

调查研究

市售纸质食品包装材料中荧光增白剂含量的调查研究

蒋定国¹, 邱汉泉², 陈立松³, 傅武胜³

(1. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022; 2. 福建农林大学食品科学学院, 福建 福州 350002;
3. 福建省疾病预防控制中心 人兽共患病研究重点实验室, 福建 福州 350001)

摘要:目的 调查市售纸质食品包装材料中11种双三嗪基氨基二苯乙烯型荧光增白剂(DSD-FWAs)的含量。方法 从福州、厦门的市场采集食品用纸样品,样品中的DSD-FWAs用乙腈-水-三乙胺(40:60:1, V/V)提取,在Symmetry C₁₈上分离,二极管阵列检测器(PDA)串联荧光检测器(FLD)检测。结果 样品中DSD-FWAs的检出率为41.4%(36/87),检出的DSD-FWAs总量为0.20~2.027 mg/kg,4类样品中纸袋和方便面纸碗的问题较大;11种DSD-FWAs均有检出,其中C.I.220的检出率和平均值均最高,分别为40.2%和75.3 mg/kg,有6种DSD-FWAs的检出率>10%;同一份样品存在检出多种DSD-FWAs的现象。结论 市售纸质食品包装材料普遍存在非法添加DSD-FWAs的情况,因此政府部门需要加强其风险监测与监管。

关键词:纸质食品包装材料;高效液相色谱;荧光增白剂;调查

中图分类号:R155;TB484;TQ610.4⁺95 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)06-0592-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2014.06.019

A survey of fluorescent whitening agents in food contact paper in markets

JIANG Ding-guo, QIU Han-quan, CHEN Li-song, FU Wu-sheng

(China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

Abstract: Objective To investigate the content of eleven 4, 4'-diaminostilbene-2, 2'-disulfonic acid-based fluorescent whitening agents (DSD-FWAs) in food contact paper. **Methods** The paper samples were collected from the markets in Fuzhou and Xiamen, and then DSD-FWAs in samples were extracted with the mixed solvent of acetonitrile, water, and triethylamine (40:60:1, V/V), separated on Symmetry C₁₈, and detected by fluorescence detector (FLD) and photo-diode array detector (PDA). **Results** The percentage of samples DSD-FWAs detected was 41.4% (37/87), and the total contents of DSD-FWAs were ranged from 0.20 to 2.027 mg/kg. In four kinds of paper material, the problem of paper bags and instant noodle paper bowls are larger. All eleven DSD-FWAs were found in some samples, and the detectable rate and the average content of C.I.220 was the highest, and was 40.2% and 75.3 mg/kg respectively. The detection rate of six DSD-FWAs was greater than 10%. A few DSD-FWAs in one sample can be found simultaneously. **Conclusion** The illegal adding of DSD-FWAs in food contact paper is common. So the relevant risk monitoring and supervision should be strengthened.

Key words: Food contact paper; high performance liquid chromatography; fluorescent whitening agents; survey

荧光增白剂(FWAs)能吸收肉眼看不到的近紫外光(300~400 nm),再发射出人眼可见的蓝色或蓝紫色荧光(420~480 nm)^[1],与底物所吸收的黄色光为互补光,从而抵消了被底物吸收的黄光,增加了底物的白度和光泽^[2]。目前,世界上生产的FWAs有

15大类、近400种化学物,其中双三嗪基氨基二苯乙烯型FWAs(DSD-FWAs)是现有FWAs商品中品种最多的,产量约占FWAs的80%^[3-5],被广泛应用于纺织品、纸张和洗涤剂,造纸工业使用的FWAs基本上是DSD-FWAs。国内外不少文献报道^[6-7]食品包装纸存在FWAs滥用的问题,有的样品FWAs含量高达1.16 g/kg。此外,国内外学者研究发现^[8-10],有些FWAs会引起过敏反应、诱变效应等。不少企业为了降低生产成本,使用含有增白剂的废纸来生产食品包装纸,同时可能在纸浆生产中人为添加荧光增白剂,掩盖纸张缺陷,增加白度。因此,纸质食品包装材料中DSD-FWAs滥用的问题屡见不鲜。本文采用新研

收稿日期:2014-10-14

基金项目:国家自然科学基金(81072306);2013年国家留学人员科技活动择优资助项目

作者简介:蒋定国 男 副研究员 研究方向为食品化学检测与监测

E-mail:jiangdingguo2000@sina.com

通讯作者:傅武胜 男 主任技师 研究方向为食品化学污染物

E-mail:fwsfqm@126.com

制的检测方法首次调查了福州、厦门等地区市售纸质食品包装材料中 11 种常见 DSD-FWAs 的非法添加情况,获得了各个常见增白剂的含量数据,有助于评价我国纸质食品包装材料中 DSD-FWAs 的使用现状,为风险监测与监管提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品

87 份样品购自福州、厦门等地的大中型连锁超市、小型超市和农贸市场,基本涵盖了市场上销售的常见纸质食品包装材料,包括纸袋、纸杯、方便面纸碗、普通纸碗等。采集的样品通过碎纸机将样品剪碎成纸屑,将纸屑 10 000 r/min 粉碎至细如纤维状,用干净的聚乙烯塑料袋盛放,外面再套上一个自封袋,及时填写好样品的编号,室温下置于黑暗处保存,备用。

1.1.2 主要仪器与试剂

高效液相色谱仪(LC-20AT,配置有二元梯度泵、Rf-10Ax1 荧光检测器和 CBM-20 二极管阵列检测器,日本岛津)、超声波清洗器、高速粉碎机、冷冻高速离心机、旋转蒸发仪、办公用碎纸机、电子天平

(感量为 0.1 mg 和 1 mg),漩涡混合器。

11 种 DSD-FWAs 分为二磺酸型(2S)、四磺酸型(4S)和六磺酸型(6S)三种类型,纯度均 > 98%,其中 C. I. 85、71、113、90 和 FWA 5BM 为 2S 型, C. I. 220、24、210 为 4S 型, C. I. 264、353、357 为 6S 型。C. I. 24、210、85、113、264、357 均购自美国 International Laboratory, C. I. 220、71 均购自浙江宏达公司, C. I. 90、353 和 FWA 5BM 均由中国染料质量监督检验中心提供。11 种 DSD-FWAs 的分子结构等信息见图 1 和表 1。乙腈、甲醇(色谱纯),正己烷(色谱纯),四丁基溴化铵(TBA)、三乙胺(分析纯)。实验室用水为超纯水,电阻率 > 18.2 MΩ。样品提取溶剂是将乙腈-水-三乙胺按 40:60:1 (V/V) 混合而成。50% 的盐酸溶液是将浓盐酸-水按 1:1 (V/V) 混合而成。

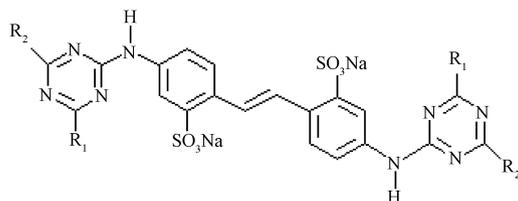


图 1 DSD-FWAs 化合物的母体结构

Figure 1 Parent structure of DSD-FWAs

表 1 11 种常见商业品种 DSD-FWAs 的信息

Table 1 Structure information of eleven kinds of commercial DSD-FWAs

类型	染料索引号	CAS 号	取代基 R ₁	取代基 R ₂
	FWA 5BM	13863-31-5	-N(CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH	
二磺酸型	C. I. 71	16090-02-1		
	C. I. 85	12224-06-5	-NHC ₂ H ₄ OH	
	C. I. 90	3426-43-5	-OCH ₃	
	C. I. 113	12768-92-2	-N(OCH ₂ CH ₃) ₂	
	四磺酸型	C. I. 24	12224-02-1	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂
C. I. 210		28950-61-0		
C. I. 220		12768-91-1	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	
C. I. 264		76482-78-5	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	
六磺酸型	C. I. 353	55585-28-9		
	C. I. 357	41098-56-0	-N(CH ₂ CH ₃) ₂	

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制

分别准确称取 11 种 DSD-FWAs 标准品约 5.00 mg 于 11 支 10 ml 棕色容量瓶中,用 40% 乙腈水溶液配制成浓度约为 0.500 mg/ml 的标准贮备液;再用 40% 乙腈水溶液进一步稀释为 20.0 μg/ml 的混合标准中间液,4 °C 于黑暗处保存。进一步将

上述混合标准中间液稀释配制成浓度为 5.00 ~ 500 ng/ml 的标准系列。

1.2.2 样品提取

样品提取过程要求实验室的光照强度 < 20 lx。称取约 0.5 g (精确至 1 mg) 粉碎均匀的样品至 50 ml 聚丙烯塑料离心管中,加入 25 ml 样品提取溶剂,50 °C 水浴超声提取 35 min。提取结束后冷却至室

温,3 750 r/min 离心 5 min,上清液移至 50 ml 容量瓶中。再向离心管加入 12 ml 样品提取溶剂,同上述提取步骤继续提取残渣 10 min,重复两次。合并前后三次的上清液,用 50% 的盐酸溶液调节 pH 值约为 8.0,用 40% 乙腈水溶液定容至 50 ml,充分混匀,取 2 ml 提取液至 5 ml 玻璃试管中,加入 0.5 ml 正己烷脱脂,充分涡旋 30 s,静置 2 min 分层后,弃去上层液体,将下层清液转移至 2.0 ml Eppendorf 离心管中,10 000 r/min 离心 5 min,将上清液转移至棕色进样瓶中,用于高效液相色谱(HPLC)分析。

1.2.3 色谱条件

色谱柱: Symmetry C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm, 美国 Waters)。流动相 A: 甲醇-水(5:95, V/V), 含 25 mmol/L TBA, 用三乙胺将 pH 值调至 8.0; 流动相 B: 乙腈-甲醇(2:3, V/V)。梯度洗脱程序为: 0~2 min, 保持 40% B; 2.01~12 min, 由 40% B 降至 30% B; 12~17 min, 由 30% B 降至 20% B; 17~19 min, 由 20% B 降至 5% B; 19.01~23 min, 由 5% B 升至 40% B; 23~25 min, 保持 40% B。进样量 20 μl, 柱温 35 °C, 流速 1.0 ml/min, 二极管阵列检测器(PDA): 所有 DSD-FWAs 的最大吸收波长为 350 nm, 荧光检测器(FLD): 激发波长为 350 nm, 发射波长为 430 nm。

1.2.4 质量控制

在样品前处理过程中,碎纸机内残留的纸屑要清除干净,彻底清洗好高速粉碎机,防止样品之间的交叉污染。每批样品测定均进行空白试验,当空白试验中 DSD-FWAs 含量超过检出限时,则需要检查替换荧光背景高的试剂、容器和实验耗材,使空白试验的 DSD-FWAs 含量低于方法检出限,并对该批次样品重新分析。

2 结果

2.1 纸质食品包装材料中 DSD-FWAs 检出的总体状况

我国 GB 11680—89《食品包装用原纸卫生标准》^[11]规定,食品包装用纸中禁止使用荧光性物质,GB 9685—2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》^[12]未将 FWAs 列入我国允许添加化合物的名单。本次调查结果显示:在 11 种常见 DSD-FWAs 中,C. I. 220 的检出率最高,为 40.2%,含量也最高,平均值为 75.3 mg/kg,最大值为 1.87 g/kg,说明纸样品中 C. I. 220 违规使用的情况最为突出,这主要是因为 C. I. 220 价格便宜且增白性能稳定,造纸行业应用较为广泛;其余 10 种 DSD-FWAs 也都有不同程度的检出,其中 C. I. 85、C. I. 113、C. I. 353、C. I. 210、

C. I. 357、C. I. 264 和 C. I. 24 的检出率在 21.8%~9.2% 之间,含量较高,应用也较为普遍,FWA 5BM、C. I. 90 和 C. I. 71 的检出率(1.1%~3.4%)和检出含量均较低,违规使用现象较少;同一份样品存在检出多种 DSD-FWAs 的现象,如食品包装袋和方便面纸碗的多数样品中均可检出 3~8 种 DSD-FWAs,这可能是由于生产企业使用回收的废纸重新加工或人为添加复配荧光增白剂所致,见表 2。

表 2 市售食品包装材料中 11 种 DSD-FWAs 的调查结果
(以 FLD 法测定)

Table 2 Determination results of 11 DSD-FWAs in food contact paper in markets by FLD

DSD-FWAs	检出率 /%	检出值范围 /(mg/kg)	平均值 /(mg/kg)	检出限 /(mg/kg)
C. I. 220	40.2(35/87)	0.156~1.869	75.3	0.14
C. I. 85	20.7(18/87)	0.169~269	10.4	0.12
C. I. 113	21.8(19/87)	0.200~795	16.6	0.21
C. I. 353	18.4(16/87)	0.204~40.2	2.50	0.24
C. I. 210	18.4(16/87)	0.248~269	2.82	0.18
C. I. 357	17.2(15/87)	0.272~35.0	1.74	0.20
C. I. 264	10.3(9/87)	0.248~6.89	0.385	0.23
C. I. 24	9.2(8/87)	0.322~8.22	0.322	0.16
FWA 5BM	3.4(3/87)	0.457~6.70	0.088 2	0.18
C. I. 71	2.3(2/87)	0.580~1.02	0.018 4	0.13
C. I. 90	1.1(1/87)	5.20	0.059 8	0.20

2.2 不同种类食品包装材料中 DSD-FWAs 总量的检测结果

由于同一份样品经常检出多种 DSD-FWAs,为了便于考察样品的污染情况,将每一份样品检出的各个 DSD-FWA 的含量进行加合统计。检测结果显示:在调查的 87 份样品中,36 份样品检出 DSD-FWAs,检出率高达 41.4%;4 类食品包装材料中 DSD-FWAs 污染状况差异较大,其中食品包装纸袋 DSD-FWAs 污染最为突出,样品检出率为 76.5%(13/17),检出率和检出值均最高,DSD-FWAs 总量最高为 2 027 mg/kg,方便面纸碗的检出率为 40.6%(13/32),最高值为 247 mg/kg,普通纸碗样品的检出率为 40.0%(6/15),但最高含量为 0.229 mg/kg,纸杯样品中 DSD-FWAs 的检出率最低,为 17.4%(4/23),且最高值为 1.44 mg/kg。从检出率和含量水平可以表明纸袋和方便面纸碗问题较大,而普通纸碗和纸杯问题轻微,见表 3。

2.3 两种检测器检测结果的对比

2.3.1 DSD-FWAs 检出率的对比

由于 FLD 灵敏度较高,各种 DSD-FWAs 的检出限(0.12~0.24 mg/kg)比 PDA 检测器(1.1~2.0 mg/kg)约高一个数量级,因此 FLD 法测定的 DSD-FWAs 检出率(41.4%)比 PDA 法检出率(26.4%)高(见表 3 和 4)。除纸袋的检出率(76.5%)一致外,FLD 法检

表3 市售食品包装材料中 DSD-FWAs 总量的调查结果
(以 FLD 法测定)

Table 3 Determination results of total DSD-FWAs in food contact paper in markets by FLD

类别	检出率 /%	检出值范围 /(mg/kg)	平均值 /(mg/kg)
纸袋	76.5(13/17)	1.810~2.027	580
方便面纸碗	40.6(13/32)	0.193~247	27.7
普通纸碗	40.0(6/15)	0.156~0.229	0.075 8
纸杯	17.4(4/23)	0.451~1.44	0.107
合计	41.4(36/87)	0.156~2.027	110

表4 市售食品包装材料中 DSD-FWAs 总量的调查结果
(以 PDA 法测定)

Table 4 Determination results of total DSD-FWAs in food contact paper in markets by PDA

类别	检出率 /%	检出范围 /(mg/kg)	平均值 /(mg/kg)
纸袋	76.5(13/17)	1.38~2.126	522
方便面纸碗	25.0(8/32)	13.10~275	30.0
普通纸碗	0.0(0/15)	ND	ND
纸杯	8.7(2/23)	0.20~0.853	0.045 8
合计	26.4(23/87)	0.00~2.126	113

注:ND 表示未检出

测的其他样品检出率均明显高于 PDA 法,如 FLD 法测定普通纸碗的检出率为 40.0%,PDA 法则未检出。

2.3.2 DSD-FWAs 含量的对比

为进一步对比两种方法检出 DSD-FWAs 含量的差异,对大于 PDA 法检出限的浓度水平进行了相关性分析,发现两种方法测得各个 DSD-FWA 的含量相关性均良好,且较为一致,如 C. I. 220 的线性方程均为 $y = 0.9632x + 5.4279$, r^2 为 0.996 9,因此同一样品采用两种方法测定时,对于含量较高的 DSD-FWAs 均可获得基本一致的结果。

根据以上对比分析表明:FLD 检测器具有更高的灵敏度,且荧光检测器特异性更强,该法是检测 DSD-FWAs 的首选,而 PDA 检测器在检测机构更为普及,也具有较大的推广价值。在日常检测中,可以采用两种检测器串联的方法同时测定,不同光谱图特性有利于定性定量分析,可更好地确保数据的准确可靠。

3 讨论

目前国内外对 DSD-FWAs 的调查研究较少,国内的调查主要采用的是紫外灯照射法,仅能测出荧光物质的总量,例如国际食品包装协会采用紫外灯照射法调查发现国内接近 6 成的一次性纸杯、纸碗含有荧光物质^[13],周颖红等^[14]也用紫外灯照射法对进口食品包装用紙的荧光物质进行了调查,结果表明进口包装用紙基本未添加荧光物质。英国农渔食品部对多种

纸质材料的调查中发现只有打包食品包装袋中荧光增白剂含量较高(430~1 160 mg/kg)^[7],与本次调查发现食品包装纸袋问题较大的结果类似。与以往的调查相比,本次调查采用新的检测技术(已经完成了方法的实验室内和实验室间的验证,并通过国家食品安全风险监测网在全国推广使用^[15])更精确获得了 11 种常见荧光增白剂种类和具体含量,为后续评价与跟踪调查提供了依据。

食品纸质包装材料中荧光增白剂的污染可能来源于非食品用紙、废纸回收再生产紙或人为直接添加,鉴于荧光增白剂的滥用可能对人体健康产生潜在的危害,有关部门应尽快建立可靠的标准检测方法,开展风险监测,加强监管力度,降低公众的健康风险,并促进我国食品包装紙业的健康、可持续发展。

参考文献

- [1] 沈永嘉,李宏斌,路炜. 荧光增白剂[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [2] Naik S N, Poro S S. Advance in the area of fluorescent compounds [J]. Colourage, 1995(8):56-58.
- [3] 傅瑞芳. 荧光增白剂在造纸中的应用[J]. 上海造纸, 2007, 38(3):52-55.
- [4] 朱勇强. 造纸增白剂的种类与应用[J]. 上海造纸, 2006, 36(5):52-56.
- [5] US FDA. Inventory of effective food contact substance (FCS) notifications (FC No. 889) [EB/OL]. (2013-08-31) [2014-09-05]. <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/fen/fenDetailNavigation.cfm?rpt=fcsListing&id=889>.
- [6] 董晓雪. 纸制食品容器和包装材料的卫生学调查[J]. 中国热带医学, 2008, 8(4):693-695.
- [7] Ministry of Agriculture Fisheries and Food(UK). Food surveillance information sheet No.47 fluorescent whitening agents, 1994 [EB/OL]. (2012-07-24) [2013-11-09]. <http://archive.food.gov.uk/maff/archive/food/infsheet/1995/no47/47white.htm>.
- [8] 郭惠萍,张美云,刘亚恒. 荧光增白剂的毒性分析[J]. 湖南造纸, 2007(4):43-45
- [9] Gloxhuber C, Bloching H, Kästner W. Studies on the reaction of skin when exposed to fluorescent whitening agents [J]. Environ Qual Saf Suppl, 1975(4):202-205.
- [10] Griffith J F. Fluorescent whitening agents tests for skin-sensitizing potential [J]. Archives of Dermatology, 1973, 107(5):728-733.
- [11] 中华人民共和国卫生部. GB/T 11680—1989 食品包装用原纸卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社, 1989.
- [12] 中华人民共和国卫生部. GB/T 9685—2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [13] 刘勇,兰青. 康师傅、香飘飘等食品外包装检出致癌荧光物 [J]. 农村经济与科技:农业产业化, 2012, 23(8):68.
- [14] 周颖红,郭仁宏. 常用纸质品有毒有害物质测试结果及分析 [J]. 造纸科学与技术, 2005, 24(5):18-21.
- [15] 杨大进,李宁,蒋定国. 2014 年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册[M]. 北京:中国标准出版社, 2014.