

气相色谱-质谱联用法测定膏霜类化妆品中 10种合成麝香

宁啸骏,周静,符昌雨

(上海市质量监督检验技术研究院食品化学品质量检验所,上海 200233)

摘要:建立了膏霜类化妆品中10种合成麝香的气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析方法。样品加入氘代同位素内标后,用正己烷提取,提取液经基体分散固相萃取(MSPD)净化处理,以VF-WAX_{ms}毛细管色谱柱分离,选择特征离子监测(SIM)扫描模式测定,采用标准曲线法定量。结果表明,10种合成麝香的线性范围为0.01~0.2 mg/L,相关系数均大于0.99,定量限为0.05~0.10 mg/kg,加标回收率为80.1%~102.2%,相对标准偏差(RSD)均小于5%。

关键词:化妆品;合成麝香;气相色谱-质谱联用法

中图分类号:TQ658

文献标识码:A

文章编号:1001-1803(2017)05-0292-05

DOI:10.13218/j.cnki.csdc.2017.05.011

Determination of ten kinds of synthetic musk in cream cosmetics by GC-MS

NING Xiao-jun, ZHOU Jing, FU Chang-yu

(Food & Chemicals Quality Inspection Institute, Shanghai Institute of Quality Inspection and
Technical Research, Shanghai 200233, China)

Abstract: An analytical method was established for simultaneous determination of ten kinds of synthetic musk in cream cosmetics using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Samples were spiked with deuterium-labeled isotope internal standards and extracted by *n*-hexane. Then the extract was purified with matrix solid-phase dispersion (MSPD) and separated by a VF-WAX_{ms} capillary column. All the compounds were detected with selected ion monitoring (SIM) scanning mode. Quantification was carried out using standard plot calibration. Results show that the ten kinds of synthetic musk display a good linear relationship within the mass concentration range of 0.01-0.2 mg/L and the correlation coefficients are all higher than 0.99. The quantification limits (LOQs) of the synthetic musk are in the range of 0.05-0.10 mg/kg. Values of spiked recoveries are found to be from 80.1% to 102.2% with all relative standard deviations (RSD) lower than 5%.

Key words: cosmetics; synthetic musk; gas chromatography-mass spectrometry

合成麝香是药物和个人护理用品类污染物中主要的疏水性化合物代表,作为天然麝香的廉价替代物,具有香气纯正、扩散力强和留香持久等特点,常被作为定香剂、修饰剂和香气的载体广泛应用于美容护肤品、洗涤用品以及食品、烟草和药物中^[1]。合成麝香具有较强的亲脂憎水性,在环境中难降解,易生物富集,对生物和人体均呈现一定的生物毒性。目前,研究人员在表层水、沉积物、大气、灰尘、鱼类、鸟类、海洋哺乳动物

及人体的脂肪、血液、母乳中均发现了合成麝香^[2-4]。

合成麝香根据其化学结构的不同,大致分为硝基麝香、多环麝香和大环麝香。近几年,又开发出一类新型合成麝香——脂环麝香^[5]。几类麝香中以多环麝香和硝基麝香的使用最为普遍^[6]。由于硝基麝香有较强的生物毒性,各国已经颁布相关法律以限制其使用^[7]。《欧盟化妆品法规》规定^[8,9] 葵子麝香、西藏麝香和伞花麝香禁止用于化妆品;根据我国《化妆品安

收稿日期:2016-11-07;修回日期:2017-04-28

基金项目:国家质量监督检验检疫总局科技计划资助项目(2015QK045)

作者简介:宁啸骏(1978-),男,高级工程师,硕士,电话:(021)54263475, E-mail:ningxj@sqi.org.cn。

通讯联系人:周静,高级工程师,博士,电话:(021)54265930, E-mail:zhoujing@sqi.org.cn。

全技术规范》(2015年版)的规定,伞花麝香、葵子麝香和西藏麝香已被列为禁用物质。酮麝香的使用限量为香精1.4%、花露水0.56%、其他0.042%(口腔用品除外),二甲苯麝香的限量为香精1.0%、花露水0.4%、其他0.03%(口腔用品除外)。中国是合成麝香的生产和出口大国,但有关化妆品中相关检测方法的研究报道较少,且主要是关于二甲苯麝香或酮麝香的测定^[10-13]。

合成麝香具有半挥发性,较少用液相色谱法分析检测。目前用于合成麝香分析检测的主要有气相色谱(GC)法^[13]、气相色谱-质谱联用(GC-MS)法^[14-17]和气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法^[10,11,18]。GC-MS法同时具有GC对合成麝香高效的分离性能和质谱对合成麝香可靠的定性能力,具有准确、快速、高效和灵敏度高等特点,且相比GC-MS/MS法具有更高的普及性和实用性。为了科学评价化妆品中合成麝香的含量,本文采用同位素稀释、基体分散固相萃取(MSPD)净化、GC-MS等技术实现化妆品中10种合成麝香的同时测定,以期为膏霜类化妆品中合成麝香的检测工作提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

正己烷、乙酸乙酯、乙腈、二氯甲烷、丙酮和甲醇,色谱纯,美国 Thermo Fisher 公司;氯化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;石墨化炭黑粉末,上海安谱科学仪器有限公司;佳乐麝香、吐纳麝香、粉檀麝香、开许梅陇、特拉斯、西藏麝香、萨利麝香、二甲苯麝香和酮麝香(除佳乐麝香的纯度为63%外,其余几种麝香的纯度均大于95%),均为标准品,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;葵子麝香(纯度大于98%),美国 Accustandard 公司;氘代内标:氘代吐纳麝香(d_3 -AHTN)和氘代二甲苯麝香(d_{15} -MX),德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦科技公司;TB-114 型电子天平、3-30K 型高速冷冻离心机,北京赛多利斯仪器系统有限公司;KUDOS 型超声仪,上海科导超声仪器有限公司。

1.2 标准溶液的配制

标准储备液:分别称取10种合成麝香标准品0.1g(精确到0.0001g)于100mL容量瓶中,正己烷溶解并定容至刻度,得到1.0g/L合成麝香标准储备液。同样的方法,分别得到1.0g/L两种氘代内标(d_3 -AHTN和 d_{15} -MX)的标准储备液。

混合标准中间工作液:用正己烷将10种合成麝香和2种氘代内标的标准储备液分别稀释成1.0mg/L的混合标准中间工作液。

标准工作液:分别准确移取10,20,50,100和200 μ L 1.0mg/L的10种合成麝香混合标准中间工作液,再各加入100 μ L 1.0mg/L氘代内标混合标准中间工作液,正己烷定容至1.0mL,配制成质量浓度为0.01,0.02,0.05,0.1,0.2和1.0mg/L的系列混合标准工作液,内标质量浓度均为0.1mg/L,于4 $^{\circ}$ C保存。

1.3 色谱-质谱条件

VF-WAXms(30m \times 0.25mm,0.25 μ m)毛细管色谱柱;流速1mL/min;柱温80 $^{\circ}$ C;程序升温:以10 $^{\circ}$ C/min升温至160 $^{\circ}$ C,再以5 $^{\circ}$ C/min升温至175 $^{\circ}$ C,保持5min,以1 $^{\circ}$ C/min升温至178 $^{\circ}$ C,保持1min,以20 $^{\circ}$ C/min升温至220 $^{\circ}$ C,保持8min;进样口温度250 $^{\circ}$ C;进样模式:不分流进样;进样体积1 μ L;载气:高纯氦。

质谱电离模式:电子轰击源(EI),电子能量70eV;离子源温度230 $^{\circ}$ C;溶剂延迟8.0min;接口温度250 $^{\circ}$ C;离子监测方式:SIM扫描。10种合成麝香目标化合物和2种氘代内标物的定性和定量离子见表1。

表1 合成麝香的保留时间、定量离子和定性离子

Tab. 1 Retention time, quantitative ion and qualitative ion of ten kinds of synthetic musk

序号	目标组分	简称	t (保留)/ min	m/z	
				定量离子	定性离子
1	开许梅陇	DPMI	9.952	191	206,163
2	萨利麝香	ADBI	13.718	229	244,173
3	粉檀麝香	AHMI	16.136	229	244,187
4	佳乐麝香	HHCB	16.967	243	213,258
5	特拉斯	ATHI	18.353	215	258,173
6	氘代吐纳麝香	d_3 -AHTN	19.366	246	261
7	吐纳麝香	AHTN	19.463	243	258,187
8	氘代二甲苯麝香	d_{15} -MX	22.282	294	312
9	二甲苯麝香	MX	22.560	282	297
10	葵子麝香	MA	22.949	253	268,238
11	西藏麝香	MT	25.794	251	266,252
12	酮麝香	MK	28.317	279	294

1.4 样品处理

称取膏霜样品约0.20g于15mL具塞刻度离心管中,加入200 μ L 1.0mg/L的氘代内标混合标准中间工作液,加入1.0mL饱和氯化钠水溶液,准确加入2.0mL正己烷,涡旋振荡提取3min,8000r/min离心分离,取上清液,剩余样品溶液用正己烷重复提取

2次,每次2.0 mL,合并上清液,氮吹浓缩定容至2.0 mL,加入0.1 g 石墨化炭黑粉末,涡旋振荡1 min 混匀,8 000 r/min 离心分离,上清液经0.45 μm 滤膜过滤,待GC-MS检测。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

考虑到方法的普及性,本文首先选用了GC-MS中最常用的非极性毛细管色谱柱DB-5MS(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm)。DB-5MS色谱柱基于化合物沸点差异而实现分离。结果显示,HHCB和MX在DB-5MS色谱柱上无法实现完全分离。继而考虑利用化合物极性之间的差异,通过改变毛细管柱极性而实现分离,选择了同样规格但不同填料的DB-1701、VF-WAXms和HP-FFAP三种色谱柱进行实验,结果发现,VF-WAXms和HP-FFAP色谱柱的分离效果均能满足实验要求,但是HP-FFAP为非质谱柱,高温下使用会产生较大柱流失,易造成质谱的污染。因此,最终选择VF-WAXms色谱柱。

10种合成麝香和2种氘代内标在SIM扫描方式下的气相色谱图如图1所示。图1中, d_3 -AHTN是AHTN的氘代稳定同位素物质,它们的化学性质基本一致,因此二者存在共流出无法完全分开的情况,但在SIM模式下可通过提取不同离子选择性地分离,不影响定量结果。另外,由图1可知,VF-WAXms色谱柱还能实现HHCB两个同分异构体的完全分离。

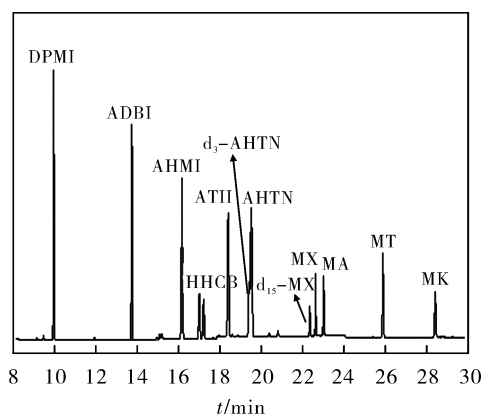


图1 10种合成麝香和2种氘代内标的选择离子扫描色谱图
Fig. 1 Selected ion chromatograph of ten kinds of synthetic musk and two kinds of deuterium-labeled isotope internal standard

2.2 样品前处理条件的选择

2.2.1 提取溶剂的选择

合成麝香具有脂溶性,难溶于水,在弱极性或非极

性溶剂中有较好的溶解度。根据相似相溶原理,并考虑到提取溶剂的广适性和低毒性,因此选择正己烷、乙酸乙酯、乙腈、二氯甲烷、丙酮和甲醇作为提取溶剂,比较6类提取溶剂对膏霜类化妆品中合成麝香加标的萃取效率,加标水平为0.10 mg/kg。结果显示,二氯甲烷、乙腈、丙酮和甲醇都与样品基质存在互溶,且都有不同程度的乳化现象,而正己烷和乙酸乙酯对10种合成麝香的提取效率较高,且进样结果显示,正己烷提取溶剂的干扰和杂质峰较乙酸乙酯的少,因此选择正己烷作为提取溶剂。为了更好地使目标化合物溶于有机相,且与样品基质完全分离减少乳化现象,另在提取体系中加入1.0 mL饱和氯化钠水溶液。

样品经涡旋混匀后超声提取。实验表明,10~30 min的超声时间对样品中10种合成麝香的提取影响不大。考虑膏霜类样品的黏度较大,同时兼顾分析时长,确定超声时间为20 min。

2.2.2 净化方法的选择

前期实验发现,膏霜类化妆品的正己烷提取液存在较多杂质峰,对检测会造成一定干扰,且污染检测仪器。为了降低目标化合物的方法回收率损失,减少试剂用量和缩短分析时长,选择基体分散固相萃取(MSPD)的方式对样品进行纯化。选取硅胶、中性氧化铝、石墨化炭黑、弗洛里硅藻土、 C_{18} 和 NH_2 固相萃取材料进行对比。结果表明,石墨化炭黑粉末MSPD是一种简单、高效的提取净化方法,弗洛里硅藻土和硅胶对DPMI存在吸附作用,中性氧化铝、 C_{18} 和 NH_2 固相萃取的净化效果不明显,杂质干扰峰仍较多。图2为石墨化炭黑粉末对面霜中10种合成麝香的净化效果对比图。由图2可以看出,膏霜样品的正己烷提取液经石墨化炭黑粉末净化处理后,干扰物质明显减少,尤

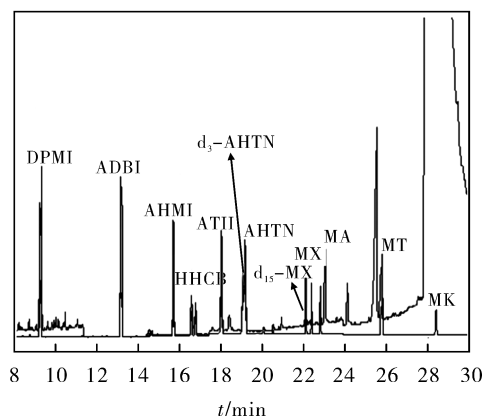


图2 石墨化炭黑粉末对面霜中10种合成麝香的净化效果扫描色谱图

Fig. 2 Chromatograph showing purification effect of graphitized carbon black powder on ten kinds of synthetic musk in face cosmetic cream

其是有效去除了 28 min 后出峰的物质干扰,提高了 MK 定性与定量的准确度。进一步实验表明石墨化炭黑粉末的净化效果与加入量相关,随着石墨化炭黑粉末加入量的增大,基质干扰逐渐减少,但达到一定值后继续增加加入量时,干扰减少无明显变化。综合考虑,当石墨化炭黑粉末加入量为 0.1 g 时,10 种合成麝香的干扰最小,且目标物质的仪器峰面积响应达到最大化,因此确定石墨化炭黑粉末的加入量为 0.1 g。

2.3 线性关系、检出限和定量限

分别以目标化合物与内标物质的峰面积比(y)为

纵坐标,标准溶液与内标物质的质量浓度比(x)为横坐标,绘制标准工作曲线。6 种多环麝香,包括 DPMI、ADBI、AHMI、HHCB、ATII 和 AHTN 以 d_3 -AHTN 为内标物质,4 种硝基麝香 MX、MA、MT 和 MK 以 d_{15} -MX 为内标进行校正。以 0.20 g 样品提取定容至 2.0 mL,进样量 1 μ L,重复进样 6 次,以被测物质的信噪比(S/N)为 3 和 10 分别计算检出限和定量限。回归方程、相关系数(R^2)、线性范围、检出限和定量限结果见表 2。由表 2 可知,10 种合成麝香在 0.01 ~ 0.2 mg/L 内线性关系良好, R^2 均大于 0.99,定量限为 0.05 ~ 0.10 mg/kg。

表 2 10 种合成麝香的回归方程、相关系数、线性范围、检出限和定量限

Tab. 2 Regression equations, correlation coefficients, linearity ranges, detection limits and limits of quantification for ten kinds of synthetic musk

目标组分	简称	回归方程	R^2	线性范围/(mg · L ⁻¹)	检出限/(mg · kg ⁻¹)	定量限/(mg · kg ⁻¹)
开许梅陇	DPMI	$y = 0.7497x + 0.0531$	0.9927	0.01 ~ 0.2	0.015	0.05
萨利麝香	ADBI	$y = 1.0838x + 0.0670$	0.9921	0.01 ~ 0.2	0.015	0.05
粉檀麝香	AHMI	$y = 1.3257x + 0.0725$	0.9955	0.01 ~ 0.2	0.015	0.05
佳乐麝香	HHCB	$y = 0.3075x + 0.0229$	0.9956	0.01 ~ 0.2	0.03	0.10
特拉斯	ATII	$y = 1.1045x + 0.0573$	0.9946	0.01 ~ 0.2	0.015	0.05
吐纳麝香	AHTN	$y = 1.1674x + 0.0644$	0.9916	0.01 ~ 0.2	0.015	0.05
二甲苯麝香	MX	$y = 0.8925x + 0.0766$	0.9914	0.01 ~ 0.2	0.03	0.10
葵子麝香	MA	$y = 0.8146x + 0.0504$	0.9949	0.01 ~ 0.2	0.03	0.10
西藏麝香	MT	$y = 1.6772x + 0.1208$	0.9907	0.01 ~ 0.2	0.03	0.10
酮麝香	MK	$y = 1.2074x + 0.0808$	0.9919	0.01 ~ 0.2	0.03	0.10

2.4 精密度和回收率

向不含合成麝香的空白膏霜样品中分别加入低、中、高 3 个质量分数的 10 种合成麝香标样,按 1.3 前处理方法提取并分别平行测定 6 次,计算得到 10 种合

成麝香的加标回收率及方法精密度,结果见表 3 ~ 5。由表 3 ~ 5 可知,该方法的回收率为 80.1% ~ 102.2%,RSD 为 1.50% ~ 4.85%。本方法准确性好,精密度高,可满足同时检测膏霜类化妆品中 10 种合成麝香成分的要求。

表 3 质量分数为 0.10 mg/kg 时方法的回收率及精密度结果($n=6$)

Tab. 3 Spiked recoveries and precisions of the method at mass fraction of 0.10 mg/kg

目标组分	简称	加入量/(mg · kg ⁻¹)	测定值/(mg · kg ⁻¹)	平均回收率/%	RSD/%
开许梅陇	DPMI	0.10	0.084	83.9	2.91
萨利麝香	ADBI	0.10	0.091	90.9	3.10
粉檀麝香	AHMI	0.10	0.089	89.2	2.03
佳乐麝香	HHCB	0.10	0.090	90.0	2.75
特拉斯	ATII	0.10	0.084	83.6	2.77
吐纳麝香	AHTN	0.10	0.091	91.0	4.85
二甲苯麝香	MX	0.10	0.092	91.8	2.21
葵子麝香	MA	0.10	0.087	87.3	2.41
西藏麝香	MT	0.10	0.084	84.0	3.61
酮麝香	MK	0.10	0.085	85.3	3.86

表 4 质量分数为 0.50 mg/kg 时方法的回收率及精密度结果 ($n=6$)

Tab. 4 Spiked recoveries and precisions of the method at mass fraction of 0.50 mg/kg

目标组分	简称	加入量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率/%	RSD/%
开许梅陇	DPMI	0.50	0.455	90.9	3.76
萨利麝香	ADBI	0.50	0.472	94.3	4.25
粉檀麝香	AHMI	0.50	0.470	94.1	1.50
佳乐麝香	HHCB	0.50	0.476	95.2	3.29
特拉斯	ATII	0.50	0.461	92.3	2.29
吐纳麝香	AHTN	0.50	0.477	95.4	3.70
二甲苯麝香	MX	0.50	0.487	97.3	3.95
葵子麝香	MA	0.50	0.466	93.1	2.43
西藏麝香	MT	0.50	0.439	87.7	3.29
酮麝香	MK	0.50	0.426	85.3	2.21

表 5 质量分数为 1.00 mg/kg 时方法的回收率及精密度结果 ($n=6$)

Tab. 5 Spiked recoveries and precisions of the method at mass fraction of 1.00 mg/kg

目标组分	简称	加入量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率/%	RSD/%
开许梅陇	DPMI	1.00	0.906	90.6	4.24
萨利麝香	ADBI	1.00	0.909	90.9	2.42
粉檀麝香	AHMI	1.00	0.913	91.3	1.54
佳乐麝香	HHCB	1.00	0.925	92.5	1.71
特拉斯	ATII	1.00	0.913	91.3	2.12
吐纳麝香	AHTN	1.00	0.931	93.1	3.14
二甲苯麝香	MX	1.00	0.905	90.5	2.88
葵子麝香	MA	1.00	0.886	88.6	2.43
西藏麝香	MT	1.00	0.851	85.1	2.84
酮麝香	MK	1.00	0.870	87.0	4.02

2.5 实际样品的检测

利用本研究建立的方法,对市售的 28 种膏霜类化妆品进行检测。实验结果显示,7 种样品中检出 HHCB,检出率达 25.0%,含量为 0.7 ~ 304.0 mg/kg, AHTN 也有 14.3% 的检出率,含量为 1.2 ~ 51.7 mg/kg,其他合成麝香均未检出。由此可见,化妆品中多环麝香的检出率明显高于硝基麝香。

3 结论

建立了测定膏霜类化妆品中 10 种合成麝香的 GC-MS 法。实验结果显示,在 0.01 ~ 0.2 mg/L 内,10 种合成麝香的仪器响应值与质量浓度呈显著线性相关,方法定量限达到 0.05 和 0.10 mg/kg,加标回收率为 80.1% ~ 102.2%,RSD 均小于 5%。该方法灵敏、准确、可靠,具有分析时间短、抗干扰性好、定量准确等优点,可作为膏霜类化妆品中合成麝香类化合物含量检测的定性、定量方法。

参考文献:

[1] Sommer C. The role of musk and musk compounds in the fragrance industry [M]//The Handbook of Environmental Chemistry. Berlin:

Springer,2004:1-16.

- [2] 吴春英,白鹭,陆文龙,等.气相色谱-串联质谱法同时快速检测环境水样中 11 种合成麝香[J].分析科学学报,2016,32(2):188-192.
- [3] 顾越,李晓静,梁高峰,等.淀山水、沉积物和鱼体中的合成麝香及人体暴露评估[J].环境科学学报,2017,37(1):388-394.
- [4] 周静.上海地区合成麝香和有机氯农药的母婴暴露及人体传递特征研究[D].上海:上海大学,2012.
- [5] 王冠.麝香类香料的合成研究进展[J].香料香精化妆品,2016(1):61-72.
- [6] 刘志红.合成麝香与生态风险[J].化学教育,2010(12):1-6.
- [7] Slanina P. Risk evaluation of dietary and dermal exposure to musk fragrances [M]//The Handbook of Environmental Chemistry. Berlin: Springer,2004:281-310.
- [8] The Commission of the European Communities. Commission Directive 2008/42/EC [S/OL]. The Commission of the European Communities,2008:13-23. <http://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/42/oj>.
- [9] The Commission of the European Communities. Commission Directive 2004/88/EC [S/OL]. The Commission of the European Communities,2004:72-73. [http://eur-lex.europa.eu/eli/dec/2004/88\(1\)/oj](http://eur-lex.europa.eu/eli/dec/2004/88(1)/oj).
- [10] 马强,白桦,王超,等.固相萃取-同位素稀释-气相色谱-串联质谱法测定化妆品中的二甲苯麝香[J].分析化学研究报告,2009,37(12):1776-1780.

(下转第 300 页)