http://pmse.scu.edu.cn

SPME-GC/MS和SPME-GC×GC-TOF/MS技术结合解析聚烯烃树脂挥发性有机化合物

朱长兴[1]，赵东波[2]，李广全[3]，贺育成[2]，韩 雪[1]，胡鑫涛[2]，吕兆林[1,4]

（1.北京林业大学 生物科学与技术学院，北京 100083；2. 中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司，甘肃 兰州 730060；3. 中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心，甘肃 兰州 730060；4. 林业食品安全与加工北京市重点实验室，北京 100083）

摘要：聚烯烃树脂在加工过程中受原料、加工工艺、各类助剂的影响，生产得到的聚烯烃树脂会不同程度地释放挥发性有机物，对环境造成污染，对人体健康产生危害。文中以聚烯烃树脂成品、加工使用的树脂原料及助剂为实验材料，结合一维色谱技术（气相色谱-质谱联用GC/MS）及全二维色谱技术（全二维气相色谱-飞行时间质谱GC×GC-TOF/MS）对聚烯烃树脂挥发性有机化合物进行了系统表征。基于表征结果，采用分子感官评价技术筛选异味贡献化合物，揭示其化学本质。研究结果显示，GC/MS共检测到2种树脂产品中123个挥发性化合物、2种助剂109个挥发性化合物、1种原料57个挥发性化合物，共159种挥发性有机化合物；GC×GC-TOF/MS技术在2种树脂产品中共检出222个挥发性化合物，可分为149种，相较于一维色谱技术化合物多了99个，化合物种类多了43种；2种技术共检测出278种挥发性化合物，分子感官评价技术筛选出异味化合物36种，其中主要异味贡献物质为4-甲基辛烷、甲苯、邻二甲苯、壬醛、癸醛和2-乙基-1-己醇。

关键词：气相色谱-质谱联用；全二维气相色谱-飞行时间质谱；聚烯烃树脂；挥发性化合物；异味物质

中图分类号：TQ325.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）11-0067-12

聚烯烃树脂因其优异的性能且质轻价廉，被广泛应用于日用消耗品、汽车内饰及零部件、建筑装潢等领域。但受加工原材料、加工工艺、各类加工助剂等因素的影响，聚烯烃树脂产品会释放出具有异味的挥发性有机物（VOC）而污染环境，还会危害人体健康[1]。随着人们环保安全意识的增强，比如国家关于车内空气质量评价指南标准的实施，车内空气污染问题越来越受到消费者和生产企业的重视，车用聚烯烃树脂异味释放问题也成为亟待解决的问题之一[2]。自然界中近万余种挥发性化合物，仅有限数目的挥发物对气味有贡献，聚烯烃树脂挥发物组分种类繁多，鲜有关于其异味贡献物质的研究报道[3]，从众多聚烯烃树脂挥发物中找出导致异味的化合物，是消减聚烯烃树脂异味的关键点。

固相微萃取（SPME）是一种集萃取、浓缩、解吸、进样于一体的挥发性化合物样品前处理技术。SPME-GC/MS技术检测挥发性化合物，具有定性准确、灵敏度高、重现性好、抗基质干扰能力强等优点。Fuller[4]，Dutra[5]等采用SPME-GC/MS技术对聚丙烯和聚乙烯材料释放的挥发性化合物进行了研究，建立的方法灵敏度高、检测限低，重现性好。

全二维色谱技术（GC×GC）是在传统二维技术的基础上，通过调制器把含不同固定相的2根柱子以串联方式联结在一起的一种用于分析复杂样品挥发性组分的新检测技术[6,7]。GC×GC具有峰容量大、灵敏度高、分辨率高、分析速度快、定性及定量准确等优点[8,9]，越来越多地应用于化工、食品、医药等领域的挥发物研究。Li等[10]利用GC×GC-TOF/MS对用

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0210
收稿日期：2023-11-23
基金项目：兰州石化资助项目（LZSH-2023-JS-155）
通讯联系人：吕兆林，主要从事高分子材料等相关材料气味（异味）研究，E-mail: zhaolinlv@bjfu.edu.cn

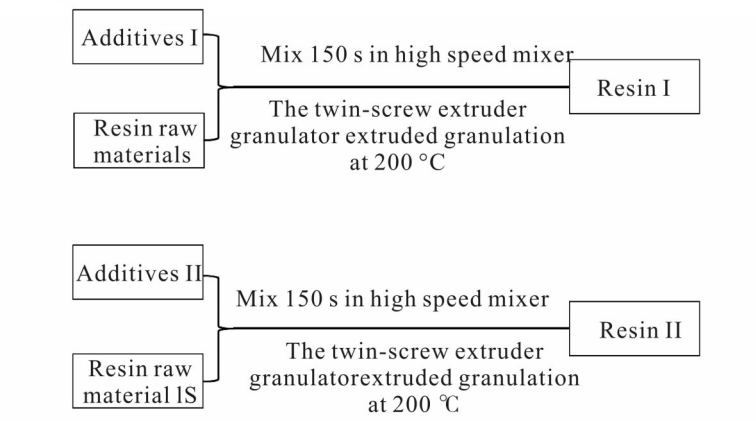


Fig. 1 Production process diagram of resin product

于食品接触的原纸板和相关原料中的VOC进行了表征，分别鉴定出331，195，154和295种VOCs；Su等[11]采用SPME-GC×GC-TOF/MS对3种化石树脂的挥发性化合物进行表征，发现其主要为倍半萜类、含氧倍半萜类、茚类、芳香烃等；Wu等[12]利用GC×GC-TOF/MS研究了盐渍处理对苦水玫瑰精油香气组分的影响，在新鲜玫瑰精油和盐渍处理后的玫瑰精油中分别检测出191种和190种挥发性组分。

综上，本文采用SPME-GC/MS联合SPME-GC×GC-TOF/MS技术对聚烯烃树脂中挥发性化合物进行了研究，全面表征了聚烯烃树脂的挥发性化合物，并采用分子感官评价手段，从分子层面揭示了聚烯烃树脂异味贡献物质的化学本质，为聚烯烃树脂异味消减提供了数据支持，对无异味聚烯烃树脂加工工艺的实施提供参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

树脂原料：由中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心提供的聚丙烯EP533N粉料；助剂I：由北京吉海川科技发展有限公司提供的抗氧剂；助剂II：由北京华海杰英商贸有限公司提供的抗氧剂；标准品C_{10}~C_{25}正构烷烃（纯度≥99.99%，浓度1000 μg/mL）、十一烷、辛酸乙酯、正辛醛、芳樟醇：上海安谱试剂公司。

SPME装置：固相微萃取操作平台，磁力加热搅拌装置，57730-U SPME手动进样手柄，57730-U 50/30 μm固相微萃取头，美国Supelco公司；15 mL顶空密封瓶：美国Supelco公司；GC/MS仪器：GC/MS-2010，日本岛津公司；色谱柱：DB-WAX（30 m×0.25 μm×0.25 mm）毛细管色谱柱，美国Restek公司；GC×GC-TOF/MS仪器：Agilent 7890B GC带分流不分流进样口，Agilent 5977A MSD，美国Agilent公司；色谱柱：一维柱DB-WAX（30 m×0.25 mm×0.25 μm），二维柱DB-17MS（1.295 m×0.18 mm×0.18 μm），调制柱HV(C_5~C_{30})1.1 m，出口端与二维柱之间接入1.0 m×0.1 mm空柱；雪景科技固态热调制器：SSM1800，带HV系列调制柱（C_5~C_{30}）；禾信飞行时间质谱仪：EI-0610 TOF，EI源。

1.2 加工过程

树脂产品I和II加工过程见Fig.1。以聚丙烯树脂粉料为基料，分别加入一定配比的助剂（I和II），在高速混合器中混合150 s，经双螺杆挤压造粒机于200 ℃挤出造粒得到粒料，即树脂产品I和II（加工过程在中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心完成）。

1.3 实验方法

1.3.1 SPME实验条件：参考文献[13]称取1.0 g样品于15 mL顶空进样瓶中，旋紧密封，于60 ℃在磁力搅拌加热台上加热平衡20 min，将事先活化好的萃取头插入顶空处吸附，取下萃取头后立即于GC/MS进样口解析进样。

1.3.2 一维色谱GC/MS分析条件：参考文献[14]测试条件。GC条件：采用DB-WAX毛细管色谱柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）。初始柱温40 ℃，进样口温度250 ℃。柱温箱升温程序：初温40 ℃，保持10 min；

Tab. 1 Preparation of standard solution concentration

Standard name	Mother liquor concentration/(mg·kg^{-1})	Standard solution series concentration /(mg·kg^{-1})
Undecane	644	161.0, 32.20, 10.77, 3.58, 0.89
Ethyl octanoate	3.7	1.85, 0.767, 0.383, 0.192
Octanal	1.13	0.57, 0.28, 0.14, 0.07
Linalool	38.33	19.165, 9.583, 4.14, 0.958

以10 ℃/min升温至80 ℃，保持10 min；再以10 ℃/min升温至240 ℃，保持10 min；分流进样10:1；载气为氦气（纯度≥99.999%），流速为0.8 mL/min。

MS条件：离子源EI源，电子能量70 eV，离子源温度为200 ℃，质量扫描范围(*m*/*z*)为33~400，采集方式Scan。

1.3.3 全二维色谱GC×GC-TOF/MS分析条件：参考文献[14]测试条件。GC条件：一维柱采用DB-WAX（30 m×0.25 mm×0.25 μm），二维柱采用DB-17MS（1.195 m×0.25 mm×0.15 μm）；载气为高纯氦气，流速为1 mL/min；进样口温度250 ℃，不分流进样。柱温箱的升温程序为初温40 ℃，保持10 min，以3 ℃/min升到230 ℃，共73.33 min。调制柱为HV（C5-C30），1.1 m。SSM调制器：进口温度偏置为30 ℃（相对于GC柱箱温度），出口温度为120 ℃（相对于GC柱箱温度），最高温度320 ℃，冷区温度为－51℃，调制周期为6 s。

MS条件：电子电离源，电离电压为－70 V，离子源温度为220 ℃，传输线温度为230 ℃；采用全扫描方式；质量扫描范围(*m*/*z*)为40～500；扫描速率为每秒100谱。检测器电压为－1750 V。

1.4 定性和定量方法

1.4.1 一维色谱GC/MS定性方法

（1）通过检索NIST14和NIST14s谱库，匹配度大于80 %的予以保留，结合标准品的保留时间及文献来确定未知物。

（2）通过C_{10}-C_{25}的正构烷烃保留时间计算挥发性成分的保留指数（RI）[15]

$$RI = 100n + 100\frac{T_x - T_n}{T_{n+1} - T_n} \quad (1)$$

式中：RI——保留指数；T_x，T_n和T_{n+1}——分别为被测成分、碳原子数在n和n+1之间的正构烷烃（$T_n < T_x <$ T_{n+1}）出峰的保留时间，min。

1.4.2 全二维色谱GC×GC-TOF/MS定性方法：采用Canvas全二维色谱数据处理软件，质谱数据经Canvas数据处理软件自动进行峰检测和合并[16]，设定检测阈值为大于信噪比3的所有峰，质谱库为NIST14，选择正反向匹配度均大于700，峰面积百分含量大于等于0.02%的组分建立化合物峰列表。

1.4.3 定量方法：采用标准曲线外标法对挥发性化合物定量[17]，本文选取十一烷、芳樟醇、辛酸乙酯、正辛醛做标样，各标品的配制浓度如Tab.1所示，量取不同浓度的标准溶液2 mL置于顶空瓶中，按照1.3.1节的实验条件操作，对挥发性化合物所检出色谱峰进行积分，绘制标准品浓度与化合物色谱峰面积标准曲线，用于样品的定量。

1.5 异味物质判定方法

通过测定挥发性成分的气味活度值（Odor activity value，OAV）来评定样品中的关键异味物质[18]。OAV等于化合物的浓度与水中气味的觉察阈值之间的比值，一般将OAV≥1的组分认为其对气味有贡献值，OAV值越大表明该化合物对气味的贡献越强。

2 结果与讨论

2.1 聚烯烃树脂及其加工原料的挥发性组分检测

2.1.1 用于定量的标样标准曲线及线性范围：标准曲线如Fig.2所示，相关系数均在0.99以上，线性良好。十一烷用于烷烃类物质定量，正辛醛用于醛类物质定量计算，芳樟醇用于醇类物质定量计算，辛酸乙酯用于酯类物质定量计算。

2.1.2 一维色谱GC/MS技术检测聚烯烃树脂产品及其加工原料的挥发性组分：本文采用SPME-GC/MS技术对树脂原料、助剂I、助剂II、树脂产品I、树脂

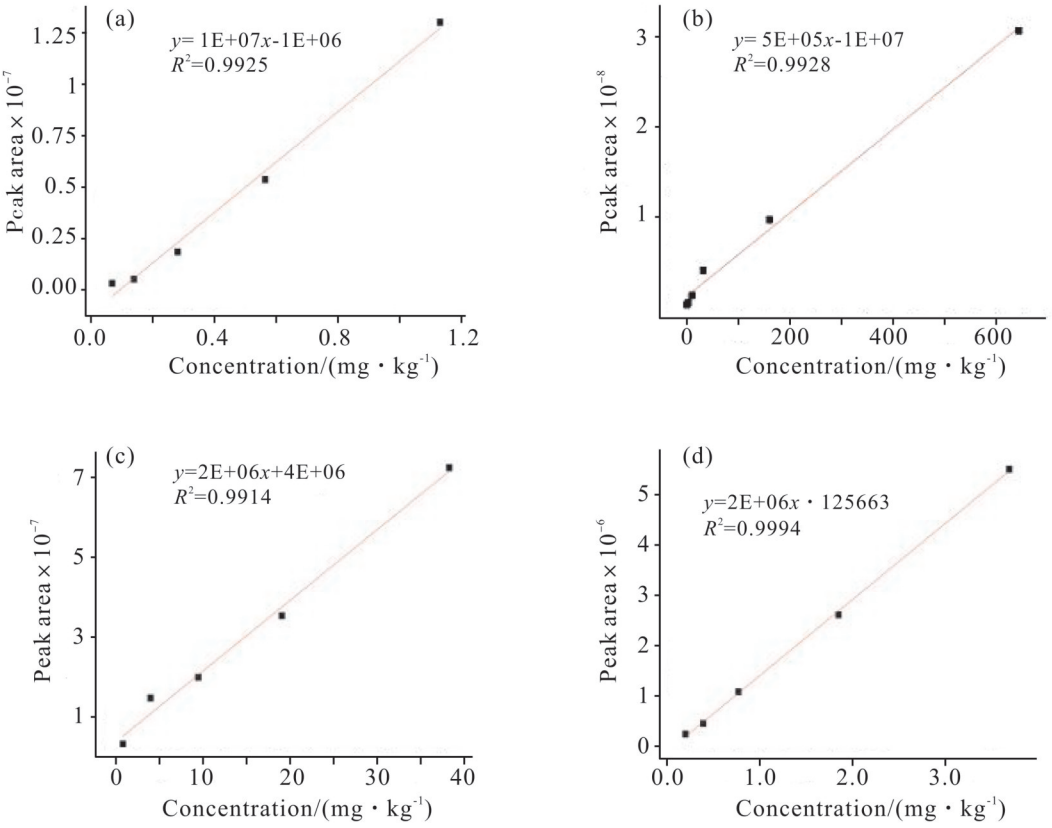


Fig. 2 Standard curves of standard solution concentration: (a) standard curve of octanal; (b) standard curve of undecane; (c) standard curve of linalool; (d) standard curve of ethyl octanoate

产品II进行测定，基于挥发性化合物的检测及定性、定量方法，对5种样品中检测到的挥发性有机物进行准确定性及定量，总粒子流图见Fig.3(f)，一维色谱（GC/MS）技术在5种样品中共检测到159种挥发性化合物，包括烷烃类、烯烃类、醇类、苯环类、醚类、醛类、酯类、酮类、其他9大类化合物。

如Fig.3(a)所示，树脂原料中有57种化合物，包括43种烷烃、3种烯烃、8种醇、1种醚和2种苯环化合物。在烷烃化合物中，以3,6-二甲基癸烷（64.390 mg/kg）、十一烷（68.966 mg/kg）、十六烷（111.307 mg/kg）、2-甲基十五烷（30.759 mg/kg）、十八烷（58.926 mg/kg）和二十烷（57.719 mg/kg）的含量较大，均在30 mg/kg以上。在醇类化合物中，以2-异丙基-5-甲基-1-庚醇和2-乙基-2-甲基十三醇的含量较大。

如Fig.3(b)所示，助剂I中有38种化合物，包括烷烃10种、苯环化合物7种、醇6种、醚1种、酯5种、酸3种、醛1种、酮1种及其他类化合物（即胺、肟、酰胺化合物）4种。苯环化合物中，以甲苯、邻二甲苯和2,4-二叔丁基苯酚的含量较高，分别为38.412 mg/kg，4.780 mg/kg和2.312 mg/kg。胺类有机物中以三乙胺（14.182 mg/kg）和环六亚甲基四胺（13.243 mg/kg）的含量较高。

如Fig.3(c)所示，助剂II中有71种化合物，包含19种烷烃、11种苯环类化合物、1种烯烃、17种醇、7种酯、6种醛和5种酮，5种其他类化合物；苯环化合物中以对二甲苯（2.854 mg/kg）、间二甲苯（5.283 mg/kg）、邻二甲苯（10.612 mg/kg）和2,4-二叔丁基苯酚（14.665 mg/kg）的含量较大。

如Fig.3(d)所示，树脂产品I中有58种化合物，包括30种烷烃、5种烯烃、3种苯环类化合物、16种醇、1种醚、2种酯及2种其他杂环类的化合物七类。烷烃类化合物同样是主要的挥发性化合物，值得注意的是醇类化合物中2-异丙基-5-甲基-1-庚醇（1.572 mg/kg）和苯环类化合物中邻二甲苯（3.356 mg/kg）。

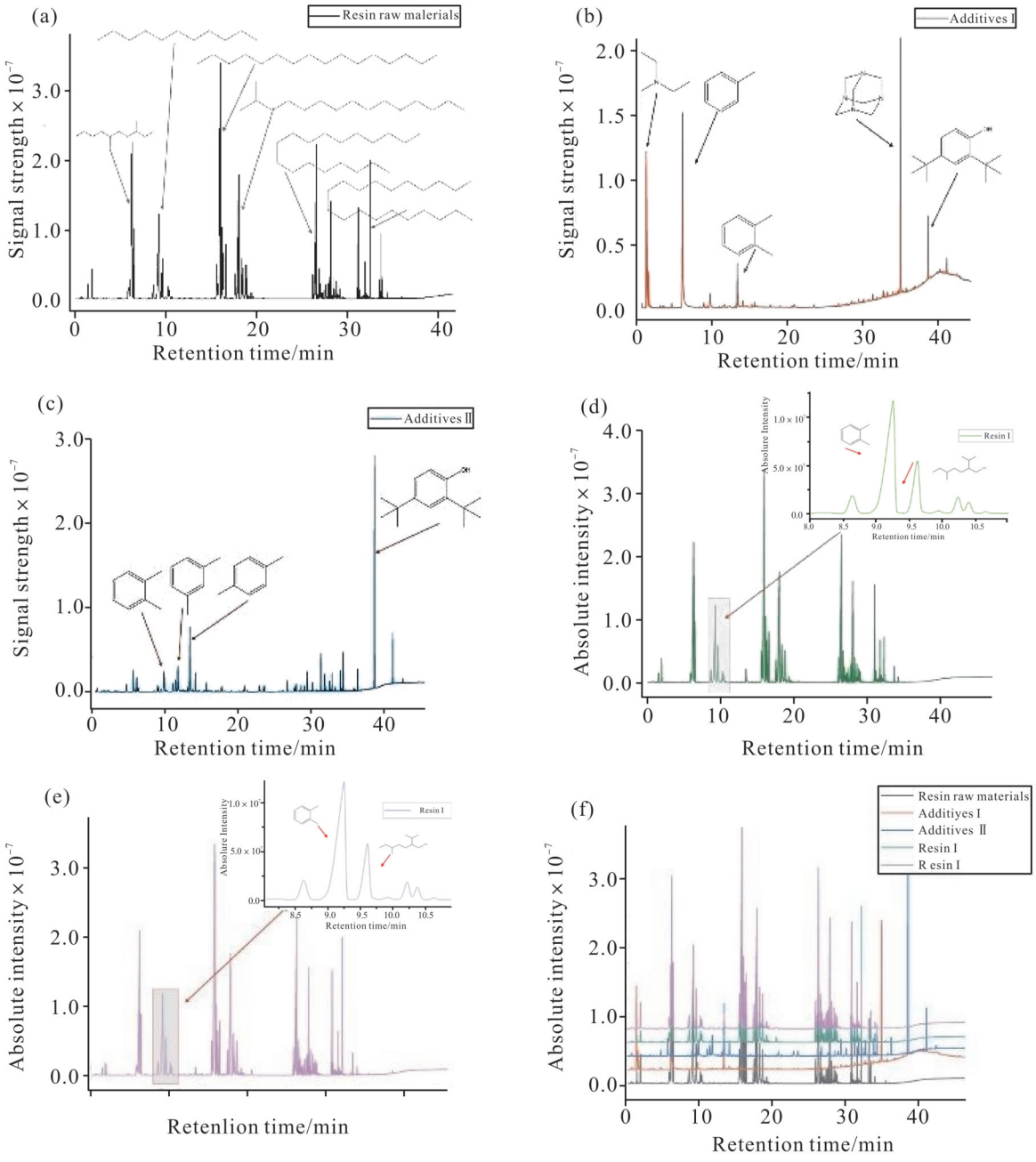


Fig. 3 Total ion flow diagram of 5 samples: (a) total ion flow diagram of resin raw material; (b) total ion flow diagram of additives I; (c) total ion flow diagram of additives II; (d) total ion flow diagram of resin I; (e) total ion flow diagram of resin II; (f) total ion flow diagram of 5 samples

如Fig.3(e)所示,树脂产品II中有66种化合物,包括43种烷烃、3种烯烃、4种苯环类化合物、12种醇、1种醚、1种酯和1种醛。与树脂产品I相似,也检出2-异丙基-5-甲基-1-庚醇(1.697 mg/kg)和邻二甲苯(3.476 mg/kg),这2种化合物可能导致树脂产品带有异味的原因。

2.2　全二维色谱GC×GC-TOF/MS检测聚烯烃树脂产品的挥发性组分

对聚烯烃树脂产品中复杂的挥发性化合物,采用GC×GC-TOF/MS技术对其进一步研究,Fig.4为GC×GC-TOF/MS色谱图。

由GC×GC-TOF/MS检测结果可知,树脂产品I中的化合物有113种,树脂产品II中有109种。2种树脂产品共检测出149种挥发性化合物,由烷烃类、醇

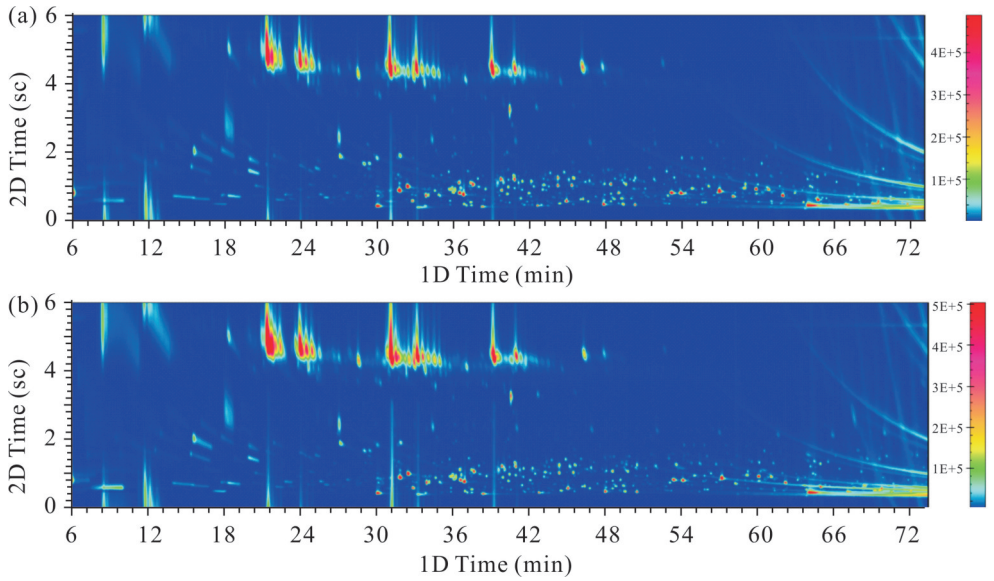


Fig. 4 GC×GC-TOF/MS results of resin I and resin II: (a) GC×GC-TOF/MS chromatogram of resin I; (b) GC×GC-TOF/MS chromatogram of resin II

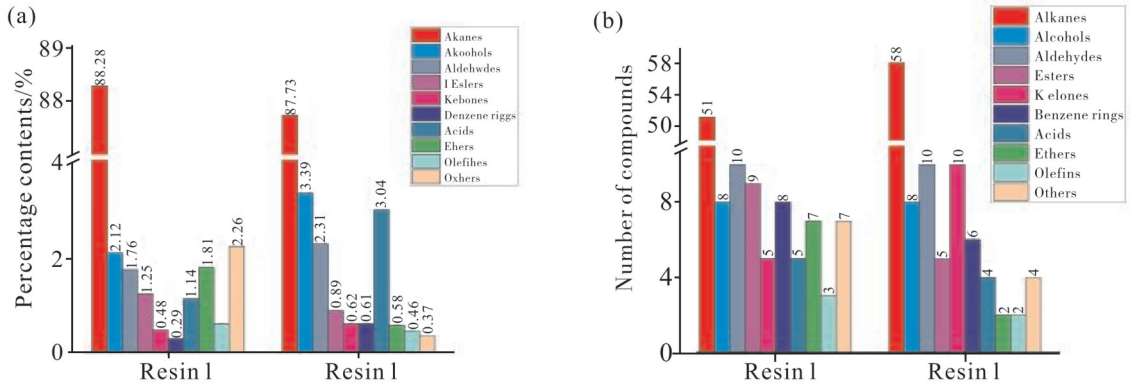


Fig. 5 Volatile compounds in resin 1 and resin 2 by GC×GC-TOF/MS: (a) number of volatile compounds of volatile compounds; (b) relative content of volatile compounds

类、醛类、酯类、酮类、苯环类、酸类、醚类、烯烃类和其他类，共10类化合物构成。

按照全二维色谱技术检出化合物的种类作图，如Fig.5(a)所示，烷烃类物质是树脂产品I和树脂产品II中的主要化合物。树脂产品I中测得51种烷烃、8种醇、10种醛、9种酯、5种酮、8种苯环类、5种有机酸、7种醚、3种烯烃和7种其他类物质；树脂产品II中检测到58种烷烃、8种醇、10种醛、5种酯、10种酮、6种苯环类、4种有机酸、2种醚、2种烯烃和4种其它类物质。树脂产品I中检测到醇类、醛类和酯类化合物种类较多，烯烃化合物检出种类较少；树脂产品II中，除烷烃化合物外，醇类、醛类和酮类化合物检测到的种类较多，而醚类、酸类、烯烃类和醚类化合物检测到的种类较少。

将树脂产品检测出的化合物百分含量按类别作图，如Fig.5(b)所示。树脂产品I中烷烃含量最高，为420.86 mg/kg，占化合物总含量的88.28%。除烷烃化合物外，醇类、醛类和醚类化合物的含量次之，分别为10.10 mg/kg，8.37 mg/kg和8.64 mg/kg，各占化合物总量的2.12%，1.76%和1.81%。苯环类化合物的含量最小，为1.39 mg/kg，只占化合物总量的0.29%；同样，树脂产品II中检测到的化合物属烷烃含量最为

丰富,为422.75 mg/kg,占化合物总量的87.73%。醇类、醛类和酸类化合物的含量次之,分别为17.12 mg/kg,11.67 mg/kg和15.33 mg/kg,各占化合物总量的3.39%,2.31%和3.04%。其余几种化合物含量较少,均不足5.0 mg/kg,除去其他类化合物外,烯烃类化合物的含量最小,只有2.49 mg/kg,占化合物总量的0.46%。

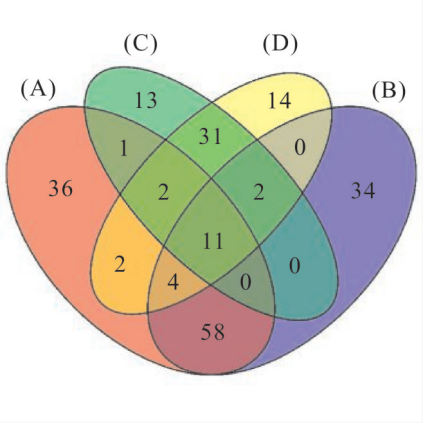


Fig. 6 Wayne diagram of the detection results of volatile compound of resin I and resin II by GC/MS and GC×GC-TOF/MS: (A) GC×GC-TOF/MS test results of resin I; (B) GC×GC-TOF/MS test results of resin II; (C) GC/MS test result of resin I; (D) GC/MS test result of resin II

numbers in the intersection position indicate the intersection between samples, and not in the intersection position indicate that the sample itself is unique

2.3 GC/MS和GC×GC-TOF/MS测定结果比较

基于GC/MS和GC×GC-TOF/MS的检测结果绘制韦恩图[19],如Fig.6所示,红色为树脂产品IGC×GC-TOF/MS检测结果,绿色为GC/MS检测结果。2种检测手段所检测的结果并不完全重合,能够起到相互补充的作用。A和C相交的结果为树脂产品I中2种技术都检出的化合物,共14种,十三烷、十四烷、十六烷、4-乙基十四烷、十七烷、4-甲基十六烷、十八烷、4-甲基十七烷、2,6,10-三甲基十五烷、2-甲基十七烷、8-甲基十七烷、十九烷、5-甲基十八烷和二十烷。树脂产品I仅在GC/MS中检测到的挥发性化合物有13种,仅在GC×GC-TOF/MS中检测到的挥发性化合物有36种,GC×GC-TOF/MS比GC/MS在树脂产品I中检测出的挥发性化合物多23种。

蓝色为树脂产品II GC×GC-TOF/MS检测结果,橙色为GC/MS检测结果。B和D相交的结果为树脂产品II中2种技术均检出的物质,共17种,分别为十一烷、十三烷、2,8-二甲基十一烷、十四烷、3,8-二甲基十一烷、十六烷、十七烷、4-甲基十六烷、2,6,10-三甲基十五烷、2-甲基十七烷、8-甲基十七烷、十九烷、5-甲基十八烷、3-甲基十八烷、2,6-二甲基十七烷、二十烷和间二甲苯。醛类、酯类和苯环类物质检出情况,

Tab. 2 Comparison of volatile compounds in the resins detected by GC/MS and GC×GC-TOF/MS

Type of compounds	Resin I				Resin II			
	GC×GC-TOF/MS		GC/MS		GC×GC-TOF/MS		GC/MS	
	Number	Content/(mg·kg^{-1})	Number	Content/(mg·kg^{-1})	Number	Content/(mg·kg^{-1})	Number	Content/(mg·kg^{-1})
Alkanes	51	420.864	31	429.019	58	442.751	42	585.346
Alcohols	8	10.095	16	5.294	8	17.119	12	5.85
Aldehydes	10	8.367	—	—	10	11.673	1	0.076
Esters	9	5.958	2	0.335	5	4.496	1	0.298
Ketones	5	2.27	—	—	10	3.127	—	—
Benzene rings	8	1.392	3	14.586	6	3.073	4	7.419
Acids	5	5.456	—	—	4	15.332	—	—
Ethers	7	8.649	1	0.218	2	2.944	1	2.612
Alkene	3	2.924	4	12.252	2	2.296	3	0.472
Others	7	10.754	1	0.259	4	1.846	1	0.117
Total	113	476.729	58	461.963	109	504.657	65	602.19

note: "—" indicates that no such compound was detected in this sample

Tab. 3 Odor characteristics and OAV of odorants

Number	Compound	Odor characteristic	Threshold value /(mg·kg^{-1})	Resinraw materials(OAV)	Additive I (OAV)	Additive II (OAV)	Resin I (OAV)	Resin II (OAV)
Ketones								
1	2-Nonanone	Milky, soapy, grassy	0.025	—	—	2.75	—	—
2	2-Decenone	Orange, greasy	0.009	—	—	11.75	—	—
3	2-Tridecone one	Waxy, soapy, grassy	0.5	—	—	0.15	—	—
Benzene rings								
4	Toluene	Smell of paint	0.14	—	274.37	—	1.1	—
5	Ethylbenzene	Aromatic, gasoline	0.072	—	1.71	26.39	—	—
6	Paraxylene	Kerosene smell	8.7	—	0.013	0.33	—	—
7	M-xylene	Plastic smell	5.0	—	0.058	0.96	—	0.006
8	O-xylene	Pungent geranium flavor	3.3	0.073	1.59	3.54	1.02	1.16
9	styrene	Balsamic vinegar, gasoline	0.022	—	—	3.64	—	—
Aldehydes								
10	Myristical	Floral, waxy	0.06	—	—	1.06	—	—
11	Tridecaldehyde	Musty odor	0.045	—	—	1.82	—	—
12	Pentadecadehyde	Flavor	0.06	—	—	1.02	—	—
13	n-Octanaldehyde	Greasy, soapy, grassy	0.0001	—	—	723.65	—	—
14	Nonanal	Greasy, citrus, grassy	0.045	—	—	5.51	—	—
15	Decanal	Soapy flavor, orange peel flavor, tallow flavor	0.005	—	—	—	87.6	46.8
Alcohols								
16	Ethanol	Medicinal taste, alcohol smell	90	—	—	0.002	—	—
17	n-Hexanol	Food packaging material taste, grass smell	0.2	—	1.5	4.65	—	—
18	trans-2-Octen-1-ol	Soapy, plastic	NG	—	—	—	—	—
19	n-Octanol	Chemical reagents, metallic smell, burnt smell	0.054	—	3.30	26.85	—	—
20	2-Ethyl-1-hexanol	Rose, grass	0.054	—	1.19	1.15	98.61	157.15
21	Dipropylene glycol	Slight smell of alcohol	1600	—	—	1.9×10^{-5}	—	—
22	Nonanol	Greasy, grassy	0.002	—	—	73	—	—
23	n-Heptanol	Smell of chemical reagents, grass	0.2	—	—	5.25	—	—
24	n-Decanol	Greasy taste	0.18	—	0.77	5.56	—	—
25	Undecaloalcohol	Citrus flavor	0.5	—	—	0.112	—	—
26	4-Undecanool	Greasy, fatty	0.07	8.76	—	—	—	5.79
27	Dodecanool	Greasy, waxy	0.066	0.59	—	—	0.2	—

Alkanes								
28	n-Hexane	Special pungent odor	0.5	0.648	0.666	0.92	0.27	0.34
29	4-Methyloctane	Smoky, alkane	0.94	6.03	0.34	0.27	2.34	5.22
30	Tetradecane	Alkane smell	300	0.0014	—	0.0021	0.0005	0.0004
31	Cetane	Alkane smell	300	0.37	0.0015	0.0044	0.351	0.355
Ethers								
32	Diethylene glycol butyl ether	Butanol odor	22	0.22	—	—	0.01	0.12
Acids								
33	Lauric acid	Metallic taste	0.5	—	0.366	—	—	—
Esters								
34	Methyl acetate	Greasy, aromatic	0.05	—	77.78	2.72	—	—
35	Gamma octinolactone	Coconut-flavored, bean-flavored	0.095	—	—	0.61	—	—
Others								
36	2-Amylfuran	Mung bean aroma, buttery aroma	0.0048	—	—	11.34	—	—

note: "—" indicates that no such compound was detected in this sample

仅在GC/MS技术中检测到的挥发性物质有14种，仅在GC×GC-TOF/MS中检测到的挥发性化合物有34种，比GC/MS检测出的化合物多20种。

将GC×GC-TOF/MS与GC/MS检测结果按化合物种类及含量汇总，见Tab.2，2种技术所检出化合物种类和数量存在差异，是因为灵敏度的差异导致一些低分子量的挥发性物质并不能被GC/MS检测到。

树脂产品I中，GC×GC-TOF/MS比GC/MS多检测出7种酯类物质、6种醚类物质、10种醛类物质、5种苯环类物质、5种酮类物质和5酸类物质。醛、酮和酸类物质在GC/MS中并未检测到。树脂产品II中，GC×GC-TOF/MS多检出9种醛、4种酯、10种酮、4种苯环类、4种酸和1种醚类化合物。GC×GC-TOF/MS在树脂产品II中检测到GC/MS未检出的酮类和酸类化合物。

综合分析，2种技术在聚烯烃树脂材料中均检出的挥发性化合物有烷烃、烯烃、苯环类、醇类、酯类和醚类化合物，其次，相较于一维色谱技术，全二维色谱技术还检测出醛类、酮类和酸类化合物，而通常醛类化合物具有强烈的气味特征。在2种树脂产品中，GC×GC-TOF/MS比GC/MS检测出的化合物多43种，验证和补充了一维色谱的检测结果，数据表明，采用GC/MS结合GC×GC-TOF/MS技术可以更全面地解析聚烯烃树脂的挥发物构成。

2.4　分子感官技术揭示聚烯烃树脂的异味物质化学本质

根据检测到的278种挥发物含量，计算各挥发性物质的OAV值。根据OAV值判断原料、助剂及树脂中的气味贡献物质，将各样品中的异味物质OAV值及气味特征汇总，如Tab.3所示。

依据各化合物的气味特征及OAV值，建立判断树脂异味物质的分析方法。由Tab.3可看出，助剂中组成成分较为复杂，检测出的异味物质较多。在助剂I中检出苯环、醇、烷烃、酸和酯5类异味物质，其中甲苯、乙苯、邻二甲苯、正己醇、正辛醇、2-乙基-1-己醇和乙酸甲酯7种化合物的OAV＞1，是助剂I中气味贡献物质，同时也获取到这些化合物具有塑料味、油腻味和青草味等气味特征。

助剂II中检测出的异味物质有酮、苯环、醛、醇、烷烃、酯及杂环类化合物7类，根据OAV值判定助剂II中的气味贡献物质，OAV≥1的化合物有17种，分别为2-壬酮、2-癸酮、乙苯、邻二甲苯、苯乙烯、肉豆蔻醛、十三醛、十五醛、正辛醛、壬醛、正己醇、正辛醇、壬醇、正庚醇、正癸醇、乙酸甲酯和2-戊基呋喃。

树脂原料中检测出的具有异味的化合物有苯环类、醇类、醚类和烷烃4类，其中OAV＞1的化合物集中在醇及烷烃2类有机物中，分别为4-十一烷醇和4-甲基辛烷，4-甲基辛烷具有烟熏味及烷烃味的特殊

气味，4-十一烷醇具有油腻味、脂肪味的气味特征，故将4-甲基辛烷和4-十一烷醇认定为原料中的气味贡献化合物。Fuller等[20]使用HS-SPME-GC/MS技术对再生树脂中的气味物质检测，鉴定出2，4-二甲基庚烷、4-甲基辛烷和八甲基环四硅氧烷3种化合物是再生树脂的主要气味来源，4-甲基辛烷和2，4-二甲基庚烷具有强烈、刺鼻的塑料气味。本文在树脂原料、树脂产品I和树脂产品II中同样也检测到4-甲基辛烷。

树脂产品中异味物质的检测结果与树脂原料相似，主要有苯环类、醇类、烷烃、醛类等化合物。依据OAV ≥1的判定条件，树脂产品I中气味贡献物质为4-十一烷醇、4-甲基辛烷、甲苯、邻二甲苯、壬醛、癸醛和2-乙基-1-己醇，树脂产品II中气味贡献物质为邻二甲苯、4-十一烷醇、4-甲基辛烷、壬醛、癸醛和2-乙基-1-己醇。

树脂原料和树脂产品中都检测出的气味物质有4-甲基辛烷，根据加工工艺，树脂产品I对应助剂I，2种样品中都有检出的气味物质为甲苯、邻二甲苯、壬醛和2-乙基-1-己醇；树脂产品II对应助剂II，2种样品中均检出的气味物质为邻二甲苯和壬醛。推断这些物质可能是在加工过程中由原料或助剂引入树脂产品中，导致其带有异味。

3 结论

本文利用GC/MS、GC×GC-TOF/MS技术表征聚烯烃树脂及其加工原料和助剂中的挥发性化合物，并结合分子感官技术，对其中的异味物质进行了分子层面的解析，主要结论如下。

2种技术在样品中共检测到278种挥发性化合物，GC/MS技术在样品中检测到烷烃、烯烃、醇类、醚类、苯环类、酯类、醛类等物质。GC×GC-TOF/MS对树脂产品检测结果与一维色谱数据可相互补充，并检测到一维色谱未检出的具有较强烈气味特征的酮类、酸类、醛类等化合物。

依据各化合物的气味特征及OAV值，推断出树脂原料、助剂及树脂产品中的主要气味贡献物质。从分子层面揭示了聚烯烃树脂异味贡献物质的化学本质，能为聚烯烃树脂异味消减提供数据支持，用以指导无异味聚烯烃树脂加工工艺的实施。

参考文献：

[1] 康鹏. 聚丙烯树脂中挥发性有机物控制技术的研究进展[J]. 石油化工, 2010, 43(8): 966-970.
Kang P. Progresses in control technology for volatile organic compounds in polypropylene resin[J]. Petrochemical Technology, 2010, 43(8): 966-970.

[2] 冯杨, 王辉, 王溢. 车用聚丙烯复合材料的焦糊气味与VOC研究[J]. 塑料工业, 2022, 50(1): 58-61.
Feng Y, Wang H, Wang Y. Study on the burnt plastic-like odor and VOC of polypropylene composites for automotive interior trim[J]. Chinese Plastics Industry, 2022, 50(1): 58-61.

[3] 张泉, 段德忠, 毕文波. 聚丙烯气味的因素分析及对策[J]. 橡塑技术与装备, 2016, 42(22): 65-68.
Zhang Q, Duan D Z, Bi W B. Analysis of the factors of polypropylene odor and its countermeasures[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2016, 42(22): 65-68.

[4] Fuller J, White D, Yi H J, *et al*. Analysis of volatile compounds causing undesirable odors in a polypropylene - high- density polyethylene recycled plastic resin with solid- phase microextraction[J]. Chemosphere, 2020, 260: 127589.

[5] Dutra C, Pezo D, Freire M T D A, *et al*. Determination of volatile organic compounds in recycled polyethylene terephthalate and high- density polyethylene by headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry to evaluate the efficiency of recycling processes[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218: 1319-1330.

[6] Maurus B, Koni G. Advantages of comprehensive two-dimensional gas chromatography for comprehensive analysis of potential migrants from food contact materials[J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1057: 11-17.

[7] Drabińska N, Jeleń H H. Optimisation of headspace solid-phase microextraction with comprehensive two- dimensional gas chromatography – time of flight mass spectrometry (HS-SPME-GC×GC-ToFMS) for quantitative analysis of volatile compounds in vegetable oils using statistical experimental design[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 110: 104595.

[8] Arena A, Ferracane A, Zoccali M, *et al*. Direct extraction with acetonitrile of hemp seed oil for the analysis of pesticides by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2023, 1710: 464432.

[9] Corrêa A M, Sousa J M, Leal K Z, *et al*. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in petroleum derived samples: a review on advances in source and weathering studies of spilled oil [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2023, 2375: 11-19.

[10] Li H K, Chen L C, Wu X F, *et al*. Characterization of volatile organic compounds in food contact paperboards and elucidation of their potential origins from the perspective of the raw materials [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 37: 4532.

[11] Su X P, Yu J, Shi Z T, *et al*. Headspace solid- phase microextraction comprehensive 2D gas chromatography-time of flight mass spectrometry (HS- SPME- GC × GC- TOFMS) for origin traceability of the genus Hymenaea resinites[J]. RSC Advances, 2023, 13: 1562.

[12] Wu Y, Han X, Yuan W Q, *et al*. Salt intervention for the diversities of essential oil composition, aroma and antioxidant activities of Kushui rose (R. setate × R. rugosa) [J] Industrial Crops and Products, 2020, 8: 150.

[13] Han X, Wu Y, Chen G P, *et al*. Optimization of a headspace solid-phase microextraction-gas chromatography – mass spectrometry procedure for odor compounds from polyolefin resin used in plastic food packaging[J]. Packaging Technology and Science, 2020, 33: 515-529.

[14] 韩雪. 塑料食品包装材料聚烯烃树脂异味物质研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2022.
Han X. Study on the odor compounds from polyolefin resin used in plastic food packaging[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2022.

[15] Hao Z L, Feng J, Chen Q L, *et al*. Comparative volatiles profiling in milk-flavored white tea and traditional white tea Shoumei via HS-SPME-GC-TOFMS and OAV analyses[J]. Food Chemistry: X, 2023, 18: 100710.

[16] Ao X, Mu Y H, Xie S, *et al*. Impact of UHT processing on volatile components and chemical composition of sea buckthorn (Hippophae rhamnoides) pulp: a prediction of the biochemical pathway underlying aroma compound formation[J]. Food Chemistry, 2022, 390: 133142.

[17] Arena K, Trovato E, Cacciola F, *et al*. Phytochemical characterization of Rhus coriaria L. extracts by headspace solid-phase micro extraction gas chromatography, comprehensive two-dimensional liquid chromatography, and antioxidant activity evaluation[J]. Molecules, 2022, 27: 738.

[18] Tan F, Wang P, Zhan P, *et al*. Characterization of key aroma compounds in flat peach juice based on gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O), odor activity value (OAV), aroma recombination, and omission experiments[J]. Food Chemistry, 2021, 366: 130604.

[19] Sun X X, Yu Y M, Ahmed S M S, *et al*. Characterization of aroma profiles of Chinese four most famous traditional red-cooked chickens using GC – MS, GC-IMS, and E-nose[J]. Food Research International, 2023, 173: 5634.

[20] Fuller J, White D, Yi H, *et al*. Analysis of volatile compounds causing undesirable odors in a polypropylene - high- density polyethylene recycled plastic resin with solid- phase microextraction[J]. Chemosphere, 2020, 260: 127589.

Combining SPME-GC/MS and SPME-GC×GC-TOF/MS Techniques to Resolve Volatile Organic Compounds in Polyolefin Resins

Changxing Zhu[1], Dongbo Zhao[2], Guangquan Li[3], Yucheng He[2], Xue Han[1], Xintao Hu[2], Zhaolin Lü[1,4]

(*1. College of Biological Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Lanzhou Petrochemical Company, PetroChina Company Limited, Lanzhou 730060, China; 3. Lanzhou Chemical Research Center, China Petroleum and Petrochemical Research Institute, Lanzhou 730060, China; 4. Beijing Key Laboratory of Forestry Food Safety and Processing, Beijing 100083, China*)

ABSTRACT: Polyolefin resin is affected by raw materials, processing technology and various auxiliaries in processing process, and the produced polyolefin resins will release volatile organic compounds to different degrees, causing pollution to the environment and harm to human health. In this study, the polyolefin resin products, resin raw materials and additives used in processing were used as experimental materials, and one-dimensional chromatography technology (GC/MS combined with gas chromatography and mass spectrometry) and full two-dimensional chromatography technology (two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry GC × GC- TOF/MS) were used to systematically characterize volatile organic compounds of polyolefin resin. The molecular sensory evaluation technique was used to screen odor-contributing compounds and reveal their chemical nature. The results show that 123 volatile compounds in 2 kinds of resin products, 109 volatile compounds in 2 kinds of auxiliaries, 57 volatile compounds in 1 kind of raw material were detected by GC/MS, a total of 159 volatile organic compounds. A total of 222 volatile compounds were detected by GC×GC-TOF/MS technology, which could be divided into 149 kinds. Compared with one- dimensional chromatography technology, the number of compounds is 99 more and the types of compounds are 43 more. A total of 278 volatile compounds were detected by the two techniques, and 36 odor compounds were screened by molecular sensory evaluation. The main odor contributing substances are 4-methyloctane, toluene, o-xylene, nonylaldehyde, capric aldehyde and 2-ethyl-1-hexanol.

Keywords: GC/MS; GC×GC-TOF/MS；polyolefin resin; volatile compounds; odor substances