

顶空/气相色谱-质谱联用结合化学计量学分析 金属油墨印刷纸制品中气味物质

景波, 杨青华, 林勤保*

(暨南大学 包装工程研究所, 产品包装与物流广东普通高校重点实验室, 广东 珠海 519070)

摘要: 利用顶空/气相色谱-质谱联用法结合化学计量学分析3种原纸板及3种金属油墨印刷纸板中的挥发性物质及其差异。将样品剪裁后经顶空/气相色谱-质谱(HS/GC-MS)检测, 结合MS-DIAL软件解卷积、NIST质谱库和物质保留指数定性分析, 采用峰面积归一法计算各物质的相对含量, 并计算相对气味活性值(ROAV), 分析金属油墨印刷纸板中关键气味贡献物质及其影响。结果表明, 所有纸样中共检出63种化合物, 其中鉴定出46种挥发性物质, 包括醛类、酮类、烷烃类和烯烃类等化合物。金属油墨印刷后使得纸板产生更多醛酮类挥发性化合物, 影响纸板整体的气味特征。筛选出苯甲醛、正辛醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、正癸醇、2-戊基呋喃等19种关键气味物质, 建立主成分分析(PCA)、正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)及层次聚类分析(HCA)模型, 区分效果不明显, 结果说明这些物质在不同原纸板及其金属油墨印刷纸板中均有分布。

关键词: 顶空/气相色谱-质谱法; 多元统计学; 金属油墨; 挥发性物质; 气味

中图分类号: O657.7; TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2022)06-0873-09

Determination of Odour Substances in Metallic Ink-printed Paperboards by Headspace Gas Chromatography – Mass Spectrometry with Chemometrics Approach

JING Bo, YANG Qing-hua, LIN Qin-bao*

(Key Laboratory of Product Packaging and Logistics, Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, China)

Abstract: A headspace gas chromatography – mass spectrometry (HS/GC – MS) with chemometrics was developed for analysis of the main volatile substances in three raw paperboards and three metallic ink-printed paperboard samples. The volatile substances in sample fragments were analyzed by HS/GC – MS, followed by MS – DIAL deconvolution, NIST mass library and retention index match. Meanwhile, the relative contents of peaks as well as the relative odour active values (ROAV) were calculated to analyze the key odour substances and their impacts. The results obtained showed that, a total of 63 volatile compounds were detected in all paperboard samples, of which 46 volatile compounds were identified, mainly including aldehyde, ketones, alkane and alkene substances. More aldehydes and ketones compounds were found in the paperboard samples printed with different metallic inks, affecting the overall sensory evaluation. 19 key odour substances were selected, including benzaldehyde, *n*-octanaldehyde, (E, E)-2, 4-heptadienaldehyde, *n*-decanol, 2-amylfuran, and their models of principal component analysis (PCA), orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS – DA) and hierarchical cluster analysis (HCA) were established, showing that the key odour substances (ROAV > 10) had unobvious effect and distributed in different raw paperboards and the metallic ink-printed products.

Key words: headspace gas chromatography – mass spectrometry; multivariate statistical analysis; metallic ink; volatile substances; odour

不同纸浆层经过打浆、抄造、压光、填料等工艺后, 赋予纸板一定的表面及抗压性能, 再经过涂布等后续处理, 使得纸板具有良好印刷适性^[1]。金属油墨是包含不同金属颜料配比的油墨, 经印刷干燥后可使纸制品包装表面或图案上具有金属光泽, 以提升质感吸引消费者。然而, 食品经过印刷纸制

材料包装后产生的异味问题,造成了消费者食品感官特性的厌恶,需引起广泛关注。纸和纸板中的挥发性有机化合物十分复杂,其中醛类物质(如庚醛等)具有较低的气味阈值^[2],在包装前后的长时间内均易被消费者感知^[3]。油墨中的复杂组分,特别是不同组分的金属油墨,胶印后在金属氧化或结膜干燥过程中容易产生较强刺激的气味,包装制品也比普通油墨印刷具有更明显的气味。因此,金属油墨印刷的纸包装制品带来的异味问题也需要引起重点关注。

众多学者研究了纸材料中的挥发性物质。Wilk 等^[4]使用气相色谱-质谱(GC-MS)法分析纸张中的醛类气味物质^[2],并将己醛作为气味指标研究其在纸张气味变化中的应用。Pugh^[5]对比了添加铜粉的化学热磨机械浆(CTMP)纸板在不同温度下不同时间内气味物质的变化,检出己醛、(E)-2-辛烯醛、戊醛等多种醛类物质;Landy 等^[6]通过静态顶空和固相微萃取法分析了不同批次的印刷和非印刷巧克力包装用标签纸,发现4-苯基-1-环己烯是非印刷纸张乳胶气味的主要来源,且10余种醛类和酮类气味物质来源于印刷油墨树脂的氧化。Donetzhuber 等^[7]测定了欧洲产的原生纤维和回收纤维纸张中醛类、醇类、酮类、烷烃类等挥发性物质的迁移情况,发现原生纤维纸板中印刷纸样的化合物数量比未印刷纸样多32%。张珍红等^[8]采用静态顶空/气相色谱-质谱联用法测定6种食品接触用纸中的挥发性气味物质并进行贡献度分析,鉴别出51种挥发性气味成分,包括醛类、酮类、醇类、烷烃类、芳香烃类、烯烃类、杂环类、酯类、醚类、羧酸类等10大类。本文对多种纸制品包装材料,包括不同来源的原纸板及3种金属油墨印刷后纸板中的挥发性物质进行顶空/气相色谱-质谱(HS/GC-MS)分析,并对部分关键气味物质建立化学计量学模型,分析其在不同纸板样品中的分布差异性。

1 实验部分

1.1 实验材料

3种白卡纸原纸板分别来源于美国、中国和瑞典,编号为P1~P3;3种金属油墨分别由两个厂家提供,分为单、双组分,对应印刷白卡纸及信息见表1,均符合相关地区食品接触包装材料的法规要求。

表1 实验中纸板样品的信息
Table 1 Informations of the card paperboard samples used in the present study

No.	Type	Sample description	Printing density(mean $\pm$ SD, $n = 3$)
P1	Coated paperboard	Solid bleached sulphate(SBS) 296 gram	—*
P2	Coated paperboard	Chemi-thermo-machchemical pulp(CTMP) 300 gram	—
P3	Coated paperboard	Coated two sides(C2S), 300 gram	—
G1	Gold ink	1# manufacturer, one-component	—
G2	Gold ink	2# manufacturer, two-component	—
G3	Gold ink	1# manufacturer, one-component	—
P1G1	Printed paperboard	Raw paperboard(P1) printed by ink G1	0.71 $\pm$ 0.008
P1G2	Printed paperboard	Raw paperboard(P1) printed by ink G2	0.73 $\pm$ 0.005
P1G3	Printed paperboard	Raw paperboard(P1) printed by ink G3	0.68 $\pm$ 0.005
P2G1	Printed paperboard	Raw paperboard(P2) printed by ink G1	0.76 $\pm$ 0.005
P2G2	Printed paperboard	Raw paperboard(P2) printed by ink G2	0.78 $\pm$ 0.005
P2G3	Printed paperboard	Raw paperboard(P2) printed by ink G3	0.74 $\pm$ 0.012
P3G1	Printed paperboard	Raw paperboard(P3) printed by ink G1	0.71 $\pm$ 0.000
P3G2	Printed paperboard	Raw paperboard(P3) printed by ink G2	0.73 $\pm$ 0.000
P3G3	Printed paperboard	Raw paperboard(P3) printed by ink G3	0.68 $\pm$ 0.005

* indicates none description; printing density is measured by X rite exact spectrophotometer

1.2 试剂与仪器

正构烷烃($C_7 \sim C_{40}$)混合标准溶液(1 000 mg/L, 色谱纯), 购于 Sigma-Aldrich 贸易有限公司(中国)。7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪、7697A 顶空进样器(美国 Agilent 公司); AR224CN 电子天平(常州奥豪斯仪器有限公司); DRK203B 型测厚仪(济南德瑞克仪器有限公司); 20 mL 顶空瓶(美国 Agilent 公司); MS-DIAL 软件, 版本 Version 4.48(日本 Riken 可持续资源科学中心)。

1.3 仪器条件

顶空条件: 平衡温度: 150 $^{\circ}\text{C}$, 定量环温度: 160 $^{\circ}\text{C}$, 传输线温度: 170 $^{\circ}\text{C}$; 平衡时间: 30 min; GC 循环时间: 45 min; 进样时间: 0.5 min; 压力平衡时间: 0.5 min。

GC 条件: Agilent HP-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 后进样口温度: 250 °C; 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 传输线温度: 280 °C; 载气: 氦气, 流速 1.0 mL/min; 进样量: 1 mL, 不分流; 升温程序: 初始温度 40 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 升至 280 °C, 保持 6 min。

MS 条件: 电离方式: EI; 电离能量: 70 eV; 溶剂延迟: 3 min; 质量扫描范围: m/z 35 ~ 550。

1.4 实验方法

1.4.1 样品处理 将样品剪成规格约 5 mm × 5 mm 碎片, 分别准确称取 2 g(精确至 0.01 g), 放入 20 mL 顶空进样瓶中迅速密封, 待测定。每种样品平行测定 3 次。

1.4.2 保留指数计算 取正构烷烃标准品稀释至 10 mg/L, 取 100 μL 至顶空瓶中迅速密封, 按上述实验条件进行检测, 利用 MassHunter 工作站的 NIST 17 谱库检索, 并记录正构烷烃的出峰信息及保留时间, 采用线性升温公式计算样品中各组分的保留指数(RI), 用于准确性^[9-10]。

$$RI = 100n + \frac{100(t_x - t_n)}{t_{n+1} - t_n} \quad (1)$$

式中: n 为正构烷烃的碳数; t_x 为被测组分的保留时间, min; t_n 表示碳数为 n 的正构烷烃的保留时间, min; t_{n+1} 表示碳数为 $n+1$ 的正构烷烃的保留时间, min。

1.4.3 相对气味活性值评价方法 利用相对气味活性值(Relative odour activity value, ROAV)评价气味物质对样品整体气味的贡献程度^[11]。将样品中具有最高 ROAV 的物质定义为参照物质, 其 ROAV 为 100, 并以此计算其他组分的 ROAV。当化合物的 ROAV ≥ 1 时, 认为该物质是样品气味的主要贡献物质, 对整体气味起决定性作用; 当 $0.1 \leq \text{ROAV} < 1$ 时, 该组分则为辅助气味物质, 起辅助或修饰作用^[11]。本文重点关注 ROAV 值大于 10 的关键挥发气味物质。

$$\text{ROAV}_x = 100 \times \frac{c\%_x}{c\%_i} \times \frac{d_i}{d_x} \quad (2)$$

式中: $c\%_x$ 为某组分的相对含量; $c\%_i$ 为气味活度值最高组分的相对含量; d_x 为某组分的气味阈值; d_i 为气味活度值最高组分的气味阈值。

1.5 MS-DIAL 筛查定性

利用 MS-DIAL(<http://prime.psc.riken.jp/compsms/msdial/main.html>)软件对 GC-MS 分析得到的样本数据进行转换、解卷积, 结合保留指数和 NIST 库准确性。设置数据类型为“Centroid data”, 质量数分析范围为 40 ~ 600 Da, 最小峰高设置为 2 000。在保留指数的容差值为 20, 质荷比容差值为 0.5 Da 条件下, 当 EI 相似性阈值为 70%, 且综合得分在 80% 以上时, 本文认为所匹配物质定性准确。

2 结果与讨论

2.1 纸板样品中挥发性物质分析

利用 HS/GC-MS 法分别对 12 种印刷与非印刷纸板样品中的挥发性化合物进行分析, 其中样品 P1G1 的总离子流图如图 1 所示。利用 MS-DIAL 软件对样品数据解卷积处理, 通过将数据质谱信息与 NIST 质谱库中的标准质谱进行比较, 结合化合物的保留指数对比, 准确性所有挥发性有机化合物并导出数据矩阵用于分析, 采用峰面积归一法计算各组分的相对含量, 通过查阅文献及相关气味物质网站(<https://www.flavornet.org/>), 筛选出气味物质及其特征描述^[9], 利用气味物质相对含量及其在空气中的气味阈值计算出不同纸样中气味物质的相对气味活性值^[12]。

12 种纸样板中共检出 63 种挥发性物质, 其中烷烃类化合物 6 种, 烯烃类化合物 5 种, 醛类化合物 16 种, 酮类化合物 12 种, 醇类 9 种, 以及呋喃类等化合物。如图 2 所示, 3 种原纸板中, 醇类、芳香烃类化合物以及其他类中的酯类等物质的相对含量均较低。醛类和烷烃类化合物在 P1 纸样中相对含量更高, 分别为 13.23% 和 9.18%, 部分其他类物质在 P1 中同样具有较高的相对含量, 如呋喃类(7.33%); 而 P3 样板中主要有醛类和酮类化合物, 相对含量分别为 12.60%、17.19%。结果表明, 3 类原纸板中醛酮类化合物的含量更高, 其次是烷烃类化合物, 与 Donetzhuber 等^[7]的研究结果相似。

在鉴定出的 46 种挥发性化合物中, 根据气味阈值和网站共筛选出 41 种影响油墨印刷纸板及其原纸板感官的气味物质, 如表 2 所示。12 种纸样中共同检出多种化合物, 包括十四烷、十八烷、庚醛、苯甲

醛、壬醛、2-庚酮、苯乙酮等醛酮类物质，以及2-戊基呋喃等。在P1G1、P1G2、P1G3样板中检出且未在P1原纸样中检出的物质有正庚烯、苯乙烯、4-苯基-1-环己烯、2-甲基-3-戊醇、2-乙基己醇、正癸醇、葑酮、2-癸酮、十一醛、乙苯、棕榈酸甲酯等；在P2原纸样板及印刷纸板中，有较多醛酮类化合物未在印刷后的纸板中检出，如正辛醛、(E)-2-壬烯醛、癸醛等物质；在P3G1、P3G2、P3G3样板中检出但未在P3纸板检出的物质有十六烷、正庚烯、4-苯基-1-环己烯、(E)-2-庚烯醛、2-乙基己醇等；而在原纸板中同样单独检出某些化合物，如(E)-2-壬烯醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、十一醛、十二醛等物质。

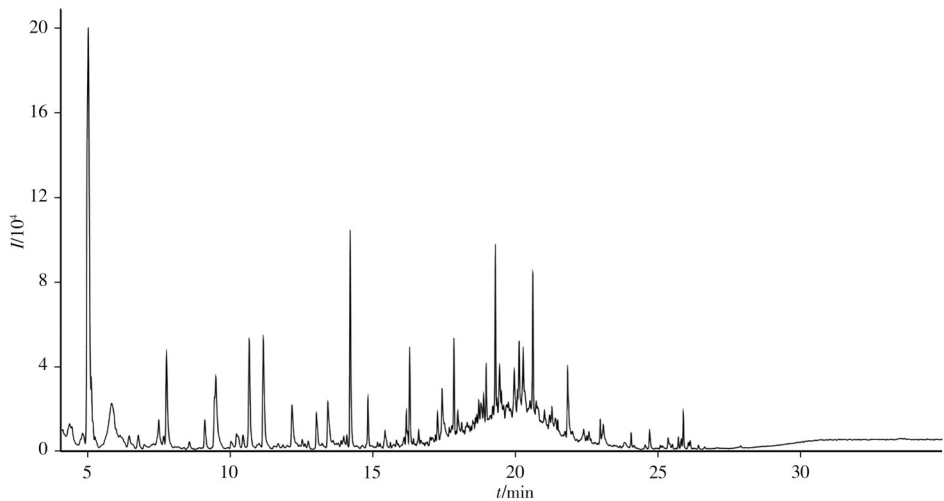


图1 典型样品(P1G1)中挥发性化合物的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile compounds in typical paper sample (P1G1)

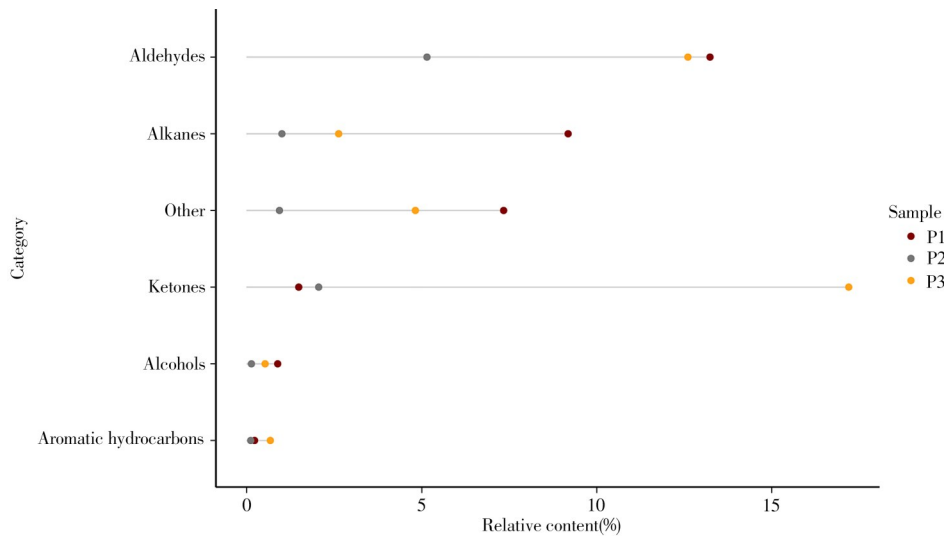


图2 原纸样中不同种类挥发性化合物的相对含量

Fig. 2 Categories and their relative contents of volatile compounds in raw paperboard samples

Table 2 Analysis results of odour compounds and relative odour activity value in all paperboard samples															
No.	Compound	Odour characteristics ^[9]	Sensory thresh- old in air ^[12] (mg/m ³)	Relative odour active value(ROAV)											
				P1	P2	P3	P1G1	P1G2	P1G3	P2G1	P2G2	P2G3	P3G1	P3G2	P3G3
Alkanes															
1	Tridecane (十三烷)	Alkane(烷烃味)	42.00	— [*]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Tetradecane (十四烷)	Alkane(烷烃味)	5.00	0.05	0.52	0.02	0.12	0.12	0.01	0.39	0.17	0.17	0.05	0.07	0.08
3	Hexadecane (十六烷)	Alkane(烷烃味)	0.50	—	—	—	—	—	—	0.85	0.45	0.76	0.50	1.20	2.39
4	Octadecane (十八烷)	Alkane(烷烃味)	0.02	1.06	4.35	5.63	0.49	0.48	0.09	3.58	1.99	4.59	11.93	22.91	37.80

(续表2)

No.	Compound	Odour characteristics ^[9]	Sensory threshold in air ^[12] (mg/m ³)	Relative odour active value(ROAV)											
				P1	P2	P3	PIG1	PIG2	PIG3	P2G1	P2G2	P2G3	P3G1	P3G2	P3G3
Olefins															
5	1-Heptene (正庚烯)	—	1.50	—	—	—	0.18	0.17	0.03	—	—	—	0.01	0.24	3.49
6	Styrene (苯乙烯)	Balsamic, gasoline (香膏、汽油味)	0.14	—	18.63	—	0.08	1.27	0.02	9.52	7.33	5.01	0.83	10.73	2.27
7	4-Phenyl-1-cyclohexen(4-苯基-1-环己烯)	Pungent odour (刺激性气味)	0.01	—	—	—	2.80	5.74	0.84	—	—	—	5.60	29.09	40.01
8	1-Decene (正癸烯)	—	1.50	—	—	—	—	—	—	0.46	0.30	0.43	—	—	—
9	Undecene (十一烯)	Wine(酒香)	570	—	—	—	—	—	—	0.003	0.002	0.002	—	—	—
Aldehydes															
10	Heptanal (庚醛)	Fat, citrus, rancid (脂肪味、柑橘味、酸败腐臭味)	0.26	0.86	3.34	0.20	1.36	1.44	0.61	2.00	1.28	2.17	0.72	2.41	5.81
11	Benzaldehyde (苯甲醛)	Almond, burnt sugar (杏仁味、焦糖味)	0.61	0.62	28.01	1.08	0.65	1.79	0.33	11.56	12.51	8.73	1.44	10.04	4.06
12	Octanal (正辛醛)	Fat, soap, lemon (脂肪味、肥皂味、柠檬味)	0.02	5.77	10.35	0.15	14.80	14.83	5.61	—	—	—	13.03	25.60	41.05
13	(<i>E, E</i>)-2, 4-Heptadienal ((<i>E, E</i>)-2, 4-庚二烯醛)	Nut(坚果香味)	0.06	0.04	4.58	1.11	—	—	1.13	—	—	—	1.14	0.81	43.00
14	<i>m</i> -Tolualdehyde (间甲基苯甲醛)	—	0.60	—	—	—	—	0.21	—	—	—	—	—	—	—
15	Nonanal (壬醛)	Fat, citrus (脂肪味、柑橘味)	0.02	19.76	100.00	18.16	26.77	31.20	8.34	100.00	100.00	100.00	24.10	58.80	100.00
16	(<i>E</i>)-2-Nonenal ((<i>E</i>)-2-壬烯醛)	Cucumber, fat (黄瓜味、脂肪味)	0.003 6	4.25	96.62	2.05	15.01	16.76	7.37	—	—	—	—	—	—
17	Decanal (癸醛)	Orange peel, lemons (橙皮味、柠檬味)	0.002 6	19.76	100.00	18.16	60.38	56.27	9.22	—	—	—	100.00	100.00	66.84
18	(<i>E, E</i>)-2, 4-Nonadienal ((<i>E, E</i>)-2, 4-壬二烯醛)	Fat, fruit (脂肪味、果香)	0.000 2	100.00	—	100	100	100	100	—	—	—	—	—	—
19	Undecanal (十一醛)	Citrus(柑橘类香)	0.14	—	—	0.17	0.49	0.63	0.08	—	—	—	—	—	—
20	Lauryl aldehyde (十二醛)	Oil, piquancy, sweet(油味、辛辣味、甜味)	0.01	3.07	17.13	0.99	9.87	9.61	1.24	20.01	8.51	5.49	—	—	—
21	Heptenal ((<i>E</i>)-2-庚烯醛)	Biscuit, cream (饼干味、奶油味)	2.40	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.02	0.96
Ketones															
22	2-Heptanone (2-庚酮)	Soap(肥皂味)	0.02	1.48	0.21	6.54	12.34	16.05	3.34	6.16	4.98	5.39	7.28	51.57	45.44
23	Acetophenone (苯乙酮)	Must, flower, almond (霉味、花香、杏仁味)	1.50	0.07	2.87	1.03	0.04	0.41	0.38	1.77	2.46	1.43	0.45	3.31	1.36
24	Fenchone (葑酮)	Fruit, flower (果香、花草香)	2.30	—	—	—	0.01	0.02	—	—	—	—	—	—	—
25	2-Decanone (2-癸酮)	—	0.11	—	—	—	0.30	0.33	0.05	—	—	—	—	—	—
26	2-Nonanone (2-壬酮)	Milk, soap (奶香、肥皂味)	0.03	—	—	0.36	—	—	—	—	—	—	0.78	10.98	2.32
Alcohols															
27	Heptanol (正庚醇)	Chemical (化学试剂味)	1.00	0.03	—	—	0.06	0.07	0.46	—	—	—	—	—	—

(续表2)

No.	Compound	Odour characteristics ^[9]	Sensory threshold in air ^[12] (mg/m ³)	Relative odour active value(ROAV)											
				P1	P2	P3	PIG1	PIG2	PIG3	P2G1	P2G2	P2G3	P3G1	P3G2	P3G3
28	Oct-1-en-3-ol (1-辛烯-3-醇)	Mushroom (蘑菇味)	0.05	0.12	—	0.07	2.61	2.35	12.14	—	—	—	1.06	2.94	32.72
29	2-Methyl-3-pentanol (2-甲基-3-戊醇)	—	0.42	—	—	—	0.01	1.47	0.19	—	—	—	1.05	9.33	9.52
30	2-Ethylhexanol (2-乙基己醇)	—	0.40	—	—	—	0.70	0.80	0.07	3.68	2.78	2.24	1.55	5.78	3.78
31	1-Octanol (正辛醇)	Grease, citrus (油脂味、柑橘味)	0.02	0.36	—	—	7.24	4.33	1.49	—	—	—	—	—	—
32	Decan-1-ol (正癸醇)	Flowers, grease (花香、油脂味)	0.01	—	—	—	28.82	7.07	1.79	—	—	—	—	—	—
33	1-Dodecanol (月桂醇)	Grease(油脂味)	1.20	0.04	—	0.01	0.04	0.05	0.01	0.22	0.01	0.07	—	—	—
Esters															
34	Methyl palmitate (棕榈酸甲酯)	Grease(油脂味)	2.00	—	—	—	3.29	3.77	0.83	0.01	—	0.31	0.02	—	2.18
Aromatic hydrocarbons															
35	Ether (乙苯)	—	0.03	—	—	—	6.75	1.15	0.50	29.41	9.30	9.72	—	—	—
36	<i>m</i> -Xylene (间二甲苯)	Aroma (芳香气味)	0.05	—	—	—	—	—	—	11.03	4.72	3.91	—	—	—
37	Cumene (异丙苯)	Aroma (芳香气味)	0.04	—	—	—	—	—	—	2.88	1.50	1.34	—	—	—
38	Naphthalene (萘)	Tar(焦油味)	0.45	0.14	1.74	0.36	—	—	—	0.17	0.03	0.16	1.07	3.36	2.62
Furans															
39	2-Amylfuran (2-戊基呋喃)	Green bean, butter (青豆味、奶油味)	0.27	3.11	8.86	1.86	5.48	6.17	31.44	4.02	2.34	8.52	1.67	5.49	73.58
40	2-Butylfuran (2-丁基呋喃)	Pungent odour (刺激性气味)	0.01	—	—	—	—	—	—	9.72	8.70	17.92	—	—	—
Other															
41	1, 3-Diaminopropane (1, 3-丙二胺)	Ammonia (氨气味)	12 400	—	—	—	0.03	0.03	0.08	—	—	—	—	—	—

“—” indicates no detected or none description; sensory threshold for the air medium is used only

对样板中挥发性化合物种类和样本间进行热图分析对比，如图3所示，在印刷3种不同组分金属油墨(G1、G2、G3)后，纸板样品中的醛类物质、呋喃类化合物明显增加，醇类、酮类和酯类化合物的相对含量略微增加，苯环化合物、酯类的相对含量无明显变化，而烷烃类化合物略微减少。P1纸板印刷油墨G3后，呋喃类化合物的相对含量达到22.07%，这一显著的含量变化同样出现在其余两种G3油墨印刷后纸板(P2G3、P3G3)中。此外，相比原纸板，P3G3中呋喃类化合物的相对含量为21.94%，P2G3中呋喃类的相对含量为9.66%。纸样PIG1、PIG2中醛类物质的相对总含量分别为13.58%、16.51%，而P3G1、P3G2中醛类化合物的相对含量分别为21.24%、24.22%。P1原纸板相比另外两种原纸板，呋喃类化合物的相对含量更高，而在P3样板中酮类化合物的相对含量更高(为17.19%)，单组分油墨G3中呋喃类化合物的含量略高，而单组分G1油墨和双组分G2油墨中醛类化合物的含量较高。结果表明，不同原纸板及其油墨印刷纸之间的化合物具有明显差异。在相同原纸板样品中，如PIG1、PIG2、PIG3之间呈现相似的变化规律，而不同原纸板间的差异较为不同，所有P1和P3非印刷和印刷纸板中检出更多的醛类化合物，而在P2原纸板中恰恰相反，无法在其印刷纸板中相应检出，这可能是原纸板的影响，检出化合物更多。3种原纸板的生产差异及不同厂家的油墨、生产工艺，均可能是导致醛类、酮类以及呋喃类化合物含量差异较明显的原因。

2.2 纸板样中关键气味物质分析

本文重点考察样板中所有ROAV在10以上的19种高气味物质，认为它们是纸样气味的最主要贡献物质。如图4所示，在所有纸样中，壬醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E)-2-壬烯醛和癸醛具有明显较高

的相对气味活性值。壬醛在P2原纸板及其印刷纸板中的相对含量较高, 因此尽管壬醛的气味阈值较高, 也容易被人们感知。 (E, E) -2, 4-壬二烯醛、 (E) -2-壬烯醛和癸醛的气味阈值相对较低, 在低浓度下也会引起人们的察觉, 此类物质感官评价具有相似的气味特征, 主要为脂肪香、肥皂味或柑橘味, 可能是造成油墨印刷纸板出现脂肪味等异味的主要来源。Wiik 等^[2]研究认为纸张包装材料中的醛类物质可能来源于纸张本身、溶解在纤维原料中及吸附在纸张纤维表面的挥发性化合物。

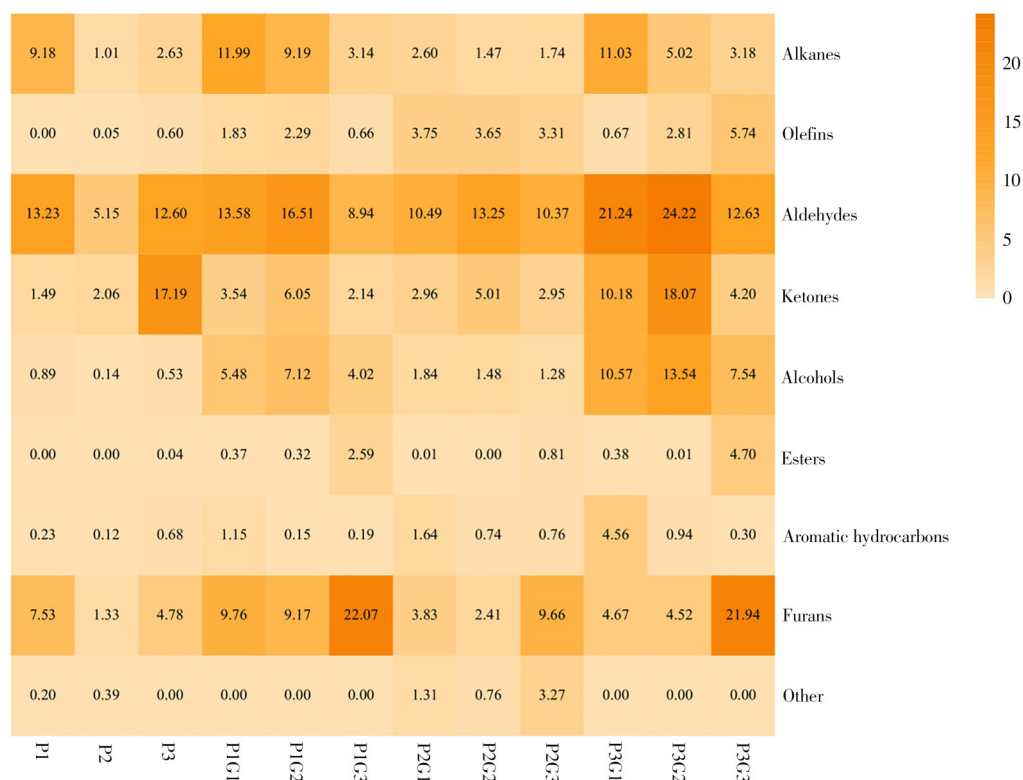


图3 纸板样本中挥发性物质种类的热图可视化

Fig. 3 Heatmap visualization of volatile compound categories in paperboard samples

此外, 醛酮类化合物还有苯甲醛、正辛醛、 (E, E) -2, 4-庚二烯醛、十二醛、2-庚酮以及2-壬酮。苯甲醛的感官评价为甜味、果香、杏仁味或樱桃味, 低浓度的苯甲醛多表现为杏仁香, 而高浓度的苯甲醛则会产生水果香^[13]。苯甲醛可作为涂料或油墨的组成成分^[14], 在G2双组分油墨中含量更加明显。正辛醛在两种单组分油墨中均有检出, 主要表现为芳香气味和油脂味, 十二醛表现出辛辣味及蜡的气味, 2-庚酮和2-壬酮具有肥皂般的气味, 而这些物质会对纸板包装产生负面影响。

正癸醇呈现轻微的花香, 主要表现出油脂和蜡的感官气味; 1-辛烯-3-醇则具有类似蘑菇的香味, 乙苯和苯乙烯具有油脂味和刺激性气味, 乙苯可能是生产过程中的残留, 一般用于苯乙烯合成, 而苯乙烯是造纸工业中常用的湿部增强剂、表面施胶剂等助剂合成原料^[15-16]; 十八烷有明显的烷烃味, 通常来源于造纸时的必需原料煤焦油, 在工业造纸废水中也发现这类烷烃物质^[17]。2-戊基呋喃具有明显的青豆和奶油香味, 而2-丁基呋喃则表现出强烈的刺激性气味, 来源于碳水化合物的热裂解及脂类的氧化降解等^[18]。

2.3 化学计量学分析

通过化学计量学进行探索性数据分析, 以验证上述筛选气味物质对表征原纸板与油墨印刷纸板样之间差异的效果^[19]。主成分分析(PCA)可对数据矩阵进行合理化方差处理, 以降低数据的复杂性和维数^[20]; 而正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)是基于偏最小回归算法和正交信号矫正进行监督式差异性分析, 以此探索不同样品组间及样品组内部的差异^[21]; 层次聚类分析(HCA)能够将具有相似变化的变量树状聚类, 呈现样本之间的关联性。

分别对19种筛选物质建立OPLS-DA、PCA及HCA分析模型(如图5), 结果表明ROAV大于10的气味物质所起的区别效果有限。OPLS-DA模型和PCA模型能够一定程度解释不同原纸中气味物质的含量差异性, 但效果并不显著。如图5所示, P1、P2及其印刷纸板样品分布相对集中, 而P3及印刷纸

板的 OPLS-DA 相对分散不均匀, 表明筛选的气味物质在 P1、P2 原纸板及油墨印刷纸板中的相对气味活性值具有差异, 能够区分这两种原纸及其印刷纸板。200 次预测检验结果为 $R^2 = (0.0, 0.443)$, $Q^2 = (0.0, -0.446)$, 部分预测值略高于实际值, 出现了过拟合现象, 说明该 OPLS-DA 模型对区分能力的解释性有限。HCA 聚类分析说明 P1、P2 纸板及其油墨印刷纸板间具有较好的相关性, 而 P3 纸板样品之间的相关性较差, 与 OPLS-DA、PCA 模型的结果相互印证。

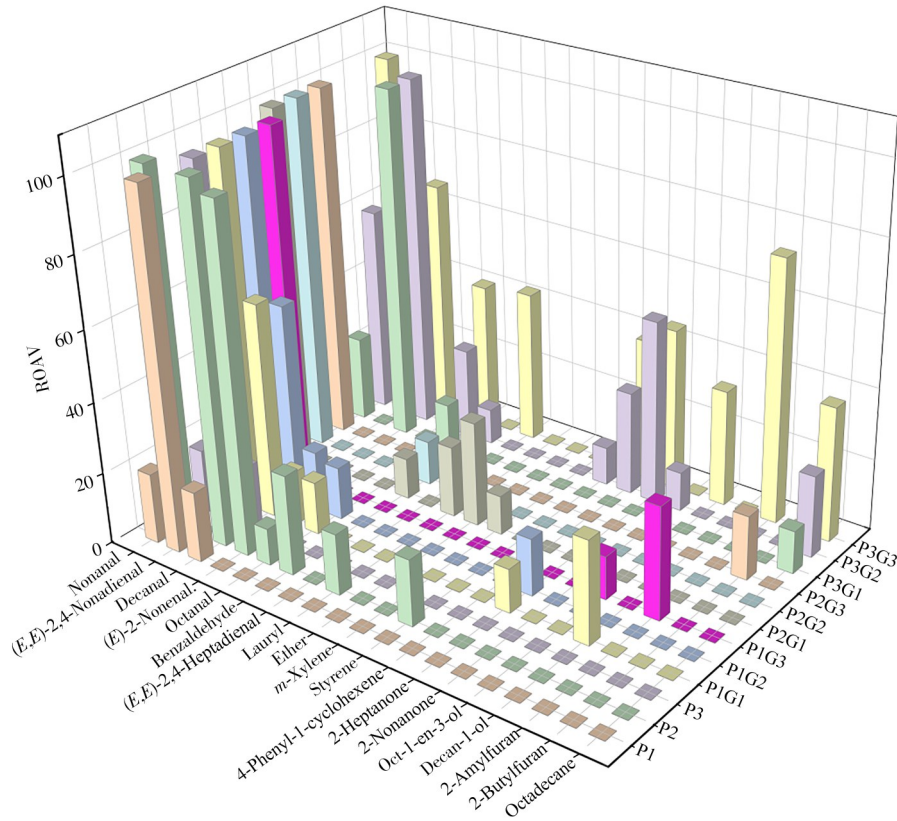


图4 纸板样本中关键气味物质($ROAV > 10$)的三维柱状图

Fig. 4 Three-dimensional bar graph of odour substances ($ROAV > 10$) in paperboard samples

综上所述, 对所有纸板样品进行挥发性化合物分析, 共检出 41 种气味物质, 其中 $ROAV$ 大于 10 的气味物质有 19 种。原纸板中醛酮类气味物质, 如壬醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E)-2-壬烯醛和癸醛等, 主要影响整体的感官评价。在干燥过程中金属组分的氧化作用, 导致金属油墨产生更多醛酮类化合物。在不同组分油墨印刷后, 其醛酮类化合物原料对纸制品的气味有着重要贡献, 呈现出强烈的脂肪味。同时某些风味物质, 如正癸醇、1-辛烯-3-醇、2-戊基呋喃等, 表现出较为愉悦的气味影响。而建立的 PCA、OPLS-DA 及 HCA 模型表明, 对纸板气味具有明显贡献的物质并不能很好区分 3 种原纸板及其金属油墨印刷纸板, 仅在 P1、P2 原纸及其印刷纸板间具有较好差异。

3 结 论

本文通过顶空/气相色谱-质谱联用法结合相对气味活性值分析 3 种原纸板及 3 组金属油墨印刷纸板的气味物质, 并利用化学计量学分析不同原纸板及其印刷纸板之间的差异性。3 种不同产地原纸板中的气味物质存在差异, 如醛酮类、呋喃类等, 而不同组分的油墨会由于原料差异及氧化干燥过程, 释放出更多壬醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、癸醛等醛酮类物质以及 2-戊基呋喃等气味物质, 对纸板的感官评价产生影响。OPLS-DA、PCA 及 HCA 模型表明, 这些气味物质在不同原纸板及其金属油墨印刷纸板中广泛分布。本文结果可为分析和改善金属油墨在纸制品上的应用及其气味影响提供研究基础。

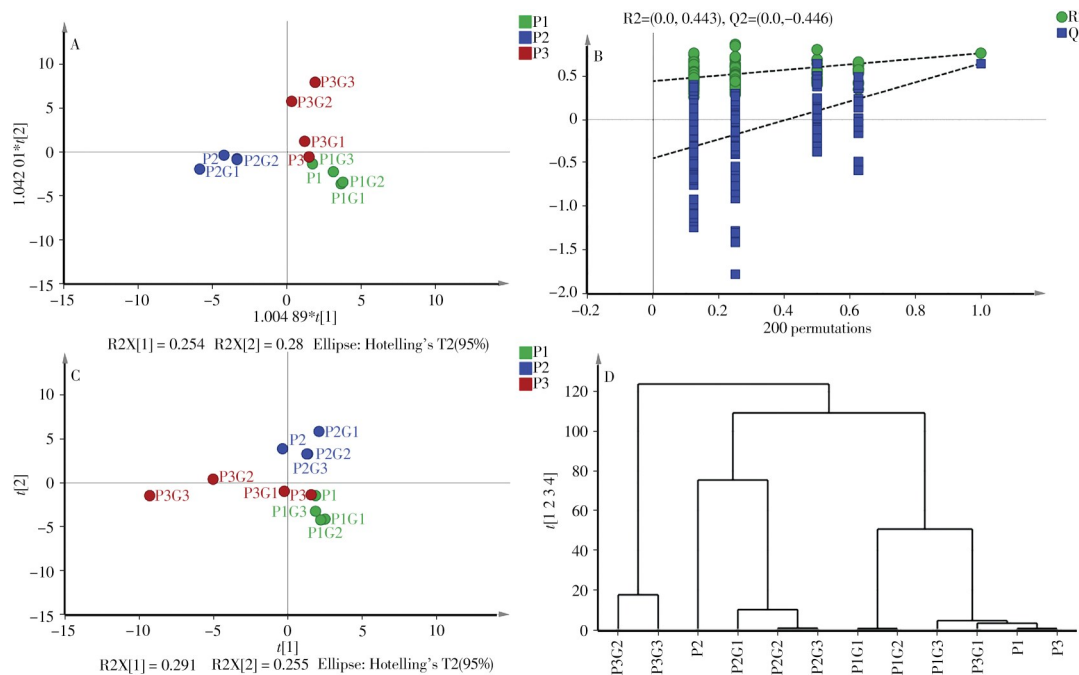


图5 气味物质(ROAV > 10)的OPLS-DA得分图(A)、200次置换检验图(B)、PCA得分图(C)与HCA图(D)

Fig. 5 OPLS-DA score plot(A), permutation tests of 200 times(B), PCA score plot(C) and HCA plot(D) of odour substances(ROAV > 10)

参考文献:

- [1] He B H, Zhang M Y, Chen G. *Principles and Engineering of Papermaking*. 4th ed. Beijing: Chinese Light Industry Press(何北海, 张美云, 陈港. 造纸原理与工程. 4版. 北京: 中国轻工出版社), **2019**; 304-314.
- [2] Wiik K, Helle T. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **1999**, 14(4): 268-272.
- [3] Tice P A, Offen C P. *Tappi J.*, **1994**, 77(12): 149-154.
- [4] Wiik K, Helle T. *Pap. Puu*, **2000**, 82(2): 110-112.
- [5] Pugh S. *Taint and Odour Phenomena in Carton-board Packaging Systems*. Leeds: University of Leeds, **1998**.
- [6] Landy P, Nicklaus S, Sémon E, Mielle P, Guichard E. *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, 52(8): 23-26.
- [7] Donetzhuber A, Johansson B, Johansson K, Lvgren M, Sarin E. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **1999**, 14(1): 48-60.
- [8] Zhang Z H, Lin Q B, Jing B, Li T. *J. Instrum. Anal.* (张珍红, 林勤保, 景波, 李煜. 分析测试学报), **2021**, 40(11): 1561-1570.
- [9] Zhang Y C, Lin Q B, Huang Z Y, Li Z, Li T. *Food Ferment. Ind.* (张宜彩, 林勤保, 黄湛艳, 李忠, 李煜. 食品与发酵工业), **2021**, 47(13): 268-273.
- [10] Fuller J, White D, Yi H, Colley J, Liu S. *Chemosphere*, **2020**, 260(5): 127589.
- [11] Song X C, Lin Q B, Fang H, Wu Y M, Wang Z W. *Food Sci.* (宋雪超, 林勤保, 方红, 吴宇梅, 王志伟. 食品科学), **2016**, 37(10): 198-202.
- [12] Van Gemert L J. *Compilations of Odors Threshold Values in Air, Water and Other Media*. 2nd ed. Li Z Y, Wang K, Mao D S, Jiang J X, transl. Beijing: Science Press(里奥·范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编. 2版. 李智宇, 王凯, 冒德寿, 蒋举兴, 译. 北京: 科学出版社), **2018**.
- [13] Chu F L, Yaylayan V A. *J. Agric. Food Chem.*, **2008**, 56(22): 697-704.
- [14] Vera P, Canellas E, Nerín C. *Food Chem.*, **2014**, 145(15): 237-244.
- [15] Li Z D, Li G Y. *Contemp. Chem. Ind.* (李子东, 李广宇. 沈阳化工), **1999**, (4): 7-8.
- [16] Li J W, Qiu H Y, Zhan H Y. *China Pulp Pap.* (李建文, 邱化玉, 詹怀宇. 中国造纸), **2005**, (2): 49-52.
- [17] Zhou J H, Zhang Z P, Wang S F. *J. Guangxi Univ.: Nat. Sci. Ed.* (周敬红, 章志萍, 王双飞. 广西大学学报: 自然科学版), **2011**, 36(2): 353-357.
- [18] Min D, Callison A, Lee H. *Food Sci.*, **2003**, 68(4): 1175-1178.
- [19] Johann G. *Mol. Inf.*, **2014**, 33(6/7): 454-457.
- [20] Ballabio D, Consonni V. *Anal. Methods*, **2013**, 5(16): 3790-3798.
- [21] Pinto R C, Trygg J, Gottfries J. *J. Chemom.*, **2012**, 26(6): 231-235.