

# 表面增强拉曼光谱法快速检测化妆品中防腐剂

张雯, 杨莹, 庞贝妮\*

(上海市质量监督检验技术研究院/国家保洁产品质量监督检验中心, 上海 200233)

**摘要:** **目的** 实现化妆品中苯甲酸与山梨酸两种常见防腐剂的现场快速检测, 提高检测效率和现场检测能力。**方法** 使用便携式拉曼光谱仪, 以银纳米粒子作为表面增强拉曼光谱(surface enhanced raman spectroscopy, SERS)的增强基底, 检测化妆品中的苯甲酸和山梨酸钾。**结果** 苯甲酸和山梨酸分别在  $1157\text{ cm}^{-1}$  和  $871\text{ cm}^{-1}$  处具有特征拉曼谱峰, 同时进一步研究表明, 苯甲酸和山梨酸的浓度与其特征拉曼谱峰强度线性相关, 故可实现定量检测, 用传统液相色谱法确证, 定量结果一致。**结论** 该 SERS 方法具有简单、快速、高效等优点, 有望实现防腐剂的现场快速检测。

**关键词:** 表面增强拉曼光谱; 便携式拉曼光谱仪; 防腐剂; 现场快速检测

## Rapid detection of preservatives in cosmetics by surface enhanced Raman spectroscopy

ZHANG Wen, YANG Ying, PANG Bei-Ni\*

*Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, National Institute of Quality Inspection and Research on Cleaning Product in Shanghai, Shanghai 200233, China*

**ABSTRACT: Objective:** To achieve rapid on-site detection of benzoic acid and sorbic acid, two common preservatives in cosmetics, and improve detection efficiency and on-site detection capabilities. **Methods:** A portable Raman spectrometer which used silver nanoparticles as the enhancement substrate for surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) was used to detect benzoic acid and potassium sorbate in cosmetics. **Results:** Benzoic acid and sorbic acid had characteristic Raman peaks at  $1157\text{ cm}^{-1}$  and  $871\text{ cm}^{-1}$ , respectively. Further research showed that the concentrations of benzoic acid and sorbic acid were linearly correlated with the intensity of their characteristic Raman peaks, making quantitative detection possible. This was confirmed by traditional liquid chromatography, and the quantitative results were consistent. **Conclusion:** This SERS method has the advantages of simplicity, speed, and efficiency, and is expected to achieve rapid on-site detection of preservatives.

**KEY Words:** surface enhanced Raman spectroscopy; portable Raman spectrometer; preservative; on-site rapid detection

## 0 引言

合理使用防腐剂是化妆品生产流通过程中一项非常重要的工程。大部分化妆品由于含有水、油脂、营养成分且开盖后有一段较长的使用时间, 微生物容易滋生繁殖, 也容易因使用不当发生二次污染, 所以须添加一种或多种防

腐剂抑制微生物生长, 以延长货架期以及开盖后的使用时间。防止细菌、霉菌等在产品中繁殖, 对于维持化妆品品质, 保证产品安全性和稳定性, 防止其污染、变质至关重要。没有防腐体系的化妆品, 将衍生出更多不确定的风险, 产生出更大的卫生隐患, 无法确保产品的安全性<sup>[1]</sup>。

\*通信作者: 庞贝妮, 硕士, 中级工程师, 研究方向: 微生物检测。E-mail: pangbn@sqi.org.cn

\*Corresponding author: PANG Bei-Ni, Master, mid-level engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, National Institute of Quality Inspection and Research on Cleaning Product in Shanghai, Shanghai 200233, China. E-mail: pangbn@sqi.org.cn

目前防腐剂引发皮肤过敏、皮炎的报道较多,研究表明,防腐剂是仅次于香料导致化妆品过敏性和接触性皮炎的第二大原因<sup>[2-3]</sup>。症状严重者可能引起毛孔堵塞或黏膜慢性中毒,造成光敏反应甚至皮肤癌变<sup>[4-6]</sup>。滥用或超量使用防腐剂会产生一定的不良反应或毒副作用,因此各国对化妆品中防腐剂的使用都有检测和监管,大多通过制定防腐剂准用清单对使用种类、使用范围和用量进行限定。有机酸类防腐剂如苯甲酸、山梨酸和水杨酸使用率普遍较高,这是因为这类原料较温和,而且偏酸性,添加在化妆品中,更便于产品为弱酸性,更适合人类弱酸性肌肤<sup>[1]</sup>。苯甲酸在我国作为防腐剂的最大使用用量为 0.5%,山梨酸为 0.6%,水杨酸为 0.5%,其中水杨酸除香波外,不得用于三岁以下儿童使用的产品中。

目前,化妆品中防腐剂的主要检测方法有高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、液相色谱质谱联用法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)、气相色谱质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)等<sup>[7-12]</sup>。这些传统的实验室检测方法所提供的结果大多准确灵敏可靠,但这些仪器体积大、费用高、检测周期长,对样品的净化要求苛刻,并不适用现场的快速定性筛查。基于此,亟需发展一种能够在现场快速方便检测化妆品中防腐剂的技术,与现有技术形成优势互补。拉曼光谱作为一种指纹光谱技术,可通过特征峰识别被测分子,不需要高真空的工作条件,仪器轻便、操作简单、快速、无损、需样量少,并可提供丰富的指纹结构信息。此外,根据物质的特征峰强度信息,还可实现定量分析。而表面增强拉曼光谱(SERS)则将 Au、Ag、Cu 等贵金属的粗糙表面及其纳米材料作为基底,通过等离子共振的方式使拉曼光信号增强,可将信号整体协同增强达  $10^6\sim 10^{15}$ ,适用于固、液、气体样品中微量或痕量物质的无损原位、简单、快速检测。SERS 以其高灵敏特性进一步拓宽了拉曼光谱技术在现场快检领域的应用范围,被广泛应用于食品安全、环境监测、医药化学、刑事侦查等众多现场快检分析领域<sup>[13-17]</sup>。

SERS 在化妆品中的应用也有报道,研究主要包括对化妆品中某一特定成分的分析,化妆品真假的鉴别,实时监控化妆品对皮肤的影响等<sup>[18-22]</sup>,但用 SERS 技术研究化妆品中防腐剂尚未见有报道。本文以银纳米粒子作为纳米增强粒子,利用便携式拉曼光谱仪实现了化妆品中苯甲酸和山梨酸两种防腐剂的定量检测。该方法具有灵敏度高、操作方便、耗时短的优势,与现有检测技术形成优势互补,有望实现化妆品中防腐剂的现场快速检测,为化妆品防腐剂检测的整套解决方案提供一种思路。

## 1 材料与方方法

### 1.1 实验试剂

苯甲酸(纯度 99.96%)、山梨酸(纯度 99.50%)、水杨酸

(纯度 98.97%), 购自 Dr.E 公司; 石油醚、无水乙醇、硫酸锌(均为分析纯), 购自国药集团化学试剂有限公司; 银纳米粒子, 购自上海如海光电科技有限公司。实验用水为超纯水(自制, 电阻率为  $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ )。

### 1.2 实验仪器

Waterse2695 高效液相色谱仪(带荧光检测器和紫外检测器), 购自美国沃特世公司,

SEED3000 便携式拉曼光谱仪(激发波长为  $785\pm 0.5\text{ nm}$ , 检测波长范围为  $200\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ ), 由上海如海光电科技有限公司提供。

### 1.3 实验方法

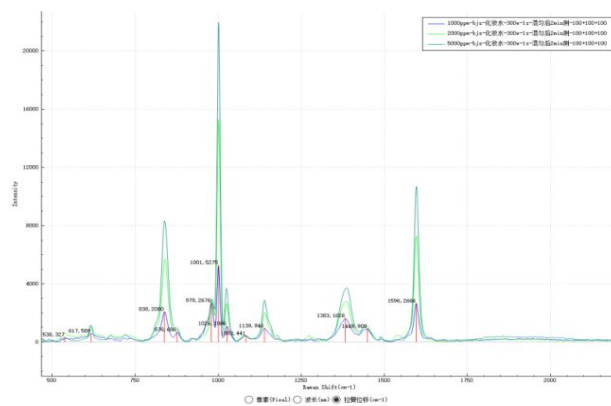
样品准备: 液体样本爽肤水, 固体样本维生素 E 乳, 均为市场购买。准确移取液体样本 1 mL (固体样本称取 1 g), 加入 3 mL 石油醚, 震荡 1 min, 4000 r/min 离心 1 min, 取上清液 1 mL 加入 20%乙醇 1 mL, 上下轻轻颠倒 20 次, 4000 r/min 离心 30 s, 下层清液即为待测液。

拉曼测试: 取 0.2 mL 银纳米粒子, 加入 0.1 mL 待测液, 加入 0.1 mL 2 mol/L 硫酸锌溶液混合均匀后等待约 2 min 信号稳定后测试。采谱窗口  $400\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ , 采谱时间 2 s, 累积次数 2 次。

## 2 结果与分析

### 2.1 化妆品中苯甲酸、山梨酸和水杨酸 SERS 快速检测

图 1 为两种基质中含不同浓度苯甲酸的 SERS 测试结果。图 1(a)为液体样本中 1~5 mg/mL 苯甲酸的拉曼光谱图, 图 1(b)为固体样本中 3~7 mg/mL 苯甲酸的拉曼光谱图, 其中苯甲酸浓度为零时的样品作为空白样。如图 1 所示, 苯甲酸在  $838\text{ cm}^{-1}$ ,  $1001\text{ cm}^{-1}$  和  $1596\text{ cm}^{-1}$  处出现信号相对较强的拉曼特征峰, 分别归属于苯基和羧基相连接的 C-C 键的伸缩振动、环呼吸振动和苯的简并环伸缩振动。随着苯甲酸浓度的增加, 其特征峰逐渐增强, 而其它成分的特征峰强度不变, 从而消除其余物质对苯甲酸含量检测的干扰。



(a)

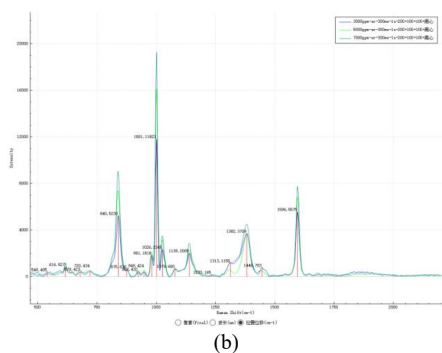


图 1 (a)液体样本中苯甲酸的 SERS 图; (b)固体样本中苯甲酸的 SERS 图

Fig.1 (a) SERS spectra of benzoic acid in liquid sample; (b) SERS spectra of benzoic acid in solid sample

图 2 为两种基质中含不同浓度山梨酸的 SERS 测试结果。图 2(a)为液体样本中 1~6 mg/mL 山梨酸的拉曼光谱图, 图 2(b)为固体样本中 3~12 mg/mL 山梨酸的拉曼光谱图, 其中山梨酸浓度为零时的样品作为空白样。山梨酸具有较强的拉曼信号, 1157  $\text{cm}^{-1}$ 、1387  $\text{cm}^{-1}$ 、1641  $\text{cm}^{-1}$  处出现明显的拉曼特征峰, 其中 1157  $\text{cm}^{-1}$  和 1387  $\text{cm}^{-1}$  归属于 C-H 变形引起, 1641  $\text{cm}^{-1}$  归属于 C=C 伸缩振动。此外, 在上述浓度范围内, 山梨酸的浓度与其在 1157  $\text{cm}^{-1}$ 、1641  $\text{cm}^{-1}$  处拉曼谱峰的强度之间呈现良好的线性关系。这一结果表明 SERS 可用于山梨酸的定量检测。

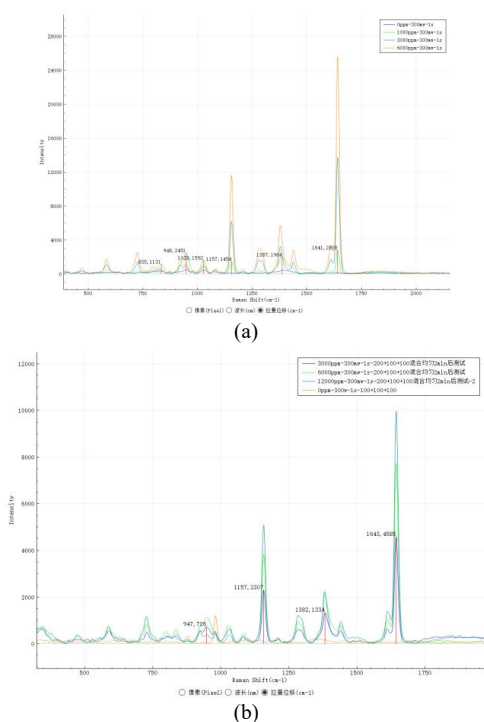
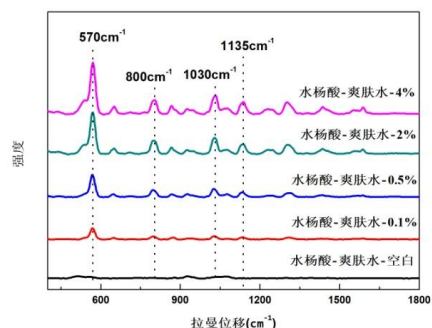


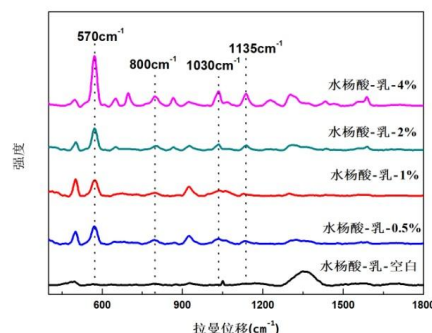
图 2 (a) 液体样本中山梨酸的 SERS 图; (b) 固体样本中山梨酸的 SERS 图

Fig.2 (a) SERS spectra of sorbic acid in liquid sample; (b) SERS spectra of sorbic acid in solid sample

图 3 为两种基质中含不同浓度水杨酸的 SERS 测试结果。图 3(a)为液体样本中 1~6 mg/mL 水杨酸的拉曼光谱图, 图 3(b)为固体样本中 3~12 mg/mL 水杨酸的拉曼光谱图, 其中水杨酸浓度为零时的样品作为空白样。在水杨酸的 SERS 谱图中, 在 871  $\text{cm}^{-1}$ 、1038  $\text{cm}^{-1}$ 、1306  $\text{cm}^{-1}$  处出现明显的拉曼特征峰。此外, 在上述浓度范围内, 水杨酸的浓度与其在拉曼谱峰的强度之间呈现良好的线性关系。这一结果表明 SERS 可用于水杨酸的定量检测。



(a)



(b)

图 3 (a) 液体样本中水杨酸的 SERS 图; (b) 固体样本中水杨酸的 SERS 图

Fig.3 (a) SERS spectra of salicylic acid in liquid sample; (b) SERS spectra of salicylic acid in solid sample

### 2.2 化妆品中苯甲酸、山梨酸、水杨酸标准曲线的确定

取苯甲酸标准溶液与银纳米粒子按体积比 1:2 混合, 加入 0.1 mL 2 mol/L 硫酸锌溶液混合均匀后, 等待约 2 min 信号稳定后, 进行拉曼光谱测试。不同浓度的苯甲酸标准溶液的拉曼光谱出峰情况随浓度呈现不同的变化, 以苯甲酸的浓度作为横坐标  $x$ , 拉曼峰强度比作为纵坐标  $y$ , 建立线性方程, 见表 1, 其中苯甲酸在拉曼位移 838  $\text{cm}^{-1}$ 、1001  $\text{cm}^{-1}$ 、1596  $\text{cm}^{-1}$  三处拉曼峰强度随浓度变化较为明显, 而

838  $\text{cm}^{-1}$  处相关系数较好, 选择此处作为苯甲酸定量分析的特征峰。此外, 进一步研究还发现, 在上述浓度范围内, 苯甲酸的浓度与其 838  $\text{cm}^{-1}$ , 1001  $\text{cm}^{-1}$ , 1596  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼特征峰强度呈现很好的线性关系。这表明该 SERS 方法可用于苯甲酸的定量检测。

同理, 分别取山梨酸、水杨酸标准溶液与银纳米粒子按体积比 1:2 混合, 加入 0.1 mL 2 mol/L 硫酸锌溶液混合均匀后, 等待约 2 min 信号稳定后, 进行拉曼光谱测试。不同浓度的山梨酸和水杨酸标准溶液的拉曼光谱出峰情况略有差异, 其中山梨酸在拉曼位移 1157  $\text{cm}^{-1}$ 、1641  $\text{cm}^{-1}$  两处拉曼峰强度随浓度变化较为明显, 水杨酸在拉曼位移 871  $\text{cm}^{-1}$ 、1038  $\text{cm}^{-1}$ 、1306  $\text{cm}^{-1}$  处拉曼峰强度随浓度变化较为明显, 根据相关系数, 分别选择 1157  $\text{cm}^{-1}$  和 871  $\text{cm}^{-1}$  作为山梨酸和水杨酸的定量分析的特征峰。

表 1 拉曼特征峰强度的线性方程及线性相关系数

Table 1 Linear equations and linearly dependent coefficient of Raman intensity

化合物	样品	拉曼位移/ $\text{cm}^{-1}$	线性方程	$R^2$		
苯甲酸	液体样本	838	$y=0.4867x+537.46$	0.998		
		1001	$y=1.5351x+1399.4$	0.9827		
		1596	$y=0.548x+490.49$	0.9893		
	固体样本	838	$y=1.7206x-598.72$	0.9628		
		1001	$y=4.1954x-1331.8$	0.9586		
		1596	$y=1.8422x-578.85$	0.958		
山梨酸	液体样本	1157	$y=3.2527x+18256$	0.9953		
		1641	$y=2.544x+14237$	0.937		
	固体样本	1157	$y=2.5264x+2646.6$	0.9736		
		1641	$y=1.943x+1357.9$	0.9918		
		水杨酸	液体样本	871	$y=8591.4x+1562$	0.9602
				1038	$y=16306x+7270.1$	0.9706
1306	$y=12157x+3264.7$			0.976		
固体样本	871		$y=7399.9x+1506.7$	0.9927		
	1038		$y=11866x+7303.9$	0.9162		
	1306		$y=9317x+3769.7$	0.9255		

### 2.3 市售样品的拉曼光谱检测与色谱数据验证

为考察该方法的稳定性和准确性, 各选取 10 种分别添加了不同浓度苯甲酸、山梨酸和水杨酸的化妆品样品, 采用建立的拉曼光谱测试方法进行测定, 并同时按《化妆品安全技术规范》(2015 年版)检测方法进行色谱数据确证, 每个样品分别采集三次表面增强拉曼光谱, 结果见表 2, 表 3, 表 4。

表 2 市售样品中苯甲酸的测定(n=3)

Table 2 Determination of benzoic acid in commercial samples (n=3)

样品	拉曼光谱测定法		高效液相色谱法	
	测定值/%	RSD/%	测定值/%	RSD/%
样品 1	0.426	7.63	0.449	4.36
样品 2	0.474	8.29	0.416	4.17
样品 3	ND	-	0.000615	7.38
样品 4	0.892	5.27	0.897	3.76
样品 5	0.209	10.22	0.208	4.23
样品 6	3.40	4.32	3.15	2.41
样品 7	0.964	4.98	0.908	3.33
样品 8	ND	-	0.0240	5.55
样品 9	ND	-	0.0856	4.59
样品 10	0.419	6.57	0.399	3.99

表 3 市售样品中山梨酸的测定(n=3)

Table 3 Determination of sorbic acid in commercial samples (n=3)

样品	拉曼光谱测定法		高效液相色谱法	
	测定值/%	RSD/%	测定值/%	RSD/%
样品 11	0.600	4.69	0.574	4.26
样品 12	0.0971	8.46	0.0889	5.36
样品 13	0.456	5.11	0.470	3.71
样品 14	0.398	5.36	0.375	3.26
样品 15	0.421	7.22	0.439	4.02
样品 16	0.258	7.63	0.216	5.20
样品 17	ND	-	ND	-
样品 18	0.0776	9.83	0.0641	6.54
样品 19	ND	-	0.00541	6.77
样品 20	ND	-	ND	-

表 4 市售样品中水杨酸的测定(n=3)

Table 4 Determination of salicylic acid in commercial samples (n=3)

样品	拉曼光谱测定法		高效液相色谱法	
	测定值/%	RSD/%	测定值/%	RSD/%
样品 21	0.389		0.246	
样品 22	0.546		0.494	
样品 23	0.389		0.388	
样品 24	0.405		0.390	
样品 25	0.251		0.249	
样品 26	0.269		0.249	
样品 27	0.377		0.362	
样品 28	0.254		0.198	
样品 29	0.403		0.397	
样品 30	0.577		0.483	

### 3 结论

随着近年来国内化妆品行业检测需求的大幅增长,“快检”、“快筛”和“实验室前置”的需求已深入到化妆品行业,此外,目前商品化的便携式或手持式拉曼光谱仪高度集成化,有望用于化妆品行业的实时监控和质量监管。以银纳米粒子作为表面增强拉曼光谱(surface enhanced raman spectroscopy, SERS)的增强基底,结合便携式拉曼光谱仪,实现了苯甲酸与山梨酸两种常见防腐剂的现场快速检测。结果表明苯甲酸和山梨酸分别在  $1157\text{ cm}^{-1}$  和  $871\text{ cm}^{-1}$  处具有特征拉曼谱峰。同时进一步研究表明,苯甲酸和山梨酸的浓度与其特征拉曼谱峰强度线性相关,故可实现定量检测可以预见,随着新型测试方法的开发与仪器性能的完善,拉曼光谱技术将在现场快检领域内发挥日益重要的作用。

### 参考文献

- [1] 温文忠, 蓝艺珺, 赵华, 等. 儿童化妆品合规要求及国内市场防腐剂的使用状况[J]. 管理法规, 2020, 43(10): 8-15.
- [2] BOONCHAI W, DESOMCHOK R, IAMTHARACHAI P. Trend of contact allergy to cosmetic ingredients in Thais over a period of 10 years [J]. Contact Dermatitis, 2011, 65: 311-316.
- [3] 刘思然, 杨艳伟, 朱英. 化妆品中 26 种致敏原香料标注情况调查[J]. 环境与健康杂志, 2016, 33(2): 162-164.
- [4] DEGROOTA C, VEENSTRA M. Formaldehyde-releasers in cosmetics in the USA and in Europe [J]. Contact Dermatitis, 2010, 62: 221-224.
- [5] 李梦华, 孔维军, 杨美华, 等. 化妆品中有毒有害物质污染现状及其检测方法研究进展[J]. 中华中医药杂志, 2016, 31(6): 2239-2242.
- [6] 刘彦芳, 姚晨之, 王佩维. 化妆品及原料中有害物质的分析研究进展[C]. 中国日用化学工业研讨会. 2007.
- [7] 陈岑, 陶瑞, 颜琳琦. 宣称保湿滋润的国产非特殊用途护肤类化妆品中 12 种防腐剂使用情况分析[J]. 香料香精化妆品, 2021(03): 85-89+96.
- [8] 邢海艳, 孙丽, 吴旭, 等. 高效液相色谱法同时测定化妆品中 9 种 4-羟基苯甲酸酯类防腐剂[J]. 化学分析计量, 2021, 30(05): 46-50.
- [9] 许勇, 钟吉强, 郑荣. 气相色谱-质谱法测定化妆品中 17 种防腐剂的含量[J]. 香料香精化妆品, 2020, (06): 72-79.
- [10] 漆爱明, 毛丽秋, 肖树雄, 余燕. 高效液相色谱法与液质联用法同时测定 15 批次化妆品中 5 种限用防腐剂的比较研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2020, 43(01): 56-62.
- [11] 鞠玲燕, 宋晓华, 高飞, 李兆杰, 徐成钢, 吕春莹. 基于高分辨质谱的化妆品中防腐剂类致敏成分高通量检测方法的建立及应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(16):

5471-5478.

- [12] 陈静, 毛北萍, 郑荣, 王柯. 高效液相色谱-质谱联用法同时测定 8 种不同基质类型化妆品中的 23 种防腐剂[J]. 日用化学工业, 2018, 48(12): 717-724.
- [13] 高连丛, 郭敏, 陈翠芬, 彭鸿雁. 基于表面增强拉曼光谱技术快速检测有机磷农药残留[J]. 吉林医药学院学报, 2021, 42(05): 340-342.
- [14] 张莎, 刘木华, 陈金印, 赵进辉. 脐橙果皮中抑霉唑残留的 SERS 快速检测研究[J/OL]. 智慧农业(中英文):1-10 [2021-09-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/10.1681.S.20210902.1307.002.html>. [2024-02-15]
- [15] 杨泽帆, 陈颖欣, 黄晓桐, 袁勇, 周丽华. 表面增强拉曼散射光谱新型基底及其在环境微生物分析中的应用研究进展[J/OL]. [2021-09-12]. <https://doi.org/10.19675/j.cnki.1006-687x.2021.01016>. [2024-02-15]
- [16] Liao L., Du S., Ding Y. Highly stable surface-enhanced Raman spectroscopy assay on abnormal thrombin levels in the blood plasma of cancer patients. Analytical Methods. 2021, 12, 59-64.
- [17] 王慎寒, 韩莹, 杜鹏, 姜洋洋. 拉曼光谱在出入境证件鉴定中的应用前景[J/OL] [2021-09-12]. <https://doi.org/10.16467/j.1008-3650.2021.0140>. [2024-02-15]
- [18] 胡磊, 王晶晶, 杨伟峰, 陈田, 颜林琦. 基于手持拉曼光谱和化学计量学鉴别化妆品不同版本和真伪品[J]. 日用化学科学, 2021, 44(08): 16-19.
- [19] 刘娟, 贾雪婷, 杨丽, 苏宁, 张思华, 朱建宇, 郑洪艳. 应用共聚焦拉曼光谱法对烟酰胺在人体皮肤角质层渗透性的研究[J]. 日用化学工业, 2021, 51(02): 104-108.
- [20] 陈蓉, 周光明, 罗丹, 周家羽. 基于表面增强拉曼光谱技术检测化妆品中的香豆素[J]. 广州化工, 2019, 47(04): 84-88.
- [21] 李革, 李菁. 化妆品中非法添加甲硝唑的拉曼光谱快速筛查研究[J]. 中国药事, 2016, 30(04): 303-305.
- [22] 张慧敏, 马书荣, 王娜, 张衍亮. 拉曼光谱法快速检测化妆品[J]. 分析仪器, 2016, (01): 33-37.

(责任编辑: 吴华)

### 作者简介



张雯, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 仪器分析。  
E-mail: zhangwen@sqi.org.cn



庞贝妮, 硕士, 中级工程师, 研究方向: 微生物检测。  
E-mail: pangbn@sqi.org.cn