

实验技术与方法

纱布吸附-紫外灯照射法测定食品接触纸及其制品中荧光增白剂

屈鹏峰¹, 傅武胜², 刘文菁², 张昌胜², 蒋定国¹

(1. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022; 2. 福建省疾病预防控制中心, 福建 福州 350001)

摘要:目的 建立食品接触纸中荧光增白剂国家标准检测方法。方法 当样品有不太明显的蓝色或紫色荧光时, 样品中的荧光增白剂用碱性提取溶剂提取, 调节提取液为酸性, 纱布吸附, 在波长 365 nm 紫外灯照射下测定纱布的荧光强度。结果 紫外灯照射法能定性判定样品中高含量的荧光增白剂。纱布吸附结合紫外灯照射法能定性判定样品中低含量的荧光增白剂, 排除样品荧光本底或者其他荧光污染物的干扰, 荧光增白剂的检出限为 10 mg/kg。结论 该法适合定性测定食品接触纸中荧光增白剂, 操作简单, 结果可靠。

关键词: 纱布吸附; 紫外灯照射法; 荧光增白剂; 食品接触材料; 纸; 检测

中图分类号: R155 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2016)03-0352-04

DOI: 10.13590/j.cjfh.2016.03.016

Determination of fluorescent whitening agents in food contact paper by UV irradiation method combined with gauze absorption

QU Peng-feng, FU Wu-sheng, LIU Wen-jing, ZHANG Chang-sheng, JIANG Ding-guo
(China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

Abstract: Objective To develop a national standard method for rapid determination of fluorescent whitening agents (FWAs) in food contact papers. **Methods** When the sample didn't obvious blue or purple fluorescence, FWAs in the sample were extracted by an alkaline solution, the extract was adjusted to acidic and absorbed by gauze, and the fluorescent intensity of the gauze was tested by UV light with the wavelength at 365 nm. **Results** UV irradiation method could qualitatively determination the high level of FWAs in the sample. UV irradiation method combined with gauze absorption could qualitatively determination the low level of FWAs in the sample and exclude the interference from the natural fluorescent background and other fluorescent pollutants, the limit of detection of FWAs was 10 mg/kg. **Conclusion** This method was simple, reliable, and suitable for the qualitative determination of FWAs in food contact papers.

Key words: Gauze adsorption; UV irradiation; fluorescent whitening agents; food contact materials; paper; detection

双三嗪氨基二苯乙烯类荧光增白剂的产量占各类荧光增白剂的 80% 以上, 造纸工业均是使用该类荧光增白剂^[1]。我国 GB 11680—1989《食品包装用原纸卫生标准》^[2]规定了食品包装用原纸不得含有荧光性物质。国内外关于荧光增白剂的检测方法主要有紫外灯照射法^[3]、荧光分光光度法^[4-7]、高效液相色谱法(HPLC)^[8-10]和高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[9,11]。目前, 紫外灯照射法是使用较普遍的检测方法, 我国制定了 GB/T 5009.78—2003《食品包装用原纸卫生标准的分析方法》^[3]。该国标方法采用紫外灯照射法, 操作简单,

适合定性测定, 但其适用范围不包括纸制品, 同时存在不能检测含量较低的荧光增白剂以及无法区分含量较低的其他来源荧光物质。本文采用纱布吸附结合紫外灯照射法建立了食品接触纸中荧光增白剂的国家标准检测方法, 此法适用于所有食品接触纸, 操作简便, 定性准确。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品

采集市售食品接触纸如食品包装纸、纸杯、纸碗、纸桶、纸盒、纸盘、纸袋等。

1.1.2 主要仪器与试剂

WFH-203 型紫外分析仪(上海驰唐实业有限公司)、超声波清洗器、高速离心机、电子天平(感量分别为 0.01 mg 和 0.001 g)、旋转蒸发器、恒温水浴锅、医用脱脂棉纱布(约 5 cm × 5 cm)。

收稿日期: 2016-04-18

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(81072306)

作者简介: 屈鹏峰 男 实习研究员 研究方向为食品安全

E-mail: qupengfeng@cfsa.net.cn

通信作者: 蒋定国 男 研究员 研究方向为食品化学检测与监测

E-mail: jiangdingguo@cfsa.net.cn

荧光增白剂 220 标准品 (C. I. 220, CAS: 16470-24-9, 纯度 > 95%, 美国 International Laboratory), 乙腈 (色谱纯, 美国 Fisher Scientific), 三乙胺 (分析纯, 中国药集团上海化学试剂公司), 试验用水均使用 Millipore 净水器过滤制备, 碱性提取液 (将乙腈、水和三乙胺按 40:60:1 的体积比配制成提取液)。

注: 所用试剂、材料、仪器设备在紫外照射下应均无荧光现象。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制

标准储备液 (1.00 mg/ml) 的制备: 于避光条件下, 准确称取 C. I. 220 标准品 10.00 mg 于烧杯中, 用碱性提取液溶解, 转移至 10 ml 棕色容量瓶中, 并定容至刻度, 在 -18 °C 以下于黑暗处保存, 有效期为 90 d; 标准工作液 (40.0 μg/ml) 的制备: 将标准储备液用 40% 乙腈水逐级稀释成 40.0 μg/ml 的标准工作液, 于 4 °C 左右避光保存, 有效期为 15 d。

1.2.2 样品前处理

样品制备: 对于食品接触纸或纸板, 如食品包装纸、糖果纸、冰棍纸等, 从样品中随机取 5 张, 用剪刀和直角三角板裁剪成 100 cm² 大小。对于食品接触纸制品, 如纸杯、纸碗、纸桶、纸盒、纸碟、纸盘、纸袋等, 从样品中随机取 2 个同批次的产品, 用剪刀和直角三角板将待测纸层裁剪成 100 cm² 大小。对于需要确证试验的样品, 称取 10 g (精确到 1.0 mg), 剪成约 5 mm × 5 mm 的纸屑, 再用高速粉碎机 (转速在 10 000 r/min) 粉碎至棉絮状, 备用。如不能立即检测, 应用干净的聚乙烯塑料袋盛放, 在室温下避光保存。

标准对照纱布的制备 (每次试验临时制备): 称取粉碎均匀的空白纸样 2 g (精确至 1.0 mg) 于 250 ml 锥形瓶中, 加入 40.0 μg/ml C. I. 220 标准溶液 0.5 ml, 相当于纸样中 C. I. 220 含量为 10 mg/kg, 于避光状态下 (要求照度 < 20 Lux) 加入 100 ml 碱性提取液, 于 50 °C 下超声提取 40 min。提取结束后冷却至室温, 将提取液通过装有少许玻璃棉 (要求不含荧光物质) 的玻璃漏斗过滤到鸡心瓶中, 或者采用离心的方式 (3 500 r/min 离心 5 min) 获得澄清的提取液。将提取液在 50 °C 下减压浓缩至约 40 ~ 50 ml, 将浓缩液转移至 250 ml 烧杯中, 用水洗涤鸡心瓶后, 洗液也一并转入 250 ml 烧杯中, 用 10% 盐酸调 pH 值为 3 ~ 5, 并加水定容至约 100 ml。然后将一块规格为 5 cm × 5 cm 的纱布浸没于提取液中, 在 40 °C 水浴吸附 30 min。用镊子取出纱布, 用手挤去大部分液体后, 将纱布叠成四层, 每层面积约为 2.5 cm × 2.5 cm, 放于玻璃表面皿中。

样品提取与吸附: 称取粉碎均匀的样品 2 g (精确至 1.0 mg) 于 250 ml 锥形瓶中, 其余操作按照“标准对照纱布的制备”步骤中“于避光状态下……”进行。每个样品进行两次平行试验。

空白试验: 以 2.0 g 水代替样品, 其余操作按照“样品提取与吸附”步骤进行。

1.2.3 仪器条件

于暗室或暗箱内, 打开紫外灯, 检测波长选择 365 nm, 预热 5 min。将制作好的 100 cm² 样品置于紫外灯光源下约 20 cm 处, 观察样品是否有明显的蓝色或紫色荧光。将放置标准对照纱布、样品纱布及空白试验纱布的表面皿一起置于紫外灯光源下约 20 cm 处, 观察样品纱布是否比空白试验纱布有明显的蓝色或紫色荧光。

2 结果与分析

2.1 结果判定

纸及纸制品可能存在含量较低的荧光增白剂或受到有荧光的化合物污染, 比如以回收纸为原料生产的纸, 某些类别纸本身可能存在含量较低天然荧光本底。由于存在人为误差, 紫外灯目测法不能准确定性测定这些荧光物质含量低的样品, 因此需要进行确证试验, 并按以下原则进行结果判定:

如果测试的同批次样品中任何一个有明显荧光的面积 > 5 cm², 则均判定样品中荧光增白剂为阳性; 如果测试的同批次样品均无荧光现象, 则判定样品中荧光增白剂为阴性; 除了上述两种情况外, 如果样品出现多处不连续小斑点状荧光或样品有荧光现象但不明显时, 需继续进行纱布吸附确证试验。

如果样品的两个平行吸附纱布均无明显荧光现象, 则判定该样品荧光增白剂为阴性; 如两个平行试验均有明显荧光现象, 则判定该样品荧光增白剂为阳性; 如只有一个样品吸附纱布有明显荧光现象, 需要重新进行两个平行试验, 如重新试验后两个平行试验均无明显荧光现象, 则判定该样品荧光增白剂为阴性, 否则判定该样品中荧光增白剂为阳性。

2.2 纱布吸附确证试验研究

对于出现多处不连续小斑点状荧光或有荧光现象但不明显的样品, 需要进行纱布吸附确证试验才能定性测定样品是否含有荧光增白剂。需要指出的是: 在确证试验中, 采用文献 [12] 的样品制备方法和提取溶剂提高了取样的代表性和提取效率; 在照度小于 20 Lux 的环境下进行确证试验是为了避免荧光增白剂的光解; 在 50 °C 下减压旋转浓缩提

取液至约 40 ~ 50 ml 是为了保证除去绝大部分乙腈,保证纱布吸附效果;荧光增白剂分子结构含有多个磺酸根,在 pH 较低的酸性水溶液中分子水溶性降低并发生聚集,并对纱布具有较强的吸附特性,因此纱布可吸附和富集水溶液中的荧光增白剂。

2.3 检出限

2.3.1 纸及纸板的紫外照射方法

向空白滤纸中滴加适量标准溶液(如 C. I. 220),让标准溶液自然地浸入纸中,将滤纸置于黑暗处晾干后置于 365 nm 紫外灯下照射,用铅笔画出荧光区域,剪下荧光区域,称重,计算可观测到荧光的检出限。当 C. I. 220 添加量降至 0.8 μg 时,目视能观测到荧光,荧光斑点的纸重量为 0.102 g,则斑点的浓度为 7.84 mg/kg,考虑到个体目视差异、误差等影响因素,将荧光斑点的检出限确定为 15 mg/kg。

2.3.2 纱布吸附的紫外照射方法

分别配制 100 ml 的 0、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ C. I. 220 标准溶液,用 10% 盐酸调 pH 值为 3 ~ 5,然后在 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,用 5 cm \times 5 cm 纱布吸附 30 min。挤干液体,置于 365 nm 紫外灯下照射,观测荧光强度。当浓度为 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时,目视能观测到明显荧光,结合 2 g 称样量,提取液 100 ml,则可计算纸样增白剂浓度为 2.5 mg/kg,考虑到个体目视差异、纱布吸附率、溶剂提取效率等影响因素,将检出限确定为 10 mg/kg。

2.4 与荧光分光光度法比较

分别采用本方法和荧光分光光度法测定了 47 份纸制品,包括纸杯 15 份,方便面纸碗 17 份,纸袋 15 份。具体检测结果见表 1。结果显示:19 份样品用荧光分光光度法测定的检测结果为未检出,本方法的检测结果均为阴性;11 份样品用荧光分光光度法检测结果范围在 1.07 ~ 2.36 mg/kg,本方法的检测结果均为阴性,提示对于荧光增白剂浓度太低的样品,本方法不易检测到荧光现象,这可能是样品存在荧光背景或其他荧光杂质,干扰了荧光分光光度法的检测;17 份样品用荧光分光光度法检测结果范围在 3.70 ~ 1 710 mg/kg,本方法的检测结果均为阳性。

但值得注意的是,本方法检测发现 4 号纸袋的荧光亮度略低于 8 号纸袋,而荧光分光光度法的检测结果两者相近,造成这种现象的原因可能是颜色较深的 4 号纸袋一方面干扰了荧光分光光度法的比色测定,同时纱布也吸附了色素,在紫外灯下影响了亮度。不过,对于颜色浅的样品未发现这种影响。因此,对于个别颜色深的样品,样品制备时要

注意尽量不选取颜色较深的部分。

表 1 本方法与荧光分光光度法的检测结果比较

Table 1 Comparison of the detection results of this method and fluorescence spectrophotometry

样品类型	样品编号	荧光分光光度法检测结果/(mg/kg)	本方法检测结果	
纸杯	1,3,5 ~ 10,12,14,15	未检出	阴性	
	2	1.98	阴性	
	4	1.70	阴性	
	11	1.41	阴性	
	13	1.38	阴性	
	1,2,8,11	未检出	阴性	
方便面纸碗	3	1.30	阴性	
	4	1.48	阴性	
	5	15.0	阳性	
	6	4.73	阳性	
	7	3.70	阳性	
	9	1.34	阴性	
	10	12.9	阳性	
	12	1.80	阴性	
	13	234	阳性	
	14	144	阳性	
	15	87.8	阳性	
	16	91.4	阳性	
	17	15.6	阳性	
	纸袋	1	2.36	阴性
		2,3,7,9	未检出	阴性
		4	868	阳性
		5	1.07	阴性
6		545	阳性	
8		856	阳性	
10		1 076	阳性	
11		1 355	阳性	
12		2.16	阴性	
13		1 710	阳性	
14		1 068	阳性	
15		8.18	阳性	

注:荧光分光光度法是采用文献[13]报道的方法,方法检出限为 0.4 mg/kg

3 小结

本文建立了纱布吸附结合紫外灯照射法,对于人为添加含量较高的荧光增白剂的样品,检测过程非常简便快速,对于含量较低的荧光增白剂或受到有荧光的化合物污染或含量较低天然荧光本底的样品,通过纱布吸附确证试验可较好区分样品中荧光增白剂或非荧光增白剂的荧光现象,避免紫外灯目测法的人为误判,提高定性的准确性。因此,该方法操作简单,结果可靠,适合定性测定食品接触纸中荧光增白剂。

参考文献

- [1] 张红杰,胡惠仁,李群,等.造纸用荧光增白剂的结构特点及其影响因素[J].天津造纸,2007,29(3):12-15.
- [2] 中华人民共和国卫生部.GB 11680—1989 食品包装用原纸卫

- 生标准[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB 5009.78—2003 食品包装用原纸卫生标准分析方法[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [4] CAO Y, Griffith J F, Weisberg S B, et al. Evaluation of optical brightener photodecay characteristics for detection of human fecal contamination[J]. *Water Res*, 2009, 43(8):2273-2279.
- [5] Lee J Y, Youn H J, Lee H L. Fundamental study for quantitative analysis of the fluorescent whitening agent (FWA) content of paper and process water [J]. *Bio Resources*, 2011, 7(1):315-326.
- [6] 罗冠中,刘祥,汪晓冬,等. 荧光分光光度法测定生活用纸制品中的荧光增白剂[J]. *中国测试*, 2009, 35(4):68-71.
- [7] 潘可亮,杨利,刘勇,等. 荧光增白剂 VBL 的荧光光谱及测定方法研究[J]. *化学研究与应用*, 2010, 22(9):1210-1213.
- [8] De Los S M, Nerin C, Domeno C, et al. The analysis of fluorescent whitening agents using reversed-phase HPLC and mass spectrometry[J]. *LC-GC North America*, 2004, 22(6):550-561.
- [9] CHEN H C, WANG S P, DING W H. Determination of fluorescent whitening agents in environmental waters by solid-phase extraction and ion pair liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1102(1):135-142.
- [10] SHU W C, DING W H. Determination of fluorescent whitening agents in laundry detergents and surface waters by solid-phase extraction and ion-pair high-performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1088(1):218-223.
- [11] CHEN H C, DING W H. Hot-water and solid-phase extraction of fluorescent whitening agents in paper materials and infant clothes followed by unequivocal determination with ion-pair chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1108(2):202-207.
- [12] JIANG D, CHEN L, FU W, et al. Simultaneous determination of 11 fluorescent whitening agents in food-contact paper and board by ion-pairing high-performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 38(4):605-611.
- [13] 蒋定国,陈立松,温小龙,等. 荧光分光光度法测定纸质食品包装材料中的荧光增白剂[J]. *中国食品卫生杂志*, 2014, 26(1):50-54.

实验技术与方法

爆米花中双乙酰含量检测方法的建立及应用

刘冲,孙凤祥,李桂芝,张雅梦,王毓梁,陈永
(潍坊医学院,山东 潍坊 261053)

摘要:目的 建立及优化爆米花中双乙酰含量的测定方法,并对潍坊地区市售爆米花中双乙酰含量进行检测。方法 从爆米花预处理方法、料液比、蒸馏提取时间、显色时间及最佳检测波长等方面,建立并优化爆米花中双乙酰含量的检测方法,运用所建立的方法对6种市售爆米花中双乙酰含量进行测定。结果 通过优化得到最佳提取工艺为:爆米花样品粉碎目数40目,料液比1:5,蒸馏提取时间30 min,显色时间20 min,最佳检测波长335 nm,利用该方法测定6种市售爆米花中双乙酰的含量分别为7.15、10.85、5.05、7.50、7.40、6.25 mg/kg。结论 试验建立的双乙酰含量的测定方法简单易行,有良好的回归性和可再现性,方法检出限为0.0687 μg/L。试验测得的潍坊地区6种市售爆米花中双乙酰含量均在美国香料和香精制造者协会(FEMA)规定范围内。

关键词:爆米花;双乙酰;邻苯二胺比色法;食品添加剂;检测;食品安全

中图分类号:R155 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2016)03-0355-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2016.03.017

Establishment and application of detection method of diacetyl content in popcorn

LIU Chong, SUN Feng-xiang, LI Gui-zhi, ZHANG Ya-meng, WANG Yu-liang, CHEN Yong
(Weifang Medical University, Shandong Weifang 261053, China)

Abstract: Objective To establish and optimize a method for determining diacetyl content in popcorn, and determine the diacetyl content in popcorn sold in Weifang. **Methods** Popcorn pretreatment, diacetyl distillation extraction time, and absorption spectral scan condition were optimized to establish the method for the determination of diacetyl content in

收稿日期:2015-07-08

基金项目:国家自然科学基金(81303198);山东省自然科学基金(ZR2011HQ044);潍坊医学院大学生科技创新基金(KX2014030)

作者简介:刘冲 男 本科生 研究方向为临床医学 E-mail:liuch2012@163.com

通信作者:陈永 男 副教授 研究方向为中药活性成分 E-mail:cheny@wfmc.edu.cn