

洗发护发和清洁沐浴类化妆品中 23 种防腐剂 检测结果分析

徐维二, 代欣桃, 杨倩*

(大理白族自治州药品检验所, 大理 671000)

摘要:目的 基于化妆品抽检工作,对洗发护发和清洁沐浴类化妆品中甲基异噻唑啉酮等 23 种防腐剂进行检测并分析结果,了解此类化妆品中防腐剂的应用现状及监管重点。**方法** 以《化妆品安全技术规范》(2015 年版)第四章 4.1 甲基异噻唑啉酮等 23 种组分的检测方法为检验依据,采用高效液相色谱(HPLC)法对抽检的 78 批次样品进行检测。**结果** 78 批次样品中共检出 10 种防腐剂,检出率最高的为苯甲酸(52.6%)和苯氧乙醇(50.0%);检出两种及两种以上防腐剂的样品达到 43 批次,占比 55.1%;有 3 批次化妆品中防腐剂含量超过《化妆品安全技术规范》(2015 年版)规定的限值,不合格率为 3.8%;检测结果与标签标识比对不一致率达到 51.3%。**结论** 化妆品中防腐剂超限量使用现象仍然存在,标签标示不符问题较为严重,监管部门应持续加强化妆品中防腐剂的使用及标签标识规范化管理。

关键词: 高效液相色谱法;洗发护发和清洁沐浴类化妆品;防腐剂

0 引言

化妆品中丰富的营养成分,为肌肤提供滋养与呵护,同时也为微生物的滋生、生长和繁殖提供了肥沃的土壤。微生物威胁贯穿生产与使用环节,稍有不慎便可能导致产品的腐败变质,影响消费者的使用体验与产品的安全性^[1-3]。为了应对这一挑战,防腐剂应运而生,成为化妆品配方中不可或缺的一员。然而,防腐剂的使用是一把“双刃剑”,合理使用可保障产品稳定安全,使用不当,则可能引发肌肤敏感、过敏等不良反应,甚至增加患癌风险。传统防腐剂因其低廉的成本、多样化的种类以及优异的防腐性能而被广泛采用。有机酸类防腐剂性能温和,常与其他防腐剂复配使用,使用频率逐年升高;醇类防腐剂如苯氧乙醇、苯甲醇,因其低敏性和广谱的抑菌作用,使用呈扩大趋势;卡松防腐剂因其优异性能和低添加量,在淋洗类产品中占据一定地位^[4-6]。为了增强抗菌效果,复配使用多种防腐剂已成为该行业研发重点。如今,全球化妆品监管日益严格,各国纷纷出台了一系列法规与技术标准,以规范化化妆品防腐剂的使用,涵盖禁用、准用成分及其浓度、使用范围与标签标识要求等。以《化妆品安全技

术规范》(2015 版)^[8]为例,该规范详列 51 种准用防腐剂的类别、限值、适用条件及限制,针对甲基异噻唑啉酮等 23 种防腐剂的检验依据及限值要求亦有详尽说明,本次研究采用高效液相色谱(HPLC)法对抽检的 78 批次不同品牌的洗发护发与清洁沐浴类样品进行检测分析,揭示此类化妆品防腐剂实际使用情况,助力监管部门掌握行业现状。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与样品

Ultimate 3000 型高效液相色谱仪(赛默飞世尔科技公司);MS205DU 型电子天平(美国梅特勒-托利多公司);TGL16M 型台式高速冷冻离心机(湖南湘立公司);VM-10 型涡旋振荡器(DAI HAN Scientific 公司);WUC-D22H 型数显超声波清洗器(DAI HAN Scientific 公司)。

乙腈、甲醇为色谱纯(德国 Merck 公司),磷酸为分析纯,实验用水均为 EKUP-IV-40L(宜科)超纯水器制备的超纯水;混合标准溶液(北京曼哈格生物科技有限公司,批号 F0035654),各组分浓度及含量见表 1。

样品均为 2024 年云南省化妆品抽样检验任务,共计 78 批次,涵盖洗发、护发及清洁沐浴类化妆品。

第一作者:徐维二,主管药师,研究方向为药品、化妆品检验及质量分析研究。

*通信作者:杨倩,主管药师,研究方向为药品、化妆品检验及质量分析研究。E-mail: 2550423662@qq.com

表 1 23 种防腐剂标准物质信息表

名称	含量	浓度 /($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
甲基异噻唑啉酮	99.5%	297.9
2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇	99.6%	7473.7
4-羟基苯甲酸	99.8%	1006.9
甲基氯异噻唑啉酮	99.1%	298.5
苯甲醇	99.9%	14970.8
苯氧乙醇	99.3%	10023.5
苯甲酸	99.8%	2519.4
4-羟基苯甲酸甲酯	99.8%	497.3
氯苯甘醚	99.8%	1510.6
脱氢乙酸	99.9%	1490.5
5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷	98.8%	12530.2
4-羟基苯甲酸乙酯	99.8%	1241.8
4-羟基苯甲酸异丙酯	99.9%	1242.5
4-羟基苯甲酸丙酯	99.9%	1247.7
4-羟基苯甲酸苯酯	99.8%	1496.7
4-羟基苯甲酸异丁酯	99.4%	1494.1
4-羟基苯甲酸丁酯	99.8%	1508.7
4-羟基苯甲酸苄酯	98.2%	1484.0
苯甲酸乙酯	99.9%	3106.8
4-羟基苯甲酸戊酯	99.9%	3030.8
苯甲酸异丙酯	99.3%	3479.8
苯甲酸丙酯	99.5%	3487.4
苯甲酸苯基酯	99.9%	3986.4

1.2 试验方法

依据《化妆品安全技术规范》(2015版)第四章 4.1 甲基异噻唑啉酮等 23 种组分的检测方法, 对所抽检的化妆品样品展开检测分析。

2 结果与分析

2.1 防腐剂的使用品种统计

化妆品常添加一种或多种防腐剂来达到防腐效果, 由表 2 可知, 大多数产品检出 1~4 种防腐剂, 检出 5 种防腐剂的样品有 2 批次, 占比 2.6%, 添加两种及以上防腐剂的样品共计 43 批次, 占总量的 55.1%, 这可能与多种防腐剂协同使用可以减少单种防腐剂用量且增大抗菌谱有关。另外, 有 7 批次样品未检出上述防腐剂, 但添加了《化妆品安全技术规范》规定的其他准用防腐剂, 如吡硫磺锌、吡罗克酮乙醇胺盐等。

表 2 78 批样品使用防腐剂的品种和比例

使用防腐剂种类	检出批数	检出比例 /%
0	7	9.0
1	28	35.9
2	25	32.1
3	11	14.1
4	5	6.4
5	2	2.6

2.2 23 种防腐剂的检出率及使用量值分析

在 78 份样品检测中, 共检出 10 种防腐剂成分。其中, 苯甲酸检出率最高, 超过半数样品 (52.6%); 苯氧乙醇次之 (50.0%); 其余依次为: 4-羟基苯甲酸甲酯 (26.9%)、甲基氯异噻唑啉酮 (CMIT) 和甲基异噻唑啉酮 (MIT) 与氯化镁及硝酸镁的混合物 (CMIT : MIT 为 3 : 1) (简称“卡松”, 16.7%)、苯甲醇 (10.3%)、4-羟基苯甲酸 (7.7%)、4-羟基苯甲酸丙酯 (6.4%)、甲基异噻唑啉酮 (5.1%)、4-羟基苯甲酸乙酯 (2.6%) 以及氯苯甘醚 (1.3%), 其余 13 种防腐剂在本次检测中均未发现, 具体结果见表 3。

表 3 23 种防腐剂检出率及使用量值分析表

序号	防腐剂名称	检出批数	检出比例 /%	检出范围 /%	检出限 /%	限值 /%
1	苯甲酸	41	52.6	0.00078~0.37	0.00017	0.5(乙酸计)
2	苯氧乙醇	39	50.0	0.0037~0.83	0.0007	1.0
3	4-羟基苯甲酸甲酯	21	26.9	0.00082~0.60	0.00004	0.4(乙酸计)
4	卡松	13	16.7	0.00085~0.0033	0.00002	0.0015
5	苯甲醇	8	10.3	0.028~0.46	0.001	1.0
6	4-羟基苯甲酸	6	7.7	0.0006~0.059	0.00007	0.4(乙酸计)
7	4-羟基苯甲酸丙酯	5	6.4	0.0028~0.20	0.00008	0.14(乙酸计)
8	甲基异噻唑啉酮	4	5.1	0.0010~0.0082	0.00002	0.01
9	4-羟基苯甲酸乙酯	2	2.6	0.0015~0.0017	0.00008	0.4(乙酸计)
10	氯苯甘醚	1	1.3	0.0036	0.0001	0.3
11	脱氢乙酸	0	0	—	0.0001	0.6(乙酸计)
12	2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇	0	0	—	0.0005	0.1
13	5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷	0	0	—	0.0008	0.1(淋洗类产品)
14	4-羟基苯甲酸异丙酯	0	0	—	0.00008	不得添加
15	4-羟基苯甲酸苯酯	0	0	—	0.0001	不得添加
16	4-羟基苯甲酸异丁酯	0	0	—	0.0001	不得添加
17	4-羟基苯甲酸苄酯	0	0	—	0.0001	不得添加
18	4-羟基苯甲酸戊酯	0	0	—	0.0002	不得添加

续表

序号	防腐剂名称	检出批数	检出比例 /%	检出范围 /%	检出限 /%	限值 /%
19	4-羟基苯甲酸丁酯	0	0	—	0.0001	0.14(乙酸计)
20	苯甲酸乙酯	0	0	—	0.0002	0.5(乙酸计)
21	苯甲酸异丙酯	0	0	—	0.0002	0.5(乙酸计)
22	苯甲酸丙酯	0	0	—	0.0002	0.5(乙酸计)
23	苯甲酸苯基酯	0	0	—	0.00027	0.5(乙酸计)

注：“—”代表未检出。

2.3 23 种防腐剂检测结果与样品标签标识比对情况

在对 78 批次样品进行检测的过程中, 发现标签标识与实际检出的防腐剂成分存在显著差异。统计结果显示, 78 批次样品中问题样项有 40 批次, 问题项高达 51.3%。其中, 检出标签未标示的防腐剂成分的样品有 30 批次, 不一致率为 38.5%; 未检出标签所标识的防腐剂成分的样品有 10 批次, 不一致率为 12.8%。

2.4 不合格化妆品结果分析

78 批次样品中, 有 3 批次样品中防腐剂含量超出《化妆品安全技术规范》(2015 年版)化妆品准用防腐剂规定的限值标准, 具体为: 卡松(1 批次)、4-羟基苯甲酸丙酯(1 批次)及 4-羟基苯甲酸丙酯和 4-羟基苯甲酸甲酯(1 批次)含量超标、不合格率为 3.8%。《化妆品安全技术规范》中明确规定: 驻留类产品中严禁添加卡松, 淋洗类产品中, 其添加量需 $\leq 0.0015\%$, 并且不能与甲基异噻唑啉酮(MIT)同时使用, 实际检测中发现, 部分样品中卡松的含量接近规定限值。

3 讨论与结论

(1)化妆品复配使用防腐剂的现象较为普遍, 检测的 78 批次样品中, 有 43 批次样品添加两种及以上防腐剂, 占比达到 55.1%。目前, 《化妆品安全技术规范》(2015 年版)仅限制单一防腐剂用量, 未明确同一产品可添加的防腐剂种类数量。复配使用防腐剂可拓宽抗菌谱并增效, 但若种类过多可能引发化学相容性问题或新的毒副作用^[8-9]。因此, 建议含复配防腐剂的化妆品, 应定期进行安全性评价, 并对其不良反应进行监控, 以降低安全隐患。

(2)传统防腐剂、新型化妆品防腐剂(如植物源防腐剂、微生物源防腐剂)和防腐剂增效剂(如多元醇类化合物)在多种剂型的化妆品中均表现出显著的抑菌活性, 展现出优异的防腐效能, 化妆品生产企业需深入掌握各类防腐剂的特性及其应用现状, 以便科学合理地筛选适配自身产品特性的最优防腐体系。

(3)中华人民共和国国务院令 第 727 号《化妆品监督管理条例》第 36 条^[10]和《化妆品标签管理办法》^[11]明确规定化妆品的标签应当标注全成分。通过查看标签信

息, 消费者可避免接触潜在过敏原, 降低不良反应发生的概率。在对洗发护发和清洁沐浴类化妆品样品进行抽检时, 发现标签标识与实际检出的防腐剂成分不符的情况较为普遍, 约 51.3% 的样品存在检测结果与标签标识不匹配的问题。可能原因是企业为了降低成本、提高市场竞争力或吸引消费者购买, 而擅自变更产品配方或标签信息或在产品配方变更后, 未及时更新标签上的信息等^[12]。为切实保护消费者权益, 监管部门与企业应重视并规范化妆品标签问题。

参考文献

- [1] 贺晓蓉. 化妆品防腐剂应用综述[J]. 中国洗涤用品工业, 2023, (11): 43-52.
- [2] 赵倩茹, 孟雅萍, 刘骅, 等. HPLC法检测儿童化妆品中40种防腐剂及结果分析[J]. 广东化工, 2024, 51(20): 165-167.
- [3] 李莉, 孙莺, 刘慧, 等. 婴幼儿护肤品和面膜中防腐剂检测结果分析[J]. 日用化学品科学, 2021, 44(9): 21-24.
- [4] 朱海荣, 孙胜敏, 张娟, 等. 化妆品中防腐剂的应用现状及检测技术研究进展[J]. 日用化学工业(中英文), 2023, 53(6): 679-685.
- [5] 程红新, 矫筱蔓. 普通类化妆品中防腐剂的检测及结果分析[J]. 品牌与标准化, 2023, (2): 100-102.
- [6] 师晶. 化妆品中防腐剂的应用与发展趋势[J]. 精细与专用化学品, 2023, 31(9): 46-49.
- [7] 国家食品药品监督管理局. 化妆品安全技术规范[S]. (2015年版)北京: 中国标准出版社, 2016.
- [8] 邓茂君, 陈忻, 袁文兵. 化妆品及其原料中有毒有害物质的检测方法研究进展[J]. 浙江化工, 2020, 51(11): 42-48.
- [9] 杨婷婷, 李杰, 易路遥, 等. 化妆品中防腐剂国际能力验证质量控制及结果分析[J]. 实验与分析, 2023, 2(2): 82-86.
- [10] 化妆品监督管理条例[R]. 北京: 法律出版社, 2020: 14.
- [11] 国家药品监督管理局. 国家药监局关于发布实施《化妆品标签管理办法》的公告(2021年第77号)[EB/OL]. (2021-05-31)[2021-06-03].
- [12] 薛珍喜, 贺韵雅, 王明慧, 等. 2022—2023年山东省国产普通化妆品备案审查常见问题分析[J]. 日用化学品科学, 2024, 47(11): 18-22.