同时测定包装中 O_2 与 CO_2 比例含量的顶空分析技术的研究

陈 欣[1]，吴雄杰[2]，陈肖南[3]，周伟芳[1]
(1. 济南兰光机电技术有限公司，济南 250031；2. 安徽省包装印刷产品质量监督检验中心，桐城 231400；3. 济南市质量技术监督局食品质量监督检验中心，济南 250002)

摘要：通过抽样时间以及样气分析时间的选择条件试验，测试了多种形式包装的不同样品中 O_2 与 CO_2 的比例含量，验证了同时测定包装中 O_2 与 CO_2 比例含量的顶空分析技术，在食品、药品包装中的应用范围及测试数据的稳定性。为需要调整包装内部气体成分比例的食品、药品生产行业以及研究机构提供参考。

关键词：顶空分析；同时测定；O_2 与 CO_2 比例含量；抽样时间；样气分析时间
中图分类号：TB487；TB484.3　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-3563(2013)13-0031-05

Simultaneous Determination of Oxygen and Carbon Dioxide Abundance Ratio in Package by Headspace Gas Analysis Technique

CHEN Xin[1]，*WU Xiong-jie*[2]，*CHEN Xiao-nan*[3]，*ZHOU Wei-fang*[1]
(1. Labthink Instruments, Co., Ltd., Jinan 250031, China; 2. Anhui Supervision and Inspection Center for Package Printing Product, Tongcheng 231400, China; 3. Jinan Food Quality Supervision and Inspection Center, Jinan 250002, China)

Abstract: Oxygen and carbon dioxide abundance ratio of sample with different packaged form were tested with selective test of sampling time and analysis time. Stability and application scope of headspace gas analysis technique for simultaneous determination of oxygen and carbon dioxide abundance ratio in food or pharmaceutical package was verified. The purpose was to provide reference for food, drug manufacturing enterprise or research institute on adjusting appropriate proportion of gases in package.

Key words: headspace gas analysis; simultaneous determination; oxygen and carbon dioxide abundance ratio; sampling time; analysis time of sample gas

仅依赖于采用高阻隔性包装材料阻碍气体渗入/渗出，易忽略对包装后成品内部气体成分的实时监测[1]。同时，有些产品采用气调包装(如 N_2，CO_2 按照一定比例置换包装内气体)以保护内容物，但内部气体比例在销售过程中发生变化，产品则会变质、失效或产生危险[2-4]。准确分析产品品质、预计有效保质期、合理设计包装，需要掌握包装内部气体成分，当然也可通过降低包装环境中的特定气体浓度来加快吸附在产品表面的气体解吸。所以，需要比较生产线与存储期时分别检测出的包装内气体成分，并依此调整包装工艺。上述检测均需通过顶空分析技术完成，顶空气体分析测试是测试包装内部气体成分的唯一方法，可检测包装内顶部聚集的气体成分[5]。当前该技术适用于生产线、仓库、实验室等场合，可快速、准确地测定密封包装袋、瓶、罐等中空包装容器的 O_2 和 CO_2 含量，应用范围包括奶粉包装、肉类包装、医药包装、气调包装、活性包装、防腐包装、饮料包装等[6]。

因国内外研制的顶空分析仪多为仅可测试单一气体成分含量[7]，所以同时测定内部 O_2 与 CO_2 比例含量时，需要安装了不同气体传感器的顶空分析仪进行测试，这对分析气调包装的混合气体比例带来了一定的工作难度。因此，本团队合作研究出国内唯一一款可同时测定 O_2 与 CO_2 比例含量的顶空分析仪，与科研机构共同完成其对各种包装的顶空分析技术研

收稿日期：2013-05-07
作者简介：陈欣(1984-)，女，安徽合肥人，硕士，济南兰光机电技术有限公司云检测实验室研究员，主要研究方向为包装材料与内容物相容性。

究。挑选了市场上多种形式的食品及药品包装,包括不同油脂含量的食品、充氮包装、气调包装、普通空气包装等,对上述样品在试验过程中气体抽取时间、样气分析时间等因素进行了最优化分析,并对同时测定 O_2 与 CO_2 比例含量的顶空分析技术在不同包装形态的食品、药品包装应用时的稳定性及重复性进行了综合研究。该研究将对同时测定多种气体的顶空分析技术在食品、药品行业生产现场在线分析以及货架期间包装内气体成分变化监测研究提供一定的帮助。

1 顶空分析技术的原理

将取样器插入待测包装容器的内部,从包装物顶空采集足够体积的样气。之后,将样气注入气体分析传感器中,间隔一定的测试时间或者等气体分析传感器输出气体浓度值稳定之后记录试验数据。每种气体含量的检测都需要使用不同的气体分析传感器,待测样气经过氧气分析传感器与 CO_2 分析传感器后,分别检测出样气中 O_2 与 CO_2 含量。

如果要检测包装成品内残留气体,那么在包装工艺结束之后就需要立刻检测,但是如果要检测产品吸附气体行为则应在包装工艺结束一段时间之后再进行,同时随着产品存放时间的延长应进行多次测试并绘制气体浓度曲线进行综合分析,因为气体从产品表面解吸也是一个很缓慢的过程[8]。

2 顶空分析技术应用难题

顶空分析技术的应用可降低生产线上内部气体成分不合格的残次品数量,有效控制如充氮包装等食品、药品气调包装、真空包装内部 O_2,CO_2 的比例,但在应用过程中存在的一些技术难题需要检测设备研发企业加速技术突破,扩大顶空分析技术应用范围。目前,该项技术的应用难题主要集中在以下方面:

内部气体成分检测技术的研发规模较小,因为包装内部的气体成分自灌装结束到打开包装使用产品之前是很难利用其它技术手段来进行控制和改变的,而且国内外对包装成品内部气体成分的顶空分析检测设备较少。

国外已研发出的检测设备仅可检测包装内部 O_2 或 CO_2 其中一种气体成分,无法同时检测上述两种气体成分,并且绝大多数设备无法适用于包装成品生产线上的在线检测。另外,国外的设备在吸取顶空气体样气时由于取样装置的限制,无法实现小体积气体的吸取。

笔者开发的顶空分析仪则突破上述技术瓶颈,不仅可通过一次试验同时检测 O_2 和 CO_2 每种气体的含量及其混合比例,还可实现硬质和软质试样、任意高度的试样、内部气体体积较少试样的测试。另外,通过对顶空分析仪管路等部件的设计,缩短对气体成分的分析时间,可实现顶空分析仪在包装生产线上的实时使用。

3 顶空分析试验研究

3.1 试验设备及性能指标

3.1.1 试样要求

试样应具有代表性,无明显缺陷。试样数量应能足够完成整个试验,至少 5 个,取测试平均值作为试验结果。应在 GB/T 2918 中规定的试样状态调节与标准环境下,将试样放在干燥器中进行 48 h 以上状态调节。

3.1.2 设备及其性能指标

试验采用自主研制的 HGA-03 顶空分析仪,其性能指标包括:

O_2 和 CO_2 气体测量范围均为 0 ~ 100%。0 ~ 2% 范围内的 O_2 测量精度为±0.1%,2% ~ 100% 范围内的 O_2 测量精度为±0.5%,0 ~ 100% 范围内的 CO_2 测量精度为±2%。自动与手动模式时的取样量分别为 3.6 mL 与 5 mL。自动升降样品台,可适应任意高度试样测试,整个试样刺破和分析过程完全自动化。采用防堵式取样针,可避免粉末状试样对仪器造成的堵塞。高精度取样装置,可吸取小体积气体。

该款顶空分析仪上述性能指标可使其应用覆盖到包装产品的任意一个流通环节中,包括刚完成包装、储存过程中、运输过程中、销售过程中以及保质期届满等,实际的测试结果也会作为判断货品质量的有力依据。

3.2 试验步骤

将密封垫贴到已经处理的试样的待测部位,注意要贴牢固,防止漏气。再把待测样品放置稳定,取样针头自动插入样品,使取样针头从密封垫中间部位刺穿进入样品中。刺穿力应适当,避免取样针头扎到包装内的物品。用取样器从包装容器内部采集足够体积的样气后,取样针头从样品中自动抽出,并迅速将

取样器中的待检样气经注样口全部注入检测装置内。样气将经注样口、管路进入气体分析传感器。间隔一定的测试时间(测试时间的长短取决于气体分析传感器的响应时间)或者等气体分析传感器输出气体浓度值稳定之后记录试验数据。按照上述试验步骤,平行测试五个样品,取平均值。

内部气体体积低于 10 mL 的药品包装在测试过程中,采用水中收集每种样品的平行 6 瓶试样中的气体,手动抽取所收集的气体作为样气进行分析。

3.3　结果与分析

本研究所测试样品为食品及药品两类,涉及不同结构形式——玻璃瓶(西林瓶粉剂)、纸塑盒装(巧克力饼干)、软塑包装袋产品(其他类别食品)。包含气调包装(蛋黄派、膨化食品-国外品牌 1、绿色西林瓶粉剂)、充氮包装(膨化食品-国外品牌 2、进口孕妇奶粉、月饼)及普通空气包装。由顶空分析 O_2 和 CO_2 含量的试验结果得出如下论证。

3.3.1　最佳抽样时间的选择

固定所抽样的成分分析时间,在 8 ~ 12 s 范围内改变抽样时间,测试巧克力饼干 1 号样品(纸塑盒装)及茶叶(铝塑包装袋)在不同抽样时间下气体成分中 O_2 与 CO_2 含量(体积分数,全文同)。由表 1 中的测试数据可以看出,在 8 ~ 12 s 范围内,O_2 含量稳定,与抽样时间变化无关,最大误差<2%,标准偏差 RSD<0.5%。

但对巧克力饼干 1 号样品进行 4 ~ 7 s 范围内不同抽样时间的测试时,O_2 含量不稳定,这与顶空分析设备对试验气体体积及抽样速度的最低要求有关,一般国内外顶空分析仪器有最低试验气体体积,试验中所使用的顶空分析仪最低试验气体体积为 10 mL,抽样速度为 100 mL/min,所以在 6 s 时可达到最低气体体积 10 mL,可满足样气充分分析时间的要求,可保证数据稳定性及重复性。

鉴于以上,对于内部气体体积大于 10 mL 的成品包装,验证使用的顶空分析仪的抽样时间定在 12 s,以求达到气体充分吸取,并可以获得稳定的 O_2 含量数据。

3.3.2　样气分析时间的选择

固定抽样时间为 12 s,在 8 ~ 18 s 范围内改变样气分析时间,测试巧克力饼干 2 号样品(纸塑盒装)在不同分析时间下气体成分中 O_2 与 CO_2 含量。由表 1 中的测试数据可以看出,在 8 ~ 18 s 范围内,O_2 含量稳定,与分析时间变化无关,最大误差<3%,标准偏差 RSD<0.3%。

由上述数据现象可验证出,分析时间与管路中气

表 1　试验过程中抽样时间与分析时间的选择

Tab.1 Choice of sampling or analysis time in experiment process

样品名称	样品	抽样时间 /s	分析时间 /s	O_2 含量 /%	O_2 含量平均值/%	最大误差 /%	标准偏差 RSD	CO_2 含量 /%
巧克力饼干(纸塑盒装)	1 号样品	12	12	20.99	21.064	0.351	0.043	0
		11		21.09				0
		10		21.09				0
		9		21.09				0
		8		21.06				0
	2 号样品	12	8	20.00	20.525	2.558	0.217	0
			9	20.34				0
			10	20.46				0
			11	20.53				0
			12	20.49				0
			13	20.58				0
			14	20.56				0
			15	20.59				0
			16	20.77				0
			17	20.69				0
			18	20.77				0
茶叶(铝塑包装袋)	3 号样品	8	12	20.18	20.35	1.72	0.303	0
		10		20.17				0
		12		20.70				0

体通过气体分析传感器时间有关，所以分析时间较短，会导致管路内气体未完全通过传感器，时间过长易造成试验时间延长。鉴于此，对于内部气体体积大于 10 mL 的成品包装，顶空分析的分析时间为 12 s，以求稳定的 O_2 与 CO_2 含量数据，试验时间也较为合理，保证试验效率。

3.3.3 不同包装形式样品的测试

固定抽样时间及分析时间均为 12 s，测试多种样品的 O_2 与 CO_2 的含量，每种样品平行测试 5 个试样，由表 2 中可以看出，每种样品的数据稳定性较好。对于各种形式包装（充氮包装、气调包装、普通空气包装；包装袋、玻璃瓶的成品包装；内部气体体积低于 10 mL 的药品包装）的重复性及精密度可见表 3 中的分析。由测试数据可看出，同时测定 O_2 与 CO_2 含量的顶空分析技术可应用于多种形式的包装气体成分分析。

表 2 不同包装形式的样品的顶空气体数据比较

Tab. 2 Comparison of headspace gas data of sample with different packaged forms

样品名称	抽样时间 /s	分析时间 /s	O_2 含量平均值 /%	最大误差 /%	标准偏差 RSD	CO_2 含量 /%	包装形态
鲜虾味方便面	12	12	20.574	0.953	0.143	0	纸塑桶装/普通空气包装
奶油味蛋黄派	12	12	14.732	1.778	0.177	0	镀铝膜包装袋/气调包装
巧克力夹心饼干	12	12	20.820	0.961	0.183	0	镀铝膜包装袋/
普通空气包装曲奇饼干	12	12	20.856	0.268	0.044	0	镀铝膜包装袋/普通空气包装
苏打饼干	12	12	20.500	1.610	0.199	0	镀铝膜包装袋/普通空气包装
膨化食品-国内品牌 1	12	12	19.820	0.858	0.101	0	镀铝膜包装袋/普通空气包装
膨化食品-国内品牌 2	12	12	20.588	1.127	0.127	0	镀铝膜包装袋/普通空气包装
膨化食品-国外品牌 1	12	12	13.090	2.139	0.169	0	镀铝膜包装袋/气调包装
膨化食品-国外品牌 2	12	12	0.884	9.728	0.057	0	镀铝膜包装袋/充氮包装
进口孕妇奶粉	12	12	1.982	5.651	0.068	14.1	铝塑包装袋/充氮包装
月饼-品牌 1	12	12	4.794	4.464	0.128	0.32	复合膜包装袋/充氮包装
月饼-品牌 2	12	12	0.868	9.447	0.065	0	复合膜包装袋/充氮包装
西林瓶粉剂-海南企业	0	12	20.306	0.817	0.122	0	玻璃瓶装/普通空气包装 密封气体体积<10 mL
绿色西林瓶粉剂-汕头企业	0	12	17.400	1.494	0.225	0.22	玻璃瓶装/气调包装 密封气体体积<10 mL

表 3 不同包装形式样品的测试数据重复性的比较

Tab. 3 Comparison of experimental data repeatability of sample with different packaged forms

包装形式	O_2 含量 /%	最大偏差 /%	标准偏差 RSD
充氮包装	<5.0	< 10	< 0.15
气调包装	13.0 ~ 17.0	< 2.5	< 0.20
普通空气包装	19.5 ~ 21.0	< 2.0	< 0.20
内部气体体积低于 10 mL 的包装	17.0 ~ 20.5	< 1.5	< 0.25

另外，从表 2 可以发现，普通空气包装或充氮包装中 CO_2 含量接近于 0。对于 CO_2 气体分析传感器来说，对于含量极低的 CO_2 测试结果均为 0。在进口孕妇奶粉中，发现了含量较高的 CO_2 成分，这是包装成品时按照一定比例添加的，可抑制奶粉中嗜氧菌的繁殖，既保证了奶粉不易变质也防止包装发生爆袋，而且对于马口铁的听装奶粉，CO_2 的加入还可有效调节罐内压力，防止运输过程中因海拔或温度的变化导致的胀罐或憋罐。

4 结论

从上述试验数据的比较及分析可以看出，同时测定 O_2 与 CO_2 含量的顶空分析技术可广泛用于多种包装形式的食品、药品包装。研究中所研制的顶空分析仪将顶空分析技术应用扩大到小气体体积含量、任意高度、大容量粉末内容物、硬质容器盖的气调包装、充氮包装等多种形式的食品或药品包装。对于常规气体体积含量的成品包装，根据顶空分析仪抽样器的抽样速率，抽样时间在可达到最低样气分析体积时即

可。根据样气分析管路长度及体积,样气分析时间应足以保证样气可完全通过气体传感器,并且保证较高的试验效率为准。

参考文献:

[1] 王兴东,赵江. 氮气的包装功效以及相关检测[J]. 包装工程,2007,28(9):213-214.
WANG Xing-dong, ZHAO Jiang. Packing Efficiency and Correlation Detection of Nitrogen[J]. Packaging Engineering, 2007,28(9):213-214.

[2] 傅小华. 气调包装气体比例混合与检测系统的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨商业大学,2011.
FU Xiao-hua. Study on Mixing and Detecting of Gas Proportion in MAP System[D]. Harbin: Harbin University of Commerce,2011.

[3] 赵素芬. 气调包装(MAP)在冷却肉保鲜中的应用[J]. 包装与食品机械,2007,25(5):53-55.
ZHAO Su-fen. Application of Modified Atmosphere Packing on Chilled Fresh Pork[J]. Packaging and Food Machinery, 2007,25(5):53-55.

[4] 徐绍虎,崔爽. 水果气调包装内环境影响因素分析[J]. 包装工程,2008,29(4):68-69.
XU Shao-hu, CUI Shuang. Analysis of Influencing Factors on Fruits MAP Inner Enviroment[J]. Packaging Engineering, 2008,29(4):68-69.

[5] 王元明,赵江. 包装内气体成分的变化原因及检测方法[J]. 中国包装,2009(2):54-55.
WANG Yuan-ming, ZHAO Jiang. The Reason on Changing Gas Composition and Detected Method on Gas in Package[J]. China Packaging,2009(2):54-55.

[6] 范珺. 包装顶空气体分析与货架期的关系[J]. 包装工程,2012,33(5):146.
FAN Jun. The Relation between Headspace Gas Analysis and Shelf Life of Package[J]. Packaging Engineering, 2012,33(5):146.

[7] 吴姝怡,梁毅. 在线顶空氧气检测仪的最新动态观察与探讨[J]. 机电信息,2011(32):42-44.
WU Shu-yi, LIANG Yi. Observation and Discussion of the Latest In-line Headspace Oxygen Monitoring[J]. Mechanical and Electrical Information,2011(32):42-44.

[8] JENNIFER M A, DUCKHAM S Craig, BAKKER Jokie. Choice and Use of Standards for Dynamic Headspace Trapping and Application to the Analysis of the Volatiles of Baked Potato[J]. Headspace Analysis of Foods and Flavors,2001,488:133-141.

(上接第 26 页)

[3] 孟哲,廖询,孙丹丹,等. 食品包装材料上油墨中残留烷基苯成分分析及其迁移性的 GC-MS 研究[J]. 高等学校化学学报,2007,28(6):1-7.
MENG Zhe, LIAO Xun, SUN Dan-dan, et al. Analysis of Alkyl Benzenes in Printing Ink on Food Packaging Materials and Its Migration by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Chemical Journal of Chinese Universities,2007,28(6):1-7.

[4] ZYGOURA P D, GOULAS A E, RIGANAKOS Kyriakos A, et al. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate and Acetyltributyl Citrate Plasticizers from Food-grade PVC Film into Isooctane: Effect of Gamma Radiation[J]. Journal of Food Engineering,2007,78(3):870-877.

[5] BIEDERMANN Maurus, FISELIER Katell, GROB Koni. Testing Migration from the PVC Gaskets in Metal Closures into Oily Foods[J]. Trends in Food Science & Technology,2008, 19(3):145-155.

[6] 彭湘莲,李忠海,袁列江,等. 纸塑食品包装材料中铅的迁移研究[J]. 中南林业科技大学学报,2012,32(2):127-130.
PENG Xiang-lian, LI Zhong-hai, YANG Lie-jiang, et al. Study on Lead Migration in Paper-plastic Food Packaging Materials[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2012,32(2):127-130.

[7] 吉玉碧,徐国敏,胡智,等. 原料助剂对 PVC 密封垫蒸发残渣性能的影响研究[J]. 包装工程,2012,33(11):21-23.
JI Yu-bi, XU Guo-min, HU Zhi, et al. Effect of Additives on PVC Gasket to Evaporation Residue[J]. Packaging Engineering,2012,33(11):21-23.

[8] GB 14944—94,食品包装用聚氯乙烯瓶盖垫片及粒料卫生标准[S].
GB 14944—94, Hygienic Standard for Bottle Sheet and Granular Materials of Polyvinyl Chloride for Food Packaging[J].

[9] 吉玉碧,徐国敏,罗恒,等. 软质 PVC 中增塑剂在不同溶媒中的迁移行为[J]. 塑料,2012,41(2):41-43.
JI Yu-bi, XU Guo-min, LUO Hen, et al. Plasticizer Migration in Flexible PVC in Different Solvent[J]. Plastics, 2012,41(2):41-43.