

· 论 著 ·

食品包装纸中11种DSD-FWAs的迁移试验

何华丽, 樊继彩, 王小芳, 任韧

杭州市疾病预防控制中心卫生检验中心, 浙江 杭州 310021

摘要: **目的** 观察食品包装纸中11种双三嗪氨基二苯乙烯类荧光增白剂(DSD-FWAs)迁移情况,为食品包装纸的质量安全监管提供依据。**方法** 收集41份DSD-FWAs阳性的食品包装纸样品,剪成表面积为6 cm²的纸片,分别浸泡于10 mL的蒸馏水、3%乙酸、10%乙醇和95%乙醇4种食品模拟物中,在特定时间和温度下进行迁移试验;采用高效液相色谱-荧光检测(HPLC-FLD)法检测11种DSD-FWAs迁移量。**结果** 4种食品模拟物中均检出C.I.220、C.I.24、C.I.210、C.I.85、C.I.113、C.I.264、C.I.353和C.I.357。在相同温度和时间下,迁移量从大到小依次为10%乙醇、蒸馏水、3%乙酸和95%乙醇。C.I.220在4种食品模拟物中均有溶出,在20~90℃浸泡温度下,迁移量随浸泡温度升高而增加;在20、40、60℃浸泡温度下,C.I.220在4种食品模拟物中的迁移量随时间延长均呈快速上升后平稳的趋势。**结论** 食品包装纸的储存温度越高、保存时间越长,包装纸中的DSD-FWAs越容易向食品迁移。

关键词: 双三嗪氨基二苯乙烯类荧光增白剂;食品包装纸;食品模拟物;迁移量

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 2096-5087(2021)03-0246-05

Migration of eleven DSD-FWAs from packaging paper to food

HE Huali, FAN Jicai, WANG Xiaofang, REN Ren

Health Inspection Center, Hangzhou Center for Disease Control and Prevention, Hangzhou, Zhejiang 310021, China

Abstract: Objective To observe the migration of 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid-based fluorescent whitening agents (DSD-FWAs) in food packaging paper, so as to provide evidence for quality and safety supervision for paper packaging materials. **Methods** Forty-one paper samples with DSD-FWAs positive were made into 6 cm² pieces and were soaked in four food simulants (distilled water, 3% acetic acid, 10% ethanol and 95% ethanol, 10 mL each). The experiment was carried out at the specified soaking temperature and time. The migration amounts of eleven DSD-FWAs were detected by high performance liquid chromatography-fluorescence detection. **Results** C.I.220, C.I.24, C.I.210, C.I.85, C.I.113, C.I.264, C.I.353 and C.I.357 were found in all the four food simulants. At the same time and temperature, the migration amount was highest in 10% ethanol, followed by distilled water, 3% acetic acid and 95% ethanol. C.I.220 was dissolved in all four food simulants, in the range of 20-90℃, the migration amount increased with soaking temperature; at 20℃, 40℃ and 60℃, the migration amount increased first and then stabilized over time. **Conclusion** The higher the storage temperature and the longer the storage time of paper packaging, the easier the DSD-FWAs in packaging paper migrate to food.

Keywords: 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid-based fluorescent whitening agents; food packing paper; food simulator; migration amount

食品包装纸中的荧光增白剂迁移已成为食品卫生安全的隐患。迁移是指包装纸中的残留物或改善包装纸加工性能的添加剂向与食品接触的内表面扩散,从而被溶剂化或溶解^[1]。造纸行业应用最广的双三嗪

氨基二苯乙烯类荧光增白剂(4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid-based fluorescent whitening agents, DSD-FWAs)具有潜在致癌性,食品接触后DSD-FWAs的迁移量影响人体健康^[2-4]。迁移性与食品及包装纸的理化性质、接触时间、温度等有关^[5]。食品基质复杂多样,直接分析食品中的迁移物质十分困难,因此通常选用适当的食品模拟物代替。本研究采用高效液相色谱-荧光检测(high performance liq-

DOI: 10.19485/j.cnki.issn2096-5087.2021.03.007

基金项目: 杭州市农业与社会发展科研计划项目(20170533B74)

作者简介: 何华丽, 硕士, 主管技师, 主要从事食品安全理化检验工作

通信作者: 何华丽, E-mail: hhlzjut1989@163.com

uid chromatography - fluorescence detection, HPLC - FLD) 法分析蒸馏水、3% 乙酸、10% 乙醇和 95% 乙醇 4 种食品模拟物中 11 种 DSD-FWAs 的迁移量, 以及不同时间和温度对迁移量的影响, 为食品包装纸的质量安全提供依据。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂 Agilent 1260 型液相色谱仪, 配有 FLD 检测器 (美国 Agilent 公司), Mill-Q Direct 8 超纯水仪 (美国 Mill-Q 公司), FE20K 酸度计 (美国梅特勒-托利多公司), 涡旋振荡器 (美国 IKA 公司), 高速冷冻离心机 (日本日立公司), DK-S26 电热恒温水箱 (上海精宏实验设备有限公司)。

甲醇 (色谱纯, 批号: 1060074008); 乙腈 (色谱纯, 批号: JA055130); 四丁基溴化铵 (分析纯, 批号: 20151225); 氢氧化钠 (分析纯, 批号: 20170704); 三乙胺 (分析纯, 批号: 20151201); 无水乙醇 (色谱纯, 批号: K47270727547); 冰乙酸 (分析纯, 批号: 2012627); 正己烷 (色谱纯, 批号: K49202791724); 11 种 DSD-FWAs 包括 C.I.220、C.I.24、C.I.210、C.I.85、C.I.113、C.I.264、C.I.353、C.I.357、C.I.71、C.I.90 和 FWA 5bm, 购自福州绿川生物科技有限公司。试验对象为实验室留存的食品包装纸阳性样品。

1.2 方法

1.2.1 食品模拟物选择 根据 GB 31604.1—2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》^[6] 和文献 [7-9], 选择分别代表水性、酸性、酒类和脂类食品模拟物蒸馏水、3% 乙酸、10% 乙醇和橄榄油进行迁移试验。本试验采用 HPLC-FLD 法, 待测物检出限低, 迁移试验后的浸泡液可直接检测, 考虑试验效果及仪器的适用性, 选择 95% 乙醇代替橄榄油作为脂类食品模拟物。

1.2.2 迁移试验 食品模拟物的理化性质不同, 荧光增白剂的迁移量也不同。参考前期试验^[10] 挑选出的 41 份 DSD-FWAs 阳性食品包装纸样品进行迁移试验。根据 GB 31604.1—2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》^[6] 和 GB 5009.156—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》^[11], 按照 6 dm² 食品接触材料接触 1 kg 食品模拟物的原则, 取双面面积为 6 cm² 的阳性样品, 分别加入 10 mL 的蒸馏水、3% 乙酸、10% 乙醇和 95% 乙醇 4 种食品模拟物, 采用双面浸泡法, 70 ℃ 浸泡 6 h, 在选定迁移条件下

进行迁移试验。

1.2.3 食品模拟物的样品处理和标准工作曲线配制 避光条件下, 分别取 1.0 mL 迁移试验后的 4 种食品模拟物样品于离心管内, 同时将 3% 乙酸样品用 12.5 mol/L NaOH 溶液调整 pH 值至 8.0, 26 400×g 离心 5 min。蒸馏水、调整 pH 后的 3% 乙酸、10% 乙醇样品直接取上清液进样, 95% 乙醇样品用水稀释 2.5 倍后再用 HPLC-FLD 法检测, 同时配制对应的标准工作曲线, 保留时间定性, 外标法峰面积定量。采用 Excel 2007 软件建立数据库和绘制迁移量趋势曲线。

1.2.4 HPLC-FLD 检测条件 色谱柱: Waters Symmetry C18 (250 mm×4.6 mm, 5.0 μm); 流动相 A: 含 25 mmol/L TBA 的甲醇-水溶液 (5:95, V/V), 用三乙胺将 pH 值调至 8.0; 流动相 B: 乙腈-甲醇溶液 (2:3, V/V); 流速: 1.0 mL/min; 梯度洗脱程序: 0~2 min, 50%~60%A; 2~12 min, 60%~70%A; 12~17 min, 70%~80%A; 17~19 min, 80%~95%A; 19~23 min, 95%~50%A; 23~25 min, 50%A; 柱温: 35 ℃; 进样量: 20 μL; FLD 检测器: 激发波长 350 nm, 发射波长 430 nm。

1.2.5 C.I.220 在不同浸泡时间和温度下的迁移试验 C.I.220 因价格便宜且增白性能稳定, 在造纸行业应用较为广泛, 在食品包装纸中高检出率、高残留量现象最为突出^[12-15], 所以本研究选取同一份 C.I.220 阳性的典型样品进行迁移试验, 比较迁移时间和温度对 C.I.220 迁移量的影响。设置浸泡温度为 20、30、40、50、60、70、80、90 ℃, 按照前述方法检测 4 种食品模拟物中 C.I.220 的迁移量。设置浸泡时间为 0.5、1、2、3、6、8、12、16、24、48、72 h, 为模拟食品在不同温度下的保存情况, 分别在 20、40、60 ℃ 进行特定时间的迁移试验, 再按照前述方法检测 4 种食品模拟物中 C.I.220 的迁移量。

2 结果

2.1 4 种食品模拟物中 DSD-FWAs 迁移量 蒸馏水、3% 乙酸、10% 乙醇和 95% 乙醇 4 种食品模拟物中检出 C.I.220、C.I.24、C.I.210、C.I.85、C.I.113、C.I.264、C.I.353 和 C.I.357。在相同迁移温度和时间下, 不同种类食品模拟物中 8 种 DSD-FWAs 迁移量不同, 迁移量从大到小依次为 10% 乙醇、蒸馏水、3% 乙酸和 95% 乙醇。C.I.220、C.I.85、C.I.113 和 C.I.357 在 3% 乙酸中的迁移量小于蒸馏水和 10% 乙醇的 1/2。4 种食品模拟物中

C.I.220 的检出率和迁移量均最高。C.I.220 在 10% 乙醇和蒸馏水中的迁移量是 95% 乙醇中的 500~2 000 倍。见表 1。

表 1 41 份阳性样品中 DSD-FWAs 在 4 种食品模拟物中的迁移量

DSD-FWAs	蒸馏水			10%乙醇			95%乙醇			3%乙酸		
	检出数	检出率 (%)	迁移量均值 (μg)	检出数	检出率 (%)	迁移量均值 (μg)	检出数	检出率 (%)	迁移量均值 (μg)	检出数	检出率 (%)	迁移量均值 (μg)
C.I.220	30	73.17	25.07	30	73.17	27.09	21	51.22	0.17	30	73.17	10.03
C.I.24	7	17.07	1.08	7	17.07	1.10	6	14.63	0.05	7	17.07	0.67
C.I.210	1	2.44	0.01	1	2.44	0.01	0	0	—	1	2.44	0.01
C.I.85	7	17.07	0.04	7	17.07	0.08	1	2.44	0.01	5	12.20	0.01
C.I.113	11	26.83	0.08	11	26.83	0.22	4	9.76	0.01	8	19.51	0.02
C.I.264	3	7.32	0.01	3	7.32	0.01	0	0	—	1	2.44	0.01
C.I.353	3	7.32	0.01	3	7.32	0.01	0	0	—	2	4.88	0.01
C.I.357	17	41.46	1.42	17	41.46	1.50	6	14.63	0.02	17	41.46	0.61

注：“—”表示未检出，未检出的样品按照 1/2 检出限计算。

2.2 不同浸泡温度 C.I.220 迁移量比较 C.I.220 在 4 种食品模拟物中均有溶出，迁移量从大到小依次为 10% 乙醇、蒸馏水、3% 乙酸和 95% 乙醇。浸泡温度在 20~90 °C 内，随着温度升高，4 种食品模拟物

中 C.I.220 迁移量均增加；浸泡温度为 20~30 °C 时，C.I.220 的迁移量变化不大；浸泡温度为 30~60 °C 时，C.I.220 迁移量呈快速上升趋势；浸泡温度 > 60 °C 时，C.I.220 迁移量上升趋势减缓。见图 1。

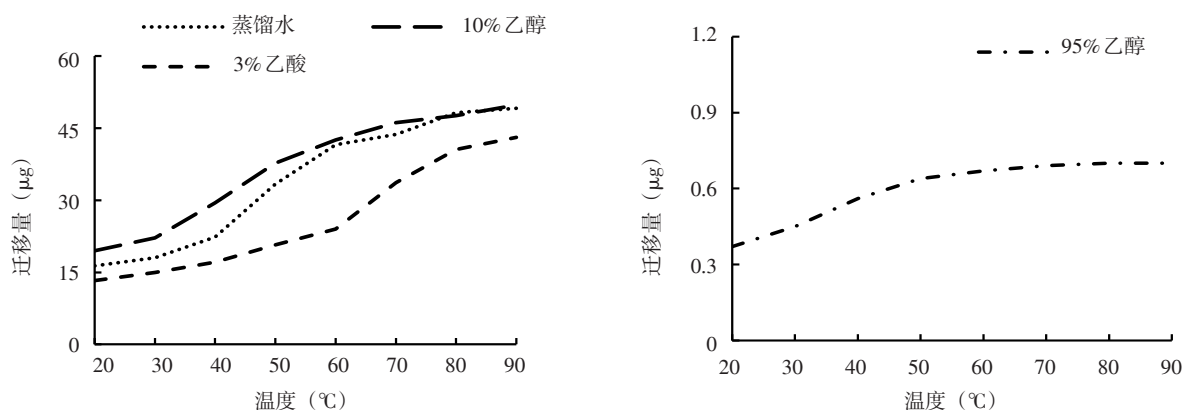


图 1 不同浸泡温度下 4 种食品模拟物中 C.I.220 迁移量

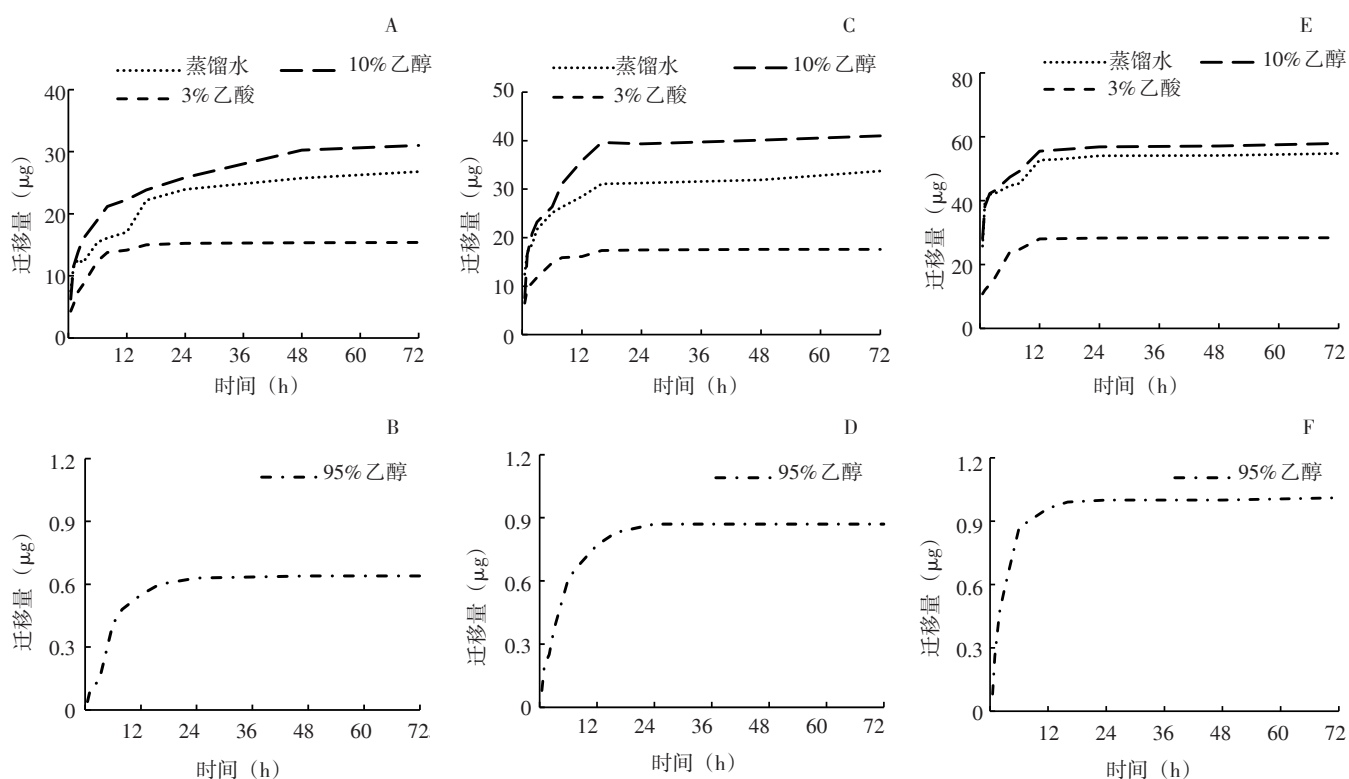
2.3 不同浸泡时间 C.I.220 迁移量比较 4 种食品模拟物中，C.I.220 在 20 °C、40 °C 和 60 °C 的浸泡温度下，初期迁移量快速上升，随时间延长趋于平稳，且温度越高，迁移速度越快，C.I.220 迁移量趋于平衡所用时间越少。见图 2。

穿透纸张的能力更强有关；DSD-FWAs 在酸性条件下磺酸基会以酸的形式存在，降低其溶解性，因此 3% 乙酸的迁移量相对较小；95% 乙醇中迁移量最小，可能与 DSD-FWAs 具有水溶性，不易往脂类食品迁移有关。

3 讨论

研究结果显示，10% 乙醇中 DSD-FWAs 的迁移量最大，其次为蒸馏水，与 10% 乙醇相对于蒸馏水

C.I.220 迁移量随浸泡温度升高而增加，可能与温度升高后，提供给物质迁移的能量也随之增加有关^[16]。纪水琳^[17]研究发现食品包装纸中的荧光增白剂迁移受温度影响，与本研究结果一致。随着浸泡时



注：A和B表示浸泡温度均为20℃；C和D表示浸泡温度均为40℃；E和F表示浸泡温度均为60℃。

图2 20、40、60℃下不同浸泡时间4种食品模拟物中C.I.220迁移量

间的延长，C.I.220迁移量呈快速上升后平稳趋势，温度越高迁移速度越快，迁移量趋于稳定所用的时间越少，表明迁移温度和迁移速度相互影响，温度越高溶质的扩散系数越大，迁移越快，与既往研究高分子包装材料中其他污染物的迁移影响规律^[18-20]相同。食品包装纸荧光增白剂的迁移量与包装的扩散系数、质量等的相关性有待进一步研究。

食品包装纸中的DSD-FWAs存在迁移行为，温度、包装时间及食品种类对DSD-FWAs迁移量有显著影响。建议日常生活中勿直接加热带有包装纸的食品，或用包装纸盛放高温食品；减少使用一次性包装纸，如使用请勿长时间存放食物；规范食品包装纸的储存条件，加强对食品包装纸中荧光增白剂的检测及管理，为居民食品安全提供保障。

参考文献

[1] 王志伟, 黄秀玲, 胡长鹰. 多类型食品包装材料的迁移研究[J]. 包装工程, 2008, 29 (10): 1-7.
 [2] 邓凯芬. 食品纸塑包装中荧光增白剂的检测与迁移研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012: 1-59.
 [3] 蒋定国, 邱汉泉, 傅武胜, 等. 市售纸质食品包装材料中荧光增白剂含量的调查研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26 (6): 592-595.
 [4] JEONG S K, DO H K, KEON K, et al. Determination of fluores-

cent whitening agents in paper materials by ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography [J]. B Korean Chem Soc, 2012, 32 (12): 3971-3976.
 [5] BONIR J, PUNTARI D, GALI A, et al. Migration of phthalates from plastic containers into soft drinks and mineral water [J]. Food Technol Biotechnol, 2007, 45 (1): 91-95.
 [6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则: GB 31604.1-2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
 [7] The Standards Policy and Strategy Committee. Materials and articles in contact with food stuffs-plastics substances subject to limitation-Part 1: guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food simulants: BS EN 13130-1 [S/OL]. [2020-12-09]. <https://www.renrendoc.com/p-23202787.html>.
 [8] 靳茂礼, 黄雪静, 剧京亚, 等. PVC塑料食品包装中的2种荧光增白剂迁移规律研究[J]. 食品工程, 2019, 2 (6): 33-37.
 [9] 张云, 吕水源, 张信仁, 等. 食品包装PE材料中荧光增白剂迁移规律的分析[J]. 食品科学, 2018, 39 (2): 298-302.
 [10] 何华丽, 樊继彩, 任韧, 等. 杭州市售纸质食品包装材料中荧光增白剂含量的调查研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30 (5): 618-620.
 [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法(通则): GB 5009.156-2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

(下转第254页)