

# 基于 GC-MS 和感官评价分析纸包装气味物质对巧克力风味的影响

景波, 杨青华, 林勤保

(暨南大学 包装工程研究所, 广东 珠海 519070)

**摘要:** **目的** 评价纸板样品气味与己醛、苯甲醛气味的相似度, 以及 3 种浓度己醛和苯甲醛溶液经罗宾逊测试对巧克力风味的影响。**方法** 通过评价人员的嗅闻分析, 分析纸板样品与己醛和苯甲醛的气味相似程度并打分; 以己醛和苯甲醛为模拟气味物质, 通过品尝分析经体积分数为 0.05%、1%、10% 的己醛和苯甲醛溶液的罗宾逊测试后巧克力样品的风味变化, 并超声辅助乙醇萃取巧克力样品中的己醛和苯甲醛, 结合气相色谱质谱法 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS) 定量分析样品中物质含量变化。**结果** 纸板样品表现出一定的己醛和苯甲醛气味, 相似度分别为 48% 和 36%; 不同浓度气味模拟物处理的巧克力样品出现轻微的风味变化, 己醛和苯甲醛的检出含量分别小于 45.0 mg/kg 和 1.0 mg/kg, 均略高于未经处理的巧克力样品中己醛和苯甲醛含量 (分别为 39.2 mg/kg 和 0.6 mg/kg)。**结论** 感官评价和 GC-MS 分析可相互验证, 在不同浓度条件下, 以与纸板样品具有一定气味相似性的己醛和苯甲醛作为气味模拟物, 经罗宾逊测试后的巧克力样品会出现轻微的风味变化。

**关键词:** 纸包装材料; 巧克力; 感官分析; GC-MS; 风味

**中图分类号:** TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)01-0259-06

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.01.029

## Analysis on the Effect of Odour Substances in Paper Packaging Materials on Chocolate Flavor Based on GC-MS and Sensory Evaluation

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

(Packaging Engineering Institute, Jinan University, Guangdong Zhuhai 519070, China)

**ABSTRACT:** The work aims to evaluate the odour similarities between paperboard samples and hexanal and benzaldehyde and analyze the effects of three concentrations of hexanal and benzaldehyde solutions on chocolate flavor through Robinson test. After the analysis of odour characteristic by evaluators, the odour similarities between paperboard samples and hexanal and benzaldehyde were analyzed and scored. With hexanal and benzaldehyde as simulated odour substances, the flavor changes of chocolate samples undergoing Robinson test of 0.05%, 1% and 10% hexanal and benzaldehyde solutions were analyzed by taste, and the hexanal and benzaldehyde in chocolate samples were extracted by ethanol under ultrasound, and the changes of substance content in the samples were quantitatively analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The paperboard samples certainly exhibited odour like hexanal and benzaldehyde, with the similarities of 48% and 36%, respectively. Chocolate samples treated by different concentrations of simulated odour substances showed a slight flavor change, and the detected levels of hexanal and benzaldehyde were less than 45.0 mg/kg and 1.0 mg/kg, slightly higher than those in untreated chocolate samples (39.2 mg/kg and 0.6 mg/kg), respectively. Sen-

收稿日期: 2022-04-11

作者简介: 景波 (1979—), 男, 在职研究生, 主攻食品与药品包装。

通信作者: 林勤保 (1968—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品与药品包装。

sory evaluation results can be verified by GC-MS. Under different concentrations, with hexanal and benzaldehyde having certain odour similarity with paperboard samples as odour simulants, the chocolate samples after Robinson test show slight flavor change.

**KEY WORDS:** paper packaging materials; chocolate; sensory analysis; GC-MS; flavor

纸包装材料的“纸”气味特征主要来自于醇类、醛酮类挥发性物质,其中己醛、苯甲醛等经常被检出。这2种物质具有较低的嗅觉阈值属性<sup>[1]</sup>,即使较低浓度的己醛和苯甲醛也容易被察觉<sup>[2-5]</sup>。己醛表现出强烈的青草气味,而低浓度苯甲醛表现出杏仁香,高浓度的苯甲醛呈现令人愉悦的水果香气<sup>[6-7]</sup>。纸包装材料的气味,容易对风味食品的质量造成影响,比如巧克力,因此己醛和苯甲醛也常被用于感官评价培训的风味物质<sup>[8-10]</sup>。

感官分析可分为以嗅闻测试(Odour Test)为方式的气味分析和通过品尝测试(Taint Test)的食品风味分析<sup>[11-12]</sup>。其中罗宾逊测试(Robinson Test)是重要的食品接触包装材料感官分析手段,通过专业人员的品尝以评价食品接触用包装材料中化学物质对食品风味的影响。对于气味物质,气相色谱质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)是一种常用方法,能够有效定性定量地分析挥发性有机化合物。Vera等<sup>[6]</sup>研究分析了多种包装材料中释放的气味物质,表征评价了纸板包装中异味化合物的影响。张宜彩等<sup>[13]</sup>运用静态顶空-气相色谱质谱法(HS-GC-MS)分析鉴别了一系列食品包装用纸中的挥发性物质及其气味特征。

文中通过感官分析对比了6种纸板样品与己醛和苯甲醛气味的相似性,并以己醛、苯甲醛为纸包装材料的气味模拟物,通过感官评价人员评价3种不同浓度的己醛和苯甲醛的罗宾逊测试对巧克力风味的影响,并利用GC-MS定量验证分析测试前后巧克力样品中己醛和苯甲醛的含量变化。

## 1 实验

### 1.1 材料

主要材料:6种纸板样品,分别编号为S1—S6,S1为广东某公司生产的食品接触用纸;S2为山东某公司生产的非食品级卡纸;S3为美国某公司生产的食品级卡纸;S4为山东某公司的非食品级白卡纸;S5为瑞典某公司生产的食品级卡纸;S6为浙江某公司生产的非食品级卡纸。某品牌巧克力样品购买于珠海某市场。具体样品信息见表1。

### 1.2 试剂与仪器

主要试剂:己醛标准溶液(95%,色谱纯),中国上海麦克林生化科技有限公司;苯甲醛标准溶液(95%,色谱纯),中国上海麦克林生化科技有限公

司;三乙酸甘油酯标准溶液(98.5%,色谱纯),中国上海麦克林生化科技有限公司。

表1 研究中样品的具体信息  
Tab.1 Details of samples used in this study

编号	样品描述	定量/(g·m <sup>-2</sup> )	纸样来源
S1	化学热磨机械纸浆(CTMP)	300	中国广东
S2	化学热磨机械纸浆(CTMP)	300	中国山东
S3	固体漂白硫酸盐白卡纸(SBS)	296	美国
S4	化学热磨机械纸浆(CTMP)	300	中国山东
S5	双面铜版纸(C2S)	300	瑞典
S6	化学热磨机械纸浆(CTMP)	300	中国浙江

主要仪器:7890A-5975C气相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司;AR224CN电子天平,中国常州奥豪斯仪器有限公司。

### 1.3 仪器条件

GC条件:Agilent DB-3MS色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度为250℃;载气为氦气;流速为1.0 mL/min;进样量为1 μL;不分流;升温程序为初始温度40℃,保持2 min,以10℃/min的速度升至180℃。

MS条件:离子源温度为280℃,四极杆温度为150℃,传输线温度为280℃,电离方式为EI,电离能量为70 eV,溶剂延迟时间为3.0 min,选择离子扫描(SIM)模式。

### 1.4 方法

#### 1.4.1 气味相似度分析

将纸张样品(S1—S6)剪裁成A4纸尺寸,分别装入密封PE袋,室温条件存放60 d;分别将苯甲醛标准溶液、己醛标准溶液滴加在无味咖啡滤纸上,迅速放入玻璃烧瓶并密封后室温放置2 h,待气味相似度嗅辨测试。

#### 1.4.2 罗宾逊测试

以己醛和苯甲醛为纸包装材料的气味模拟物,对

巧克力样品进行罗宾逊测试<sup>[12]</sup>, 分别将 100  $\mu\text{L}$  己醛和苯甲醛标准溶液溶解于三乙酸甘油酯中, 并定容至 100 mL, 作为标准溶液储备液。

各自取 1 mL 标准储备溶液至 20 mL 三乙酸甘油酯中, 作为标准工作溶液, 现配现用。将标准工作溶液用三乙酸甘油酯分别配制体积分数为 0.05%、1%、10% 的己醛测试溶液和苯甲醛测试溶液。

分别取 100  $\mu\text{L}$  己醛测试溶液、苯甲醛测试溶液, 各自滴加到 1  $\text{dm}^2$  (10  $\text{cm} \times 10 \text{ cm}$ ) 的正方形无味咖啡滤纸上, 同时准备同样尺寸未滴加溶液的咖啡滤纸作为空白对照, 分别放入不同的玻璃器皿中; 分别称量 15 g (精准至 0.001 g) 的研磨巧克力依次放入玻璃器皿, 与咖啡滤纸样品保持 3 cm 左右的距离。玻璃器皿底部加入 60 mL 饱和盐溶液以维持 75% 的相对湿度。加盖密封, 在 23 ~ 25  $^{\circ}\text{C}$  条件下放置 48 h 后进行品尝测试<sup>[12]</sup>。

### 1.4.3 感官评价标准

由 14 名感官测试人员, 首先通过扇闻己醛、苯甲醛标准品对气味进行记忆, 之后依次对纸板样品气味特征进行识别并打分, 不同样品间嗅闻时间间隔控制在 30 s。气味相似度通过百分比形式记录, 完全不相似评价为 0%, 气味具有一定相似度可记为 25%、50%、75%, 气味相似程度极高则记录为 100%。

选定 5 名测试成员 (编号为 A—E), 分别品尝巧克力样品并评分。当无法品尝到除巧克力本身外的味道评分为 0, 能察觉到异常味道但无法准确判断计为 1 分, 具有轻微异常味道为 2 分, 明显异常味道为 3 分, 具有强烈异常味道为 4 分, 允许出现 0.5 分<sup>[9-10]</sup>。

### 1.4.4 GC-MS 分析

分别量取罗宾逊测试巧克力样品和空白处理样品各 1.00 g (精准至 0.001 g), 加入 10 mL 乙醇常温超声萃取 0.5 h 后, 过有机系尼龙微孔滤膜入进样小瓶, 待 GC-MS 测试。每个样品准备 3 个平行。

### 1.4.5 混合标准溶液配制

标准储备液: 分别准确取己醛、苯甲醛标准品各 0.1 g 于容量瓶, 用乙醇定容至 10 mL, 配制成质量浓度为 10 000  $\text{mg/L}$  的混合标准溶液, 置于 0~5  $^{\circ}\text{C}$  环境下储存备用。

标准工作液: 分别准确移取适量的混合标准储备液, 用乙醇定容至 10 mL 容量锥形瓶, 逐级稀释配制出质量浓度范围为 1  $\mu\text{g/L}$ ~500  $\text{mg/L}$  的混合标准工作液, 置于 0~5  $^{\circ}\text{C}$  环境下储存, 用于经罗宾逊测试后巧克力样品的定量分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 品尝测试合理性分析

感官评价容易受到人员主观倾向、注意力分散等

影响, 出现不合理的情况, 故对 5 名感官人员的评价合理性进行分析, 将过去一年内个人感官评价在各组的评分数据和当组数据平均分进行对比。

过去一年之中, 该感官小组共进行了 25 次相关的评价分析, 对小组内 5 名感官评价测试员的 25 次数据分别与每次组内评分均值作对比, 见图 1。结果表明, 5 名感官人员的评分与组内均分之间的差值均在 -1~1 内, 说明相较于整个感官评价小组, 5 名测试员的数据同样稳定可靠, 其评分具有可信性。

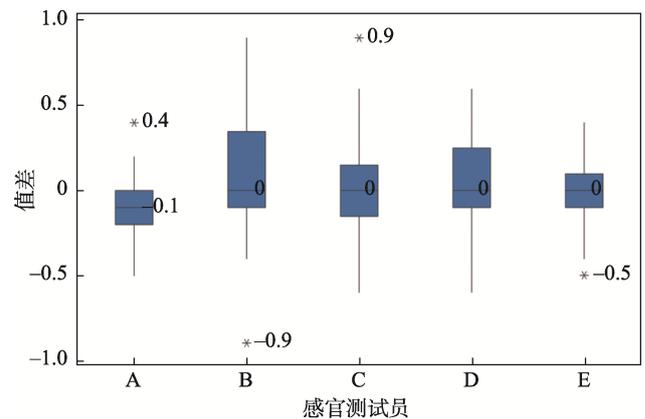


图 1 5 名评价员感官评分与小组平均分的比较 ( $n=25$ )

Fig.1 Comparison of sensory scores of five evaluators with group average scores ( $n=25$ )

### 2.2 气味相似度分析

经过 14 位非专业感官测试员的嗅闻分析, 纸板样品气味与己醛、苯甲醛的气味相似性结果见图 2。

从图 2 来看, 接近一半评分为 0%, 即认为纸板气味与己醛和苯甲醛气味完全不相似, 但是也有评价人员认为不同纸板样品的气味与己醛和苯甲醛气味具有一定相似性或相似程度极高。感官分析结果表明, 将近半数的评价人员认为, 纸板样品具有轻微的、类似于己醛和苯甲醛 2 种物质的气味特征, 因此将己醛和苯甲醛作为气味模拟物以分析其对巧克力风味的影响。

### 2.3 罗宾逊测试对巧克力风味的影响分析

通过 3 种不同浓度的己醛和苯甲醛溶液的罗宾逊实验后, 选定 5 名经过培训的感官人员 (编号为 A—E), 对巧克力样品进行品尝并评分, 结果见表 2。尽管无法准确分辨来源, 感官评价人员能够从巧克力样品中品尝出异常风味。结果表明, 不同浓度的己醛和苯甲醛溶液能够引起巧克力食品的轻微风味变化, 推测可能是由于处理后巧克力样品中的己醛和苯甲醛物质含量变化不明显, 而较小的气味阈值使得青草味和苦杏仁味能被察觉出来。

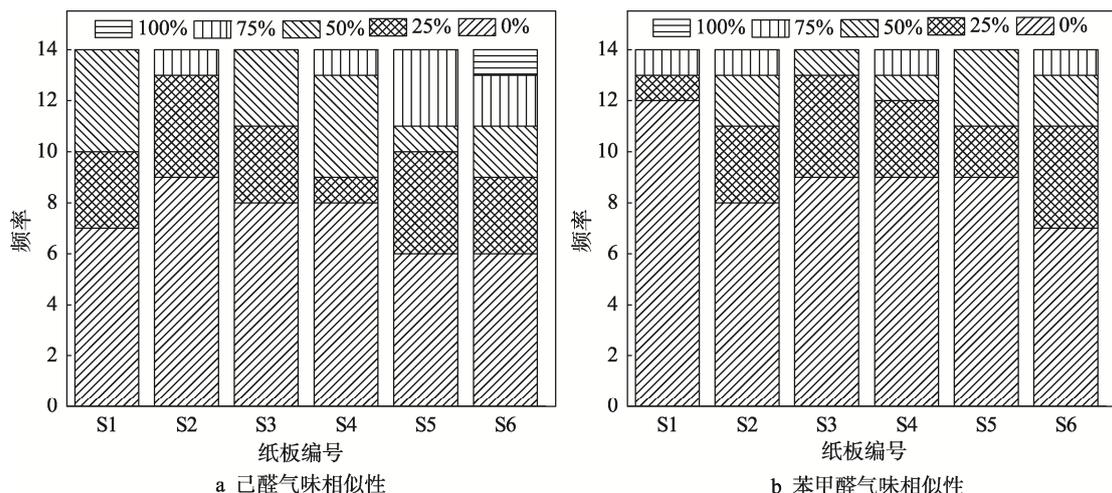


图2 不同纸板样品的气味相似度评分频率结果  
Fig.2 Frequency results of scoring odour similarity of different paperboard samples

表2 3种浓度己醛和苯甲醛溶液处理后巧克力样品的品尝得分  
Tab.2 Tasting scores of chocolate samples treated with three concentrations of hexanal and benzaldehyde solutions

目标物质	测试溶液体积分数/%	评分				
		评价员 A	评价员 B	评价员 C	评价员 D	评价员 E
己醛	0.05	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	10	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
苯甲醛	0.05	0.5	0.5	1	0.5	0.5
	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5
	10	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

### 2.4 条件优化、线性方程及检出限、定量限

为了对样品中目标物质进行准确快速定量,运用GC-MS分析质量浓度为100 mg/L的混合标准工作液,在全扫描( $m/z$ 为40~550)模式下确定2种目标物质的出峰时间、定量、定性离子以及仪器条件参数优化(1.3节),具体结果见图3。己醛和苯甲醛2种物质的出峰时间分别为6.853 min和9.537 min,其中定量和定性离子并不存在相互干扰的情况,因此在SIM选择离子模式下,己醛和苯甲醛能实现比较明显的分离。

根据感官分析的结果来看,不同浓度己醛和苯甲醛溶液对巧克力风味的变化贡献并不明显,针对2种气味模拟物处理的样品,研究分别建立线性范围的标准曲线方程,以避免较大线性范围内的不准确性定量结果。将多浓度标准工作液进行GC-MS分析,以标准品质量浓度为横坐标( $X$ ),峰面积为纵坐标( $Y$ )建立线性回归方程,并以3倍信噪比( $S/N=3$ )、10倍信噪比( $S/N=10$ )分别作为2种目

标物质的检出限和定量限。如表3所示,不同样品中的己醛、苯甲醛在不同线性范围内的线性关系良好。

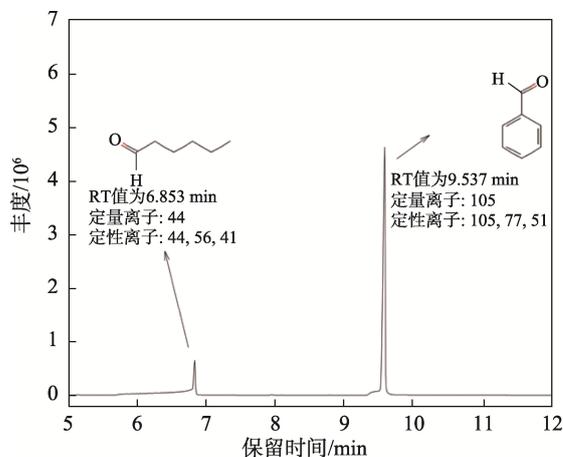


图3 己醛和苯甲醛定量分析的参数确定  
Fig.3 Parameter determination of hexanal and benzaldehyde in quantitative analysis

表 3 不同样品中目标化学物的线性方程、相关系数、检出限及定量限( $n=3$ )Tab.3 Linear equations, correlation coefficients, detection limits and quantification limits of target chemicals in different samples ( $n=3$ )

气味模拟物	线性方程	线性范围/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$R^2$	检出限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	定量限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
己醛	$Y=11\ 344.90X-429.41$	0.8~40	0.998 4	0.06	0.19
苯甲醛	$Y=66\ 442X+182.63$	0.005~0.1	0.997 8	0.04	0.13

## 2.5 空白加标回收率及精密度

在空白乙醇溶剂添加线性范围内 3 个浓度的目标化合物后, 按照相同萃取前处理进行空白加标回收试验, 并重复进行 3 次以检验方法精密度, 结果见表 4。3 种浓度己醛和苯甲醛溶液中目标化合物的空白加标回收率均为 78%~96%, 且 RSD 值在 2%~8%内, 说明目标物质的加标回收率和精密度符合测试标准和方法学的验证要求。

表 4 己醛和苯甲醛的加标回收率及精密度( $n=3$ )Tab.4 Spike-and-recovery value and precision of hexanal and benzaldehyde( $n=3$ )

目标物质	加标浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/%	RSD 值/%
己醛	2.00	73.6	5.8
	4.00	95.7	3.8
	8.00	83.1	7.9
苯甲醛	0.03	83.7	7.4
	0.05	87.7	6.2
	0.08	78.2	2.2

## 2.6 巧克力样品中目标物质的定量结果

不同浓度己醛和苯甲醛及其标准品处理的巧克力样品经过罗宾逊测试后, 按照 1.4.4 节进行样品前处理, 并进行 GC-MS 分析, 通过混合标准曲线定量, 其结果见表 5。在选择离子 SIM 模式下发现, 未经过罗宾逊测试的空白巧克力样品在保留时间为 6.857、9.578 min 处同样出现色谱峰, 同样满足己醛和苯甲醛的定性离子要求, 说明巧克力原样品中可能存在微量的己醛和苯甲醛。这一推测与此前的研究结果相似, 均发现在市售牛奶巧克力中检测出具有青草香的己醛、苦杏仁味的苯甲醛等多种气味活性化合物<sup>[14-15]</sup>。

在分别使用体积分数为 0.05%、1%、10%的己醛和苯甲醛溶液对样品进行罗宾逊测试后, 该巧克力样品中 2 种目标化合物的迁移含量水平变化不明显, 分别小于 45.0 mg/kg 和 1.0 mg/kg, 均略高于未经处理的巧克力样品中己醛和苯甲醛含量(分别为 39.2 mg/kg 和 0.6 mg/kg)。这一发现表明, 在 3 种不同浓度的气味模拟物罗宾逊实验条件下, 己醛和苯甲醛迁移到巧克力样品后, 对巧克力样品产生

可觉察的轻微的风味变化, 这一变化可以从迁移量上得到验证。

表 5 罗宾逊测试后巧克力样品中己醛和苯甲醛的含量( $n=3$ )Tab.5 Contents of hexanal and benzaldehyde in chocolate samples by Robinson test ( $n=3$ )

目标物质	测试溶液体 积分数/%	含量/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	RSD 值/%
己醛	0	39.2	5.4
	0.05	45.0	10.5
	1	44.0	7.2
	10	40.5	6.8
苯甲醛	0	0.6	18.6
	0.05	0.8	14.4
	1	0.6	1.9
	10	1.0	11.7

## 3 结语

文中通过嗅闻分析纸板样品与己醛和苯甲醛的气味相似度, 结果表明传统巧克力纸包装材料在一定程度上具有与己醛青草味、苯甲醛苦杏仁味相似的气味特征。以己醛和苯甲醛作为气味模拟物, 对巧克力样品进行罗宾逊测试后品尝打分, 发现不同浓度气味模拟物处理的巧克力样品出现了轻微的风味变化, 与 GC-MS 定量分析结果一致, 己醛和苯甲醛的检出含量分别小于 45.0 mg/kg 和 1.0 mg/kg, 但均略高于未经处理的巧克力样品中己醛和苯甲醛含量(分别为 39.2 mg/kg 和 0.6 mg/kg)。利用感官分析和 GC-MS 分析评估纸包装材料中 2 种气味物质对巧克力风味食品的影响, 希望为进一步研究纸包装材料的气味问题提供基础。

### 参考文献:

- [1] WIJK K, HELLE T. On the Suitability of Hexanal Assessment as a Taint Indicator[J]. Paper and Timber, 2000, 82(2): 110-112.
- [2] LANDY P, NICKLAUS S, SÉMON E, et al. Representativeness of Extracts of Offset Paper Packaging and

- Analysis of the Main Odor-Active Compounds[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(8): 2326-2334.
- [3] PUGH S. Taint and Odour Phenomena in Carton-Board Packaging Systems[C]// University of Leeds, 1998.
- [4] VERA P, ULIAQUE B, CANELLAS E, et al. Identification and Quantification of Odorous Compounds from Adhesives Used in Food Packaging Materials by Headspace Solid Phase Extraction and Headspace Solid Phase Microextraction Coupled to Gas Chromatography-Olfactometry-Mass Spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 745: 53-63.
- [5] VERA P, CANELLAS E, NERÍN C. Migration of Odorous Compounds from Adhesives Used in Market Samples of Food Packaging Materials by Chromatography Olfactometry and Mass Spectrometry (GC-O-MS)[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 237-244.
- [6] VERA P, CANELLAS E, NERÍN C. Compounds Responsible for Off-Odors in Several Samples Composed by Polypropylene, Polyethylene, Paper and Cardboard Used as Food Packaging Materials[J]. Food Chemistry, 2020, 309: 125792.
- [7] CHU F L, YAYLAYAN V A. Model Studies on the Oxygen-Induced Formation of Benzaldehyde from Phenylacetaldehyde Using Pyrolysis GC-MS and FTIR[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(22): 10697-10704.
- [8] CEN TR 15645—1, Paper and Board Intended to Come into Contact with Foodstuffs-Calibration of the Odour Test-Part 1: Odour[S].
- [9] CEN TR 15645—2, Paper and Board Intended to Come into Contact with Foodstuffs-Calibration of the Off Flavour Test-Part 2: Fatty food[S].
- [10] CEN TR 15645—3, Paper and Board Intended to Come into Contact with Foodstuffs - Calibration of the off-Flavour Test - Part 3: Dry Food[S].
- [11] DIN EN 1230—1, Paper and Board Intended to Come into Contact with Foodstuffs Sensory Analysis-Part 1: Odour[S].
- [12] DIN EN1230—2, Paper and Board Intended to Come into Contact with FOODSTUFFS - Sensory Analysis - Part 2[S].
- [13] 张宜彩, 林勤保, 黄湛艳, 等. 顶空-气相色谱-质谱法结合保留指数分析食品包装用纸中挥发性气味成分[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(13): 268-273.
- ZHANG Yi-cai, LIN Qin-bao, HUANG Zhan-yan, et al. Determination of Volatile Odor Compounds from Food Packaging Paper by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry Coupled with Retention Indices[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(13): 268-273.
- [14] 房一明, 谭乐和, 初众, 等. 巧克力香气成分的GC/MS与电子感官分析[J]. 热带作物学报, 2013, 34(8): 1576-1582.
- FANG Yi-ming, TAN Yue-he, CHU Zhong, et al. Aroma Components of GC/MS and Electronic Sensory Analysis from Chocolate[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2013, 34(8): 1576-1582.
- [15] 刘建彬, 刘梦娅, 何聪聪, 等. 三种市售牛奶巧克力气味活性化合物的对比及其与感官知觉的关系[J]. 食品工业科技, 2014, 35(1): 299-303.
- LIU Jian-bin, LIU Meng-ya, HE Cong-cong, et al. Comparison of Aroma-Active Compounds among Three Types of Commercial Milk Chocolate: Relationship to Sensory Perception[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(1): 299-303.

责任编辑: 曾钰婵