

食品中不同种类风味物质对 LDPE 吸附现象的影响研究

孙一超¹, 卢立新^{1,2}

(1. 江南大学, 无锡 214122; 2. 中国包装总公司食品包装技术与安全重点实验室, 无锡 214122)

摘要: 采用 GC 法测定塑料薄膜 LDPE 对不同种类风味化合物(己醛、庚醛、乙酸丁酯、乙酸丙酯、戊酮、庚酮、异戊醇、辛醇)的吸附量, 研究具有不同官能团和分子结构的风味化合物对薄膜吸附过程的影响。试验结果表明: 从官能团角度看, LDPE 对醛类的吸附最为明显, 酮类、醇类次之, 同时 LDPE 与酯类之间也容易结合; 而对于同一类型的物质, 即具有相同官能团的风味化合物, LDPE 的吸附量会随着分子链中碳原子数量的增加而增大。

关键词: 塑料薄膜; 风味物质; 吸附; LDPE

中图分类号: TB484.3; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)01-0034-04

Effect of Flavor Compound Kinds on Absorption Behavior of LDPE Film

SUN Yi-chao¹, LU Li-xin^{1,2}

(1. Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Key Laboratory of Food Packaging Techniques and Safety of China National Packaging Corporation, Wuxi 214122, China)

Abstract: Absorption amount of different kinds of flavor compounds (n-hexanal, heptanal, butyl acetate, propylacetate, 2-heptanone, 2-pentanone, isopentyl alcohol, octyl alcohol) by LDPE film, and the influence of different kinds of functional groups as well as chemical compositions of the flavor compounds on the polymers' absorption properties, were investigated by using GC method. The results showed that the absorption amount of aldehydes, ketones and alcohols decreases in order as judged by the chemical functional groups of the flavor compounds; ester groups also shows a high affinity to LDPE; generally, the absorption amounts to flavor compounds with the same functional group increases as the number of carbon atoms in the flavor compounds increases.

Key words: plastic material; flavor compound; adsorption

近年来,塑料材料因其良好的机械性能、低廉的价格、便捷的生产工艺因素,在食品包装中的应用正日益广泛。从最初简单的包裹产品,到之后的能保证食品安全,延长其货架期,到现在人们希望塑料包装材料能对食品整体的风味起到控制作用。

塑料包装材料对风味物质的吸附作用主要体现在风味化合物透过材料外表面,渗入其内部的孔洞并与之结合,是一个包含分配和传质的过程。影响吸附过程的因素有很多。塑料包装材料的成形工艺,如吹塑、注塑或热压成形,也会使得聚合物内部的结晶区和不定形区重新分布,影响其吸附效应^[1-2]。食品与包装的接触方式中往往分为直接接触和间接接触。其中直接接触包括了气-固接触、液-固接触和固-固接触^[3],其中

液-固接触形式吸附最为明显^[3-4]。此外风味物质本身物化特性也影响着塑料材料的吸附结果。例如学者发现较之柠檬烯,沉香醇更易与 PE 结合,这与两者的沸点不同有着一定的关系^[5]。目前已有的研究只针对个别风味物质的吸附情况进行了试验,并没有系统性地得出风味化合物化学结构不同对吸附过程可能造成的影响,也不明确具有不同官能团的物质之间的吸附差异。

笔者以己醛、庚醛、乙酸丁酯、乙酸丙酯、戊酮、庚酮、异戊醇、辛醇这 8 种食品中常见的风味物质作为研究对象,选用适当的食品模拟物进行试验,用 GC 法测定不同时间段 LDPE 薄膜吸附量,直至其达到吸附平衡。针对吸附量、吸附速率与吸附平衡时间等参

收稿日期: 2012-11-07

作者简介: 孙一超(1987-),女,浙江人,包装工程硕士生,主攻食品包装技术与安全。

通讯作者: 卢立新(1966-),男,江苏人,博士,江南大学教授、博士生导师,主要从事食品包装技术与安全、运输包装等研究。

数,探讨不同温度条件下,风味化合物不同化学结构(官能团)对吸附过程的影响。

1 试验

1.1 材料

LDPE 薄膜,无锡市某塑料制品有限公司。厚度为 40 μm ,密度为 182 kg/m^3 。

1.2 仪器与试剂

主要试验仪器:THS-AOC-100 型恒温恒湿试验箱;KQ-50E 超声波水浴箱;SCIENTZ-09 型无菌均质机;岛津 GC-2010 色谱分析仪。

试剂:己醛由 Acorich 公司生产;庚醛由天津市光复精细化工有限公司生产;乙酸丁酯、乙酸丙酯、2-戊酮、2-庚酮、异戊醇、辛醇,均由国药集团化学试剂有限公司生产。

1.3 方法

1.3.1 模拟液的配置

根据食品类型的不同,美国 FDA 和欧盟 EC 都有相应的食品模拟物^[6]。试验中,只针对水性食品进行模拟分析,因此模拟液为带有某种风味物质的蒸馏水溶液,质量浓度为 100 mg/kg 。因上述风味化合物都较难溶于水,因此需先将要进行试验的挥发性物质配成一定浓度的乙醇溶液,再取 100 μL 加入去离子水中,经无菌均质机处理后,得到所需浓度的模拟水溶液(乙醇加入量较水含量很小,可忽略不计)。

1.3.2 吸附试验装置及储存条件

根据真实食品包装中液体产品体积和包装容器的体积比进行折算,在 20 mL 的吸附装置中,放入规

格为 5 cm \times 3 cm 的 LDPE。为保证无菌性,用 80% (体积分数)的乙醇对薄膜进行擦拭^[7],在无菌气体干燥后浸泡入盛有 20 mL 模拟液的吸附装置中,并以石蜡封口,分别遮光储存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 和 23 $^{\circ}\text{C}$ 的环境中,直至试验结束。

1.3.3 萃取方式

根据 Hambleton^[8]的方法,萃取时将塑料薄膜从样品瓶中取出,用酒精冲洗 10 s 后,用滤纸反复擦拭,擦干多余液体。然后将薄膜剪成小片,放入装有 10 mL 正己烷的样品瓶中,并以聚四氟乙烯垫片和铝盖封口。将封口后的样品瓶置于超声波水浴中常温超声 1 h。处理后的样品瓶静置 24 h,再提取其中萃取液进行 GC 分析。

1.3.4 风味物质分析方法

1) GC 色谱分析条件。色谱柱:微极性毛细色谱柱 RTX1701;检测器:FID 检测器;载气:高纯氮气,载气线性流速为 0.03 mL/s ;分流方式:分流,分流比 10:1;进样口温度:220 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度:250 $^{\circ}\text{C}$;柱温:初始温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,整个程序升温持续 26 min。

2) 标准曲线绘制。配置己醛、庚醛、乙酸丁酯、乙酸丙酯、戊酮、庚酮、异戊醇、辛醇标准溶液,质量浓度均为 10 mg/L 。用蒸馏水逐级稀释至 1, 2, 5, 8, 10 mg/L 。内标溶液质量浓度为 10 mg/L ,两者混合形成混合标准溶液后进行绘制。

3) 最低检测限的确定。逐级稀释标准样品,分别检测不同浓度时样品的吸收峰,以信噪比(S/N)= 3 计算,得出各物质的最低检测限,见表 1。

表 1 GC 方法的检出限和精密度

Tab.1 Detection limit and precision of GC method

风味物质	己醛	庚醛	乙酸丁酯	乙酸丙酯	戊酮	庚酮	异戊醇	辛醇
检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	3.5	4.1	4.0	3.8	2.7	3.4	1.7	2.0
RSD/%	1.2	1.4	0.7	0.5	1.1	2.1	1.3	1.6

1.3.5 吸附数据归一化处理

为了更好地描述吸附情况,将数据作标准化处理,将所有实验中的浓度统一用以下方式转换成单位质量的 LDPE 薄膜所吸附的标准风味物质的质量:

$$m_i = C_i V / m \quad (1)$$

式中: m_i 是单位质量 LDPE 所吸附风味化合物 i 的标准质量; C_i 是用 GC 测量得到的萃取液中风味物

质 i 的质量浓度; V 是萃取溶液体积; m 是塑料薄膜的质量。每个数据是 5 个平行试样的平均结果。

2 结果与分析

2.1 吸附平衡时间的确定

在 4 $^{\circ}\text{C}$ 和 23 $^{\circ}\text{C}$ 的储藏条件下,LDPE 对不同醛类、

酯类、酮类和醇类物质的吸附情况见图 1。可以看

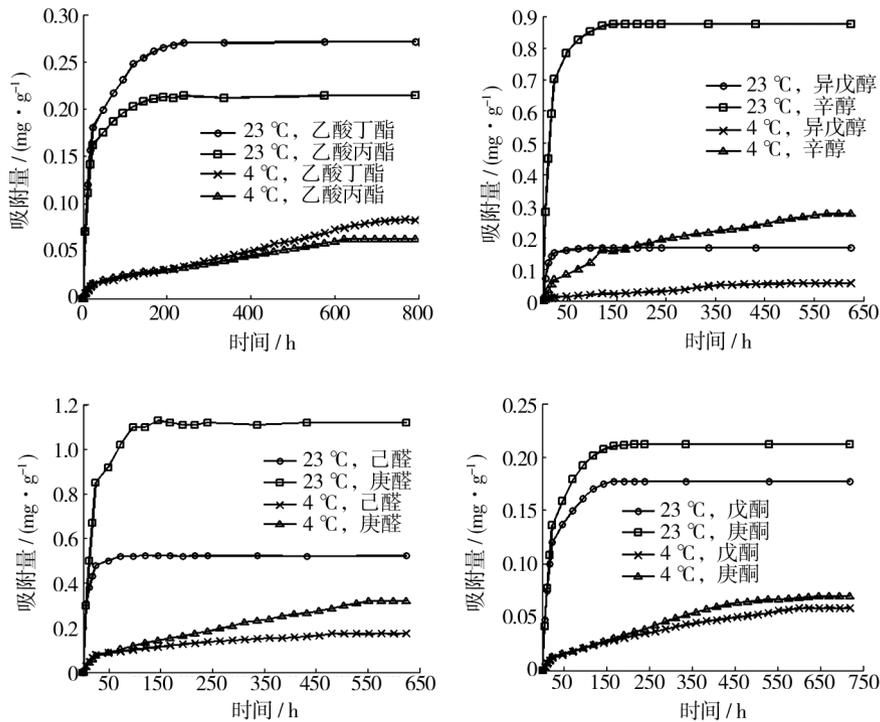


图 1 不同温度下 LDPE 对酯类、醇类、醛类和酮类的吸附量-时间曲线

Fig. 1 The amount-time of esters, alcohols, aldehydes, and ketones absorbed by LDPE at different temperature

出,风味物质种类的不同,即具有不同的官能团,塑料薄膜对其吸附平衡时间也不同。大体上看,醛类在 23 °C 时达到吸附平衡的时间最快,仅需 240 ~ 300 h;醇类次之,大致需要 360 ~ 450 h;酮类比醇类的平衡时间稍长,但区别不大;最后酯类达到平衡的时间较其他三者要长很多。由此可推出,在碳原子个数相同的情况下,具有不同官能团的风味物质被薄膜吸附达到平衡的时间依次为:酯类>酮类>醇类>醛类,这与 Laurent safa 等人^[7]的发现基本一致。

同时,当储存温度不同时,吸附平衡时间也会发生改变。在 4 °C 时,塑料薄膜吸附所达到的平衡时间远远要长于 23 °C 时的情况,之前吸附平衡最快的己醛由 240 h 变成了 1200 多小时,其他物质均有不同程度的减缓。由阿伦纽斯公式可知,当温度降低时,分子运动减弱,从而可能导致吸附过程延缓;同时,高温也会使得 LDPE 的结构发生变化,也会对吸附过程造成一定的影响^[9]。

2.2 吸附速率和吸附量

在常温(23 °C)的环境中,薄膜对风味物质的吸

附速率随着物质种类的不同而有所区别。LDPE 对醛类的吸附速率最快,这可能是因为在被 LDPE 吸附的过程中,物质本身与薄膜之间发生反应,起到类似塑化剂的作用。塑化反应使得薄膜中自由体积含量增加,用于吸附的“孔洞”的数量增多,吸附过程因此更为容易与迅速。其他风味物质吸附速率的快慢依次为醇类、酮类和酯类。同时尽管在吸附过程的中后期,相对分子质量较大的风味物质吸附速率远远大于小分子物质,但在吸附开始的最初 4 h 中,具有较小相对分子质量的物质吸附现象更明显,例如乙酸丁酯的吸附速率小于乙酸丙酯,己醛的吸附较之庚醛更快。这是由于在具有同一种官能团的物质中,具有较小分子质量的物质,其化合物扩散能力较强造成的,分子运动更为活泼,在 LDPE 中到达的区域范围也更广。同样的规律在 4 °C 环境中也成立。

LDPE 在不同温度下达到吸附平衡后,对 8 种物质的吸附总量分别见图 2。首先,温度的不同会造成

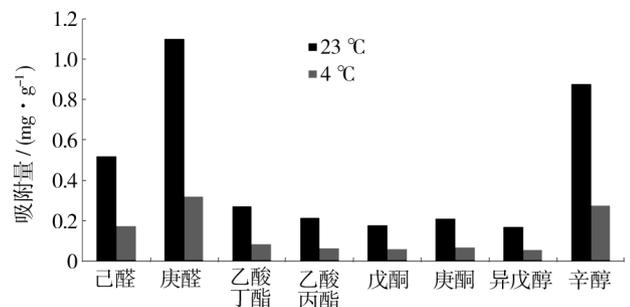


图 2 不同温度下达到吸附平衡时 LDPE 对酯类、醇类、醛类和酮类的吸附总量

Fig. 2 The total equilibrium absorption amount of esters, alcohols, aldehydes, and ketones absorbed by LDPE at different temperature

最终薄膜吸附量的不一样。在 23 °C 条件下,吸附量最高的庚醛含量为 0.876 mg/g,其次为辛醇 0.876 mg/g;而被吸附最少的物质为异戊醇,仅为 0.168

mg/g。当温度降为 4 ℃时,所有风味物质的吸附量都明显减少,庚醛量减少至 0.95 mg/g,异戊醇仅为 0.15 mg/g。高温条件造成物质吸附量增大的原因,除了使得物质分子运动加剧,还由于其会使得薄膜外观结构中链与链之间的结合力减弱,分子链断裂导致自由体积量增加,从而使风味吸附更为容易。另一个原因则可能是较高的温度加剧了薄膜膨胀,造成其结晶度降低。其次,官能团也是影响吸附反应的因素,由上述试验可知,2 种温度下不同种类化学物质的被吸附量从大到小依次为:醛类>酯类>酮类>醇类。同时在试验验证的物质中发现,具有相同官能团的风味物,其分子链中碳原子的数量越多,被吸附的量也越大。在吸附过程中,风味物质往往更容易与具有相似极性的薄膜相结合,而碳原子的数量多少即意味着非极性的强弱^[10],往往具有较多碳原子的物质,其极性就越弱,相对的非极性较强。在 LDPE 这种非极性的薄膜中,相同官能团的风味化合物的碳原子越多,就意味着吸附量也就越大,但并不是一味的增加碳链的长度就可使薄膜对物质的吸附量增加。有文献指出,风味物质的碳原子个数在 10 之内,各物质在薄膜中的吸附量才会随着碳原子个数的增加而呈上升的趋势。

3 结论

1) 温度是影响薄膜吸附过程的重要因素,风味物质的吸附速率和最终吸附总量都与之相关。温度越高,物质分子运动越活跃,薄膜中的自由体积就越多,结晶度变得越小,因此 LDPE 对风味物质的吸附速率就越快,吸附平衡量也越大。

2) 风味物质本身化学性质(官能团)也会造成吸附效果的不同。在 LDPE 薄膜中,醛类的吸附速率最快,然后依次为醇类、酮类和酯类;但对于整个吸附量来说,则是醛类>酯类>酮类>醇类。

3) 对于一系列具有相同官能团的风味物质,吸附量则与碳原子个数和碳链长度有一定关系。碳原子个数越多,极性越弱,在非极性薄膜 LDPE 中的吸附量也越大。

文中只针对单个风味物质进行研究,并没有探讨多个物质互相影响可能产生的结果,还需要进一步论证。

参考文献:

- [1] QIN Y, RUBINO M, AURAS R, et al. Impact of Polymer Processing on Sorption of Benzaldehyde Vapour in Amorphous and Semicrystalline Polypropylene [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110: 1509-1514.
- [2] 王志伟, 黄秀玲, 胡长鹰. 多类型食品包装材料的迁移研究 [J]. *包装工程*, 2008, 29(10): 1-7.
WANG Zhi-wei, HUANG Xiu-ling, HU Chang-ying. Study on Migration of Different Type Food Contact Materials [J]. *Packaging Engineering*, 2008, 29(10): 1-7.
- [3] DURY C, CHALIER P, DESOBRY S, et al. Multiple Mass Transfers of Small Volatile Molecules Through Flexible Food Packaging [J]. *Food Reviews International*, 2007, 23: 199-255.
- [4] SHIMODA M, IKEGAMI T, OSAJIMA Y. Sorption of Flavor Compounds in Aqueous Solution into Polyethylene Film [J]. *Science Food Agriculture*, 1988, 42: 57-63.
- [5] LANDOIS G J, HOTCHKISS J H. Food and Package Interactions [M]. Washington, D. C.: J H Hotchkiss, 1988.
- [6] European Commission. Commission Directive 82/71/EEC (amended by 93/8/EEC and 97/48/EEC), Laying Down the Basis Rules Necessary for Testing Migration of the Constituents of Plastic Material and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs [S].
- [7] 闫杨娟, 黄亮, 赖芳超. 液态食品包装用 PET 和 PE 瓶的迁移研究 [J]. *包装工程*, 2012, 33(17): 30-33.
YAN Yang-juan, HUANG Liang, LAI Fang-chao. Study of Migration in PET and PE Bottle for Liquid Food Packaging [J]. *Packaging Engineering*, 2012, 33(17): 30-33.
- [8] HAMBLETON A, VOILLEY A, DEBEAUFORT F. Transport Parameters for Aroma Compounds through i-carrageenan and Sodium Alginate-based Edible Films [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25: 1128-1133.
- [9] WILLIGE R W G, SCHOOLMEESTER D N, VAN OOIJ, et al. Influence of Storage Time and Temperature on Absorption of Flavor Compounds from Solutions by Plastic Packaging Materials [J]. *Journal of Food Science*, 2002, 67(6): 2023-2031.
- [10] LANDOIS-GARZA J, HOTCHKISS J H. Plastic Packaging Can Cause Aroma Sorption [J]. *Food Engineering*, 1987, 59: 39-42.