

风味物质初始质量分数与储存温度对LDPE 吸附性能的影响

卢立新^{1,2}, 孙一超¹, 唐亚丽^{1,2}, 刘志刚^{1,2}, 王 军^{1,2}

(1. 江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡, 214122)

摘要: 包装材料对食品风味化合物的吸附会引起食品感官品质变化,甚至产生食品包装安全问题,其中风味物质本身的浓度和食品储存条件将直接影响包装材料的吸附特性。采用 GC 法测定塑料薄膜 LDPE 对不同种类风味化合物(己醛、乙酸丁酯、戊酮、辛醇)的吸附量,分析食品风味化合物不同的初始质量分数与储存温度对薄膜吸附过程的影响。结果表明,LDPE 对风味物质平衡吸附量随着食品模拟液中的物质初始质量分数(10~1 000 mg/kg)的上升而增大;高温加剧风味物质分子运动,降低 LDPE 结晶度,以及改变模拟液中风味物质含量,从而促进吸附程度;但高温同时将促使乙酸丁酯等物质发生分解,一定程度上造成吸附量的减少。

关键词: LDPE 薄膜;吸附;风味;温度;初始质量分数;食品包装

中图分类号: TS 206 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2016)06—0635—05

Effects of Flavor Compounds Concentrations and External Temperatures on Absorption by LDPE

LU Lixin^{1,2}, SUN Yichao¹, TANG Yali^{1,2}, LIU Zhigang^{1,2}, WANG Jun^{1,2}

(1. Department of Packaging Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China)

Abstract: Absorption amount of LDPE film on different kinds of flavor compounds (n-hexanal, butyl acetate, 2-heptanone, octyl alcohol), and the influence of different levels of initial concentrations of flavor compounds as well as different storage temperatures on the polymers absorption properties were investigated by using GC method. The results showed that the absorption amount of LDPE on all flavor compounds were increased with a rise of initial concentrations. The external temperature was important by affecting the absorption progress. High temperature would accelerate the motilities of molecules resulting in higher degrees of absorption. However, high temperature also altered the solubility of flavor compounds in the water with a result of decrease in amount of absorption.

Keywords: LDPE, absorption, flavor compounds, temperature, initial concentration, food packaging

收稿日期: 2014-12-31

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAD24B01);中央高校基本科研业务费专项(JUSRP51403A)。

作者简介: 卢立新(1966—),男,江苏宜兴人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事食品包装技术与安全、包装技术与机械等研究。

E-mail: lulx@jiangnan.edu.cn

食品风味是人的感官对食品所包含的含香及呈味物质的感觉和综合,是食品最重要的品质之一。包装食品中风味与包装物之间的相互作用会影响食品的感官品质^[1]。LDPE 常用作单层或复合层内层的包装材料,在食品包装中得到广泛应用,但材料易吸附大多数风味物质,造成风味物质浓度变化,影响食品感官特性甚至食品包装安全。

塑料对风味物质的吸附现象是一个复杂的过程,已经证明多种因素会对不同包装材料吸收风味成分的程度产生重要影响^[2]。其中,风味化合物的分子极性是吸附过程中的一个重要因素^[3],不同种类的风味化合物,其吸附行为很大程度上取决于自身极性,它们与具有相似极性的薄膜更易结合。同时风味物质本身分子大小与结构也会导致吸附结果的差异。虽然较小分子的化合物的吸附速率较快,但相比于大分子物质,塑料薄膜对其的吸附平衡量却要小于后者^[4-5]。聚合物本身特性,如自由体积量、热成型工艺等,对吸附过程也有一定影响^[6]。同时,食品本身基质成分,如蛋白质、多糖以及脂肪,可能会与风味物质结合,降低基质中游离风味物的质量分数^[7],或改变聚合物的微观结构,从而使得吸附过程变化。目前,关于风味化合物初始质量分数对 LDPE 吸附过程影响的研究甚少。

以己醛、乙酸丁酯、戊酮、辛醇 4 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,分析不同时间段 LDPE 薄膜的吸附特性,研究风味物质的初始质量分数和储藏温度对 LDPE 吸附性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

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

1.2 仪器与试剂

1.2.1 主要仪器设备 THS-AOC-100 型恒温恒湿试验机,台湾庆声公司制造;KQ-50E 超声波水浴箱,上海紫一试剂公司制造;SCIENTZ-09 型无菌均质仪,宁波新芝生物科技公司制造;岛津 GC-2010 型色谱分析仪,日本岛津公司制造。

1.2.2 试剂 食品中常见的风味物质作为研究对象,具体物质为己醛、乙酸丁酯、戊酮、辛醇。己醛(CAS:66-25-1),分析纯,纯度 $\geq 98\%$,Acorich 公司

生产;乙酸丁酯(CAS:128-66-4),2-戊酮(CAS:107-87-9),辛醇(CAS:111-87-5),均为分析纯,纯度 $\geq 99\%$,国药集团化学试剂有限公司产品。

1.3 试验方法

1.3.1 模拟液的配制 根据食品类型,美国 FDA 和欧盟 EC 都有相应的食品模拟物^[8],本试验中只针对水性食品模拟分析,为此选择食品模拟液为具有不同风味物质的水溶液。考虑到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质量分数的乙醇溶液,再取 100 μL 加入去离子水中定容成相应质量分数(10, 100, 200, 500, 1 000 mg/kg)的溶液,经无菌匀质机处理后得到匀质的模拟水溶液。

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之比进行折算,在 20 mL 的吸附装置中,放入 LDPE 的规格为 5 $\text{cm} \times 3 \text{ cm}$ 。为保证无菌性,用体积分数 80% 的乙醇对薄膜擦拭,在无菌气体干燥后浸泡入盛有 20 mL 模拟液的吸附装置中,尽量灌满防止顶空出现。以石蜡封口,遮光储存在相应温度(4、23、33、40 $^{\circ}\text{C}$)的环境中直至试验结束。同时存放一瓶无膜的模拟液作为空白样。

1.3.3 风味物质萃取方式 根据 Hambleton 方法^[9],萃取时将塑料薄膜从样品瓶中取出,用乙醇冲洗后用滤纸反复擦拭,擦干多余液体;然后将薄膜剪成规格相等的小片,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;最后,将处理后的样品瓶静置 24 h,提取其中萃取液作 GC 分析。

1.3.4 风味物质定量分析

1) GC 色谱分析条件:色谱柱为微极性毛细色谱柱 RTX1701 型,检测器为 FID 检测器;载气为高纯氮气,载气线性体积流量为 0.03 mL/s ;分流方式为分流比 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:配制己醛、乙酸丁酯、戊酮、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,绘制不同风味物质标准曲线,见表 1。

表 1 不同风味物质标准曲线

Table 1 Standard curves of different flavor compounds

风味物质	内标物	标准曲线方程	R^2
2-戊酮	2-庚酮	$y=0.971\ 0x+0.175\ 6$	0.999 2
己醛	乙酸丁酯	$y=0.976\ 3x+0.031\ 7$	0.999 4
乙酸丁酯	乙酸丙酯	$y=0.994\ 3x+0.026\ 0$	1.000 0
辛醇	乙酸丁酯	$y=1.514\ 4x+0.608\ 9$	0.998 4

3)最低检测限的确定:逐级稀释标准样品,分别检测不同质量浓度时样品的吸收峰,以信噪比(S/N)为3计算^[10],得出各物质的最低检测限,见表2。

表 2 GC 方法检出限

Table 2 Detection limit of GC method

风味物质	检出限/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
己醛	3.5	1.2
乙酸丁酯	4.0	0.7
戊酮	2.7	1.1
辛醇	2.0	1.6

1.3.5 数据处理 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质量^[10]:

$$M_i=C_i \times V/m$$

式中, M_i 为单位质量LDPE所吸附风味物质 i 的标准质量, C_i 为用GC测量得到的萃取液中风味物质 i 的浓度, V 为萃取溶液体积, m 为塑料薄膜质量。取5个平行试验结果的平均值为分析数据。

2 结果与讨论

2.1 温度对LDPE吸附过程的影响

图1分别为在4、23、33℃和40℃温度下质量分数为100 mg/kg的各风味物质的吸附情况。不同温度下薄膜吸附的规律基本相似。开始时吸附速率较快,最后逐渐变慢,直至达到平衡。对同一种物质,温度的改变对其吸附速率和吸附平衡量呈现较显著影响。首先随着温度的上升,风味吸附达到平衡的时间缩短。在己醛溶液中,吸附平衡时间从4℃下所需的20 d,逐渐缩短为23℃下的5 d,在40℃下仅需3 d。乙酸丁酯、戊酮、辛醇的平衡时间也呈现同样的规律。同时,贮藏温度显著影响LDPE对吸附达到平衡时的吸附总量,且随着温度的升高,其吸附总量有所增加。尤其是辛醇,4℃条件下LDPE中吸附量为0.27 mg/g;在40℃下为2.37 mg/g,增长了近8倍。

己醛的吸附量变化其次;戊酮受温度变化影响最小,吸附量从0.06 mg/g增加为0.25 mg/g。

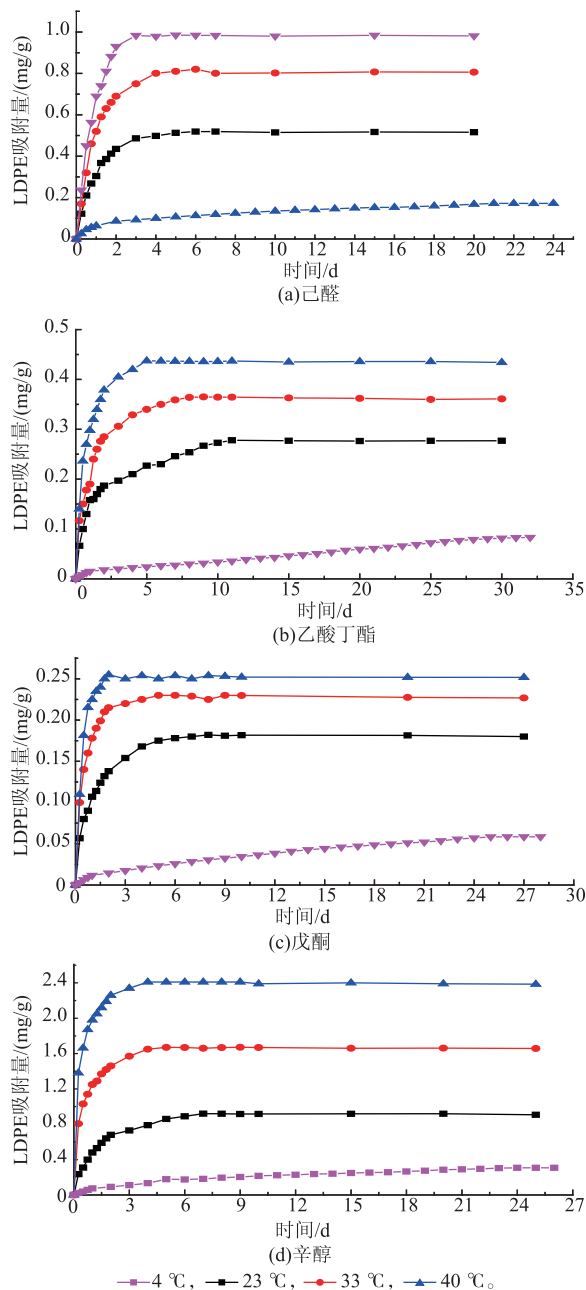


图 1 贮藏温度对LDPE吸附风味物质过程的影响

Fig. 1 Effect of temperature on sorption of flavor compounds in LDPE

对于LDPE膜而言,储藏温度升高会使其分子链断裂,且易发生溶胀,这些将导致薄膜中自由体积增多,结晶度降低,链与链之间结构更松散,有利于风味化合物吸附^[11];对于风味化合物自身,温度升高使其在溶液中的分子运动更剧烈,导致风味物质

分子与薄膜表面碰撞更频繁,薄膜更易吸附风味物质;此外,随着温度升高,风味物质在薄膜中的溶解度也增大^[12],这意味着风味物质更易进入薄膜与之结合。这些因素综合导致了温度升高,风味物质在LDPE薄膜中的吸附速率和吸附量均显著增大。

2.2 风味物质初始质量分数对LDPE吸附过程的影响

在23℃贮藏温度下,不同的风味物质初始质量分数对LDPE吸附过程的影响如图2所示。

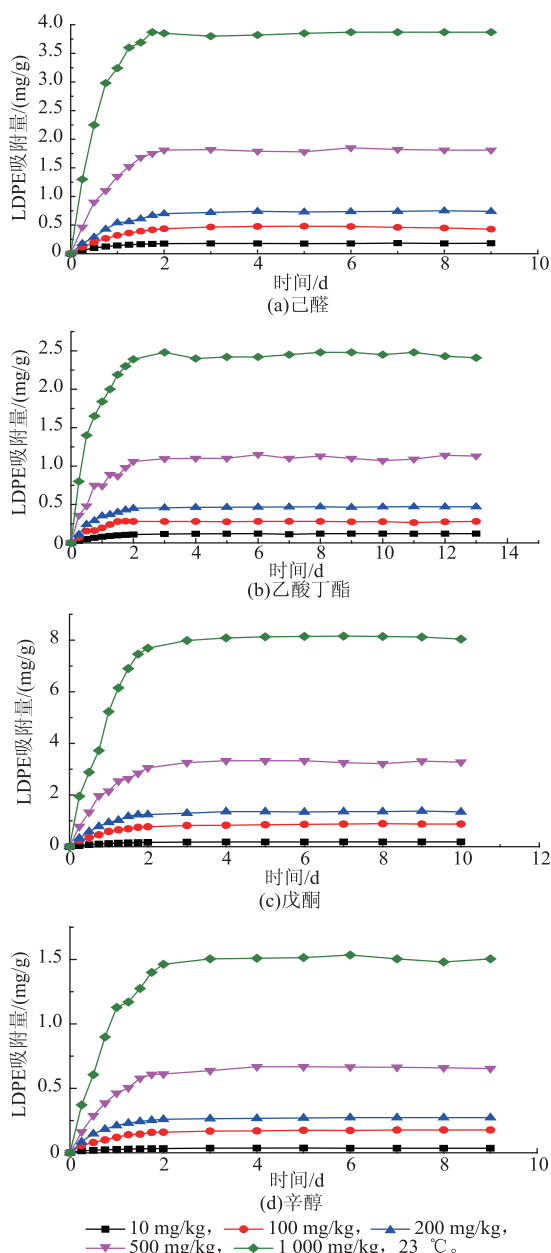


图2 风味物质初始质量分数对LDPE吸附特性的影响
Fig. 2 Effect of concentrations on sorption of flavor compounds in LDPE

己醛质量分数10 mg/kg食品模拟液,其LDPE吸附的风味物质总量为0.18 mg/g,吸附平衡时间均需7 d;当溶液初始质量分数为100 mg/kg时,平衡时间缩短至5 d,吸附总量增加为0.48 mg/g。同样在200、500 mg/kg和1 000 mg/kg的溶液中,薄膜吸附平衡时的总量呈增长趋势,随着质量分数升高,总吸附量依次为0.72、1.81 mg/g和3.87 mg/g,而达到平衡的时间逐渐缩短至3、2 d和2 d。可见,LDPE薄膜吸附平衡所需时间和吸附总量的多少与食品中风味物质的初始质量分数密切相关。随着液体食品中风味物质的浓度不断升高,吸附过程达到稳定的时间越短,吸附总量也越大,吸附速率也就越快。

乙酸丁酯、戊酮、辛醇的情况也呈相似规律,即随着风味物质初始质量分数的增大,物质达到吸附平衡的时间缩短,吸附量增大。同时吸附过程的平衡时间和总量不仅与食品模拟液中的风味物质质量分数有关,还与物质本身的种类和化学结构特性有关。多梯度质量分数试验也证明了这一点,例如同一质量分数的4种风味物质中,LDPE对辛醇的吸附量和吸附速率均大于其他3种物质。

含有较高质量分数风味化合物的食品模拟物之所以会使得LDPE中吸附物含量较大,是由于较高质量分数的风味物会与薄膜发生反应,起到类似塑化剂的作用^[11]。大量的风味化合物分子插入到薄膜聚合物分子链之间,削弱了聚合物分子链间的应力,增加了聚合物分子链的移动性,使得薄膜围观结构中的自由体积数量增加,聚合物分子链的结晶度降低,因此吸附过程变得更为容易。同时,LDPE长时间浸泡在较高质量分数的模拟液中也会发生溶胀^[12],使得薄膜的交链结构变得更为松散舒展,可用于吸附的“孔隙”增多,风味物质分子也越容易阻滞其中,从而得到吸附量增大的结果。

贮藏温度23℃液-固接触方式下,LDPE对不同质量分数风味物质的平衡吸附量以及在纯物质中的饱和吸附值见表3。在10~1 000 mg/kg范围内,LDPE的吸附量随着风味物质在食品模拟液中质量分数的升高而增加。但吸附量是否会随着风味物质质量分数的升高而不断的上升,这还有待进一步验证。在23℃时,乙酸丁酯的吸附饱和值为7.83 mg/g,但在风味物质质量分数1 000 mg/kg时LDPE对其的吸附值为2.48 mg/g,两者有较大的差距;同样,己醛、戊酮、辛醇在1 000 mg/kg下被吸附量分别为饱

和值的40%、26%、36%左右。因此,在具有单一风味物质的食品模拟液中,随着风味物质质量分数上升,LDPE将吸附更多量风味物质,直至达到饱和。但同时,LDPE吸附饱和时的风味物质质量分数要远大于1 000 mg/kg,而实际食品中真实质量分数通常低于数百ppm,从而可认为在真实食品中,LDPE作为直接接触食品的热封内层,将随食品中风味物质质量分数的上升而吸附更多量的风味物质。

3 结 语

1)温度是LDPE薄膜吸附过程中最重要的影响因素之一。高温会加剧风味物质分子运动,促进吸附程度;同时在较高温度储藏过程中,LDPE本身结构与特性会发生变化,如溶胀、结晶度降低等,从而导致吸附量的增加。但有时高温会改变风味物质在水中的溶解度,原本已吸附的物质会发生解吸附回到模拟液中,造成吸附量减少的结果。

2)LDPE对风味物质平衡吸附量会随着食品模拟液中的物质初始质量分数(10~1 000 mg/kg)的上

表3 LDPE对不同风味物质的平衡吸附量和饱和吸附量(23℃)

Table 3 Quantities of sorption in LDPE on pure flavor compounds and different concentrations(23℃)

风味物质质量 分数/(mg/kg)	LDPE 吸附平衡量/(mg/g)			
	己醛	乙酸丁酯	戊酮	辛醇
10	0.178 1	0.124 8	0.035 4	0.184 0
100	0.483 8	0.283 5	0.177 8	0.876 4
200	0.754 7	0.468 7	0.275 2	1.357 8
500	1.828 7	1.150 7	0.667 4	3.328 8
1 000	3.821 2	2.485 0	1.504 5	7.884 0
饱和吸附量	7.836 4	9.525 3	5.739 6	21.753 8

升而增大,且远小于LDPE对该种物质的饱和吸附量。因此在真实食品中,可认为薄膜对其风味物质的吸附会因食品基质中物质的较高质量分数而变得更加显著。较高质量分数的风味物质会与薄膜发生反应,起到类似塑化剂的作用,使得吸附过程变得更为容易。

参考文献:

- [1] Nielsen T, Jagerstad M. Flavor scalping by food packaging[J]. **Trends in Food Science and Technology**, 1994, 5(11):353-356.
- [2] Caner C. Sorption phenomena in packaged foods: factors affecting sorption processes in Package-Product systems [J]. **Packaging Technology and Science**, 2011, 24(5):259-270.
- [3] Quezada Gallo J A, Debeaufort F, Voilley A. Interactions between aroma and edible films, Permeability of methylcellulose and low-density polyethylene films to methyl ketones[J]. **Agric Food Chem**, 1999, 47:108-113.
- [4] Akiyama M, Murakami K, Ikeda M, et al. Analysis of the headspace volatiles of freshly brewed arabica coffee using solid-phase microextraction[J]. **Food Science**, 2007, 72(7):388-396.
- [5] Akiyama M, Murakami K, Hirano Y, et al. Characterization of headspace aroma compounds of freshly brewed arabica coffees and studies on a characteristic aroma compound of Ethiopian coffee[J]. **Food Science**, 2008, 73(5):335-346.
- [6] QIN Y, Rubino M, Auras R, et al. Impact of polymer processing on sorption of benzaldehyde vapor in amorphous and semicrystalline polypropylene[J]. **Journal of Applied Polymer Science**, 2008, 110:1509-1514.
- [7] Van Willige R W G, Linssen J P H, Voragen A G J. Influence of food matrix on absorption of flavor compounds by linear low-density polyethylene: proteins and carbohydrates[J]. **Sci Food Agric**, 2000, 80:1779-1789.
- [8] European Commission. Commission directive 82/71/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[J]. **Official Journal**, 2014, 297:26-36.
- [9] 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.
- [10] 董占华, 卢立新, 刘志刚. ICP-MS法测定陶瓷食品包装容器中的重金属[J]. **光谱学与光谱分析**, 2012(11):3139-3141.
DONG Zhanhua, LU Lixin, LIU Zhigang. Determination of heavy metals in ceramic food packaging containers by ICP-MS[J]. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, 2012(11):3139-3141. (in Chinese)
- [11] Brody A L. Flavor scalping: quality loss due to packaging[J]. **Food Technology**, 2002, 56(6):124-125.
- [12] Charara Z N, Williams J W, Schmidt R H, et al. Orange flavor absorption into various polymeric packaging materials [J]. **Journal of Food Science**, 1992, 57:963-968.