

食品包装粘合剂中挥发性化合物的 HS-SPME/GC-O-MS分析

张琳, 吴养育, 王莹莹
(陕西科技大学, 西安 710021)

摘要:目的 研究食品包装材料常用的5种粘合剂样品中的挥发性成分。方法 采用顶空固相微萃取法(HS-SPME)提取粘合剂中的挥发性化合物,再利用气相色谱质谱联用技术(GC-MS)结合气相色谱嗅觉测量法(GC-O),分析计算挥发性化合物的保留指数、量化强度值、气味和浓度,鉴定粘合剂中的主要挥发性化合物,并对挥发性组分及浓度进行定性、定量和对比分析。结果 采用HS-SPME/GC-O-MS法能有效地鉴别和确认粘合剂中挥发性化合物的类别及浓度;各粘合剂的挥发性气味成分在组成和含量上存在差异,粘合剂中有33种嗅感物质,其中乙酸、丁酸、丁酸甲酯、1-丁醇和壬醛存在于大部分的粘合剂。**结论** 粘合剂中含量最丰富的挥发性化合物是乙酸,其含量范围为22 900~8 930 000 ng/g,最佳的萃取纤维时间为15 min,最优萃取纤维是DVB/CAR/PDMS。

关键词: 粘合剂; 挥发性化合物; 顶空固相微萃取法; 气相色谱-嗅觉-质谱

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)13-0024-08

HS-SPME/GC-O-MS Analysis on Volatile Compounds in Food Packaging Adhesives

ZHANG Lin, WU Yang-yu, WANG Ying-ying
(Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: The volatile compounds in five adhesives used in food packaging materials were studied. The volatile compounds in adhesives were extracted by head space solid-phase microextractions (HS-SPME) firstly. Then the retention index, odor, quantitative values and concentration of volatile compounds identified were calculated by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-olfactometry (GC-O). The major volatile compounds in adhesives were identified and the compositions and concentrations of the volatile compounds were qualified, quantified and compared. The results showed that the type and the concentration of volatile compounds can be effectively identified and confirmed by HS-SPME/GC-O-MS. And the volatile components for each adhesive were different in composition and content. Totally 33 kinds of odors were identified, among which in most adhesives were acetic acid, butyric acid, methyl butyrate, 1-butanol, and nonyl aldehyde. The most abundant volatile compound in adhesives was acetic acid, whose concentration varied from 22 900~8 930 000 ng/g. The optimum extraction time was 15 minutes and the proper extraction fiber was DVB/CAR/PDMS.

KEY WORDS: adhesive; volatile compounds; HS-SPME; GC-O-MS

复合软包装的层间粘合常用粘合剂来改善层间的结合强度。多数情况下,尽管多层材料并不直接与

收稿日期: 2014-11-03

基金项目: 陕西省教育厅科研项目(12JK0820); 西安市未央区科技计划(201409); 校内博士科研启动项目(BJ13-18)

作者简介: 张琳(1979—),女,西安人,博士,陕西科技大学副教授,主要研究方向为印刷工程。

内装物特别是食品接触,但研究显示,其组分可以通过迁移污染食品^[1-2]。多层材料包含大量挥发性化合物,这可能来自于印刷、涂布或层压等过程,也可能来自于食品和包装之间的相互作用。挥发性化合物首先会改变食物的感官特性,使消费者对食品风味产生负面印象,挥发性化合物可能会进一步对食品质量造成污染。对于食品企业来说,这会降低商品信誉,导致生产成本增加,或产生食品安全问题。研究表明,目前包装食品的总挥发性气味可以有效检测及控制,然而,却未能有效识别各单组分化合物,从而难以校正和消除气味^[3-5]。

顶空固相微萃取法(HS-SPME)是一种新的样本采集技术,具有成本低、无需有机溶剂、样品需求少、灵敏度高、操作简单、方便快捷等特点,能较准确地反映样品的挥发性组成^[6-8]。GC-MS(气相色谱质谱联用)是目前分析产品中挥发性气味物质的常用方法,但GC-MS作为直接的测量方法,并不能有效分析出化合物对食物的气味贡献^[6-8]。GC/MS与GC/Olfactometry(气相色谱嗅觉测量法)相结合不仅能分析受试样品化合物的组成,还可用来鉴别挥发性化合物的类别、气味强度及其对总体挥发性气味的贡献^[6-8]。

文中基于HS-SPME-GC-O-MS法识别和量化食品包装材料常用的5种粘合剂样品中的挥发性成分,首先采用顶空固相微萃取(HS-SPME法)提取气味化合物,并优化HS-SPME萃取条件,然后采用GC-O-MS分析计算气味化合物的保留指数、气味、强度和含量,对不同粘合剂中的挥发性成分进行定性、定量和对比分析。

1 实验

1.1 材料

1.1.1 试剂

试剂:标准1-丁醇(71-36-3)、对二甲苯(106-42-3)、对甲基异丙基苯(99-87-6)、壬醛(124-19-6)、丙酸(79-09-4)、萘(91-20-3)、苯甲醛(100-52-7)、甲苯(108-88-3)、己醇(66-25-1)、三聚乙醛(123-63-7)、丙烯酸丁酯(141-32-2)、1-己醇(111-27-3)、环己醇(108-93-0)、甲基苯甲酸甲酯(93-58-3)、烯丙基苯甲酸甲酯(583-04-0)、丁酸(107-92-6)、丁酸甲酯(623-42-7)、乙酸(64-19-4)、乙酸乙酯(141-78-6)、甲基丙烯酸甲酯(80-62-6)、丁

基丙酸乙酯(590-01-2)、苯乙烯(100-42-5)、2-辛酮(111-13-7)、2-乙基己基乙酸酯(103-09-3)、2-乙基-1-己醇(104-76-7)、樟脑(76-22-2)、1-辛醇(111-87-5)和4-叔丁基苯酚(98-54-4),分析纯,上海国药集团试剂有限公司;二氯甲烷和醋酸,色谱纯,德国Sigma公司。

1.1.2 粘合剂样品

选择5种印刷包装常用粘合剂:热熔胶(HM)、醋酸乙烯-乙烯(VAE)、淀粉、聚醋酸乙烯酯(PVA)和丙烯酸(ACR)。PVA粘合剂含有甘油三醋酸酯作为增塑剂,VAE粘合剂含有二甘醇二苯甲酸酯作为增塑剂。淀粉和丙烯酸粘合剂含有增黏剂和抗氧化剂。热熔胶基于乙烯-醋酸乙烯(EVA),在室温下为固态。

1.2 仪器

主要仪器:5973N气相色谱质谱仪,配7683自动进样器,Agilent公司;固相微萃取装置,SPME,Supelco公司;恒温磁力搅拌器,江苏金坛市环宇科学仪器厂;Varian CP-3800气相色谱仪 Saturn 2000系列(美国),配备离子阱质谱检测器和嗅闻器。

1.3 方法

1.3.1 SPME萃取条件的确立

实验考察4种萃取纤维头,分别为聚丙烯酸酯(PA, 85 μm)、聚二甲基硅氧烷(PDMS, 100 μm)、聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯(PDMS/DVB, 65 μm)、二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS, 50/30 μm),萃取时间为1, 5, 15和25 min,研究其对萃取效果的影响,以确定最佳萃取条件。

1.3.2 气味化合物的萃取

利用HS-SPME萃取识别单组分挥发性化合物,取各粘合剂各5 g置于20 mL瓶中,根据1.3.1节中确定出的优化萃取条件结果(包括萃取时间和纤维头),再取萃取温度为40 $^{\circ}\text{C}$,进行最终气味化合物的萃取。萃取物在注射端口于250 $^{\circ}\text{C}$ 吸收2 min,无分流时间2.5 min。

1.3.3 GC-O-MS分析

1) 条件。起始柱温40 $^{\circ}\text{C}$,保留5 min,以升温速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至220 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min,载气为He,流量为1.0 mL/min,离子阱温度为220 $^{\circ}\text{C}$,电子倍增器电压为1600 V,扫描模式为45-350 M/Z。

2) 质谱鉴定。对检测的挥发性成分通过NIST05

和 WILEY 谱库进行检索,仅当正反匹配度均大于 800 的鉴定结果才予以确认。

3) 气味特性的确定。实验选择 6 人进行嗅觉分析,其中 3 名女性,3 名男性,每人都有过至少 5 h 的正规嗅觉分析训练。SPME 萃取完成以后,将萃取头插入 GC 进样口,进行热解析,嗅觉分析员开始嗅觉分析。每个成员对同一样品作 3 次平行测定用于统计分析。最终由 6 个小组成员评价强度和气味。对某一气味特征的最终量化强度值,综合评价小组对这一特征的使用频率和强度率,采用几何平均数表示。感官特征量化(嗅闻强度)采用 3 个等级,1 表示最弱,3 表示最强。感官特征的量化数据 $M(\%)$ 综合某一特征的使用频率 $F(\%)$ 和感官特征强度率 $I(\%)$ 的信息,计算公式^[6-8]:

$$M = \sqrt{FI} \quad (1)$$

式中: F 为某一特征打分值大于 0 的评价小组成员人数占总体成员的百分数; I 为某一特征分值平均数占最大分值(3 分)的百分数。

如果检测到 M 高于 50% 则该气味化合物被认为代表了目前某种粘合剂提取物中最重要的挥发性化合物,还研究了在 2 种以上(包含 2 种)粘合剂中发现的气味化合物(即使它们的 M 低于 50%)。

4) 保留指数计算:计算出 M 后,选定每种粘合剂中提取的重要挥发性化合物进行识别。采用 Kovats 系统(VanandKratz, 1963)测定各色谱峰在 HP-5 色谱柱上的保留指数(RI)。在优化的气相色谱分析条件下,分别以一系列的正构烷烃标样(C8—C20)为标准,对粘合剂萃取样品进行色谱分析。内标溶液为 4-叔丁基苯酚/甲醇溶液(1000 $\mu\text{g/g}$)。将保留指数与它们的感官特性以及其他文献测定的保留指数进行比较。最后,将二氯甲烷中制得的纯化合物在相同的色谱条件下注入,进一步根据保留指数、气味特性和质谱,匹配检测挥发性化合物。

5) 量化数据采用主成分分析法进行分析:主成分提取是将 n 个样本的 x 个变量通过处理,提取出 K 个主成分($K < x$), K 个主成分的累积方差贡献率应在 80% 以上,即 K 个主成分能够反映样本 80% 以上的信息。

6) 质量浓度的计算。鉴定出每种粘合剂的挥发性化合物后,计算它们的初始质量浓度,即基于挥发性化合物的感官阈值,对样品的挥发性萃取物质进行逐步稀释,判断色谱分离后某典型气味的有或无。为了消除液体基质效应,采用内标法对标样制作校准曲

线计算初始质量浓度:以去离子水为溶剂,称取准确量的粘合剂标样,形成不同质量浓度溶液(分别为 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50 mg/L)。分别取 5 mL 的各溶液试样,加入 10 μL 内标溶液(1000 $\mu\text{g/g}$ 4-叔丁基苯酚/甲醇溶液),通过 HS-SPME-GC-O-MS 分析,得到色谱图。以各组分的峰面积为 y ,标准品质量浓度为 x ,绘制标准曲线,计算质量浓度。

HM 粘接剂在室温下为固态,初始质量浓度的计算采用另外方法,即将 5 g 纯粘合剂在 160 $^{\circ}\text{C}$ 下加热熔化,以去离子水为溶剂,形成不同质量浓度溶液,将 10 μL 不同质量浓度 HM 粘合剂溶液和 10 μL 内标溶液掺合,通过 HS-SPME-GC-O-MS 分析,绘制曲线,计算质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 SPME 萃取条件的优化

2.1.1 萃取纤维的选择

4 种不同 SPME 纤维头萃取的各种粘合剂的提取物总量值见图 1。由图 1 可知,对于 HM 粘合剂,萃取物质最好从 PDMS, PDMS/DVB, DVB/CAR/ PDMS 获得,其中,PDMS 对 HM 粘合剂中代表性挥发物质的萃取效果最佳,而 PA(极性相)则最差,其提取物总量值明显较低。PDMS 纤维头是非极性的,根据“相似相溶”原理,其对非极性或低极性的挥发性物质吸附力较强。

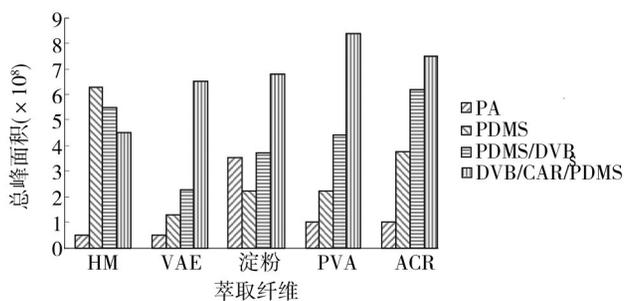


图 1 不同萃取纤维头的提取物总量

Fig.1 Total amount of extracts with different fiber heads

对于 VAE 粘合剂,DVB/CAR/PDMS 是萃取最佳的纤维头,其提取物总量值最高,其余 3 种纤维头的提取物量值均较低。对于淀粉,PVA,ACR 粘合剂,发现与 VAE 粘合剂有相似的趋势和结果。DVB/CAR/PDMS 纤维头有微孔结构,主要用于提取低分子量化合物,这有可能是挥发性化合物。

对于HM粘合剂,选择的最佳萃取头是PDMS,对于其他粘合剂,最优的萃取头是DVB/CAR/PDMS。总体来看,DVB/CAR/PDMS适合于所有粘合剂。

2.1.2 萃取时间对萃取效果的影响

确定每种粘合剂的最佳萃取头后,在其他条件一致的情况下,对萃取时间进行优化。文中选择4个时间梯度1,5,15,25 min,室温萃取,每个梯度重复4次取平均值,各萃取时间下得到的提取物总量见图2。由图2可知,对于所有粘合剂,随着萃取时间的增加,提取物量值也越高,其中1~5 min内的提取物量值相似,15~25 min内的提取物量值相似,而两段区域有显著差异。由于15 min以后的提取物量值相似,萃取量无明显提高,可见15 min时已达到萃取平衡,能够将挥发性成分充分萃取,因此,15 min为选择的优化提取时间。

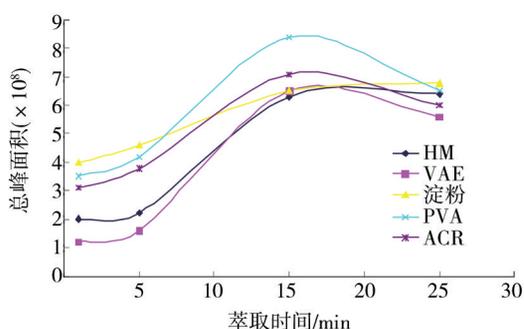


图2 不同萃取时间的提取物总量

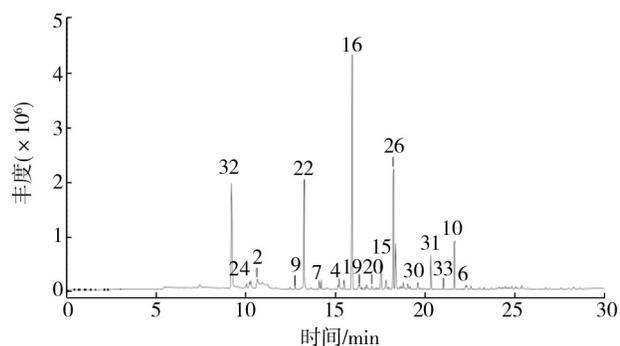
Fig.2 Total amount of extracts with different extraction time

2.2 粘合剂挥发性物质的萃取分析

2.2.1 挥发性化合物的构成

各粘合剂通过HS-SPME萃取,GC-O-MS分析的色谱见图3—7。5种粘合剂萃取挥发性化合物的保留指数(RI)、M值和气味描述见表1。检测到33个特征性挥发化合物,某些挥发性化合物具有很高的量化强度值,如去氢白菖烯、苯甲酸丙酯、萘;某些特征量化强度值很低,如乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲苯。识别的化合物中包括酸类化合物,如乙酸、丙酸和丁酸,在样品中它提供了酸、醋、腐臭和奶酪的气味特征;酯类化合物,如丁酸甲酯具有奶酪的气味,烷基甲基苯甲酸酯具有甜气味;醛类化合物、醇类化合物,如己醛和壬醛具有绿草香味,环己醇和1-丁醇具有樟脑药香味。

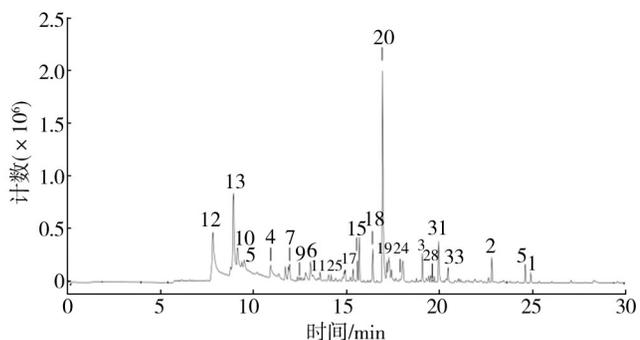
对于HM粘合剂,气味类似松、药草和木头的的气味,这可能来自去氢白菖烯和长叶烯化合物,这些化



2.未识别 4.甲苯 5.己醛 6.副醛 7.对二甲苯 9.1-丁醇 10.丙烯酸丁酯 15.1-己醇 16.2-乙基己基醋酸酯 19.未识别 20.醋酸 22.樟脑 24.苯甲醛 26.长叶烯 30.萘 31.未识别 33.去氢白菖烯

图3 HM粘合剂HS-SPME-GC-MS分析谱

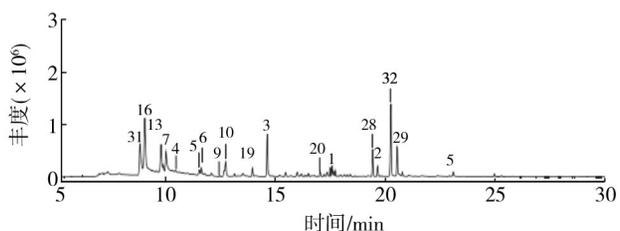
Fig.3 Chromatogram of the HM adhesive analyzed by HS-SPME-GC-MS



1.乙酸乙酯 2.未识别 3.甲基丙烯酸甲酯 4.甲苯 5.己醛 6.副醛 7.对二甲苯 9.1-丁醇 10.丙烯酸丁酯 11.未识别 12.苯乙烯 13.对-伞花烃 15.1-己醇 17.壬醛 18.环己醇 19.未识别 20.醋酸 24.苯甲醛 25.1-辛醇 28.苯甲酸甲酯 31.未识别 33.去氢白菖烯

图4 VAE粘合剂HS-SPME-GC-MS分析谱

Fig.4 Chromatogram of the VAE adhesive analyzed by HS-SPME-GC-MS



1.乙酸乙酯 2.未识别 3.甲基丙烯酸甲酯 4.甲苯 5.己醛 6.三聚乙醛 7.对二甲苯 9.1-丁醇 10.丙烯酸丁酯 13.对-伞花烃 16.2-乙基己基醋酸酯 19.未识别 20.醋酸 28.苯甲酸甲酯 29.丁酸甲酯 31.未识别 32.苯甲酸丙酯

图5 淀粉粘合剂HS-SPME-GC-MS分析谱

Fig.5 Chromatogram of the starch adhesive analyzed by HS-SPME-GC-MS

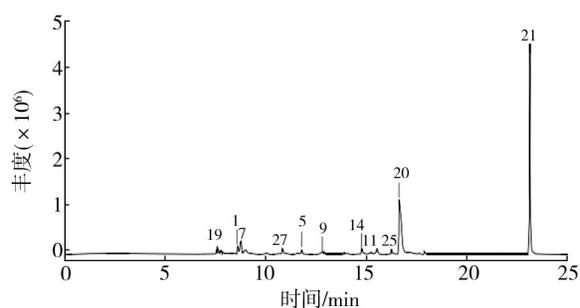
表1 粘合剂中萃取的气味化合物的相关指标
 Tab.1 Indicators of odor compounds extracted from adhesives

编号	保留指数	化合物名称	气味描述	M/%				
				HM	VAE	淀粉	PVA	ACR
1	907	乙酸乙酯	果香, 甘甜	50.3			54.4	
2	1005	未识别	辛辣, 刺激					
3	1022	甲基丙烯酸甲酯	明显的果味		68.3	13.6		81.6
4	1035	甲苯	油漆, 涂料			51.8		
5	1077	己醛	草			53.6	64.5	
6	1092	副醛	刺鼻, 不愉快		50.3			
7	1098	对二甲苯	甜蜜					
8	1120	丙酸丁酯	土味, 甜	9.2	16.3	28.9		64.5
9	1168	1-丁醇	医药			50.9	100	
10	1170	丙烯酸丁酯	刺鼻的果味					100
11	1216	未识别	蘑菇					
12	1241	苯乙烯	汽油, 香脂					59.7
13	1280	对-伞花烃	汽油, 溶剂					
14	1285	2-辛酮	香草, 树脂		54.0		85.0	
15	1359	1-己醇	树脂, 植物					
16	1382	2-乙基己基醋酸酯	刺激					76.42
17	1400	壬醛	新鲜, 植物		51.0			
18	1411	环己醇	樟脑	78.3				
19	1427	未识别	木香	68.9	79.1	69.3		
20	1466	乙酸	酸, 醋				100	62.3
21	1487	2-乙基-1-己醇	植物					100
22	1491	樟脑	樟脑					
23	1536	丙酸	馊		51.5			
24	1539	苯甲醛	苦杏仁					85.0
25	1553	1-辛醇	苔藓, 蘑菇					
26	1570	长叶烯	木香, 松木	50.0				
27	1626	丁酸	腐臭, 奶酪		31.2	43		
28	1627	苯甲酸甲酯	芳香, 甜蜜					
29	1689	丁酸甲酯	奶酪					
30	1785	萘	焦油, 樟脑球					
31	1797	未识别	胶, 胶水			59.1		
32	1823	苯甲酸丙酯	甜, 花香	51.1				
33	1835	去氢白菖烯	香草香料					

合物都存在于该粘合剂的树脂中。对于VAE粘合剂, 发现3种化合物: 对二甲苯(甜味)、苯甲醛(苦杏仁味) 和一个未知的化合物(塑料气味, RI值为1797), 且该3种化合物只存在于VAE粘合剂, 其余粘合剂均不存在。未知化合物与评估员发现的塑料气味有关。另外, 感官评价员嗅闻到胶水和刺鼻的气味, 这可能来

自于乙酸、甲苯与涂料香味有关。

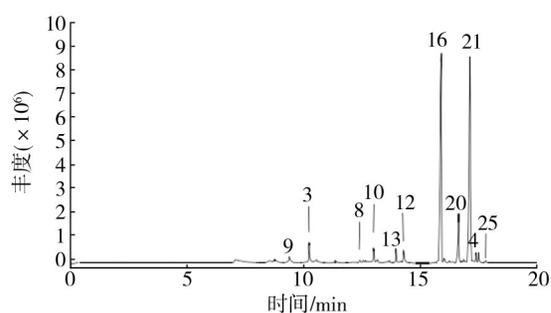
对于淀粉粘合剂, 发现3种化合物: 三聚乙醛、丙酸和苯甲酸烯, 且该3种化合物只存在于淀粉粘合剂, 未存在于其他粘合剂中。丙酸化合物及高M值的丁酸与评价员发现的腐臭气味有关。这种粘合剂中也发现白胶和涂料香味, 可能来自乙酸和甲



1.乙酸乙酯 5.己醛 7.对二甲苯 9.1-丁醇 11.未识别 14.2-丁酮 19.未识别 20.醋酸 21.2-乙基-1-己醇 25.1-辛醇 27.丁酸

图6 PVA粘合剂HS-SPME-GC-MS分析谱

Fig.6 Chromatogram of the PVA adhesive analyzed by HS-SPME-GC-MS



3.甲基丙烯酸甲酯 4.甲苯 8.丙酸丁酯 9.1-丁醇 10.丙烯酸丁酯 12.苯乙烯 13.对-伞花烃 16.丙烯酸 20.醋酸 21.2-乙基-1-己醇 25.1-辛醇

图7 ACR粘合剂HS-SPME-GC-MS分析谱

Fig.7 Chromatogram of the ACR adhesive analyzed by HS-SPME-GC-MS

苯。对于PVA粘合剂,最重要的感官特性是醋气味,这可能来自乙酸,其 M 值最高。对于ACR粘合剂,发现3种化合物:樟脑(樟脑)、1-辛醇(蘑菇,苔藓)和一个未知的化合物(蘑菇气味,RI值为1216),且该3种化合物也只存在于该粘合剂,而并未在其他粘合剂中,这可能与评价员发现的樟脑、苔藓和潮湿气味有关。

2.2.2 主成分提取

对量化 M 值数据进行PCA分析,主成分的特征根及贡献率是选择主成分的依据,由表2可知,前4个主成分的特征值均 >1 ,对总方差的累积贡献率达92.353%,说明前4个因子在影响粘合剂特征挥发性成分中起主导作用,能够较为客观地反映粘合剂挥发性成分所代表的品质,故选取前4个主成分进行分析。

以主成分分析为基础,运用SPSS软件,各采样点的第1和第2主成分得分系数生成散点图,结果见图

表2 主成分分析的主成分贡献率
Tab.2 Principal component analysis of variance

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	7.283	42.843	42.843
2	5.939	34.935	77.777
3	1.461	8.595	86.372
4	1.017	5.981	92.353

8。由图8可以看出,5个粘合剂样本处于相对独立的区域,基本得到有效区分,说明各个粘合剂的挥发性成分存在一定差异,由此可说明不同粘合剂之间是存在差异的。

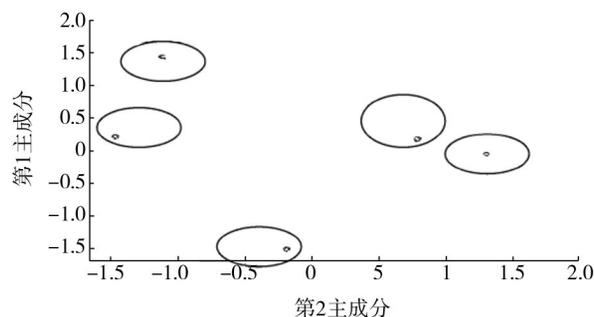


图8 主成分分析得分

Fig.8 Score of principal component analysis

2.2.3 粘合剂挥发性化合物的浓度

鉴定完挥发性化合物后,计算挥发性化合物的初始浓度,HS-SPME-GC-O-MS(优化萃取条件下)的分析结果见表3。由于难以找到长叶烯、去氢白菖烯和丁酸甲酯的标准,使用萘作为长叶烯和去氢白菖烯的标准,用丁酸作为丁酸甲酯的标准。相对标准偏差对于试品溶液含量测定一般要求 $<15\%$,文中介于 $2.03\% \sim 15.1\%$ 之间,说明分析测试结果精密度合适可信。浓度曲线的 R^2 是相关系数,均大于0.98,说明拟合的直线与原始数据吻合度较好,具有可行性。识别的挥发性化合物含量表示为每克粘合剂中挥发性化合物的纳克量。

所有粘合剂中最丰富的挥发性化合物是乙酸,其浓度范围为 $22\ 900 \sim 8\ 930\ 000\ \text{ng/g}$ (取决于粘合剂的类型),在PVA粘合剂中乙酸具有最高浓度,这与感官评价属性一致,其感官分析中有辛辣和醋的气味。其他主要的挥发性化合物包括:HM粘合剂中的对伞花烃($28\ 300\ \text{ng/g}$),PVA粘合剂中的乙酸乙酯($464\ 000\ \text{ng/g}$)和1-丁醇($60\ 300\ \text{ng/g}$),ACR粘合剂中的甲基丙烯酸甲酯($56\ 200\ \text{ng/g}$)、2-乙基己基酯($68\ 500\ \text{ng/g}$)和

2-乙基-1-己醇(514 000 ng/g)。

发现的各挥发性化合物含量和M值、粘合剂种类之间有明显的关系。例如,表1显示,甲苯其M在淀粉胶粘剂中为13.6%,在VAE粘合剂中为68.3%,M增

加,识别的挥发性化合物的浓度从0.07 ng/g提高到277 ng/g,见表3。观察到1-丁醇在所有粘合剂中也有相同的趋势,当M从9.2%提高到100%(表1),浓度从小于检出下限(LOQ)增加到60.300 ng/g(表3)。

表3 识别出的气味化合物的含量
Tab.3 Concentration for the identified odor compounds

化合物	定量离子	HM 含量/ (ng·g ⁻¹)	VAE 含量/ (ng·g ⁻¹)	淀粉含量/ (ng·g ⁻¹)	PVA 含量/ (ng·g ⁻¹)	ACR 含量/ (ng·g ⁻¹)	浓度曲线相对 标准偏差RSD	浓度曲线 的R ²
乙酸乙酯	43				464 000		8.35	0.991
甲基丙烯酸甲酯	69					56 200	6.57	0.999
甲苯	91		277	0.07			5.17	0.999
己醛	44			277	1200		11.3	0.994
副醛	45			175			7.38	0.998
对二甲苯	91		425				2.03	0.997
丙酸丁酯	57					122	13.9	0.998
1-丁醇	56		<LOQ	<LOQ	60 300	8950	9.74	0.997
1-丁醇*	56	885					8.77	0.998
丙烯酸丁酯	55						14.6	0.998
苯乙烯	104			11.5		8230	7.46	0.999
对-伞花烃	119					445	5.56	0.994
对-伞花烃*	19	28 300					8.77	0.989
2-辛酮	43				326		8.89	0.999
1-己醇	56		7480		11 500		5.33	0.991
2-乙基己基醋酸酯	43					68 500	4.33	0.999
壬醛	57		405	158			13.6	0.994
壬醛*	57	2630					6.88	0.985
环己醇	57		4420		4390		15.1	0.997
乙酸	43		429 000	52 600	8 930 000	72 700	14.6	0.997
乙酸*	43	22 900					12.3	0.989
2-甲基-1-己醇	57					514 000	14.6	0.999
樟脑	95					6080	6.99	0.991
丙酸	74			<LOQ			3.53	0.984
苯甲醛	106		6390				13.2	0.999
1-辛醇	56					1350	9.06	0.999
长叶烯	161	1430						
丁酸	60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	12.1	0.996
苯甲酸甲酯	105		1810	6941			2.85	0.997
丁酸甲酯	43	<LOQ	<LOQ	<LOQ				
萘	128	2510		429			12.2	0.998
萘*	128						4.30	0.985
苯甲酸丙酯	105			4150			3.93	0.997
去氢白菖烯	159	1340						

注:加*的化合物表示使用PDMS纤维进行萃取,其余使用DVB/CAR/PDMS纤维萃取,这是根据2.1.1节的分析结果:对于HM粘合剂,选择最佳萃取头是PDMS,对于其他粘合剂,最优的萃取头是DVB/CAR/PDMS,从浓度比较结果可看出,与前述结论基本符合。

3 结语

采用HS-SPME-GC-O-MS提取、分析食品包装材料常用的5种粘合剂样品中的挥发性成分,并优化了萃取头和萃取时间。结果证明,该方法能有效、可靠地识别大部分粘合剂中挥发性化合物,鉴定了33种具有特色的挥发性化合物,其中如丁酸、乙酸、丁酸甲酯、1-丁醇和壬醛存在于大部分粘合剂中。最丰富的挥发性化合物是乙酸,其浓度范围为22 900 ~ 8 930 000 ng/g,具有酸味和醋的气味。文中结果可以为食品包装材料公司减少或替换其他无味化合物提供参考,避免带来不希望的感官变化,并掌握气味化合物含量,以减少或避免粘合剂迁移到食品中。

参考文献:

- [1] 陈静静,张莉琼. 包装胶黏剂的对比研究[J]. 包装工程, 2010, 31(7):120—122.
CHEN Jing-jing, ZHANG Li-qiong. Comparison Study of Packaging Adhesives[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7):120—122.
- [2] 曾小君,吴玲玲,王航航. 氧化淀粉胶黏剂的交联改性及其性能研究[J]. 包装工程, 2012, 33(21):63—66.
ZENG Xiao-jun, WU Ling-ling, WANG Hang-hang. Cross-linking Modification and Performance Study of Oxidized Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(21):63—66.
- [3] BARNES K A, SINCLAIR C R, WATSON D H. Chemical Migration and Food Contact Materials[M]. Boca Raton: Woodhead Publishing Limited/CRC Press, 2007.
- [4] RIU-AUMATELL M, C'ASTELLARI M, LOPEZ-TAMAMES E, et al. Characterisation of Volatile Compounds of Fruit Juices and HS/SPME and GC-MS[J]. Food Chemistry, 2004, 54(4):627—637.
- [5] MAGGI F, PAPA F, C'RISTALLI U, et al. Characterisation of the Mushroom-like Flavor of *Melittis Melissophyllum* by Headspace Solid-phase Microextraction (HS-SPME) Coupled with Gas Chromatography (GC-FID) and Gas Chromatography-mass Spectrometry (GC-MS)[J]. Food Chemistry, 2010, 123(4):983—992.
- [6] 顾赛麒,王锡昌,陶宁萍,等. 基于固相微萃取-气-质联用法和电子鼻法检测锯缘青蟹挥发性风味物[J]. 食品工业科技, 2012, 33(14):140—146.
GU Sai-qi, WANG Xi-chang, TAO Ning-ping, et al. Study on Detection of Volatile Flavor Components in Mangrove Crab (*Scylla Serrate*) by HS-SPME-GC-MS and E-nose Methods [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(14):140—146.
- [7] 彭传涛,贾春雨,文彦,等. 苹果酸-乳酸发酵对干红葡萄酒感官质量的影响[J]. 中国食品学报, 2014, 14(2):261—270.
PENG Chuan-tao, JIA Chun-yu, WEN Yan, et al. Influence of Malo-lactic Fermentation on the Sensory Quality of Dry Red Wine[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2014, 14(2):261—270.
- [8] VALERO E, VILLAMIEL M, MIRALLES B, et al. Changes in Flavour and Volatile Components During Storage of Whole and Skimmed UHT Milk[J]. Food Chemistry, 2001, 72(1):51—58.
- [9] 黎盛,徐丹,徐毅,等. 塑料食品包装的安全性分析[J]. 食品工业科技, 2011, 32(12):391—393.
LI Sheng, XU Dan, XU Yi, et al. Security Analysis of Plastic Food Packaging[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(12):391—393.
- [10] 肖军. 水性聚氨酯复合粘合剂用于食品包装高效节能零污染[J]. 湖南包装, 2013(4):21—25.
XIAO Jun. Water-Based Polyurethane Adhesives Used in Food Packaging with High Energy Efficient and Zero Pollution [J]. Packaging in Hunan, 2013(4):21—25.
- [11] 唐岩. 聚氨酯复合粘合剂的食品安全现状分析[J]. 中国包装, 2014(9):44—45.
TANG Yan. Analysis of Food Safety Polyurethane Composite Adhesive[J]. Packaging in China, 2014(9):44—45.
- [12] PAN B S, KUO J M. Seafoods and Quality[M]. New York: Chemistry Processing Technology Springer, 2000.
- [13] MOTTRAM D S. Flavour Formation in Meat and Meat Products: A Review[J]. Food Chemistry, 2001, 62(4):415—424.
- [14] LASKIN J, FUTRELL J H. Activation of Large Ions in FT-ICR Mass Spectrometry[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2005, 24(2):135—167.
- [15] GROSS J H. Mass Spectrometry[M]. 2nd Edition. Berlin: Springer, 2011.