

气相色谱-质谱联用法快速检测饮料中 4种人造麝香

李菊^{1*}, 谢建军², 杨丽¹, 刘淑君¹, 资医¹

(1. 东莞出入境检验检疫局, 东莞 523072; 2. 广东出入境检验检疫局, 广州 510623)

摘要: **目的** 建立同时、快速测定饮料中葵子麝香、佳乐麝香、二甲苯麝香和麝香酮4种人造麝香的气相色谱质谱联用分析方法。**方法** 以芒果汁、乌龙茶、咖啡、草莓奶等不同基质的饮料为原料, 样品选用正己烷进行提取, 采用气相色谱-质谱联用(GC/MS)外标法进行定性定量分析。**结果** 葵子麝香、佳乐麝香、二甲苯麝香和麝香酮4种人造麝香在0.1~1.0 μg/mL浓度范围内线性良好, 相关系数为0.9999~1.0000。空白样品添加水平分别为20、200、400 μg/kg时, 回收率在81.3%~97.5%之间, 相对标准偏差在2.5%~7.5%之间, 以上4种人造麝香的方法检出下限均可达5.0 μg/kg。**结论** 本方法简单、快速、准确, 可满足饮料中4种人造麝香的同时检测及确证需求。

关键词: 人造麝香; 气相色谱质谱法; 饮料

Rapid determination of 4 kinds of artificial musk in beverages by gas chromatography-mass spectrometry

LI Ju^{1*}, XIE Jian-Jun², YANG Li¹, LIU Shu-Jun¹, ZI Yi¹

(1. Dongguan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dongguan 523072, China;
2. Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China)

ABSTRACT: Objective A rapid analytical method was developed for the determination of 4 kinds of artificial musk (musk ambrette, galaxolide abbalide, musk xylene, and ketone musk) in beverages by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). **Methods** Totally 4 artificial musk residues were extracted from the samples(mango juice, tea, coffee, strawberry milk and other beverages different substrates) with Hexane, and then detected by GC/MS with external standard method. **Results** The linearity was obtained among 0.1~1.0 μg/mL with correlation coefficients above 0.9999. The recoveries of all artificial musk were in the range from 81.3% to 97.5% at the spiked levels of 20, 200, and 400 μg/kg in beverages, and the relative standard deviations (RSDs) were between 2.5%~7.5%. The limits of detections (LODs) of the 4 kinds of musk were 5.0 μg/kg. **Conclusion** The method is simple, rapid and accurate, and suitable for the simultaneous analysis and evidence of 4 artificial musk in beverages.

KEY WORDS: artificial musk; gas chromatography mass spectrometry; beverages

基金项目: 广东出入境检验检疫局科技计划项目(2013GDK30)

Fund: Supported by the Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of Science and Technology Project (2013GDK30)

*通讯作者: 李菊, 工程师, 主要研究方向为添加剂残留分析。E-mail: gddgjuju@163.com

*Corresponding author: LI Ju, Engineer, Dongguan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.3, Jianshe Road, Nancheng District, Dongguan 523072, China. E-mail: gddgjuju@163.com

1 引言

人造麝香(artificial musk)按结构不同主要分为三大类:硝基麝香(nitro musk)、多环麝香(polycyclic musk)、大环麝香(macrocyclic musk)^[1]。由于人造麝香具有特殊香味,且其具有定香和提香效果好等优点,人造麝香常作为工业香料添加剂被广泛应用于日用化工行业^[1-6]。但是,研究发现,人们在使用含有人造麝香的产品时,其中的人造麝香会通过皮肤和空气两个途径吸收至人体且在体内富集,长期会导致肝肾负担加重,对免疫系统造成危害,严重的会造成畸胎及肿瘤^[1],从而给健康带来潜在的危害。

近年来已有研究人员对母乳中是否已受环境因素影响进行了系列研究,发现检测的大量母乳样本中合成麝香显现阳性的结果比较普遍,甚至部分地区检出佳乐麝香的含量竟逐年在增加^[7-9]。母乳中的污染物水平是母亲与婴儿共同受到暴露影响的体现,相关研究人员探讨母体受到污染的因素有:第一,人造麝香会通过皮肤和空气两个途径吸收至人体且在体内富集;第二,食用含有人造麝香的食物导致在体内积累。所以,经研究在人体血液中检出人造麝香已说明污染的严重性^[17]。目前,在环境监测中有相当多的关于水质与土壤受到人造麝香污染的报道^[3,11-15]。在食品行业,也有在水产品中检出佳乐麝香与吐纳麝香的报道^[10,16,20],这都反映了一个不容乐观的事实,人造麝香对环境、生物乃至人类的污染已经十分严重。挪威气候和污染局已经将二甲基麝香(MX)和麝香酮(MK)纳入《消费性产品中禁用特定有害物质》(PoHS 禁令)中^[16]。而我国是合成麝香的生产和使用大国,在未来的年中面临人造麝香的污染问题将会呈上升趋势。据归纳,我国化妆品^[4-6,18,19]、污水^[12-14]、污泥^[11]、土壤^[11,15]、血液^[17]、母乳^[7,9]、水生生物及水产品^[8,10,16,20]中均有检出合成麝香的检测的报道,但对于食品中特别是饮料中未见有关于检测合成麝香研究。在目前严峻的形势下,为确保食品安全,建立一种简单、快速的检测饮料中人造麝香方法,为食品安全保驾护航,十分有必要。

2 材料与方法

2.1 试剂与仪器

Agilent 7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪; IKA

涡旋混合器; Sigma 离心机。

本实验所用正己烷为色谱纯;氯化钠与无水硫酸钠为优级纯,650 °C烘烤4 h,冷却后储存于密闭干燥器中备用;4种人造麝香(葵子麝香、佳乐麝香、二甲苯麝香、麝香酮)标准品,购自上海安普实验科技股份有限公司,纯度98%, -4 °C冷藏。

2.2 标准溶液的配制和样品处理

人造麝香标准储备溶液:准确称取上述人造麝香标准品,于正己烷溶液中溶解,准确定容至10 mL,配成人造麝香标准溶液(1000 µg/mL)。

人造麝香标准工作液:将标准储备溶液用正己烷稀释至浓度分别为0.01、0.05、0.10、0.50、1.00 µg/mL的标准系列溶液。

饮料样品经摇匀后,准确称取约5.0 g于15 mL离心管中,准确加入正己烷2.0 mL,涡旋振摇1 min,置离心机中8000 r/min离心5 min,需要时可加适量氯化钠,静置1 min,吸取上清液装瓶待测。

2.3 仪器条件

色谱柱为HP-5MS(30 mm×0.25 mm×0.25 µm);进样口温度:260 °C;柱温:100 °C—(20 °C/min)—180 °C—(1 °C/min)—192 °C—(30 °C/min)—280 °C;接口温度:280 °C;进样体积:1 µL(不分流);载气:高纯氦(99.999%);离子化方式:EI;采用选择离子扫描模式(SIM),每种目标化合物选择3~4个特征离子,通过保留时间和特征离子进行定性、定量分析。见表3

表1 4种人造麝香的保留时间与特征离子
Table 1 Retention time(t_R) and characteristic ions of the 4 artificial musks

化合物	保留时间(min)	特征离子(m/z)	
		定性离子	定量离子
葵子麝香	8.28	253,268,254	253
佳乐麝香	8.60	243,213,258	243
二甲苯麝香	8.75	282,297,265	282
麝香酮	11.50	279,294,128	279

3 结果与讨论

3.1 样品前处理条件的选择优化

3.1.1 提取溶液的选择:

选用商场购买的阴性芦荟汁作为空白样品,通过添加量均为0.20 mg/kg的葵子麝香、佳乐麝香、二

甲苯麝香与麝香酮,采用二氯甲烷:乙酸乙酯(1:1)、正己烷、乙酸乙酯三种有机溶剂对样品中添加的人造麝香进行提取,发现采用这三种溶剂对四种人造麝香的提取率均介于88.0%~102.0%之间。

进一步的研究发现,不同溶剂对同一样品的萃取效果不同,对于水基质样品(芒果汁、芦荟汁、清肝明目饮与人参乌龙茶)正己烷的提取率明显高于乙酸乙酯、二氯甲烷:乙酸乙酯(1:1)。对于含乳饮料(咖啡与草莓奶),二氯甲烷:乙酸乙酯(1:1)提取时有机相和水相分层不明显;乙酸乙酯对含乳饮料(咖啡与草莓奶)提取时同样存在分层不够理想,添加适量氯化钠后效果仍不明显。由以上实验可知,二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶剂和乙酸乙酯作为提取溶剂存在局限性,正己烷作为该方法的提取溶剂是可行的。

3.1.2 提取方式的选择

选用商场购买的阴性芦荟汁作为空白样品,通过添加量均为0.65 mg/kg的葵子麝香、佳乐麝香、二甲苯麝香与麝香酮,采用涡旋振荡与超声提取两种方式对样品进行处理测试,分析发现,涡旋振荡1 min、2 min、5 min与10 min,其回收率分别为97.4%、100.2%、99.4%与99.5%,而超声提取1 min、2 min、5 min与10 min,回收率则96.0%、97.4%、98.2%与97.8%。因此,从节约时间与操作便捷方面考虑,本方法使用涡旋振摇1 min的提取方式。

3.2 色谱-质谱条件的选择优化

3.2.1 升温程序的选择

为提高人造麝香的分离效果,做了两组对比试验。第一组升温程序为:初始温度70℃,保持1 min,以20℃/min速率升温至220℃,保持1 min,再以5℃/min速率升温至280℃,保持4 min;第二组升温程序为:初始温度100℃,以20℃/min速率升温至180℃,以1℃/min速率升温至192℃,以30℃/min速率升温至280℃,保持3 min。比较两组升温程序,

以佳乐麝香为例,结果表明,第二组升温程序4种人造麝香均能得到很好的分离,且获得更高的响应面积,提高了方法的灵敏度,见图1。

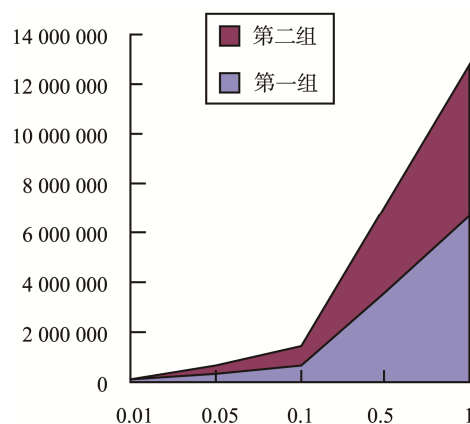


图1 两组色谱条件下的峰面积对比图

Fig. 1 Comparison of chart of peak area under 2 chromatographic conditions

3.2.2 定性筛选与定量检测方法的建立

采用全扫描模式(scan)对质量浓度为1.00 μg/mL的4种人造麝香混合标准溶液进行分析,得到质谱图,选择其中3个特征离子作为其定性分析的质谱条件(见表3);然后分别采用全扫描(scan)和选择离子监控(SIM)模式测定4种人造麝香标准溶液。

确证目标化合物:在进行GC-MS分析时,如果待测液色谱峰和标准品的选择离子色谱峰在相同保留时间处(±0.5%)出现,并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致,其丰度比与标准品相比应在规定的范围内即可判断为目标化合物。

3.3 线性关系和检出限

在上述色谱质谱分析条件下对4种人造麝香浓度为0.01 μg/mL~1.0 μg/mL的标准溶液建立标准曲线,见表2。

表2 4种人造麝香的标准曲线、线性相关系数及检出限

Table 2 Standard curve, the linear correlation coefficient and detection limit of 4 kinds of artificial musk

成分	线性范围(μg/mL)	线性方程	r^2	检出限(μg/kg)
葵子麝香	0.01 ~ 1.0	$Y=3.371 \times 10^6 X - 3.978 \times 10^4$	1.000	5.0
佳乐麝香	0.01 ~ 1.0	$Y=6.708 \times 10^6 X + 5.124 \times 10^4$	0.999	5.0
二甲苯麝香	0.01 ~ 1.0	$Y=2.639 \times 10^6 X + 1.582 \times 10^2$	1.000	5.0
麝香酮	0.01 ~ 1.0	$Y=3.102 \times 10^6 X - 2.276 \times 10^4$	1.000	5.0

表 3 4 种人造麝香的回收率与变异系数
Table 3 Recovery rate and coefficient of variation of 4 artificial musks

化合物	添加水平($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率						平均值	(RSDs)/%
		1	2	3	4	5	6		
葵子麝香	20	88.6	76.2	90.1	80.4	76.5	86.5	83.0	7.5
	200	90.6	86.5	94.1	91.5	98.2	89.4	91.7	4.3
	400	102.3	92.6	93.8	90.7	86.2	95.2	93.4	5.7
佳乐麝香	20	82.1	87.8	78.2	73.4	79.5	86.7	81.3	6.6
	200	94.2	92.5	95.1	88.6	93.5	91.6	92.6	2.5
	400	99.2	84.6	96.4	92.1	89.9	93.6	92.6	5.5
二甲苯麝香	20	82.5	85.6	81.6	82.5	85.9	92.1	85.0	4.6
	200	96.2	105.1	96.7	98.6	95.7	92.6	97.5	4.3
	400	89.2	93.5	87.6	89.9	94.6	92.5	91.2	3.0
麝香酮	20	91.0	87.1	76.8	78.6	85.2	86.7	84.2	6.4
	200	88.1	95.1	86.8	94.1	92.2	97.0	92.2	4.3
	400	106.2	95.8	92.6	90.4	88.6	93.7	94.6	6.6

3.4 回收率与精密度

选用商场购买的芦荟汁作为空白样品, 准确称取 5.0 g, 分别添加不同量的人造麝香标准品, GC/MS 测定方法的添加回收率, 结果见表 3。可以看出, 4 种人造麝香的添加回收率可满足痕量分析要求。

3.5 样品分析

采用本方法对本地商市场上 30 个饮料样品进行检测分析。结果表明, 其中 3 个样品检出含有佳乐麝香, 某一品牌茶饮料中检出 23.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 佳乐麝香(图 2); 某一品牌橙汁饮料中检出 32.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 佳乐麝香, 某一品牌咖啡饮料中检出 42.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 佳乐麝香。

4 结 论

本方法采用正己烷对饮料中的人造麝香进行提取, 用 GC/MS 外标法定性定量。结果表明, 当添加水平为 20~400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 4 种人造麝香(葵子麝香、佳乐麝香、二甲苯麝香与麝香酮)的回收率介于 81.3%~97.5%之间, 方法的测定下限(LOD)可达 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 相对标准差($n=6$)小于 7.5%。该方法可同时一次性检测 4 种人造麝香, 方法灵敏度高, 操作简便快捷, 结果准确可靠, 能够满足检测工作的需求, 对进出口饮料制品的质量监管具有重要意义, 值得推广应用。

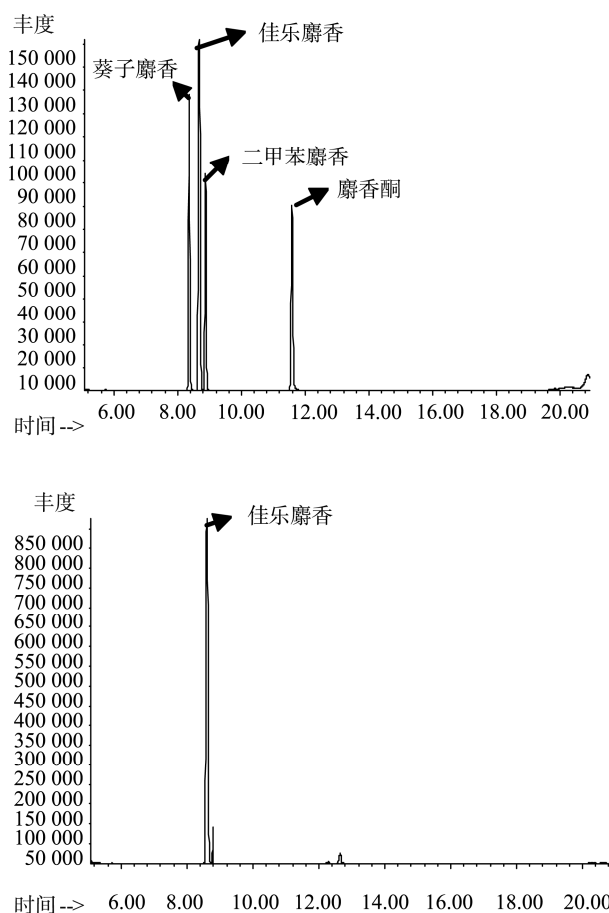


图 2 人造麝香标准溶液与样品的 TIC 图

Fig. 2 Total ion current chromatogram of artificial musk reference solution and sample

参考文献

- [1] 阎俊秀, 李琼, 崔俭杰, 等. 二甲苯麝香和酮麝香的分析方法进展[J]. 上海应用技术学院学报(自然科学版), 2011, 2(11): 103-107.
Yan JX, Li Q, Cui JJ, *et al.* Detection progress of musk xylene and musk ketone [J]. J Shanghai Inst Technol (Nat Sci). 2011, 2(11): 103-107.
- [2] 欧盟对酮麝香的危险性分类听取意见[EB/OL]. <http://www.cccco1.com/action-viewnes-itemid-4236>, 2006-01-09.
The listen of EU hazard classification musk ketone [EB/OL]. <http://www.cccco1.com/action-viewnes-itemid-4236>, 2006-01-09.
- [3] 周启星, 王美娥, 范飞, 等. 人工合成麝香的环境污染、生态行为与毒理效应研究进展[J]. 环境科学学报, 2008, 28(1): 1-11.
Zhou QX, Wang ME, Fan F, *et al.* Research progress in environmental pollution, ecological behavior and toxicological effects of synthetic musks [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(1): 1-11.
- [4] 吕妍, 胡晓芳, 王朋华, 等. 水中痕量个人护理品(PCPs)的检测方法[J]. 环境化学, 2008, 27(3): 382-384.
Lu Y, Hu XF, Wang PH, *et al.* The determination of trace Personal care products (PCPs) in water environment [J]. Environ Chem, 2008, 27(3): 382-384.
- [5] 马强, 白桦. 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(18): 1776-1780.
Ma Q, Bai H. Determination of musk xylene in cosmetics by solid phase extraction-isotope Dilution-Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2009, 37(18): 1776-1780.
- [6] 杨润. GC/MS 法测定化妆品中三种人造麝香的方法[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(4): 456-457.
Yang R. The methods of three kinds of artificial musk by GC/MS in Cosmetics [J]. Chin J Health Lab Technol, 2003, 13(4): 456-457.
- [7] 梁高锋, 王璐, 周静, 等. 气相色谱-质谱联用测定母乳中合成麝香[J]. 环境化学, 2010, 29(1): 113-116.
Liang GF, Wang J, Zhou J, *et al.* Determination of synthetic musk in human milk samples by Gas Chromatography/Mass Spectrometry [J]. Environ Chem, 2010, 29(1): 113-116.
- [8] Kannan K, Reiner JL, Yun SH, *et al.* Polycyclic musk compounds in higher trophic level aquatic organisms and humans from the United States [J]. Chemosphere, 2005, 61: 693-700.
- [9] Reiner JL, Wong CM, Arcaro KF, *et al.* Synthetic musk fragrances in human breast milk from the United States [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 3815-3820.
- [10] 叶洪, 林永辉, 杨方. 气相色谱-质谱法测定水产品中9种合成麝香[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2013, 42(2): 202-206.
Ye H, Lin YH, Yang F, *et al.* Determination of 9 kinds of synthetic musk in aquatic products by GC-MS [J]. J Fujian Agric Forestry Univ (Nat Sci Edit), 2013, 32(2): 64-68.
- [11] 胡正君, 史亚利, 蔡亚岐. 加速溶剂萃取气相色谱质谱法测定污泥、底泥及土壤样品中的合成麝香[J]. 分析化学研究简报, 2010, 38(6): 885-888.
Hu ZJ, Shi YL, Cai YQ. Determination of synthetic musk fragrances in sewage, sludge, and sediment and soil using accelerated solvent extraction with Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2010, 38(6): 885-888.
- [12] 曾祥英, 盛国英, 张晓岚, 等. 城市河流水体沉积物中多环麝香的污染状况[J]. 环境化学, 2008, 27(3): 368-370.
Zeng XY, Sheng GY, Zhang XL, *et al.* The occurrence and distribution of polycyclic musks in sediments from river water [J]. Environ Chem, 2008, 27(3): 368-370.
- [13] 杨奕, 周理君. 水中佳乐麝香的固相微萃取-气质联机测定方法[J]. 污染防治技术, 2011, 24(4): 54-56.
Yang Y, Zhou LJ. The determination of galaxolide in water samples by using SPME-GC-MS [J]. Pollut Control Technol, 2011, 24(4): 54-56.
- [14] 李贵梅, 项敏, 毕东苏. 城市污水处理厂中多环麝香的迁移转化途径研究[J]. 上海应用技术学院学报(自然科学版), 2010, 10(3): 224-227.
Li GM, Xiang M, Bi DS. Study on translation and conversion behavior of polycyclic musks in municipal wastewater treatment [J]. J Shanghai Inst Technol (Nat Sci), 2010, 10(3): 224-227.
- [15] 罗兴, 孙丽娜, 张耀华. 土壤中多环麝香微波辅助提取与其它提取方法的对比研究[J]. 分析测试学报, 2011, 30(7): 745-749.
Luo Q, Sun LN, Zhang YH. Comparative study of microwave assisted solvent extraction and other extraction methods of polycyclic musks in soil [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(7): 745-749.
- [16] 车金水, 王利平, 宋启军. 气相色谱-质谱联用测定水产品中的合成麝香[J]. 环境化学, 2011, 30(6): 1197-1201.
Che JS, Wang LP, Song QJ. Determination of synthetic musks in aquatic products by Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Environ Chem, 2011, 30(6): 1197-1201.

- [17] 胡正君, 史亚利, 蔡亚岐. 气相色谱-质谱法测定人体血液样品中合成麝香[J]. 环境化学, 2010, 29(3): 530-535.
Hu ZJ, Shi YL, Cai YQ. Determination of synthetic musks in human blood by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Environ Chem, 2010, 29(3): 530-535.
- [18] Zhang X, Yao Y, Zeng X, *et al.* Synthetic musks in the aquatic environment and personal care products in Shanghai China [J]. Chemosphere, 2008, 72: 1553-1558.
- [19] 叶洪, 林永辉, 杨方. 气相色谱串联质谱法测定个人护理品中九种合成麝香[J]. 分析实验室, 2013, 32(2): 64-68.
Ye H, Lin YH, Yang F, *et al.* Determination of 9 synthetic musks in personal care and sanitation products by GC-MS/MS [J]. Chin J Anal Lab, 2013, 32(2): 64-68.
- [20] 胡正君, 史亚利, 蔡亚岐. 加速溶剂萃取/气相色谱质谱法测

定鱼类样品中的多环麝香[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 362-265.
Hu ZJ, Shi YL, Cai YQ. Determination of polycycli musks in fish samples by accelerated soventextraction(ASE)and Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Environ Chem, 2011, 30(1): 362-365.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



李 菊, 本科, 工程师, 主要研究方向为添加剂残留分析。
E-mail: gddgiuju@163.com