

# 静态顶空/气相色谱-质谱联用法测定食品接触用纸中的挥发性气味物质及其贡献度分析

张珍红<sup>1</sup>, 林勤保<sup>1\*</sup>, 景波<sup>1</sup>, 李炆<sup>2</sup>

(1. 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;  
2. 拱北海关技术中心, 广东 珠海 519020)

**摘要:** 为解决食品接触用纸中“异味”问题, 保证食品接触用纸的安全, 采用静态顶空/气相色谱-质谱联用法(SHS/GC-MS)结合谱库检索和保留指数(RI)对食品接触用纸中的挥发性气味物质进行定性, 借助峰面积归一法进行半定量, 并通过计算相对气味活性值(ROAV)鉴别构成纸张“异味”的主体气味物质。在所有纸样中共检测到119种化合物, 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、烯炔类、杂环类、酯类、醚类、羧酸类等10大类。结果表明, (*E,E*)-2,4-壬二烯醛、壬醛、癸醛、(*E*)-2-壬烯醛、2-正戊基呋喃、正十八烷和苯乙烯是食品接触用纸中关键的气味物质。该方法方便且高效, 可为食品接触用纸行业的工艺改进、挥发性气味检测与分析提供技术支持。

**关键词:** 食品接触用纸; 静态顶空/气相色谱-质谱联用法; 保留指数; 挥发性气味物质; 相对气味活性值; 异味  
中图分类号: O657.63; TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2021)11-1561-10

## Determination of Volatile Odorous Substances in Food Contact Paper by Gas Chromatography – Mass Spectrometry with Static Headspace and Their Contribution Discussion

ZHANG Zhen-hong<sup>1</sup>, LIN Qin-bao<sup>1\*</sup>, JING Bo<sup>1</sup>, LI Ting<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics, Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, China; 2. Gongbei Customs Technology Center, Zhuhai 519020, China)

**Abstract:** In order to solve the “odor” problem in food contact paper, ensuring the safety of food contact paper, a static headspace/gas chromatography – mass spectrometry(SHS/GC – MS) combined with spectrum search and retention index was used for the identification of volatile odorous substances in food contact paper, and the semi-quantitation was carried out by means of peak area normalization method. Meanwhile, the main odorants that make up the paper’s “peculiar smell” was identified by calculating the relative odor activity value (ROAV). Under three conditions of equilibrium temperature (80, 100 and 120 °C) and equilibrium time (20, 30 and 40 min), 120 °C and 30 min were optimally selected as static headspace conditions. A total of 119 volatile and semi-volatile organic compounds were detected in all paper samples, 106 of which could be identified by MS – DIAL software. According to the results of the odor library search, there are 51 volatile odor components in these paper samples, including 10 categories such as aldehydes, ketones, alcohols, alkanes, aromatic hydrocarbons, olefins, heterocyclics, esters, ethers and carboxylic acids. Among them, (*E,E*)-2,4-nonadienal (ROAV<sub>min</sub> = 100), nonanal (ROAV<sub>min</sub> = 18.16), decanal (ROAV<sub>min</sub> = 30.77), (*E*)-2-nonenal (ROAV<sub>min</sub> = 2.05), 2-pentylfuran (ROAV<sub>min</sub> = 1.86), octadecane (ROAV<sub>min</sub> = 1.06) and styrene (ROAV<sub>min</sub> = 2.04) have minimum relative activity values above the level of key odor components. The results showed that (*E,E*)-2,4-nonadienal, nonanal, decanal, (*E*)-2-nonenal, 2-pentylfuran, octadecane and styrene are the key odor compounds in food contact paper. Under the test condi-

收稿日期: 2021-08-06; 修回日期: 2021-08-26

基金项目: 珠海进出口公共技术服务产研协同创新计划(IETP202001007)

\* 通讯作者: 林勤保, 博士, 研究员, 研究方向: 食品包装安全, E-mail: 7899966@qq.com

tions used in this research, the SHS/GC – MS method is convenient and efficient to determine the volatile organic compounds in food contact paper. In the production process of food contact paper, the contribution of key odorants could be reduced through the selection of raw materials and additives, so as to solve the problem of paper “odor”. The research results could provide a technical support for process improvement, volatile odor detection and analysis in the food contact paper industry, and lay a foundation for the optimization of food contact paper production processes in the future.

**Key words:** food contact paper; static headspace/gas chromatography – mass spectrometry; retention index; volatile odorous substances; relative odor activity value; peculiar smell

纸包装材料具有轻量便于运输、成型性和印刷适性优良等特性,是食品包装领域中一种重要的包装材料。近年来,随着“限塑令”政策的出台和全民环保意识的提升,纸张在食品包装中应用也越来越广泛。然而食品接触用紙的“异味”是限制纸包装在食品行业发展的主要原因之一<sup>[1]</sup>。我国国家标准 GB 4806.8 – 2016<sup>[2]</sup>规定食品接触材料迁移或扩散到食物中的成分不应改变食物的品质与风味;欧盟相关条令 89/109/EEC<sup>[3]</sup>也强调:包装材料中所有物质无论是有意添加物还是非有意添加物迁移到食品中,既不得影响食物的感官特色也不能对人体健康有害;美国食品药品监督管理局(FDA)在 21 CFR 174.5<sup>[4]</sup>中提到食品包装如果被检测存在会使食品出现异味的物质,即使该物质为可安全使用的食品添加剂,仍认定生产商违反了联邦食品法。

目前针对食品接触用紙中的挥发性物质分析通常采用感官测试和仪器检测两种方式<sup>[5]</sup>。感官测试真实模拟了消费者的直观感受,然而这种感受是多种挥发性气味物质共同作用的结果,难以获悉气味的具体组分,需要借助仪器鉴别。仪器检测不仅包括仪器的选用,也涉及挥发性有机化合物的萃取等样品前处理问题。传统的挥发物萃取方式为固相萃取<sup>[6]</sup>、液液萃取<sup>[7]</sup>等,这些萃取方式过程繁杂,耗费大量的人力和物力,同时还可能引入不必要的复杂成分而影响实验结果的准确性。静态顶空因其优异的挥发性物质萃取能力和简化的前处理过程,被广泛应用于挥发性气味物质的分析<sup>[5]</sup>。

纸包装中的“异味”是国内外许多学者研究的焦点。Czerny等<sup>[8]</sup>将纸板中的气味物质萃取并稀释后采用高分辨气相色谱 – 质谱仪进行分析,结果显示纸板中存在产生臭味的化合物;Vera等<sup>[9]</sup>研究了PP、PE、纸和纸板等食品包装材料中的异味化合物,在纸质食品包装材料中检出具有油脂气味的三甲苯和具有微弱木香的萜烯,指明了纸板中油脂味的一种产生途径;张宜彩等<sup>[10]</sup>利用顶空 – 气相色谱 – 质谱(GC – MS)联用法结合保留指数(RI)在19种食品包装用紙中鉴定出可能对食品风味产生影响的36种成分,并分析各组分的的气味特性及其来源,为纸包装“异味”溯源提供了一定的数据支撑。为缩小纸张“异味”的来源范围,本文开展进一步深入研究,对食品接触用紙中鉴别出的气味物质分级,找出解决“异味”问题需要重点关注的物质,旨在为食品接触用紙生产工艺的优化奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

6种来自国内外不同供应商的食品接触用原紙(包括直接接触和间接接触),编号为P1~P6,其中P1为珠海某公司生产的食品级食品接触用紙;P2为宁波某公司生产的非食品级吸塑卡紙;P3和P4均为山东某公司的非食品级白卡紙;P5、P6为进口食品级原紙,分别生产于美国某公司和欧洲某公司。紙样的相关信息如表1所示。

表1 实验样品及相关信息

Table 1 Experimental samples and related informations

No.	Sample name	Sample type	Grammage(g/m <sup>2</sup> )	Thickness(μm, n = 5, mean ± SD)
P1	Coated white card paper(涂布白卡紙)	CTMP(化学热磨机械浆)	300	395.4 ± 4.8
P2	Double-side coated copper card paper(双面涂布铜版卡紙)	CTMP(化学热磨机械浆)	300	430.4 ± 3.8
P3	Coated white card paper(涂布白卡紙)	CTMP(化学热磨机械浆)	300	412.0 ± 1.6
P4	Coated white card paper(涂布白卡紙)	CTMP(化学热磨机械浆)	300	412.4 ± 2.9
P5	One-side coated white card paper(单面涂布白卡紙)	BCP(漂白化学浆)	296	384.2 ± 6.2
P6	Double-side coated white card paper(双面涂布白卡紙)	BCP(漂白化学浆)	300	410.2 ± 2.2

## 1.2 试剂与仪器

质量浓度为 1 000 mg/L 的  $C_7 \sim C_{40}$  正构烷烃标准溶液(色谱纯, 美国 Sigma - Aldrich 公司); 正己烷(色谱纯, 美国 Tedia 试剂公司)。

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); 20 mL 顶空瓶, 配 3.0 mm 厚度的聚四氟乙烯硅胶垫片钳口瓶盖(美国 Agilent 公司); MS - DIAL 软件, 版本为 Version 4. 48(日本 Riken 可持续资源科学中心)。

## 1.3 仪器条件

静态顶空条件: 加热箱(即平衡温度): 120 °C; 定量阀/环: 130 °C; 传输线: 140 °C; 样品瓶平衡时间: 30 min; 压力平衡时间: 0.5 min; 进样时间: 0.5 min。

GC - MS 条件: Agilent HP - 5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 后进样口: 220 °C; 离子源: 230 °C; 四极杆: 150 °C; 传输线: 280 °C; 载气: 高纯氮(99.99%); 压力: 46 718.8 Pa; 隔垫吹扫流量: 3.0 mL/min; 隔垫吹扫流量模式: 标准; 进样模式: 不分流; 升温程序: 初始温度 35 °C, 保持 2 min, 以 5 °C/min 升至 70 °C, 恒温保持 2 min, 再以 10 °C/min 升至 260 °C, 保持 5 min。

电离方式: EI; 电离能量: 70 eV; 溶剂延迟: 4 min; 采集方式: 全扫描; 质量扫描范围:  $m/z$  35 ~ 550 aum。

## 1.4 实验方法

1.4.1 样品处理 将纸样分别剪成面积约为 25 mm<sup>2</sup> 的正方形碎片, 混合均匀。准确称取 2.0 g 纸样(精确至 0.001 g)置于 20 mL 顶空瓶中, 密封后待测。每种样品 3 个平行, 并设置空白对照。为避免样品受到污染, 整个过程应迅速有效。

1.4.2 保留指数的计算 吸取 0.1 mL 质量浓度为 1 000 mg/L 的  $C_7 \sim C_{40}$  正构烷烃标准溶液, 置于 10 mL 容量瓶中, 用正己烷定容至 10 mg/L。

快速量取 100 μL 质量浓度为 10 mg/L 的正构烷烃标准溶液于顶空瓶内, 密封后待测。由于本实验中 GC-MS 升温程序是非线性的, 在两个线性升温之间设有恒温平台, 因此分别利用 Van Den Dool 等<sup>[11]</sup> 推算的线性升温公式(式 1)和恒温公式(式 2)计算纸样中升温段和恒温段中各化合物的 RI。

$$RI_x = 100Z + \left[ \frac{100(T_x - T_Z)}{T_{Z+1} - T_Z} \right] \quad (1)$$

$$RI_x = 100Z + \left[ \frac{100(\log T_x - \log T_Z)}{\log T_{Z+1} - \log T_Z} \right] \quad (2)$$

上式中,  $Z$  表示在目标组分之前流出的具有最大碳数的正构烷烃的含碳数, 一般  $\geq 4$ ;  $T_x$  表示目标组分流出的保留时间;  $T_Z$  表示碳原子个数为  $Z$  的正构烷烃的保留时间,  $T_{Z+1}$  表示碳原子个数为  $Z + 1$  的正构烷烃的保留时间。

1.4.3 挥发性成分分析 定性分析<sup>[10]</sup>: 借助保留指数定性是目前国际上鉴别挥发性化合物的一种公认的有效手段<sup>[12-13]</sup>。计算每个未知色谱峰下匹配度值大于 80 的参考物质的保留指数  $RI_x$ , 通过与文献在相同实验条件下所测定该物质的参考保留指数值对比, 确定未知色谱峰对应的挥发性物质, 以上定性步骤借助 MS-DIAL 软件完成, 为避免柱流失对实验结果的影响, 将各样品扣除空白。将定性出的挥发性物质在网站 <https://www.chemicalbook.com/> 查询其 CAS 号, 再根据 CAS 号利用化合物气味信息检索网站 <http://www.flavornet.org/flavornet.html> 或查阅相关文献, 确定挥发性物质中可能会对人体造成感官影响或危害的成分的气味特征。

半定量分析: 对每个化合物的响应峰利用峰面积归一法得到其相对含量, 定量结果以百分数表示, 并用 Microsoft Excel 2016 计算平均值和标准偏差。

1.4.4 相对气味活性值评价气味贡献度 根据文献<sup>[14]</sup>, 本实验采用综合考虑各组分相对含量和感觉阈值 2 种指标的相对气味活性值(ROAV)评价不同挥发性气味物质的贡献度。将每种纸样中最高的 ROAV 定为 100, 并按式 3 计算纸样中其他组分的 ROAV<sub>*x*</sub>。

$$\text{ROAV}_x \approx 100 \times \frac{c\%_x}{c\%_1} \times \frac{d_1}{d_x} \quad (3)$$

式中,  $c\%_x$ 、 $c\%_1$  分别为目标组分和 ROAV 最高组分的相对含量,  $d_x$ 、 $d_1$  分别为目标组分和 ROAV 最高组分的感知阈值。一般认定  $\text{ROAV} \geq 1$  时, 该化合物为主体气味物质, 对总体气味起决定性作用; 而  $0.1 \leq \text{ROAV} < 1$  的组分则为辅助气味物质, 对总体气味起辅助或修饰作用<sup>[14]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 静态顶空条件的优化

在顶空进样中样品瓶的平衡温度与时间将直接影响检测效率和检测结果。通过查阅文献<sup>[9-10,15]</sup>以及考虑到此类包装用纸在整个生命周期过程可能经历的生产、使用及存储条件, 选择不同的平衡温度(80、100、120 °C)与平衡时间(20、30、40 min)优化顶空条件。

因在预实验中发现 P5、P6 两种纸样中的挥发性物质更为丰富, 选取此两种纸样先固定 30 min 平衡时间对平衡温度进行优化。图 1 为 P6 样品在不同平衡温度下的总离子流图, 可以看出 80 °C 下待测化合物的响应较差, 挥发性成分难以挥发出来, 而随着温度的升高, 挥发性物质的响应峰值明显上升, 萃取效率也大幅提升。考虑到纸和纸板在生产过程中的最高温度可达 125 °C, 主要在 120 °C 左右浮动, 为确保实验结果的真实性和准确性, 选择样品平衡温度为 120 °C。

在平衡温度 120 °C 下, 考察了平衡时间分别为 20、30、40 min 时的色谱响应。结果显示, 平衡时间为 20 min 时, 纸样中含量较低的挥发性化合物未被完全富集, 导致得到的色谱峰数量少, 且响应低, 而 30 min 与 40 min 检测出的色谱峰差异不大。因此综合考虑富集效果和效率, 选择平衡时间为 30 min。

### 2.2 不同纸样中挥发性气味物质分析

基于优化的条件, 对不同纸样进行挥发性气味物质的分析, 典型纸样的总离子流色谱图见图 2。6 种原纸中共检出 119 种化合物, 其中采用 MS-DIAL 定性了 106 种挥发性和半挥发性有机化合物, 包括醛类、酮类、酯类、醇类、胺类、醚类、羧酸类、烷烃类、烯烃类、环烷烃、环烯烃、芳香烃、杂环类以及含有溴、氯等杂元素化合物等 14 类。根据化合物气味谱库, 鉴别出包括醛类、酮类、醇类、烷烃类、芳香烃类、烯烃类、杂环类、酯类、醚类和羧酸类等 51 种挥发性气味物质(表 2)。整体上, P5、P6 中含有的挥发性气味成分较为丰富, 这两种纸样均为化学浆。检测到的挥发性气味成分的气味阈值及 6 种原纸中上述物质的 ROAV 值见表 3。

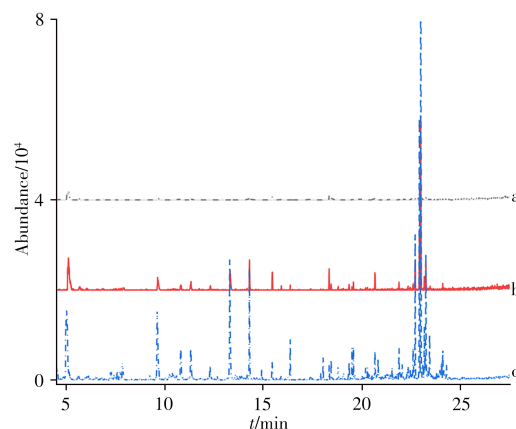


图 1 典型纸样(P6)在不同平衡温度下的总离子流图  
Fig. 1 Total ion chromatograms of typical paper sample (P6) at different equilibrium temperatures  
temperature: a. 80 °C; b. 100 °C; c. 120 °C

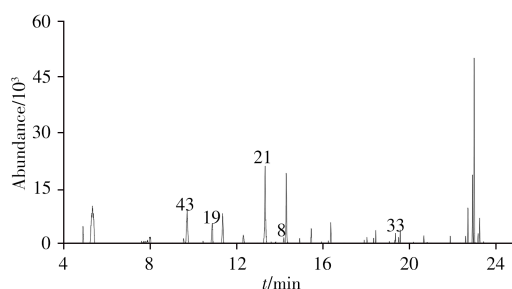


图 2 典型纸样(P6)的总离子流图  
Fig. 2 Total ion chromatogram of typical paper sample (P6)

the peak numbers denoted were the same as those in Table 2

表 2 6 种原纸中的挥发性气味成分及其相对含量( $n = 3$ )

Table 2 Volatile flavor components and their relative contents in the six base papers( $n = 3$ )

No.	Retention time(min)	Calculated/Reference RI	Compound	CAS No.	Relative content(% , mean $\pm$ SD)					
					P1	P2	P3	P4	P5	P6
Aldehydes(醛类)										
1	6.446	812.21/800	(E)-2-Hexenal (E)-2-己烯醛	6728-26-3	/	/	/	/	0.10 $\pm$	/
									0.011	

(续表2)

No.	Retention time(min)	Calculated/Reference RI	Compound	CAS No.	Relative content(% , mean ± SD)					
					P1	P2	P3	P4	P5	P6
2	7.794	898.35/901	Heptanal(庚醛)	111-71-7	0.14 ± 0.009	0.11 ± 0.030	0.16 ± 0.006	0.20 ± 0.006	1.89 ± 0.193	0.49 ± 0.060
3	9.362	946.74/955	2-Ethylhexanal (2-乙基己醛)	123-05-7	/	/	/	/	0.01 ± 0.000	/
4	9.460	949.66/958	(E)-2-Heptenal ((E)-2-庚烯醛)	18829-55-5	/	/	/	/	1.00 ± 0.084	/
5	9.547	952.28/962	Benzaldehyde (苯甲醛)	100-52-7	2.85 ± 0.078	2.77 ± 0.008	3.38 ± 0.035	3.93 ± 0.210	3.22 ± 0.481	6.23 ± 0.142
6	11.216	1002.66/ 1003	Octanal (正辛醛)	124-13-0	/	/	/	0.05 ± 0.003	1.03 ± 0.139	0.03 ± 0.001
7	11.510	1012.36/ 1012	(E,E)-2,4-Heptadienal ((E,E)-2,4-庚二烯醛)	4313-03-5	/	/	/	0.06 ± 0.001	0.02 ± 0.002	0.60 ± 0.035
8	14.240	1103.69/ 1104	Nonanal (壬醛)	124-19-6	1.61 ± 0.217	1.51 ± 0.042	1.22 ± 0.012	0.46 ± 0.030	3.36 ± 0.498	3.45 ± 0.122
9	15.425	1160.93/ 1162	(E)-2-Nonenal ((E)-2-壬烯醛)	18829-56-6	/	/	/	0.08 ± 0.009	0.13 ± 0.000	0.07 ± 0.006
10	16.318	1204.98/ 1206	Decanal (癸醛)	112-31-2	0.14 ± 0.008	/	/	0.05 ± 0.004	0.74 ± 0.050	0.82 ± 0.032
11	16.474	1214.37/ 1216	(E,E)-2,4-Nonadienal ((E,E)-2,4-壬二烯醛)	5910-87-2	0.07 ± 0.001	/	/	/	0.34 ± 0.008	0.38 ± 0.016
12	17.980	1305.51/ 1307	Undecanal (十一醛)	112-44-7	/	/	/	/	/	0.22 ± 0.033
13	18.821	1363.60/ 1366	2-Undecenal (2-十一烯醛)	2463-77-6	/	/	/	0.19 ± 0.015	0.35 ± 0.029	/
14	19.037	1378.55/ 1376	trans-4,5-Epoxy-2(E)-de- cenal(反式-4,5-环氧- 2(E)-癸烯醛)	134454-31- 2	/	/	/	/	0.18 ± 0.020	/
15	19.448	1407.63/ 1409	Dodecanal (十二醛)	112-54-9	/	/	/	0.13 ± 0.015	0.86 ± 0.064	0.31 ± 0.002
Ketones(酮类)										
16	7.496	879.97/891	2-Heptanone (2-庚酮)	110-43-0	/	/	/	0.00 ± 0.000	0.29 ± 0.010	1.43 ± 0.101
17	10.246	973.27/979	1-Octen-3-one (1-辛烯-3-酮)	4312-99-6	/	/	/	/	/	0.08 ± 0.005
18	10.459	979.68/984	2,3-Octanedione (2,3-辛二酮)	585-25-1	/	/	/	/	/	0.07 ± 0.006
19	12.840	1056.30/ 1062	3,3,6-Trimethyl-1,5- heptadien-4-one(蒿酮)	546-49-6	/	/	/	0.72 ± 0.003	/	/
20	13.213	1068.63/ 1068	Cyclohexanone (环己酮)	108-94-1	0.49 ± 0.006	1.27 ± 0.023	0.63 ± 0.009	0.32 ± 0.011	/	/
21	13.242	1069.57/ 1065	Acetophenone (苯乙酮)	98-86-2	1.05 ± 0.066	0.65 ± 0.005	0.79 ± 0.013	0.99 ± 0.026	0.94 ± 0.116	14.73 ± 0.922
22	13.374	1073.92/ 1073	3,5-Octadien-2-one (3,5-辛二烯-2-酮)	30086-02-3	/	/	/	/	/	0.02 ± 0.002
23	13.944	1092.76/ 1092	2-Nonanone (2-壬酮)	821-55-6	/	/	/	/	/	0.11 ± 0.010
24	16.667	1225.92/ 1226	Isothiazolinones (异噻唑啉酮)	26172-55-4	/	/	/	/	0.02 ± 0.003	/
25	22.289	1635.58/ 1635	Benzophenone (二苯甲酮)	119-61-9	/	0.20 ± 0.032	/	0.03 ± 0.005	0.24 ± 0.020	0.75 ± 0.118
Alcohols(醇类)										
26	10.087	968.5/970	Heptanol (正庚醇)	111-70-6	/	/	/	/	0.29 ± 0.029	0.04 ± 0.003
27	10.298	974.8/980	1-Octen-3-ol (1-辛烯-3-醇)	3391-86-4	/	/	/	/	0.05 ± 0.004	0.03 ± 0.001

(续表2)

No.	Retention time(min)	Calculated/Reference RI	Compound	CAS No.	Relative content(% , mean $\pm$ SD)					
					P1	P2	P3	P4	P5	P6
28	11. 678	1 017. 91/ 1 023	2,6-Dimethyl-2-heptanol (2,6-二甲基-2-庚醇)	13 254 - 34 - 7	/	/	/	/	/	0.46 $\pm$ 0.012
29	12. 172	1 034. 22/ 1 030	2-Ethylhexanol (2-乙基己醇)	104 - 76 - 7	/	0.75 $\pm$ 0.011	/	/	0.03 $\pm$ 0.002	/
30	13. 713	1 085. 12/ 1 071	Octanol (辛醇)	111 - 87 - 5	/	/	/	/	0.07 $\pm$ 0.010	/
31	20. 297	1 472. 13/ 1 473	Dodecanol (十二醇)	112 - 53 - 8	/	/	/	/	0.45 $\pm$ 0.020	0.14 $\pm$ 0.014
Alkanes(烷烃类)										
32	17. 870	1 298. 24/ 1 286	Tridecane (十三烷)	629 - 50 - 5	/	/	/	/	3.59 $\pm$ 0.325	/
33	19. 321	1 398. 12/ 1 391	Tetradecane (十四烷)	629 - 59 - 4	/	/	0.18 $\pm$ 0.012	0.60 $\pm$ 0.020	2.21 $\pm$ 0.287	1.01 $\pm$ 0.150
34	20. 633	1 497. 63/ 1 494	Pentadecane (正十五烷)	629 - 62 - 9	0.06 $\pm$ 0.004	0.10 $\pm$ 0.023	0.24 $\pm$ 0.006	0.34 $\pm$ 0.016	2.81 $\pm$ 0.090	0.13 $\pm$ 0.021
35	21. 882	1 600. 02/ 1 593	Hexadecane (十六烷)	544 - 76 - 3	0.07 $\pm$ 0.003	0.14 $\pm$ 0.002	0.13 $\pm$ 0.005	/	/	/
36	22. 975	1 695. 46/ 1 692	Heptadecane (正十七烷)	629 - 78 - 7	/	/	/	0.05 $\pm$ 0.006	0.39 $\pm$ 0.017	0.42 $\pm$ 0.022
37	24. 057	1 795. 24/ 1 792	Octadecane (正十八烷)	593 - 45 - 3	/	/	/	0.02 $\pm$ 0.001	0.18 $\pm$ 0.027	1.07 $\pm$ 0.159
Aromatic hydrocarbons(芳香烃类)										
38	7. 391	873. 2/893	Styrene (苯乙烯)	100 - 42 - 5	0.50 $\pm$ 0.038	1.29 $\pm$ 0.098	0.52 $\pm$ 0.015	0.60 $\pm$ 0.026	/	/
39	7. 459	877. 6/886	<i>o</i> -Xylene (邻二甲苯)	95 - 47 - 6	/	/	/	0.04 $\pm$ 0.006	/	/
40	15. 854	1 181. 59/ 1 182	Naphthalene (萘)	91 - 20 - 3	0.13 $\pm$ 0.008	0.14 $\pm$ 0.001	0.06 $\pm$ 0.001	0.08 $\pm$ 0.007	0.23 $\pm$ 0.010	0.68 $\pm$ 0.075
Olefins(烯烃类)										
41	12. 040	1 029. 88/ 1 030	Dipentene (双戊烯)	138 - 86 - 3	/	/	/	0.05 $\pm$ 0.008	/	/
42	13. 883	1 090. 75/ 1 091	1-Undecene (1-十一烯)	821 - 95 - 4	2.34 $\pm$ 0.088	2.10 $\pm$ 0.025	2.00 $\pm$ 0.049	/	/	/
Heterocyclics(杂环类)										
43	10. 741	988. 13/993	2-Pentylfuran (2-正戊基呋喃)	3 777 - 69 - 3	2.30 $\pm$ 0.071	1.58 $\pm$ 0.057	0.42 $\pm$ 0.030	0.55 $\pm$ 0.015	7.13 $\pm$ 0.656	4.78 $\pm$ 0.446
44	14. 332	1 108. 16/ 1 091	2-Acetylthiophene (2-乙酰基噻吩)	88 - 15 - 3	/	/	/	0.39 $\pm$ 0.050	/	/
Esters(酯类)										
45	12. 027	1 029. 44/ 1 023	Methyl heptanoate (庚酸甲酯)	106 - 73 - 0	/	/	/	/	/	0.04 $\pm$ 0.002
46	12. 183	1 034. 6/1 039	Heptyl formate (甲酸庚酯)	112 - 23 - 2	0.88 $\pm$ 0.106	/	/	/	/	/
47	17. 179	1 256. 68/ 1 261	Gamma-octanoic lactone (丙位辛内酯)	104 - 50 - 7	/	/	0.01 $\pm$ 0.002	/	/	/
48	19. 147	1 386. 12/ 1 388	Butyl caprylate (辛酸正丁酯)	589 - 75 - 3	/	/	/	/	0.01 $\pm$ 0.000	/
Ethers(醚类)										
49	7. 245	863. 81/858	Di- <i>n</i> -butyl ether (二丁醚)	142 - 96 - 1	/	/	/	/	0.20 $\pm$ 0.009	/
Carboxylic acids(羧酸类)										
50	10. 621	984. 54/990	Hexanoic acid (己酸)	142 - 62 - 1	/	/	/	/	0.00 $\pm$ 0.000	/
51	17. 375	1 268. 48/ 1 288	Neodecanoic acid (新癸酸)	26 896 - 20 - 8	/	/	/	/	0.00 $\pm$ 0.000	/

"/": indicates not detected

表3 6种原纸中挥发性气味成分的相对气味活性值

Table 3 Relative odor activity values of volatile flavor components in the six base papers

No.	Compound	Odor characteristics	Sensory threshold (mg/m <sup>3</sup> ) <sup>[16]</sup>	ROAV					
				P1	P2	P3	P4	P5	P6
Aldehydes(醛类)									
1	(E)-2-Hexenal	Apple(苹果香)	0.79	-	-	-	-	0.01	-
2	Heptanal	Fat, citrus, rancid (脂肪香、柑橘味、酸败腐臭味)	0.26	0.31	0.56	1.01	3.34	0.86	0.20
3	Ethylhexanal	Chrysanthemum, gardenia (菊花、梔子花香)	NF	-	-	-	-	-	-
4	(E)-2-Heptenal	Soap, fat, almond (肥皂味、脂肪香、杏仁味)	2.4	-	-	-	-	0.05	-
5	Benzaldehyde	Almond, burnt sugar (杏仁味、焦糖味)	0.61	2.67	6.01	9.08	28.01	0.62	1.08
6	Octanal	Fat, soap, lemon (油脂味、肥皂味、柠檬味)	0.021	-	-	-	10.35	5.77	0.15
7	(E,E)-2,4-Heptadienal	Nut(坚果味)	0.057	-	-	-	4.58	0.04	1.11
8	Nonanal	Fat, citrus(脂肪香、柑橘味)	0.020	46.00	100	100	100	19.76	18.16
9	(E)-2-Nonenal	Cucumber, fat(黄瓜味、油脂味)	0.003 6	-	-	-	96.62	4.25	2.05
10	Decanal	Soap, orange peel, tallow (肥皂味、橙皮味、油蜡味)	0.002 6	30.77	-	-	83.61	33.48	33.20
11	(E,E)-2,4-Nonadienal	Fat, wax(油脂味、石蜡味)	0.000 40	100	-	-	-	100	100
12	Undecanal	Oil, sweet(油味、甜味)	0.14	-	-	-	-	-	0.17
13	2-Undecenal	Oil, piquancy, pungent, sweet(生油味、辛辣味、刺鼻味、糖果味)	NF	-	-	-	-	-	-
14	trans-4,5-Epoxy-2(E)-decenal	Metal(金属味)	NF	-	-	-	-	-	-
15	Dodecanal	Grease(油脂香)	0.033	-	-	-	17.13	3.07	0.99
Ketones(酮类)									
16	2-Heptanone	Soap(肥皂味)	0.023	-	-	-	0.21	1.48	6.54
17	1-Octen-3-one	Mushroom, metal(蘑菇味、金属味)	NF	-	-	-	-	-	-
18	2,3-Octanedione	Cream, grease(奶油香、油脂香)	NF	-	-	-	-	-	-
19	3,3,6-Trimethyl-1,5-heptadien-4-one	Herb(草本植物香气)	NF	-	-	-	-	-	-
20	Cyclohexanone	Piquancy, sweet(辛辣味、甜味)	1.1	0.25	1.53	0.94	1.26	-	-
21	Acetophenone	Must, flower, almond (霉味、花香、杏仁味)	1.5	0.40	0.57	0.86	2.87	0.07	1.03
22	3,5-Octadien-2-one	Fruit, fat, mushroom (水果味、脂肪味、蘑菇味)	NF	-	-	-	-	-	-
23	2-Nonanone	Hot milk, soap (热牛奶味、肥皂味)	0.032	-	-	-	-	-	0.36
24	Isothiazolinones	Chemical(化学试剂味)	NF	-	-	-	-	-	-
25	Benzophenone	Sweet, rose(甜味、玫瑰花香)	NF	-	-	-	-	-	-
Alcohols(醇类)									
26	Heptanol	Chemical(化学试剂味)	1.0	-	-	-	-	0.03	0.00
27	1-Octen-3-ol	Mushroom(蘑菇味)	0.048	-	-	-	-	0.12	0.07
28	2,6-Dimethyl-2-heptanol	Alcohol(酒精味)	NF	-	-	-	-	-	-
29	2-Ethylhexanol	Rose(玫瑰花香)	0.80	-	1.24	-	-	0.00	-
30	Octanol	Chemical, metal, burnt (化学试剂味、金属味、烧焦味)	0.023	-	-	-	-	0.36	-
31	Dodecanol	Fat, flower(油脂味、花香)	1.2	-	-	-	-	0.04	0.01
Alkanes(烷烃类)									
32	Tridecane	Alkane(烷烃味)	NF	-	-	-	-	-	-
33	Tetradecane	Alkane(烷烃味)	5.0	-	-	0.06	0.52	0.05	0.02
34	Pentadecane	Alkane(烷烃味)	NF	-	-	-	-	-	-
35	Hexadecane	Alkane(烷烃味)	NF	-	-	-	-	-	-
36	Heptadecane	Alkane(烷烃味)	NF	-	-	-	-	-	-
37	Octadecane	Alkane(烷烃味)	0.020	-	-	-	4.35	1.06	5.63
Aromatic hydrocarbons(芳香烃类)									
38	Styrene	Balsamic, gasoline(香油味、汽油味)	0.14	2.04	12.20	6.09	18.63	-	-
39	o-Xylene	Geranium(天竺葵花香)	1.6	-	-	-	0.11	-	-

(续表3)

No.	Compound	Odor characteristics	Sensory threshold (mg/m <sup>3</sup> ) <sup>[16]</sup>	ROAV						
				P1	P2	P3	P4	P5	P6	
40	Naphthalene	Tar(焦油味)	0.20	0.37	0.93	0.49	1.74	0.14	0.36	
Olefins(烯烃类)										
41	Dipentene	Lemon, orange(柠檬味、橙子味)	0.045	-	-	-	4.83	-	-	
42	1-Undecene	Wine(酒香)	NF	-	-	-	-	-	-	
Heterocyclics(杂环类)										
43	2-Pentylfuran	Green bean, butter(青豆味、奶油味)	0.27	4.87	7.75	2.55	8.86	3.11	1.86	
44	2-Acetylthiophene	Sulfur(硫磺味)	NF	-	-	-	-	-	-	
Esters(酯类)										
45	Methyl heptanoate	Fruit, wine(水果味、酒香)	NF	-	-	-	-	-	-	
46	Heptyl formate	Iris, rose(鸢尾、玫瑰花香)	NF	-	-	-	-	-	-	
47	Gamma-octanoic lactone	Coconut(椰子味)	NF	-	-	-	-	-	-	
48	Butyl caprylate	Fruit(水果味)	NF	-	-	-	-	-	-	
Ethers(醚类)										
49	Di- <i>n</i> -butyl ether	Fruit(水果味)	NF	-	-	-	-	-	-	
Carboxylic acids(羧酸类)										
50	Hexanoic acid	Sweat(汗臭味)	NF	-	-	-	-	-	-	
51	Neodecanoic acid	Fruit(水果味)	NF	-	-	-	-	-	-	

\*: recognition threshold value of compounds in the air, NF: the sensory threshold of compounds are not found, "-": the ROAV could not be calculated(\*: 化合物在空气中的识别阈值, NF: 未查询到化合物的感觉阈值, "-": 相对气味活性值无法计算得到)

由表2~3可知,在原纸的挥发性气味物质中,醛类化合物种类最多。醛类化合物的生成途径通常为不饱和脂肪酸的裂解或氧化<sup>[17]</sup>。食品接触用纸在生产过程中采用热磨或化学试剂蒸煮等物理或化学手段制浆,使针叶林、草类植物等原材料中的不饱和脂肪酸(如油酸)发生热降解和氧化反应,产生了各种醛类物质。本研究检出的醛类物质及其气味贡献主要如下:①(*E*)-2-己烯醛:因其具有苹果和绿叶的清香也被命名为叶醛,仅在P5中检出,相对含量小,且ROAV值为0.01,为辅助气味物质,对P5纸样的总体气味起到修饰作用。叶醛存在于苹果、番茄等果蔬中,同时因其优异的抗菌性能被应用于果蔬的保鲜中<sup>[18]</sup>。②庚醛:6种原纸均检出庚醛,其在P5中的相对含量较高,同时在P3、P4中的ROAV值均超过1,是构成P3、P4中纸味的关键气味成分。庚醛具有较强的刺激性气味,当其浓度较低时表现为脂肪和柑橘香气,另外其本身的酸腐味会给食品接触用纸带来负面的感官评价,是造成纸张“异味”组分中值得重点关注的物质之一。③苯甲醛和壬醛:在6种原纸中均有检出,苯甲醛在不同纸样中的相对含量比例较高,均在2.77%及以上,同时其阈值较高,是除P5外其余纸样中重要的关键气味物质,其气味特点中和了杏仁的苦涩味、焦糖的焦甜味和樱桃的鲜香,它天然存在于植物中,其含量可能与造纸原材料所选用的植物种类有关;壬醛是纸和纸板中常见的气味化合物<sup>[9]</sup>,在6种原纸中的ROAV非常高,是对纸味影响很大的关键的主体气味化合物,表现为脂肪香、柑橘香以及嫩绿植物的清香。④(*E*)-2-壬烯醛和(*E,E*)-2,4-壬二烯醛:同为含有碳碳双键的不饱和C<sub>9</sub>醛,具有相似的油脂味和植物清香,二者均为纸味中的主体气味成分,尤其是后者的ROAV值为100,是最关键的气味物质,仅在P1、P5和P6 3种食品级原纸中检出。可同时表现出肥皂味、橘子柠檬味和脂肪味的癸醛为纸样中的关键气味组分,这类气味会使人产生一定的排斥感。综上,气味化合物在不同种类纸样中的贡献度有较大差异,在食品接触用纸中主要的关键挥发性醛类气味物质为(*E,E*)-2,4-壬二烯醛、壬醛、癸醛、(*E*)-2-壬烯醛和苯甲醛,在GB 2760-2014<sup>[19]</sup>和(EU)No. 872/2012<sup>[20]</sup>中这些醛类物质被允许添加在食品用香料中;而在FDA法规<sup>[21]</sup>中以上物质仅壬醛被列为可添加的合成香料。

酮类属于羰基化合物,在食品接触用纸中种类较多,共检出10种酮类物质。酮类一般由脂类物质或氨基酸降解产生<sup>[17,22]</sup>。在6种原纸中P6的酮类物质种类最多,相对含量最高,为17.19%,其中,1-辛烯-3-酮的金属味会对P6总体气味产生负面影响;甜奶油味的2,3-辛二酮是亚油酸经脂氧合酶氧化的产物<sup>[17]</sup>。食品接触用纸中主要的关键酮类气味物质有:肥皂味的2-庚酮(P5、P6中)、甜辣味的环己酮(P2、P4中)和带有霉味、苦杏仁味及花香的苯乙酮(P4、P6中),它们在大部分纸样中均有检出。P5中检出的异噻唑啉酮,具有刺鼻的化学试剂味、金属味和烧焦味,会引起与纸接触的食品风味变化。异噻唑啉酮具有一定的毒性,主要来源于造纸过程中添加的异噻唑啉酮类杀菌防腐剂,是需要重



点关注的气味组分<sup>[23]</sup>。

醇类物质仅在 P2、P5 和 P6 中检出, P2 中检出的 2-乙基己醇是关键气味成分, 有类似玫瑰花的香味和未成熟绿色植物的清香。2-乙基己醇是生产消泡剂的原材料, 还常用于纸张上浆<sup>[24]</sup>。P5 和 P6 均检出的带有刺激性化学味的正庚醇、蘑菇味的 1-辛烯-3-醇和具有油脂香及花香的十二醇是纸中的辅助气味化合物, 对纸味的直接贡献小。P5 还发现了有负面气味特征的辛醇, 它表现为化学试剂味、金属味和烧焦味, 是主要的辅助气味物质。纸中含有该成分可能与生产商采用辛醇作为纸浆消泡剂有关<sup>[25]</sup>。

原纸中还检出 C<sub>13</sub> ~ C<sub>18</sub> 的正构烷烃, 它们均含有烷烃特有的味道, 正十八烷是 P4、P5 和 P6 中的关键气味组分。纸中正构烷烃来源于造纸必需原料煤焦油, 同样在造纸废水中也发现了这类物质<sup>[26]</sup>。苯乙烯的 ROAV 值很高, 是产生纸味的关键气味物质之一, 具有刺激性的汽油味和香醋味。苯乙烯常在造纸工业中作为湿部的增强剂和助流助滤剂以及干部的表面施胶剂(如苯乙烯-马来酸酐聚合物(SM)表面施胶剂)的合成原料<sup>[27-28]</sup>。因此, 无论是保证食品接触用纸的安全还是解决纸“异味”问题, 苯乙烯均是实际生产加工中值得重点关注的对象。萘存在于所有纸样中, 仅为 P4 的主体气味成分, 但其 ROAV 值均大于 0.1, 为其他纸样中的重要辅助气味成分, 因此其焦油味对纸的总体气味贡献度相对较高。食品接触用纸中的萘是在采用植物纤维原料造纸时, 原料中木质素的苯丙烷基团之间的醚键在水解过程中发生断裂而产生<sup>[29]</sup>。

在 6 种纸中均检出 2-正戊基呋喃, 其是纸中的关键气味挥发性化合物, 有奶油和青豆味。2-正戊基呋喃广泛存在于各种热加工食物中, 其来源有: 碳水化合物的热裂解反应<sup>[30]</sup>; 脂类(如亚油酸、亚麻酸)的热氧化<sup>[31]</sup>。

纸中也检出具有水果香气和沁人花香的庚酸甲酯、甲酸庚酯、丙位辛内酯和辛酸正丁酯 4 种酯类, 二丁醚和新癸酸也有类似香气, 虽然未查阅到其相关阈值, 但它们达到一定量时可能会使与食品接触用纸接触的食品风味更佳, 也可能与食品发生拮抗作用而恶化食品的风味。

在确定的 51 种挥发性气味物质中, (E,E)-2,4-壬二烯醛、癸醛、壬醛、(E)-2-壬烯醛、苯乙烯、2-正戊基呋喃和正十八烷在其有检出的纸样中的最小相对气味活性值分别为 100、30.77、18.16、2.05、2.04、1.86 和 1.06, 均大于 1, 因此这 7 种物质是 6 种食品接触用纸中的关键气味成分, 对食品接触用纸的纸味起决定性作用。

### 3 结 论

本文以 6 种食品接触用原纸为样品, 利用静态顶空提取纸样中的挥发性有机化合物, 借助 MS-DIAL 软件结合 NIST14 质谱库和色谱保留指数对 GC-MS 检测结果定性, 通过 ROAV 评价挥发性气味物质的贡献度。结果发现: 食品接触用纸中对纸味有重要贡献的关键挥发性气味物质为 (E,E)-2,4-壬二烯醛、壬醛、癸醛、(E)-2-壬烯醛、2-正戊基呋喃、正十八烷和苯乙烯, 是在生产实践中解决食品接触用纸“异味”需重点关注的物质。本研究结果能对食品接触用纸行业开展工艺改进和挥发性气味物质检测提供技术支持。

#### 参考文献:

- [1] Huang Q M. *Print. Field* (黄全明. 印刷杂志), 2006, (2): 30-32.
- [2] GB 4806.8-2016. National Food Safety Standard. Food Contact Paper and Cardboard Materials and Products. National Standards of the People's Republic of China (食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品. 中华人民共和国国家标准).
- [3] 89/109/EEC. The Approximation of the Laws of the Member States Relating to Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs. Council Directive of 21 December 1988.
- [4] 21 CFR 174.5. General Provisions Applicable to Indirect Food Additives. The US Food and Drug Administration.
- [5] Ma N N, Chen Y F, Zhong H N, Li D, Bei R H. *J. Food Saf. Qual.* (马宁宁, 陈燕芬, 钟怀宁, 李丹, 贝荣华. 食品安全质量检测学报), 2020, 11(4): 1005-1013.
- [6] Lin Y, Fang Z Q. *Stud. Trace Elem. Health* (林野, 方志青. 微量元素与健康研究), 2020, 37(4): 56-58.
- [7] Liu L L, Zhang L J, Dong X L, Chen X M, Zhao C M. *Chin. J. Chromatogr.* (刘玲玲, 张利钧, 董希良, 陈晓梅, 赵传明. 色谱), 2021, 39(5): 510-517.

- [8] Czerny M, Buettner A. *J. Agric. Food Chem.*, **2009**, 57(21): 9979–9984.
- [9] Vera P, Canellas E, Nerin C. *Food Chem.*, **2020**, 309: 1–25.
- [10] 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, 李焜. 食品与发酵工业), **2021**, 47(13): 268–273.
- [11] Van Den Dool H, Kratz P D. *Chemosphere*, **1963**, (11): 463–471.
- [12] Fuller J, White D, Yi H J, Colley J, Vickery Z, Liu S Y. *Chemosphere*, **2020**, 260: 2.
- [13] 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.
- [14] Liu D Y, Zhou G H, Xu X L. *Food Sci.* (刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 食品科学), **2008**, (7): 370–374.
- [15] Si X X, Zhang R, Zhu R Z, Zhang F M, He P, Shen Q P, Liu Z H. *Packag. Eng.* (司晓喜, 张蓉, 朱瑞芝, 张凤梅, 何沛, 申钦鹏, 刘志华. 包装工程), **2016**, 37(7): 1–7.
- [16] 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**.
- [17] Zhou H M, Zhang S L, Hao Y F, Chen S, Pan X Q, Wu Q R, Li S, Zhu N, Qiao X L, Zhao B. *Food Sci.* (周慧敏, 张顺亮, 郝艳芳, 陈松, 潘晓倩, 吴倩蓉, 李素, 朱宁, 乔晓玲, 赵冰. 食品科学), **2021**, 42(2): 218–226.
- [18] Wang X C, Zhu L L, Chen Q M, Yue F L, Fu M R, Han C, Sun F. *China Fruit Veg.* (王新策, 朱莉莉, 陈庆敏, 岳凤丽, 傅茂润, 韩聪, 孙斐. 中国果菜), **2020**, 40(12): 1–7.
- [19] GB 2760–2014. National Standard for Food Safety. Standard for Use of Food Additives. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品添加剂使用标准. 中华人民共和国国家标准).
- [20] (EU) No. 872/2012. Commission Implementing Regulation (EU) No. 872/2012. European Commission.
- [21] The US Food and Drug Administration. 21 CFR 172.515. Synthetic Flavoring Substances and Adjuvants.
- [22] Liu D X, Tian Z H, Zhao Y L, Liu C, Yu L. *Food Ind.* (刘东旭, 田忠华, 赵悦琳, 刘畅, 于雷. 食品工业), **2021**, 42(1): 310–315.
- [23] Zhang C, Huang J F, Cai W H, Li X Y, Guo X, He M H, Feng X. *Mod. Food Sci. Technol.* (张聪, 黄金凤, 蔡玮红, 李秀英, 郭新, 何敏恒, 冯翔. 现代食品科技), **2015**, 31(6): 303–308.
- [24] Wang T W, Wang Y Z. *Guangdong Chem. Ind.* (王太文, 王跃志. 广东化工), **1998**, (5): 44–46.
- [25] Wang H Y. *Heilongjiang Pulp and Paper*(王洪瑜. 黑龙江造纸), **2009**, (2): 44–46.
- [26] 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**, (2): 353–357.
- [27] Li Z D, Li G Y. *Contemp. Chem. Ind.* (李子东, 李广宇. 沈阳化工), **1999**, (4): 7–8.
- [28] Li J W, Qiu H Y, Zhan H Y. *China Pulp and Paper*(李建文, 邱化玉, 詹怀宇. 中国造纸), **2005**, (2): 49–52.
- [29] Li X H, Jiao L H, Fan Y S, Chen L, Cao Y X. *Trans. Chin. Soc. Agric. Eng.* (李小华, 焦丽华, 樊永胜, 陈磊, 蔡忆昔. 农业工程学报), **2015**, 31(13): 236–243.
- [30] Frank N, Dubois M, Perez J F H. *J. Chromatogr. A*, **2020**, 1622: 461119.
- [31] Min D, Callison A, Lee H. *J. Food Sci.*, **2003**, 68(4): 1175–1178.

(责任编辑: 丁 岩)