

Off-Flavor 异味分析系统检测再生塑料中的异味物质

GCMSMS-309

摘要： 本文利用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器结合 Off-Flavor 异味分析数据库建立了 150 种异味物质的检测方法，对再生塑料样品中的异味物质进行定性和半定量分析。本方法操作简便，分析速度快，能够有效检测再生塑料中的各种异味成分。

关键词： Off-Flavor 异味分析系统 再生塑料 异味物质

技术特点：

- ❖ Off-Flavor 异味分析系统无需标准品可实现 150 种异味物质的快速定性和半定量分析。
- ❖ 通过韦恩图、主成分分析图可展示不同来源再生塑料异味物质的差异。

再生塑料是指通过预处理、熔融造粒、改性等物理或化学的方法对废旧塑料进行加工处理后重新得到的塑料原料，是对塑料的再次利用。再生塑料减轻了废塑料传统的填埋、焚烧等处理方式对环境的污染，降低了塑料的生产成本，还能减少对石油资源的依赖。

为了提高再生塑料的高值化应用，不少国家和地区积极鼓励将再生塑料用于食品接触材料领域。然而，回收再生原料来源的不可控和安全性成为制约食品级再生塑料发展的重要影响因素。再生塑料中的挥发性物质，常常具有异常的气味，可迁移至食品中，不但会

引发食品感官特性的变化，影响消费者的使用体验，过量摄入后还会危及人体健康。因此，准确识别和检测再生塑料中的异味物质，可确保食品接触材料的合规，保护消费者健康安全。

本文利用岛津 AOC-6000 多功能自动进样器和 GCMS-TQ8050 NX 结合岛津异味分析数据库，在无需标准品的情况下，即可创建出 150 种挥发性物质 MRM 和 SCAN 同时扫描的分析方法，可以简单快速地筛查再生塑料中的各种异味成分，并给出半定量结果。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX
AOC-6000 多功能自动进样器

1.2 分析条件

SPME 参数

SPME 纤维：	DVB/C-WR/PDMS 50/30 μm	老化温度：	270 $^{\circ}\text{C}$
平衡温度：	80 $^{\circ}\text{C}$	萃取时间：	30 min
平衡时间：	5 min	解吸时间：	2 min

GCMSMS 参数

色谱柱：	InertCap Pure-Wax, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm	离子源温度：	200 $^{\circ}\text{C}$
柱温程序：	50 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) _{-10$^{\circ}\text{C}$/min} -250 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)	接口温度：	250 $^{\circ}\text{C}$
进样口温度：	250 $^{\circ}\text{C}$	检测器电压：	调谐电压 +0.3 kV
载气压力：	83.5 kPa	采集方式：	FASST (SCAN+MRM 同时采集)
进样方式：	分流进样		
分流比：	5:1		

■ 样品前处理

称取 1.0 g 混合均匀的再生塑料颗粒样品，置于顶空瓶中密封，采用 AOC-6000 固相微萃取（SPME）装置按照 1.2 方法进行在线样品前处理，GCMS-TQ8050 NX 进行检测。每个样品平行检测 3 次。

■ 结果与讨论

3.1 异味分析方法建立流程

用异味分析方法包中的 TQ_MS_Wax_AART 方法采集 C9~C30 正构烷烃标品，用于计算异味物质的保留时间，正构烷烃色谱图见图 1。使用 TQ_MS_Wax_Correct_MRM 方法测定 4- 溴氟苯、1,2- 二氯苯 -d4、苧 -d10 等 3 个校正内标，校正内标色谱图见图 2。

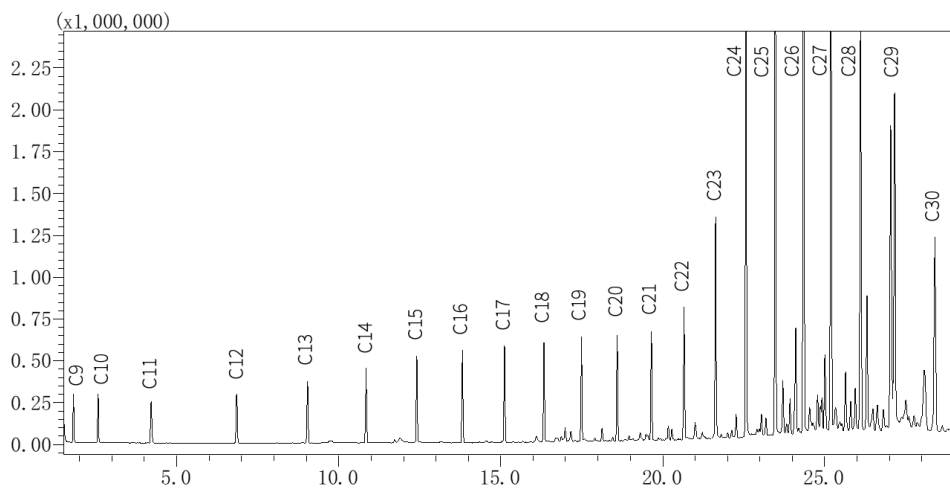


图 1 正构烷烃色谱图

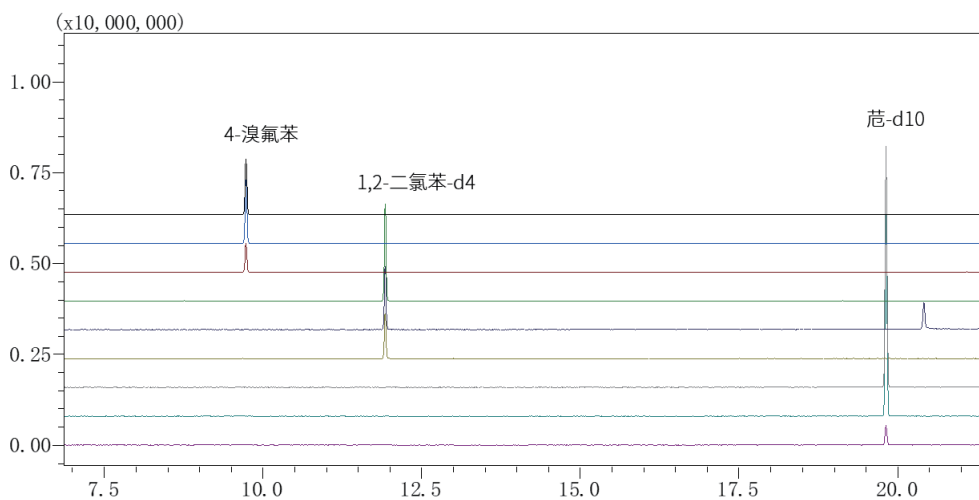


图 2 校正内标色谱图

利用以上所得数据及 Off-Flavor 异味分析数据库自动创建 150 种异味物质的定性半定量方法。Off-Flavor 异味分析数据库创建方法界面和方法创建完成界面见图 3。

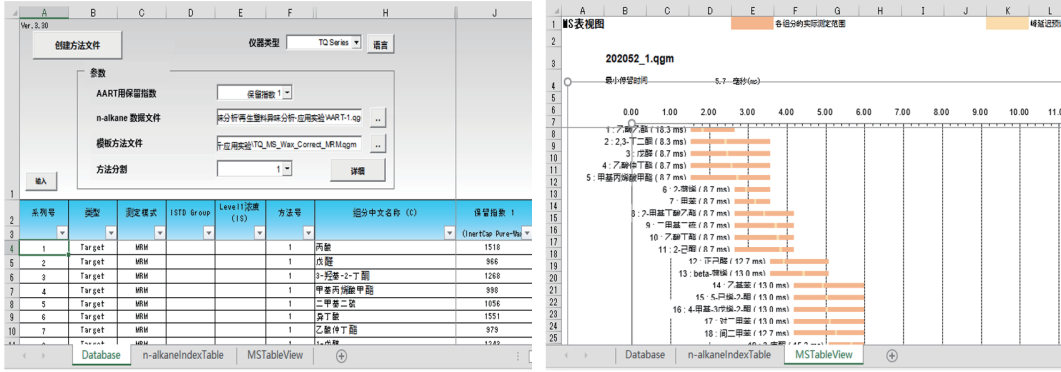


图3 Off-Flavor 异味分析数据库方法创建界面

3.2 再生塑料样品测试

利用创建的方法对 3 个不同来源的再生塑料样品进行检测，得到样品色谱图和筛查结果如下。

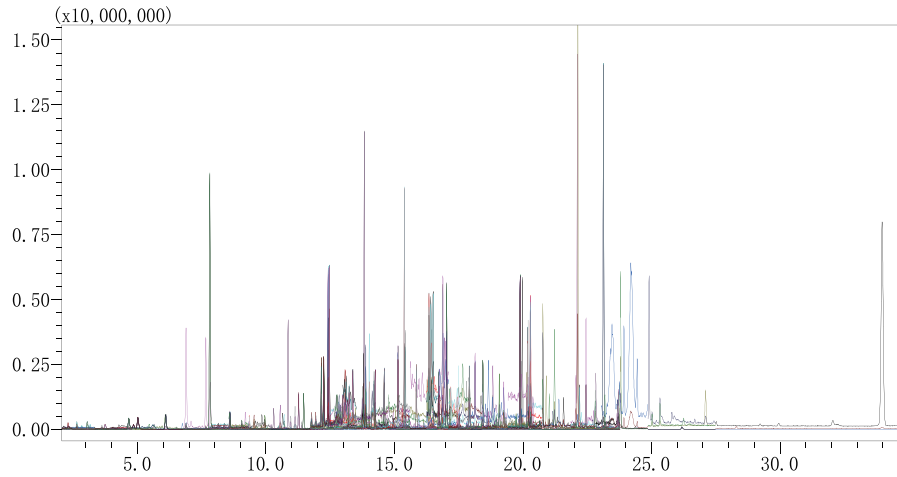


图4 再生塑料样品 1 色谱图

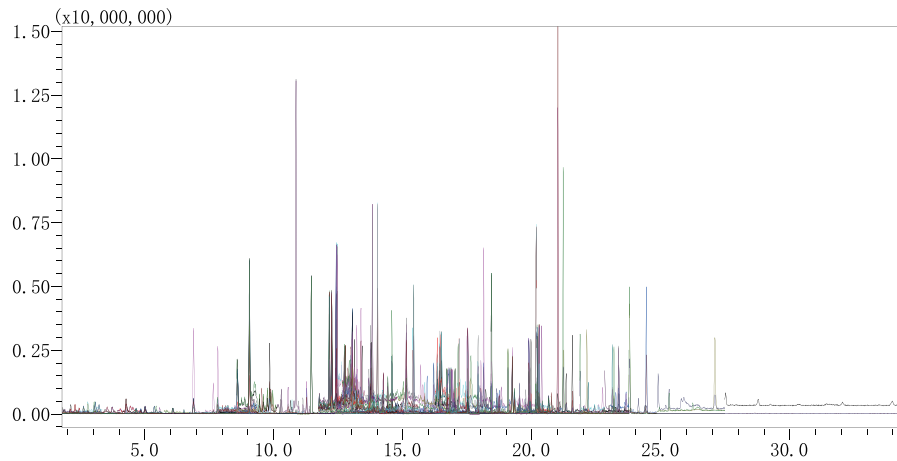


图5 再生塑料样品 2 色谱图

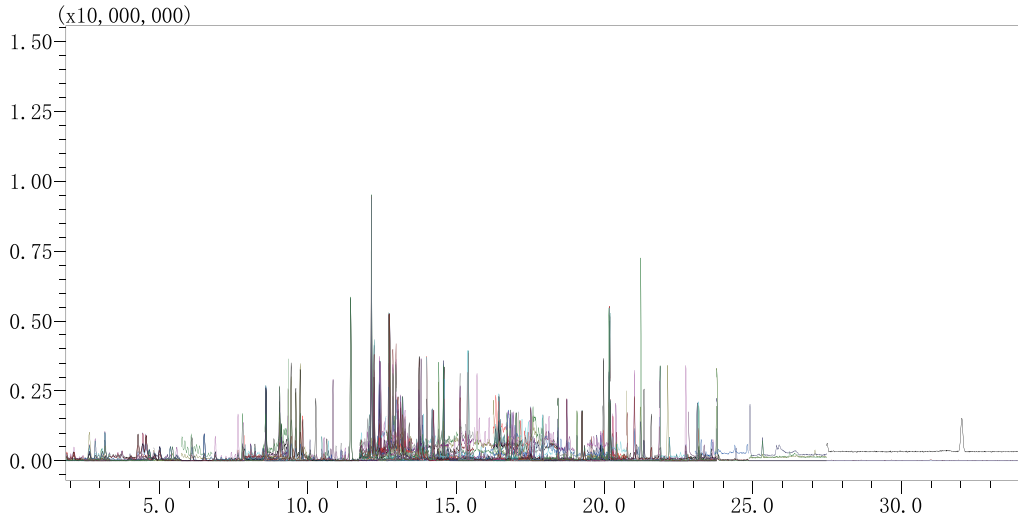
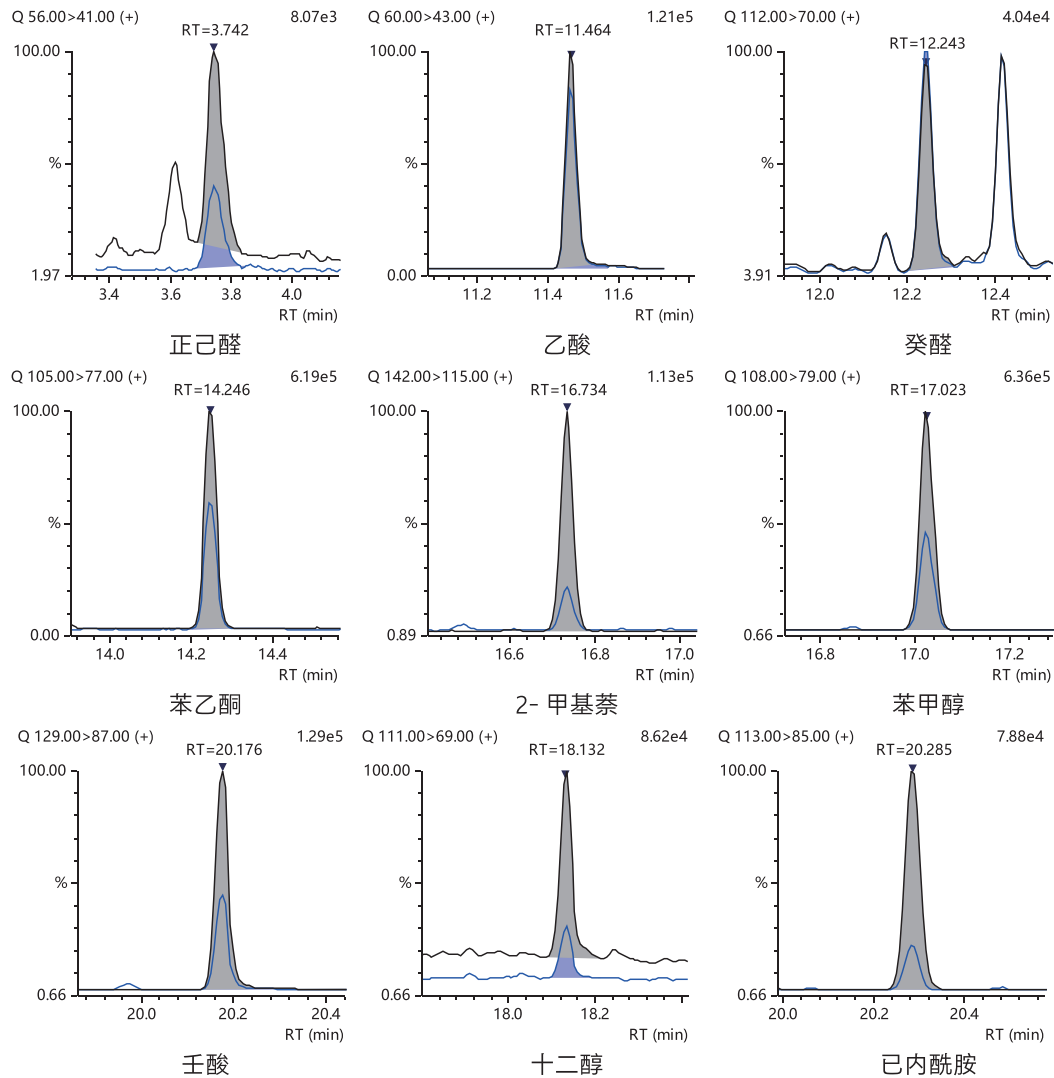


图 6 再生塑料样品 3 色谱图



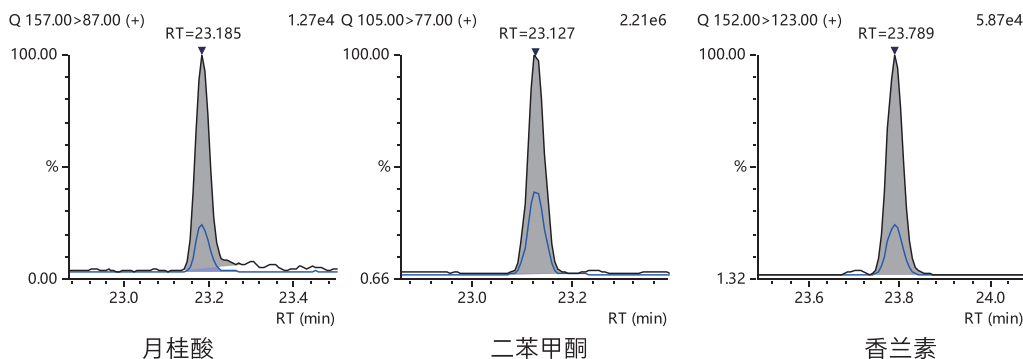


图 7 部分共有组分质量色谱图 (再生塑料样品 1)

表 1 3 个再生塑料样品检测结果

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	平均浓度 (ng/g) (n=3)			阈值 (ng/g)	气味特征
					塑料 1	塑料 2	塑料 3		
1	正己醛	Hexanal	591-78-6	3.685	0.27	0.45	0.38	1	呈生的油脂和青草气及苹果香味
2	乙基苯	Ethylbenzene	66-25-1	4.658	0.30	N.D.	N.D.	100	汽油味
3	苯乙烯	Styrene	100-42-5	7.810	7.52	N.D.	N.D.	100	汽油味、香油味
4	仲辛酮	2-Octanone	13925-00-3	8.509	N.D.	N.D.	0.51	10	皂味, 汽油味
5	正辛醛	Octanal	5910-89-4	8.597	1.89	2.61	6.29	100	脂蜡香, 果香茉莉气息
6	乙酸	Acetic acid	124-13-0	11.375	3.36	16.90	19.18	1000	酸味
7	2-乙基己醇	2-Ethyl-1-hexanol	881395	12.080	0.60	1.14	4.87	1000	青香, 玫瑰花香
8	癸醛	n-Decanal	106-46-7	12.267	2.72	3.88	2.62	1	皂味、脂蜡香、橙皮香
9	苯甲醛	Benzaldehyde	138-86-3	12.479	2.04	0.27	0.72	1000	杏仁味, 焦糖味
10	丙酸	Propionic acid	122-78-1	12.662	0.70	9.41	16.28	1000	腐臭味, 辛辣味, 酱油
11	正辛醇	1-Octanol	111-87-5	13.056	0.25	2.38	1.19	100	金属味, 烧焦味, 化学味
12	异丁酸	Isobutyric acid	95-56-7	13.127	N.D.	0.57	1.31	1000	腐臭味, 奶酪味, 黄油味
13	5-甲基呋喃醛	5-Methyl furfural	502-56-7	13.211	0.16	0.13	0.48	1000	杏仁味, 焦糖味
14	丁酸	Butyric acid	87-64-9	13.946	N.D.	3.48	1.86	1000	腐臭味, 奶酪味, 汗味
15	苯乙酮	Acetophenone	25773-40-4	14.258	1.56	0.55	0.66	1000	芳香味, 发霉味, 杏仁味
16	反式-2-癸烯醛	trans-2-Decenal	821-55-6	14.271	0.60	0.33	0.37	1	橙子香味
17	马鞭烯醇	Verbenol	2396-84-1	14.414	0.10	0.41	0.58	10	甜味, 薄荷味
18	异戊酸	Isovaleric acid	78-70-6	14.492	N.D.	0.47	1.26	100	腐臭味, 汗水味, 酸味
19	2-羟基苯甲醛	Salicylaldehyde	22258	14.634	0.64	N.D.	0.33	1	草药味, 烤面包味

20	十二醛	n-Dodecanal	18829-56-6	15.127	7.47	9.03	6.23	10	脂肪香气, 类似橙油的强烈香气
21	正戊酸	n-Valeric acid	124-07-2	15.346	0.20	2.58	0.39	1000	汗味
22	萘	Naphthalene	120-83-2	15.432	0.80	0.10	0.13	10	焦油味
23	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	24683-00-9	15.883	0.37	N.D.	N.D.	1	薄荷味
24	反式-2,4-癸二烯醛	trans,trans-2,4-Decadienal	89-78-1	16.322	0.16	N.D.	N.D.	1	蜡脂味, 油炸味
25	香叶醇	Geraniol	98-55-5	16.716	0.62	0.25	N.D.	1	天竺葵香气, 玫瑰香气
26	2-甲基萘	2-Methylnaphthalene	106-37-6	16.785	0.36	0.14	0.18	1	甜味, 腐臭味
27	愈创木酚	Guaiacol	112-31-2	16.820	N.D.	N.D.	0.72	1	甜味, 药味, 烟味
28	十一醇	1-Undecanol	5910-87-2	16.947	0.51	0.25	0.29	10	柑橘的果香
29	苯甲醇	Benzyl alcohol	122-99-6	16.994	2.63	0.25	0.14	100	甜味, 芳香味
30	1-甲基萘	1-Methylnaphthalene	95-16-9	17.202	0.12	0.08	0.09	100	甜味, 腐臭味
31	抗氧化剂 264	Dibutylhydroxytoluene	104-50-7	17.502	N.D.	0.47	0.18	10	苯酚气味
32	庚酸	Enanthic acid	105-60-2	17.834	0.24	0.53	N.D.	10	青香、橙香, 皂香、汽油味
33	苯并噻唑	Benzothiazole	112-05-0	17.931	0.37	N.D.	N.D.	10	汽油味, 橡胶味
34	十二醇	1-Dodecanol	1570-65-6	18.081	1.11	0.82	0.17	1	蜡脂香气
35	4-甲基苯酚	p-Cresol	97-53-0	19.203	N.D.	0.19	0.33	1	呈烟熏、草药气味
36	间甲基苯酚	m-Cresol	334-48-5	19.289	N.D.	0.11	0.12	0.1	塑料, 粪便气味
37	乙二醇苯醚	2-Phenoxyethanol	32296	19.859	4.53	0.45	N.D.	1000	甜味, 花香味
38	丙位癸内酯	gamma-Decalactone	134454-31-2	19.930	N.D.	0.09	0.10	1	脂肪和桃子香气
39	壬酸	Pelargonic acid	608-33-3	20.102	1.88	4.57	2.40	100	青香味, 油脂香味
40	丁香酚	Eugenol	93-15-2	20.142	N.D.	0.09	0.42	1	干甜的花香和辛香, 丁香油香气
41	4-乙基苯酚	p-Ethylphenol	121-33-5	20.163	N.D.	0.08	0.20	100	苯酚味, 香料味
42	己内酰胺	Caprolactam	173248	20.284	1.07	2.66	0.22	1000	杏仁味, 焦糖味
43	正癸酸	Capric acid	621-82-9	21.134	0.43	1.37	0.79	10	油脂味, 陈腐味
44	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	Isoeugenol	706-14-9	21.873	N.D.	0.45	2.26	0.1	芳香气味
45	月桂酸	Lauric acid	119-61-9	23.119	0.73	1.78	1.24	100	金属气味
46	二苯甲酮	Benzophenone	118-79-6	23.182	3.52	0.09	0.14	10	杏仁味, 焦糖味
47	香兰素	Vanillin	150-60-7	23.786	0.63	0.88	0.98	1	香草味

注: N.D. 表示未检出

3.3 数据统计分析

3.3.1 韦恩图

韦恩图 (Venn Diagram)，是一种表示不同有限集合之间所有可能的逻辑关系的图，可用于统计不同组别中共有物质和独有物质的数目。将 3 个再生塑料样品中筛查出的异味化合物进行统计分析，绘制韦恩图如图 8 所示。3 个样品共有的异味组分有 27 种，再生塑料样品 1 和再生塑料样品 3 独有组分有 5 种和 2 种。

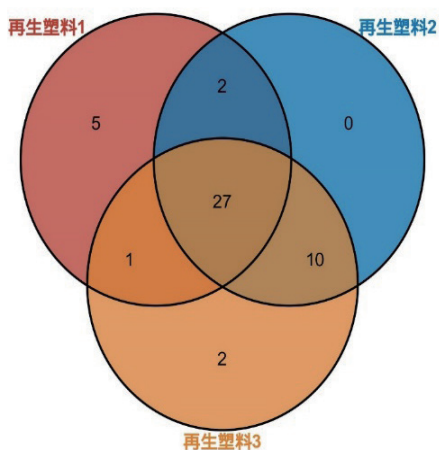


图 8 3 个再生塑料样品异味物质韦恩图

注：不同颜色区域代表特有组分，重叠区域代表共有组分。

3.3.2 主成分分析图

PCA 分析即主成分分析 (Principal Component Analysis) 是一种将大量数据进行降维处理的数学统计分析方法，该方法将原来变量重新组合成一组新的互相无关的几个综合变量，同时根据实际需要从中可以取出几个较少的综合变量尽可能多地反映原来变量的信息。以新变量中对样品间方差贡献最大的两个作为 x 轴与 y 轴，在该坐标轴上标注各样品的位置就可得到能够直观反映样品间差异的 PCA 图。在 PCA 图上越近的样本相似程度越高，越远的样本区分度越大。图 9 为 3 个再生塑料样品的 PCA 图，从图中可以看出 3 个再生塑料样品的异味组分存在较明显的差异，而每个样品对应的散点在组内呈现相互聚集的情况，说明组内的重复性比较好。

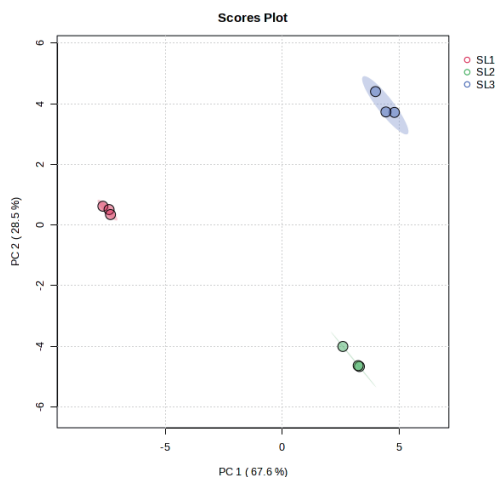


图 9 3 个再生塑料样品 PCA 分析图

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器的 SPME 进样模式，结合 Off-Flavor 异味分析数据库建立了 150 种异味物质的半定量检测方法，分别对 3 个不同来源的再生塑料样品的异味成分进行分析测定，并对检测结果进行统计学分析。3 个再生塑料样品中共检测到 47 种异味成分，韦恩图显示了 3 个再生塑料样品共有和特有的异味组分；PCA 图显示了 3 个再生塑料样品在异味组分上具有一定的区分度。本方法操作简便，分析快速，可用于再生塑料等样品中异味成分的筛查鉴别与定性定量分析。

岛津应用云

