

HS-SPME-GC/MS 法分析花露水中挥发性成分

刘秀华, 何小波, 林 涛

(中国工程物理研究院, 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用固相微萃取-气相色谱/质谱法对花露水中的挥发性成分进行分析,共检测出 40 多种挥发性成分。绿色驱蚊花露水中含量较多的化合物有薄荷醇(15.36%)、乙酸苄酯(11.05%)、异龙脑(8.38%)、丙酸芳樟酯(7.48%)、柠檬烯(6.90%)、凡伦橘烯(5.87%)、龙脑(5.09%)等;蓝色驱蚊花露水中含量较多的化合物为柠檬烯(27.76%)、薄荷醇(19.23%)等。除异龙脑、樟脑和薄荷醇等少数几种化合物有杀菌和防腐作用,其他大部分化合物为香气物质。

关键词:顶空固相微萃取(HS-SPME);气相色谱-质谱法(GC/MS);花露水;挥发性成分

中图分类号:O 657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2010)04-0235-05

Analysis of Volatile Components in a Toilet Water by HS-SPME-GC/MS

LIU Xiu-hua, HE Xiao-bo, LIN Tao

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The volatile components in headspace of toilet water were concentrated by head space-solid phase micro-extraction (HS-SPME), and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS). More than 40 components were identified. For green toilet water, the principal components are 2-furancarbinol (15.36%), benzyl acetate (11.05%), isoborneol(8.38%), linalyl propionate(7.48%), limonene(6.90%), valencene(5.87%), borneol(5.09%). For blue toilet water, the principal components are limonene(27.76%), 2-furancarbinol(19.23%). Most of the components are sweet-scented compounds. Only several components have the action of sterilization and antiseptis.

Key words: head space-solid phase micro-extraction(HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS); toilet water; volatile components

花露水作为大众化消费品,使用人群广泛。它不仅驱蚊,还可以醒脑、止痒等^[1]。花露水的使用主要是通过涂抹于人体而发挥作用,由于其直接与皮肤接触,其中各种组分直接影响

人体健康,所以准确测定花露水的成分具有重要意义。

传统固体和液体中复杂有机成分的分析一般采用静态顶空气直接进样法、蒸馏后直接进样

法和液-液萃取法等^[2-4]。顶空气直接进样法的灵敏度较低,只能检测高浓度挥发性组分;直接进样法容易污染色谱柱和检测器;蒸馏后直接进样法操作繁琐、耗费较大。液-液萃取法需要耗费大量的超纯试剂(环己烷、二氯甲烷、丙酮),操作繁琐,污染大,并且萃取液有时会出现乳化现象,既浪费试剂又容易引进误差。近年来环境样品中有机物前处理技术的一个发展方向是,向待测样品制备和前处理的微量化、自动化、无毒化、快速化和低成本方向发展。顶空固相微萃取(HS-SPME)^[5]作为一种新型的集采样、萃取和富集于一体的样品前处理方法,相对于直接浸入式萃取平衡需时更短,而且可有效地降低基体效应,提高萃取纤维的选择性,延长萃取纤维使用寿命。HS-SPME 不需要有机溶剂,具有简便快速、无污染等特点,在分析挥发性有机物方面有明显的优势,并已应用于水果、饮料、药材等^[6-9]挥发性物质的检测。

本工作利用顶空固相微萃取-气相色谱/质谱(HS-SPME-GC/MS)联用技术分析测定某厂家绿色和蓝色两种类型驱蚊花露水顶空气中的挥发性成分,为建立科学、简便的鉴定标准提供依据,同时也希望可以为提高花露水产品品质和保障消费者的安全使用提供有益的参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器

HP5890 气相色谱仪:美国惠普公司产品;5989A 质谱仪:美国惠普公司产品; HP-Innowax 毛细管色谱柱(60 m×0.32 mm×0.5 μm):美国 Akgient 公司产品。

1.2 样品的前处理

分别取 10 mL 某厂家绿色和蓝色两种类型驱蚊花露水于 20 mL 样品瓶中,用丁基橡胶塞(20 mm)加铝帽密封,50 ℃水浴中平衡 30 min,50/30 μm DVB/Carbxen/PDMS StableFlex 担体的固相微萃取柱进行固相微萃取 15 min。

1.3 色谱条件

载气:高纯氦气;进样口温度 250 ℃;柱前压 25 kPa;程序升温:柱温 60 ℃,保持 5 min,以 6 ℃·min⁻¹升至 240 ℃,保持 5 min。

1.4 质谱条件

MSD 检测器,EI 电离方式,质量扫描范围 m/z 50~550,四极杆温度 100 ℃,离子源温度

200 ℃,传输线温度 255 ℃,电子倍增器电压 2 150 V。

2 结果与讨论

花露水中挥发性组分种类较多,采用直接进样法(进样量 0.5 mL,柱温 60 ℃,保持 5 min,以 5 ℃·min⁻¹升温至 240 ℃,保持 1 min,其他测试条件与 HS-SPME 法完全相同)对 50 ℃水浴的绿色花露水的顶空气进行测定,共分析出 24 种挥发性组分,其总离子流色谱图示于图 1。利用 HS-SPME 法对绿色花露水进行测定,采用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS StableFlex 的固相微萃取头对绿色花露水顶空气中的挥发性成分进行吸附浓缩,然后将固相微萃取后的萃取器直接在气质联机中进行分离检测,得到的总离子流色谱图示于图 2。由图 1 和图 2 可以看出,采用 HS-SPME 法共检测出 37 种组分,检测出的组分种类和大部分组分的峰面积明显比顶空气直接进样法有所提高,说明采用 HS-SPME 法测定花露水的挥发性组分更有优势。这两种方法获得部分组分的相对强度不同,是由于固相萃取头的选择性造成的。

利用与测定绿色花露水相同的 HS-SPME 条件,对蓝色花露水进行测定,其总离子流色谱图示于图 3。采用谱库(DEMO 库、NIST 2002)自动检索和人工谱图解析的方法,分别对 HS-SPME 法获得的绿色和蓝色花露水顶空气中挥发性组分进行综合分析鉴定,得到定性的分析结果,并采用峰面积归一化法计算各组分的百分含量,结果列于表 1 和表 2。

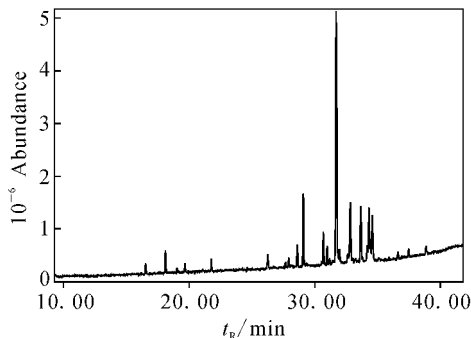


图 1 顶空气直接进样法获得的绿色花露水中挥发性成分的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram for volatile components of the green toilet water by head space direct injection

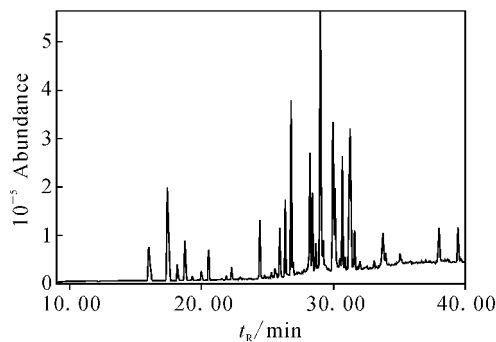


图 2 HS-SPME 法获得的绿色花露水中挥发性成分的总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion chromatogram for volatile components of the green toilet water by HS-SPME

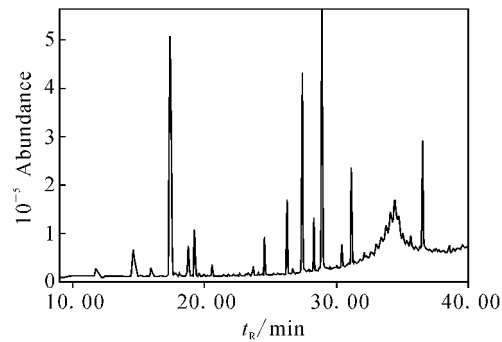


图 3 HS-SPME 法获得的蓝色花露水中挥发性成分的总离子流色谱图

Fig. 3 Total ion chromatogram for volatile components of the blue toilet water by HS-SPME

表 1 绿色花露水中的挥发性成分

Table 1 The volatile components of the green toilet water

编号	保留时间/ min	化合物	分子式	相对分子质量	匹配度/%	相对峰面积/%
1	15.99	β -月桂烯 β -Myrcene	$C_{10}H_{16}$	136.24	91	2.79
2	17.41	柠檬烯 D-Limonene	$C_{10}H_{16}$	136.24	94	6.90
3	18.15	3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯 3,7-Dimethylocta-1,3,6-triene	$C_{10}H_{16}$	136.24	93	0.95
4	18.72	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯 3,7-Dimethylocta-1,3,7-triene	$C_{10}H_{16}$	136.24	96	2.36
5	19.28	乙酸己酯 Acetic acid hexyl ester	$C_8H_{16}O_2$	144.21	83	0.25
6	19.96	松油精 Dipentene	$C_{10}H_{16}$	136.24	96	0.47
7	20.52	乙酸-4-己烯酯 Acetic acid-4-hexen-1-yl ester	$C_8H_{14}O_2$	142.20	83	1.33
8	21.84	氧化玫瑰 Rose oxide	$C_{10}H_{18}O$	154.25	86	0.15
9	22.26	五甲基环戊二烯 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene	$C_{10}H_{16}$	136.24	96	0.57
10	24.40	大茴香醚 4-Methylanisole	$C_8H_{10}O$	122.17	92	2.64
11	25.27	薄荷酮 Menthone	$C_{10}H_{18}O$	154.25	90	0.24
12	25.54	乙酸香叶酯 Geranyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	196.29	64	0.56
13	25.90	β -广藿香烯[1s-(1 α ,4 α ,7 α)]-1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-1,4,9,10-tetramethyl-4,7-methanoazulene	$C_{15}H_{24}$	204.35	98	2.34
14	26.32	芳樟醇 Linalool	$C_{10}H_{18}O$	154.25	90	3.09
15	26.76	丙酸芳樟酯 Linalyl propionate	$C_{13}H_{22}O_2$	210.32	90	7.48
16	26.90	樟脑 Camphor	$C_{10}H_{16}O$	152.24	95	0.54
17	27.73	小茴香醇 Fenchyl alcohol	$C_{10}H_{18}O$	154.25	72	0.16
18	28.18	凡伦橘烯 Valencene	$C_{15}H_{24}$	204.36	99	5.87
19	28.37	3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇甲酸酯 3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol-formate	$C_{11}H_{20}O_2$	184.28	97	3.18
20	28.63	石竹烯 Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204.36	98	1.49
21	28.98	薄荷醇 2-Furancarbinol	$C_{10}H_{20}O$	156.27	91	15.36
22	29.19	顺式-2,6-二甲基-2,6-辛二烯 cis-2,6-Dimethyl-2,6-octadiene	$C_{10}H_{18}$	138.25	97	2.06
23	29.92	异龙脑 Isoborneol	$C_{10}H_{18}O$	154.25	93	8.38
24	30.08	西车烯 Seychellene	$C_{15}H_{24}$	204.36	64	4.03

续表

编号	保留时间/ min	化合物	分子式	相对分子质量	匹配度/%	相对峰面积/%
25	30.45	乙酸苏合香酯 Styrallyl acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.20	90	0.39
26	30.64	龙脑 Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	93	5.09
27	30.83	β -马米烯 1,2,3a,7-Tetramethyl-1a,2,3,4,5,6,7b-octa-hydro-1H-cyclopropa[a]naphthalene	C ₁₅ H ₂₄	204.36	95	0.57
28	31.22	乙酸苄酯 Benzyl acetate	C ₉ H ₁₀ O ₂	150.18	97	11.05
29	31.56	2-丁基十氢萘 2-Butyldecahydro naphthalene	C ₁₄ H ₂₆	194.36	58	1.76
30	31.96	异长叶烷酮 Isolongifolone	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	70	0.47
31	33.04	香叶醇 Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	78	0.37
32	33.69	α -己基肉桂醛 α -Hexylcinnamaldehyde	C ₁₅ H ₂₀ O	216.32	98	2.42
33	33.90	α -紫罗兰酮 α -Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	192.30	86	0.54
34	34.99	苯乙醇 Phenethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	122.17	87	0.29
35	35.78	β -紫罗兰酮 β -Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	192.30	88	0.15
36	37.95	水杨酸异戊酯 Isoamyl salicylate	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.26	94	2.05
37	39.38	水杨酸戊酯 Amyl salicylate	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.26	94	1.66

在两种花露水的顶空气中共检测出 40 多种组分,主要为烯、醇、酯等。除月桂烯、柠檬烯和松油精对眼睛、呼吸道和皮肤有一定的刺激作用^[10],检测到的挥发性组分绝大部分没有毒性。在绿色花露水中检测到 37 种挥发性组分,含量较多的化合物为薄荷醇、乙酸苄酯、异龙脑、丙酸芳樟酯、柠檬烯、凡伦橘烯、龙脑等;在蓝色花露水中检测到 22 种挥发性组分,含量较多的化合物为柠檬烯、薄荷醇等。异龙脑、樟脑和薄荷醇具有杀菌和防腐作用。柠檬烯、乙酸己酯、乙酸-

4-己烯酯、氧化玫瑰、大茴香醚、乙酸香叶酯、芳樟醇、丙酸芳樟酯、小茴香醇、乙酸苄酯、紫罗兰酮、苯乙醇、水杨酸异戊酯等成分均具有花或水果的香气,如:柠檬烯具有柠檬的香气,乙酸己酯具有梨和苹果的香气,乙酸香叶酯具有玫瑰和熏衣草的香气,乙酸苄酯有馥郁茉莉花的香气,紫罗兰酮具有紫罗兰花的香气,这些香气物质大部分都是香料中的成分,或可以用于配制香精或香料^[11]。

表 2 蓝色花露水 中的挥发性成分
Table 2 The volatile components of the blue toilet water

编号	保留时间/min	化合物	分子式	相对分子质量	匹配度/%	相对峰面积/%
1	11.79	α -蒎烯 α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136.24	95	1.52
2	14.63	β -蒎烯 β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136.24	97	4.29
3	15.98	β -月桂烯 β -Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136.24	90	0.92
4	17.44	柠檬烯 D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136.24	96	27.76
5	18.81	1-甲基-4-异丙基-1,4-环己二烯 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene	C ₁₀ H ₁₆	136.24	97	2.54
6	19.29	乙酸己酯 Acetic acid hexyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	90	3.27
7	19.61	1-甲基-2-异丙基苯 1-Methyl-2-isopropylbenzene	C ₃ H ₆ O ₂	74.08	86	0.22
8	19.97	松油精 Dipentene	C ₁₀ H ₁₆	136.24	88	0.12
9	20.63	丁酸-4-己烯酯 Butyric acid-4-hexen-1-yl ester	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170.25	78	0.73
10	23.76	2-丙基-1-戊醇 2-Propyl-1-pentanol	C ₈ H ₁₈ O	130.23	64	0.44
11	24.63	庚酸烯丙酯 Allyl heptanoate	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170.25	78	1.92
12	26.32	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	93	3.82

续表

编号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对分子质量	匹配度/%	相对峰面积/%
13	26.74	丙酸芳樟酯 Linalyl propionate	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	210.32	78	0.21
14	27.47	2-叔丁基环己醇 2- <i>tert</i> -Butyl cyclohexanol	C ₁₀ H ₂₀ O	156.27	56	13.07
15	28.36	3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇甲酸酯 3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol formate	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184.28	80	2.69
16	28.97	薄荷醇 2-Furancarbinol	C ₁₀ H ₂₀ O	156.27	91	19.23
17	30.49	乙酸苏合香酯 Styralyl acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.20	91	1.36
18	31.21	醋酸苄酯 Benzyl acetate	C ₉ H ₁₀ O ₂	150.18	96	5.44
19	32.19	甲位二氢突厥酮 α -Damascone	C ₁₃ H ₂₀ O	192.30	58	0.82
20	32.76~ 34.52	2,6-顺式二叔丁基-1,4 苯二醇 2,6- <i>cis</i> -(1,1-Dimethylethyl)-)-1,4-benzenediol *	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222	90	—
21	35.71	β -紫罗兰酮 β -Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	192.30	96	2.26
22	36.61	双薄荷基草酸酯 Dimenthyl oxalate	C ₂₂ H ₃₈ O ₄	366.28	83	7.37

注:“*”表示还有其他的同分异构体;“—”表示由于 32.76~34.52 min 之间的峰很小并连在一起,不能进行准确积分,所以没有纳入峰面积相对含量的计算

3 结 论

HS-SPME 作为一种无溶剂样品分离富集新技术,用于花露水中挥发性有机成分的分析既快速简便,又清洁高效。利用 HS-SPME 技术与气相色谱-质谱联用,在绿色和蓝色花露水的顶空气中共检测出 40 多种化合物,包括异龙脑、樟脑和薄荷醇等有杀菌和防腐作用的物质,丙酸芳樟酯和乙酸苄酯等多种带有花香和水果香的物质。绿色花露水的顶空气中含量最多的挥发性成分是薄荷醇,蓝色花露水的顶空气中含量最多的挥发性成分是柠檬烯。

参考文献:

[1] 黄英琦. 夏季使用花露水须知[J]. 求医问药, 2006,9:41.

[2] 符展明,姚聂婷. 顶空气相色谱法测定六神香水中的甲醇[J]. 分析仪器,1994,(1): 40-42.

[3] KANEI N, TAMURA Y, KUNIEDA H. Effect of types of perfume compounds on the hydrophile-lipophile balance temperature [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 218(1/2): 13-22.

[4] 张 强. 顶空气相色谱法测定香水中的甲醇[J]. 色谱,1995,13(2): 145-146.

[5] OUYANG G F, PAWLISZYN J. Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25

(7):692-703.

[6] SONG J, GARDNER B D, HOLLAND J F, et al. Rapid analysis of volatile flavor compounds in apple fruit using SPME and GC/time-of-flight mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 1997, 45(5): 1 801-1 807.

[7] MUCCIOA D, FIDENTE P, BARBINI D A, et al. Application of solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry to the determination of neonicotinoid pesticide residues in fruit and vegetables[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1 108 (1): 1-6.

[8] POINOT P, GRUA-PRIOL J, ARVISENET G, et al. Optimization of HS-SPME to study representativeness of partially baked bread odorant extracts[J]. Food Research International, 2007, 40 (9): 1 170-1 184.

[9] 周 红,黄克健,潘智文,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析新鲜山黄皮叶及果皮挥发性成分 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2008, 47 (3): 71-74.

[10] 国家环境保护局有毒化学品管理办公室,化工部北京化工研究院环境保护研究所. 化学品毒性、法规:环境数据手册[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992.

[11] 济南市轻工研究所. 合成食用香料手册[M]. 北京:中国轻工出版社, 1985.