

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

DOMINIKA SVĚDÍKOVÁ

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Analýza parfémů
Dominika Svědíková

Bakalářská práce
2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Dominika Svědíková**
Osobní číslo: **C16368**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Analýza parfémů**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši zabývající se analýzou parfémů a vonných látek používaných pro jejich výrobu.
2. Zaměřte se především na mikroextrakci tuhou fází (SPME) ve spojení s plynovou chromatografií.
3. Výsledky zpracujte formou závěrečné zprávy.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Aleš Eisner, Ph.D.

Katedra analytické chemie

Konzultant bakalářské práce:

doc. Ing. Petra Bajerová, Ph.D.

Katedra analytické chemie

Datum zadání bakalářské práce:

28. února 2019

Termín odevzdání bakalářské práce:

4. července 2019



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 18.6. 2019

Dominika Svědíková

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Aleši Eisnerovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a vstřícný přístup, jenž mi věnoval při zpracování této práce. Velmi děkuji celé své rodině za podporu během mého studia.

ANOTACE

Tato práce pojednává o analýze parfémů. Nejprve jsou popisovány parfémy z hlediska jejich obecných vlastností a jejich využití. Popsány jsou i jednotlivé vonné látky používané pro jejich výrobu. Dále se práce věnuje analytickým metodám, které se využívají k jejich analýze. Zaměřená je především na mikroextrakci tuhou fází (SPME) ve spojení s plynovou chromatografií.

KLÍČOVÁ SLOVA

parfémy, vonné látky, analýza, mikroextrakce tuhou fází, plynová chromatografie

TITLE

Perfume analysis

ANNOTATION

This thesis deals with perfume analysis. First, perfumes are described in terms of their general properties and their use. Individual fragrances used for their production are also described. The thesis also deals with analytical methods that are used for their analysis. It is mainly focused on solid phase microextraction (SPME) in conjunction with gas chromatography.

KEYWORDS

perfumes, fragrances, analysis, solid-phase microextraction, gas chromatography

Obsah

1 Úvod	13
2 Parfémy	14
2.1. Historie parfémů	14
2.2. Klasifikace parfémů	15
2.2.1. Taxonomie spojená se zápachem	15
2.2.2. Taxonomie spojená s produktem.....	15
2.3. Využití parfémů	15
2.4. Složení parfémů	16
2.4.1. Vonné látky přírodního původu	16
2.4.3. Synteticky získávané vonné látky	19
3 Analýza parfémů	24
3.1. Head-space analýza (extrakce plynou fází)	24
3.1.1. Statická head-space analýza.....	24
3.1.2. Dynamická head-space analýza.....	24
3.2. Extrakce tuhou fází (SPE)	25
3.3. Mikroextrakce tuhou fází (SPME).....	25
3.3. Plynová chromatografie	26
3.4. Plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (GC-MS).....	27
3.4.1. Hmotnostní spektrometrie.....	27
3.4.2. GC-MS.....	27
4 Aplikace SPME ve spojení s plynovou chromatografií	28
4.1. Vonné látky.....	29
4.1.1. Analýza parfémů 4711	29
4.1.2. Analýza přenesené vůně a její forenzní důsledky	31
4.2. Alergenní vonné látky a kontaminanty	33
4.2.1. Analýza alergenních vonných látek v brazilských parfěmech.....	33
4.2.2. Analýza ftalátů	35
4.2.3. Analýza mošusových látek.....	38
4.3. Vonné složky v rostlinách	40
4.3.1. Analýza květinových vůní v okvětních lístcích pivoňky.....	40
4.3.2. Analýza vonných laktonů v rostlině <i>Aeollanthus suaveolens</i>	41
4.4. Vonné složky v alkoholických nápojích	44
4.4.1. Analýza vonných těkavých sloučenin v cideru	44
4.4.2. Analýza terpenů v bílém víně.....	45

5 Závěr	50
6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	51

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obrázek 1 - Limonen.....	20
Obrázek 2 - Pinen.....	20
Obrázek 3 - Terpineol.....	20
Obrázek 4 - Linalool.....	20
Obrázek 5 - Citronelol.....	20
Obrázek 6 - Neral.....	21
Obrázek 7 - Geranial.....	21
Obrázek 8 - Kumarin.....	22
Obrázek 9 - Lyrál.....	23
Obrázek 10 - Vanilin.....	23
Obrázek 11 - Schéma plynového chromatografu [39].....	26
Obrázek 12 - Iontový chromatogram parfému Original Eau de Cologne se zobrazenými retenčními časy složek [42].....	30
Obrázek 13 - Chromatogram 1% roztoku pánského parfému [43].....	32
Obrázek 14 - Chromatogram přenesených parfémových složek [43].....	32
Obrázek 15 - Chromatogram všech 21 analyzovaných složek.....	34
Obrázek 16 - Chromatogram SPME-GC-MS pro pět studovaných ftalátů a vnitřní standard DPrPd4 [44].....	36
Obrázek 17 - Vliv doby extrakce na účinnost extrakce standardů polycyklických mošusových sloučenin.....	39
Obrázek 18 - Vliv extrakční teploty na účinnost extrakce standardů polycyklických mošusových sloučenin.....	39
Obrázek 19 - Chromatogram těkavých organických složek v kultivaru Shima Daijin' [46]...	41
Obrázek 20 - Chromatogramy a aromagramy ciderů A a B [48].....	44
Obrázek 21 - Porovnání SPME vláken používaných pro extrakci.....	46
Obrázek 22 - Porovnání doby extrakce použité pro extrakci [49].....	47
Obrázek 23 - Chromatogram těkavých složek ve víně po kyselé hydrolyze [49].....	48
Tabulka 1 - Optimalizované podmínky pro přípravu vzorku pomocí SPME [4].....	28
Tabulka 2 - Analyzované aromatické složky a jejich retenční časy, body varu a molekulové hmotnosti [42].....	30
Tabulka 3 - Počet parfémů nad prahovými hodnotami koncentrace, LOD a LOQ [44].....	37
Tabulka 4 - Koncentrace syntetických mošusových látek v parfémech [45].....	40
Tabulka 5 - Obsah látek v procentech ve čtyřech různých vzorcích [47].....	43
Tabulka 6 - Identifikované terpeny, jejich retenční časy, koncentrace ve víně, LOD a RSD [49].....	49

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ADBI	celestolid
AHMI	fantolid
AHTN	tonalid
ATII	traseolid
BBP	benzylbutylftalát
C/D/P	Carboxen/divinylbenzen
CI	chemická ionizace
C/P	Carboxen/PDMS
D3AHTN	náhradní látka tonalidu
DBP	dibutylftalát
DEHP	diethylhexylftalát
DEP	diethylftalát
D15MK	náhradní látka musk xylenu
DMP	dimethylftalát
D/P	divinylbenzen/PDMS
DPMI	cashmeran
DVB	divinylbenzen
ECD	detektor elektronového záchytu
EI	elektronová ionizace
FID	plamenově ionizační detektor
GC	plynová chromatografie
GC-MS	plynová chromatografie ve spojení s hmotnostním detektorem
GC-O	plynová chromatografie ve spojení s olfaktometrickou detekcí
HHCB	galaxolid
HS-SPME	head-space mikroextrakce tuhou fází
MA	musk ambrette
MK	musk keton
MM	musk mosken
MX	musk xylen
NIST	Národní institut standardů a technologie

LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
PA	polyakrylát
PDMS	polydimethylsiloxan
RSD	relativní směrodatná odchylka
SPE	extrakce tuhou fází
SPE-SPME	extrakce tuhou fází ve spojení s mikroextrakcí tuhou fází
SPME	mikroextrakce tuhou fází

1 Úvod

Parfémy jsou výrobky, které mají velký význam v kosmetickém průmyslu. Jejich základní složení je tvořeno ethanolem, vodou a vonnými látkami. Každý parfém má své unikátní složení vonných látek, které mu dává jedinečné vlastnosti. Tyto vonné látky jsou zodpovědné za charakteristickou vůni každého parfému. Vonné látky jsou těkavé organické sloučeniny a polotěkavé sloučeniny, které mají příjemnou vůni. Z tohoto důvodu se používají v parfémeh nebo jiných vonných produktech různých účelů ^[1].

Parfémy jsou vonné směsi vytvořené pro použití v nejrůznějších spotřebních výrobcích, od drahých návrhářských parfémů po kosmetiku, mýdla, prací prostředky, domácí bělidla a podobně. Parfémy jsou dnes vytvořeny z palety několika tisíc materiálů, z nichž mnohé jsou syntetické chemikálie vyráběné chemickými metodami zpracování ^[2].

V parfémeh najdeme především kombinaci přírodních a syntetických vonných látek. Jedná se o esenciální oleje, výtažky z rostlin, dále vonné látky izolované z produktů přírodního původu, čistě syntetické aromatické molekuly anebo produkty na bázi syntetických aromatických molekul přírodního původu ^[3].

Protože parfémy jsou vícesložkové systémy, obvykle jejich analýza vyžaduje separační krok. Plynová chromatografie je analytická technika první volby. V kombinaci s hmotnostní spektrometrií je výhodná pro identifikační účely. Důležitý krok v analýze vůně je jejich extrakce z matrice. Konvenční způsoby např. extrakce kapalina-kapalina nebo parní destilace způsobují ztráty analytu nebo tvorbu artefaktů v důsledku hydrolýzy nebo oxidace. Kromě toho tyto způsoby nejsou vhodné pro analýzu komplexních matric (např. vosk nebo detergent). Důvodem může být tvoření emulzí nebo pění. Výhodné je tedy využití mikroextrakce tuhrou fází, což je rychlá technika přípravy vzorků pro stanovení těkavých látek a polotěkavých sloučenin ^[4].

2 Parfémy

2.1. Historie parfémů

Nejčasnější záznamy popisující použití parfému se nachází hlavně ve starověkých textech spojených s Indií, Egyptem, Mezopotámií a Čínou. První archeologické nálezy primitivních přístrojů na parfémy se objevily před více než 4000 lety ^[1,2].

Starověké národy používaly vůně z mnoha důvodů. Parfémy se využívaly jako oběti bohům, pravděpodobně ve formě kadidla a byly používány pro estetické účely jako součást osobní péče v každodenním životě. Jejich použití v egyptských balzamovacích rituálech mohlo být také dobrým příkladem maskování zápachu. Typologie nalezených nádob a materiálů dokazuje použití tří metod k získání odorantů: varu kůry, destilaci a maceraci v olivovém oleji a vodě ^[1,2].

Nejstarší spisy o složených parfémeh, tj. záměrně vytvořených směsích, jsou ty řecké. Ve třináctém století našeho letopočtu byly esenciální oleje vyráběny spolu s léčivými a bylinnými přípravky v lékárnách. Přibližně v této době došlo ke zlepšení destilačních technik, zejména k vývoji alembického aparátu. Ve výsledku mnoho esenciálních olejů používaných dnes jsou odvozeny od těch produkovaných v šestnáctém a sedmnáctém století z hlediska charakteru pachu, a to i přesto, že výrobní metody se nadále vyvíjejí ^[2].

Moderní organická chemie se vznikla v polovině devatenáctého století, ale syntetické vonné chemikálie nebyly používány v jemných vůních až do rozmezí let 1870-1914. Chemické látky, které byly k dispozici i v těchto raných fázích, zahrnovaly, jak přírodní materiály jako je kumarin, vanilin a heliotropin, ale i nové aromatické sloučeniny jako jsou nitro musky, které objevil Albert Baur. Parfém Chanel No.5, jehož výroba byla oficiálně zahájena v roce 1921, je pravděpodobně nejznámější vůní moderní doby. Tento parfém je někdy popisován jako první syntetický parfém ^[2].

Ve dvacátém století došlo ke zlepšení v mnoha analytických technikách. Jak se tyto techniky rozvíjely, bylo možné identifikovat nesčetné chemikálie, které byly organolepticky aktivní, tj. schopné ovlivnit smyslové orgány. Tyto techniky byly základem počátků syntézy parfémů a vonných látek, ale samozřejmě bylo brzy zjištěno, že je výhodné syntetizovat analogy známých molekulárních struktur. Rozvoj syntetických metod v průběhu dvacátého

století spojený s prudkým vývojem chemických výrobních technik, znamenal revoluci v průmyslu parfémů^[2].

2.2. Klasifikace parfémů

2.2.1. Taxonomie spojená se zápachem

Ukázalo se, že klasifikovat parfémy podle toho, jak voní, je těžké. Důvodem je, že neexistuje všeobecně uznávaný soubor deskriptorů pachů. Takovýto soubor by měl pravděpodobně popisovat vůně slovy jako je nepříjemná, jemná či relaxační vůně. Pro účely kategorizace se však odborníci na parfémy obecně zaměřují na slova přímo spojená s pachy nebo zdroji, které je produkují. Například květinová, ovocná, citrusová, dřevnatá či orientální vůně^[2].

2.2.2. Taxonomie spojená s produktem

Klasifikace parfému podle jeho zamýšlené aplikace má pragmaticky velkou hodnotu, protože je velice informativní. Náklady na parfémy se budou lišit od drahých parfémů pro haute couture až po kosmetické a toaletní potřeby a bude ještě nižší pro prací prášek, mýdlo a jiné výrobky pro domácnost. Toto měřítko platí také pro bilanci přírodní versus syntetické parfémové složky^[2].

Parfémy jsou obvykle zvažovány ve dvou širokých kategoriích buď jako jemné vůně, nebo jako funkční vůně. Jemné vůně jsou produkty obsahující především parfém a nosič, často vodný ethanol, určený pro použití na těle jako je parfém nebo kolínská voda. Funkční parfémy se používají v produktech, které jsou funkční. Tedy, aby poskytovaly určitý konkrétní přínos, například čištění. Tento termín se tedy vztahuje na parfémy začleněné do výrobků osobní hygieny a domácích čisticích prostředků, jako jsou mýdla, šampony, detergenty různých typů, změkčovadla tkanin a bělicí prostředky^[2].

2.3. Využití parfémů

Parfémy a kolínské vody se používají speciálně pro jejich vůni většinou na těle. V kosmetice, toaletních potřebách a výrobcích pro domácnost má parfém pro účinnost výrobku obvykle druhořadý význam. Mohou se používat ve vlasové kosmetice, pracích prostředcích, mýdlech, sprchových gelech, deodorantech, pleťové kosmetice, ale i v barvách a lacích^[3].

Parfémy používané do mýdel, pudrů na obličej, deodorantů a antiperspirantů a dalších kosmetických přípravků musí být formulovány tak, aby se v novém médiu nezměnily nebo se nestaly nestabilními. Musí být také formulovány tak, aby se zabránilo nepříjemným změnám barvy nebo konzistence výrobku ^[5].

Průmyslové parfémy se používají k zakrytí nežádoucích pachů u nátěrových hmot a čisticích materiálů. Dále se používají k tomu, aby poskytovaly výraznou vůni, jako například přidávání vůně kůže do kůže umělé, která se používá na potahy nábytku ^[5].

Ačkoliv jsou vůně začleněny do funkčního produktu, aby dodaly příjemnou vůni, některé odoranty mají také antimikrobiální vlastnosti nebo jiné sekundární benefity. Těmito benefity jsou například odpuzující účinky na hmyz. Jejich použití je však omezené, protože při jejich určité koncentraci se vůně stává nepříjemnou. K překonání tohoto problému se musí použít sloučeniny, které budou mít nejenom příjemnou vůni, ale také dobrý antibakteriální účinek ^[6].

2.4. Složení parfémů

Klasické materiály v parfumerii jsou přírodní produkty. Ty jsou většinou rostlinného původu s přibližně 25 000 druhy schopnými produkovat esenciální oleje v jejich květech, kořenech, ovoci, semenech, listech, kůře a dalších částech rostlin. Suroviny používané v parfumerii jsou tedy esenciální oleje, výtažky z rostlin, vonné látky izolované z produktů přírodního původu, čistě syntetické aromatické molekuly a produkty přírodního původu na bázi syntetických aromatických molekul ^[2,3].

2.4.1. Vonné látky přírodního původu

2.4.1.1. Esenciální oleje

Esenciální oleje jsou aromatické těkavé kapaliny olejovitého charakteru získané z rostlinného materiálu (stonky, květy, semena, dřevo, plody nebo kořeny). Získávají se lisováním rostlinných materiálů nebo parní destilací. Tyto oleje jsou přesně definovány, pokud jde o jejich původ ^[3,7,8].

2.4.1.2. Konkréty

Konkréty se vyrábějí extrakcí květin, listů nebo kořenů, obvykle nepolárními rozpouštědly jako jsou uhlovodíky (tradičně benzen, ale toto použití bylo nahrazeno). Po oddestilování rozpouštědla se získá konkrét ve formě hustého, voskovitého zbytku. Tyto

materiály se používají v některých jemných vůních, ale vosky, které obsahují, mohou způsobit problémy s rozpustností ^[2].

2.4.1.3. Absoluty

Absoluty se připravují z konkrétních dalších zpracováním za účelem odstranění materiálů, které mohou způsobit problémy s rozpustností v parfémtech. To se provádí rozpuštěním v alkoholu, filtrací, a nakonec odstraněním rozpouštědla za sníženého tlaku. Výsledné produkty jsou viskózní olejovité materiály, které mohou být ředěny látkami s méně výraznou vůní ^[2].

2.4.1.4. Resinoidy

Resinoidy se vyrábí extrakcí aromatických pryskyřic, mechů, balzámů a kořenů těkavými rozpouštědly ^[3].

2.4.1.5. Citronella

Citronella je aromatická rostlina původem z jihovýchodní Asie, jejíž popularita vzrostla, zjištěním účinku v podobě odpuzování komárů. I když je citronella známa především pro tuto vlastnost, i tak je citronelový olej a jeho hlavní složka geraniol bezpečný. Citronelový olej byl navržen pro různé aplikace (například v potravinářském průmyslu díky svým hydrofobním, antioxidačním a bioaktivním vlastnostem). Hlavními složkami tohoto oleje jsou geraniol, citronelal a citronelol ^[2,9].

2.4.1.6. Cedrové dřevo

Mnoho druhů cedrového oleje je získáno z různých částí světa, pochází z různých rostlinných rodů, hlavně *Juniperus*, *Cupressus* a *Cedrus*. Oleje se vyrábějí hlavně parní destilací štěpkovaného dřeva, ale některé se vyrábějí extrakcí rozpouštědlem. Oleje, které se značně liší chemickým složením, se používají v parfémtech jako takových, ale hlavní použití mají destilační frakce. Složkami cedrového oleje jsou cedren, thujopsen a cedrol. První dvě z nich se získají destilací a používají se převážně ve formě acetylovaných derivátů, jako je cedryl-acetát. Tyto extrakty lze nalézt v mnoha kosmetických produktech (např. parfémtech, krémech a mýdlech) ^[2,5].

2.4.1.7. Bergamot

Bergamotový olej se vyrábí z kůry ovoce z malého citrusového stromu (citrusové bergamie). Plody samy jsou nepoživatelné a mají malou hodnotu. Bergamot se pěstuje hlavně v jižní Itálii a severní a západní Africe. Olej se používá k tomu, aby parfémům dodal sladkou

svěžest. Linalyl-acetát je důležitým zdrojem vůně tohoto oleje [2]. Bergamotový olej po vystavení slunečnímu záření ztrácí své jedinečné aromatické vlastnosti. Kromě toho aplikace parfémů obsahujících bergamotový olej na kůži vystavené slunečnímu záření může vyvolat fototoxické vedlejší účinky s edémem [10].

2.4.1.8. Jasmín

Jasmínový esenciální olej získaný z květů *Jasminum officinale* je jednou z nejcennějších květin používaných v parfumerii [2]. Jeho vůně je sladká, štiplavá a teplá s mírným pižmovým podtónem. Primárně se používá jako srdce parfému a nachází se ve více než 83 % všech dámských vůní a více než 33 % pánských. Poskytuje vůni, jež málo jiných olejů může nahradit [11]. Vyrábí se v mnoha zemích, z nichž nejvýznamnější jsou Indie a Egypt. Jasmínové produkty jsou poměrně drahé. Nejdůležitějšími formami jsou konkrét a absolut odvozený od tohoto konkréту. Hlavními složkami jasmínu jsou cis-jasmon, methyl-jasmonát, benzylacetát a indol [2].

2.4.1.9. Lavandin

Lavandin je hybridní rostlina dvou druhů levandulí a těmi jsou *Lavandula angustifolia* a *Lavandula latifolia*. Esenciální olej z lavandinu lze použít jako vůni pro kosmetiku, jemné parfémy, šampony a další aplikace jako jsou čisticí prostředky pro domácnost a detergenty. Kromě toho byla popsána také široká škála lékařských využití pro tuto rostlinu. Patří mezi ně antispasmodické, sedativní, antihypertenzní, antiseptické, hojivé a protizánětlivé vlastnosti. Obvykle se vyrábí parní destilací ze stonků, kdy výsledkem je konkrét, absolut nebo olej [2,12]. Chemické složení lavandinu je charakterizováno přítomností terpenů (např. linaloolu a linalyl-acetátu), které jsou hlavně odpovědné za jeho charakteristickou vůni a jeho biologické a terapeutické vlastnosti [13].

2.4.1.10. Pomerančový květ

Konkrét z pomerančových květů se vyrábí z květů hořkého pomerančovníku a většina tohoto materiálu se dále zpracovává tak, aby poskytovala absolut, který je hned po růži a jasmínu nejdůležitější v parfumerii. Jeho vůně je dlouhodobá, bohatá, teplá a svěží. Je to komplexní směs, ve které jsou methyl-anthranilát, linalool a indol důležitými složkami [2].

2.4.1.11. Růže

Extrakty z růží ve formě esenciálních olejů a absolutů jsou široce používány v parfémtech. Typické druhy růží jsou *Rosa damascena* z Turecka, Bulharska a Maroka a *Rosa centifolia*, která se pěstuje pouze ve Francii ^[14]. Jedná se o komplexní směsi, z nichž citronelol, geraniol, fenethylalkohol a β -damascenon jsou důležitými zdroji vůně ^[2].

2.4.1.12. Santalové dřevo

Santalové dřevo a jeho olej je jedním z nejstarších známých materiálů používaných v parfumerii a má dlouhou historii užívání. Vzhledem k nedostatku právě tohoto oleje bylo nutné hledat účinné syntetické náhražky, ke kterým se v dnešní době parfumerie uchyluje čím dál více ^[15]. Hlavními zdroji vůně santalového dřeva jsou α -santalol a β -santalol ^[2].

2.4.3. Synteticky získávané vonné látky

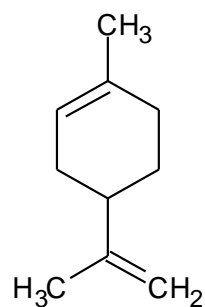
2.4.3.1. Uhlovodíky

V oboru vonných látek se uhlovodíky se používají hlavně jako výchozí surovina pro syntézu vonných látek, případně jako rozpouštědla při výrobě syntetických látek ^[16].

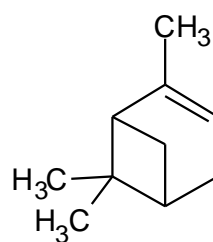
Mezi uhlovodíky, které se používají v parfumerii, patří terpeny. Základním kamenem terpenických uhlovodíků je isopren (2-methyl-1,3-butadien) ^[16]. Mezi ně patří například karyofylen, který se řadí konkrétně mezi bicyklické seskviterpeny a je běžnou složkou přítomnou v esenciálních olejích mnoha rostlin ^[17]. Jeho vůně je dřevitá a kořeněná ^[2].

Jako další sem lze zařadit β -farnesen, který se stejně jako karyofylen řadí mezi seskviterpeny, a to do skupiny seskviterpenů acyklických ^[18]. Voní sladce, jemně a teple. Dalším terpenem je monoterpen limonen, který se vyznačuje silnou pomerančovou vůní a je zobrazen na obrázku 1 ^[2].

Pineny, což jsou bicyklické monoterpeny, se vyznačují svou vůní po borovicích ^[2]. Jeho struktura je zobrazena na obrázku 2.



Obrázek 2 - Limonen



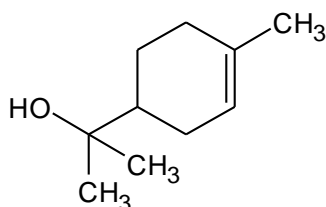
Obrázek 1 - Pinen

2.4.3.2. Alkoholy

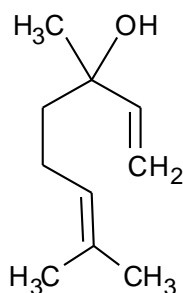
Alkoholy patří k nejvýznamnějším vonným látkám. Jsou poměrně stabilní a jsou výchozí surovinou pro přípravu esterů, aldehydů a ketonů [16].

Mezi zástupce alkoholů v parfémeh patří například již zmíněný citronelol a linalool. Oba se řadí mezi alkoholické monoterpeny a mají citrusovou vůni. [2,19]. Terpeneol se řadí do stejné skupiny sloučenin jako dva předchozí a vyznačuje se květinovou lila vůní [2]. Struktury těchto tří zástupců alkoholů jsou zobrazeny na obrázcích 3,4 a 5 níže.

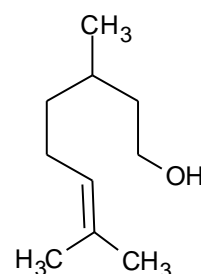
Dalším alkoholem je fenethylalkohol, jehož vůně je květinová. Cis-3-hexenol, který je stejně jako fenethylalkohol alkoholem primárním, se v parfémeh využívá z důvodu toho, že jim dodává travnatou vůni [2].



Obrázek 5 - Terpeneol



Obrázek 4 - Linalool

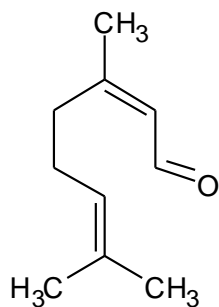


Obrázek 3 - Citronelol

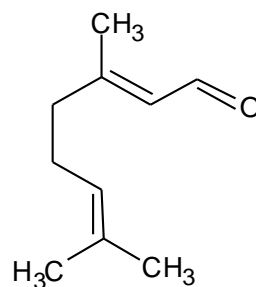
2.4.3.3. Aldehydy

Aldehydy patří k nejdůležitějším vonným látkám, které mají obvykle velmi intenzivní vůni vybraného charakteru a často připomínají příslušný alkohol. V přírodě jsou zastoupeny především v silicích. Skupina C=O, která je velmi reaktivní, je příčinou malé stability těchto látek. Během skladování se aldehydy snadno oxidují vzdušným kyslíkem a polymerují zvláště za spolupůsobení tepla a světla. Stabilita aldehydů se zlepšuje, pokud se uchovávají rozpuštěné v alkoholu [16].

Aldehyd, který se vyznačuje typickou citrusovou a svěží vůní, monoterpen citral, je ve skutečnosti směsí dvou aldehydů o stejném molekulovém vzorci, ale jiné struktúře (geranial a neral) ^[20]. Obě struktury jsou zobrazeny na obrázcích 6 a 7. Aldehydy lilial, isocyklocitral a hexylcinnamaldehyd (odvozený od kyseliny skořicové) jsou v parfémtech používány pro svou květinovou vůni ^[2].



Obrázek 7 - Neral



Obrázek 6 - Geranial

2.4.3.4. Ketony

Mezi ketony používaných v parfémtech se řadí polycyklické sloučeniny (syntetické mošusové látky) jako je například cashmeran a tonalid, které mají bohužel negativní dopad na životní prostředí. Důvodem je jejich přítomnost v čistících domácích prostředcích, z čehož vyplývá jejich obsah v odpadních vodách, ze kterých se obtížně odstraňují ^[21]. Jako další můžeme uvést koavon vyznačující se dřevitou vůní s květinovými podtóny ^[2].

2.4.3.5. Estery

Nejpoužívanějším esterem v parfumerii je benzylacetát, který je hlavní složkou jasmínu, z čehož vyplývá i jeho sladká a květinová vůně. Dalšími estery jsou ty, jejichž vůně je hlavně dřevitá či bylinná. Příkladem může být cedryl-acetát a terpinyl-acetát ^[2].

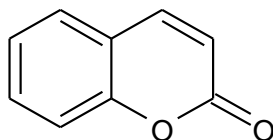
2.4.3.6. Nitrily

Mezi nitrily, které dodávají parfémům jejich typickou vůni, můžeme zařadit aromatický nitril kyseliny skořicové. Jeho vůně je skořicová ^[2].

2.4.3.7. Laktony

Mezi hojně používané laktony v parfumerii se řadí hlavně kumarin, který i přes svou toxicitu a dráždivé účinky je nepostradatelnou sloučeninou při dodávání sladké, vanilkové vůně

parfémovaným produktům^[22]. Struktura kumarinu je zobrazena na obrázku 8. Dalšími laktony patřící do stejné skupiny látek jako již zmíněné ketony cashmeran a tonalid jsou makrocyclické laktony habanolid a globalid. Jedná se o konfigurační izomery^[23].



Obrázek 8 - Kumarin

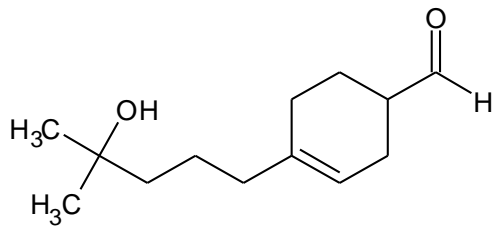
2.4.3.8. Ethers

I v této skupině látek se najde sloučenina patřící mezi syntetické mošusové látky a tou je galaxolid, který je z nich nejpoužívanější. Podobně jako předchozí látky ze stejné skupiny i tato sloučenina má špatný vliv na životní prostředí. Byl nalezen dokonce v mateřském mléce, tukové tkáni, krvi a domácím prachu^[24,25].

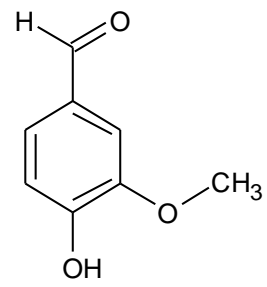
Další lze zmínit ambroxid, který je zajímavý tím, že je jednou z klíčových složek vůně ambergris, látky produkované spermiemi velryb. Nejenže se používá pro svou dřevitou vůni, ale také z důvodu svých fixativních vlastností, tedy že napomáhá tomu, aby vůně déle vydržela^[2,25].

2.4.3.9. Látky s více funkčními skupinami

Asi nejznámější látkou z této skupiny je vanilin, jehož vůně je sladká a vanilková. Je to fenolický aldehyd, který se používá nejen v parfémtech, ale také v kosmetickém, potravinářském a farmaceutickém průmyslu. Může se vyskytovat například jako příchut' v potravinách nebo jako látka maskující nepříjemnou chuť v lécích^[26]. Jeho struktura je zobrazena na obrázku 10. Další hojně používanou látkou je lyral s květinovou vůní. Jeho negativní vlastností je ta, že velice často způsobuje alergické reakce. Struktura lyralu je zobrazena na obrázku 9^[2,27]. Methyl-dihydrojasmonát, známý spíše pod jménem hedion, se vyznačuje jasmínovou vůní. Tato látka vykazuje repelentní aktivitu vůči komárům^[2,28].



Obrázek 10 - Lyrál



Obrázek 9 - Vanilin

3 Analýza parfémů

3.1. Head-space analýza (extrakce plynou fází)

Head-space metoda ve spojení s plynovou chromatografií představuje postup pro stanovení těkavých látek. Je založena na rozdělení sledovaných stanovovaných látek mezi netěkavou kapalnou nebo tuhou fází a plynou fází nad vzorkem. Klíčovým faktorem ovlivňujícím účinnost head-space extrakce je distribuční konstanta analytu mezi plynou a kapalnou fází. Čím více je rovnováha posunuta k plynné fázi, tím větší citlivost bude metoda mít. Head-space analýza může být prováděna dvěma způsoby. Pokud je vzorek v rovnovážném stavu s plynou fází v uzavřeném prostoru, potom se tato metoda nazývá statická head-space. Pokud inertní plyn proudí nad hladinou vzorku nebo probublává vzorkem a extrahované těkavé látky se zachytávají v kryogenní nebo sorpční pasti, pak se tento postup označuje jako dynamická head-space analýza^[29].

3.1.1. Statická head-space analýza

Při statické head-space extrakci se ustavuje rovnováha mezi těkavými látkami obsaženými ve vzorku a v plynné fázi nad vzorkem v plynotěsně uzavřené nádobce. Po určité době nutné k ustanovení rovnováhy je část plynné fáze odebrána z nádoby a nadávkována do plynového chromatografu. K podpoře vytěsnění látek z kapalného vzorku do plynného prostoru je možno použít zvýšenou teplotu nebo zvýšit iontovou sílu vzorku pomocí vysolení. Tyto způsoby se používají pro látky s nízkou distribuční konstantou, které z větší části zůstávají v kapalně fázi. Účinné je také míchání nebo třepání vzorku během extrakce^[29].

3.1.2. Dynamická head-space analýza

Při dynamické head-space extrakci je do prostoru nad vzorkem přiváděn inertní plyn, který následně prochází sorpční trubicí, ve které jsou zachycovány uvolněné těkavé látky. Poté je trubice prudce zahřáta a těkavé látky jsou tak uvolněny nebo desorbovány a naneseny na kolonu plynového chromatografu. V další fázi je trubice vyhřáta na ještě vyšší teplotu, než při které došlo k uvolnění sledovaných analytů, a tím se odstraní rezidua látek^[29,30].

Tato technika je obecně citlivější než metoda statické head-space, protože probubláváním se podaří vytěsnit z matrice vzorku podstatně více analytů než u statického

provedení. Na druhé straně zařízení pro dynamický head-space je komplikovanější a problémy může způsobovat i pění vzorku během probublávání [29].

3.2. Extrakce tuhou fází (SPE)

Extrakce tuhou fází je široce používaná technika přípravy vzorků pro izolaci vybraných látek. Tato technika je založena na sorpci stanovovaných látek ze vzorku na pevný sorbent. Z tohoto sorbentu se poté stanovované látky desorbují buď tepelnou desorpcí nebo pomocí rozpouštědla. Extrakce tuhou fází slouží k čištění vzorku a zvýšení koncentrace stanovovaných látek. SPE byla původně vyvinuta jako náhrada za extrakci kapalina-kapalina. Hlavní výhodou SPE oproti extrakci kapalina-kapalina je doba extrakce, která je u SPE značně kratší. Další výhodou extrakce tuhou fází je snížená spotřeba vysoce čistých rozpouštědel, čímž se snižují laboratorní náklady. Extrakce SPE je využívána v mnoha oblastech chemie (farmaceutická, klinická, průmyslová, environmentální) [31,32].

3.3. Mikroextrakce tuhou fází (SPME)

Mikroextrakce tuhou fází je extrakční technika, která je založena na mechanismu dělení a ustanovení rovnováhy mezi analytem a maticí vzorku [33,34].

Zařízení SPME je vyrobeno z křemenného vlákna potaženého tenkou vrstvou (5- 100 μm) vhodného polymerního sorbentu. Polymerní povlak koncentruje analyty absorpčními či adsorpčními procesy. Potažené vlákno je umístěno uvnitř jehly. Kinetika procesu extrakce SPME závisí na řadě parametrů, jako je například tloušťka filmu nebo míchání vzorku [34,35].

Po odběru se vlákno vtahuje do kovové jehly kvůli mechanické ochraně. Poté následuje přenos analytu z vlákna do chromatografu. Plynová chromatografie je jednou z přednostně používaných technik. V tomto případě probíhá tepelná desorpce analytu v horkém nástřikovém prostoru GC. Po zasunutí jehly do nástřikového prostoru se vlákno vysouvá mimo kovovou jehlu [35].

SPME je široce využívána v analytické praxi díky svým nesporným výhodám: jednoduchost provozu, krátká doba extrakce, bezrozpouštědlová technika, možnost automatizace, přímé propojení s GC a relativně dobré výsledky izolace stopových množství

analytů. Samozřejmě s touto technikou se pojí i její nedostatky a těmi jsou například problémy s extrakcí polárních analytů ze vzorků, špatná selektivita, vlákno není mechanicky velmi silné a volba komerčně dostupných sorbentů je omezená [34].

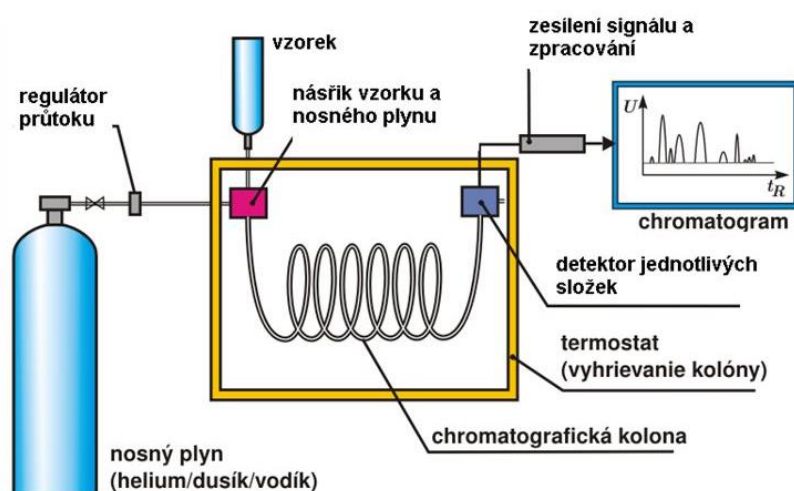
Použití SPME má velký význam ve spojení s plynovou chromatografií a hmotnostním detektorem (GC-MS) [36].

3.3. Plynová chromatografie

Plynová chromatografie (GC) patří do separačních analytických metod. Je využívána převážně pro identifikaci a stanovení středně těkavých a těkavých látek. Mobilní fáze je plynná, stejně jako separované složky. Jako nosný plyn se nejčastěji využívá inertního plynu jako je například helium, argon, dusík a vodík [37].

Vzorek obsahující dělené látky se nadávkuje mikrostríkačkou do vyhřívaného prostoru, kde se ihned vypaří a je unášen proudem nosného plynu do chromatografické kolony umístěné v termostatu. Složky ze vzorku se sorbují na začátku kolony na stacionární fázi a pak desorbují čerstvým nosným plynem. Rozdělené složky jsou unášeny nosným plynem z kolony a jejich množství je zaznamenáno detektorem. Výsledný grafický záznam závislosti signálu detektoru na čase se nazývá chromatogram [37,38].

Mezi používané detektory ve spojení s GC patří například plamenový ionizační detektor (FID), detektor tepelně vodivostní nebo detektor elektronového záchytu (ECD). Nejvyužívanější v dnešní době nejen v analýze parfémů je hmotnostní spektrometr (GC-MS) [38]. Na obrázku 11 je zobrazeno schéma plynového chromatografu.



Obrázek 11 - Schéma plynového chromatografu [39]

3.4. Plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (GC-MS)

3.4.1. Hmotnostní spektrometrie

Princip hmotnostní spektrometrie zahrnuje tvorbu iontů s použitím zdroje iontů, po níž následuje separace hmotnostním analyzátozem na základě efektivní hmotnosti (m/z) a na závěr probíhá detekce těchto iontů kvalitativně a kvantitativně podle jejich efektivní hmotnosti a jejich četnosti. Výsledkem je hmotnostní spektrum, což je graf závislosti intenzity iontů na jejich poměru m/z ^[40,41].

První částí hmotnostního spektrometru je iontový zdroj, který slouží k převedení neutrálních molekul analytu na nabitě částice (tzv. ionizace). Další je hmotnostní analyzátor sloužící k rozdělení iontů v plynné fázi za vysokého vakua podle poměru hmotnosti a náboje. Poslední částí je detektor, který slouží k detekci iontů po jejich rozdělení podle m/z a k určení relativní intenzity (četnosti) jednotlivých iontů (a k zesílení signálu). Detektor generuje signál z dopadajících iontů, tedy převádí proud nabitých částic na elektrický proud ^[41].

Mezi výhody této analytické metody patří například vysoká citlivost, vysoká selektivita, univerzálnost a minimální spotřeba vzorku. Naopak nevýhodami hmotnostní spektrometrie jsou vysoké pořizovací a provozní náklady a také skutečnost, že se jedná o destruktivní metodu ^[41].

3.4.2. GC-MS

Jedná se o spojení separační techniky (plynové chromatografie) s hmotnostní detekcí. Princip je založen na tom, že nosný plyn se stanovovanou látkou z plynového chromatografu se zavádí přímo do iontového zdroje ve vakuu, kde vakuový systém odstraní přebytečný nosný plyn. Kapilára je před vstupem do iontového zdroje vyhřívána, aby nedocházelo ke kondenzaci analytů při přechodu do vakua. Jako iontové zdroje se mohou používat EI nebo CI ionizace. Použití EI umožňuje přímé softwarové porovnání naměřených spekter s knihovny spekter v počítači. Těchto spekter může být až stovky tisíc. V současnosti jde o zcela rutinní metodu, téměř výhradně se používá ve spojení s kapilárními kolonami ^[36].

4 Aplikace SPME ve spojení s plynovou chromatografií

V moderní společnosti se stávají vůně stále důležitějšími. Již se nepoužívají pouze v klasickém smyslu parfém. V současné době mnoho domácích výrobků voní různými vůněmi. Pokud se podaří vytvořit vyváženou směs vybraných vůní, poté vzniká harmonická vůně, která může ovlivnit komerční úspěch výrobku. To má za následek rostoucí poptávku po rychlých metodách umožňujících kvantitativní analýzu těchto složek v různých maticích. Protože se jedná o vícesložkové směsi, jejich analýza musí obsahovat separační krok, o který se ve většině případů postará plynová chromatografie, která se kombinuje s hmotnostní spektrometrií. Pro extrakci vonných látek z matrice se běžně používané metody (parní destilace, extrakce organickými rozpouštědly) nehodí z důvodu časové náročnosti a také možné tvorbě artefaktů. Z těchto důvodů se využívá mikroextrakce tuhou fází, která je rychlá a účinná ^[4].

Autoři článku Bothe a kol. ^[4] využili head-space mikroextrakce tuhou fází (HS-SPME) pro stanovení parfémových složek ve vonném vosku svíčky, tekutém pracím prostředku a avivážním prostředku. Použili různé typy vláken - polydimethylsiloxan, divinylbenzen/Carboxen/polydimethylsiloxan, Carbowax/divinylbenzen a polyakrylát pro optimalizování podmínek extrakce. Pro separaci složek využili plynovou chromatografii ve spojení s hmotnostním spektrometrem. V tabulce 1 jsou uvedeny optimalizované podmínky pro přípravu vzorku pomocí SPME s využitím vlákna v podobě polydimethylsiloxanu (PDMS) při teplotě 80 °C ^[4].

Tabulka 1 - Optimalizované podmínky pro přípravu vzorku pomocí SPME [4]

Extrahovaná látka	Doba preinkubace [min]	Doba extrakce [min]	Koncentrace nasycení [g.L ⁻¹]
Vonný vosk	5	5	4,4
Prací prostředek	10	5	43
Aviváž	5	10	34

4.1. Vonné látky

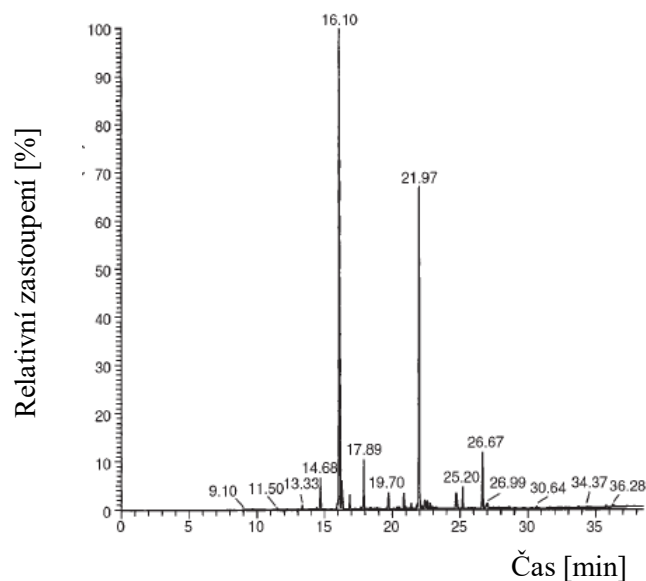
4.1.1. Analýza parfémů 4711

Autoři článku ^[42] analyzovali známé německé parfémy značky 4711. Byly použity vzorky komerčně dostupných parfémů této značky, a to Original Eau de Cologne a Echt Kölnisch Wasser. Využili kombinace headspace SPME a GC-MS ^[42].

Zařízení SPME s vláknem bylo ještě před použitím kondicionováno při teplotě 270 °C po dobu 4 hodin v injektoru plynového chromatografu. Dva a půl mililitru vzorku uzavřeného ve 20 ml skleněné lahvičce se silikonovým septem a uzávěrem bylo umístěno po dobu 2 minut do vyhřívaného bloku autosampleru CombiPAL nastaveného na 80°C. Septum lahvičky bylo propíchnuto jehlou SPME a vlákno bylo přibližně 2 cm nad vzorkem po dobu 30 s. Poté bylo vlákno vtaženo zpět do jehly a zařízení SPME bylo vytaženo z lahvičky. Jehla byla zavedena do injektoru systému GC-MS po dobu 5 s, během které byly analyty tepelně desorbovány při 250 °C. I hned nato byla zahájena analýza pomocí plynové chromatografie ve spojení s hmotnostní detekcí ^[42].

Pro extrakci parfémů pomocí HS-SPME bylo využito vlákna potažené vysoce zesítěným 50/30- μ m divinylbenzenem/karboxenem suspendovaným v PDMS. Plynový chromatograf byl typu ThermoQuest Trace 200 GC a byl propojen s hmotnostním spektrometrem ThermoQuest/Finnigan Voyager s datovým systémem ThermoQuest Xcalibur, spektrální knihovnou NIST 98 a CombiPAL autosamplerm. Kolona byla použita kapilární křemenná DB-5MS (60 m x 0,25 mm). Teplota nástřikového prostoru byla 250 °C a rozdělovací poměr byl 1:10. Tento poměr byl nezbytný k tomu, aby nedošlo k přetížení kolony a zároveň, aby bylo dosaženo optimální separace a symetrických píků. Data GC- MS byla získána po eluci ethanolu za 9 minut. Identifikace sloučenin byla prováděna srovnáním retenčních časů a hmotnostních spekter standardů (pokud byly k dispozici), studií MS spekter a porovnání se spektrální knihovnou NIST 98 ^[42].

Celkový iontový chromatogram parfému Original Eau de Cologne je uveden na obrázku 12. Jednotlivé retenční časy analyzovaných složek jsou zobrazeny v tabulce 2 ^[42].



Obrázek 12 - Ionový chromatogram parfému Original Eau de Cologne se zobrazenými retenčními časy složek [42]

Tabulka 2 - Analyzované aromatické složky a jejich retenční časy, body varu a molekulové hmotnosti [42]

Aromatická složka	Retenční čas [min]	Bod varu [°C]	Molekulová hmotnost M [g.mol ⁻¹]
β-pinen	14,68	163-164	136,23
D-limonen	16,10	176-177	136,23
1,8-cineol	16,26	176-177	154,24
γ-terpinen	16,85	183	136,23
linalol	17,89	198-200	154,24
cis-pinan-2-ol	19,70	205	154,24
(+)-α-terpineol	20,85	217-218	154,24
linalyl-acetát	21,97	220	196,28
cis-citral	22,56	228	152,23
cis-geraniol	24,72	229-230	154,24
neryl-acetát	25,20	134	196,28
nopyl-acetát	26,67	olej	208,30

4.1.2. Analýza přenesené vůně a její forenzní důsledky

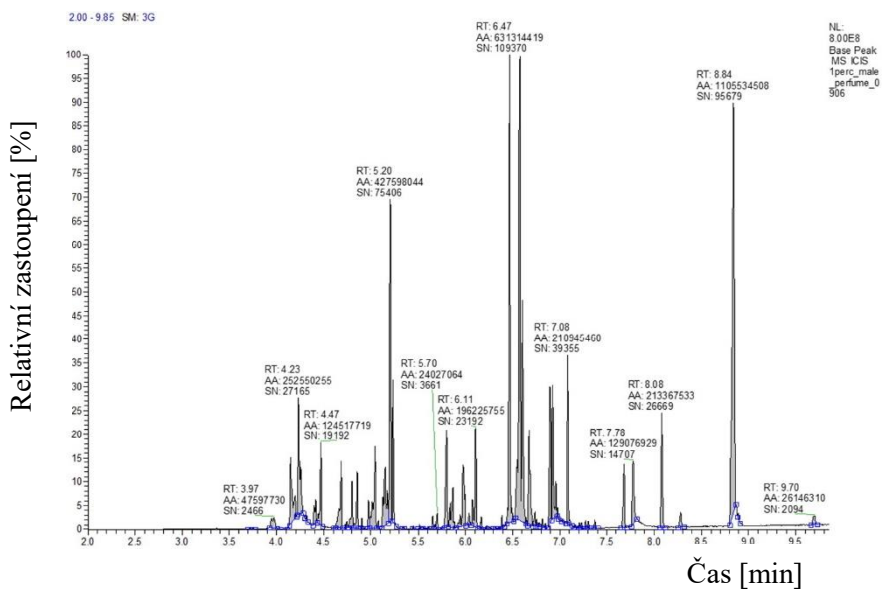
Parfémy jsou široce používány ve vyspělých zemích a používá je denně velké množství žen, ale i mužů. Analýza parfémových stopových látek z oděvu není běžně používána v rámci forenzních případů, ale jako forma stopových důkazů má potenciál poskytovat cenné informace. Jasný typ trestného činu, který by mohl mít prospěch z analýzy parfémů jako dalšího důkazu, je sexuální napadení, vzhledem k blízkosti pachatele a oběti během této trestné činnosti. Autoři tohoto článku ^[43] prezentují dvě různé série experimentů, které zkoumají dynamiku přenosu parfému jako faktor doby stárnutí parfému a jako faktor doby kontaktu s parfémem. Oba faktory hrají klíčovou roli v počtu přenesených parfémových složek ^[43].

Vůně jsou svou povahou těkavé směsi, které kůže a oděv snadno absorbují buď přímou aplikací vůně, kontaktem s vonnými látkami nebo vystavením se prostředí obsahující vonné látky ve vzduchu. Vzhledem k tomu, že se předpokládá, že přenos parfému bude dynamický proces, se tato studie snažila otestovat dvě hypotézy. Tou první byla, že zvýšená doba stárnutí parfémů vede k pozorování převážně molekul s vyšší molekulovou hmotností na druhém kusu oděvu a druhou byla, že časová délka kontaktu dvou kusů oděvu ovlivňuje počet parfémových složek přenesených na druhý kus oděvu ^[43].

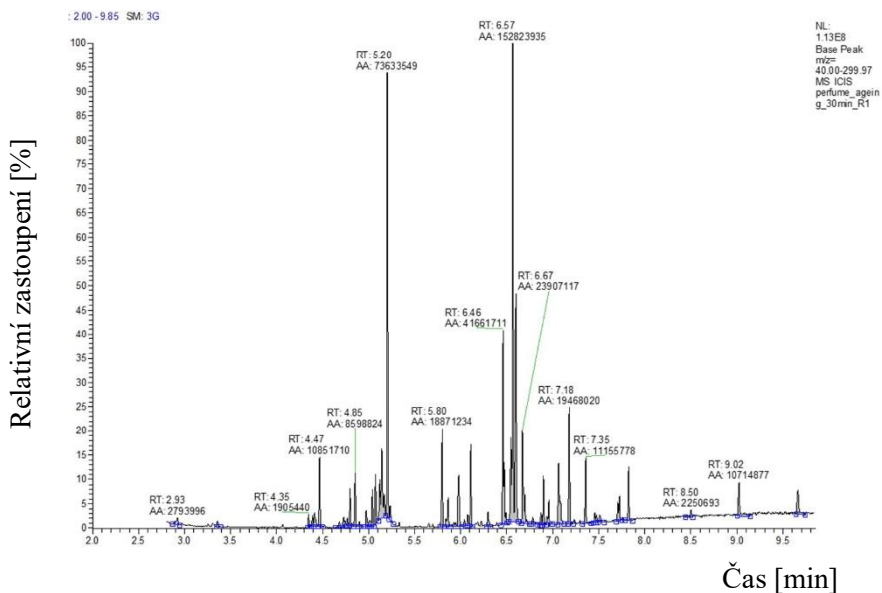
Tato studie se zaměřila na komerčně dostupný pánský parfém. Použitá tkanina byla 100 % bavlna. Pro všechny experimenty s přenosem parfému byly použity vzorky bavlny o velikosti přibližně 1 cm x 1 cm. Aby se zajistilo, že tkanina není kontaminována těkavými organickými sloučeninami, byl před každou analýzou proveden promývací krok. Jako analytická metoda zde byla použita plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní detekcí. Pro optimalizaci separace byl použit standard parfémové směsi obsahující přibližně 30 mM limonenu, linaloolu, geraniolu, eugenolu a 15,2 mM kumarinu rozpuštěného v methanolu. Vzorek pánského parfému byl připraven jako 1 % roztok pipetováním 10 µl parfému do lahvičky a přidáním methanolu do konečného objemu 1 ml. Vzorky bavlněné tkaniny, které byly předtím dvakrát pokapány pánským parfémem, byly umístěny do 1,5 ml skleněné nádoby pro extrakci složek z tkaniny. Nádobka byla umístěna do mikrocentrifugy po dobu 2 minut a poté následoval přenos do nádoby pro analýzu pomocí GC-MS ^[43].

Výsledný chromatogram analýzy vzorku pánského parfému je zobrazen na obrázku 13. Spektrum EI každé složky bylo porovnáno s knihovnou NIST v2.0 pro předběžnou identifikaci. Identifikace složek z bavlněných vzorků tkaniny s přenesenou vůní byla založena na srovnání retenčních časů GC, ale i na jejich odpovídajících hmotnostních spektrech EI. Při použití

metody přímého kontaktu tkaniny obsahující pánský parfém s druhou tkaninou, která byla bez parfému, byly těkavé organické sloučeniny jasně přeneseny z kusu bavlny impregnované mužským parfémem do kusu bavlny bez parfému. Chromatogram přenesených sloučenin je zobrazen na obrázku 14 [43].



Obrázek 13 - Chromatogram 1% roztoku pánského parfému [43]



Obrázek 14 - Chromatogram přenesených parfémových složek [43]

Čtyřicet čtyři různých složek bylo identifikováno v 1 % roztoku pánského parfému. Dvacet dva z těchto 44 složek bylo přítomno ve vzorku tkaniny s přeneseným parfémem pomocí přímého kontaktu. Z porovnání chromatografů na obrázcích 14 a 15 je zřejmé, že intenzita některých píků byla podstatně nižší. Zda je parfémová složka přenesena na další kus látky, závisí nejen na její těkavosti a na tlaku jejích par, ale také na jejím množství ^[43].

Jak již bylo zmíněno, byl zkoumán faktor doby stárnutí parfému a faktor doby kontaktu s parfémou. Výsledkem bylo, že s nárůstem doby stárnutí parfému bylo přeneseno menší množství parfémových složek, které byly detekovány na druhém kusu látky. V průběhu času bylo možné identifikovat postupné vymizení těkavých složek. Čím delší byla doba kontaktu s tkaninou, tím vyšší množství parfémových složek bylo zjištěno na druhém bavlněném vzorku ^[43].

4.2. Alergení vonné látky a kontaminanty

4.2.1. Analýza alergenních vonných látek v brazilských parfémeh

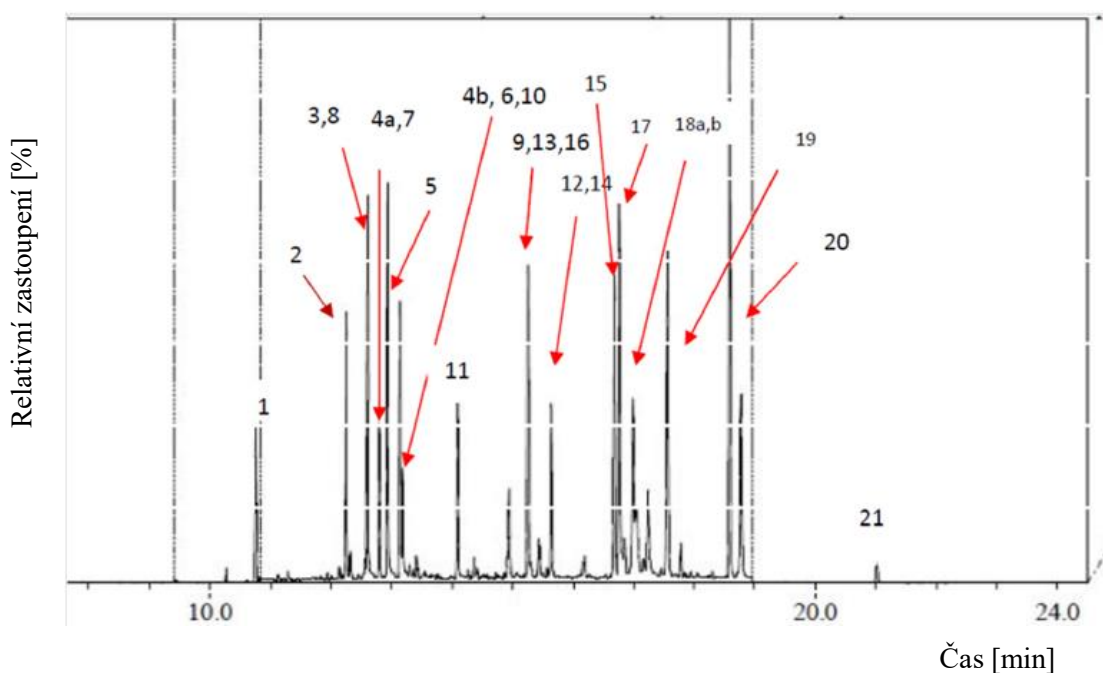
Některé parfémy u některých jedinců mohou způsobovat alergickou reakci, jakmile dojde k přímému styku s kůží. Tyto reakce způsobují hlavně složky, které jsou v parfému ve vysokých koncentracích ^[1].

Cílem práce Gomese a kol. ^[1] bylo navrhnout analytickou metodiku pro identifikaci a kvantifikaci alergenních vonných látek v brazilských parfémeh s minimálním množstvím vzorků za použití mikroextrakce tuhou fází a GC-MS. Byly zkoumány také standardy alergenních vonných látek. Bylo použito celkem 25 parfémů, a to 10 parfémů autorizované brazilské značky A, 5 parfémů autorizované značky B a 10 podobných parfémů znače A ^[1].

Nejdříve byl připraven zásobní roztok v methanolu o koncentraci 10 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ alergenních vonných látek. Následně byly z tohoto zásobního roztoku připraveny naředěné standardní roztoky o koncentracích 1-50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Byla použita Milli-Q voda. Extrakce sloučenin byla provedena za použití 10 ml roztoku, do něhož byly přidány 2 g NaCl, poté byl přenesen do 40 ml nádoby. Uzavřená nádoba byla míchána po dobu pěti minut při 100 °C. Po uplynutí této doby bylo SPME vlákno (65 μm polydimethylsiloxan/divinylbenzen) vloženo do prostoru nad vzorkem po dobu 20 minut. Po ukončení extrakce bylo vlákno po dobu 15 min v nástřikovém prostoru, aby došlo k úplné desorpci analytů ^[1].

Stanovení alergenních látek bylo provedeno na plynovém chromatografu ve spojení s hmotnostním detektorem GC-MS-QP2010 Plus, vybaveným kolonou DB5 o délce 30 m, vnitřním průměru 0,25 mm a tloušťkou filmu 0,25 μm . Jako nosný plyn bylo použito hélium při konstantním průtoku 1 ml.min⁻¹. Hmotnostní spektrometr využíval elektronové ionizace [1].

Bylo analyzováno dvacet jedna alergenních vonných látek pomocí HS-SPME-GC-MS, jejichž píky můžeme vidět na chromatogramu na obrázku 15 [1].



Obrázek 15 - Chromatogram všech 21 analyzovaných složek

1: linalool; 2: methyl-2-oktynoát; 3: citronelol; 4a a 4b: citral; 5: geraniol; 6: skořicový aldehyd; 7: hydroxycitronelal; 8: anisylalkohol; 9: skořicový alkohol; 10: eugenol; 11: isoeugenol; 12: kumarin; 13: isomethyl α - ionon; 14: lilial; 15: amylcinnamaldehyd; 16: lyral; 17: alkohol amylcinnové kyseliny; 18a a 18b: farnesol; 19: hexylcinnamaldehyd; 20: benzylsalicylát; a 21: benzyl-cinnamát [1]

Mezi studovanými vonnými látkami bylo pozorováno, že původní parfémy (značky A a B) obsahují alergenní vonné látky ve vysokých koncentracích pro všechny rozsahy molární hmotnosti sloučenin. Nicméně u podobných parfémů značce A nebyly pozorovány vonné látky s vysokou molární hmotností, jako je benzyl-cinnamát a hexylcinnamaldehyd. Důvodem je krátká doba fixace vůní těchto parfémů ve srovnání s originály [1].

4.2.2. Analýza ftalátů

V posledních několika letech se věnuje pozornost použití ftalátů v parfémeh, protože tyto chemikálie jsou někdy přidávány záměrně jako rozpouštědlo a fixační prostředek. Ftaláty jsou uměle vyrobené chemikálie, které jsou široce distribuovány v životním prostředí z důvodu jejich použití v mnoha spotřebních výrobcích, jako jsou například stavební materiály, vybavení domácnosti, oděvy, kosmetika, léčiva, zdravotnické prostředky, protézy, hračky pro děti, kosmetika, parfémy, vosky, čisticí materiály a insekticidy. Ftaláty se snadno dostávají do životního prostředí při jejich výrobě a likvidaci. Dalším problémem je ten, že se vyluhují z plastů. Důvodem je chybějící kovalentní vazba mezi ftalátem a plastem ^[44].

Nejpoužívanějšími ftaláty v kosmetických prostředcích jsou dibutylftalát (DBP), který se používá jako změkčovadlo v produktech, jako jsou laky na nehty, dále dimethylftalát (DMP), který se používá ve sprejích na vlasy a diethylftalát (DEP), použitý jako rozpouštědlo a parfémový fixační prostředek ^[44].

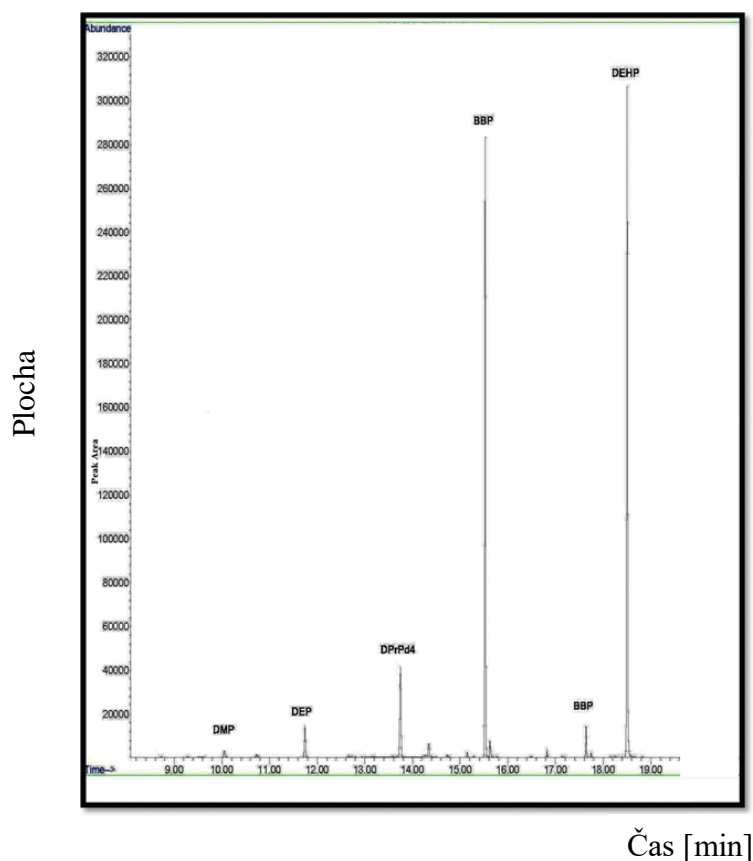
Autoři článku ^[44] analyzovali pět ftalátů a těmi byly dimethylftalát (DMP), diethylftalát (DEP), dibutylftalát (DBP), benzylbutylftalát (BBP) a diethylhexylftalát (DEHP). Ftaláty byly stanovovány ve 47 značkových parfémeh, mezi něž patřily i parfémy nejznámějších značek jako je Dior, Chanel, Givenchy a další. K této analýze byla využita metoda HS-SPME-GC-MS ^[44].

Všechny vzorky parfémů byly čiré kapaliny, které nevyžadovaly žádnou předběžnou úpravu. Vzhledem k širokému rozsahu ftalátových koncentrací v některých značkových parfémeh byly vzorky zředěny v poměru 1:10 deionizovanou vodou. Pro extrakci SPME byla použita vlákna PDMS/DVB (65 μ m). Pro každou SPME analýzu bylo 10 ml zředěného vzorku parfému umístěno do skleněné lahvičky o objemu 20 ml. Poté byla lahvička pevně uzavřena. Vzorky byly dobře promíchány a ponechány se preinkubovat po dobu 10 min při 40 °C. Potom se lahvička se vzorkem umístila do míchacího zařízení. Extrakce byla prováděna při teplotě 90 °C po dobu 13 minut při rychlosti třepání 500 ot/min. Stanovované látky byly tepelně desorbovány z SPME vlákna v nástřikovém prostoru GC-MS při 270 °C po dobu 5 minut. Optimální doba extrakce většiny ftalátů byla 30 min ^[44].

Spojení plynového chromatografu a hmotnostního detektoru se skládalo z plynového chromatografu 6890N a hmotnostního spektrometru 5973. Kolona byla kapilární DB-5MS

(30 m × 0.25 mm). Plynový chromatograf byl vybaven automatickým dávkovačem CombiPAL, který má zásobník na 32 vzorků, držákem vláken SPME a inkubátorem^[44].

Komerční parfémy jsou kapalné vzorky, které se z velké části skládají z alkoholu (tj. ethanolu). Z toho důvodu kalibrační standardy, které se připravily s použitím ethanolu, vykazovaly nestabilní odezvu. Pro překonání této nestability byly připraveny kalibrační standardy v deionizované vodě. Rozsah koncentrace ftalátů byl mezi 0,75 až 24 ppb pro DMP, DEP, DBP, BBP a DEHP. Vnitřní standard byl přidán tak, aby výsledná koncentrace byla 1,2 ppb. Jako vnitřní standard byl použit deuterovaný di-*n*-propylftalát 3,4,5,6-*d*₄ (DPrPd₄). Pět ftalátů a vnitřní standard bylo analyzováno za méně než 19 minut. Obrázek 16 ukazuje chromatogram získaný pro standardní směs o koncentraci 24 ppb, která zahrnuje všechny cílové sloučeniny^[44].



Obrázek 16 - Chromatogram SPME-GC-MS pro pět studovaných ftalátů a vnitřní standard DPrPd₄ [44]

Aby se ověřilo, že metoda SPME-GC-MS byla vhodná pro kvantitativní stanovení vybraných ftalátových sloučenin ve 47 vybraných parfémeh, byly hodnoceny parametry jako linearita, přesnost a limity detekce (LOD) a stanovitelnosti (LOQ) byly hodnoceny. Byly stanoveny také relativní směrodatné odchylky (RSD), které nepřesáhly u všech ftalátů 15 %. V tabulce 3 je vidět počet parfémů nad prahovými hodnotami koncentrací ftalátů, LOD a LOQ [44].

Tabulka 3 - Počet parfémů nad prahovými hodnotami koncentrace, LOD a LOQ [44]

Ftalát	Prahová hodnota [ppm]	Počet značek nad prahovou hodnotou	Počet značek nad LOD	Počet značek nad LOQ
DEP	1	32	47	47
DMP	0,1	34	47	47
DBP	0,1	3	23	23
BBP	0,1	40	47	47
DEHP	1	17	46	46

Výsledky této studie odhalily značné množství ftalátů ve 47 značkových parfémeh. Z těchto ftalátů bylo zjištěno, že DEP je přítomen v nejvyšších koncentracích [44].

Výsledky této studie jsou alarmující. Některé ftaláty jsou v kosmetice stále používány. Mnoho vědců a environmentálních aktivistů argumentovalo, že jsou to chemikálie narušující endokrinní systém, které dosud nebyly prokázány jako bezpečné pro jakékoliv použití včetně kosmetiky [44].

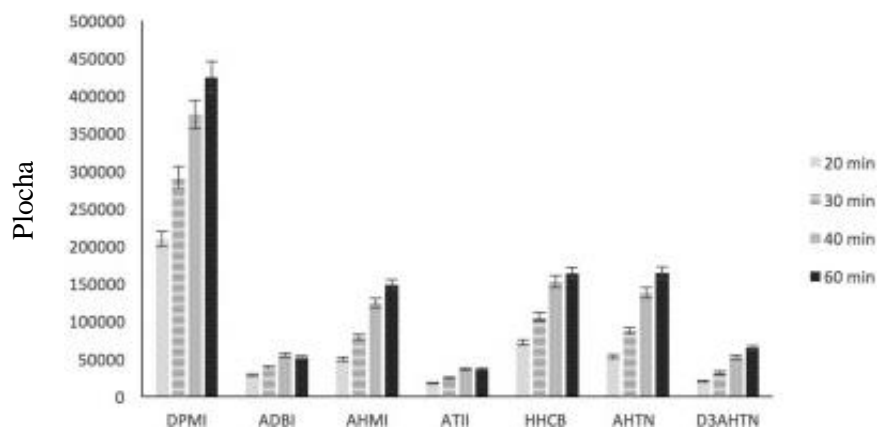
4.2.3. Analýza mošusových látek

V posledních desetiletích byly syntetické mošusové látky široce používány pro zvýšení vůně a krytí zápachu v mnoha výrobcích osobní péče, jako jsou parfémy, tělová mléka, spreje na vlasy atd. Přítomnost syntetických mošusových látek má potenciální rizika z důvodu toho, že byly pozorovány negativní účinky na zdraví, jako jsou fotoalergické reakce a neurotoxicita způsobená vystavením se těmto látkám^[45].

Syntetické mošusové látky spadají do kategorie poloprchavých, lipofilních organických sloučenin. Jsou široce používány jako látky pro zvýšení vůně a jako krycí vůně. K těmto účelům jsou používány tři skupiny mošusových látek a těmi jsou nitro musky, polycyklické musky a makrocyclické musky. Nejběžněji se v současné době používají polycyklické, hlavně galaxolid (HHCB) a tonalid (AHTN)^[45].

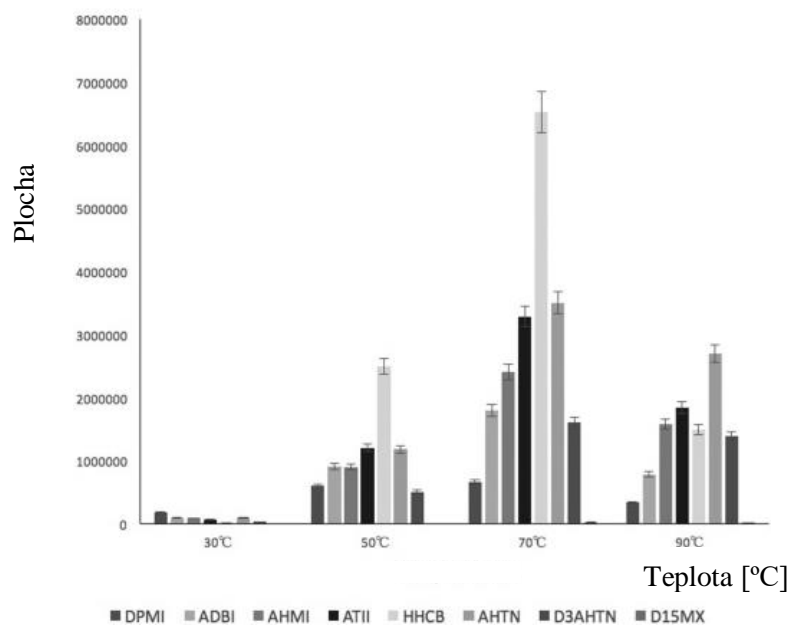
Jak již bylo zmíněno, tyto látky mají spoustu negativních účinků. Mošusové látky lze nalézt ve vzduchu, vodním prostředí a volně žijících živočiších, ale také v biologických vzorcích. Kvůli nepříznivým vlivům na zdraví bylo uvedeno, že mošusové látky mohou způsobit astma a působit jako endokrinní disruptory. Pro nitro musky musk ambrette (MA) a musk mosken (MM) bylo zakázáno jejich používání v kosmetických výrobcích. Kromě toho mají musk xylen (MX) a musk keton (MK) stanovené maximální limity v kosmetických produktech (musk xylen: 1,0% v jemných vůních, 0,4% v parfémeh a 0,03% v jiných produktech; musk keton: 1,4% v jemných vůních, 0,56% v parfémeh, 0,042% v jiných produktech)^[45].

Tato studie^[45] se zabývá indikací mošusových látek v 16 parfémeh, které byly pořízeny v různých hypermarketech a supermarketech na Tchaj-wanu. Autoři článku použili postup HS-SPME. Zředěný vzorek o objemu 5 ml se umístil do 10 ml nádoby se šroubovacím uzávěrem a se septem. Extrakce byla provedena při různých dobách extrakce, a to 20, 30, 40 a 50 minut, aby se získal profil sorpční doby. Vliv jednotlivých dob na extrakci mošusových látek je uveden na obrázku 17. Byly také hodnoceny účinky různých teplot (30, 50, 70 a 90 °C) na extrakci, které můžeme vidět na obrázku 18. Nádoby byly nejprve předem inkubovány po dobu 1 minuty při teplotě extrakce. K extrakci bylo použito 65 µm SPME vlákno s polydimethylsiloxan-divinylbenzenem (PDMS/DVB) řízenou systémem automatického dávkování CombiPAL. Po extrakci bylo vlákno desorbováno po dobu 15 minut při 270 °C v nástřikovém prostoru^[45].



Obrázek 17 - Vliv doby extrakce na účinnost extrakce standardů polycyklických mošusových sloučenin

DPMI – cashmeran; ADBI – celestolid; AHMI – fantolid; ATII – traseolid; HHCB – galaxolid; AHTN – tonalid; D3AHTN – náhradní látka [45]



Obrázek 18 - Vliv extrakční teploty na účinnost extrakce standardů polycyklických mošusových sloučenin

DPMI – cashmeran; ADBI – celestolid; AHMI – fantolid; ATII – traseolid; HHCB – galaxolid; AHTN – tonalid; D3AHTN, D15MX – náhradní látky [45]

Na základě výsledků uvedených na obr. 17 a obr. 18, byl tedy postup SPME prováděn po dobu 60 min a teplotě 70 ° C, protože při této teplotě bylo extrahováno nejvyšší množství mošusových sloučenin [45].

Stanovení mošusových látek ve vzorcích bylo provedeno plynovou chromatografií ve spojení s MS. Injektor dosahoval teploty 270 °C, aby se vzorky mohly odpařit do plynné fáze. Jako nosný plyn bylo použito hélium s konstantním průtokem 1 ml.min⁻¹. [45]

Z tabulky 4 je zřejmé, že metoda SPME provedená v této studii byla dostatečně citlivá ke stanovení syntetických mošusových látek v parfémeh. [45]

Tabulka 4 - Koncentrace syntetických mošusových látek v parfémeh [45]

Látka	Hodnota koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]			
	střední	průměrná	nejvyšší	nejnižší
Cashmeran (DPMI)	94,28	653,61	2013,84	1,31
Celestolid (ADBI)	1,85	7,09	27,67	0,47
Fantolid (AHMI)	0,36	0,62	1,16	0,34
Traseolid (ATII)	9,80	-	-	-
Galaxolid (HHCB)	1210,48	4099,33	15 555,92	0,21
Tonalid (AHTN)	780,85	3333,97	13 398,21	2,12
Musk ambrette (MA)	nedetekovatelné	nedetekovatelné	nedetekovatelné	nedetekovatelné
Musk xylen (MX)	6,23	6,23	6,99	5,46

4.3. Vonné složky v rostlinách

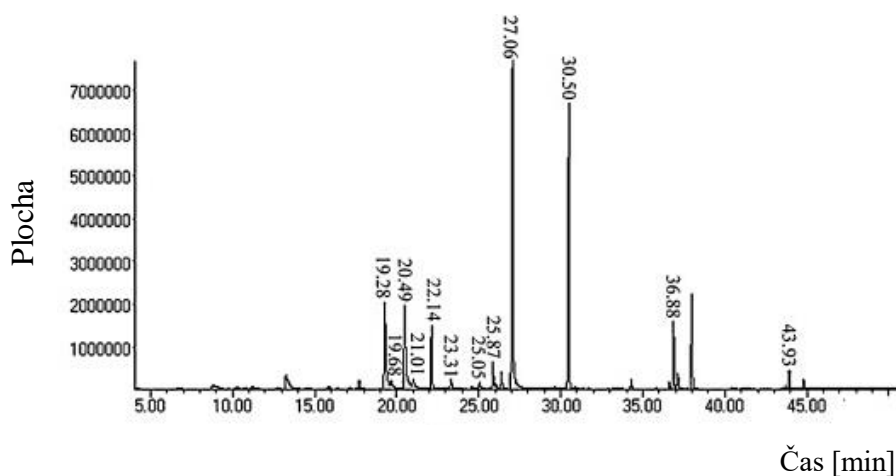
4.3.1. Analýza květinových vůní v okvětních lístcích pivoňky

Li a kolektiv [46] analyzovali těkavé složky ve třiceti kultivarech pivoňky (*Paeonia suffruticosa*) Těchto třicet kultivarů bylo rozděleno do pěti skupin. Všechny plně rozkvetlé květy byly odebrány z každého kultivaru a okamžitě zpracovány. Dva gramy okvětních lístků náhodně vybraných z celého květu byly vloženy do hnědé skleněné nádoby (40 ml) uzavřené plastovým uzávěrem [46].

Těkavé sloučeniny byly extrahovány pomocí SPME za použití 100 μm polydimethylsiloxanem potaženého vlákna připojeného k ručnímu držáku SPME (Supelco, Bellefonte, PA, USA). Vlákno bylo vystaveno vzorku v lahvičkách po dobu 30 minut při teplotě místnosti. Poté bylo vlákno vloženo do nástřikového prostoru GC, který byl vyhříván na teplotu

250 °C. Analýza byla provedena za použití GC-MS vybaveného kapilární kolonou. Těkavé sloučeniny na vláknech byly desorbovány v nástřikovém prostoru plynového chromatografu po dobu 3 minut. Hélium bylo použito jako nosný plyn při průtoku 1 ml.min⁻¹. Identifikace sloučenin byla založena na srovnání jejich hmotnostních spekter s databází NIST05 [46].

Podle celkového iontového chromatogramu, který je zobrazen na obrázku 19, bylo identifikováno 146 těkavých organických složek, ve kterých bylo 81 sloučenin identifikováno jako květinové vůně. Hlavní vonné složky byly terpeny, alkoholy, areny a alkany. Dále bylo detekováno malé množství esterů, aldehydů a dalších složek [46].



Obrázek 19 - Chromatogram těkavých organických složek v kultivaru Shima Daijin' [46]

4.3.2. Analýza vonných laktonů v rostlině *Aeollanthus suaveolens*

Autoři článku [47] analyzovali rostlinu *Aeollanthus suaveolens*, která patří do čeledi hluchavkovitých a je to jednoletá bylina z oblasti Amazonie. Je používána ve vonných lázních, které mají náboženskou nebo folklorní funkci a také v podomácku vyrobených parfémeh. V etnomedicíně se používá k boji proti horečce, slabosti a migréně. Její nejpoužívanější částí je list, který je využíván na přípravu čajů. V této studii byly pomocí metody SPME ve spojení s GC-MS identifikovány vonné laktony obsažené v destilačním zbytku, který vznikl parní destilací oleje této rostliny. Přítomné laktony ve zbytku se mohou používat jako látky v parfumerii [47].

Vzorky rostliny byly získány na trhu v Amazonu. Tři kilogramy čerstvých nadzemních částí *A. suaveolens* byly podrobeny parní destilací po dobu 2,5 h, což vedlo k izolaci 306 mg oleje. Olej byl dále podroben extrakci z destilované vody methylenchloridem. Pro analýzu pomocí SPME byly použity čtyři různé vzorky a těmi byly: čerstvá rostlina, sušená rostlina,

izolovaný olej nadzemních částí rostliny pomocí parní destilace a destilační zbytek parní destilace. Suspenze vzorku (200 mg) s nasyceným vodným roztokem NaCl byla v 25 ml nádobce uzavřené septem magneticky míchána při 1200 ot/min po dobu 15 minut při 55 °C pro předběžnou preinkubaci. Po této době bylo SPME vlákno PDMS (100 µm) bylo po dobu 20 min nad vzorkem v nádobce. Extrahované stanovované látky byly ihned desorbovány a analyzovány pomocí GC-MS. Použitý plynový chromatograf HP5890-II GC vybavený křemennou kolonou HP-5 (30 m x 0,25 mm) byl propojen s detektorem HP-5870-B. Jako nosný plyn bylo použito hélium při průtoku 1,0 ml/min. Identifikované stanovované látky touto metodou jsou uvedeny v tabulce 5^[47].

Bylo identifikováno cca 99 % látek přítomných v různých vzorcích. Jednalo se o 13 monoterpenů, osm seskviterpenů a dva laktony. Nejvíce zastoupenou látkou společnou pro všechny vzorky byl linalool. V destilačním zbytku byl obsažen jak lakton massoia, tak δ- dekalakton. Lakton massoia se hojně vyskytoval v suché, ale i čerstvé rostlině. Lze říci, že je to látka, která dává rostlině *A. suaveolens* charakteristickou vůni. Lakton massoia byl obsažen ve zbytku ve velké koncentraci a může být tedy považován za důležitou složku této květinové vůně^[47].

Tabulka 5 - Obsah látek v procentech ve čtyřech různých vzorcích [47]

Sloučenina	Retenční index	Obsah látky v čerstvé rostlině [%]	Obsah látky v sušené rostlině [%]	Obsah látky v izolovaném oleji [%]	Obsah látky v destilačním zbytku [%]
myrcen	984	1,0	1,6	1,1	
1,8-cineol	1020	1,4	2,0		
(E)- β -ocimen	1043	1,2	1,0		
<i>cis</i> -linalool oxid	1063			2,7	
linalool	1090	23,6	21,1	6,2	1,3
borneol	1155		1,0		
α -terpineol	1179	1,7	1,6		
linalyl acetát	1255	3,4	17,4	21,2	
neothujyl acetát	1264	14,5			
bornyl acetát	1284	0,5	1,4	4,6	
geranyl formiát	1294	0,6		1,5	
neoisodihydrokarvyl acetát	1357			2,9	
geranyl acetát	1384			12,7	
α -santalén	1428	5,1			
<i>trans</i> - α -bergamoten	1442	3,0	2,4		
epi- β -santalén	1445		3,5	21,1	
(E)- β -farnesen	1463		20,1		5,2
β -santalén	1464			1,5	1,2
α -kurkumen	1493			6,0	
lakton massoia	1494	13,0	16,4		82,3
(E,E)- α -farnesen	1498			6,9	
β -bisabolen	1499	29,5			
δ -dekalakton	1503	1,1	0,5		9,2
Celkem		99,6	90,0	88,4	99,2

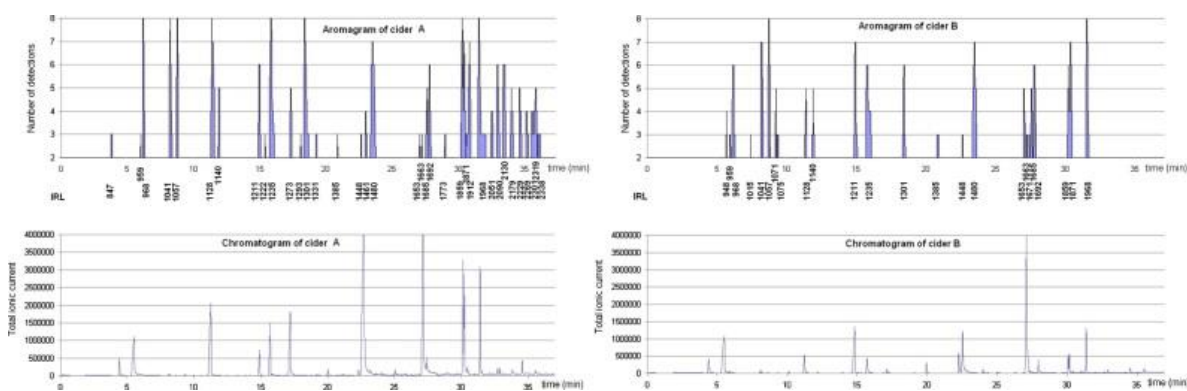
4.4. Vonné složky v alkoholických nápojích

4.4.1. Analýza vonných těkavých sloučenin v cideru

Potraviny a nápoje obsahují mnoho těkavých sloučenin. Mezi všemi sloučeninami identifikovanými instrumentálními technikami se jen několik z nich skutečně podílí na vůni produktu. V této studii [48] byla extrakční metoda SPME aplikována na dva francouzské cidery a získané extrakty byly analyzovány pomocí GC-MS ve spojení s olfaktometrickou detekcí. Cílem byla identifikace nejúčinnějších vonných látek těchto kvašených jablečných moštů. [48]

Autoři tohoto článku [48] použili francouzské cidery zakoupené v supermarketu v lahvích o objemu 25 cl. Tyto cidery byly poté podrobeny extrakci pomocí HS-SPME. Vzorek kvašeného jablečného moštu (20 ml) byl umístěn do 60 ml hnědé nádoby pevně uzavřené septem za míchání po dobu 30 minut. Extrakce probíhala při teplotě 37,5 °C po dobu 10 minut. Po uplynutí této doby byla vlákna vložena do nástřikového prostoru plynového chromatografu. Eluent z plynového chromatografu vytékal do čichového portu za použití deaktivované a nepotažené křemenné kapilární kolony zahřáté na 200 °C. Přívodní otvor byl napájen zvlhčeným vzduchem při 40 °C s průtokem 600 ml.min⁻¹. Olfaktometrické měření bylo provedeno osmi posuzovateli se zkušenostmi v GC-O. Posuzovatelé byli vyzváni, aby každému detekovanému pachu přiřadili vůni a upozornili na začátek a konec zápachu. Finální aromagram byl získán součtem osmi jednotlivých olfaktometrických měření [48].

Na obrázku 20 jsou zobrazeny chromatogramy a aromagramy obou ciderů [48].



Obrázek 20 - Chromatogramy a aromagramy ciderů A a B [48]

Dvě sloučeniny byly vnímány všemi posuzovateli v obou ciderech. Tou první byl 2- fenylethanol, spojený s dobře známou květinovou vůní a druhou byl ethyl - 2- methylbutanoát, který je popisován jako ovocný a jablečný. Mnoho vůní bylo hlášeno jako ovocné nebo květinové a byly vnímány pěti až osmi posuzovateli. Vůně byly spojeny s ethylestery a alkylestery kyseliny octové produkované fermentací kvasinek. Většina z těchto sloučenin přispívají k ovocné vůni fermentovaných nápojů. Výsledkem studie bylo zjištění, že hlavními vonnými složkami jsou ethyl-2-methylpropanoát, ethylbutanoát, ethyl- 2- methylbutanoát, 3-methyl-1-butanol, ethylhexanoát, okt-1-en-3-on, 2- methylbutanová kyselina, 2-fenylethyl acetát, ethyl-dodekanoát 2-fenyletanol a pravděpodobně methional, který byl u obou ciderů vnímán 75 % posuzovatelů [48].

4.4.2. Analýza terpenů v bílém víně

Autoři článku [49] využili metody SPE-SPME ve spojení s GC-MS pro identifikaci aromatických terpenů v bílém víně. Ve vůni bílých vín hrají důležitou roli hlavně monoterpeny, mezi nimiž převládají linalool, geraniol, nerol, α -terpineol, β -citronelol, hotrienol a limonen [49].

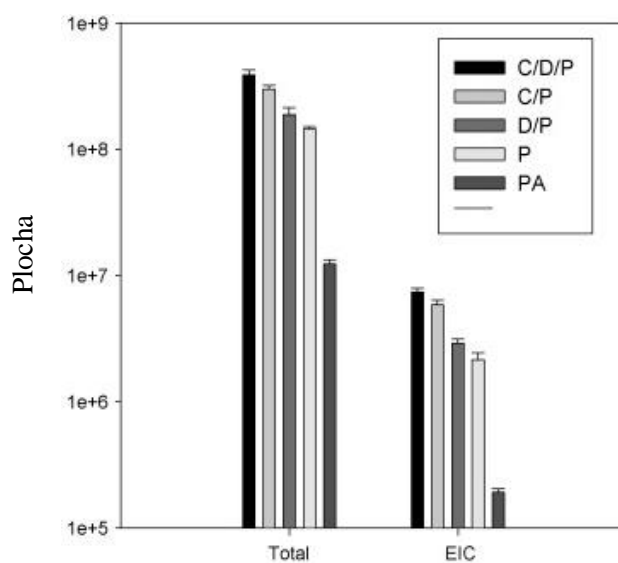
V této studii byly analyzovány jak volné terpeny, tak i ty vázané na cukry (glykosidy) v bílém víně (Moldova Sun Muscat). Cílem bylo se zaměřit na vázané terpeny uvolněné v důsledku kyselé hydrolyzy. Metoda SPE byla použita k frakcionaci na polární a nepolární frakci [49].

Ještě před provedením samotné extrakce bylo testováno pět různých vláken SPME pro stanovení optimálních podmínek. Pro porovnání vláken bylo použito bílé víno (Moldova Sun Muscat). Obrázek 21 ukazuje srovnání všech pěti vláken. Byla porovnána celková plocha píku všech těkavých látek, ale i iontů typických pro terpenové sloučeniny (EIC, poměr m/z 136, 152, 154, 204), které byly extrahovány z vína po kyselé hydrolyze. Nejvyšší píky byly zjištěny u vlákna Carboxen/divinylbenzen/PDMS [49].

Jako další parametr, který byl testován, byla doba extrakce. Extrakce trvala 20, 40 nebo 60 minut. Výsledky ukázané na obrázku 22 ukazují, že nejvyšší rozdíly jsou pozorovány pro ionty s efektivní hmotností 136, která je typická hlavně pro monoterpenové uhlovodíky [49].

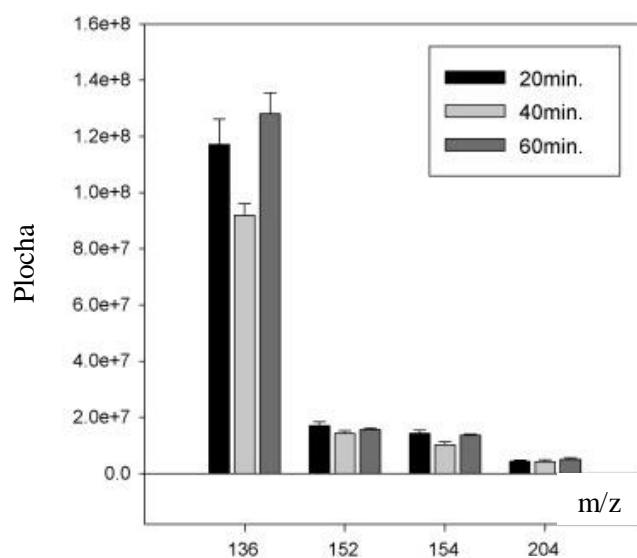
Nejprve proběhla extrakce volných terpenů. Nepochybně frakce byla odpařena do sucha pod jemným proudem dusíku. Poté byl přidán 1 ml methanolu. Nádobka o objemu 40 ml byla třepána a bylo přidáno 10 ml vody, po čemž následovalo další třepání po dobu 2 minut. Nádobka byla umístěna do vyhřívaného bloku po dobu 20 minut při teplotě 100 °C. Poté byla z bloku vyjmuta a po jejím ochlazení byla provedena extrakce SPME. Během extrakce se teplota nádoby snížila na teplotu okolí. Po extrakci bylo SPME vlákno umístěno do nástřikového prostoru systému GC-MS a desorbováno při 260 °C po dobu 5 minut [49].

Jako další byla provedena extrakce vázaných monoterpenů za použití kyselé hydrolyzy. Nejdříve byla polární frakce byla odpařena do sucha v proudu dusíku a hydrolyzována pomocí Mc'Ivainova pufru o pH 2,5. Po uplynutí 1 h hydrolyzy bylo přidáno 13,5 µg 2-(H)-7-geraniolu v ethanolu. Dále proběhlo třepání a poté extrakce za použití vlákna SPME podobně jako u volných monoterpenů. Po 20 minutách bylo vlákno desorbováno v nástřikovém prostoru GC-MS [49].



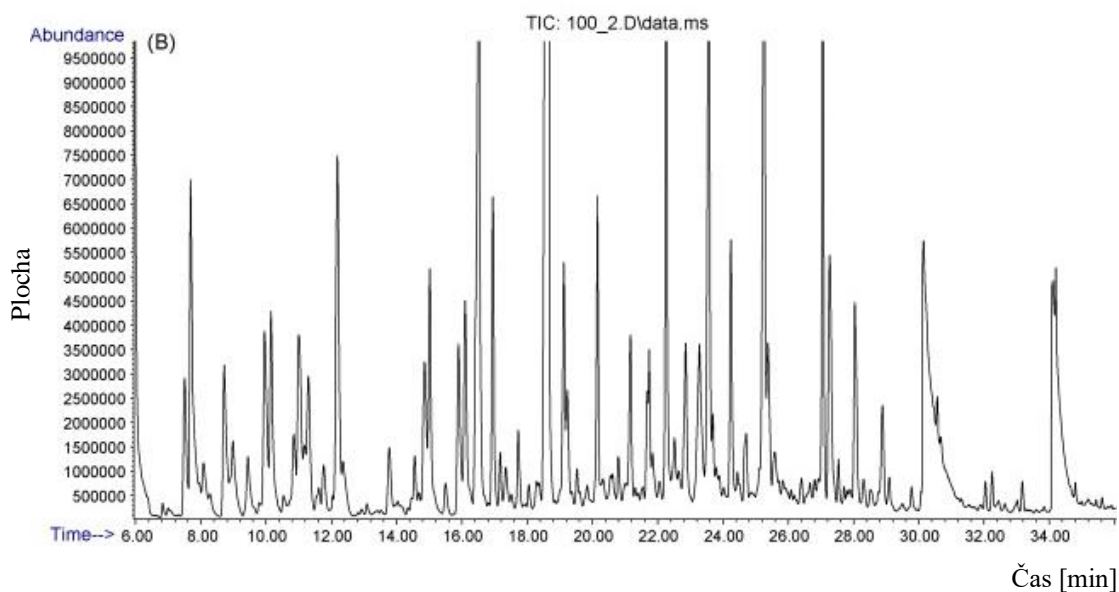
Obrázek 21 - Porovnání SPME vláken používaných pro extrakci

C/D/P – Carboxen/divinylbenzen/PDMS; C/P – Carboxen/PDMS;
D/P – divinylbenzen/PDMS; P – PDMS; PA – polyakrylát [49]



Obrázek 22 - Porovnání doby extrakce použité pro extrakci [49]

Identifikace sledovaných terpenů pomocí GC-MS byla provedena na základě srovnání retenčního času a hmotnostního spektra se standardy. Chromatogram těkavých látek po kyselé hydrolyze vína je zobrazen na obrázku 23 [49].



Obrázek 23 - Chromatogram těkavých složek ve víně po kyselé hydrolyze [49]

Tabulka 6 ukazuje výsledky analýzy terpenů v bílém víně (Moldova Sun Muscat) v podobě jejich retenčních časů spolu s údaji o účinnosti metody SPE-SPME. V tomto víně bylo identifikováno dvacet tři sloučenin v koncentracích 3 až $179 \mu\text{g.l}^{-1}$. Hodnoty LOD se pohybovaly v rozmezí od $0,04 \mu\text{g.l}^{-1}$ do $0,69 \mu\text{g.l}^{-1}$ [49].

Tabulka 6 - Identifikované terpeny, jejich retenční časy, koncentrace ve víně, LOD a RSD [49]

Sloučenina	Retenční čas [min]	Koncentrace ve víně [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	LOD [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	RDS [%]
geranic oxid 1	7,50	41	0,35	8
geranic oxid 2	7,69	103	0,52	11
1,3,5,5- tetramethyl 1,3- cyklohexadien	8,29	3	0,09	14
isoterpinolen	8,72	49	0,38	9
β -myrcen	8,98	7	0,12	16
α -terpinen	9,44	13	0,14	14
limonen	9,95	42	0,30	6
β -cis-ocimen	10,85	16	0,18	15
tetrahydro-2,2-dimethyl-5-(1-methyl-1-propenylfuran)	11,05	10	0,10	12
α -pinen	11,19	10	0,17	9
β -trans-ocimen	11,28	16	0,19	7
m-cymen	11,76	15	0,16	15
terpinolen	12,19	47	0,48	13
cis-rose oxid	14,16	10	0,04	16
cis-linalool oxid	16,79	20	0,21	15
3,6-dihydro-4-methyl-2-(2-methyl-1-propenyl) 2H pyran	16,95	79	0,50	7
linalool	18,65	172	0,69	12
hotrienol	20,18	97	0,45	17
ocimenol 1	21,19	34	0,24	11
ocimenol 2	21,74	41	0,24	11
α -terpineol	22,26	179	0,61	8
β -citronellol	23,69	18	0,17	12
4,5,9,10-dehydroisolongifolen	27,26	82	0,34	14

Autoři tohoto článku došli k závěru, že metoda SPE-SPME poskytuje mnohem více informací než „klasická“ SPE metoda využívaná v analýze vín. Ačkoliv je tato metoda popsána pro analýzu monoterpenů, lze ji pravděpodobně použít k analýze jiných těkavých sloučenin přítomných ve volných nebo vázaných formách ve vínech^[49].

5 Závěr

Cílem této práce bylo vypracování literární rešerše týkající se parfémů. Jako první je uvedena historie parfémů, jejich klasifikace, využití a složení. Parfémy obsahují jak látky přírodního původu, tak látky syntetické. Jejich využití je hojné hlavně v parfumerii, kosmetice, toaletních potřebách a pracích prostředcích. Dá se tedy říci, že se s nimi skoro každý setkává denně. Jako další jsou uvedeny analytické techniky, které se používají k jejich analýze a těmi jsou extrakční a separační metody. Práce je zaměřena hlavně na metodu mikroextrakce tuhou fází ve spojení s plynovou chromatografií. Tato technika je nejčastěji používanou pro analýzu parfémů a jejich vonných složek.

Další část je zaměřena na aplikaci mikroextrakce tuhou fází ve spojení s plynovou chromatografií v analýze vonných složek, alergenních látek a kontaminantů v parfémeh, ale také v analýze vonných látek v rostlinách a alkoholických nápojích.

Při stanovování ftalátů v parfémeh bylo zjištěno, že ve většině analyzovaných parfémů je jejich koncentrace nad povolenou hodnotou. I přes tuto skutečnost se ftaláty stále používají nejen v parfémeh, ale i jiných kosmetických výrobcích.

Analýza přenosu parfému na kus látky měla za výsledek zjištění, že čím déle je parfém v kontaktu s látkou, tím více se ho na ni přenesse. Dále bylo prokázáno, že i doba stárnutí parfému má vliv na přenesení parfémových složek na kus látky.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] GOMES, Clêrton L., DE LIMA, Ari C. A., BARBOSA, Pablo G. A., COSTA, Rouse S., MELOD, Diego Q., NASCIMENTO, Ronaldo F. Allergenic Fragrances Analysis in Brazilian Perfumes by Headspace Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Detector (HS-SPME-GC-MS). *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2017**, 28 (11), 2136-2145.
- [2] PERRING, Keith D. Perfumes. In: LEY, Claudia, ed. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. [Online]. Wiley-WCH, 2000, ©2001. [cit. 8. 4. 2019]. ISBN 9780471238966. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.1605180619030818.a01.pub3>
- [3] VOM ENDE, Marc, STURM, Wolfgang, PETERS, Klaus. In: ELVERS, Barbara, ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. [Online]. Wiley-WCH, 2000, ©2002. [cit. 8. 4. 2019]. ISBN 9783527306732. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a19_171.pub2
- [4] BOTHE, F., DETTMER, K., ENGEWALD, W. Determination of perfume oil in household products by headspace solid-phase microextraction and fast capillary gas chromatography. *Chromatographia*. **2003**, 57, 199-206.
- [5] CATLIN, Natasha R., HERBERT, Ron, JANARDHAN, Kyathanahalli Janardhan, HEJTMANCIK, Milton R., FOMBY, Laurene M., VALLANT, Molly, KISSLING, Grace E., DEVITO, Michael J. Dose-response assessment of the dermal toxicity of Virginia cedarwood oil in F344/N rats and B6C3F1/N mice. *Food and chemical toxicology*. **2016**, 98 (pt B), 159-168.
- [6] FORTINEAU, Anne-Dominique. Chemistry Perfumes Your Daily Life. *Journal of chemical education*. **2004**, 81 (1), 45-50.
- [7] BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. *International Journal of Food Microbiology*. **2004**, (94), 223–253.
- [8] ÊÂTIENNE, J.J., T. L. PHAM. DUC, SIMONET, L., DERBESY, M. New and unexpected cosmetic properties of perfumes. Effects upon free radicals and enzymes induced by essential oils, absolutes and fragrant compounds. *International Journal of Cosmetic Science*. 2000, 22 (5), 317-328

- [9] GUEDES, Amanda Roman, DE SOUZA, Ariádine Reder Custódio, ZANOELO, Everton Fernando, CORAZZA, Marcos Lúcio. Extraction of citronella grass solutes with supercritical CO₂, compressed propane and ethanol as cosolvent: Kinetics modeling and total phenolic assessment. *The Journal of Supercritical Fluids*. **2018**, 137, 16-22.
- [10] DUBERTRET, Louis, SERRAF-TIRCAZES, Dominique, JEANMOUGIN, Michel, MORLIÈRE, Patrice, AVERBECK, Dietrich, YOUNG, Antony R. Phototoxic properties of perfumes containing bergamot oil on human skin: Photoprotective effect of UVA and UVB sunscreens. *Journal of photochemistry and photobiology B: Biology*. **1990**, 7 (2-4), 251-259.
- [11] BENDETH, Marian. Jasmine - the heart of a fragrance. *Cosmetics*. **2003**, 31 (3), 28-31.
- [12] PÉRINO-ISSARTIER, Sandrine, GINIES, Christian, CRAVOTTO, Giancarlo, CHEMAT, Farid. A comparison of essential oils obtained from lavandin via different extraction processes: Ultrasound, microwave, turbohydrodistillation, steam and hydrodistillation. *Journal of Chromatography A*. **2013**, 1305, 41-47.
- [13] LESAGE-MEESSEN, Laurence, BOU, Marine, SIGOILLOT, Jean-Claude, FAULDS, Craig B., LOMASCOLO, Anne. Essential oils and distilled straws of lavender and lavandin: a review of current use and potential application in white biotechnology. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **2015**, 99 (8), 3375-3385.
- [14] TASCONE, Oriane, SHIRSHIKOVA, Marina, ROY, Céline, MEIERHENRICH, Uwe J. Pesticide determination in rose petals using dispersive solid-phase extraction followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*. **2014**, 406 (30), 8041-8048.
- [15] KUSUMA, H.S., MAHFUD, M. Comparison of kinetic models of oil extraction from sandalwood by microwave-assisted hydrodistillation. *International Food Research Journal*. **2017**, 24 (4), 1697-1702.
- [16] PANOVSKÁ, Zdeňka. *Senzorická analýza kosmetika*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav analýzy potravin a výživy, 2019. Dostupné také z: <https://web.vscht.cz/~panovskz/P%c5%99edn%c3%a1%c5%a1ky/10.pdf>
- [17] WU, Weihua, LIU, Fang, DAVIS, Ryan W. Engineering Escherichia coli for the production of terpene mixture enriched in caryophyllene and caryophyllene alcohol as potential aviation fuel compounds. *Metabolic Engineering Communications*. **2018**, 6, 13-21.

- [18] JAOUI, Mohammed, LEWANDOWSKI, Michael, OFFENBERG, John H., DOCHERTY, Kenneth S., KLEINDIENST, Tadeusz E. Ozonolysis of α/β -farnesene mixture: Analysis of gas-phase and particulate reaction products. *Atmospheric Environment*. **2017**, 169, 175-192.
- [19] SANTOS, Priscila L., MATOS, João Pedro S.C.F., PICOT, Laurent, ALMEIDA, Jackson R.G.S., QUINTANS, Jullyana S.S., QUINTANS-JÚNIOR, Lucindo J. Citronellol, a monoterpene alcohol with promising pharmacological activities - A systematic review. *Food and Chemical Toxicology*. **2019**, 123, 459-469.
- [20] Citral (C₁₀H₁₆O). *Britannica Academic* [online]. Encyclopædia Britannica, Inc., © 2019 [cit. 19.6.2019]. Dostupné z: <https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/citral/82721>
- [21] WANG, Lili, MCDONALD, James A., KHAN, Stuart J. Enantiomeric analysis of polycyclic musks in water by chiral gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2013, 1303, 66-75.
- [22] Coumarin. *PubChem* [online]. U.S. National Library of Medicine, © 2019 [cit. 19.6.2019]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/323>.
- [23] MCGINTY, D., LETIZIA, C.S., API, A.M. Fragrance material review on E- and Z-oxacyclohexadec-12(+13)-en-2-one. *Food and Chemical Toxicology*. 2011, 49 (2), 152-157.
- [24] FERNANDES, Denise, DIMASTROGIOVANNI, Giorgio, BLÁZQUEZ, Mercedes, PORTE, Cinta. Metabolism of the polycyclic musk galaxolide and its interference with endogenous and xenobiotic metabolizing enzymes in the European sea bass (*Dicentrarchus labrax*). *Environmental Pollution*. 2013, 174, 214-221.
- [25] WOOTITUNTHIPONG, Kanyavee, CHICKOS, James. Vaporization enthalpy and vapor pressure of (–) Ambroxide and Galaxolide by correlation gas chromatography. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2019, 129, 121-129.
- [26] CHENG, Hui-Man, CHEN, Feng-Yuan, LI, Chia-Cheng, LO, Hsin-Yi, LIAO, Yi-Fang, HO, Tin-Yun Ho, HSIANG, Chien-Yun. Oral Administration of Vanillin Improves Imiquimod-Induced Psoriatic Skin Inflammation in Mice. *Journal of agricultural and food chemistry*. **2017**, 65 (47), 10233-10242.
- [27] ZIRWAS, Matthew J., BECHTEL, Mark. Allergic contact dermatitis to a perfume containing lylal. *Journal of the American Academy of Dermatology*. **2008**, 58 (5), 97-98.

- [28] ZENG, Fangfang, XU, Pingxi, TAN, Kaiming, ZARBIN, Paulo H.G., WALTER, S. Leal. Methyl dihydrojasmonate and linal are the constituents with an "off-label" insect repellence in perfumes. *PloS one*. **2018**, 13 (6), e0199386.
- [29] HORÁK, T., Jirí Č., M. JURKOVÁ, P. ČEJKA, V. KELLNER, J. DVOŘÁK a D. HAŠKOVÁ. Head-space Analysis in Brewing Analytics. In: ResearchGate [online]. 2012 [cit. 1.5. 2019]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/236839183_Head-space_analysis_in_brewing_analytics
- [30] ŠTĚRBA, Karel, DOSTÁLEK, Pavel a KARABÍN, Marcel. Moderní postupy využívané při přípravě vzorků pro stanovení alkoholů, esterů a kyselin v pivu. *Chemické listy*. **2011**, 105, 603-610.
- [31] POOLE, Colin F. New trends in solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2003**, 22 (6), 362-373.
- [32] ARTHUR, Catherine L., PAWLISZYN, Janusz. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical chemistry*. **1990**, 62 (19), 2145-2148.
- [33] EISNER, Aleš, SURMOVÁ, Silvie, KUČEROVÁ, Renata, BAJEROVÁ, Petra, BAJER, Tomáš, VENTURA, Karel, ADAM, Martin. Optimization of SPME for determination of nitro compounds using GC-MS. In: *New Trends in Research of Energetic Materials*. Czech Republic: University of Pardubice, Department of analytical chemistry, Pardubice (CZ), 2017, 570-573. ISBN 978-80-7560-056
- [34] SPIETELUN, Agata, PILARCZYK, Michał, KLOSKOWSKI, Adam Kloskowski a NAMIEŚNIK, Jacek. Current trends in solid-phase microextraction (SPME) fibre coatings. *Chemical Society Reviews*. **2010**, 39, 4524-4537.
- [35] VAS, G., a K. VÉKEY. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY*. **2004**, 39, 233-254.
- [36] HOLČAPEK, Michal. *Spojení MS a separačních technik*. University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Department of Analytical Chemistry, 2019. Dostupné také z: http://holcapek.upce.cz/teaching/09_Spojeni_MS_separace.pdf
- [37] CHURÁČEK, J. *Analytická separace látek*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1990.

- [38] ZACHAŘ, Pavel, SÝKORA, David. *Plynová chromatografie* [online]. [cit. 19.6.2019]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/GC.pdf>
- [39] ELIÁŠ, Jaromír. *Plynově-chromatografická separace dusíkatých látek*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, 2007. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/3648503/>
- [40] HERNÁNDEZ, F., SANCHO, J.V., IBÁÑEZ, M., ABAD, E., PORTOLÉS, T. a MATTIOLI, L. Current use of high-resolution mass spectrometry in the environmental sciences. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **2012**, 403 (5), 1251-1264.
- [41] HOLČAPEK, Michal. *Hmotnostní spektrometrie v organické analýze*. University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Department of Analytical Chemistry, 2019. Dostupné také z: http://holcapek.upce.cz/teaching/01_Uvod.pdf
- [42] KNUPP, Gerd, KUSCH, Peter Kusch a NEUGEBAUER, Michael. Identification of flavor components in perfumes by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of chemical education*. **2002**, 79 (1), 98-100.
- [43] GHERGHEL, Simona, MORGAN, Ruth M., BLACKMAN, Christopher S., KARU, Kersti, PARKIN, Ivan P. Analysis of transferred fragrance and its forensic implications. *Science & Justice*. **2016**, 56 (6), 413-420.
- [44] AL-SALEH, Iman, ELKHATIB, Rola. Screening of phthalate esters in 47 branded perfumes. *Environmental Science and Pollution Research*. **2015**, 23 (1), 455-468.
- [45] TSENG, Wei-Ju, TSAI, Shih-Wei. Assessment of dermal exposures for synthetic musks from personal care products in Taiwan. *Science of The Total Environment*. **2019**, 669, 160-167.
- [46] LI, Shanshan, CHEN, Liguang, XU, Yanjun, WANG, Lijin, WANG, Liangsheng. Identification of floral fragrances in tree peony cultivars by gas chromatography-mass spectrometry. *Scientia Horticulturae*. **2012**, 142, 158-165.
- [47] LUPE, Fernanda A., LEMES, Ana C., AUGUSTO, Fabio, BARATA, Lauro E.S. Fragrant Lactones in the Steam Distillation Residue of *Aeollanthus suaveolens* Mart. ex Spreng and Analysis by HS – SPME. *The Journal of essential oil research*. **2007**, 19 (3), 271-272.
- [48] VILLIÈRE, Angélique, ARVISENET, Gaëlle, LETHUAUT, Laurent, PROST, Carole, SÉROT, Thierry. Selection of a representative extraction method for the analysis of odourant

volatile composition of French cider by GC–MS–O and GC × GC–TOF–MS. *Food Chemistry*. **2012**, 131 (4), 1561-1568.

[49] DZIADAS, Mariusz, JELEŃ, Henryk H. Analysis of terpenes in white wines using SPE–SPME–GC/MS approach. *Analytica Chimica Acta*. **2010**, 677 (1), 43-49.