

使用者益处

- ◆ 在经济实惠的台式 MALDI-TOF 上简单轻松地分析口红中的色素
- ◆ 负离子模式下的高质量图谱具有良好的分辨率和准确性，在化妆品安全领域具有重要意义
- ◆ 工作流程可用于确定有机、纯素食和清真从业者的化妆品兼容性

简介

化妆品是一个仍在增长的巨大行业，预计 2024 年产值约为 8630 亿美元^[1]。三大主要领域包括皮肤护理、头发护理和化妆。颜色是化妆品成功的一个基本属性，因为它决定了对消费者的吸引力，并提高了对身体形象的信心。

颜料通常用作装饰性化妆品中的着色剂。它们可以以游离形式存在，部分水溶性和可混溶的；或者以“色淀”的形式存在，是水不溶性的、更稳定的衍生物，赋予化妆品持久的性能。通过将盐（例如铝、钡、钙、锆）结合到颜料核中来产生色素的色淀。

在欧洲，色素在化妆品中的使用 and 安全性受欧洲化妆品法规 (EC 1223/2009) 的监管。允许用于化妆品的色素必须在产品标签中注明其唯一的颜色指数 (CI) 号以及其通用名称。表 1 列出了在口红产品中可以找到的一些最常见的色素。

除了安全性，消费者对产品的选择还会受到生活方式或饮食习惯的影响，因此确定这一点对分析很重要。

例如，素食 / 清真市场禁止使用动物色素。其中有胭脂虫红，一种从胭脂虫体内提取的红色色素（图 1）。除了文化上的使用障碍，胭脂虫红也是一种过敏原。

与素食 / 清真市场相比，还有有机市场，它不限制天然（和动物）基颜料（如胭脂虫红）的使用，但要求颜料的有机来源得到认证。

这里，我们展示了双极性 MALDI-8030 台式线性 MALDI-TOF 质谱仪检测口红中色素存在的能力。选择素食 / 非素食以及有机口红产品的例子来代表各种市场。我们提出了一种简单快速的方法，包括从口红介质中提取色素，并在负离子模式下进行分析（图 2）。



图 1. 胭脂虫红色素

测量条件和样品

在英国购买的商业品牌口红样品：两种非素食 / 非有机，一种有机（非素食），一种素食 / 清真（非有机）。以下色素标准品均购自默克生命科学公司：黄 6，黄 5，和胭脂虫红。红色 7 和红色 36 购自东京化学工业 (TCI)。色素标准品的单独原液为 1 mg/mL，按水 / 甲醇 (1:1) 制备。

简便的样品制备流程



• 样品收集



• 水 / 甲醇 1:1



• 超声 (30 分钟)



• 离心分离



• MALDI 分析 (负离子模式)

图 2. 化妆品中色素检测的样品制备及分析流程

表 1 欧洲批准用于化妆品的常用色素清单

通用名称	比色指数	颜色
黄 5 色淀	19140	黄色
黄 6 色淀	15985	橙黄色
红 6	15850	红色
红 7	15850:1	红色
红 22 色淀	45380	红色
红 27	45410:1	红色
红 28 色淀	45410:2	红色
红 36	12085	红色
胭脂虫红	75470	红色
蓝 1 色淀	42090	蓝色

样品制备流程如图 2 所示。将一定量的口红材料放入离心管中，向其中加入 50 μL 的水 / 甲醇 (1:1)。通过超声处理进行色素提取至少 30 分钟，直到溶剂溶液变得着色和混浊。该方法促进色素从蜡 / 油介质转移到悬浮液中。离心后，回收含有提取的色素的溶液用于分析。

对于 MALDI 分析，样品用 9-氨基吡啶 (9-AA, 10 mg/mL 甲醇) 进行点样检测。所有分析在 MALDI-8030 上以负离子模式进行以测量同位素质量。为了确认样品中色素种类，在 MALDI-7090 上获得标准品和样品的 MALDI-MSMS 数据，但在常规分析中不需要该数据 (数据未示出)。

■ 非素食 / 非有机口红的结果

表 2 总结了四种市售口红的标签中列出的色素的检测情况，那些被发现 / 没有被发现以及它们的身份是如何被确认的。化妆品制造商经常生产不同颜色或色调的产品线。同样的成分 / 色素可能会被列在整个产品线中，但事实上，根据颜色的不同，有些色素可能并不存在于配方中。

对于其溴和氯元素提供非常独特的同位素分布的红色 22 和红色 28 颜料，通过比较同位素分布的计算值和检测值来确认颜料同一性。出于完整性的目的，其他颜料由 MSMS 数据确认 (数据未示出)。

图 3 显示了两种非素食 / 非有机口红 (口红 1 和口红 2) 的负离子模式 MALDI 谱图。对于口红 1，发现以下色素: CI 15850/红 7 (理论值 m/z 385.049, 实测值 m/z 385.078); CI 15985/黄 6 色淀 (理论值 m/z 407.001, 实测值 m/z 407.007); CI 45380/Red 22 色淀 (理论值 m/z 642.702, 实测值 m/z 642.552)。对于口红 2，发现以下色素: CI 15850/Red 7 (理论值 m/z 385.049, 实测值 m/z 385.173); CI 15985/黄 6 色淀 (理论值 m/z 407.001, 实测值 m/z 407.021); CI 19140/黄 5 色淀 (理

论值 m/z 466.997, 实测值 m/z 466.960); CI 45410/红 28 色淀 (理论值 m/z 778.547, 实测值 m/z 778.354)。

计算单同位素峰 (不包括盐) 的精确 m/z 值。

表 2 四种市售口红的成分列表中所报告的色素和 MALDI-8030 的检测结果

非素食 / 非有机口红 1		
+/- 可能包含 *	检测到	身份确认
CI 45380/红 22 色淀	是	a
CI 15850 / 红 7	是	b
CI 15985 / 黄 6 色淀	是	b
CI 45410 / 红 28 色淀	否	-
CI 19140 / 黄 5 色淀	否	-
CI 42090 / 蓝色 1 色淀	否	-
CI 75470 / 胭脂虫红	否	-

非素食 / 非有机口红 2		
+/- 可能包含 *	检测到	身份确认
CI 45410 / 红 28 色淀	是	a
CI 15850 / 红 7	是	b
CI 15985 / 黄 6 色淀	是	b
CI 19140 / 黄 5 色淀	是	b
CI 45380/红 22 色淀	否	-
CI 42090 / 蓝色 1 色淀	否	-
CI 75470 / 胭脂虫红	否	-

有机 (非素食) 口红 3		
含有	检测到	身份确认
CI 75470 / 胭脂虫红	是	b

素食 / 清真 (非有机) 口红 4		
含有	检测到	身份确认
CI 15850:1	是	b
CI 12085	是	a

* 根据颜色的不同，一些色素可能 / 可能不存在。

a 经同位素分布证实。

b 经 MSMS (MALDI-7090) 确认。

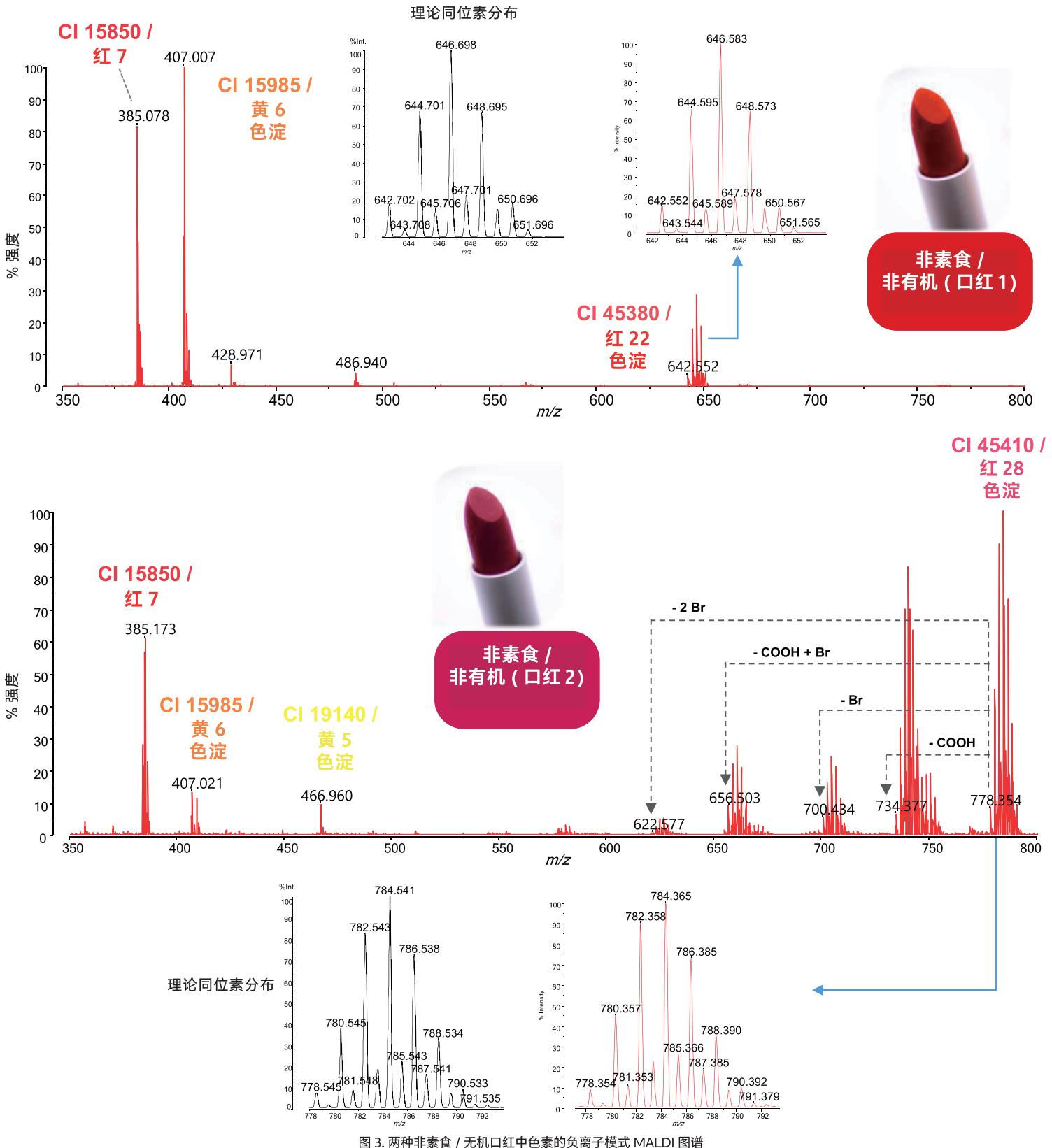


图 3. 两种非素食 / 无机口红中色素的负离子模式 MALDI 图谱

■ 有机 (非素食) 口红结果

图 4 显示有机 (非素食) 口红 (口红 3) 的负离子模式 MALDI 图谱。成功地检测到预期的 CI 75470/ 胭脂虫红色素 (理论值 m/z 491.083, 实测值 m/z 491.060)。请注意, 胭脂虫红在伊斯兰教^[2] 中被认为是“禁忌”, 或者是不允许的。

■ 素食 / 清真 (非有机) 口红结果

图 5 显示了素食 / 清真 (非有机) 口红 (口红 4) 的负离子模式 MALDI 图谱。发现下列预期颜料: CI 12085 (理论值 m/z 326.033, 实测值 m/z 325.996); CI 15850:1 (理论值 m/z 385.049, 实测值 m/z 385.002 检测到)。

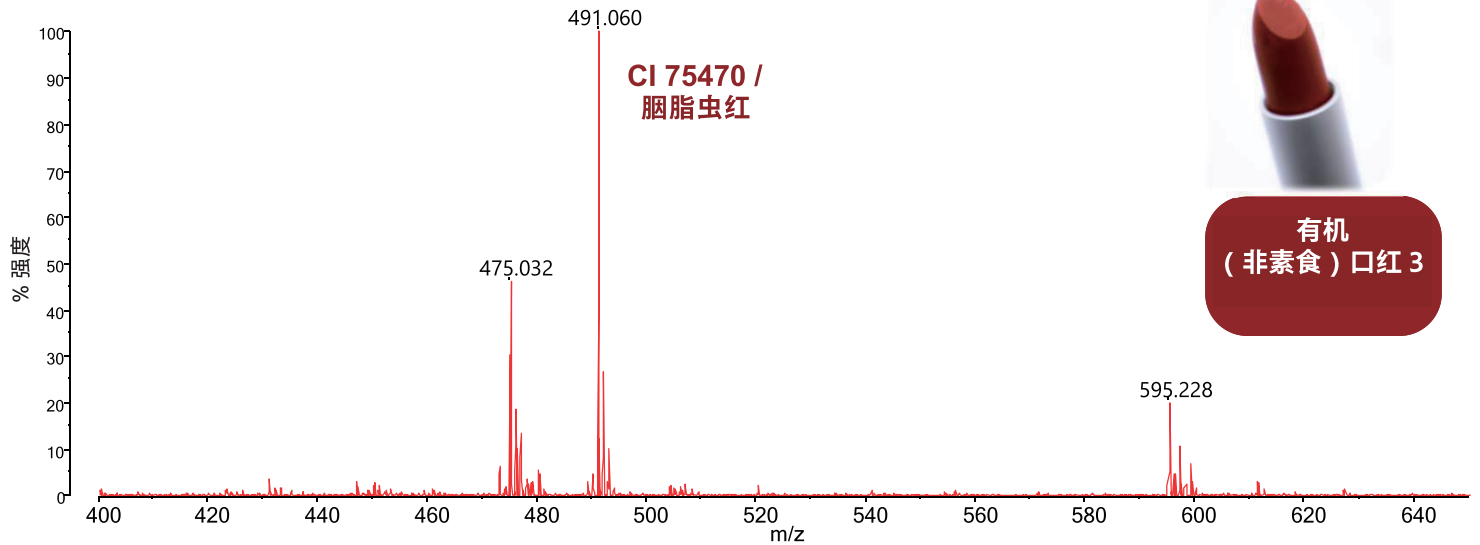


图 4. 非素食 / 有机口红中色素的负离子模式 MALDI 图谱。成功地检测到唯一预期的 CI 75470 / 胭脂虫红

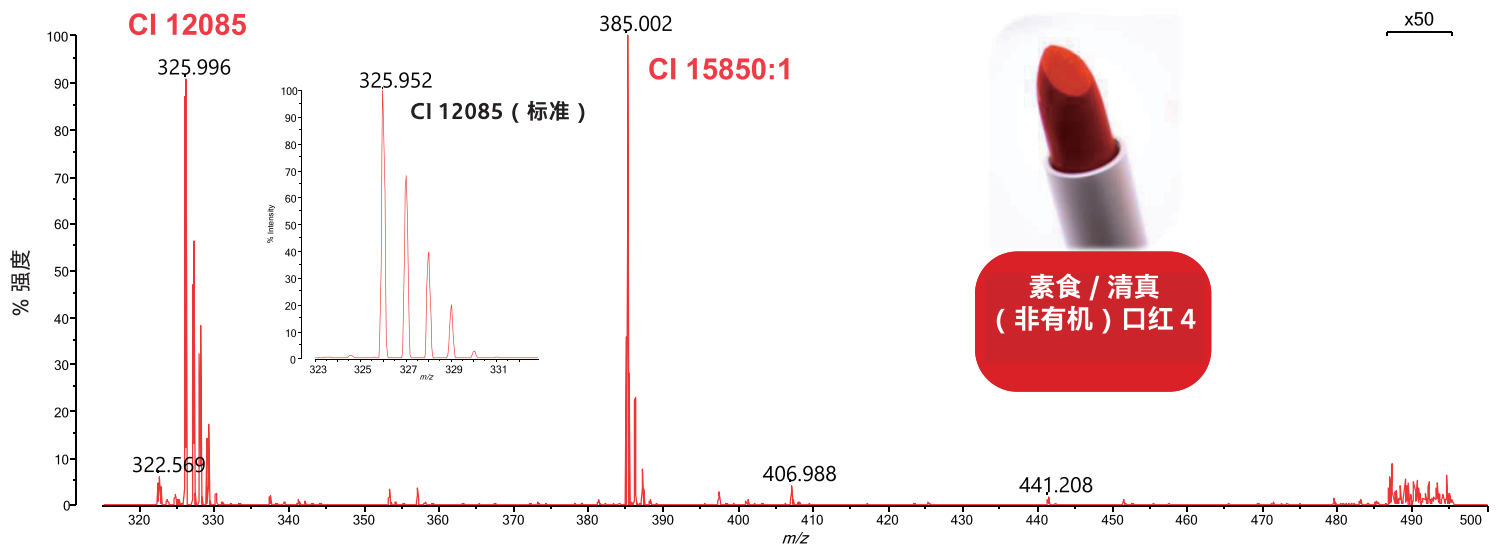


图 5. 素食 / 无机口红中色素的负离子模式 MALDI 图谱。成功地检测到 CI 12085 和 CI 15850:1 预期色素。胭脂虫红没有被列为该口红的成分, 因此在 m/z 491 处没有检测到峰。

结论

本应用证明了 MALDI-8030 检测化妆品中色素的能力。所示实例代表不同市场, 例如素食 / 清真、有机、非素食 / 非有机。

本文提出了一种简单的提取方法, 结合负离子模式检测, 为获得装饰性化妆品色素含量的定性信息提供了一种快速、简便的分析方法。然后, 这可用于根据用户 (例如素食者、有机和清真从业者) 的文化需求来确认它们的适用性。

参考文献

[1] 基督教市场研究. 2018 年。《2017 年全球化妆品市场规模、份额: 行业趋势、增长分析和预测》, 2024。“(在线)。[访问日期 2020 年 12 月 20 日]。可以从 <http://www.globenewswire.com/news-release/2018/06/22/1528369> 查阅。

[2] Riaz 和 Chaudry, M.N., 2018。30 清真食品模型。清真食品生产手册, 第 30 页。

岛津应用云



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2019 年 09 月