食品藥物研究年報. 6: 270-280 2015
Ann. Rept. Food Drug Res. 6 : 270-280 2015

化粧品中染髮劑成分分析方法之建立

陳信豪　黃守潔　陳玉盆　周秀冠　陳惠芳

食品藥物管理署研究檢驗組

摘　要

本研究係利用高效液相層析串聯式質譜儀(LC/MS/MS)建立一簡便且快速的方法，檢體以50%甲醇水溶液溶解後，經ACQUITY UPLC HSS T3層析管柱(2.1×100 mm, 1.8 μm)，採用10 mM甲酸銨水溶液(以氨水調整pH值至9)及甲醇/乙腈(1:1, v/v)為移動相作梯度沖提，並以多重反應監測模式(MRM)偵測，可同時分析染髮劑中2,6-diaminopyridine、phenyl methyl pyrazolone、5-amino-*o*-cresol、*m*-phenylenediamine、2,4-diaminophenoxyethanol、2-nitro-1,4-diaminobenzone、*m*-aminophenol、N-phenyl-*p*-phenylenediamine、*p*-phenylenediamine、*p*-aminophenol、*o*-phenylenediamine、*p*-methylaminophenol、4-amino-3-nitrophenol、4-chlororesorcinol、1-naphthol、4-amino-*m*-cresol、*o*-aminophenol、toluene 2,5-diamine、*o*-chloro-*p*-phenylenediamine、*p*-nitro-*o*-phenylenediamine、6-amino-*m*-cresol、1,5-dihydroxnaphthalene、6-hydroxyindiole、2-methylresorcinol及resorcinol等25種成分。25種染髮劑成分之標準曲線線性範圍為0.005-250 mg/mL，標準曲線線性回歸係數R^2皆為0.995以上。添加回收試驗結果，回收率介於78.5-116.7%，相對標準偏差均小於8.6%。應用本研究所建立之方法檢測市售染髮劑共10件，結果顯示應用本方法可適用於市售染髮劑產品之檢驗，本方法將提供各界檢驗之參考。

關鍵詞：化粧品、染髮劑、LC/MS/MS

前　言

隨著時代進步，染髮劑已經不再是單純白髮染黑髮這樣單純，透過染髮劑來改變髮色，創造獨特性及輕柔感的髮型，已漸漸成為流行趨勢，AC Nielseny全球市場調查於2004年所做的調查顯示，染髮的人口已達80%，超過燙髮的人口75%[1]，且日益普及於各年齡層。由於染髮劑的使用可能會接觸頭皮皮膚，染髮劑成分種類及安全性相當重要，而染髮劑使用不當，可能導致頭皮出現紅斑、搔癢、水泡、皮膚潰爛或過敏性皮膚炎等症狀[2]，因此在選用及使用上要特別小心。有鑑於化學性染髮成分的風險性，我國為保護消費者的健康與安全，將染髮劑歸類為含藥化粧品，依化粧品衛生管理條例[3]規定，應向食品藥物管理署申請查驗登記，經核准並發給許可證後，才可製造或輸入販售。文獻中有關染髮劑的檢驗方法有高效液相層析法(HPLC)[4]、毛細管電泳法(CE)[5]，但傳統液相層析法對化合物之定性是利用滯留時間及UV圖譜做為判斷，但對於同分異構物如苯二胺之染髮劑，UV圖譜無法分辨其成分，且染髮劑基質複雜，常會有共析出(co-elute)之問題，影響結果判定，隨著分析技術的發展，利用液相層析結合質譜法進行分析，除了可利用滯留時間作為鑑別外，利用分子片段及強度比例資訊作為定性上之依據，可減少由染髮劑中共析出而造成鑑別上之誤判

[6-8]。目前液相層析串聯質譜法之大氣壓游離方式可分為電灑游離法(electrospray ionization, ESI)及大氣壓化學游離法(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)等兩種游離化方式。電灑游離法是將溶液離子經高溫氣化後直接轉為氣相離子之游離化方式，主要適用於分析熱不穩定、高極性極高分子量之化合物。大氣壓化學游離法通常用來分析中低極性並具有揮發性之化合物。本計畫主要利用電灑游離法進行實驗，於液相層析分離與串聯質譜之參數做最佳化之討論，並進行標準曲線範圍、方法定量極限、回收率、精密度及基質效應等方法確效之探討與評估。所建立之方法將提供各界檢驗化粧品中染髮劑之參考。

材料與方法

一、材料

2,6-diaminopyridine、phenyl methyl pyrazolone、5-amino-*o*-cresol、*m*-phenylenediamine、2,4-diaminophenoxyethanol、2-nitro-1,4-diaminobenzone、*m*-aminophenol、N-phenyl-*p*-phenylenediamine、*p*-phenylenediamine、*p*-aminophenol、*o*-phenylenediamine、*p*-methylaminophenol、4-amino-3-nitrophenol、4-chlororesorcinol、1-naphthol、4-amino-*m*-cresol、*o*-aminophenol、toluene 2,5-diamine、*o*-chloro-*p*-phenylenediamine、*p*-nitro-*o*-phenylenediamine、6-amino-*m*-cresol、1,5-dihydroxnaphthalene、6-hydroxyindiole、2-methylresorcinol及resorcinol等對照用標準品皆購自Sigma-Aldrich, USA。甲酸銨及氨水購自Sigma-Aldrich, (St. Louis, Mo. USA)，甲醇及乙腈採用LC級，購自德國Merck公司。濾膜(0.22μm，PTEF)購自Titan。

二、儀器設備與裝置

液相層析系統含自動進樣裝置、線上除氣裝置，四動相混和幫浦與10 mL樣品圈(sample loop)(UPLC, Waters Co., Milford, MA. USA)搭配串聯式質譜系統(TQD, Waters)，搭配電灑游離法(electrospray ionization, ESI)。所使用霧化氣體(sheath gas)及去溶劑氣體(desolvation gas)皆為氮氣(nitrogen，豐明氣體，台灣)；碰撞室(collision chamber)內所使用之碰撞氣體(collision gas)為氬氣。層析管柱為Acquity UPLC HSS T3 (I.D. 2.1 × 100 mm, 1.8 μm, Waters)。超純水系統為(Merk Millipore Co, Milford, MA. USA)。

三、標準品儲備溶液之配製

分別取25種染髮劑成分對照用標準品約50 mg，精確稱定，分別以50%甲醇溶解並定容至50 mL，作為標準原液(1000 μg/mL)，4℃儲藏。

四、檢液之配製

取經均質之檢體約1.0 g，精確稱定，先以50%甲醇15 mL溶解，經超音波振盪30分鐘後，再定容至20 mL，取適量檢液以0.22 μm濾膜過濾後，供做檢液。

五、液相層析串聯質譜條件

㈠液相層析儀

層析管柱：Acquity UPLC HSS T3，2.1 × 100 mm，1.8 mm

移動相：A液為10 mM甲酸銨水溶液(以氨水調整pH值至9)；B液為甲醇/乙腈(1:1, v/v)，移動相梯度如表一

層析管柱溫度：35℃

流速：0.3 mL/min

注入量：2.5 mL

㈡串聯質譜儀(離子源採電灑法離子化，偵測正/負離子)

毛細管電壓：3.98 kV

離子源溫度：150℃

溶媒揮散溫度：500℃

偵測模式：多重反應偵測

六、標準曲線(Standard curve)之製作

取25種染髮劑混和標準液，濃度範圍為0.005-250 μg/mL，進行LC/MS/MS分析，以波峰面積對濃度作圖，繪製成標準曲線。

七、重複性分析

㈠同日間(intraday)

配製5種濃度的標準品溶液，於同一日內連續分析3次，計算相對標準偏差(RSD%)，n=3。

㈡異日間(interday)

配製5種濃度的標準品溶液，於不同3日分析，每一濃度重複亦分析3次，計算相對標準偏差(RSD%)，n=9。

八、添加回收試驗

取空白檢體約1.0 g，分別加入25種氧化染髮成分標準溶液，稀釋後濃度為0.005-100 μg/mL，經重複分析3次，求其濃度，計算其回收率(recovery)。

九、標準添加法(standard additional method)

於含未知濃度的p-aminophenol成分的樣品中，分別加入一系列不同濃度的已知p-aminophenol標準液，將染髮劑混和標準液注入LC/MS/MS分析後，將其訊號強度與濃度繪製成線性關係圖。

十、定量極限之評估

取經均質後之空白檢體，加入適量標準溶液分別分析，每一添加量進行3重複試驗，就所得波峰之訊號強度計算其訊噪比(S/N ratio)，以定性離子訊噪比大於3且定量離子訊噪比大於10之最低濃度為檢驗方法之定量極限(limit of quantification, LOQ)。

結果與討論

一、萃取溶劑之選擇

參考食藥署建議檢驗方法「染髮劑中含苯二胺與胺酚類成分鑑別及含量測定方法」[9]萃取溶劑係採用亞硫酸鈉-甲醇溶液，惟考量質譜儀不適合使用鹽類溶液，因此嘗試使用去離子水、甲醇及乙腈，結果發現波峰有拖尾現象，最後改採50%甲醇溶液為萃取溶劑，則可改善峰形。

二、LC/MS/MS最適分析條件

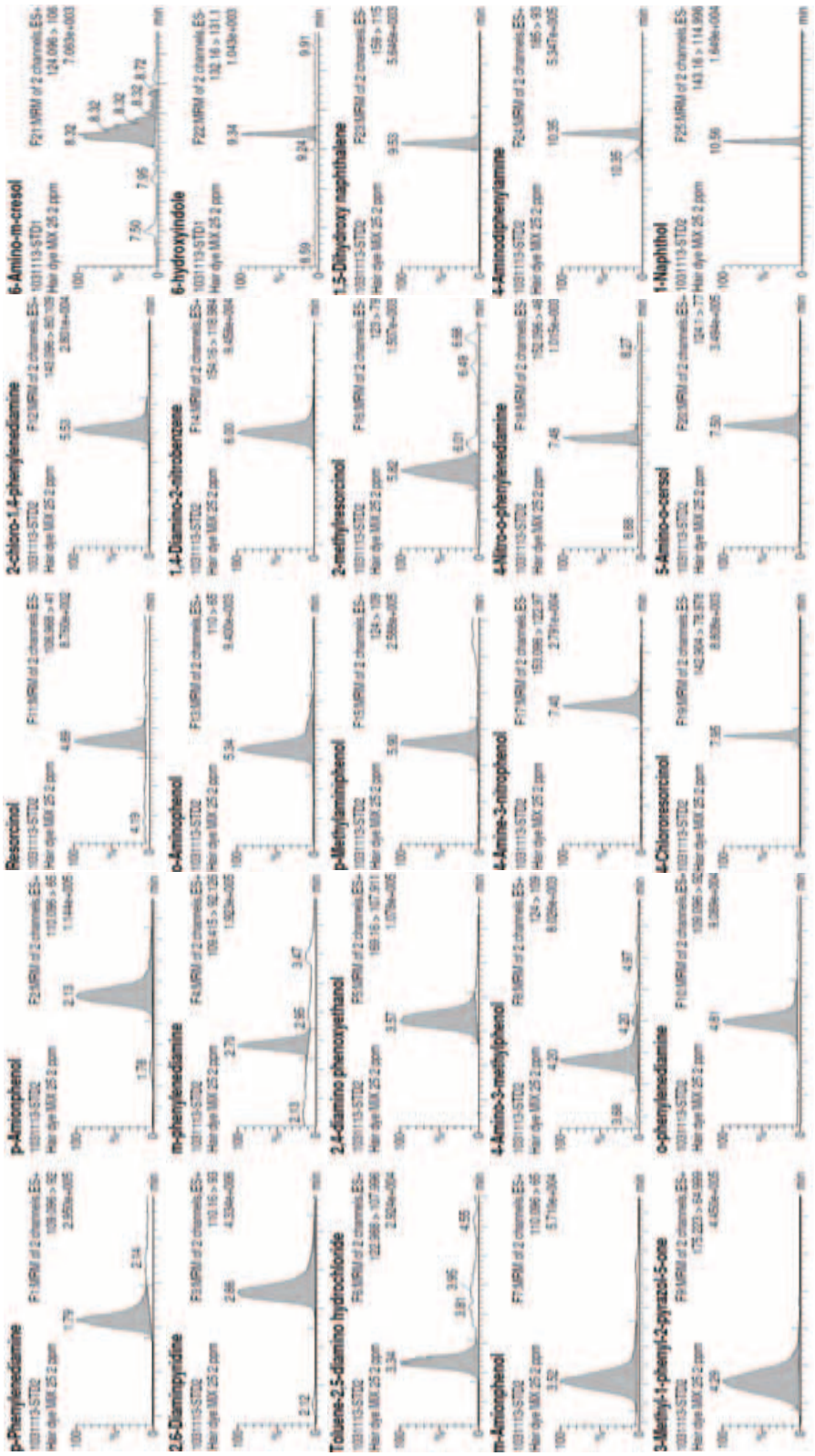
本研究分別針對Acquity UPLC BEH C18及Acquity UPLC HSS T3 2種層析管柱進行評估，結果Acquity UPLC HSS T3 (I.D. 2.1 × 100 mm, 1.8 μm)有較好的分析效果。移動相選擇則參考Rongjie等人研究[10]移動相A採用10 mM甲酸銨水溶液，分別比較不同pH值(pH 3, 6.5, 9)的影響，結果發現在pH 9的條件下有最好的峰形，而為了同時分析25種染髮劑成分，移動相A (10 mM甲酸銨水溶液，pH 9)與B(甲醇/乙腈，1:1，v/v)採梯度沖提(gradient)，條件如表一，流速為0.3 mL/min，可於15分鐘內完成分析。利用正/負離子電灑法多重反應偵測，所得之離子層析圖，如圖一所示。

三、質譜最佳條件

25種染髮劑成分於負離子掃描模式下，可得到*p*-aminophenol、2,6-diaminopyridine、resorcinol、2-methylresorcinol、*o*-Chloro-*p*-phenylenediamine、4-amino-3-nitrophenol、6-hydroxyindiole、4-chlororesorcinol、1,5-dihydroxynaphthalene之去質子化分子(deprotonated molecule，[M-H$^-$])，分別為110、110、109、123、152、

表一、梯度沖提(gradient)條件

Time (min)	A (%)	B (%)
0 → 3	95 → 95	5 → 5
3 → 8	95 → 70	5 → 30
8 → 10	70 → 5	30 → 95
10 → 13	5 → 5	95 → 95
13 → 13.5	5 → 95	95 → 5
13.5 → 15	95 → 95	5 → 5



圖一、LC-MS/MS於化粧品中25種染髮劑成分之多重反應偵測圖譜

表二、串聯式質譜儀電灑游離法參數設定

Parameter	Value
Capillary (kV)	2.85
Soure Temperatuure (℃)	150
Desolvation Temperatuure (℃)	500
Desolvation gas flow (L/hr)	900
Collsion Gas Flow(mL/min)	0.16

132、143及159 m/z；而在正離子掃描模式下，可得到*p*-Phenylenediamine、toluene 2,5-diamin、*o*-phenylenediamine、*m*-aminophenol、*o*-aminophenol、*p*-Nitro-*o*-phenylenediamine、*p*-methylaminophenol、2-nirto-1,4-diaminobenzonee、5-amino-*o*-cresol、6-amino-*m*-cresol、phenyl methyl pyrazolone、N-phenyl-*p*-phenylenediamine、2,4-diaminophenoxyethanol、4-amino-*m*-cresol、1-naphthol、*m*-phenylenediamine質子分子(protonated molecule，$[M+H^+]$)，分別為109、123、109、110、110、143、124、154、124、124、175、185、169、124、143及109 m/z。本研究方法使用串聯質譜儀以三段式四極桿進行分析，先於第一個四極桿(Q1)選擇一特定離子，於第二段四極桿(Q2)通入氬氣進行碰撞後，產生子代離子碎片，再由第三段四極桿(Q3)選擇特定子離子進行偵測，最後以儀器自動化調整其參數，所得最佳化參數值如表二。並於個別化合物之選擇反應偵測得到一個最佳化之條件，並尋找經氬氣碰撞後產生最強的子代離子為定量離子(quantitative ion)，次強為定性離子(confirming ion)以及最佳碰撞能量(表三)。

四、方法確效試驗

25種染髮劑成分混合標準品濃度介於0.005-250 μg/mL間，所繪製之標準曲線公式，判定係數(R^2)皆在0.9972以上。分別配製5種不同濃度之標準品溶液，於同日內及異日間分析，其結果如表四，同日內及異日間試驗之相對標準偏差，分別介於0.27-5.36%及0.11-11.33%之間，顯示出本研究方法具有良好之再現性。取經均質之植物染髮劑，添加25種染

表三、多重反應監測(Multiple Reaction Monitoring，MRM)條件

分析物	離子化模式	離子對 前驅離子(*m/z*) >產物離子(*m/z*)	進樣錐電壓 (V)	碰撞能量 (eV)
2,6-diaminopyridine	ESI^-	110 > 93[a]	38	15
		110 > 66		25
phenyl methyl pyrazolone	ESI^+	175 > 65[a]	44	24
		175 > 106		16
5-amino-*o*-cresol	ESI^+	124 > 77[a]	35	20
		124 > 109		15
m-phenylenediamine	ESI^+	109 > 92[a]	36	12
		109 > 65		20
2,4-diamino phenoxyethanol	ESI^+	169 > 124[a]	38	10
		169 > 108		14
2-nirto-1,4-diaminobenzene	ESI^+	154 > 91[a]	34	22
		154 > 119		14
m-aminophenol	ESI^+	110 > 65[a]	38	18
		110 > 93		15

表三、多重反應監測(Multiple Reaction Monitoring，MRM)條件(續)

分析物	離子化模式	離子對 前驅離子(*m/z*) >產物離子(*m/z*)	進樣錐電壓 (V)	碰撞能量 (eV)
N-phenyl-*p*-phenylenediamine	ESI^+	185 > 93 [a] 185 > 108	40	30 20
p-phenylenediamine	ESI^+	109 > 92 [a] 109 > 65	36	12 20
p-aminophenol	ESI^-	110 > 65 [a] 110 > 93	38	20 15
o-phenylenediamine	ESI^+	109 > 92 [a] 109 > 65	36	14 20
p-methylaminophenol	ESI^+	124 > 109 [a] 124 > 80	38	16 40
4-amino-3-nitrophenol	ESI^-	153 > 123 [a] 153 > 118	22	6 8
4-chlororesorcinol	ESI^-	143 > 79 [a] 143 > 107	32	14 8
1-naphthol	ESI^-	143 > 115 [a] 143 > 41	52	18 55
4-amino-*m*-cresol	ESI^+	124 > 109 [a] 124 > 77	45	25 35
o-aminophenol	ESI^+	110 > 65 [a] 110 > 93	45	20 30
toluene 2,5-diamine	ESI^+	123 > 108 [a] 123 > 77	34	12 24
o-chloro-*p*-phenylenediamine	ESI^-	143 > 80 [a] 143 > 108	36	20 12
p-nitro-*o*-phenylenediamine	ESI^-	152 > 46 [a] 152 > 105	34	30 18
6-amino-*m*-cresol	ESI^+	124 > 106 [a] 123 > 80	36	20 25
1,5-dihydroxy naphthalene	ESI^-	159 > 115 [a] 159 > 131	30	30 25
6-hydroxyindiole	ESI^-	132 > 131 [a] 132 > 104	38	20 22
2-methylresorcinol	ESI^-	123 > 79 [a] 123 > 55	32	12 14
resorcinol	ESI^-	109 > 41 [a] 109 > 65	34	16 8

a. 定量離子對

表四、25種染髮劑之同日(intar-day)及異日(inter-day)間重複性分析結果

Componds	Concentration (μg/mL)					RSD (%)	
	1	2	3	4	5	Intraday [a]	Interday [b]
2,6-diaminopyridine	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.15 - 3.25	0.45 - 10.86
phenyl methyl pyrazolone	0.01	0.02	0.25	0.50	1.0	0.64 - 7.41	0.46 - 8.21
5-amino-*o*-cresol	0.02	0.05	0.10	0.20	0.25	0.17 - 1.0	0.92 - 8.0
m-phenylenediamine	0.05	0.10	0.20	0.25	0.5	0.05 - 1.91	0.12 - 6.18
2,4-diaminophenoxyethanol	0.1	0.20	0.25	0.50	1.0	0.34 - 2.23	0.64 - 4.01
2-nitro-1,4-diaminobenzone	0.1	0.20	0.25	0.50	1.0	0.33 - 2.64	0.58 - 9.87
m-aminophenol	0.2	0.25	0.50	1.0	2.0	0.33 - 2.06	0.23 - 2.79
N-phenyl-*p*-phenylenediamine	0.2	0.25	0.50	1.0	2.0	0.36 - 5.31	0.51 - 6.22
p-phenylenediamine	0.5	1.0	2.0	2.50	5.0	0.18 - 2.44	0.36 - 9.75
p-aminophenol	0.5	1.0	2.0	2.50	5.0	0.09 - 0.79	0.24 - 5.13
o-phenylenediamine	0.5	1.0	2.0	2.50	5.0	0.29 - 1.86	0.31 - 3.46
p-methylaminophenol	0.5	1.0	2.0	2.50	5.0	0.22 - 2.13	0.45 - 8.62
4-amino-3-nitrophenol	0.5	1.0	2.0	2.50	5.0	0.50 - 2.23	0.44 - 8.55
4-chlororesorcinol	0.5	1.0	2.0	2.50	5.0	0.12 - 4.27	0.53 - 3.82
1-naphthol	0.5	1.0	2.0	2.50	5.0	0.69 - 3.58	0.07 - 2.93
4-amino-*m*-cresol	1.0	2.0	2.5	5.0	10.0	0.39 - 2.34	0.20 - 5.60
o-aminophenol	1.0	2.0	2.5	5.0	10.0	0.14 - 3.92	0.23 - 9.34
toluene 2,5-diamin	2.0	2.5	5.0	10.0	20.0	0.44 - 1.02	0.65 - 11.17
o-chloro-*p*-phenylenediamine	2.0	2.5	5.0	10.0	20.0	0.85 - 4.82	0.53 - 8.61
p-nitro-*o*-phenylenediamine	2.0	2.5	5.0	10.0	20.0	0.85 - 4.82	0.53 - 8.61
6-amino-*m*-cresol	2.0	2.5	5.0	10.0	20.0	0.10 - 3.25	7.27 - 9.76
1,5-dihydroxynaphthalene	2.0	2.5	5.0	10.0	20.0	1.00 - 7.60	0.81 - 9.71
6-hydroxyindiole	2.0	2.5	5.0	10.0	20.0	0.58 - 3.01	0.41 - 5.72
2-methylresorcinol	20.0	25.0	50.0	100.0	200.0	0.22 - 2.95	0.27 - 5.40
resorcinol	25.0	50.0	100.0	200.0	250.0	0.22 - 1.66	0.13 - 8.77

a. n=3, Repeat injection three times on the same day
b. n=9, Repeat injection three times each day and a successive three-day

髮劑混合標準液，使其濃度分別介於0.1-2000 mg/g，經稀釋後上其濃度為0.005-100 mg/mL所得之添加回收率如表五所示，其回收率介於78.5-116.7%之間，相對標準偏差(RSD)均小於8.6%，由結果得知，本分析方法具有良好之回收率。由於各分析物感度不一致，以定性離子訊噪比大於3且定量離子訊噪比大於10之最低濃度為檢驗方法之定量極限，25種染髮劑之定量極限介於0.1-500 mg/g(表七)。

五、標準添加法

當檢體中之基質(matrix)會干擾待測物的訊號大小時，此現象稱為基質干擾，基質干擾物會影響分析物於質譜儀之離子化情形，可能造成抑制或增強訊號，當檢體經適當前處理將大部分的干擾基質除去，便可利用標準曲線來定量，若經前處理仍無法有效降低基質干擾時，則可以利用標準添加法來取代標準品之標準曲線，透過校正以降低基質所造成之干擾

表五、25種染髮劑之添加回收結果

Componds	Spiked conc. (μg /mL)	Recovery (%) Mean[a]	CV (%)
2,6-diaminopyridine	0.005	117.2	2.86
	0.01	106.6	1.12
	0.02	95.0	1.17
phenyl methyl pyrazolone	0.01	94.1	2.40
	0.02	92.3	3.91
	0.05	91.1	2.87
5-amino-*o*-cresol	0.02	108.5	1.56
	0.05	103.9	1.43
	0.1	103.3	0.90
m-phenylenediamine	0.05	99.7	2.69
	0.1	99.6	4.58
	0.25	102.0	1.15
2,4-diaminophenoxyethanol	0.1	103.7	4.85
	0.5	83.9	1.77
	1.0	96.8	0.87
2-nitro-1,4-diaminobenzone	0.1	97.5	5.47
	0.2	101.5	1.02
	0.25	103.7	1.78
m-aminophenol	0.2	102.3	0.49
	0.25	97.4	2.12
	0.5	95.5	1.87
N-phenyl-*p*-phenylenediamine	0.2	101.2	1.14
	0.5	105.4	1.32
	1.0	102.2	1.62
p-phenylenediamine	0.5	78.7	3.21
	1.0	111.0	2.87
	2.5	102.5	2.26
p-aminophenol	0.5	106.0	0.19
	1.0	111.4	1.59
	2.5	99.8	0.75
o-phenylenediamine	0.5	105.7	2.43
	1.0	93.8	2.0
	2.0	99.9	3.80
p-methylaminophenol	0.5	78.5	3.31
	1.0	94.0	0.54
	2.0	106.2	1.11
4-amino-3-nitrophenol	0.5	101.8	5.74
	1.0	95.6	1.12
	2.0	100.0	0.49
4-chlororesorcinol	0.5	110.8	0.41
	1.0	99.4	2.08
	2.0	99.7	1.83
1-naphthol	0.5	90.8	2.24
	1.0	92.0	4.91
	2.0	94.5	0.69
4-amino-*m*-cresol	1.0	119.1	4.89
	2.5	88.4	3.84
	5.0	97.1	2.08
o-aminophenol	1.0	99.2	0.29
	2.0	99.3	1.69
	2.5	99.8	1.44
toluene 2,5-diamine	2.0	90.6	8.64
	2.5	110.8	2.14
	5.0	101.2	0.38
o-chloro-*p*-phenylenediamine	2.0	106.5	0.35
	2.5	98.9	5.00
	5.0	85.6	1.73
p-nitro-*o*-phenylenediamine	2.0	91.3	9.0
	2.5	117.6	0.67
	5.0	101.7	1.30
6-amino-*m*-cresol	2.0	105.9	3.50
	2.5	110.5	1.67
	5.0	97.2	3.65
1,5-dihydroxynaphthalene	2.0	107.5	3.35
	2.5	105.4	0.76
	10.0	107.0	0.71
6-hydroxyindiole	2.0	98.4	1.33
	2.5	103.1	0.82
	5.0	107.4	4.54
2-methylresorcinol	20.0	94.4	3.08
	25.0	106.3	1.75
	50.0	93.3	1.82
resorcinol	25.0	93.4	1.62
	50.0	98.7	2.03
	100.0	102.3	2.21

a. n=3

表六、25種染髮劑之定量極限評估結果

編號	Compound	LOQ (mg/g)
1	2,6-diaminopyridine	0.1
2	phenyl methyl pyrazolone	0.2
3	5-amino-*o*-cresol	0.4
4	*m*-phenylenediamine	1
5	2,4-diaminophenoxyethanol	2
6	2-nitro-1,4-diaminobenzene	2
7	*m*-aminophenol	4
8	N-phenyl-*p*-phenylenediamine	4
9	*p*-phenylenediamine	10
10	*p*-aminophenol	10
11	*o*-phenylenediamine	10
12	*p*-methylaminophenol	10
13	4-amino-3-nitrophenol	10
14	4-chlororesorcinol	10
15	1-naphthol	10
16	4-amino-*m*-cresol	20
17	*o*-aminophenol	20
18	toluene 2,5-diamin	40
19	*o*-chloro-*p*-phenylenediamine	40
20	*p*-nitro-*o*-phenylenediamine	40
21	6-amino-*m*-cresol	40
22	1,5-dihydroxynaphthalene	40
23	6-hydroxyindiole	40
24	2-methylresorcinol	400
25	resorcinol	500

[11]。由於染髮劑基質複雜，為確認基質效應，將已知濃度染髮劑標準品加入多個經萃取處理後檢體，修正由檢體萃取溶液中基質成分所導致標準曲線斜率偏差之方法，其結果與標準曲線所定量之結果如表七，顯示無明顯之基質效應。

六、市售染髮劑樣品分析

應用本研究所建立之方法檢驗市售染髮劑共10件，結果除1件宣稱植物護色，1件為髮表著色劑均未檢出染髮劑成分外，其餘8件染髮劑皆符合原查驗登記所標示染髮劑成分。

表七、標準曲線法及標準添加法分析市售染髮劑結果

p-Aminophenol 檢體編號	標準曲線 檢體中含量(%) [a]	標準添加法 檢體中含量(%) [a]
HD004	0.50	0.53
HD005	1.70	1.84
HD008	0.47	0.43

a. n=3

本研究利用UPLC/MS/MS建立化粧品中25種染髮劑成分檢驗方法，可以取代傳統TLC及HPLC等分析方法，有效降低分析時間及檢驗誤判之可能性。本方法將提供各界檢驗染髮劑成分之參考。

參考文獻

1. 陳麗舟、陳合進、陳載永。2007。植物色素應用於染髮劑之介紹。林業研究季刊，29(2): 89-96。
2. Khumalo, N. P., Jessop, S. and Ehrlich, R. 2006. Prevalence of cutaneous adverse effects of hairdressing: a systematic review. Arch. Dermatol. 142: 377-383.
3. 總統府公報。2002。化粧品衛生管理條例。91.06.12總統華總一義字第09100119210號令。
4. Shao, B. H., Xu, X. Z., Yan, J. W. and Fu, X. Y. 2001. Quantitative determination of commercial oxidation hair dyes by resversed-phase HPLC. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies. 24(2): 241-249.
5. Wang, S. P. and Huang, T. W. 2005. Separation and determination of aminophenols and phenylenediamines by liquid chromatography and micellar electrokinetic capillary chromatography. Analytica Chimica Acta 534: 207-214.
6. Ma, Q., Bai, H., Ding, Y. and *et al.* 2009. Determination of 8 water-soluble colorants in cosmetics by HPLC and verified by LC-MS/

MS. Chinese Academy of Inspection and Quarantine 30: 216-218.

7. Huang, M., Russo, R., Fookes, B. G. and Sigman, M. E. 2005. Analysis of Fiber Dyes By Liquid Chromatography Mass Spectrometry (LC-MS) with Electrospray Ionization: Discriminating Between Dyes with Indistinguishable UV-Visible Absorption Spectra. J Forensic Sci. 50(3): 1-8.
8. Chambers, S., Ziling Lu, D. M. and Mazzeo, J. R. 2007. Systematic and comprehensive strategy for reducing matrix effects in LC/MS/MS analyses. J Chromatogr. B. 852: 22-34.
9. 衛生福利部食品藥物管理署。2009。建議檢驗方法。染髮劑中含苯二胺與胺酚類成分鑑別及含量測定方法。[http://www.fda.gov.tw/TC/siteList.aspx?sid=1574]。
10. Fu, R., Cao, M. and Wang, Y. 2012. Fast analysis of hair dyes using an Agilent Poroshell 120 Bouns-RP column by UHPLC and LC/MS/MS. Application Note, Agilent Technologies lnc. publication Number 5991-1289 EN.
11. 江宗霖。2009。以高效相層析儀搭配螢光偵測器檢測水樣中Xanthene dye的含量。國立中央大學化學系碩士論文。

Determination of Hair Dye Ingredients in Cosmetics by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

SHIN-HAO CHEN, SHOU-CHIEH HUANG, YU-PEN CHEN, HSIU-KUAN CHOU AND HWEI-FANG CHENG

Division of Research and Analysis, TFDA

ABSTRACT

A specific and rapid liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC/MS/MS) method was developed to simultaneously determi ne 25 hair dye ingredient, including 2,6-diaminopyridine, phenyl methyl pyrazolone, 5-amino-*o*-cresol, *m*-phenylenediamine, 2,4-diaminophenoxyethanol, 2-nitro-1,4-diaminobenzene, *m*-aminophenol, n-phenyl-*p*-phe nylenediamine, *p*-phenylenediamine, *p*-aminophenol, *o*-phenylenediamine,p-methylaminophenol, 4-amino-3-nitrophenol, 4-chlororesorcinol, 1-na phthol, 4-amino-*m*-cresol, *o*-aminophenol, toluene 2,5-diamine, *o*-chloro-*p*-phenylenediamine, *p*-nitro-*o*-phenylenediamine, 6-amino-*m*-cresol, 1,5-dihydroxynaphthalene, 6-hydroxyindiole, 2-methylresorcinol and resorcinol in commercial hair dye products. The linearities and recoveries of the method were observed at the concentration range of 0.005-250 μg/mL and 78.5-116.7%, respectively. The method had been successfully applied to screen 10 commercial hair dye products. The samples were prepared in 50% methanol and then separated using an Acquity UPLC HSS T3 (I.D. 2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm) column with gradient elution containing 10 mM ammonium formate (adjusted to pH 9 with ammonia) and methanol/acetonitrile (1:1, v/v). The survey indicated that all the samples complied with the regulatory requirments.

Key words: cosmetics, hair dyes, LC/MS/MS