

顶空萃取-气相色谱-质谱法分析一种驱蚊花露水的挥发性成分

吕 蓉,任雪冬

(辽宁省分析科学研究院,辽宁 沈阳 110015)

摘要:采用顶空萃取-气相色谱-质谱联用技术分析鉴定驱蚊花露水中的挥发性成分。结果表明,经 Nist 质谱数据库检索和文献对照,共检出并确定 44 种成分。主要成分为乙醇和 *N,N*-二乙基-3-甲苯甲酰胺,后者又称避蚊胺(DEET),为驱蚊花露水的有效成分,其他成分主要包括烯、醇、酯等。其中以苯乙醇,异长叶烯,二氢茉莉酮酸甲酯,芳樟醇,二氢月桂烯醇, α -己基肉桂醛,佳乐麝香, β -紫罗酮,香茅醇,丁酸芳樟酯为构成花露水气味的主要物质。

关键词:驱蚊花露水;挥发性成分;顶空;气相色谱-质谱

中图分类号:O 657.63 文献标识码:A 文章编号:1004-2997(2008)02-80-04

Analysis of Volatile Flavor Components in One Type of Mosquito-Repellent Perfume by Headspace Extraction-GC/MS

LÜ Rong,REN Xue-dong

(Liaoning Province Analysis Science Institute for Research, Shenyang 110015, China)

Abstract: The volatile components in one type of mosquito-repellent perfume were analyzed by headspace extraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC/MS). The results show that HS-GC/MS is effective in the analysis of mosquito-repellent perfume. 44 components are separated and identified by comparing their mass spectra with those contained in the Nist mass spectral library and in some references literatures. The main components are ethyl alcohol and *N,N*-diethyl-3-methyl-benzamide (DEET), and the latter is effective ingredient of in the mosquito-repellent perfume. In addition phenylethyl alcohol, isolongifolene, linalol, methyl dihydrojasmonate, dihydromyrcenol, α -hexylcinnamaldehyde, galaxolide, β -ionone, citronellol and linalol butyrate are important to perfume odors.

Key words: mosquito-repellent perfume; volatile components; headspace; gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS)

随着人们物质生活水平不断提高,化妆品产业取得了空前的发展,这就迫切需要建立科学的检验方法来监督化妆品的生产和质量,以保证消费者的正当权益不受侵害。驱蚊花露水作为大

众化消费品,使用人群广泛,特别是在儿童中的使用更为广泛。驱蚊花露水主要通过涂抹于人身体而发挥作用,因此确证其中组分,避免有毒、有害物质对消费者特别是儿童造成伤害有重要

意义。此外,分析研究其中有效成分,对指导同类产品的生产、控制产品质量、帮助生产厂家改进生产工艺以提供同类产品在国际市场中的竞争力都有很大的帮助。

对于香水类化妆品中挥发性成分的分析,传统方法中有直接进样法、蒸馏后直接进样法和静态顶空取样法等^[1-2]。这些方法中,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,顶空法样品制备简单、无需其他溶剂、造成假相的危险性小。文献[3]报道了采用气相色谱-质谱法测定香水中有机挥发性成分的方法,但驱蚊产品检测的研究主要集中在其有效成分——避蚊胺(DEET)^[4-5]及甲醇含量方面,主要采用液相色谱法^[6]和气相色谱法。本工作采用顶空萃取-气相色谱-质谱联用技术分离鉴定某国产品牌驱蚊花露水的挥发性成分,为提高花露水产品的品质提供技术支持,同时也为建立科学、快速、简便的鉴定标准提供理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent 7694E 自动顶空进样器, Agilent GC/MS 6890N/5975i 联用仪;美国 Agilent 公司产品;实验用花露水为超市购买某国产品牌驱蚊花露水。

1.2 实验条件

1.2.1 顶空条件 瓶:95 ℃;环:105 ℃;传输线:110 ℃;瓶平衡时间:10 min;载气 He;样品

压力 103.42 kPa;加压时间 0.1 min;进样时间 1.0 min。

1.2.2 色谱条件 色谱柱:HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30.0 m×0.25 mm×0.25 μm);载气 He,流速 1.0 mL·min⁻¹,恒流模式;进样口温度 200 ℃;分流进样,分流比为 50:1;柱温:初始温度 40 ℃,保持 3 min,以 3 ℃·min⁻¹升至 100 ℃,然后以 5 ℃·min⁻¹升至 150 ℃,再以 10 ℃·min⁻¹升至 250 ℃;接口温度 280 ℃。

1.2.3 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;电子倍增器电压 980 V;溶剂延迟 3 min;离子源温度 230 ℃;四极杆温度 150 ℃;扫描方式:全扫描;质量扫描范围: m/z 30~450。

1.3 实验步骤

取 5 mL 驱蚊花露水于 20 mL 顶空瓶中,用橡胶密封垫及铝盖封口。放入顶空进样器中,按 1.2 实验条件对其进行 GC/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

按上述实验条件对样品进行分析,通过质谱软件(Agilent Technologies MSD Productivity ChemStation Revision D.02.00 SP1)和 Nist 05 谱库检索结合人工检索,参考有关文献^[5,7]鉴定出 44 种成分,由质谱软件进行数据处理,采用峰面积归一化法计算各组分的相对含量。分析确定的样品中各挥发性成分的相对百分含量列于表 1。

表 1 样品挥发性成分化学组成及相对百分含量

Table 1 Chemical component and relative content in volatile component of sample

序号	化合物	分子式	保留时间 /min	相对峰 面积/%	相似度/%
1	乙醛 Acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	1.772	0.034	78
2	乙醇 Ethyl alcohol	C ₂ H ₆ O	2.122	53.553	90
3	1-丙醇 1-Propanol	C ₃ H ₈ O	2.585	0.140	80
4	2-甲基丙醇 2-Methyl-1-propanol	C ₄ H ₁₀ O	3.018	0.010	91
5	1,1-二乙氧基乙烷 1,1-Diethoxy-ethane	C ₆ H ₁₄ O ₂	3.987	0.148	83
6	顺-3-己烯醇 Z-3-Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	7.862	0.018	95
7	R-α-蒎烯 R-α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	10.521	0.012	97

续表

序号	化合物	分子式	保留时间 /min	相对峰 面积/%	相似度/%
8	β -蒎烯 β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	12.468	0.003	91
9	β -月桂烯 β -Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	13.364	0.010	91
10	顺式-乙酸叶醇酯 <i>cis</i> -3-Hexenyl acetate	C ₈ H ₁₄ O ₂	14.245	0.028	90
11	柠檬烯 Limonene	C ₁₀ H ₁₆	15.015	0.007	91
12	桉树脑 Eucalyptol	C ₁₀ H ₁₆	15.190	0.010	98
13	苄醇 Benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	15.599	0.009	81
14	δ -3-萜烯 δ -3-Carene	C ₁₀ H ₁₆	16.071	0.012	83
15	二氢月桂烯醇 Dihydromyrcenol	C ₁₀ H ₂₀ O	17.244	0.560	78
16	芳樟醇 Linalol	C ₁₀ H ₁₈ O	18.549	0.666	96
17	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	19.143	2.398	95
18	醋酸苄酯 Benzyl acetate	C ₉ H ₁₀ O ₂	21.582	0.538	97
19	α -萜品醇 α -Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	22.790	0.003	91
20	香茅醇 Citronellol	C ₁₀ H ₁₆	24.567	0.066	95
21	丁酸芳樟酯 Linalol butyrate	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	25.623	0.061	87
22	巴伦西亚桔烯 Valencene	C ₁₅ H ₂₄	28.788	0.029	83
23	丁香烯 Clovene	C ₁₅ H ₂₄	29.026	0.018	96
24	丁子香酚 Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	29.143	0.002	98
25	红没药烯 Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	29.343	0.007	91
26	Valencene 异构体	C ₁₅ H ₂₄	29.411	0.034	98
27	雪松烯 Cedrene-V6	C ₁₅ H ₂₄	29.825	0.021	59
28	异长叶烯 Isolongifolene	C ₁₅ H ₂₄	29.961	1.030	99
29	β -榄烯 β -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	30.127	0.005	49
30	石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	30.915	0.063	99
31	γ -杜松烯 γ -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	31.217	0.006	74
32	对叔丁基苯甲酸乙烯酯 4- <i>tert</i> -Butylbenzoic acid vinyl ester	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	31.490	0.005	78
33	1-(2-羟基-5-甲基苯基)-2-己烯-1-酮 1-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2-hexen-1-one	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	31.592	0.008	72
34	10s,11s-雪松-3(12)-4-二烯 10s,11s-Himachala-3(12)-4-diene	C ₁₅ H ₂₄	31.787	0.002	80
35	α -石竹烯 α -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	31.884	0.007	94
36	β -紫罗酮 β -Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	32.795	0.125	95
37	<i>N,N</i> -二乙基-4-甲苯甲酰胺 <i>N,N</i> -Diethyl-4-methyl-benzamide	C ₁₂ H ₁₇ NO	33.985	0.028	93
38	11,11-二乙氧基-1-十一烯 11,11-Diethoxy-1-undecene	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	34.762	0.001	86
39	<i>N,N</i> -二乙基-3-甲苯甲酰胺 <i>N,N</i> -Diethyl-3-methyl-benzamide	C ₁₂ H ₁₇ NO	35.029	31.564	95
40	酞酸二乙酯 Diethyl phthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	35.215	7.598	95
41	二氢茉莉酮酸甲酯 Methyl dihydrojasmonate	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	36.534	0.852	90
42	α -己基肉桂醛 α -Hexylcinnamaldehyde	C ₁₅ H ₂₀ O	37.590	0.008	96
43	α -Hexylcinnamaldehyde 异构体	C ₁₅ H ₂₀ O	37.790	0.157	99
44	佳乐麝香 Galaxolide	C ₁₈ H ₂₆ O	39.080	0.144	90

2.2 讨论

(1)通过 GC/MS 分离鉴定,共鉴定出 44 种组分的化学结构及相对含量,其中乙醇含量最高,占全部检出成分的一半以上;其次为 N,N-二乙基-3-甲苯甲酰胺,中文名为避蚊胺(DE-ET),与该品牌驱蚊花露水标明特别添加的有效成分相符;其他成分主要为烯、醇、酯等。

(2)检出物质对花露水香味贡献各有不同,含量较多的体现为苯乙醇、异长叶烯、二氢茉莉酮酸甲酯、芳樟醇、二氢月桂烯醇、 α -己基肉桂醛、佳乐麝香、 β -紫罗酮、香茅醇、丁酸芳樟酯。

3 结 论

顶空萃取-气相色谱-质谱联用技术可对驱蚊花露水中挥发性成分进行有效的分析。该方法简单、快捷、无需其他溶剂,是分离鉴定驱蚊花露水产品的快速、灵敏的方法。

参考文献:

[1] 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.

[2] 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.

[3] 方瑞斌,王 建. 碳素基体固相微萃取-气相色谱法/质谱法测定香水中的有机挥发物[J]. 日用化学工业,2001(3):54-56.

[4] 吴 刚,戈 峰. 蚊虫驱避剂的研究概况[J]. 寄生虫与医学昆虫学报,2004,11(4):253-256.

[5] 邵万明. 蚊虫驱避剂概况及 DEFT 的合成[J]. 湖北化工,1994(2):34-36.

[6] MATHEWS K H. Evidence for the formation of ether linkages during the synthesis of poly(ethylene phthalate)[J]. European Polymer Journal, 1993, 29(11):1 505-1 512.

[7] 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,1985:1-15.



(上接第 79 页)

[7] CANCELLA M T, GAUCHER S P, DESAIRE H, et al. Combined partial acid hydrolysis and electrospray ionization-mass spectrometry for the structure determination of oligosaccharides [J]. Anal Chem, 2000, 72(13): 2 901-2 907.

[8] CHEN M L, SONG F R, GUO M Q, et al. Analysis of flavonoid constituents from leaves of *Acanthopanax senticosus* harms by electrospray tandem mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2002, 16: 264-271.

[9] LI R, WU Z J, ZHANG F, et al. Differentiation of three pairs of aconite alkaloid isomers from *Aconitum nagearum* var. *lasiantrum* by electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2006, 20(2): 157-170.

[10] 张 帆,彭树林,白冰如,等. 伏毛铁棒锤根中总生物碱的串联质谱分析[J]. 质谱学报,2006, 27(2): 71-73.

[11] 刘力生,肖显华,张龙弟,等. 多被银莲花素 A 对癌细胞 DNA, RNA, 蛋白质和血浆 cAMP 含量的影响[J]. 中国药理学报, 1985, 6(3): 189-192.

[12] 吴凤镔,朱子清. 中药竹节香附(*Anemone raddeana* Regel)化学成分的研究 II [J]. 化学学报,

1984, 42(3): 253-258.

[13] KOVACIK V, HIRSCH J, KOVAC P, et al. Oligosaccharide characterization using collision-induced dissociation fast atom bombardment mass spectrometry: evidence for internal monosaccharide residue loss[J]. J Mass Spectrom, 1995, 30(7): 949-958.

[14] CUI M, SUN W X, SONG F R, et al. Multi-stage mass spectrometric studies of triterpenoid saponins in crude extracts from *Acanthopanax senticosus* harms[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 1999, 13(10): 873-879.

[15] LEE M R, CHEN C M, HWANG B H, et al. Analysis of saponins from black bean by electrospray ionization and fast atom bombardment tandem mass spectrometry[J]. J Mass Spectrom, 1999, 34(8): 804-812.

[16] 周 燕,李 锐,王兴明,等. 冻地银莲花中三萜皂苷的 HPLC/MSⁿ 分析[J]. 有机化学, 2006, 26(1): 116-119.

[17] 李顺意,李 紫,王世敏,等. 高效液相色谱-质谱-质谱法快速鉴定中药竹节香附的皂苷[J]. 湖北大学学报:自然科学版, 2000, 22(4): 382-386.