

SCIEX液质联用系统对化妆品中124种激素非法添加的测定

Determination of 124 hormones in cosmetics using SCIEX LC-MS system

李广宁, 孙小杰, 杨总, 刘冰洁

Li Guangning, Sun Xiaojie, Yang zong, Liu bingjie

SCIEX China

关键词: LC-MS/MS; 激素; 化妆品

Key words: LC-MS/MS; hormones; cosmetics;

引言

激素类物质(hormones), 特别是糖皮质激素(glucocorticoids), 因其具有显著的抗炎、抑敏和止痒作用, 是皮肤科临床治疗湿疹、皮炎、银屑病等炎症性皮肤病的常用药物。此类物质在化妆品中属于禁用原料, 但一些不法化妆品生产企业为快速改善产品对皮肤的“功效”(如缓解红肿、瘙痒、祛斑等), 在膏霜、乳液、面膜等产品中非法添加激素类成分。消费者长期使用此类化妆品, 易引发激素依赖性皮炎、皮肤萎缩、毛细血管扩张、多毛、色素沉着等不良反应, 停用后反弹现象严重, 甚至可能导致全身性激素紊乱, 对婴幼儿和敏感人群危害尤甚。

针对化妆品中激素类物质的非法添加, 我国持续强化监管力度。2015年版《化妆品安全技术规范》已将糖皮质激素、雌激素、孕激素等列为禁用物质, 并建立了相关检测方法。2019年国家药品监督管理局发布通告, 纳入《化妆品中激素类成分的检测方法》(含63种激素), 为监管提供了重要技术支撑。2026年1月, 国家药监局发布了《化妆品中6 α -甲基氢化可的松等124种原料的检验方法》等多项标准(2026年第1号公告), 进一步扩展了激素类及其他禁用原料的检验范围和方法。该方法自2027年1月1日起实施, 在实施前鼓励化妆品注册、备案检验采用, 显著夯实了化妆品安全监管的技术体系。

根据最新法规要求, 我们在SCIEX液相色谱-质谱联用(LC-MS/MS)系统上开发了6 α -甲基氢化可的松等124种激素类原料的检测方法。该方法具有良好灵敏度、选择性和重现性, 可有效用于化妆品中激素类物质的非法添加筛查与定量分析。

仪器设备

SCIEX ExionLC™ 系统 + SCIEX Triple Quad™ 系统



色谱方法:

色谱柱: C8 1.7 μ m 100 \times 2.1 mm

流动相: A: 水 B: 乙腈

梯度洗脱:

表1. 梯度洗脱程序表

Time [min]	Flow [mL/min]	B[%]
0.00	0.3000	10
1.00	0.3000	20
3.00	0.3000	28
8.00	0.3000	30
13.00	0.3000	65
16.00	0.3000	95
18.00	0.3000	95
18.10	0.3000	10
20.00	0.3000	10

流速：0.3 mL/min；

柱温：40°C；

进样量：3 µL

质谱方法：

离子源：ESI，正模式采集

离子源参数：

电压 IS：5500 V (+), -4500V(-) 源温度 TEM：500 °C

气帘气 CUR：30 psi 碰撞气CAD：Medium

雾化气 GS1：50 psi 辅助气GS2：55 psi

表2. MRM参数列表

中文名称	英文名称	Q1	Q3	DP	CE
6 α -甲基氢化可的松	6 α -Methyl hydrocortisone	377.2	135.1	110	30
			341.2	110	24
曲安西龙	Triamcinolone	395.2	357.2	80	17
			255.15	60	23
泼尼松龙半琥珀酸酯	Prednisolone 21-hemisuccinate	461.2	147.1	90	27
			307.2	80	16
氢化可的松半琥珀酯	Hydrocortisone hemisuccinate	463.2	309.2	20	25
			327.2	20	32
氟泼尼龙	Fluprednisolone	379.2	235.1	91	25
			237.1	91	25
泼尼松	Prednisone	359.2	341.2	80	15
			147.2	80	35
异氟泼尼松	9-fluoroprednisolone	379.2	359.1	70	14
			341.1	70	17
6 α -氟-异氟泼尼龙	6 α -Fluoro-isoflupredone	397.2	253.1	80	24
			263.1	80	29
泼尼松龙	Prednisolone	361.2	343.25	80	14
			147.15	80	34
氢化可的松	Hydrocortisone	363.2	121.1	80	31
			105	80	68
氟氢可的松	Fludrocortisone	381.2	181.1	90	30
			167.1	90	35
可的松	Cortisone	361.2	163.3	80	34
			121.2	80	47
16 α -羟基泼尼松龙醋酸酯	16 α -Hydroxyprednisolone acetate	419.2	147.1	90	30
			225.1	90	25
甲基泼尼松龙琥珀酸酯	Methylprednisolone hemisuccinate	475.2	161.1	30	27
			321.2	30	22

中文名称	英文名称	Q1	Q3	DP	CE
甲基泼尼松龙	Methylprednisolone	375.2	357.25	66	14
			161.2	66	28
倍他米松	Betamethasone	393.25	263.15	80	25
			373.15	80	15
地塞米松	Dexamethasone	393.2	373.2	80	15
			355.2	80	15
迪普罗酮	Deprodone	327.2	147.1	110	33
			171.1	110	33
双氟拉松	Diflorasone	411.2	253.1	80	29
			235.1	80	37
氟米松	Flumethasone	411.1	253.2	80	22
			121.15	80	50
氟甲睾酮	Fluoxymesterone	337.2	281.2	140	25
			299.2	140	25
脱氧皮质醇	21-Deoxycortisol	347.2	311.1	70	25
			121.1	70	40
肾上腺酮	Corticosterone	347.2	329.2	106	20
			121.1	106	30
倍氯米松	Beclomethasone	409.1	391.2	80	15
			279.2	80	29
群勃龙	Trenbolone	271.2	253.2	90	27
			199.1	90	33
脱氧可的松	Cortexolone	347.2	109.1	126	45
			97.1	126	47
氟尼缩松	Flunisolide	435.1	321.2	80	19
			397.2	80	18
21-去乙酰基地夫可特	21-Deacetoxy deflazacort	384.2	126.1	120	43
			147.1	120	38
地索奈德	Desonide	417.2	399.3	70	22
			225.2	70	27
帕拉米松	Paramethasone	393.2	233.1	80	16
			190.1	80	34
曲安奈德	Triamcinolone acetate	435.1	397.3	80	15
			339.2	80	15
曲安西龙双醋酸酯	Triamcinolone diacetate	479.15	441.2	81	14
			321.2	81	19
去氢睾酮	Boldenone	287.2	121.1	85	25
			135.1	85	19
氟轻松	Fluocinolone acetate	453.1	121.2	80	60
			337.2	80	24
氟氢缩松	Flurandrenolide	437.2	285.2	80	29
			361.2	80	24
泼尼松龙醋酸酯	Prednisolone 21-acetate	403.2	385.2	80	14
			307.2	80	25

表2. MRM参数列表 (续)

中文名称	英文名称	Q1	Q3	DP	CE
异氟泼尼松醋酸酯	Isoflupredone acetate	421.2	383.2	40	25
			305.2	40	27
氢化曲安奈德	9-Fluoro-16 α ,17-(isopropylidenedioxy)corticosterone	437.2	341.2	120	30
			359.2	120	28
诺龙	Nortestosterone	275.2	77	80	40
			91.1	80	40
氢化可的松醋酸酯	Hydrocortisone 21-acetate	405.2	309.3	80	25
			121.2	80	40
氟米龙	Fluorometholone	377.2	279.3	80	22
			321.3	80	18
去羟米松	Desoximetasone	377.2	339.2	70	20
			357.2	70	20
氟氢可的松醋酸酯	Fludrocortisone 21-acetate	423.2	239.3	80	34
			121.1	80	65
泼尼松醋酸酯	Prednisone 21-acetate	401.1	295.2	80	23
			147.2	80	39
美雄酮	Methandrostenolone	301.2	121.1	80	30
			149.1	80	20
地夫可特	Deflazacort	442.2	124.1	80	65
			142.2	80	45
可的松醋酸酯	Cortisone 21-acetate	403.2	343.2	80	25
			163.2	80	34
表睾酮	Epitestosterone	289.2	97.1	120	36
			109.1	120	35
炔诺酮	Norethisterone	299.1	91	98	53
			109.1	98	40
甲基泼尼松龙醋酸酯	Methylprednisolone 21-acetate	417.2	399.3	80	20
			253.3	80	28
倍他米松醋酸酯	Betamethasone 21-acetate	435.2	415.3	80	15
			309.2	80	20
布地奈德	Budesonide	431.2	413.3	80	15
			147.2	80	42
孕三烯酮	Gestrinone	309.1	241.2	120	29
			199.2	120	43
双氟美松醋酸酯	Flumetasone acetate	453.2	253.1	80	45
			317.1	80	40
地塞米松醋酸酯	Dexamethasone 21-acetate	435.2	415.2	80	15
			309.2	80	20
甲基睾丸酮	Methyltestosterone	303.2	97.1	106	28
			109.1	106	30
倍他米松丙酸酯	Betamethasone 17-propionate	449.2	279.2	90	24
			355.2	90	16
氢化可的松丁酸酯	Hydrocortisone 17-butyrate	433.2	345.2	80	22
			121.1	80	35

中文名称	英文名称	Q1	Q3	DP	CE
帕拉米松醋酸酯	Paramethsone acetate	435.3	319.2	83	19
			417.2	83	14
甲泼尼松醋酸酯	Meprednisone acetate	415.2	147.1	90	46
			327.2	90	22
氟米龙醋酸酯	Fluorometholone 17-acetate	419.2	279.2	80	20
			321.2	80	19
去氧皮质酮	Desoxycorticosterone	331.2	109.1	100	33
			97.1	100	30
17 α -羟孕酮	17 α -Hydroxyprogesterone	331.2	109.1	100	40
			97.1	100	35
睾酮	Testosterone	289.1	97	113	29
			109.1	113	30
氯倍他索	Clobetasol	411.1	391.2	86	14
			373.1	86	19
醋酸氟轻松22-甲基同系物	Fluocinonide 22-methyl homologue	481.2	253.1	90	30
			441.2	90	21
烯丙孕素	Altrenogest	311.2	227.1	20	35
			269.2	20	29
炔诺孕酮	Norgestrel	313.2	109.2	115	33
			245.2	115	24
倍他米松17-丁酸酯	Betamethasone 17-butyrate	463.2	355.2	80	15
			279.2	80	27
曲安奈德醋酸酯	Triamcinolone acetonide acetate	477.2	457.2	80	15
			339.1	80	22
氟替卡松	Fluticasone	445.2	201	45	21
			293	85	25
甲羟松	Medrysone	345.2	267.2	100	25
			85.1	100	35
氢化可的松戊酸酯	Hydrocortisone 17-valerate	447.2	345.3	80	19
			121.2	80	39
地索奈德醋酸酯	Desonide 21-acetate	459.2	441.2	86	15
			323.2	86	22
丁乙酸泼尼松龙	Prednisolone tebutate	459.3	441.3	90	16
			307.2	90	27
氟轻松醋酸酯	Fluocinonide	495.1	337.1	80	24
			121.1	80	60
氟米松新戊酸酯	Flumetasone pivalate	495.3	253.1	90	24
			335.2	90	19
二氟拉松双醋酸酯	Diflorasone diacetate	495.1	317.1	80	20
			279.2	80	23
倍他米松戊酸酯	Betamethasone 17-valerate	477.2	355.2	80	18
			279.2	80	24
醋丙氢可的松	Hydrocortisone aceponate	461.3	387.2	80	15
			309.2	80	26

表2. MRM参数列表 (续)

中文名称	英文名称	Q1	Q3	DP	CE
甲羟孕酮	Medroxyprogesterone	345.2	123.1	40	35
			97.1	40	40
地屈孕酮	Dydrogesterone	313	295.2	100	20
			91	100	55
地塞米松戊酸酯	Dexamethasone valerate	477.3	279.2	90	26
			355.2	90	16
双氟泼尼酯	Difluprednate	509.2	361.1	80	15
			279.1	80	21
卤美他松	Halometasone	445.1	155.1	80	45
			287.1	80	28
泼尼松龙戊酸酯	Prednisolone pivalate	445.3	427.2	90	18
			307.2	90	25
苯甲酸倍他米松	Betamethasone 17-benzoate	497.2	279.2	80	30
			355.2	80	18
甲基泼尼松龙乙丙酸酯	Methylprednisolone aceponate	473.3	381.2	80	15
			455.2	80	11
哈西奈德	Halcinonide	455.1	105.2	80	65
			121.2	80	61
醋酸去氧皮质酮	Deoxycorticosterone acetate	373.2	109.1	120	48
			97.1	120	54
群勃龙醋酸酯	Trenbolone acetate	313.2	253.2	20	20
			271.2	20	20
泼尼卡酯	Prednicarbate	489.3	381.2	80	16
			115.1	80	25
氯替泼诺	Loteprednol etabonate	467.1	265.2	80	26
			359.2	80	17
安西奈德	Amcinonide	503.2	339.1	80	24
			321.2	80	25
卤倍他索丙酸酯	Halobetasol Propionate	485.1	391.1	90	15
			353.1	90	20
阿氯米松双丙酸酯	Alclometasone dipropionate	521.2	301.2	80	22
			279.2	80	22
氯倍他索丙酸酯	Clobetasol 17-propionate	467.1	373.2	80	13
			355.2	80	18
醋酸甲地孕酮	Megestrol acetate	385.2	325.2	90	20
			267.2	90	26
黄体酮	Progesterone	315.2	97.1	100	26
			109.1	100	32
醋酸炔诺酮	Norethisterone acetate	341.2	128.1	100	76
			115.1	100	98
氟替卡松丙酸酯	Fluticasone propionate	501.1	293.2	80	22
			313.2	80	20
米非司酮	Mifepristone	430.3	372.2	20	20
			134.1	20	40

中文名称	英文名称	Q1	Q3	DP	CE
莫米他松糠酸酯	Mometasone furoate	521.1	503.2	80	16
			263.3	80	40
醋酸氯地孕酮	Chlormadinone acetate	405.1	309.2	90	21
			267.2	90	29
醋酸美伦孕酮	Melengestrol acetate	397.2	279.2	100	28
			337.2	100	19
醋酸甲羟孕酮	Medroxyprogesterone 17-acetate	387.2	327.2	91	19
			123.2	91	33
双氟拉松-17,21-二丙酸酯	Diflorasone-17,21-dipropionate	523.5	335.2	80	20
			428.9	80	16
瑞美松龙	Rimexolone	353.2	173.1	100	31
			131.1	100	55
倍他米松双丙酸酯	Betamethasone dipropionate	505.2	411.2	80	15
			318.9	80	21
丙丁酸氢化可的松	Hydrocortisone probutate	489.3	345.2	110	25
			401.2	110	17
氯倍他索丁酸酯	Clobetasol butyrate	481.2	373.1	90	17
			355.2	90	19
倍氯米松双丙酸酯	Beclmethasone dipropionate	521.2	411.2	80	18
			302.2	80	25
双氟可龙戊酸酯	Diflucortolone valerate	479.3	375.2	80	21
			439.2	80	15
氯倍他松丁酸酯	Clobetasone 17-butyrate	479.2	343.2	80	19
			279.2	80	22
氟可龙特戊酸酯	Fluocortolone 21-pivalate	461.3	303.2	95	19
			321.2	95	20
氯可托龙特戊酸酯	Clocortolone pivalate	495.2	457.2	95	19
			337.2	95	27
己曲安奈德	Triamcinolone hexacetonide	533.3	415.2	90	22
			397.2	90	23
己酸羟孕酮	Hydroxyprogesterone caproate	429.2	313.2	76	20
			271.2	76	27
环索奈德	Ciclesonide	541.3	523.3	80	15
			323.2	80	23
雌三醇	Estriol	287.2	171.2	-110	-50
			143.1	-110	-60
四氢可的松	Tetrahydrocortisone	363.2	333.1	-80	-15
			125	-80	-25
雌二醇	Estradiol	271.2	145.1	-120	-50
			183.1	-120	-50
雌酮	Estrone	269.2	145.1	-120	-50
			183.2	-120	-50
己烯雌酚	Diethylstilbestrol	267.2	251.2	-100	-30
			222.1	-100	-45

1. 实验结果:

化合物提取离子流色谱图, 124种激素类化合物在C18柱上均有良好的峰型和色谱保留。

2. 线性, 回归方程及回归系数

使用空白基质配置1~100 ng/mL标准测试液, 结果表明, 线性关系良好, r 值均大于 0.998, (见图3), 且各浓度点准确度均在 81-117% 间, 方法从低浓度点到高浓度点均具有良好的准确度。

3. 重复性以及回收率

用化妆品空白基质加标考察方法灵敏度, 添加浓度分别为 2 ng/mL, 20 ng/mL及50 ng/mL, 进样测试, 在优化色谱方法排除相关干扰下, 相关回收率均在84%-119%之间, 符合方法学要求。同时, 在三个浓度点下, 连续进样 ($n=6$) 考察方法的重复性, 所有化合物6次进样峰面积RSD%均在1.92%~3.65%范围内, 展现了方法的可靠性以及仪器的耐受性。

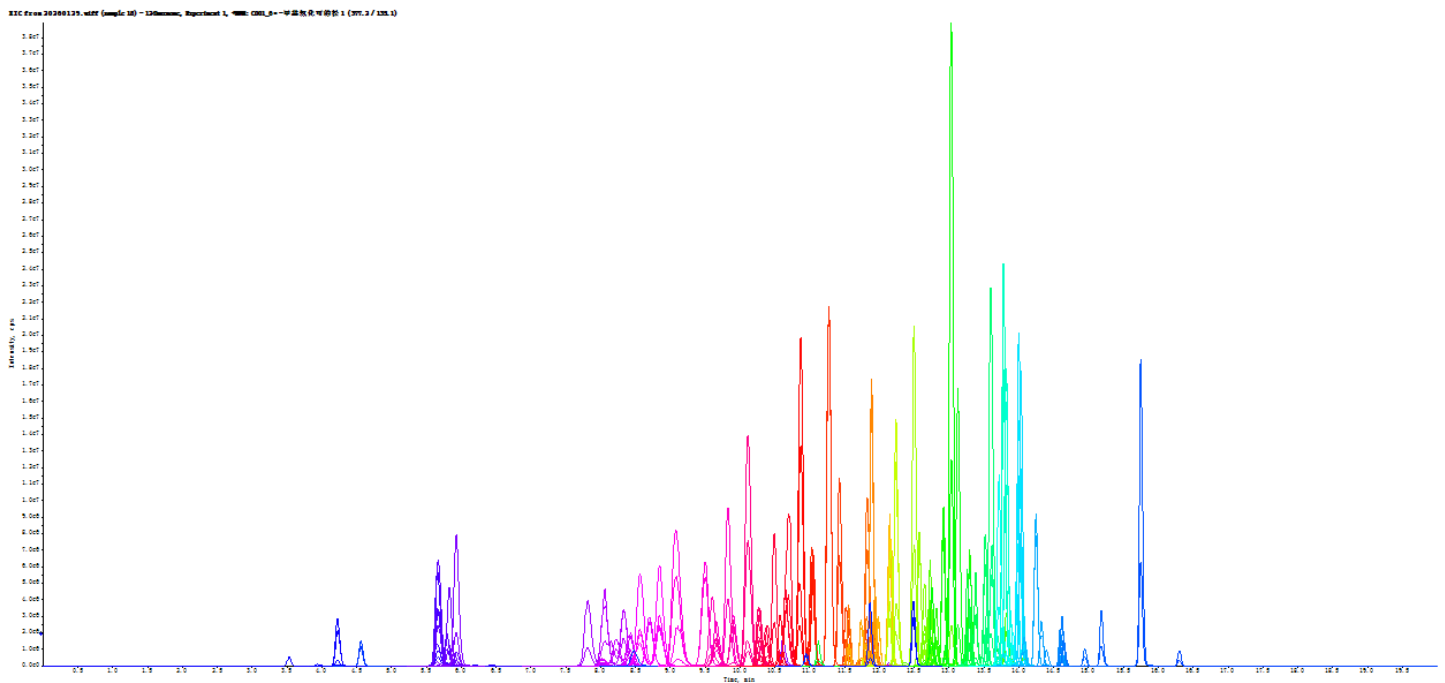


图2. 124种激素类化合物的提取离子流色谱图

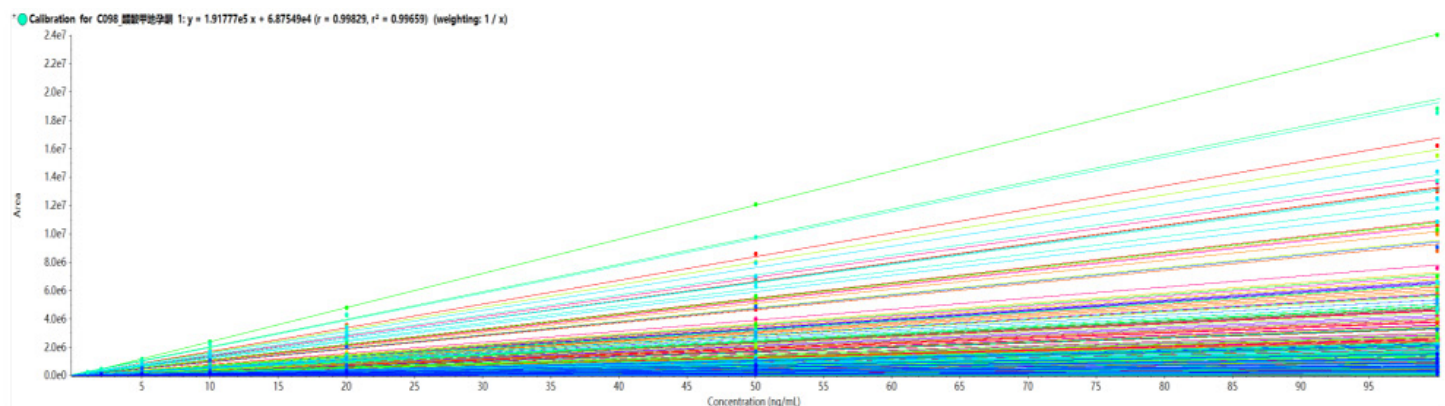


图3. 124种激素类化合物的校准曲线

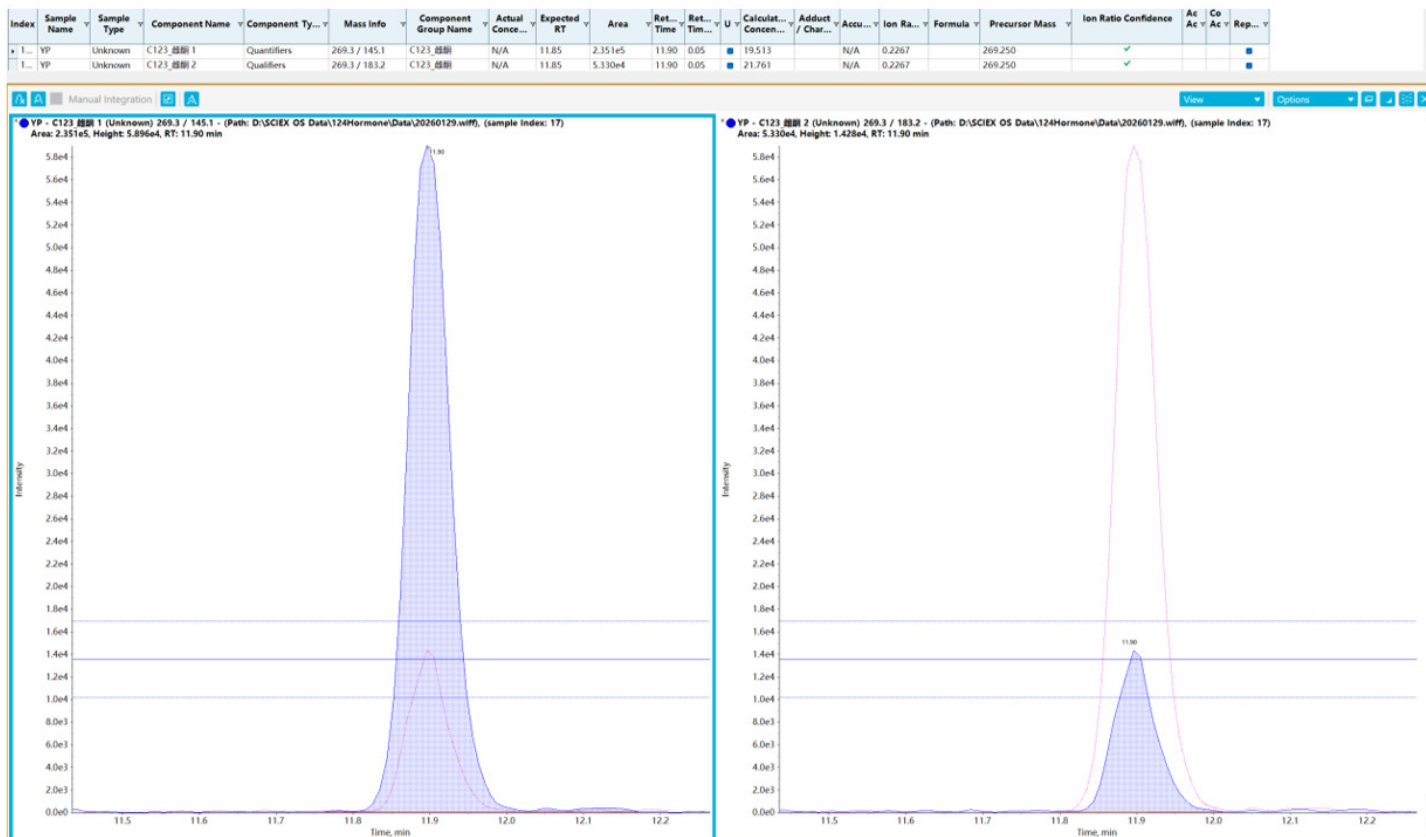


图4. 化妆品样品中雌酮的测试及判定

4. 实际样品分析

采集某厂家的化妆品样品进行检测，通过SCIEX OS软件对数据进行批量处理，可直观的通过离子比率对化合物进行定性定量分析（如图4）。

总结

本实验在SCIEX Triple Quad™系统上建立了124种激素类药物化妆品非法添加检测方法，严格遵循国家药监局最新法规要求，可直接应用于实验室和企业的合规分析。方法采用正负离子模式切换采集，灵敏度显著低于法规限值，满足痕量筛查需求；SCIEX Turbo V™离子源可有效降低油脂、乳化剂、香精等基质干扰，减少离子源污染与维护频次。该技术方案为化妆品企业、检测机构及监管部门提供了可靠工具，有助于打击非法添加行为，保障消费者安全。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2026 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-38570-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市昌平区生命科学园学院路
18号院A座一层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390

全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7201
传真：021-2419-7333

官网：sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话：020-8842-4017

官方微信：SCIEX-China