日用香精中有害物质的 GC/MS 测定

吴惠勤，王云玉，黄晓兰，黄　芳，林晓珊，朱志鑫，邓　欣，马叶芬

（中国广州分析测试中心，广东省化学危害应急检测重点实验室，广东 广州 510070）

Simultaneous Determination for Fragrance Allergens in Cosmetic Products by GC/MS

WU Hui-qin, WANG Yun-yu, HUANG Xiao-lan, HUANG Fang, LIN Xiao-shan,
ZHU Zhi-xin, Deng Xin, MA Ye-fen

(*Guangdong Key Laboratory of Chemical Emergency Test , China National Analysis Center, Guangzhou 510070, China*)

Abstract: A new method was developed for the simultaneous determination of 24 fragrance allergens in cosmetic products by GC/MS. The detection limits of this method for all allergens were up to 0.1 mg·kg^{-1}, which were much lower than the EU Directive (100 mg·kg^{-1}) required. The method is sensitive and accurate, and can be applied to the quality control test of cosmetics.

Key words: fragrance allergens; cosmetics; GC/MS; SCAN; SIM

中图分类号：O657.63　　文献标识码：A　　文章编号：1004-2997（2007）增刊-29-03

日用香精是化妆品的重要组成部分，但其中一部分对人体有害，欧盟已公布了欧洲化妆品指令76/768/EEC（第 7 次修订），对 26 种有害物质进行限制（其中 2 种为植物提取物），但国内外对其没有标准的分析方法。蒋瑾华等[1]用 GC-FTIR 联用方法测定 10 种有害香料化合物，Christian[2]等对二维色谱（GC×GC）分离进行了报道。

香精由植物精油构成，成分复杂，采用毛细管分离往往也难得到理想的分离效果。探索色谱分离条件，研究有害物质的特征离子，采用选择离子定性识别复杂样品中是否存在有害物质，用定量离子定量，建立同时测定日用香精中 24 种有害物质的 GC/MS 方法，为日用香精有害物质检测提供科学依据。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

Agilent 6890/5973i GC-MS 气相色谱-质谱联用仪：美国安捷伦公司产品；24 种物质对照品；丙酮（分析纯）：广州化学试剂厂产品。

1.2　样品处理方法

1.3　实验条件

色谱柱 HP-35 石英毛细管柱 30 m×0.25 mm×0.25 μm，进样口温度 260 ℃，柱温 40 ℃，恒温 2 min，15 ℃·min^{-1} 升至 260 ℃。柱前压 50 kPa，载气 He。 进样量 1.0 μL，进样方式：脉冲不分流，100 kPa。EI 离子源，离子源温度 230 ℃，电子能量 70 eV，质量扫描 *m/z* 29～400，传输线温度为

作者简介：吴惠勤（1961~），男，广东恩平人，研究员。E-mail: wu_hui_qin@tom.com

280 ℃。扫描方式：SCAN。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

经过对不同极性的毛细管色谱柱的选择，发现中等极性的 HP-35 柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）可使 24 种有害物质达到基线分离的理想分离效果，且出峰时间合适，30 min 内完成整个分离过程，标准品的总离子流色谱图示于图 1。

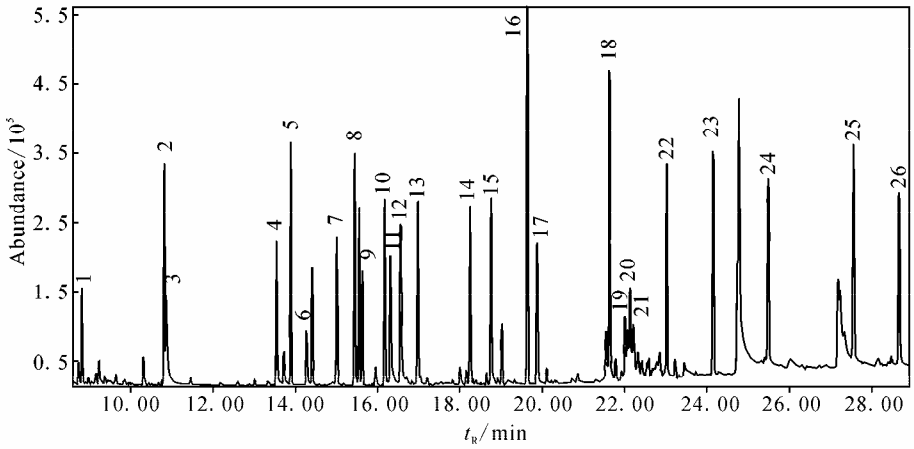

图 1 24 种标样的 GC/MS 总离子流色谱图

Fig.1 The GC/MS total ion chromatogram of 24 standards

1. *d*-苎烯；2. 芳樟醇；3. 苄醇（苯甲醇）；4. 香茅醇；5. 1,4-二溴代苯；6. 香叶醇；7. 柠檬醛；8. 羟基香茅醛；9. 2-辛炔酸甲酯（庚炔碳酸甲酯）；10. 肉桂醛；11. 茴香醇；12. 肉桂醇；13. 丁香酚；14. *α*-异甲基紫罗兰酮；15. 异丁香酚；16. 丁苯基甲基丙醛（铃兰醛）；17. 香豆素；18. 戊基肉桂醛；19. 金合欢醇；20. 羟基异己基-3-环己烯甲醛（HMPCC，新铃兰醛）；21. 戊基肉桂醇；22. 己基肉桂醛；23. 苯甲酸苄酯；24. 水杨酸苄酯；25. 4,4’-二溴联苯；26. 肉桂酸苄酯

2.2 定性分析

根据 GC/MS 总离子流色谱图，通过与标准样品的保留时间比较进行初步定性，再通过全扫描（SCAN）质谱图研究 24 种有害物质的特征离子，采用选择离子（SIM）进一步定性确证，鉴定日用香精样品中的有害物质。

2.3 定量分析

采用内标法定量，选 2 种内标物：1～12 号峰以 1,4-二溴代苯为内标物，13～24 号峰以 4,4’-二溴联苯为内标物。

2.4 检出限

比较 24 种物质的响应值，戊基肉桂醇的响应最低，以戊基肉桂醇色谱峰相当于基线噪音强度的 10 倍（S/N=10）计算分析物的检出限，戊基肉桂醇的检出限为 0.1 $mg\cdot kg^{-1}$，其他 23 种过敏原物质的检出限均低于 0.1 $mg\cdot kg^{-1}$。

2.5 样品分析

利用本方法测定不同品牌的进口或国产香水，大部分香水检出有 1 种或几种有害物质。检出频率最高的有害物质为芳樟醇、香茅醇、香叶醇、*d*-苎烯，某进口香水的测定结果列于表 1。

3 结论

本法可对 24 种有害物质完全分离开，定性定量结果准确、灵敏度高，检测限为 0.1 $mg\cdot kg^{-1}$，远低于欧盟法规的限量(100 $mg\cdot kg^{-1}$)要求，为香精中过敏原物质的检测提供可靠的分析方法。

表 1 某进口香水过敏原物质

Table 1 Allergens in one perfume import

序号	化合物名称	分子式	分子量	含量/ $mg \cdot kg^{-1}$	限量/ $mg \cdot kg^{-1}$
1	*d*-苎烯	$C_{10}H_{16}$	136.23	3 156.7	100
2	芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	154.25	3 274.5	100
3	香叶醇	$C_{10}H_{18}O$	154.25	709.5	100
4	*α*-异甲基紫罗兰酮	$C_{14}H_{22}O$	206.32	504.8	100
5	香豆素	$C_9H_6O_2$	146.14	185.6	100

参考文献：

[1] 蒋瑾华, 陈 胜, 谢钧宪. 10 种有害香料化合物的 GC-FTIR 联用分析方法研究[J].中国卫生检验杂志, 2005, 15 (12):1 415-1 418.

[2] DEBONNEVILLE C, CHAINTREAU A. Quantitation of suspected allergens in fragrances Part Ⅱ. Evaluation of comprehensive gas chromatography-conventional mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2004, 1 027(1/2): 109-115.

（上接第 **14** 页）

参考文献：

[1] RICHARD D U, CAROLINE A E, ANTHONY D W. Relative quantification in proteomics: new approaches for biochemistry[J]. Trends Biochem Sci, 2006, 31: 473-484.

[2] ONG S E, MANN M. Mass spectrometry-based proteomics turns quantitative[J]. Nat Chem Biol, 2005, 1: 252-262.

[3] GYGI S P, RIST B, GERBER S A, et al. Quantitative analysis of complex protein mixtures using isotope-coded affinity tags[J]. Nat Biotechnol, 1999, 17: 994-999.

[4] ZHANG J, GUO Y L. A novel modification reagent for proteins: monitoring by matrix-assisted laser desorption/ ionization time-of-light mass spectrometry[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2005, 19: 2 461-2 464.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《分析测试学报》

《分析测试学报》是由中国分析测试协会、中国广州分析测试中心共同主办的全国性学术刊物，中文核心期刊。刊登电子显微学、质谱学、光谱学、色谱学、波谱学及电化学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果，介绍新仪器装置及在医药、化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、大专院校、医学、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

《分析测试学报》自 2008 年起变更为月刊， 国内外公开发行。大 16 开，单价：12.00 元/册，全年 144 元。请在全国各地邮局订阅，未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。 补订办法：邮局汇款至广州市先烈中路 100 号《分析测试学报》编辑部，邮编： 510070，写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数。

《分析测试学报》编辑部电话：020-87684776、37656606；E-mail: fxcsxb@china.com。