

GCMS 法检测鼻吸能量棒中挥发性成分

GCMS-542

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器，结合 Smart Aroma Database 香味数据库对市售四种不同香味鼻吸能量棒的挥发性成分进行检测。4 种香味鼻吸能量棒共检测到 114 种挥发性成分，其中记忆迷迭香 59 种，力量红牛 74 种，夏日柠檬 68 种，冰爽可乐 74 种。结果表明，该方法操作简便，分析速度快，可用于鼻吸能量棒样品中挥发性成分的快速筛查。

关键词： 气质联用仪 鼻吸能量棒 香味数据库 挥发性成分

技术特点：

- ❖ 利用 SPME-GCMS 技术，结合香味数据库，可实现 500 多种气味成分的快速筛查。
- ❖ 利用保留时间、离子丰度比、质谱图 3 种信息准确、高效地检测挥发性组分。

鼻吸能量棒外形似胶棒，颜色鲜艳；有些外形似打火机，开盖内部有两个吸鼻孔，尺寸恰好是鼻子的宽度，产品口味多样，如薄荷、红牛、柠檬、西瓜等，主要用来提神醒脑、缓解疲劳，深受众多中小学生的喜爱。

该产品标识主要成分为薄荷脑、植物精油等。商家宣称“纯净无毒”，但是该产品网购价格不一，口味丰富，有些产品还加入了多种烈酒成分。近期，

鼻吸能量棒安全性问题引起热议，长期使用是否对身体造成危害？是否会成瘾？所以该产品中挥发性成分分析对于评价该产品的质量至关重要。

本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器，结合 Smart Aroma Database 香味数据库分析不同香味鼻吸能量棒的挥发性成分，无需复杂前处理、无需标准品就能实现对鼻吸能量棒中挥发性成分快速的筛查分析。

■ 实验部分

1.1 仪器

AOC-6000 自动进样器

GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：DVB/CWR/PDMS 80 μ m

老化温度：260 $^{\circ}$ C

老化时间：5 min

（萃取前）

平衡温度：80 $^{\circ}$ C

平衡时间：10 min

GCMS 参数：

色谱柱：SH-Polar Wax, 60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m

柱温程序：40 $^{\circ}$ C (5 min)_3 $^{\circ}$ C /min_250 $^{\circ}$ C (15 min)

载气控制：恒线速度模式

线速度：25.5 cm/s

进样方式：分流进样

分流比：5:1

离子源温度：200 $^{\circ}$ C

萃取时间：30 min

进样口温度：250 $^{\circ}$ C

解吸时间：3 min

老化时间：2 min

（萃取后）

接口温度：250 $^{\circ}$ C

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

采集方式：SCAN

扫描范围：35-400 m/z

■ 样品前处理

拆开鼻吸能量棒，取出一根白芯，用剪刀剪成 5 段后装入 20 mL 顶空瓶中，密封后按 1.2 条件上机分析。

■ 结果与讨论

3.1 气味系统方法建立流程

岛津香味数据库（Smart Aroma Database）包括模板方法、质谱库等文件。首先使用 Aroma_TQ_SH-PolarWax_AART 方法文件测定正构烷烃标品，通过 AART 功能（自动调整化合物的保留时间）利用保留指数和正构烷烃的保留时间自动调整目标化合物的保留时间。利用采集得到的正构烷烃数据、模板方法以及香味数据库建立 503 种气味成分的筛查方法文件，GCMS-QP2020 NX 气质联用仪可利用该方法对样品中的气味成分进行筛查。

3.2 样品检测结果

结合香味数据库建立了全扫描（Scan）采集方法，香味数据库可以实现约 500 种香气成分的快速筛查，全扫描（Scan）方式还可以对于数据库之外的挥发性组分进行检索定性。对 4 种不同香味鼻吸能量棒挥发性成分进行检测，样品香味类型分别为记忆迷迭香、力量红牛、夏日柠檬和冰爽可乐。力量红牛样品 TIC 见图 1。4 种香味鼻吸能量棒共检测到 114 种挥发性成分，其中记忆迷迭香 59 种，力量红牛 74 种，夏日柠檬 68 种，冰爽可乐 74 种，详细检测结果见表 1。

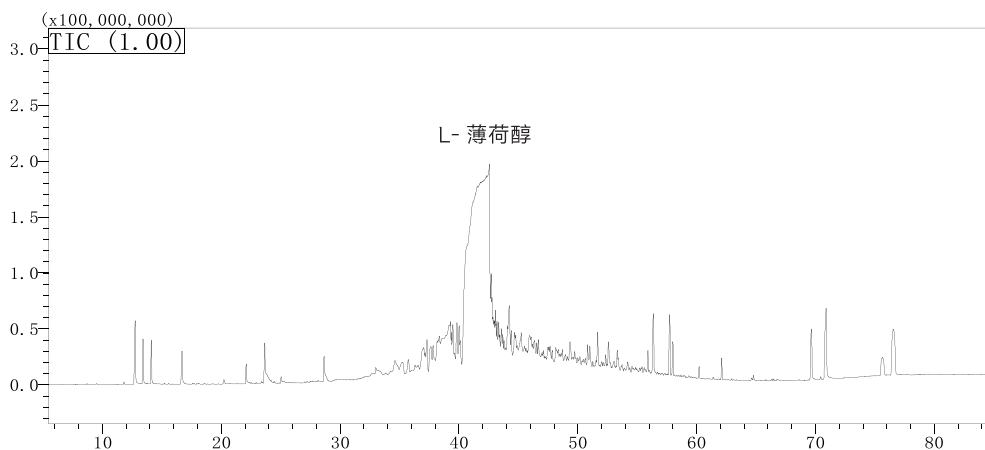


图 1 鼻吸能量棒样品 TIC 图（力量红牛）

114 种挥发性物质中有 32 种单萜类物质，比如 L-薄荷醇、双戊烯、蒎烯、莰烯、 α -松油烯，合成樟脑等。L-薄荷醇为该产品的的主要挥发性成分，它同时拥有薄荷香气及清凉作用，对皮肤、眼睛有刺激作用和一定的毒性。除力量红牛样品外，其他 3 种样品都检测到了合成樟脑，又名 2-蒎酮，毒性很小，长期或大量吸入会导致神经系统损伤、肝脏损伤、对皮肤和黏膜有刺激和致敏作用。

表 1 4 种香味鼻吸能量棒挥发性成分

No.	化合物名称	保留时间 (min)	峰面积				相似 度	CAS 号	气味描述
			记忆迷迭香	力量红牛	夏日柠檬	冰爽可乐			
单萜类									
1	三环萜	11.182	1701078	---	---	10541990	93	508-32-7	油脂味
2	α -蒎烯	11.876	208112514	3473032	10465627	217347534	99	80-56-8	松木，松脂， 松节油味

3	苈烯	13.783	75230152	88462	2633762	7787972	88	79-92-5	樟脑味
4	β -蒎烯	15.728	9399262	96191	225822	20258224	96	127-91-3	松木, 松脂, 松节油味
5	桉烯	16.345	---	20323	667042	2306839	97	3387-41-5	胡椒味, 松节 油、木头味
6	萘烷	17.111	102039996	---	3069854	4228658	93	554-596	
7	δ -3-萘烯	17.791	2582302	---	832616	762232	94	13466-78-9	柠檬味, 树脂味
8	月桂烯	18.832	66267692	218136	24674739	79601878	89	123-35-3	香油味, 香料味, 霉味
9	1,4-桉叶素	19.5	44254753	34035	3877956	371779	85	470-67-7	香料味
10	α -松油烯	19.552	31330460	54673	7746159	767483	97	99-86-5	柠檬味, 树脂味
11	双戊烯	20.857	327564194	2737228	1.72E+08	318637154	89	138-86-3	柠檬味, 橙子味
12	桉叶油醇	21.342	164759538	47718	8283591	---	91	470-82-6	薄荷味, 甜味
13	(Z)- β -罗勒烯	22.208	205051	---	143596	3214371	91	3338-55-4	柑橘味, 草本味, 花香
14	γ -松油烯	22.711	25692556	15708	3169920	4283529	98	99-85-4	汽油味, 松节油味
15	(E)- β -罗勒烯	23.227	605569	13000	1648188	5480143	91	3779-61-1	甜味, 草本味
16	δ -萜品油烯	24.54	27256141	20131	8664034	2366393	97	586-62-9	松木味, 塑料味
17	α -氧化蒎烯	28.866	---	---	---	18563902	95	1686-14-2	
18	L(-)-萜酮	29.934	69939310	---	---	1030536	93	7787-20-4	
19	(Z)-氧化芳樟醇	31.904	---	---	78797	93906	91	5989-33-3	花香
20	(Z)-氧化柠檬烯	32.239	988756	---	---	304949	92	13837-75-7	清新的, 柑橘味
21	(E)-氧化柠檬烯	32.792	422941	---	51915	384706	88	4959-35-7	清新, 柑橘味
22	薄荷酮	33.116	28283080	7597268	6710683	7319208	96	10458-14-7	薄荷味
23	顺-5-甲基-2-(1-甲基乙基)环己酮	34.358	4211759	949034	822688	4566320	88	491-07-6	胡椒薄荷
24	合成樟脑	35.42	7334057	---	437250	1938659	90	76-22-2	樟脑味
25	芳樟醇	36.308	---	472490	35344389	11507389	96	78-70-6	花香, 薰衣草味
26	L-薄荷醇	40.878	1035691233	1.073E+09	1.08E+09	850798731	90	2216-51-5	胡椒薄荷
27	冰片	43.218	---	---	---	11534646	94	507-70-0	樟脑
28	(E)-柠檬醛	44.344	---	---	2825154	2880145	94	141-27-5	柠檬, 薄荷
29	橙花醇	46.544	---	---	5288429	---	94	106-25-2	甜味
30	香叶醇	48.102	367691	724505	9174160	---	90	106-24-1	玫瑰, 天竺葵

31	β- 紫罗酮	51.674	---	40030992	---	---	96	79-77-6	海草, 紫罗兰, 花香
32	麝香草酚	59.353	668577	---	---	---	96	89-83-8	百里香
酯类									
1	乙酸甲酯	6.222	---	---	---	66013	92	79-20-9	水果味
2	丁酸乙酯	12.706	266204	64305469	212306	202607	97	105-54-4	苹果味
3	2- 甲基丁酸乙酯	13.417	---	36421262	---	66517	92	7452-79-1	苹果味
4	异戊酸乙酯	14.114	45,160	34963150	37,986	40832	91	108-64-5	水果味
5	乙酸丁酯	14.349	---	---	80194	41155	95	123-86-4	梨子味
6	乙酸异戊酯	16.693	---	5809561	---	---	95	123-92-2	香蕉味
7	2,3- 二甲基丁酸乙酯	17.392	---	---	11600395	---	97	54004-42-1	
8	正己酸乙酯	22.096	---	7579241	---	---	98	123-66-0	苹果皮, 水果味
9	丁酸异戊酯	23.655	---	15603227	---	---	97	106-27-4	水果味
10	异戊酸异戊酯	25.037	---	30150774	---	---	97	659-70-1	
11	苯甲酸甲酯	39.799	---	16866722	---	---	95	93-58-3	西梅, 莴苣, 草本, 甜味
12	乙酸苜酯	44.246	---	31177245	13398460	545980	91	140-11-4	清新, 煮蔬菜
13	乙酸香叶酯	45.029	---	---	1451966	1008044	91	105-87-3	玫瑰
14	水杨酸甲酯	46.055	3456531	40017608	468913	54202773	93	119-36-8	胡椒薄荷
15	苯乙酸乙酯	46.232	---	3746912	---	---	88	101-97-3	水果, 甜味
16	菠萝酯	46.684	---	55630369	---	---	86	2705-87-5	
17	异丁酸香叶酯	47.093	---	---	---	1007157	85	2345-26-8	花香
18	肉桂酸甲酯	56.342	982524	55812533	---	---	96	103-26-4	草莓
19	肉桂酸乙酯	57.985	285143	13469357	---	---	97	103-36-6	蜂蜜, 肉桂
20	丁位癸内酯	60.213	---	1295401	---	---	98	705-86-2	椰子
21	邻氨基苯甲酸甲酯	61.401	---	1084187	---	---	98	134-20-3	蜂蜜, 花香
22	桃醛	62.116	---	30152437	---	---	98	104-67-6	杏子
23	香豆素	68.155	---	21285	34858	1559911	98	91-64-5	绿植, 甜味
24	苯甲酸苜酯	72.531	8435	20997	22224	52850	97	120-51-4	香油, 石油, 草本
25	柳酸苜酯	76.757	---	162689	2531276	---	99	118-58-1	甜味
醛类									
1	乙醛	4.758	477017	167165	19661	17071	97	75-07-0	刺激气味, 乙醚味
2	丁醛	7.237	12808	---	---	---	95	123-72-8	刺激气味, 绿植味

3	正辛醛	24.886	---	---	7209229	2423163	98	124-13-0	脂肪, 肥皂, 柠檬, 绿植
4	壬醛	29.756	---	---	---	364770	97	124-19-6	脂肪味, 柑橘味, 绿植味
5	苯甲醛	35.808	2827245	1020732	2070307	4222461	98	100-52-7	杏仁, 焦糖味
6	反式肉桂醛	55.346	1299530	4284214	15968133	120803921	96	14371-10-9	肉桂, 涂料
7	甲位戊基桂醛	61.898	---	---	---	24984	90	122-40-7	茉莉
8	α -己基肉桂醛	64.895	---	---	5172275	---	98	101-86-0	蜡脂味, 柑橘味
9	香兰素	70.816	7037022	114538999	34000	54707	99	121-33-5	香草
酸类									
1	醋酸	32.552	4101565	3996440	---	422240	97	64-19-7	酸味
2	丙酸	36.177	---	---	---	2815507	87	79-09-4	刺鼻的, 哈喇味, 豆腥味
3	丁酸	40.098	---	48850604	---	---	85	107-92-6	哈喇味, 芝士味, 汗味
4	辛酸	55.3	205322	---	---	---	85	124-07-2	汗味, 芝士
5	壬酸	58.677	1108264	294101	251319	324374	95	112-05-0	绿植, 脂肪
6	正癸酸	61.919	508324	150643	123534	130593	90	334-48-5	脂肪
7	苯甲酸	66.847	9064262	939987	1377125	1612328	98	65-85-0	尿味
醇类									
1	异戊醇	20.78	---	256335	---	---	92	123-51-3	威士忌, 麦芽, 焦味
2	正己醇	27.749	---	108792	125962	---	95	111-27-3	树脂, 花, 绿植
3	叶醇	29.233	---	---	96824	---	96	928-96-1	青草味
4	3-辛醇	29.579	---	40183	9446	25558	94	589-98-0	苔藓, 坚果, 蘑菇味
5	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇	48.321	9393709	---	---	2100797	90	1197-01-9	柑橘味, 霉味
6	苯甲醇	49.358	331175	13149720	310285	20474645	98	100-51-6	甜味, 花香
7	苯乙醇	50.608	349341	6015205	---	549143	98	60-12-8	蜂蜜, 香料, 玫瑰香
8	肉桂醇	62.654	---	80140	5443805	363360	97	104-54-1	石油
烷烃									
1	十一烷	15.471	---	135736	466978	---	89	1120-21-4	
2	十二烷	20.466	---	402584	---	---	89	112-40-3	
3	十三烷	25.496	---	576505	---	---	89	629-50-5	

4	十五烷	34.298	38897528	69597901	69573130	36618535	90	629-62-9	
5	十六烷	38.551	44038803	-4299600	62489845	45370450	88	544-76-3	
6	十七烷	42.633	29970189	52294625	---	28506932	88	629-78-7	
7	十八烷	46.313	55228416	32146455	14413736	16151436	89	593-45-3	
8	十九烷	49.71	26920199	15090252	18793183	21913190	89	629-92-5	
9	二十烷	53.299	15168391	352277	2414471	1186805	88	112-95-8	
10	二十一烷	56.283	936999	195179	5376466	8364005	85	629-94-7	
芳香烃									
1	乙苯	16.867	---	---	2043064	---	94	100-41-4	芳香味
2	对二甲苯	17.309	989021	360761	323609	---	96	106-42-3	甜味
3	间二甲苯	17.61	733961	787473	742807	154857	94	108-38-3	塑料味
4	邻二甲苯	19.741	---	566848	590,022	156836	97	95-47-6	天竺葵味
5	苯乙烯	23.414	5646876	2669927	9862275	927782	97	100-42-5	香脂的, 汽油味
6	4- 异丙基甲苯	24.101	213787482	190607	9246857	14879002	98	99-87-6	汽油味, 柑橘味
7	4- 异丙烯基甲苯	31.853	15272767	28525	1246999	744604	98	1195-32-0	柑橘味, 松木味
酚类									
1	抗氧化剂 264	50.503	---	---	40837900	---	95	128-37-0	霉味
2	甲基麦芽酚	52.582	---	57867005	---	---	96	118-71-8	焦糖味
3	对甲酚	56.29	1548267	---	---	---	95	106-44-5	药味, 酚, 烟
4	丁香酚	59.011	---	581692	1625151	48440563	95	97-53-0	丁香, 蜂蜜
5	覆盆子酮	83.099	---	134138	---	---	97	5471-51-2	覆盆子味
醚类									
1	1,1- 二乙氧基乙烷	7.507	---	---	---	11930	94	105-57-7	水果味, 奶油味
2	2- 甲基苯甲醚	30.578	882316	---	---	11469	94	578-58-5	花香, 核桃味
3	二苯醚	54.111	---	---	2.06E+08	---	89	101-84-8	
4	4- 羟基 -3- 叔丁基 - 苯甲醚	69.157	---	---	---	4047332	96	121-00-6	
酮类									
1	丙酮	6.035	8529319	---	161818	84532	95	67-64-1	刺激气味
2	α - 异甲基紫罗兰酮	48.606	---	2178083	---	---	92	127-51-5	花香的
3	甲基紫罗兰酮	50.828	---	97008574	---	---	88	7779-30-8	紫罗兰香气
4	2- 乙基环己酮	56.749	36668795	---	---	---	84	4423-94-3	
5	3,4- 二羟基苯丙酮	69.67	---	369701436	---	---	88	7451-98-1	

其他									
1	二氯甲烷	8.704	---	---	2029627	188106	97	75-09-2	醚的类刺激性 气味
2	β - 桉叶醇	60.986	---	---	---	177978	98	473-15-4	木头, 绿植

注: ---- 代表未检出。

4 种样品都检测到了烷烃类物质, 烷烃毒性轻微, 低浓度长期接触者会引起神经系统功能障碍。中、高碳烷烃对皮肤粘膜有轻度刺激作用。

样品中还检测到了一些危化品, 比如丙酮、二氯甲烷、乙醛、乙苯等, 对人体有一定的危害作用。

3.3 数据结果分析

韦恩图 (Venn Diagram), 是显示元素集合重叠区域的图示, 可用于统计不同对比组别中所共有和独有的差异物质数目。四种不同香味样品韦恩图见图 2。四种样品检测到 34 种共有组分, 记忆迷迭香检出 5 种特有组分, 力量红牛检出 20 种特有组分, 夏日柠檬检出 7 种特有组分, 冰爽可乐检出 10 种特有组分。特有组分中以酯类物质为主, 酯类是许多花果香气成分的主要来源, 酯类物质的差异呈现了不同的香味。

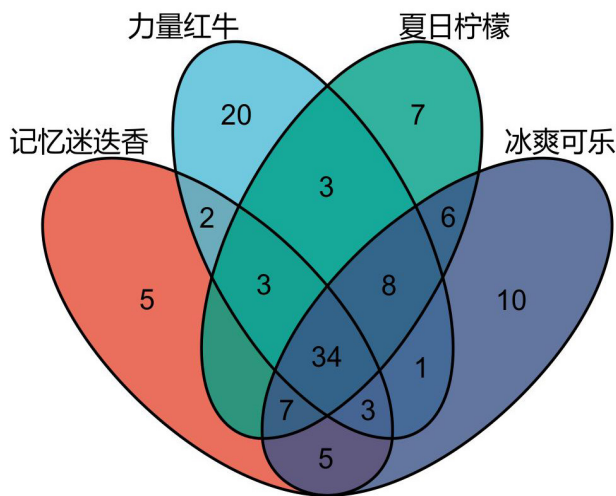


图 2 4 种鼻吸能量棒检测结果维恩图

表 2 4 种样品特有组分和共有组分

样品香型	特有组分	共有组分
记忆迷迭香	2- 乙基环己酮, 对甲酚, 麝香草酚, 辛酸, 丁醛	L- 薄荷醇, 双戊烯, 4- 异丙基甲苯, α - 蒎烯, 莜烯, 月桂烯, 十八烷, 1,4- 桉叶素, 十五烷, α - 松油烯, 薄荷酮, δ - 蒎品油烯, 十九烷, γ - 松油烯, 4- 异丙基基甲苯, 二十烷, β - 蒎烯, 苯甲酸, 香兰素, 苯乙烯, 顺-5- 甲基-2-(1- 甲基乙基) 环己酮, 水杨酸甲酯, 苯甲醛, 反式肉桂醛, 壬酸, 二十一烷, 间二甲苯, (E)- β - 罗勒烯, 正癸酸, 乙醛, 苯甲醇, 丁酸乙酯, 异戊酸乙酯, 苯甲酸苄酯
力量红牛	3,4- 二羟基苯丙酮, 甲基紫罗兰酮, 甲基麦芽酚, 菠萝酯, 丁酸, 桃醛, 异戊酸异戊酯, 苯甲酸甲酯, 丁酸异戊酯, 正己酸乙酯, 乙酸异戊酯, 苯乙酸乙酯, α - 异甲基紫罗兰酮, 十三烷, 异戊醇, 丁位癸内酯, 十二烷, 邻氨基苯甲酸甲酯, β - 紫罗酮, 覆盆子酮	
夏日柠檬	抗氧化剂 264, 2,3- 二甲基丁酸乙酯, 橙花醇, 乙苯, 叶醇, 二苯醚, α - 己基肉桂醛	
冰爽可乐	α - 氧化蒎烯, 壬醛, β - 桉叶醇, 冰片, 异丁酸香叶酯, 4- 羟基-3- 叔丁基- 苯甲醚, 丙酸, 乙酸甲酯, 甲位戊基桂醛, 1,1- 二乙氧基乙烷	

■ 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器，结合 Smart Aroma Database 香味数据库对市售四种不同香味鼻吸能量棒的挥发性成分进行检测。4 种香味鼻吸能量棒共检测到 114 种挥发性成分，其中记忆迷迭香 59 种，力量红牛 74 种，夏日柠檬 68 种，冰爽可乐 74 种。结果表明，该方法操作简便，分析速度快，可用于鼻吸能量棒样品中挥发性成分的定性分析。

岛津应用云

