

# 国家标准《化妆品中乙酰胆碱及其盐类的测定 液相色谱-串联质谱法》

## 征求意见稿编制说明

### 一、工作简况

#### 1. 任务来源

本标准根据国标委发[2024] 25号《国家标准化管理委员会关于下达2024年第三批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》进行制定，项目名称《化妆品中乙酰胆碱及其盐类的测定 液相色谱-串联质谱法》，计划编号20241550-T-607，主要起草单位中国检验检疫科学研究院。项目周期18个月，计划应完成时间2025年11月。

#### 2. 制定背景

乙酰胆碱是一种兴奋性神经递质，对中枢神经系统、外周神经系统以及心血管系统具有重要的生理学与药理学作用，在机体学习与记忆、运动、免疫应答、镇痛以及药物依赖等过程中发挥着重要作用，合理的乙酰胆碱的浓度水平是机体发挥正常生物功能的基础。

随着年龄的增长，体内的乙酰胆碱水平会逐渐下降，因此失去肌肉张力，导致肌肉下垂，皮肤松弛，使皮肤重新变得紧致，一种解决办法就是增加皮肤和肌肉中乙酰胆碱的水平。因此，维持机体内合理的乙酰胆碱浓度水平对机体维持其各项生理功能尤为关键。而长期服用含有乙酰胆碱的化妆品，将会导致消费者体内乙酰胆碱水平偏高，记忆、语言、运动以及思维等方面将会受阻，更有严重者会患上阿尔茨海默症，严重影响患者生活质量。团队曾在一例化妆品样品中检出与乙酰胆碱前体离子  $m/z$  146.11756 质量数非常接近的离子信号  $m/z$  146.11713，质量偏差为-2.9 ppm，通过该离子进行二级质谱分析与标准品二级质谱图比对分析后，确认该离子信号峰为乙酰胆碱或其盐类的前体离子 $[M+H]^+$ 。

《化妆品安全技术规范》（2015年版）规定了乙酰胆碱及其盐类不得作为化妆品组分使用，即禁止在化妆品生产过程中使用乙酰胆碱及其盐类。本标准拟优化采用溶剂进行化妆品中乙酰胆碱及其盐类的高效萃取，采用高效液相色谱-串联质谱进行分离测定，方法灵敏、具有通用性和广泛性，特将本方法申请为推荐性国家标准，起到规范作用。

经中国标准研究中心标准管查询，目前国内外尚无测定化妆品中乙酰胆碱及其盐类的方法，本标准采用液相色谱-串联质谱技术，建立化妆品中乙酰胆碱及其盐类的测定方法，为生产企业提供化妆品质量监控方法，为相关部门加强对化妆品的监管提供技术支持。

3. 主要工作过程

起草阶段：2024 年 5 月，根据国标委发[2023]58 号下达的国家标准制修订计划任务的通知，项目承担单位组建了标准编制工作小组，查询、收集和认真研究国内外标准及相关资料，并结合实验室的条件、化妆品基质类型和方法技术特点，初步设计实验方案，进行实验研究工作，优化确定了仪器检测条件，建立了化妆品的提取方法，考察和论证了方法的灵敏度、准确性、线性范围等，并组织单位进行了方法验证，于 2024 年 10 月 14 日完成并提交标准征求意见稿和编制说明。

4. 主要参加单位和工作组成员等

本标准由中国检验检疫科学研究院等单位负责联合起草。

二、标准编制原则和主要内容

2.1 标准编制原则

本标准的编制原则是既参考国外的最新方法技术，又考虑国内现有检测机构的检测能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。遵循 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015 《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的编写规则，并参考了原国家食品药品监督管理总局发布的《化妆品中禁用物质和限用物质检测方法验证技术规范》。

2.2 标准物质信息

乙酰胆碱及其盐类标准物质的信息见表 1，化学结构式见图 1。

表 1 化妆品中禁用物质乙酰胆碱及其四种常见盐类的基本信息

| 化合物      | 英文名称                      | CAS 编号    | 分子式  | 分子量   |
|----------|---------------------------|-----------|--|-------|
| 乙酰胆碱     | Acetylcholine             | 51-84-3   | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub>                   | 146.2 |
| 氯化乙酰胆碱   | Acetylcholine chloride    | 60-31-1   | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub> ·Cl               | 181.7 |
| 乙酰胆碱高氯酸盐 | Acetylcholine perchlorate | 927-86-6  | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub> ·ClO <sub>4</sub> | 245.7 |
| 碘化乙酰胆碱   | Acetylcholine iodide      | 2260-50-6 | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub> ·I                | 273.1 |
| 溴化乙酰胆碱   | Acetylcholine bromide     | 66-23-9   | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub> ·Br               | 226.1 |

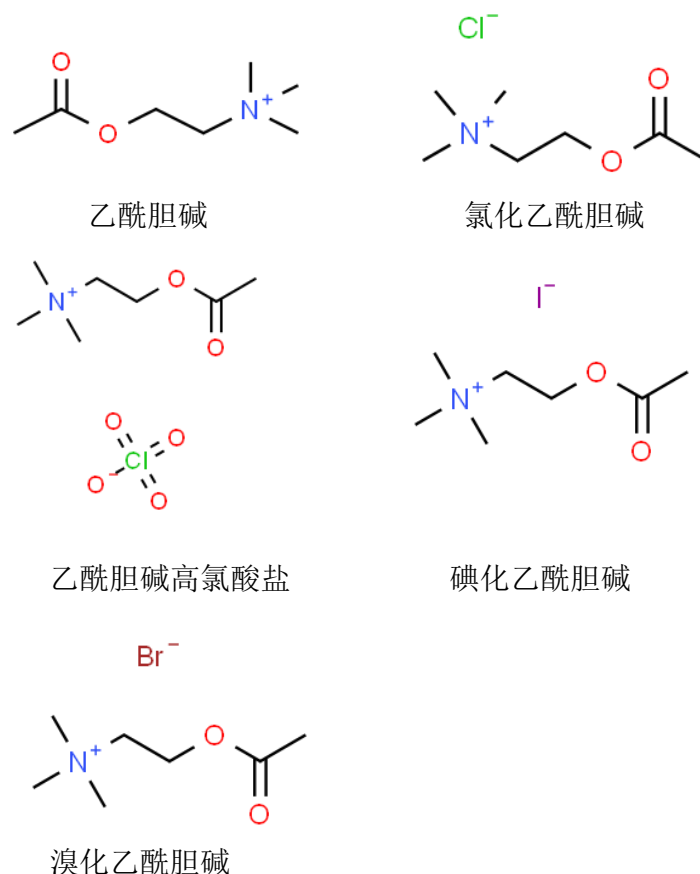


图 1 乙酰胆碱及其四种常见盐类氯化乙酰胆碱、乙酰胆碱高氯酸盐、碘化乙酰胆碱、溴化乙酰胆碱的化学结构式

## 2.3 方法条件及参数的优化

### 2.3.1 乙酰胆碱及其四种常见盐类的质谱响应

经文献查阅及主要标准品生产销售厂商（包括 Sigma-Aldrich、Dr. Ehrenstorfer、TRC、TCI、Fluka、TMStanard、BePure、CATO 等）咨询，目前乙酰胆碱的盐类试剂或标准品主要包括氯化乙酰胆碱、乙酰胆碱高氯酸盐、碘化乙酰胆碱和溴化乙酰胆碱，乙酰胆碱的其他盐类试剂或标准品则无从购买，表明上述四种乙酰胆碱盐类可能较为常见。乙酰胆碱及其四种盐类的 CAS 编号、分子式及分子量等信息见表 1，化学结构式见图 1。将乙酰胆碱、氯化乙酰胆碱、乙酰胆碱高氯酸盐、碘化乙酰胆碱及溴化乙酰胆碱标准品分别用 50% 乙腈-水（体积分数，下同）配制成浓度为 500  $\mu\text{g/mL}$  的标准储备溶液，然后用 50% 乙腈-水将其分别稀释至 100  $\text{ng/mL}$  的标准溶液。采用质谱仪蠕动泵直接进样，进样量 10  $\mu\text{L}$ ，通过优化离子源温度、毛细管电压、锥孔电压、脱溶剂气（氮气）流速及温度、锥孔气体（氮气）流速等质谱仪参数，发现乙酰胆碱及其四种常见盐类的前体离子均为  $m/z$  146，表明乙酰胆碱作为一种季铵型化合物，带有正电荷，属于强碱化合物，其盐类化合物氯化乙酰胆碱、乙酰胆碱高

氯酸盐、碘化乙酰胆碱及溴化乙酰胆碱在溶液中溶解时，氯离子、高氯酸根、碘离子及溴离子已分别解离，因此，经电喷雾离子源进入质谱仪后，乙酰胆碱及其四种盐类化合物均表现为乙酰胆碱前体离子  $m/z$  146 的信号峰，然后施加碰撞能量（碰撞气为氩气），碎片离子均为  $m/z$  87 和  $m/z$  60。采用流动相体系进行洗脱时，乙酰胆碱及其四种盐类的色谱保留行为完全相同（图 2），因此，综合上述实验结果，本实验选择乙酰胆碱为代表化合物，作为研究对象考察乙酰胆碱及其盐类在不同剂型化妆品中的提取技术、色谱分离方法及所建方法的方法学参数等。

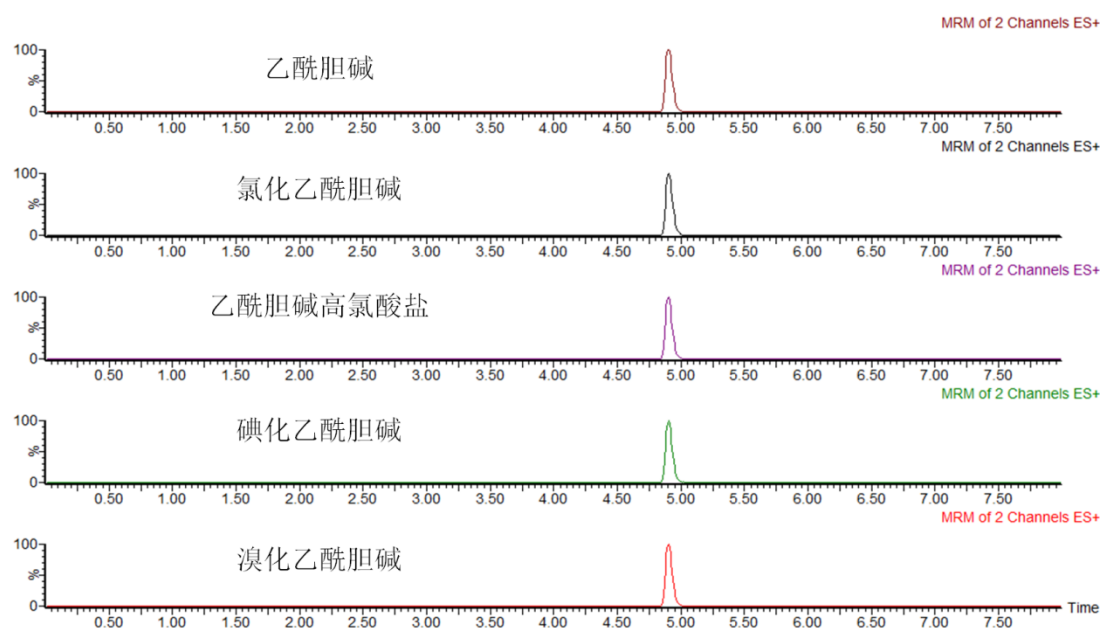


图 2 乙酰胆碱及其四种常见盐类的 MRM 色谱图

### 2.3.2 质谱分析参数的优化

实验对乙酰胆碱的质谱分析参数进行了优化。通过对乙酰胆碱前体离子和碎片离子质谱分析条件的优化，采取选择监测一个母离子和两个子离子的质谱扫描方式，即多反应监测（MRM）模式，对乙酰胆碱进行质谱采集参数的优化，包括毛细管电压、锥孔电压、离子源温度、脱溶剂气及锥孔气流速、碰撞能量等，本实验最终确立的质谱分析参数如下：

- a) 电离方式：电喷雾正离子扫描
- b) 毛细管电压：3.2 kV
- c) 锥孔电压：28.0 V
- d) 离子源温度：150 °C
- e) 脱溶剂气：氮气，流速 1000 L/h，温度 500 °C
- f) 锥孔气：氮气，流速 50 L/h
- g) 碰撞气：氩气

h) 扫描模式：多反应监测（MRM）

实验最终优化乙酰胆碱及其盐类的前体离子、碎片离子等信息如表 2 所示：

表 2 乙酰胆碱及其盐类的前体离子、碎片离子等信息

| 物质名称     | 前体离子<br>( <i>m/z</i> ) | 碎片离子<br>( <i>m/z</i> ) | 锥孔电压<br>(V) | 碰撞能量<br>(eV) |
|----------|------------------------|------------------------|-------------|--------------|
| 乙酰胆碱及其盐类 | 146                    | 87*, 60                | 28          | 15, 10       |
| * 定量离子   |                        |                        |             |              |

2.3.3 色谱柱的选择

根据乙酰胆碱及其四种盐类的化学结构式及其相关理化性质，如乙酰胆碱的正辛醇-水分配系数 (log *Kow*) 为-3.45 (通过 EPI 软件预测，该软件由美国环境保护署与 Syracuse Research 公司开发，用于测定化合物的物理化学性质及环境归趋)，表明乙酰胆碱及其四种盐类的极性非常强，宜采用保留强极性化合物的色谱柱或亲水相互作用色谱 (HILIC) 柱进行分离。实验分别比较了两种宜保留强极性化合物的超高效液相反相色谱柱以及两款 HILIC 超高效液相色谱柱，包括 Waters ACQUITY UPLC HSS T3、Waters ACQUITY UPLC BEH Amide、Thermo Scientific Synchronis HILIC、Waters ACQUITY UPLC BEH HILIC 超高效液相色谱柱，实验结果表明，在前两款易于保留强极性化合物的色谱柱上，乙酰胆碱及其四种盐类均在 1.2 min 左右出峰，比较接近色谱系统死时间，在分析实际样品时，易受基质干扰；采用后两款 HILIC 色谱柱时，乙酰胆碱及其四种盐类的保留时间合理 (4 至 5 min 之间)，且响应强度高 (图 3)，综合考虑两款 HILIC 色谱柱的化合物保留情况以及质谱响应强度等指标，实验选择 Waters ACQUITY UPLC BEH HILIC (1.7 μm, 100 mm × 2.1 mm) 色谱柱进行后续优化实验。

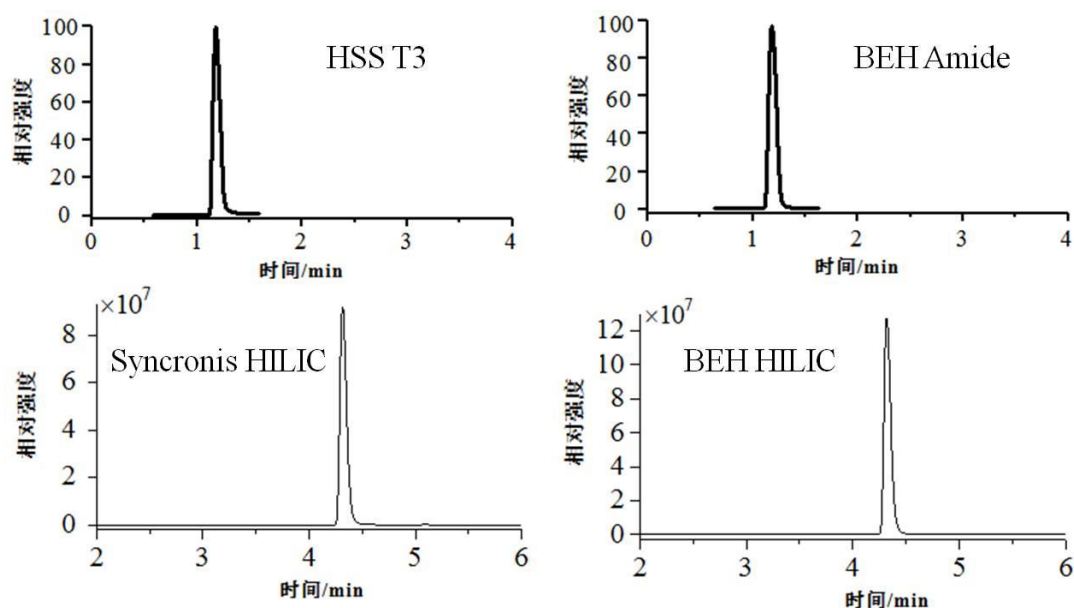


图3 乙酰胆碱及其四种盐类在四款不同极性色谱柱中的保留情况

### 2.3.4 流动相的选择及洗脱条件的优化

实验采用 Waters ACQUITY UPLC BEH HILIC (1.7  $\mu\text{m}$ , 100 mm  $\times$  2.1 mm) 色谱柱继续进行流动相体系的优化。首先选择常见的有机溶剂甲醇和乙腈分别与水组成二元流动相，分别采用 50% 体积比例进行等度洗脱 5 min，实验结果表明，50% 甲醇-水作为流动相体系等度洗脱时，出峰时间处于死时间内，50% 乙腈-水作为流动相体系时，出峰时间较合理，且质谱响应强度高于前者流动相体系（图 4），因此，实验初步选择乙腈-水作为二元流动相进行洗脱。由于上述两种二元流动相体系洗脱时，色谱峰均表现为峰形较宽，不利于实际样品定量，因此，考虑在流动相中加入缓冲体系。实验首先在乙腈-水二元流动相中的水系中分别加入 10 mM 乙酸铵和 0.05% 甲酸缓冲体系以及 10 mM 乙酸铵和 0.05% 乙酸缓冲体系，考察乙酰胆碱在上述两种二元流动相体系中的峰形及质谱响应情况，实验结果表明，乙腈-水（含 10 mM 乙酸铵和 0.05% 甲酸）以及乙腈-水（含 10 mM 乙酸铵和 0.05% 乙酸）作为流动相进行等体积比例洗脱时，峰形均尖锐对称，鉴于后者作为流动相体系时的乙酰胆碱质谱响应强度高于前者（图 5），因此，采用乙腈-水（含 10 mM 乙酸铵和 0.05% 乙酸）作为流动相体系继续进行酸浓度的优化。继续将流动相水中的乙酸浓度分别提高至 0.1% 和 0.2%，实验结果表明，乙腈-水（含 10 mM 乙酸铵和 0.1% 乙酸）作为流动相体系洗脱时，乙酰胆碱的质谱响应强度均高于乙腈-水（含 10 mM 乙酸铵和 0.05% 乙酸）和乙腈-水（含 10 mM 乙酸铵和 0.02% 乙酸）流动相体系，因此，实验选择乙腈-水（含 10 mM 乙酸铵和 0.1% 乙酸）作为二元流动相体系进行目标化合物洗脱，后续通过继续优化洗脱时间确立了最终的梯度洗脱程序（表 3）。

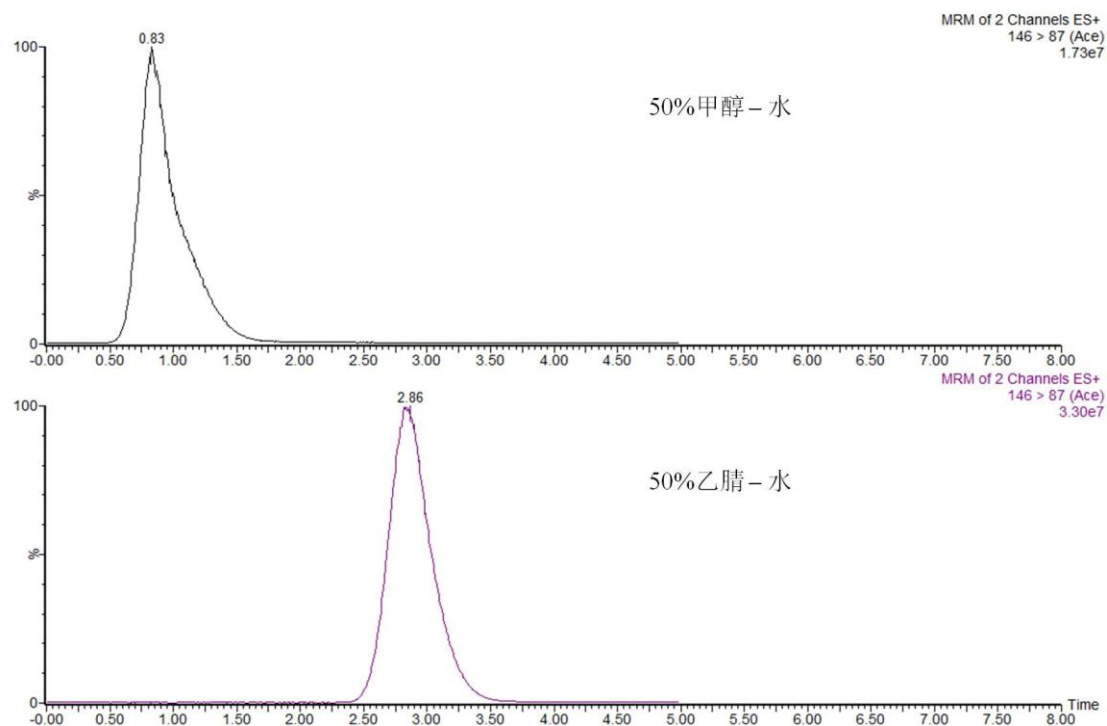


图4 分别采用 50% 甲醇-水（上）和 50% 乙腈-水（下）作为流动相洗脱 5 min 时乙酰胆碱定量离子的 MRM 色谱图

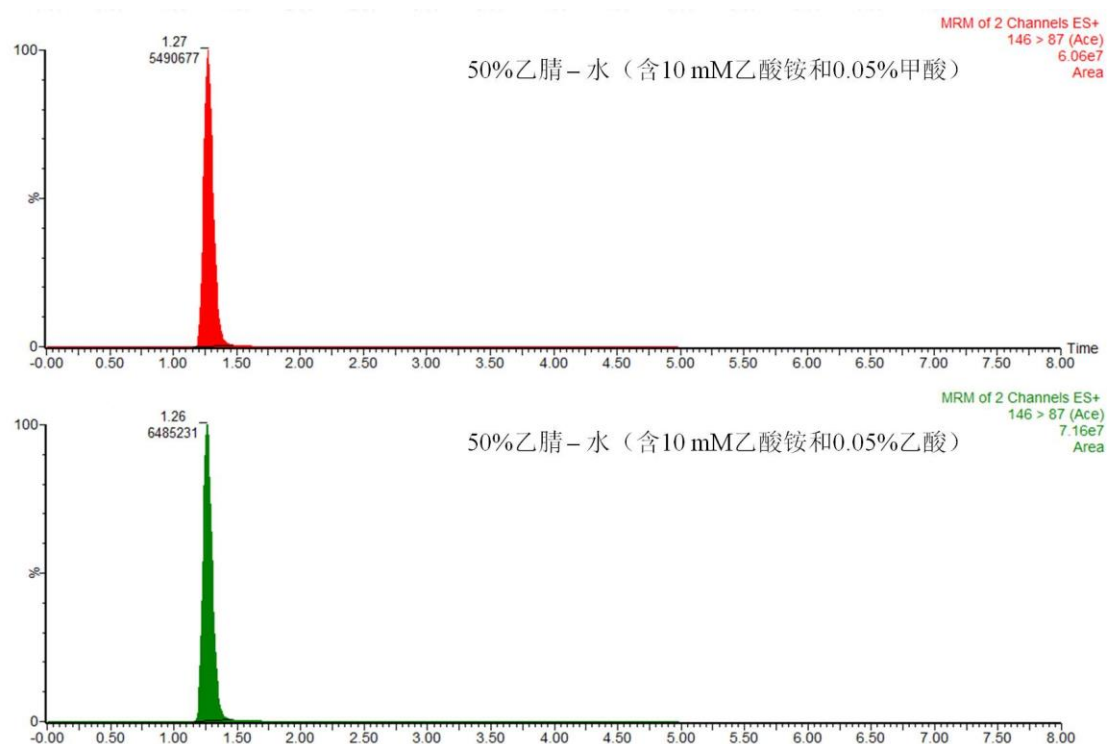


图5 分别采用 50% 乙腈-水（含 10 mM 乙酸铵和 0.05% 甲酸）（上）和 50% 乙腈-水（含 10 mM 乙酸铵和 0.05% 乙酸）（下）作为流动相洗脱 5 min 时乙酰胆碱定量离子的 MRM 色谱图

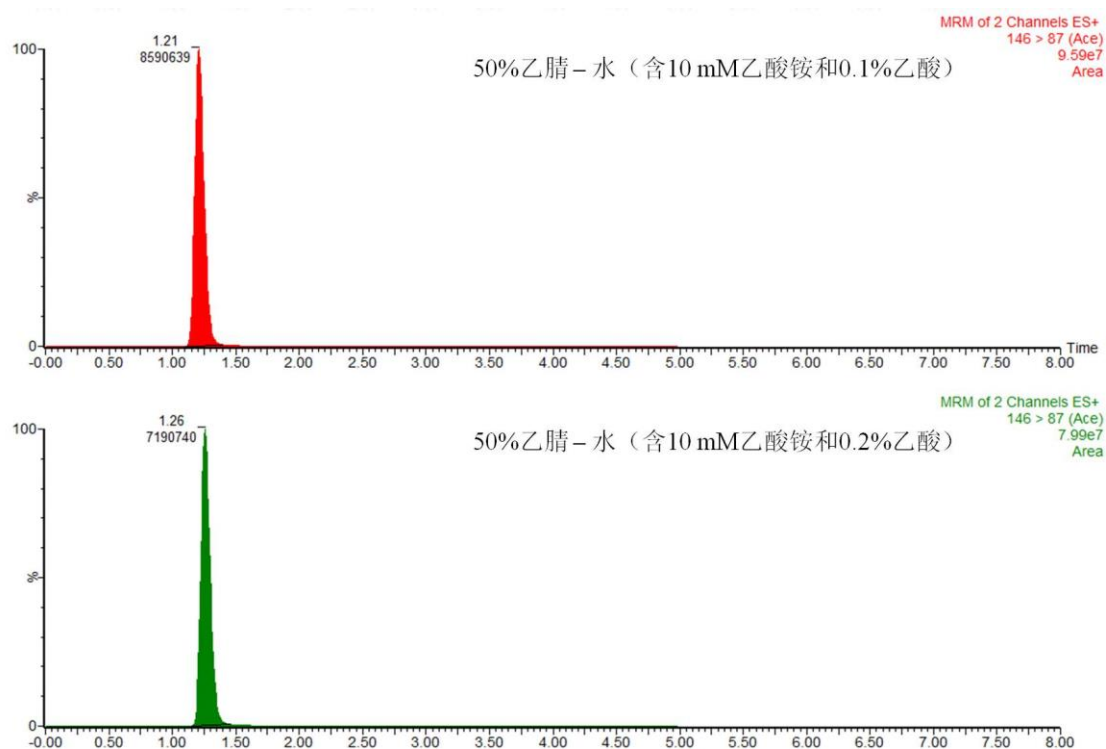


图 6 分别采用 50%乙腈-水（含 10 mM 乙酸铵和 0.1%乙酸）（上）和 50%乙腈-水（含 10 mM 乙酸铵和 0.2%乙酸）（下）作为流动相洗脱 5 min 时乙酰胆碱定量离子的 MRM 色谱图

本实验确立的超高效液相色谱条件如下：

- a) 色谱柱：色谱柱：HILIC 柱，1.7  $\mu\text{m}$ ，100 mm  $\times$  2.1 mm（内径），或相当者
- b) 流动相：A - 10 mM 乙酸铵水溶液（含 0.1%乙酸）；B - 乙腈
- c) 流速：0.3 mL/ min
- d) 柱温：30  $^{\circ}\text{C}$
- e) 进样量：2  $\mu\text{L}$
- f) 梯度洗脱程序：参见表 3

乙酰胆碱及其盐类标准溶液的液相色谱-选择离子质量色谱图件图 7。

表 3 流动相梯度洗脱程序

| 时间/min | %A | %B |
|--------|----|----|
| 0      | 60 | 95 |
| 2.0    | 60 | 95 |
| 4.0    | 40 | 60 |
| 6.0    | 40 | 60 |
| 6.1    | 60 | 95 |
| 8.0    | 60 | 95 |



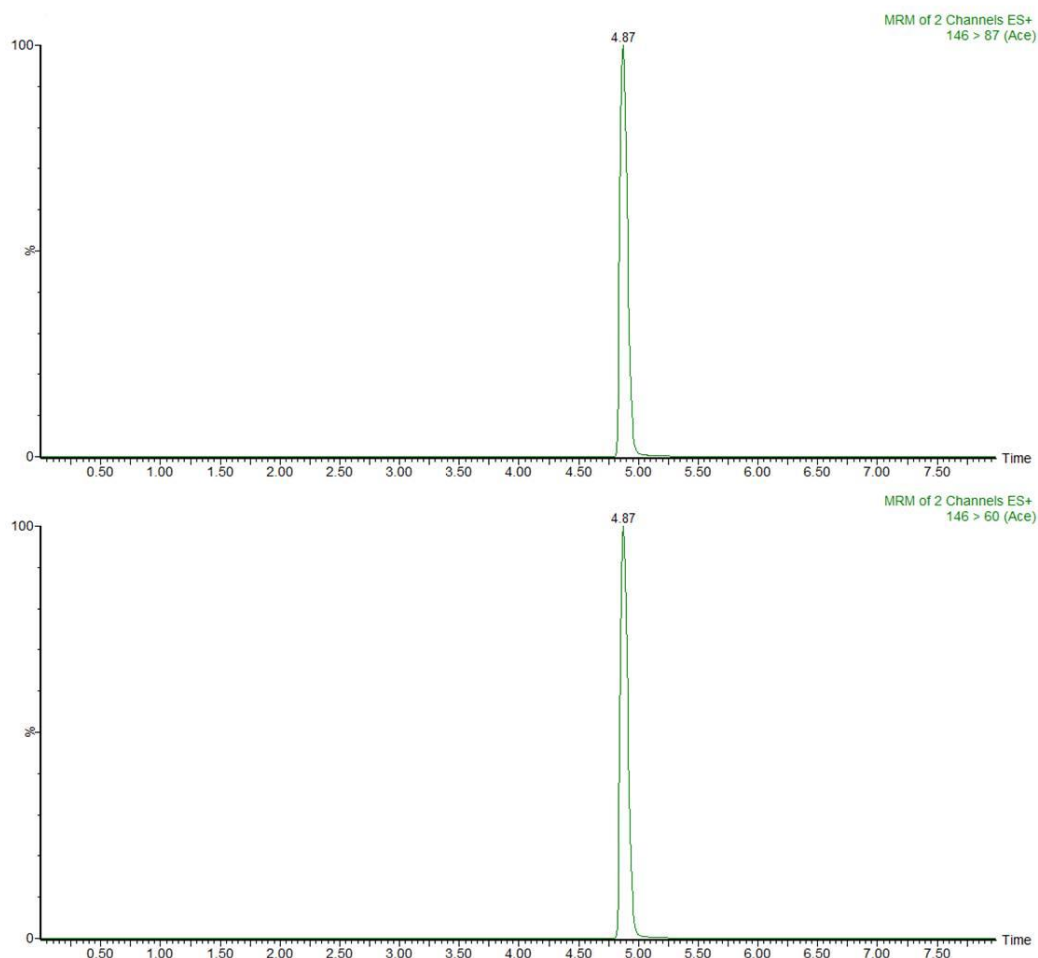


图 7 乙酰胆碱及其盐类标准溶液的选择离子质量色谱图

按照上述优化的色谱分离和质谱分析条件,如果试样中质量色谱峰保留时间与标准工作溶液一致(变化范围在 $\pm 2.5\%$ 之内),且样品中乙酰胆碱及其盐类的两个碎片离子的相对丰度与浓度相当标准溶液的相对丰度一致,允许偏差不超过表 4 的规定,则可判断样品中存在对应的目标分析物。

表 4 定性分析时相对离子丰度的最大允许偏差

| 相对离子丰度 K<br>/% | $K > 50$ | $50 \geq K > 20$ | $20 \geq K > 10$ | $K \leq 10$ |
|----------------|----------|------------------|------------------|-------------|
| 允许的最大偏差<br>/%  | $\pm 20$ | $\pm 25$         | $\pm 30$         | $\pm 50$    |

### 2.3.5 样品前处理条件的优化

本实验按照化妆品基质类型,将其分为水剂、膏霜、乳液和精油四大类。参照已有化妆品检测方法标准以及相关化妆品分析方法研究报道,实验采用超声辅助溶剂萃取方式进行化妆品中乙酰胆碱及其盐类的萃取。针对膏霜、乳液和精油类样品,鉴于其含有较大比例的油

脂，因此，实验采用正己烷进行除脂，而对于水剂类样品，鉴于其油脂类含量较低，实验不再采用正己烷等试剂进行除脂步骤。

分别称量 0.5 g 四种不同剂型的空白化妆品样品，制备 5 mg /kg 浓度的乙酰胆碱加标样品 ( $n=5$ )。鉴于乙酰胆碱及其盐类的溶解溶剂以及色谱流动相洗脱中采用的有机溶剂均为乙腈，因此，实验首先采用不同体积比例的乙腈-水，即 10%、20%、30%、40%、50%、60% 及 70% 乙腈-水进行目标化合物萃取，萃取开始前，先用 2 mL 50% 乙腈-水进行涡旋，使样品分散均匀。实验考察结果见图 8，乙酰胆碱及其盐类用不同体积比例的乙腈-水萃取时，随乙腈体积比例从 10% 增至 50% 时，平均回收率依次增高，水剂、膏霜、乳液和精油基质样品中的平均回收率分别从 56.7%、51.1%、49.7% 及 46.9% 增高至 92.7%、89.7%、90.4% 及 87.3%。当乙腈体积比例从 50% 提高至 70% 时，乙酰胆碱的平均回收率有所下降，表明溶剂中过高体积比例的乙腈不利于乙酰胆碱的萃取。综上，本实验选择 50% 乙腈-水对四种不同剂型化妆品中的乙酰胆碱及其盐类进行萃取，经 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后进行上机测试。

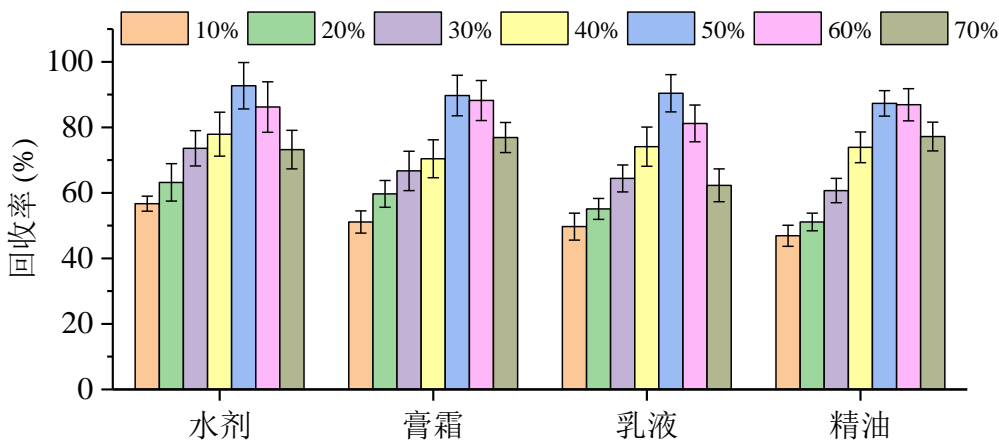


图 8 不同体积比例的乙腈-水作为萃取溶剂时乙酰胆碱的平均回收率考察 ( $n=5$ )

### 2.3.6 方法的特异性

为研究考察本标准方法的特异性，先后进样分析空白水剂、膏霜、乳液、精油类化妆品样品以及 200 ng/mL 乙酰胆碱标准溶液，MRM 色谱图依次见图 9 至图 12。实验结果表明，在目标物质的出峰时间范围内，水剂、膏霜、乳液和精油基质类型的空白样品中均无较强基质干扰峰出现，说明目标化合物的出峰时间合理，方法的特异性较好，可有效避免基质干扰。因此，实验采用 50% 乙腈-水配制及稀释的系列标准工作建立标准工作曲线进行定量测定。

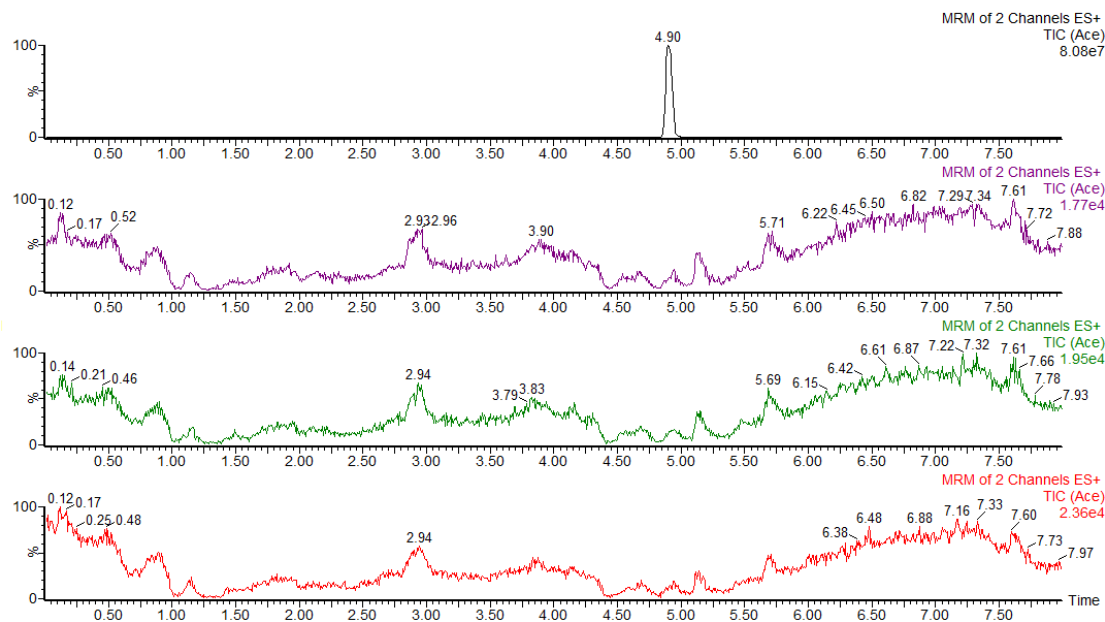


图 9 200 ng/mL 乙酰胆碱标准溶液剂空白水剂类化妆品样品的 MRM 色谱图

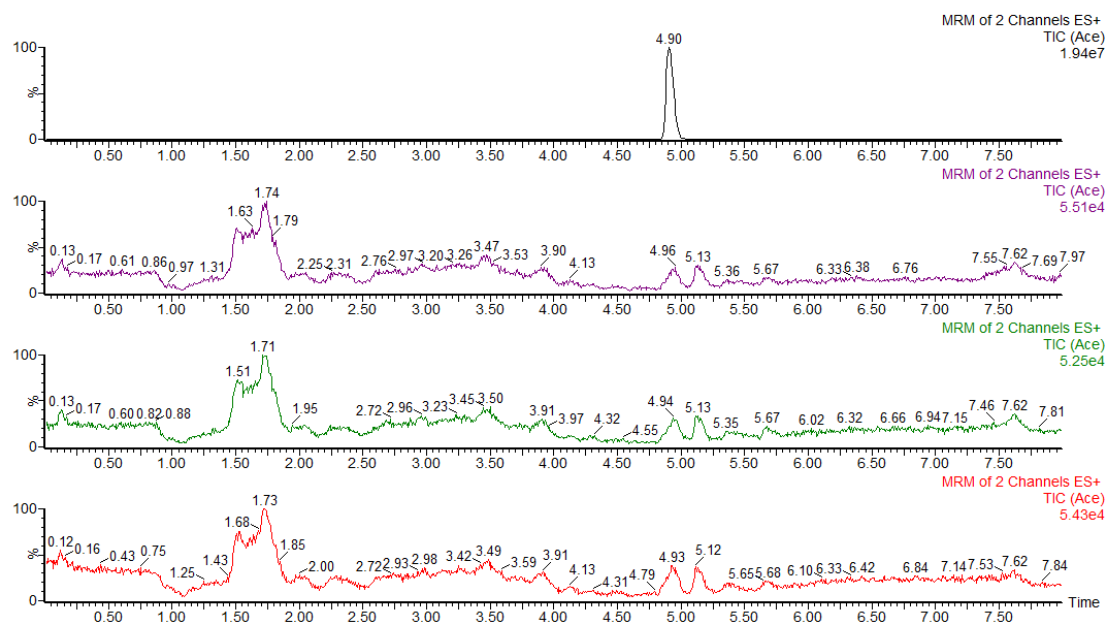


图 10 200 ng/mL 乙酰胆碱标准溶液剂空白膏霜类化妆品样品的 MRM 色谱图

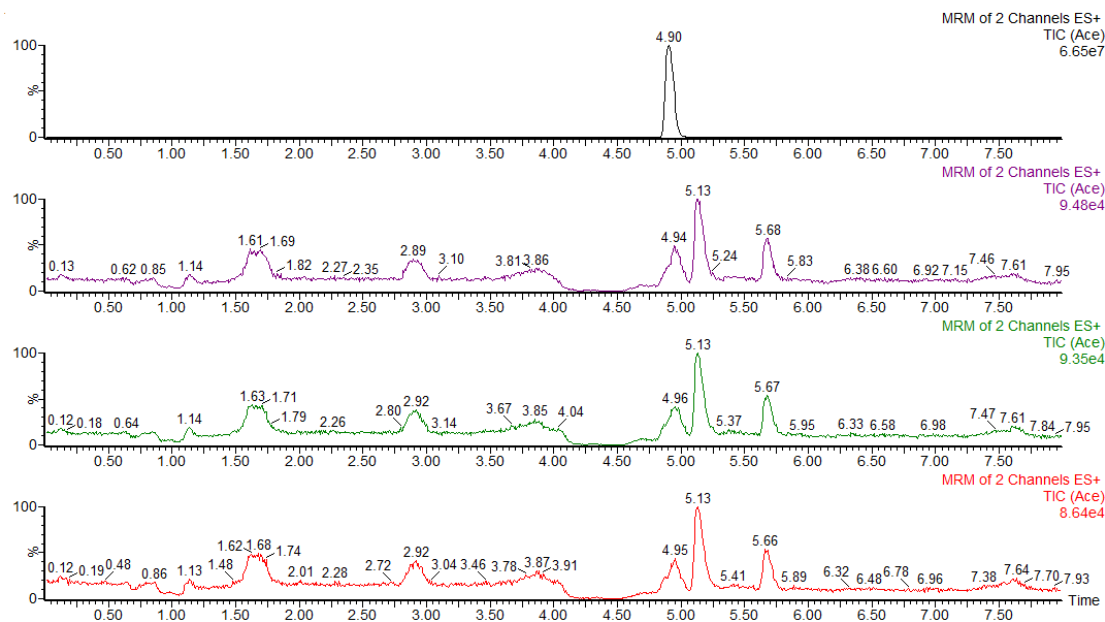


图 11 200 ng/mL 乙酰胆碱标准溶液剂空白乳液类化妆品样品的 MRM 色谱图

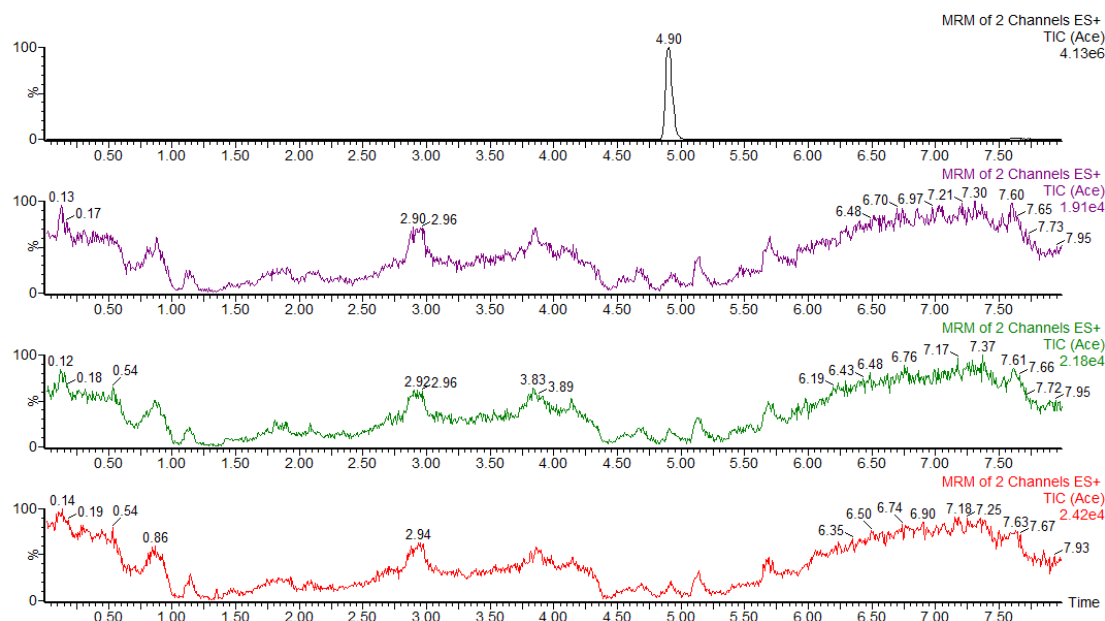


图 12 200 ng/mL 乙酰胆碱标准溶液剂空白精油类化妆品样品的 MRM 色谱图

基质效应是指样品中除分析物以外的组分会对分析物的分析产生明显的干扰,影响分析结果的准确性。基质效应可用空白基质和纯溶剂配制的相同浓度目标化合物的定量离子色谱峰面积比值进行评估,计算方法见公式(1),用MF表示。

$$\text{Matrix factor (MF)} = A_{\text{基质}} / A_{\text{溶剂}} \dots\dots\dots (1)$$

式中,  $A_{\text{基质}}$ ——空白基质配制的目标化合物的色谱峰面积;

$A_{\text{溶剂}}$ ——纯溶剂配制的目标化合物的色谱峰面积。

一般来说，基质效应  $MF > 1$ ，表明分析物存在基质增强效益； $MF < 1$ ，表明分析物存在基质抑制效应。在质谱分析中，当基质效应  $MF$  在 0.8-1.2 之间时，普遍认为基质效应是在可接受范围内。实验通过采用四种不同剂型的空白化妆品预处理后的试样溶液配制 100 ng/mL 的乙酰胆碱溶液进行基质效应的考察，实验结果表明基质效应  $MF$  介于 0.81 和 1.07 之间，表明所建立的分析方法基质效应在可接受范围内，可采用纯溶剂配制的标准品溶液建立标准工作曲线进行定量测定。

表 5 水剂、乳液、膏霜及精油类化妆品中 100 ng/mL 乙酰胆碱的基质效应

| 样品名称 | 基质效应 | 样品名称 | 基质效应 | 样品名称 | 基质效应 | 样品名称 | 基质效应 |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 水剂-1 | 0.86 | 乳液-1 | 0.81 | 膏霜-1 | 0.92 | 精油-1 | 0.81 |
| 水剂-2 | 0.91 | 乳液-2 | 0.91 | 膏霜-2 | 0.99 | 精油-2 | 0.86 |
| 水剂-3 | 1.04 | 乳液-3 | 0.83 | 膏霜-3 | 1.07 | 精油-3 | 0.94 |
| 水剂-4 | 1.07 | 乳液-4 | 0.92 | 膏霜-4 | 1.12 | 精油-4 | 0.90 |
| 水剂-5 | 0.96 | 乳液-5 | 0.94 | 膏霜-5 | 1.01 | 精油-5 | 0.87 |

2.3.7 线性关系

在本实验方法所确定的实验条件下，移取乙酰胆碱标准储备液，用 50%乙腈-水逐级稀释成分别含 200、100、50、20、10、5 ng/mL 的标准工作溶液，以峰面积（Y）对目标化合物相应的浓度（X，ng/mL）作标准曲线，实验结果表明：乙酰胆碱质量浓度在 5–200 ng/mL 范围内，质量浓度与色谱峰面积值呈良好线性关系，线性方程为  $Y=10717.2X+1951.34$ ，线性相关系数  $r>0.9999$ （图 13）。

Compound name: Ace  
Correlation coefficient:  $r = 0.999956$ ,  $r^2 = 0.999911$   
Calibration curve:  $10717.2 * x + 1951.34$   
Response type: External Std, Area

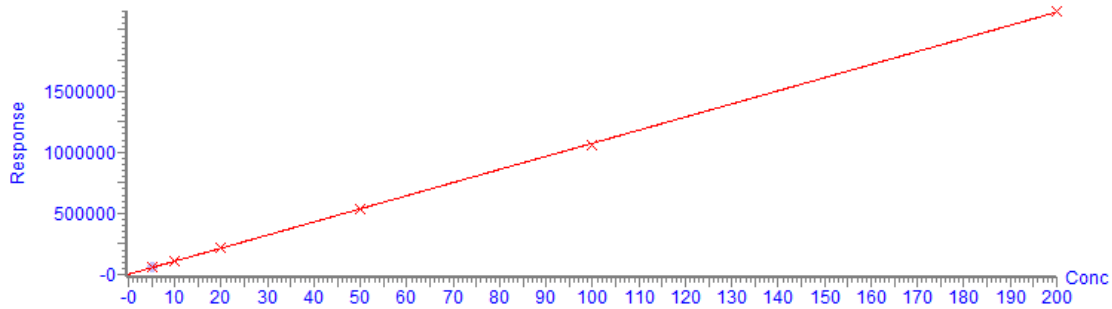


图 13 乙酰胆碱的标准工作曲线图

当样品中目标分析物含量超过此线性范围时，可适当加大进样瓶中试样的稀释倍数。

2.3.8 检出限和定量限

向不含目标分析物的空白水剂、膏霜、乳液和精油类化妆品中定量添加待测物质的标准溶液，按照本实验确定的方法，分别进行超高效液相色谱-串联质谱测定，以信噪比大于等

于 3 ( $S/N \geq 3$ ) 时目标化合物的浓度确定为方法的检出限, 以信噪比大于等于 10 ( $S/N \geq 10$ ) 时目标化合物的浓度确定为方法的定量限, 乙酰胆碱及其盐类 (以乙酰胆碱计) 的方法检出限和定量限分别为 0.05 mg/kg 和 0.1 mg/kg。

2.3.9 日内及日间精密度

为考察乙酰胆碱在本方法中的稳定性, 分别制备 5 ng/mL 和 500 ng/mL 的空白基质匹配标准溶液, 计算定量离子  $m/z$  87 的峰面积。日内伴随标准曲线进行测定 (0 h、3 h、9 h、12 h 和 15 h), 计算含量, 得到日内精密度 (相对标准偏差, %RSD); 在同一时刻连续测量 5 日, 计算得日间精密度, 结果见表 6 和表 7。从实验结果可看出, 低浓度 5 ng/mL 时, 空白基质中乙酰胆碱测定的日内精密度的 0.3%~1.1%, 日间精密度为 0.9%~2.8%; 高浓度 500 ng/mL 时, 空白基质中乙酰胆碱测定的日内精密度为 0.5%~1.2%, 日间精密度为 1.2%~2.7%, 满足化妆品的日常检测要求。

表 6 空白基质配制的低浓度乙酰胆碱溶液的日内及日间精密度 (5 ng/mL,  $n=5$ )

| 基质<br>化合物 | 水剂        |           | 膏霜        |           | 乳液        |           | 精油        |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|           | 日内<br>(%) | 日间<br>(%) | 日内<br>(%) | 日间<br>(%) | 日内<br>(%) | 日间<br>(%) | 日内<br>(%) | 日间<br>(%) |
| 乙酰胆碱      | 0.3       | 0.9       | 0.6       | 2.0       | 0.6       | 1.8       | 1.1       | 2.8       |

表 7 空白基质匹配的高浓度乙酰胆碱溶液的日内及日间精密度 (500 ng/mL,  $n=5$ )

| 基质<br>化合物 | 水剂        |           | 膏霜        |           | 乳液        |           | 精油        |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|           | 日内<br>(%) | 日间<br>(%) | 日内<br>(%) | 日间<br>(%) | 日内<br>(%) | 日间<br>(%) | 日内<br>(%) | 日间<br>(%) |
| 乙酰胆碱      | 0.5       | 1.1       | 1.0       | 1.8       | 1.1       | 2.7       | 1.2       | 2.5       |

2.3.10 回收率和精密度

称取经测定不含乙酰胆碱及其盐类的空白化妆品样品 0.5 g (精确至 0.001g), 分别制备定量限浓度、中间浓度和高浓度三个浓度水平的加标样品, 涡旋振荡混匀, 按照本实验确立的方法进行分析测定, 每种类型样品的每个添加浓度水平下平行测定 6 份, 以随行的标准曲线进行定量, 并且计算相对标准偏差值 (RSD%), 实验结果见表 8 至表 11。由表可看出, 目标分析物的回收率范围在 86.7% ~ 107.8 % 之间, RSD 值在 2.1% ~ 5.8% 之间, 符合化妆品中乙酰胆碱及其盐类的测定要求。

表 8 水剂类样品中乙酰胆碱的回收率和精密度试验结果 ( $n=6$ )

| 物质名称 | 平行样 | 回收率 (%) | 平均回收率 |
|------|-----|---------|-------|
|------|-----|---------|-------|

|      | 添加量<br>(mg/kg) | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | RSD<br>(%) | (%)  |
|------|----------------|------|------|------|------|------|------|------------|------|
| 乙酰胆碱 | 0.1            | 93.7 | 92.3 | 89.7 | 93.1 | 91.7 | 88.7 | 2.1        | 91.5 |
|      | 1.0            | 91.6 | 87.6 | 90.2 | 92.1 | 87.7 | 87.8 | 2.3        | 89.5 |
|      | 10.0           | 90.1 | 87.9 | 87.7 | 89.8 | 92.3 | 97.1 | 3.9        | 90.8 |

表 9 膏霜类样品中乙酰胆碱的回收率和精密度试验结果（n=6）

| 物质名称 | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 回收率（%） |       |      |      |      |      |            | 平均回收率<br>(%) |
|------|-----------------------|--------|-------|------|------|------|------|------------|--------------|
|      |                       | 1      | 2     | 3    | 4    | 5    | 6    | RSD<br>(%) |              |
| 乙酰胆碱 | 0.1                   | 91.0   | 92.4  | 86.7 | 83.8 | 91.5 | 96.6 | 5.0        | 90.3         |
|      | 1.0                   | 93.4   | 89.7  | 92.6 | 85.7 | 83.7 | 91.6 | 4.4        | 89.5         |
|      | 10.0                  | 97.1   | 104.1 | 89.7 | 92.3 | 93.3 | 97.1 | 5.3        | 95.6         |

表 10 乳液类样品中乙酰胆碱的回收率和精密度试验结果（n=6）

| 物质名称 | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 回收率（%） |       |       |       |      |      |            | 平均回收率<br>(%) |
|------|-----------------------|--------|-------|-------|-------|------|------|------------|--------------|
|      |                       | 1      | 2     | 3     | 4     | 5    | 6    | RSD<br>(%) |              |
| 乙酰胆碱 | 0.1                   | 99.7   | 107.8 | 101.7 | 92.4  | 95.6 | 96.2 | 5.5        | 98.9         |
|      | 1.0                   | 93.0   | 92.4  | 101.1 | 100.9 | 96.0 | 95.7 | 3.9        | 96.5         |
|      | 10.0                  | 89.8   | 92.0  | 96.6  | 89.4  | 91.5 | 93.3 | 2.9        | 92.1         |

表 11 精油类样品中乙酰胆碱的回收率和精密度试验结果（n=6）

| 物质名称 | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 回收率（%） |      |      |      |      |      |            | 平均回收率<br>(%) |
|------|-----------------------|--------|------|------|------|------|------|------------|--------------|
|      |                       | 1      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | RSD<br>(%) |              |
| 乙酰胆碱 | 0.1                   | 83.4   | 87.6 | 98.1 | 91.7 | 94.1 | 94.4 | 5.8        | 91.6         |
|      | 1.0                   | 94.0   | 92.7 | 98.3 | 87.1 | 86.2 | 89.6 | 5.0        | 91.3         |
|      | 10.0                  | 91.1   | 93.2 | 95.6 | 97.1 | 89.7 | 95.1 | 3.0        | 93.6         |

### 2.4 回收率

本标准回收率范围依据原国家食品药品监督管理总局《化妆品中禁用物质和限用物质检测方法验证技术规范》中最低定量浓度下回收率在80%~120%、通常提取回收率在85%~115%

的要求，结合方法学验证中实验室内平均回收率89.5%~98.9%和实验室间平均回收率88.9%~101.8%的检测数据，综合确定标准回收率范围为80%~115%。

## 2.5 精密度

本标准被测物质为禁用物质，根据原国家食品药品监督管理总局《化妆品中禁用物质和限用物质检测方法验证技术规范》和被测物质的含量，结合实验室内精密度2.9%~5.8%和实验室间1.2%~7.6%的检测数据，综合要求在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的10%。

## 2.6 试验报告

本标准未设立试验报告章节。一方面因为化妆品方法标准及化妆品法规中的方法都未涉及该内容，另一方面检测机构会根据客户需求订立不同的检测合同，因此难以统一。同时政府部门在注册备案时也对试验报告无强制性要求。

## 2.7 解决的主要问题

本研究通过优化目标化合物的色谱分离、质谱分析参数以及对不同类型样品的前处理方法进行优化，建立了化妆品中乙酰胆碱及其盐类的标准检测方法，解决的主要问题包括：

- （1）确立了液相色谱串联质谱仪的检测参数，包括色谱柱、液相色谱条件、流动相、质谱分析条件的选择；
- （2）确定了前处理方法，包括提取溶剂、提取条件等；
- （3）完成了方法学的考察，包括线性范围、方法检出限和定量限、回收率和精密度、方法稳定性等；
- （4）完成了方法的适用性试验，对市售的化妆品进行了检测。

## 2.8 修订标准时应列出与原标准的主要差异和水平对比

该标准属首次起草，无与原标准的主要差异和水平对比。

## 三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

### 3.1 验证情况

本实验方法经五家单位验证，验证结果统计如下：

**青岛海关技术中心：**低、中、高三个添加水平下，水剂类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为91.0%~94.3%，相对标准偏差为2.2%~7.4%；膏霜类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为95.1%~100.0%，相对标准偏差为3.6%~7.2%；乳液类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为95.5%~97.3%，相对标准偏差为2.1%~7.4%；精油类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为



91.5%~97.3%，相对标准偏差为 5.0%~7.3%。

**广州海关技术中心：**低、中、高三个添加水平下，水剂类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 88.9%~92.6%，相对标准偏差为 1.9%~5.6%；膏霜类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 93.2%~101.8%，相对标准偏差为 5.3%~7.0%；乳液类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 89.4%~95.0%，相对标准偏差为 1.8%~5.3%；精油类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 92.7%~97.9%，相对标准偏差为 4.0%~4.8%。

**山东省产品质量检验研究院：**低、中、高三个添加水平下，水剂类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 94.7%~98.0，相对标准偏差为 1.2%~3.5%；膏霜类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 98.0%~100.4%，相对标准偏差为 1.3%~6.2%；乳液类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 95.6%~97.0%，相对标准偏差为 2.7%~7.6%；精油类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 91.6%~96.0%，相对标准偏差为 5.2%~7.0%。

**天津市产品质量监督检测技术研究院：**低、中、高三个添加水平下，水剂类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 93.0%~94.3%，相对标准偏差为 4.0%~4.2%；膏霜类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 90.2%~96.0%，相对标准偏差为 3.0%~3.8%；乳液类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 92.5%~97.7%，相对标准偏差为 4.5%~6.9%；精油类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 93.5%~98.7%，相对标准偏差为 2.6%~5.2%。

**南京师范大学食品与制药工程学院：**低、中、高三个添加水平下，水剂类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 91.7%~98.6%，相对标准偏差为 2.5%~6.7%；膏霜类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 93.7%~99.2%，相对标准偏差为 3.5%~5.5%；乳液类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 94.4%~100.3%，相对标准偏差为 3.4%~6.4%；精油类化妆品中乙酰胆碱的平均回收率为 92.6%~96.8%，相对标准偏差为 4.1%~5.6%。

青岛海关技术中心验证实验结果

| 水剂类化妆品   |                       |                |            |                |            |                |            |                         |
|----------|-----------------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|-------------------------|
| 物质名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|          |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                         |
| 乙酰胆碱及其盐类 | 0.1                   | 0.089          | 89.0       | 0.091          | 91.0       | 0.093          | 93.0       | 91.0,<br>2.2            |
|          | 1.0                   | 1.010          | 101.0      | 0.923          | 92.3       | 0.873          | 87.3       | 93.5,<br>7.4            |

|              | 10.0                  | 9.81           | 98.1       | 8.87           | 88.7       | 9.61           | 96.1       | 94.3,<br>5.3                |
|--------------|-----------------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|
| 膏霜类化妆品       |                       |                |            |                |            |                |            |                             |
| 物质<br>名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回<br>收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|              |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                             |
| 乙酰胆碱及<br>其盐类 | 0.1                   | 0.106          | 106.0      | 0.092          | 92.0       | 0.102          | 102.0      | 100.0,<br>7.2               |
|              | 1.0                   | 0.965          | 96.5       | 0.975          | 97.5       | 0.912          | 91.2       | 95.1,<br>3.6                |
|              | 10.0                  | 9.47           | 94.7       | 10.37          | 103.7      | 9.77           | 97.7       | 98.7,<br>4.6                |
| 乳液类化妆品       |                       |                |            |                |            |                |            |                             |
| 物质<br>名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回<br>收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|              |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                             |
| 乙酰胆碱及<br>其盐类 | 0.1                   | 0.095          | 95.0       | 0.099          | 99.0       | 0.098          | 98.0       | 97.3,<br>2.1                |
|              | 1.0                   | 0.970          | 97.0       | 1.018          | 101.8      | 0.876          | 87.6       | 95.5,<br>7.6                |
|              | 10.0                  | 8.99           | 89.9       | 9.31           | 93.1       | 10.35          | 103.5      | 95.5,<br>7.4                |
| 精油类化妆品       |                       |                |            |                |            |                |            |                             |
| 物质<br>名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回<br>收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|              |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                             |
| 乙酰胆碱及<br>其盐类 | 0.1                   | 0.091          | 91.0       | 0.096          | 96.0       | 0.105          | 105.0      | 97.3,<br>7.3                |
|              | 1.0                   | 0.970          | 97.0       | 0.954          | 95.4       | 0.882          | 88.2       | 93.5,<br>5.0                |
|              | 10.0                  | 9.78           | 97.8       | 8.85           | 88.5       | 8.81           | 88.1       | 91.5,<br>6.0                |

广州海关技术中心验证实验结果

| 水剂类化妆品   |                       |                |            |                |            |                |            |                         |
|----------|-----------------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|-------------------------|
| 物质名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|          |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                         |
| 乙酰胆碱及其盐类 | 0.1                   | 0.093          | 93.0       | 0.092          | 92.0       | 0.088          | 88.0       | 91.0,<br>2.9            |
|          | 1.0                   | 0.928          | 92.8       | 0.874          | 87.4       | 0.977          | 97.7       | 92.6,<br>5.6            |
|          | 10.0                  | 9.01           | 90.1       | 8.69           | 86.9       | 8.96           | 89.6       | 88.9,<br>1.9            |
| 膏霜类化妆品   |                       |                |            |                |            |                |            |                         |
| 物质名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|          |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                         |
| 乙酰胆碱及其盐类 | 0.1                   | 0.095          | 95.0       | 0.102          | 102.0      | 0.090          | 90.0       | 95.7,<br>6.3            |
|          | 1.0                   | 0.986          | 98.6       | 0.888          | 88.8       | 0.923          | 92.3       | 93.2,<br>5.3            |
|          | 10.0                  | 10.59          | 105.9      | 10.6           | 106.0      | 9.36           | 93.6       | 101.8,<br>7.0           |
| 乳液类化妆品   |                       |                |            |                |            |                |            |                         |
| 物质名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|          |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                         |
| 乙酰胆碱及其盐类 | 0.1                   | 0.100          | 100.0      | 0.090          | 90.0       | 0.095          | 95.0       | 95.0,<br>5.3            |
|          | 1.0                   | 0.943          | 94.3       | 0.950          | 95.0       | 0.917          | 91.7       | 93.7,<br>1.9            |
|          | 10.0                  | 9.12           | 91.2       | 8.81           | 88.1       | 8.88           | 88.8       | 89.4,<br>1.8            |
| 精油类化妆品   |                       |                |            |                |            |                |            |                         |
| 物质名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|          |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                         |
| 乙酰胆碱及其盐类 | 0.1                   | 0.088          | 88.0       | 0.095          | 95.0       | 0.096          | 96.0       | 93.0,<br>4.7            |

|  |      |       |      |       |      |       |       |              |
|--|------|-------|------|-------|------|-------|-------|--------------|
|  | 1.0  | 0.944 | 94.4 | 0.973 | 97.3 | 1.021 | 102.1 | 97.9,<br>4.0 |
|  | 10.0 | 9.08  | 90.8 | 9.78  | 97.8 | 8.96  | 89.6  | 92.7,<br>4.8 |

山东省产品质量检验研究院验证实验结果

| 水剂类化妆品       |                       |                |            |                |            |                |            |                             |
|--------------|-----------------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|
| 物质<br>名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回<br>收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|              |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                             |
| 乙酰胆碱及<br>其盐类 | 0.1                   | 0.098          | 98.0       | 0.093          | 93.0       | 0.093          | 93.0       | 94.7,<br>3.0                |
|              | 1.0                   | 0.975          | 97.5       | 0.972          | 97.2       | 0.953          | 95.3       | 96.7,<br>1.2                |
|              | 10.0                  | 9.55           | 95.5       | 10.19          | 101.9      | 9.67           | 96.7       | 98.0,<br>3.5                |
| 膏霜类化妆品       |                       |                |            |                |            |                |            |                             |
| 物质<br>名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回<br>收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|              |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                             |
| 乙酰胆碱及<br>其盐类 | 0.1                   | 0.101          | 101.0      | 0.097          | 97.0       | 0.096          | 96.0       | 98.0,<br>2.7                |
|              | 1.0                   | 1.019          | 101.9      | 0.995          | 99.5       | 0.998          | 99.8       | 100.4,<br>1.3               |
|              | 10.0                  | 9.26           | 92.6       | 10.28          | 102.8      | 10.36          | 103.6      | 99.7,<br>6.2                |
| 乳液类化妆品       |                       |                |            |                |            |                |            |                             |
| 物质<br>名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回<br>收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|              |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                             |
| 乙酰胆碱及<br>其盐类 | 0.1                   | 0.105          | 105.0      | 0.092          | 92.0       | 0.094          | 94.0       | 97.0,<br>7.2                |
|              | 1.0                   | 0.945          | 94.5       | 0.937          | 93.7       | 0.986          | 98.6       | 95.6,<br>2.7                |
|              | 10.0                  | 9.99           | 99.9       | 10.15          | 101.5      | 8.81           | 88.1       | 96.5,<br>7.6                |

| 精油类化妆品       |                       |                |            |                |            |                |            |                             |
|--------------|-----------------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|
| 物质<br>名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回<br>收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|              |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                             |
| 乙酰胆碱及<br>其盐类 | 0.1                   | 0.091          | 91.0       | 0.096          | 96.0       | 0.101          | 101.0      | 96.0,<br>5.2                |
|              | 1.0                   | 0.981          | 98.1       | 0.881          | 88.1       | 1.008          | 100.8      | 95.7,<br>7.0                |
|              | 10.0                  | 9.04           | 90.4       | 8.72           | 87.2       | 9.73           | 97.3       | 91.6,<br>5.6                |

天津市产品质量监督检测技术研究院验证实验结果

| 水剂类化妆品       |                       |                |            |                |            |                |            |                             |
|--------------|-----------------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|
| 物质<br>名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回<br>收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|              |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                             |
| 乙酰胆碱及<br>其盐类 | 0.1                   | 0.097          | 97.0       | 0.096          | 96.0       | 0.090          | 90.0       | 94.3,<br>4.0                |
|              | 1.0                   | 0.956          | 95.6       | 0.890          | 89.0       | 0.954          | 95.4       | 93.3,<br>4.0                |
|              | 10.0                  | 9.69           | 96.9       | 9.31           | 93.1       | 8.91           | 89.1       | 93.0,<br>4.2                |
| 膏霜类化妆品       |                       |                |            |                |            |                |            |                             |
| 物质<br>名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回<br>收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|              |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                             |
| 乙酰胆碱及<br>其盐类 | 0.1                   | 0.092          | 92.0       | 0.097          | 97.0       | 0.099          | 99.0       | 96.0,<br>3.8                |
|              | 1.0                   | 0.910          | 91.0       | 0.872          | 87.2       | 0.925          | 92.5       | 90.2,<br>3.0                |
|              | 10.0                  | 9.01           | 90.1       | 9.42           | 94.2       | 8.89           | 88.9       | 91.1,<br>3.1                |
| 乳液类化妆品       |                       |                |            |                |            |                |            |                             |
| 物质<br>名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回<br>收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|              |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                             |

|          |                       |                |            |                |            |                |            |                         |
|----------|-----------------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|-------------------------|
| 乙酰胆碱及其盐类 | 0.1                   | 0.101          | 101.0      | 0.090          | 90.0       | 0.102          | 102.0      | 97.7, 6.8               |
|          | 1.0                   | 0.907          | 90.7       | 0.972          | 97.2       | 0.895          | 89.5       | 92.5, 4.5               |
|          | 10.0                  | 9.14           | 91.4       | 10.46          | 104.6      | 9.56           | 95.6       | 97.2, 6.9               |
| 精油类化妆品   |                       |                |            |                |            |                |            |                         |
| 物质名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|          |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                         |
| 乙酰胆碱及其盐类 | 0.1                   | 0.096          | 96.0       | 0.099          | 99.0       | 0.101          | 101.0      | 98.7, 2.6               |
|          | 1.0                   | 0.966          | 96.6       | 0.959          | 95.9       | 0.879          | 87.9       | 93.5, 5.2               |
|          | 10.0                  | 9.50           | 95.0       | 9.21           | 92.1       | 10.12          | 101.2      | 96.1, 4.8               |

南京师范大学食品与制药工程学院验证实验结果

|          |                       |                |            |                |            |                |            |                         |
|----------|-----------------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|-------------------------|
| 水剂类化妆品   |                       |                |            |                |            |                |            |                         |
| 物质名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|          |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                         |
| 乙酰胆碱及其盐类 | 0.1                   | 0.095          | 95.0       | 0.087          | 87.0       | 0.093          | 93.0       | 91.7, 4.5               |
|          | 1.0                   | 1.028          | 102.8      | 0.909          | 90.9       | 1.020          | 102.0      | 98.6, 6.7               |
|          | 10.0                  | 9.92           | 99.2       | 9.61           | 96.1       | 9.44           | 94.4       | 96.6, 2.5               |
| 膏霜类化妆品   |                       |                |            |                |            |                |            |                         |
| 物质名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|          |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                         |
| 乙酰胆碱及其盐类 | 0.1                   | 0.093          | 93.0       | 0.090          | 90.0       | 0.098          | 98.0       | 93.7, 4.3               |
|          | 1.0                   | 1.032          | 103.2      | 0.969          | 96.9       | 0.974          | 97.4       | 99.2, 3.5               |
|          | 10.0                  | 9.13           | 91.3       | 9.34           | 93.4       | 10.12          | 101.2      | 95.3, 5.5               |

| 乳液类化妆品       |                       |                |            |                |            |                |            |                             |
|--------------|-----------------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|-----------------------------|
| 物质<br>名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回<br>收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|              |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                             |
| 乙酰胆碱及<br>其盐类 | 0.1                   | 0.104          | 104.0      | 0.101          | 101.0      | 0.096          | 96.0       | 100.3,<br>4.0               |
|              | 1.0                   | 0.924          | 92.4       | 0.896          | 89.6       | 1.011          | 101.1      | 94.4,<br>6.4                |
|              | 10.0                  | 9.32           | 93.2       | 9.63           | 96.3       | 9.97           | 99.7       | 96.4,<br>3.4                |
| 精油类化妆品       |                       |                |            |                |            |                |            |                             |
| 物质<br>名称     | 平行样<br>添加量<br>(mg/kg) | 1              |            | 2              |            | 3              |            | 平均回<br>收率<br>(%)及<br>RSD(%) |
|              |                       | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) | 测得值<br>(mg/kg) | 回收率<br>(%) |                             |
| 乙酰胆碱及<br>其盐类 | 0.1                   | 0.091          | 91.0       | 0.089          | 89.9       | 0.097          | 97.0       | 92.6,<br>4.1                |
|              | 1.0                   | 0.872          | 87.5       | 0.975          | 97.5       | 0.951          | 95.1       | 93.4,<br>5.6                |
|              | 10.0                  | 9.23           | 92.3       | 9.63           | 96.3       | 10.19          | 101.9      | 96.8,<br>5.0                |

### 3.2 市售样品分析

应用本实验建立的方法对市售的进出口化妆品，包括水剂 21 例、膏霜 23 例、乳液 33 例、精油 12 例，进行抽查检测，试样中乙酰胆碱及其盐类的含量按式（1）计算。实验结果表明，所有样品均未检出乙酰胆碱及其盐类。

$$w = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 1000} \times k \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $w$  —— 试样中乙酰胆碱及其盐类的含量（以乙酰胆碱计），单位为毫克每千克（mg/kg）；
- $\rho$  —— 从标准工作曲线上得到的试样溶液中乙酰胆碱的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- $\rho_0$  —— 从标准工作曲线上得到的空白溶液中乙酰胆碱的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V$  —— 样液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

$m$  —— 试样的质量，单位为克（g）；

$k$  —— 超过线性范围的稀释倍数；

计算结果表示到小数点后两位。

### 3.3 技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

国家标准“化妆品中乙酰胆碱及其盐类的测定 液相色谱-串联质谱法”系统的建立了化妆品中乙酰胆碱及其盐类的检测方法，健全了化妆品中禁用物质检测标准体系。该标准的发布实施一方面可以提升行政监管部门监管化妆品质量安全的履职能力，有效的监测化妆品的安全性，规范贸易市场及保障消费者的健康安全和权益；另一方面可增强检验机构的服务能力，为企业提供相关检测服务，保障相关化妆品生产企业健康有序发展，具有明显的社会效益，同时也可创造出一定的经济效益。

#### 四、采用国际标准和国外先进标准情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况，国内外关键指标对比分析与测试的国外样品、样机的相关数据对比情况

据查证，目前尚无该产品国际标准或国外先进标准。

#### 五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

据查证，目前尚无相关国际标准或国外先进标准。

#### 六、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准技术指标符合我国现行相关法律、法规、规章及相关标准要求。

#### 七、重大分歧意见与处理经过与依据

本标准在制定时对制造商、供应商、市场的流通与销售以及消费者等各方面的权益均作出了分析和考虑。

#### 八、涉及专利的有关说明

本标准不涉及专利。

#### 九、实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

建议本标准以推荐性国家标准的形式发布。建议本标准于发布日期6个月后实施。全国香料香精化妆品标准化技术委员会负责组织该项标准的宣贯工作。该标准属首次起草，无废止现行相关标准的建议。

#### 十、其他应予说明的事项



无。

标准工作起草组

2024 年 10 月 14 日