

《日用香精中十三种限用香料的测定 气相色谱-质谱法》 国家标准编制说明 (征求意见稿)

一、工作简况

1、任务来源

本项目是根据国家标准化管理委员会“国家标准化管理委员会关于下达2022年第四批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知”(国标委发【2022】51号)要求(计划编号20221894-T-607,项目名称“日用香精中十三种限用香料的测定 气相色谱-质谱法”)进行制定,主要起草单位:上海香料研究所有限公司、福州海关技术中心等,项目周期为22个月。

2、主要工作过程

起草阶段: 根据国家标准化管理委员会下达的任务,标准起草工作组召开了工作组会议,对制定《日用香精中十三种限用香料的测定 气相色谱-质谱法》国家标准进行了深入探讨。提出了标准制定原则,确定了标准草案内容,针对日用香料香精使用安全性问题,参考国际食品香料协会(IFRA)给出的禁用或限用香料成分的标准,选择了日用香精中十三种限用香料作为研究对象。同时对下一步的工作进行了部署,并在规定时间内收集相关资料和数据。根据收集到的资料,起草工作组编制了本标准征求意见稿。

3、主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

本文件起草单位:

本文件主要起草人:

二、标准编制原则和主要内容

1、标准编制原则

本标准的制定符合产业发展、市场需要的原则,本着先进性、科学性、合理性和可操作性的原则以及标准的目标性、统一性、协调性、适用性、一致性和规范性的原则来进行本标准的制定工作。

本标准尽可能按与国际有关法规标准接轨、又符合实际情况的要求制定本标准。

《日用香精中十三种限用香料的测定 气相色谱-质谱法》原无国家标准。

本标准起草过程中,主要按 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分 标准化文件的结构和起草规则》进行编写。在标准制定过程中,主要参考了以下标准:

GB/T 22731 日用香精

2、主要内容的论据

日用香精广泛应用于我们日常生活中,如唇用产品、玩具、个人护理产品、家居用品等。产品添加芳香物质的目的,一是掩盖住产品原料特征性的气味,二是增加消费者的感官感受和喜好。然而,一些芳香物质是重要的过敏原,可引发呼吸道疾病(哮喘和鼻炎)、偏头痛、神经毒性、皮炎、内分泌干扰及其它负面影响。致敏性芳香物质

的风险管理日益受到各界重视。

欧盟化妆品指令（76/768/EEC）第七修正案对于26种化妆品香料过敏源物质进行了规定：在不可冲洗型化妆品中含量大于等于0.001%，在可冲洗型化妆品中含量大于等于0.01%时，化妆品香料中26种致敏源物质必须在化妆品标签上予以标注。GB/T 22731-2022《日用香精》附录B规定了99种限用香料及其在十二类加香产品中的最高限量。同时，IFRA标准第49次修订、第50次修订及第51次修订给出了禁用或限用成分的规定。

本标准制定的主要依据为IFRA标准和BS EN 16274-2021《Method for analysis of allergens. Quantification of an extended list of 57 suspected allergens in ready to inject fragrance materials by gas chromatography mass spectrometry》，另外还参考了相关标准GB/T 22731-2022《日用香精》以及相关的法律法规等。

本标准适用于以一缩二丙二醇、十四酸异丙酯、三乙酸甘油酯为溶剂的日用香精中香茅醇、柠檬醛、香叶醇、肉桂醛、羟基香茅醇、肉桂醇、丁香酚、香豆素、异丁香酚、金合欢醇、 α -己基肉桂醛、苯甲酸苄酯、水杨酸苄酯的测定。主要规定了日用香精中十三种限用香料的气相色谱-质谱测定方法。

3、解决的主要问题

本标准制定项目。本次制定，建立了气相色谱-质谱（GC-MS）同时测定日用香精中常见的13种致敏性芳香物质的方法，并对其调配溶剂影响进行分析，对日用香精中常见的致敏性芳香物质进行快速、准确的定性和定量分析，为日用香料香精安全管理提供技术支撑。充分纳入和反映了当今日用香精的市场及使用情况，对规范市场、指导生产、提高产品的质量及安全可靠性，更好地满足市场和使用需求具有十分重要的作用。

三、主要试验(或验证)情况

参照IFRA标准和BS EN 16274-2021《Method for analysis of allergens. Quantification of an extended list of 57 suspected allergens in ready to inject fragrance materials by gas chromatography mass spectrometry》，在系统分析、深入研究和广泛征求意见的基础上开展试验工作。本标准用特戊酸甲酯溶解试样，采用气相色谱-质谱联用仪检测，使用内标法测定以一缩二丙二醇、十四酸异丙酯、三乙酸甘油酯为溶剂的日用香精中香茅醇、柠檬醛、香叶醇、肉桂醛、羟基香茅醇、肉桂醇、丁香酚、香豆素、异丁香酚、金合欢醇、 α -己基肉桂醛、苯甲酸苄酯、水杨酸苄酯的含量。

本标准在研制过程中，进行了色谱、质谱条件优化、系统干扰排除试验、标准工作曲线绘制、测定低限试验、精密度试验和加标回收试验等。将日用香精样品用特戊酸甲酯旋涡振荡溶解、提取，样液直接进样，待测样液中十三种香料的响应值应在标准曲线的线性范围内，超出线性范围则应稀释后再进样分析。采用DB-5MS石英毛细管柱（30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m）分离，GC-MS进行分析，内标法定量。

1、实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

安捷伦Agilent8890-5977B气相色谱-质谱仪美国（Agilent公司产品），配有EI离子源；MS3基本型旋涡混合器（德国IKA公司产品）；

色谱柱：毛细管柱（填料5%-苯基-甲基聚硅氧烷，DB-5ms），规格：30 m×0.25 mm（内径）×0.25 μm；DB-WAX，规格：30 m×0.25 mm（内径）×0.25 μm（Aglient公司产品）。TG-17MS，规格：30 m×0.25 mm（内径）×0.25 μm（Thermo公司产品）。

1.1.2 试剂

特戊酸甲酯（分析纯含量99%，上海麦克林生化科技有限公司(Macklin)、上海罗恩试剂（RHAWN））、戊酸甲酯（分析纯含量99%，上海麦克林生化科技有限公司(Macklin)）、二丙二醇醚、一缩二丙二醇、十四酸异丙酯、三乙酸甘油酯溶剂（广东明康香料香精有限公司）。

标准品：、芳樟醇、香茅醇、柠檬（橙花）醛、柠檬（香叶）醛、香叶醇、肉桂醛、羟基香茅醛、肉桂醇、丁香酚、香豆素、异丁香酚、金合欢醇、α-己基肉桂醛、苯甲酸卞酯、水杨酸卞酯致敏性物质（纯度均大于98%，广东明康香料香精有限公司和广州佳途科技股份有限公司）；

内标物：1,4-二溴苯、4,4'-二溴联苯（纯度均大于98%，上海麦克林生化科技有限公司(Macklin)）。

1.2 标准溶液配制

标准储备液，10.0g/L：各准确称取0.50g（精确至0.0001g）标准物质于50mL的容量瓶中，用特戊酸甲酯溶解稀释至刻度。标准储备溶液避光4℃保存，有效期为3个月。

标准使用液，1000mg/L：移取10mL标准储备溶液于100mL容量瓶中，用特戊酸甲酯稀释至刻度。标准使用液于4℃保存，有效期为3个月。

使用时根据需要用特戊酸甲酯逐级稀释至相应质量浓度的混合工作溶液。

内标物储备液，各准确称取0.10g（精确至0.0001g）内标物质于50mL的容量瓶中，用特戊酸甲酯溶解稀释至刻度。配置为2mg/mL。

内标物工作液，各吸取5mL内标物储备液于50mL容量瓶中，用特戊酸甲酯稀释至刻度。配置为0.2mg/mL。

1.3 标准曲线绘制

内标法：分别移取0.1mL、0.2mL、0.5mL、1.0mL、2.0mL和5.0mL标准工作液（5.16）于10mL容量瓶中，各加入1mL内标工作液（5.20），用特戊酸甲酯定容，配置得到浓度为0.01mg/mL、0.02mg/mL、0.05mg/mL、0.10mg/mL、0.20mg/mL和0.50mg/mL的标准曲线工作液。按照气相色谱-质谱法测定条件浓度由低到高进样测定，以峰面积比值-浓度比值作图，得到标准曲线回归方程。

1.4 样品处理

称取1.0g试样（精确至0.001g）于10mL容量瓶中，加入1mL内标物工作液，加入5mL特戊酸甲酯，旋涡振荡1min混合溶解，用特戊酸甲酯定容，待GC-MS测定。

注：依据目标物含量范围，超过线性范围的先稀释后移取（减少试样量），再加内标定容。

1.5 气相色谱-质谱条件

色谱柱：毛细管柱（填料5%-苯基-甲基聚硅氧烷），规格：30 m×0.25 mm（内径）×0.25 μm，或相当者；载气：氦气，纯度不小于99.999 %，流速：1.0 mL/min；色谱柱升温程序：起始温度 70 °C保持 4 min，以10 °C/min的速率升温至120 °C，保持2 min，以4 °C/min的速率升温至150°C，保持5min；以10 °C/min的速率升温至270 °C，保持13 min。传输线温度：250 °C；进样口温度：280 °C；进样方式：分流，分流比：20:1。进样量：1 μL。

质谱电子轰击源：70 eV；离子源温度：230 °C；四级杆温度：150 °C；扫描方式：SCAN和SIM，SCAN范围（50~

500) amu。溶剂延迟时间：5min。

表1 13种致敏芳香物质的色谱及质谱分析参数

序号	香料名称	分子式	CAS	t/min	特征选择离子	扫描方式 (SIM)
1						5分钟
2	香茅醇(Citronellol)	C ₁₀ H ₂₀ O	106-22-9	10.98	69*、81、95	
3	柠檬(橙花)醛(cis-citral)	C ₁₀ H ₁₆ O	106-26-3	11.35	69*、119、84	
4	香叶醇(Geraniol)	C ₁₀ H ₁₈ O	106-24-1	11.65	69*、93、123	
5	柠檬(香叶)醛(Geraniol)	C ₁₀ H ₁₆ O	141-27-5	12.01	69*、84、152	
6	肉桂醛(Cinnamaldehyde)	C ₉ H ₈ O	104-55-2	12.13	131*、103、132	
7	羟基香茅醛(Hydroxycitronellal)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	107-75-5	12.48	59*、71、95	
8	肉桂醇(Cinnamyl alcohol)	C ₉ H ₁₀ O	104-54-1	13.02	92*、115、78	
9	丁香酚(Eugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-53-0	14.44	164*、149、103	
10	香豆素(Coumarin)	C ₉ H ₆ O ₂	91-64-5	16.69	118*、146、89	
11	异丁香酚(Isoeugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-54-1	17.01	164*、149、131	
12						20分钟
13	反式-金合欢醇((E,E)-Farnesol)	C ₁₅ H ₂₆ O	106-28-5	25.57	69*、81、93	
14	顺式-金合欢醇((Z,E)-Farnesol)	C ₁₅ H ₂₆ O	3790-71-4	26.19	69*、81、93	
15	α-己基肉桂醛(alpha-Hexylcinnamaldehyde)	C ₁₅ H ₂₀ O	101-86-0	26.80	129*、216、215	
16	苯甲酸苄酯(Benzyl benzoate)	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	120-51-4	27.17	105*、212、194	
17	水杨酸苄酯(Benzyl salicylate)	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	118-58-1	29.07	91*、228、65	
18	1,4-二溴苯(内标1)(1,4-Dibromobenzene)	C ₆ H ₄ Br ₂	106-37-6	10.21	236*、234、155	
19	4,4'-二溴联苯(内标)(4,4'-Dibromobiphenyl)	C ₁₂ H ₈ Br ₂	92-86-4	30.90	312*、310、314	

注：* 为定量离子。

2、仪器参数的选择与讨论

2.1 色谱柱选择

致敏性芳香物质种类繁多，又存在异构体，容易出现不同化合物色谱峰重叠的情况，我们试验了不同极性的色谱柱进行气相色谱分离，进一步优化仪器分析条件。选择弱极性的DB-5MS和强极性的DB-Wax色谱柱进行分析。分离结果见图1、图2。通过三种不同极性色谱柱分析结果表明，对于含有异构体的香料物质，进行分析测定时，可以通过不同极性柱的分离来排除不同物质的相互干扰。从图2可见采用极性色谱柱 DB-WAX (PEG-20M) 分析时间较长，高的柱温影响柱流失；故选择DB-5MS作为测定柱较为合适。同时，如果有色谱峰重叠的话定量时可以用不同极性的柱进行分离，如：在非极性柱DB-5MS上香叶醛和肉桂醛分离效果与极性柱DB-WAX (PEG-20M) 上香叶醛和肉桂醛分离效果不同。

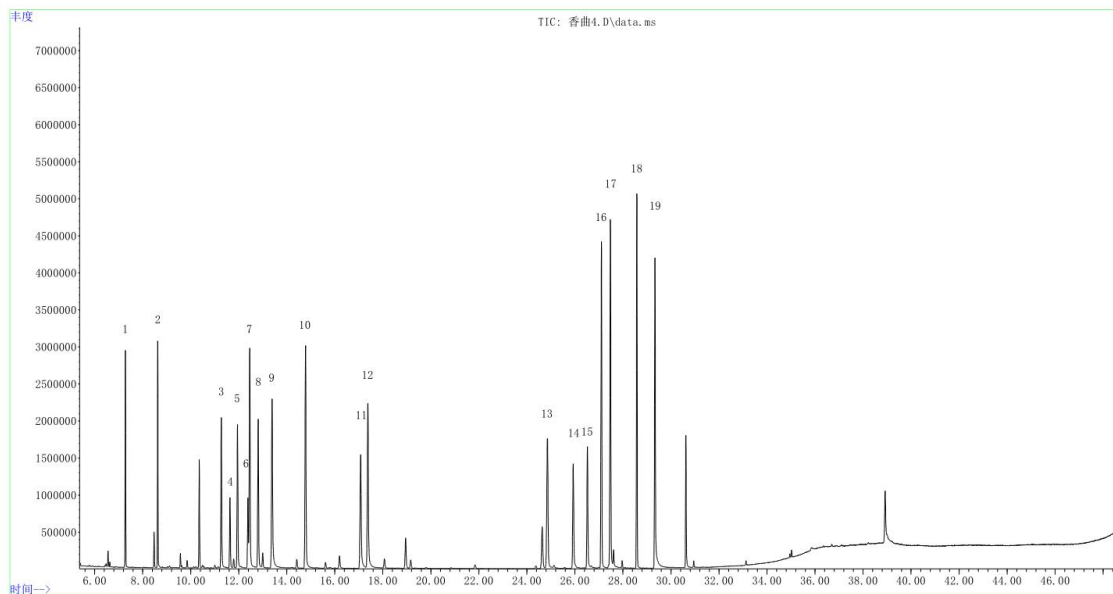


图1 弱极性柱DB-5MS

- | | | | |
|-------|---------|------------|---------------------|
| 1—柠檬烯 | 6—香叶醛 | 11—香豆素 | 16— α -己基肉桂醛 |
| 2—芳樟醇 | 7—肉桂醛 | 12—异丁香酚 | 17—苯甲酸苄酯 |
| 3—香茅醇 | 8—羟基香茅醛 | 13—新铃兰醛 | 18—十四酸异丙酯 |
| 4—橙花醛 | 9—肉桂醇 | 14—反式-金合欢醇 | 19—水杨酸苄酯 |
| 5—香叶醇 | 10—丁香酚 | 15—顺式-金合欢醇 | |

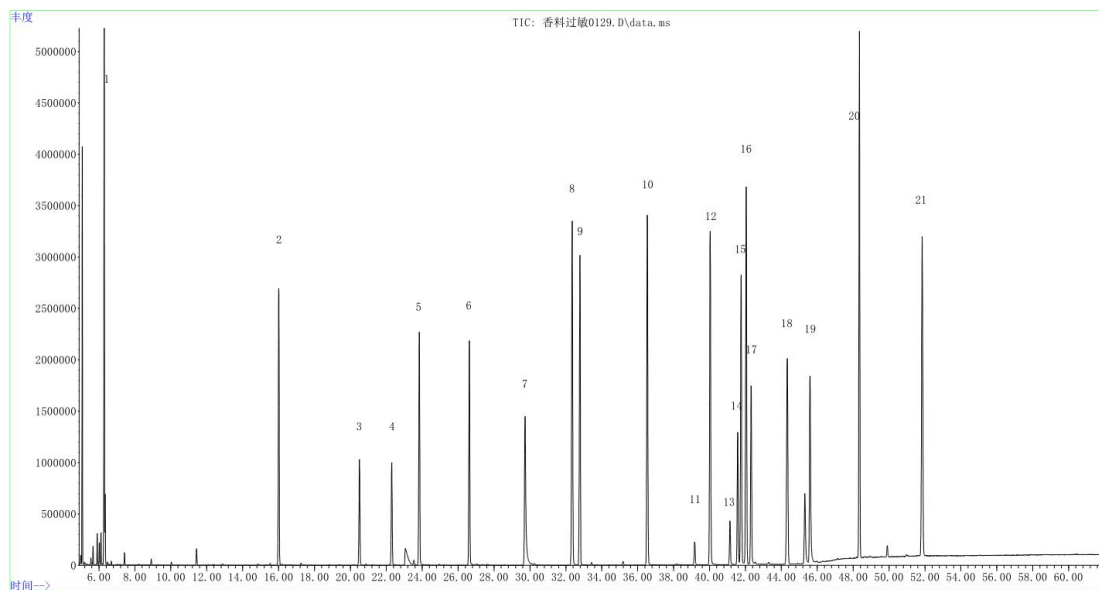


图2 极性色谱柱 DB-WAX (PEG-20M)

- | | | | | |
|-----------|----------|----------------|---------------------|----------|
| 1—柠檬烯 | 6—香叶醇 | 11—顺式-异丁香酚 | 16— α -己基肉桂醛 | 21—水杨酸苄酯 |
| 2—芳樟醇 | 7—羟基香茅醛 | 12—肉桂醇 | 17—(E, E)-金合欢醇 | |
| 3—柠檬(橙花)醛 | 8—肉桂醛 | 13—(Z, E)-金合欢醇 | 18—香豆素 | |
| 4—柠檬(香叶)醛 | 9—十四酸异丙酯 | 14—法尼醇 | 19—新铃兰醛 | |

5—香茅醇

10—丁香酚

15—反式-异丁香酚

20—苯甲酸苄酯

2.2 溶剂的选择

日用香精属于调配香精，主要由主香剂、辅助剂、定香剂和稀释剂组成。其中常用稀释剂有水溶性二丙二醇醚、一缩二丙二醇，油溶性三醋酸甘油酯、十四酸异丙酯。针对日用香精调配组成，选择丙酮、戊酸甲酯、特戊酸甲酯、甲基叔丁基醚溶剂对样品进行前处理试验，三种溶剂均能溶解混匀样品。考虑到丙酮、甲基叔丁基醚易挥发，同时，丙酮羰基是较强极性基团，与醇可能引起缩醛反应，因此，选择低挥发性、对致敏性芳香物质成分惰性、稳定特性的特戊酸甲酯作为日用香精的提取溶剂。

同时，也考察了日用香精中含量较高的稀释剂对致敏性芳香物质检测的影响，分析了常用稀释剂二丙二醇醚、一缩二丙二醇、三醋酸甘油酯、十四酸异丙酯在DB-5MS柱上的分离情况，见图3，采用SCAN模式时，二丙二醇醚和一缩二丙二醇出峰时间对柠檬烯有一定干扰，三醋酸甘油酯出峰时间对丁香酚有一定干扰，十四酸异丙酯出峰位置未对致敏性芳香物质检测干扰。

注：溶剂的选择参照IFRA标准方法。



图3-1 二丙二醇醚



图3-2 一缩二丙二醇

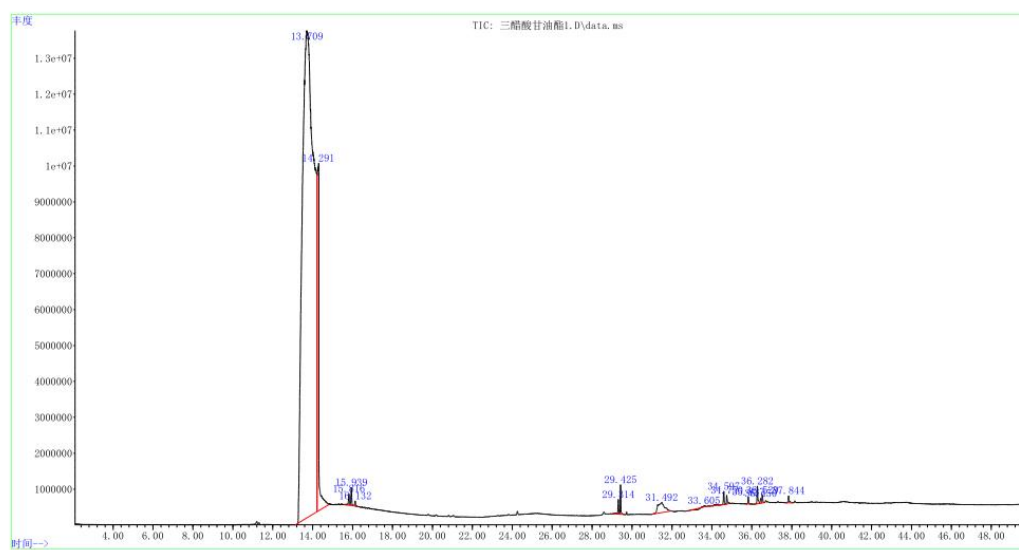


图3-3 三醋酸甘油酯

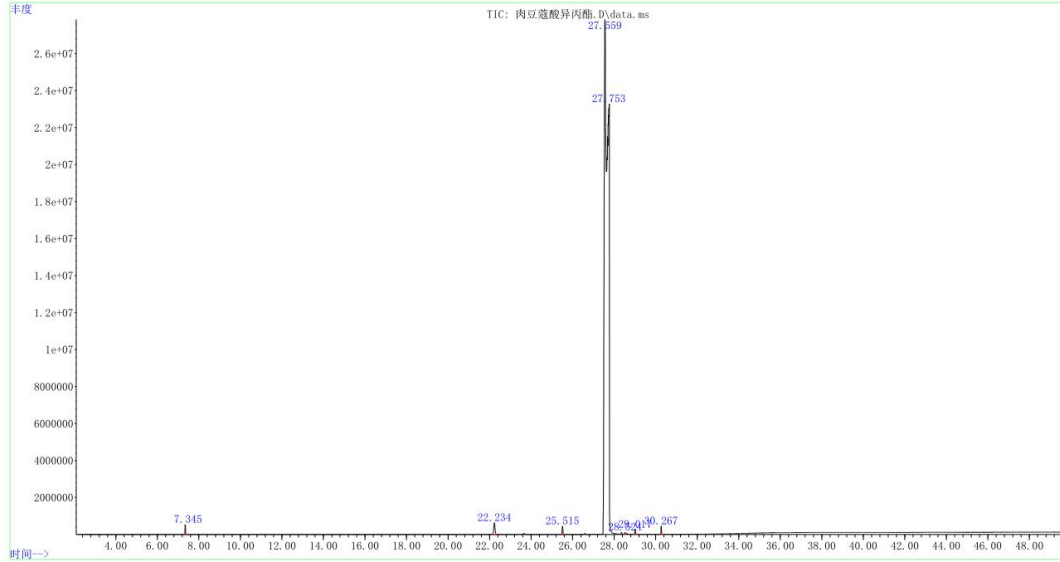


图3-4 十四酸异丙酯

2.3 线性方程、相关系数及方法检出限

日用香精实际样品中香料成分较为复杂，包含酯类、酮类、醇类（环单萜类醇）和芳香族化合物等成分，考虑到目标化合物双键、芳香结构，参考IFRA方法，选择具有相似结构的1,4-二溴苯和4,4'-二溴联苯作为内标。用特戊酸甲酯将香料混合标准使用液逐级稀释得到浓度为0.004 mg/m L、0.01mg/m L、0.02mg/m L、0.05mg/m L、0.1mg/m L、0.2mg/m L和0.5mg/m L的混合工作液，按照气相色谱-质谱法测定条件浓度由低到高进样测定，以峰面积比值-浓度比值作图，得到标准曲线回归方程。13种致敏芳香物质内标线性关系见表2。并进行外标法和内标法方法线性关系比较，从表2可知，内标法比外标法线性相关拟合更好。

表2 方法的线性关系

序号	香料名称	外标法		内标法	
		线性关系	R ²	线性关系	R ²
1	芳樟醇	$y = 7E+07x + 1E+06$	0.9914	$y = 0.6253x + 0.0386$	0.9997
2	香茅醇	$y = 1E+08x + 1E+06$	0.9932	$y = 0.8982x - 0.1153$	0.9998
3	柠檬（橙花）醛	$y = 4E+07x + 236424$	0.9905	$y = 0.4163x - 0.1069$	0.9976
4	香叶醇	$y = 2E+08x + 2E+06$	0.9934	$y = 1.831x - 0.1819$	1.0000
5	柠檬（香叶）醛	$y = 1E+08x + 1E+06$	0.9938	$y = 0.7115x - 0.0054$	1.0000
6	肉桂醛	$y = 2E+08x + 1E+06$	0.9934	$y = 1.4396x - 0.233$	0.9995
7	羟基香茅醛	$y = 2E+08x + 2E+06$	0.9933	$y = 2.056x - 0.402$	0.9993
8	肉桂醇	$y = 1E+08x + 138835$	0.9927	$y = 1.0385x - 0.3326$	0.9977
9	丁香酚	$y = 2E+08x + 545548$	0.9923	$y = 1.4196x - 0.3895$	0.9980

序号	香料名称	外标法		内标法	
		线性关系	R ²	线性关系	R ²
10	香豆素	$y = 2E+08x + 456984$	0.9923	$y = 2.2446x - 0.7505$	0.9976
11	异丁香酚	$y = 2E+08x + 286113$	0.9928	$y = 1.7668x - 0.5792$	0.9977
12	新铃兰醛	$y = 1E+08x - 857726$	0.9873	$y = 0.2529x - 0.0385$	0.9998
13	反式-金合欢醇	$y = 1E+08x - 2E+06$	0.9867	$y = 0.3737x - 0.1114$	0.9991
14	顺式-金合欢醇	$y = 2E+08x - 2E+06$	0.9891	$y = 0.4529x - 0.0993$	0.9993
15	α -己基肉桂醛	$y = 2E+08x - 606636$	0.9900	$y = 0.4395x + 0.0096$	0.9992
16	苯甲酸卞酯	$y = 4E+08x + 4E+06$	0.9946	$y = 1.3619x + 0.0168$	0.9998
17	水杨酸卞酯	$y = 6E+08x + 1E+07$	0.9884	$y = 2.1801x + 0.0586$	0.9985

检测限:

标准曲线香料混合标准使用液稀释到浓度为0.3 μ g/mL, 选择离子图见图6。采用选择离子方式检出限和定量限: 以3倍信噪比 (S/N \geq 3) 计算方法的检出限, 以10倍信噪比 (S/N \geq 10) 计算方法的定量限, 结果表明, 该方法的检出限为3 mg/kg, 定量限为10 mg/kg。

13种致敏性芳香物质的检出限为3mg/kg, 定量限为10mg/kg, 线性范围内 (0.01mg/mL~ 0.50mg/mL) 相关系数均大于0.999。加标回收率为72.1%~97.1%, 相对标准偏差为0.68%~9.99% (n=5)。

各项试验结果均表明, 本标准方法的分析性能指标符合分析要求, 可以满足日用香精中十三种限用香料的测定。此标准的技术内容经不同实验室验证是可行的。

四、标准中涉及专利的情况

本标准中不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益、对产业发展的作用等情况

日用香精是由日用香料和辅料按一定配方调制而成的混合物, 广泛应用于我们日常生活中, 作为化妆品、玩具、家居用品及个人护理用品等加香产品的常用原料。日用香精中一些芳香物质可引发呼吸道疾病、皮炎等负面影响。因此, 致敏性芳香物质的风险管理日益受到各界重视。针对日用香料香精使用安全性问题, 国际食品香料协会 (IFRA) 标准给出了禁用或限用香料成分的标准。国家标准GB/T 22731-2022《日用香精》规定了引起致敏的限用香料的最高允许使用量。欧盟发布化妆品法规 (EC) No 1223/2009, 规定了香料过敏源物质在化妆品标签上标注规定。化妆品、玩具等加香产品的安全性取决于所加日用香精的安全性。

本标准为香精领域中的方法标准。此方法的建立, 将有助于对日用香精的安全评估和限用物质 (包括: 致敏性芳香物质) 的检测, 为规范行业日用香料香精安全管理提供技术支撑, 有利于规范精油的国内外市场。

六、与国际、国外对比情况

据查证, 目前尚无国际标准或国外先进标准。

七、在标准体系中的位置, 与现行相关法律、法规、规章及标准, 特别是强制性标准的协调性

香料香精领域的标准体系框架图见图 1。

本标准属于香料香精标准体系“香精”小类。

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准协调一致。

八、重大分歧意见的处理过程和依据

无。

九、标准性质的建议说明

建议本标准的性质为推荐性国家标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议本标准批准发布 6 个月后实施。

十一、废止现行相关标准的建议

无。

十二、其它应予说明的事项

无。

图1 香料香精标准体系框架图

