	10.3	8.1	6.8
17	17.1	16.5	25.0	48	19.2	6.0	10.2
18	-6.5	-6.8	17.2	49	15.9	15.8	5.7
19	6.2	7.7	13.4	50	6.7	8.4	-5.9
20	-5.7	15.8	-6.0	51	9.1	-10.9	-6.8
21	6.3	10.3	9.6	52	18.3	16.8	9.5
22	8.8	11.9	5.8	53	15.4	8.2	8.6
23	22.2	25.5	19.1	54	20.7	11.9	14.2
24	11.6	19.5	25.5	55	15.0	12.3	8.0
25	-9.3	26.8	16.4	56	7.6	7.2	9.3
26	10.1	9.6	15.3	57	14.6	9.6	8.5
27	-13.4	9.2	26.3	58	8.5	8.8	-6.8
28	11.8	10.3	17.0	59	-13.8	-9.7	-7.4
29	18.9	13.2	17.8	60	12.7	11.1	6.4
30	16.0	12.3	20.1	61	17.6	5.8	13.1
31	12.3	-9.9	29.7	62	12.5	7.2	-6.7

表 3 62 种 EDCs 在不同化妆品基质中的相关系数、检出限和定量下限

Tab. 3 Correlation coefficients, detection limits and quantification limits of 62 EDCs in different cosmetics

EDCs No.	Linear range/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	r			LOD/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	LOQ/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
		Cream	Emulsion	Toner		
1	2-100	0.999 9	0.999 0	0.999 8	0.033	0.100
2	1-100	0.999 8	0.999 0	0.999 7	0.015	0.050
3	0.5-100	0.999 6	0.999 4	0.998 9	0.008	0.025
4	0.5-100	0.999 4	0.999 7	0.999 2	0.008	0.025
5	0.5-100	0.998 4	0.997 3	0.998 8	0.008	0.025
6	0.5-100	0.998 8	0.999 1	0.999 3	0.008	0.025
7	1-100	0.999 1	0.999 4	0.999 0	0.015	0.050
8	0.5-100	0.999 0	0.998 0	0.999 4	0.008	0.025
9	1-100	0.999 4	0.998 2	0.998 9	0.015	0.050
10	1-100	0.999 1	0.999 5	0.999 4	0.015	0.050
11	0.5-100	0.999 3	0.999 1	0.999 1	0.008	0.025
12	1-100	0.998 8	0.998 0	0.999 2	0.015	0.050
13	0.5-100	0.999 1	0.999 4	0.999 3	0.008	0.025
14	0.5-100	0.999 5	0.999 2	0.999 7	0.008	0.025
15	1-100	0.997 9	0.999 7	0.999 0	0.015	0.050
16	0.5-100	0.998 9	0.999 4	0.999 9	0.008	0.025
17	2-100	0.999 5	0.999 8	0.999 9	0.033	0.100
18	0.5-100	0.999 5	0.998 2	0.999 3	0.008	0.025

(续表)

EDCs No.	Linear range/ (ng·mL ⁻¹)	<i>r</i>			LOD/ (μg·g ⁻¹)	LOQ/ (μg·g ⁻¹)
		Cream	Emulsion	Toner		
19	0.5-100	0.998 1	0.999 4	0.999 0	0.008	0.025
20	2-100	0.995 9	0.998 9	0.999 5	0.033	0.100
21	2-100	0.999 5	0.999 8	0.998 9	0.033	0.100
22	1-100	0.999 4	0.998 4	0.998 9	0.015	0.050
23	0.5-100	0.999 8	0.999 2	0.998 8	0.008	0.025
24	2-100	0.998 5	0.999 4	0.999 4	0.033	0.100
25	1-100	0.999 9	0.999 3	0.999 7	0.015	0.050
26	2-100	0.999 6	0.999 5	0.999 4	0.033	0.100
27	1-100	0.999 1	0.999 4	0.999 3	0.015	0.050
28	2-100	0.999 5	0.999 5	0.999 4	0.033	0.100
29	2-100	0.999 8	0.999 7	0.999 7	0.033	0.100
30	1-100	0.998 4	0.999 1	0.999 5	0.015	0.050
31	2-100	0.995 6	0.996 7	0.995 6	0.033	0.100
32	2-100	0.999 7	0.999 8	0.999 7	0.033	0.100
33	2-100	0.999 0	0.999 7	0.999 9	0.033	0.100
34	1-100	0.999 6	0.999 2	0.999 7	0.015	0.050
35	2-100	0.999 5	0.999 6	0.998 9	0.033	0.100
36	2-100	0.998 9	0.998 4	0.999 8	0.033	0.100
37	2-100	0.999 6	0.999 9	0.999 6	0.033	0.100
38	2-100	0.999 6	0.999 9	0.999 6	0.033	0.100
39	2-100	0.999 9	0.999 6	0.999 9	0.033	0.100
40	2-100	0.999 3	0.997 9	0.998 4	0.033	0.100
41	2-100	0.999 6	0.999 5	0.999 2	0.033	0.100
42	2-100	0.999 6	0.999 6	0.999 1	0.033	0.100
43	2-100	0.999 1	0.999 9	0.999 8	0.033	0.100
44	2-100	0.997 5	0.995 4	0.995 9	0.033	0.100
45	2-100	0.997 5	0.998 4	0.999 6	0.033	0.100
46	2-100	0.999 4	0.998 7	0.999 5	0.033	0.100
47	2-100	0.999 9	0.999 3	0.998 9	0.033	0.100
48	2-100	0.999 8	0.999 9	0.998 0	0.033	0.100
49	1-100	0.999 8	0.998 9	0.999 3	0.015	0.050
50	1-100	0.999 2	0.999 0	0.999 5	0.015	0.050
51	2-100	0.999 9	0.999 7	0.999 6	0.033	0.100
52	2-100	0.999 7	0.995 6	0.999 7	0.033	0.100
53	2-100	0.999 9	0.999 7	0.998 4	0.033	0.100
54	0.5-100	0.999 4	0.999 8	0.999 5	0.008	0.025
55	0.5-100	0.998 2	0.997 5	0.998 0	0.008	0.025
56	2-100	0.999 5	0.999 9	0.999 8	0.033	0.100
57	1-100	0.999 6	0.998 3	0.998 8	0.015	0.050
58	1-100	0.999 1	0.999 6	0.999 7	0.015	0.050
59	0.5-100	0.999 0	0.998 1	0.997 7	0.008	0.025
60	2-100	0.996 4	0.999 6	0.997 6	0.033	0.100
61	0.5-100	0.999 6	0.999 0	0.999 4	0.008	0.025
62	1-100	0.999 2	0.998 7	0.998 9	0.015	0.050

2.6 加标回收率和精密度

选取膏霜、乳液、水剂三类空白基质，通过三水平加标回收试验验证方法准确度与精密度。精确称取各类空白基质0.2 g，分别添加不同浓度的62种EDCs混合标准工作液，设置低、中、高3个加标水平，每个水平平行制备6份样品。全部样品参照1.5节前处理流程制备待测液，采用建立的超高效液相色谱-串联质谱法进行测定，依据实测浓度计算各目标物加标回收率与测定结果相对标准偏差(RSD)，相关数据见表4。结果显示，62种EDCs在三类基质中的加标回收率区间为76.2%~107%，RSD为0.75%~6.6% (n=6)，证明该检测方法适用于多类型化妆品基质，具备良好的准确度与精密度。值得注意的是，邻苯二甲酸酯类回收率RSD为1.9%~6.6%，略高于其余两类目标物，推测与该类物质易从塑料器具溶出或在离子源电离效率低导致损失有关，提示样品前处理全过程应尽量避免使用塑料器具，减少外源污染与目标物损失。

表4 62种EDCs的加标回收率与相对标准偏差

Tab. 4 Recoveries and RSDs of 62 EDCs

EDCs No.	Added/ (0.10, 0.25, 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)											
	Cream				Emulsion				Toner			
	Average recovery/%			RSD/%	Average recovery/%			RSD/%	Average recovery/%			RSD/%
1	98.6,	90.2,	105	2.9, 2.4, 1.9	98.8,	90.3,	106	4.3, 2.9, 2.3	93.3,	90.8,	97.2	1.9, 2.1, 5.2
2	88.6,	90.7,	86.3	4.2, 1.6, 5.1	88.6,	92.9,	89.6	1.5, 1.9, 4.8	95.4,	89.5,	92.3	3.3, 3.3, 2.1
3	98.5,	88.4,	104	4.7, 2.9, 2.0	101,	89.9,	100	4.3, 1.6, 2.8	94.7,	88.8,	99.2	3.6, 3.8, 3.8
4	88.8,	83.9,	89.1	4.9, 1.6, 3.4	85.8,	90.0,	86.5	4.3, 2.9, 2.7	84.4,	89.8,	83.3	2.8, 2.6, 1.9
5	100,	89.9,	103	3.8, 2.7, 3.4	98.8,	90.1,	98.0	3.5, 1.9, 2.2	94.1,	89.5,	95.9	2.8, 4.7, 1.7
6	97.3,	90.8,	96.4	3.1, 2.5, 3.8	97.5,	90.6,	98.0	3.1, 4.4, 3.5	93.3,	90.1,	94.5	2.5, 0.75, 3.1
7	99.6,	90.4,	94.8	4.5, 1.6, 1.5	98.2,	89.5,	93.4	2.7, 3.8, 0.89	93.4,	91.1,	94.6	1.5, 2.8, 1.3
8	97.7,	88.8,	105	3.5, 5.8, 2.5	96.7,	88.2,	107	4.3, 3.3, 2.5	94.4,	89.9,	102	2.8, 3.1, 2.6
9	98.1,	89.7,	98.5	3.3, 1.1, 2.6	98.6,	89.1,	99.5	4.4, 3.8, 2.2	93.7,	90.3,	102	2.2, 1.5, 3.2
10	98.6,	89.2,	98.6	3.4, 0.97, 2.8	97.3,	91.6,	101	3.3, 1.8, 2.7	94.6,	89.4,	101	3.5, 2.4, 3.4
11	97.3,	90.4,	98.6	2.6, 1.5, 2.2	99.1,	90.2,	102	4.7, 2.8, 2.6	91.5,	91.1,	98.1	1.9, 1.7, 2.8
12	97.5,	89.5,	102	2.4, 4.5, 2.9	99.6,	89.4,	99.7	3.5, 2.4, 3.8	93.6,	90.8,	97.2	2.5, 2.6, 1.9
13	102,	90.7,	103	4.0, 2.9, 2.8	99.3,	91.6,	98.7	2.3, 2.5, 3.7	94.1,	90.1,	97.5	2.8, 2.7, 2.5
14	99.5,	92.5,	97.9	3.8, 1.2, 1.8	97.0,	88.0,	103	2.0, 4.8, 3.8	94.6,	89.3,	98.3	1.5, 2.5, 3.9
15	95.8,	91.8,	96.7	4.6, 2.9, 3.9	93.8,	91.4,	98.7	2.7, 3.4, 2.9	92.7,	90.2,	95.2	3.0, 1.6, 1.7
16	100,	89.6,	99.4	2.5, 5.6, 3.6	99.9,	88.7,	99.2	4.0, 3.9, 2.3	93.5,	89.4,	99.1	2.4, 1.8, 2.2
17	101,	90.4,	94.6	3.5, 2.1, 1.5	97.2,	91.3,	94.9	3.6, 0.96, 2.2	94.4,	90.7,	95.2	2.6, 2.1, 1.4
18	100.5,	88.3,	95.0	4.4, 3.3, 1.6	100,	89.3,	94.0	4.5, 3.8, 1.9	94.6,	89.9,	95.1	2.5, 2.4, 1.4
19	97.9,	89.6,	98.1	2.7, 2.0, 1.6	101,	88.9,	101	4.4, 3.2, 2.8	92.5,	89.0,	99.7	2.2, 4.6, 3.1
20	94.1,	89.9,	89.9	2.9, 0.92, 3.9	86.6,	85.0,	92.8	4.4, 3.9, 3.2	83.4,	85.3,	94.4	3.9, 2.3, 3.2
21	98.6,	91.1,	103	3.8, 1.4, 4.2	95.1,	91.5,	97.7	3.3, 1.8, 4.5	95.7,	91.5,	93.4	1.8, 3.3, 3.6
22	94.5,	91.7,	96.3	4.8, 1.8, 4.2	99.4,	90.6,	101	1.0, 4.1, 3.2	93.2,	90.4,	96.1	1.6, 1.7, 1.9
23	98.5,	89.3,	96.1	2.9, 3.3, 2.5	98.2,	89.8,	98.2	4.4, 4.3, 2.2	94.7,	89.6,	97.9	2.3, 3.2, 1.8
24	99.8,	90.6,	101	3.3, 1.7, 3.4	98.0,	89.3,	103	2.8, 3.5, 2.4	95.2,	88.1,	99.8	2.4, 3.7, 3.4
25	95.0,	91.3,	99.4	1.4, 1.5, 4.3	99.2,	89.6,	100	4.0, 2.1, 3.1	93.4,	90.2,	98.4	1.4, 2.8, 0.91
26	96.1,	93.0,	98.8	4.1, 1.0, 3.2	96.7,	92.4,	95.2	2.4, 1.4, 3.9	93.7,	91.2,	92.7	2.7, 1.1, 3.1
27	97.9,	89.3,	101	2.5, 2.8, 3.3	98.3,	91.6,	98.2	3.8, 2.8, 2.9	95.4,	90.4,	97.8	1.6, 1.2, 1.8
28	98.7,	91.4,	98.0	1.9, 2.2, 4.2	95.8,	89.8,	98.5	5.1, 2.4, 2.4	94.4,	91.8,	95.1	3.2, 2.5, 2.5
29	94.8,	90.5,	93.9	2.6, 1.2, 2.2	99.4,	91.3,	99.0	2.6, 3.2, 2.2	95.3,	91.4,	92.8	2.3, 2.7, 3.5
30	97.5,	88.6,	104	2.7, 3.7, 3.1	98.8,	91.4,	99.5	3.9, 1.7, 3.3	95.1,	88.8,	101	1.5, 4.2, 3.3
31	100,	89.9,	102	3.1, 2.8, 1.8	100,	89.1,	97.5	3.2, 5.3, 2.1	92.6,	90.4,	102	1.9, 2.3, 2.8
32	97.8,	90.7,	95.6	3.4, 2.8, 4.3	93.8,	90.6,	96.1	4.2, 1.3, 2.9	92.5,	91.9,	93.6	3.5, 3.4, 3.1
33	95.5,	91.2,	96.6	3.7, 1.2, 4.6	98.2,	90.8,	96.2	4.8, 2.6, 4.1	93.9,	92.4,	95.2	2.5, 3.7, 3.3
34	99.2,	91.4,	98.7	3.1, 2.4, 2.5	98.5,	91.5,	101	4.8, 1.6, 1.6	93.8,	89.1,	101	2.3, 4.1, 3.1
35	98.2,	90.9,	104	3.8, 2.3, 3.9	95.6,	90.6,	96.5	6.1, 1.9, 4.3	91.3,	91.7,	93.6	1.8, 3.9, 2.1
36	98.1,	91.4,	95.0	4.2, 3.6, 4.2	96.3,	90.2,	97.9	4.8, 1.7, 3.2	93.2,	91.1,	91.0	1.2, 3.5, 1.9
37	97.1,	90.5,	98.6	4.6, 2.4, 6.6	96.8,	92.7,	97.8	3.0, 2.9, 5.0	92.5,	90.8,	98.1	2.8, 3.5, 3.1
38	96.7,	90.1,	96.6	4.9, 1.5, 4.8	94.8,	91.1,	94.5	3.8, 2.3, 3.1	93.3,	90.4,	91.7	3.6, 1.5, 1.5
39	96.3,	92.0,	99.4	2.3, 4.3, 2.6	93.5,	92.4,	98.5	2.4, 3.4, 3.2	95.1,	91.1,	93.1	2.9, 1.7, 3.8
40	96.7,	90.3,	98.8	5.0, 1.4, 4.6	93.5,	92.4,	93.5	2.3, 4.1, 2.2	93.0,	91.5,	95.6	2.0, 3.4, 3.8
41	96.5,	90.9,	101	4.4, 1.9, 2.2	96.6,	90.5,	93.8	2.4, 1.6, 2.4	93.5,	90.3,	95.0	2.7, 0.92, 2.6
42	97.0,	91.2,	99.7	4.7, 1.3, 3.5	96.5,	89.8,	97.7	4.1, 2.2, 3.4	96.0,	91.3,	94.2	3.3, 1.8, 3.6
43	95.1,	90.8,	97.9	2.6, 4.9, 4.6	98.3,	91.8,	96.0	3.1, 1.6, 5.7	94.1,	92.1,	97.8	2.2, 3.2, 3.1
44	93.7,	91.1,	96.6	4.0, 1.7, 3.9	94.4,	92.2,	95.4	3.2, 4.0, 4.5	96.2,	90.8,	94.8	1.9, 1.5, 2.8
45	88.4,	89.4,	89.6	3.6, 2.3, 2.6	89.7,	89.1,	91.0	2.4, 4.4, 3.1	85.4,	79.8,	84.4	3.2, 3.8, 5.2
46	89.7,	90.1,	87.1	3.9, 2.6, 5.4	89.8,	89.5,	87.6	2.1, 2.1, 4.9	84.3,	79.6,	84.1	4.7, 4.4, 3.9
47	85.8,	90.3,	89.4	4.4, 2.5, 2.8	87.1,	90.5,	89.4	3.5, 3.5, 3.6	81.2,	79.1,	81.1	2.7, 4.1, 4.4
48	87.3,	90.3,	91.4	4.2, 2.3, 3.2	86.8,	91.8,	85.1	3.2, 2.1, 2.2	84.9,	79.3,	81.6	3.5, 4.9, 4.7
49	88.5,	89.5,	93.7	3.3, 2.3, 2.2	87.8,	89.9,	87.1	3.0, 4.3, 3.5	83.8,	79.3,	85.1	4.9, 4.4, 6.6
50	89.0,	90.1,	92.6	4.1, 2.7, 4.3	87.7,	89.3,	91.1	3.1, 4.6, 4.8	83.4,	79.1,	82.8	3.7, 3.7, 3.9
51	88.7,	88.8,	90.8	3.6, 2.4, 2.8	87.3,	90.8,	81.4	2.5, 2.6, 3.6	84.5,	81.7,	78.4	4.2, 3.5, 3.2
52	89.2,	88.7,	92.3	3.8, 4.4, 2.7	86.0,	89.8,	88.3	3.6, 1.7, 2.9	83.8,	80.9,	83.3	4.1, 3.6, 3.6
53	87.8,	89.0,	93.7	3.7, 4.2, 3.4	88.4,	90.5,	90.9	3.4, 1.3, 3.7	82.4,	79.6,	83.6	2.6, 3.4, 4.9
54	87.4,	90.8,	89.9	2.9, 1.9, 5.5	87.9,	88.5,	92.7	3.9, 2.9, 2.6	81.1,	80.1,	82.2	3.2, 1.9, 4.6
55	88.6,	91.6,	92.2	3.3, 1.9, 2.6	88.3,	89.3,	91.2	3.5, 4.8, 4.0	82.4,	81.0,	76.3	2.7, 3.8, 5.1
56	87.9,	90.0,	90.5	3.6, 2.5, 3.5	87.2,	89.0,	91.8	1.9, 2.1, 2.6	86.3,	78.2,	81.6	4.6, 2.8, 4.2
57	87.5,	89.3,	87.6	3.6, 5.2, 3.8	87.8,	90.1,	87.8	3.5, 4.6, 2.6	82.3,	77.9,	82.5	4.2, 2.1, 5.7
58	88.5,	91.5,	86.5	3.4, 5.7, 3.7	85.9,	90.2,	85.4	2.6, 2.0, 1.9	84.3,	79.1,	83.9	3.7, 3.6, 4.8

(续表)

EDCs No.	Added/ (0.10, 0.25, 1.0 μg·g ⁻¹)											
	Cream				Emulsion				Toner			
	Average recovery/%		RSD/%		Average recovery/%		RSD/%		Average recovery/%		RSD/%	
59	88.8, 90.0, 87.8	3.5, 2.2, 3.8	88.2, 89.3, 90.8	3.8, 4.3, 4.3	86.4, 79.4, 81.9	4.5, 5.2, 5.3						
60	88.5, 87.9, 91.2	3.6, 4.2, 4.7	88.3, 90.2, 89.7	3.8, 2.4, 5.8	83.8, 82.2, 86.3	4.2, 3.3, 3.9						
61	87.9, 87.5, 88.3	4.5, 4.1, 2.2	87.6, 88.5, 87.4	4.6, 2.9, 2.6	84.1, 79.1, 81.6	3.8, 5.2, 3.4						
62	87.4, 89.2, 91.4	2.8, 3.1, 5.7	86.1, 90.2, 89.0	4.8, 2.0, 3.8	83.2, 81.6, 80.4	2.3, 4.2, 4.8						

2.7 实际样品测定

使用建立的检测方法对市售 45 批次化妆品（膏霜 16 批次、乳液 21 批次、水剂 8 批次）进行测定。发现 1 批次阳性乳液样品，在其中检出邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP），含量为 0.78μg/g，阳性样品和空白基质的 MRM 色谱图见图 3。DEHP 是聚氯乙烯制品常用增塑剂，人为非法添加至化妆品配方的可能性较低，推测样品中检出的 DEHP 主要来源于化妆品包装材料迁移或其他外源污染途径。鉴于邻苯二甲酸酯类化合物潜在的内分泌干扰毒性，仍有必要加强包括该类物质在内的 EDCs 在化妆品中的含量控制。

3 结 论

本研究针对膏霜、乳液和水剂类化妆品的基质特点，建立了一种超高效液相色谱-串联质谱同步测定化妆品中 62 种内分泌干扰物的高通量检测方法，实现对双酚类、全氟和多氟烷基类及邻苯二甲酸酯类三类典型风险物质的同时定性定量分析。该方法前处理操作简便、试剂用量低、分析效率高，且在考察浓度范围内具有良好的线性关系、准确度与精密度，方法学性能稳定可靠。需指出的是，受限于乙腈提取体系与油剂类基质的极性不匹配，油剂样品的提取回收率未能满足定量要求，表明本方法主要适用于膏霜、乳液和水剂类化妆品的检测。

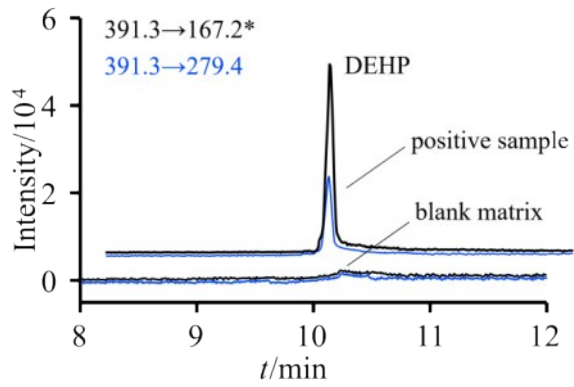


图 3 阳性样品和空白基质的 MRM 色谱图
Fig. 3 MRM chromatograms of positive sample and blank matrix

尽管如此，本方法有效拓宽了化妆品中内分泌干扰物的同步筛查覆盖范围，弥补了现有检测体系多为单类组分检测、覆盖种类有限的不足，可为化妆品中非法添加物质快速筛查与风险研判提供可靠技术支撑，对完善化妆品科学监管体系、保障化妆品使用安全具有重要应用价值。

参考文献：

[1] Song S L, Li Y Y, Xiong Y M, Li J B, Qin Z F. *Chin. Environ. Sci.* (宋峙麟, 李圆圆, 熊忆茗, 李金波, 秦占芬. 中国环境科学), **2023**, 43 (5): 2601-2612.

[2] Li J R, Guo R X, Liu Y H, Chen J Q. *Environ. Chem.* (李金荣, 郭瑞昕, 刘艳华, 陈建秋. 环境化学), **2020**, 39 (10): 2637-2653.

[3] Liu X C, Liu J. *Asian J. Ecotoxicol.* (刘晓晨, 刘璟. 生态毒理学报), **2022**, 17 (2): 1-19.

[4] Zhu Z, Zeng Q H, Wang J J, Lin X Z, Zhang Q, Zhu M L. *J. Mod. Med. Health* (朱荣, 曾庆红, 王 冀, 林祝在, 张茜, 朱美霖. 现代医药卫生), **2025**, 4 (5): 1187-1191.

[5] Sun Y N, Ye L S, Luo H J, Ding P, Li X, Zhang J Y, Hu G C. *Environ. Chem.* (孙雅楠, 叶丽斯, 罗豪杰, 丁平, 李歆, 张嘉怡, 胡国成. 环境化学), **2025**, 44 (5): 1625-1642.

[6] Wu B J, Wang H Y, Lu Y. *Chin. Food & Drug Adm. Mag.* (吴宝金, 王海燕, 路勇. 中国食品药品监管), **2025**, (3): 22-33.

[7] Zan Z Y, Zhang Q, Tian S S, Zhao Z W, Dai Y Y, Liu B L. *Chin. J. Chromatogr.* (詹子悦, 张琪, 田双双, 赵紫微, 戴雁羽, 刘柏林. 色谱), **2025**, 43 (10): 1089-1099.

[8] Pan M, Zhu X N, Si J C, Song S L, Tian Q, Tong L. *Phys. Test. Chem. Anal., Part B* (潘萌, 朱秀娜, 司建臣, 宋淑玲, 田芹, 佟玲. 理化检验-化学分册), **2026**, 62 (4): 405-413.

[9] Liu Y, Zhuo L, Wu Q Y, Song J Y, Jiang Y S, Peng J L, Zhang J Q. *J. Instrum. Anal.* (刘源, 卓兰, 伍倩仪, 宋嘉宜, 蒋友胜, 彭金铃, 张建清. 分析测试学报), **2025**, 44 (8): 1631-1640.

- [10] Qian J H, Zhu Q H, Wan J, Wang X J, Zhang W, Yang J. *J. Instrum. Anal.* (钱佳浩, 朱清禾, 万江, 王佳希, 张卫, 杨洁. 分析测试学报), **2022**, 41 (03): 319-326.
- [11] Wei Z Z, Liu N, Li N, Liu X M. *Lab. Test.* (魏珍珍, 李宁, 刘娜, 刘晓萌. 实验室检测), **2025**, 3 (12): 26-28.
- [12] China Food and Drug Administration. Safety and Technical Standards for Cosmetics (2015 Edition) (国家食品药品监督管理总局. 化妆品安全技术规范 (2015 年版)), **2015**.
- [13] National Medical Products Administration. No.6 Bulletin of National Medical Products Administration (国家药品监督管理局. 国家药品监督管理局 2026 年第 6 号公告). [2026-1-12]. <https://www.nmpa.gov.cn/hzhp/hzhpjmtg/20260112145634170.html>.
- [14] Yang A M, Zhang L H, Wang W. *J. Xi'an Polytech. Univ.* (杨阿敏, 张洛红, 王蔚. 西安工程大学学报), **2016**, 30 (5): 566-571.
- [15] Xu J M, Tan Z Y, Mai X X, Jiang Z M, Yan Z W, Zhang Z H. *Dyeing Finish.* (徐金梅, 谭智毅, 麦晓霞, 蒋中鸣, 颜焯文, 张子豪. 印染), **2023**, 49 (8): 62-65.
- [16] Li Y Y, Ling Y, Guo H N, Yang M L, Chu X G. *J. Instrum. Anal.* (李玉玉, 凌云, 郭浩楠, 杨敏莉, 储晓刚. 分析测试学报), **2013**, 32 (4): 408-413.
- [17] Chen J, Gao Y G, Niu Z Y, Lian S M, Luo X, Ye X W, Yin G L. *Chin. J. Anal. Lab.* (陈静, 高永刚, 牛增元, 连素梅, 罗忻, 叶曦雯, 尹桂林. 分析实验室), **2023**, 42 (1): 101-107.
- [18] Gao Y G, Wang Y, Li X T, Niu Z Y, Luo X, Ye X W, Wang M. *Chin. J. Anal. Lab.* (高永刚, 王岩, 李晓瞳, 牛增元, 罗忻, 叶曦雯, 王铭. 分析实验室), **2024**, 43 (6): 834-840.
- [19] Liang Z Y, Zhang Q Y, Zhou X, Kang H P, Liang Y X, Xuan S X, Luo H T. *J. Instrum. Anal.* (梁梓洋, 张秋炎, 周熙, 康怀腾, 梁韵蕊, 轩申鑫, 罗辉泰. 分析测试学报), **2023**, 42 (11): 1413-1423.
- [20] Yuan X Q, Han J, Jian L H, Chen J, Mao B P, Zheng R. *J. Instrum. Anal.* (袁晓倩, 韩晶, 简龙海, 陈静, 毛北萍, 郑荣. 分析测试学报), **2020**, 39 (7): 906-911.
- [21] Zhou J B, Chen Y, Qi G W, Chu J W. *Chem. Anal. Meterage* (周佳波, 陈勇, 齐供伟, 褚君尉. 化学分析计量), **2025**, 34 (7): 54-59.
- [22] Zhang L L, Wu Q L, Liu F, Wu G Y, Qiu S Y, Tao H. *Food Ferment. Ind.* (张灵丽, 吴巧灵, 刘丰, 吴远根, 邱树毅, 陶茵. 食品与发酵工业), **2021**, 47 (19): 314-322.
- [23] Xu L, Zhang Y, Zhu L X, Yang F F, Lai X, Meng Y, Liu R Y. *Chin. J. Public Health* (许龙, 章英, 朱立鑫, 杨帆帆, 赖肖, 孟玮, 刘仁荣. 中国公共卫生), **2018**, 34 (4): 593-596.
- [24] Shi Y, Li J Z, Chen H Q, Zhou S M, Wang N, Cao J, Yin L, Liu W B. *J. Jilin Univ., Med. Ed.* (石雨, 李景芝, 陈洪强, 周诗梦, 王娜, 曹佳, 尹俐, 刘文斌. 吉林大学学报 (医学版)), **2025**, 51 (02): 460-470.
- [25] Liu H, Yang P P, Li L X. *J. Instrum. Anal.* (刘红, 杨飘飘, 李丽霞. 分析测试学报), **2020**, 39 (09): 1112-1119.

(责任编辑: 丁 岩)