

再生纸中荧光增白剂迁移特性及迁移模型的研究

李锦花*, 谭 曜, 郭蓓霖, 陈丹超, 马 明

(宁波出入境检验检疫局技术中心, 宁波 315012)

摘 要: **目的** 对13种再生纸中荧光增白剂在不同模拟物中的迁移行为进行研究, 并初步建立迁移数学模型。**方法** 选用月湖水和正己烷作为环境模拟迁移物和油性模拟物, 研究荧光增白剂在23℃、40℃时向环境中的迁移行为, 以及23℃时向油性模拟物中的迁移行为, 采用高效液相色谱法测定荧光增白剂迁移量。**结果** 13种再生纸中均检测出荧光增白剂, 且随时间、温度的增加迁移量均有增加, 月湖水环境迁移速度较慢, 96 h迁移量小于2.4%, 油性模拟物正己烷中荧光增白剂迁移迅速, 30 min基本达到100%迁移, 结合迁移试验数据建立迁移模型 $y=a \cdot \exp(bx)$ 。**结论** 建立的模型可以有效评估再生纸的安全性。**关键词:** 再生纸; 荧光增白剂; 迁移; 迁移模型

Migration characteristics and mathematical model of the fluorescent whitening agent in recycled paper

LI Jin-Hua*, TAN Yao, GUO Bei-Lin, CHEN Dan-Chao, MA Ming

(Technology Center of Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012, China)

ABSTRACT: Objective To study the migration of the fluorescent whitening agents from 13 kinds of recycled paper into different simulants, and establish the mathematical model of migration. **Methods** Month lake water and hexane were selected as the simulants of environment simulant, and hexane as oil simulant. The migration of fluorescent whitening agents in the environment simulant at 23℃, 40℃ was studied, as well as in oil simulant at 23℃. The migration of fluorescent whitening agent in recycle paper was detected by HPLC. **Results** Fluorescent whitening agents in 13 kinds of recycled paper were detected. The amount of migration was increased with time and temperature increasing. The migration speed in environment simulant was slow, less than 2.4% by 96 h, and in oil simulant was rapid, reaching 100% migration by 30 min. The migration model $y=a \cdot \exp(bx)$ was established with the migration data. **Conclusion** The established model can effectively assess the safety of recycled paper.

KEY WORDS: recycled paper; fluorescent whitening agent; migration; migration model

1 引言

纸张白度是纸张质量的一个重要指标。荧光增白

剂是一种带荧光的白色染料, 可以通过表面施胶、浆内添加、表面涂布等方法来提高纸张白度^[1-3]。再生纸中的荧光增白剂主要来源包括: 一是纸张生产过

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科研计划项目(2013IK210, 2014IK075)

Fund: Supported by Scientific Research Project of National Quality Supervision, Inspection and Quarantine Bureau (2013IK210, 2014IK075)

*通讯作者: 李锦花, 工程师, 主要研究方向为危险货物运输包装以及包装材料安全性。E-mail: lijh@nbciq.gov.cn

*Corresponding author: LI Jin-Hua, Engineer, Technical Center of Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012, China. E-mail: lijh@nbciq.gov.cn

程中直接添加,二是使用废纸作为原料时因废纸本身含有的荧光增白剂在废纸处理时无法完全脱除残留带入,三是从国外购买大量纯木浆而纯木浆大部分也会含有荧光增白剂。已有研究表明荧光增白剂对人体造成健康危害^[4-6]。一旦进入人体与蛋白质结合,很难通过正常代谢排出体外。同时荧光增白剂的摄入会降低伤口的愈合能力,加重肝脏负担,诱发细胞变异,存在致癌的风险。我国造纸工业中,文化用纸、纸板、印刷纸等工业用纸大多数使用荧光增白剂。纸巾纸国家标准中规定不得含有可迁移性荧光物质,并要求不得使用再生纤维。我国食品用纸包装和容器等制品、卷烟纸中限制添加荧光增白剂。我国国家颁布的《食品包装用原纸卫生管理办法》中规定,食品包装用原纸禁止添加荧光增白剂等有害助剂^[7]。但是在实际市场调研过程中,除工业用纸,某些不法企业以废纸为原料生产食品包装纸、食品包装容器、纸巾纸等生活用纸中,不可避免地将纸浆中荧光增白剂带入到食品包装、纸巾纸等中,通过进入人体或与人体直接接触,对人体产生健康伤害。所以需要再生纸及其制品中的荧光增白剂进行检测、迁移特性及迁移模型的研究^[8-13]。本文对再生纸中荧光增白剂迁移特性及迁移模型进行研究,为评估再生纸材料中有毒物质的安全问题提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 试验材料

选用市售再生纸 13 种,编号 1~13,每种再生纸设置 3 个平行,包括再生纸巾纸、再生餐盒、再生纸袋、再生包装等。

2.1.2 仪器与试剂

P120-W 超纯水仪(Miili-Q Reference, 美国密理博公司); Waters Allaince 2695-2998-2475 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司),配 2475 型荧光检测器;色谱柱迪马 Leapsil C₁₈(4.6 mm×100 mm, 2.7 μm)。

甲醇、乙醇、乙腈为色谱纯,购自迪马科技公司。试验用水为 MILLI-Q 超纯水。

20%乙醇:用超纯水和色谱级乙醇进行配制。

2.2 方法

2.2.1 仪器工作条件

色谱柱为 Leapsil C₁₈(4.6 mm×100 mm, 2.7 μm),

柱温 30 °C,流动相为甲醇-水(80:20,V:V)溶液,流量为 1.0 mL/min。激发波长(λ_{ex})为 260 nm,发射波长(λ_{em})325 nm。

2.2.2 试验方法

选用市售再生纸 13 种,包括再生纸巾纸、再生餐盒、再生纸袋、再生包装。将样品分别称取 0.5 g,浸泡方式按照 GB/T 5009.156-2003 浸泡通则^[14]的规定,采用 50 mL 20%乙醇全浸泡,超声波萃取 30 min,过滤,用 20%乙醇定容至 100 mL,进样前用 0.45 μm 滤膜过滤,进样量为 5 μL。在仪器工作条件下进行测定。

2.3 迁移实验

2.3.1 迁移试验模拟物的选择

本实验主要研究再生纸及其制品使用过程中对环境以及食品的影响,主要考虑其向生态环境以及食品中的迁移情况。依据所选材料的特性和使用功能,主要用于产品包装、工业用纸以及文具用纸等用途。所以本文选用具有宁波地区环境代表性的月湖水水系作为环境迁移模拟物,以及正己烷作为油性食品迁移模拟物,见表 1。

表 1 2 种模拟物
Table 1 Two kinds of simulants

接触种类	模拟物
油性物质	正己烷
环境	月湖水

2.3.2 环境迁移实验过程

本实验使用月湖水作为环境模拟物。迁移实验需要在不同的温度下模拟不同接触时间的迁移水平,考虑我国生活环境温度,选择了 23 °C(常温接触)、40 °C(高温天气)2 个实验温度。

分别称取 13 种未经使用再生纸 0.5 g,按照 GB/T 5009.156-2003 分别浸泡在 100 mL 模拟物溶液中,标记^[15]。放入 23 °C、40 °C 恒温振荡器中,选择以 1、2、4、8、24、48、96 h 作为参数,从纸张完全浸泡至溶液中时间为迁移的起始时间。在不同的时间点取样 2 mL,备用检测。采用水系滤头过滤,用 2.2 方法进行荧光增白剂的检测。

2.3.3 油性物质迁移实验过程

本实验使用正己烷作为油性物质模拟物,用来模拟再生纸用于油性食品包装时材料中的荧光增白

剂向油性食品中的迁移过程。迁移实验选择 23 °C(常温接触)模拟不同接触时间的迁移水平。

分别称取 13 种未经使用再生纸 0.5 g, 按照 GB/T 5009.156-2003 浸泡方式分别浸泡在 100 mL 模拟物溶液中, 标记。放入 23 °C 恒温振荡器中, 选择以 1、2、5、10、30 min 作为时间参数, 从纸张完全浸泡至溶液中时间为迁移起始时间。在不同的时间点取样 2 mL, 备用检测。采用有机系滤头过滤, 按照 2.2 方法进行荧光增白剂的检测。

2.4 迁移模型建立

本文对再生纸中荧光增白剂向不同模拟物中迁移模型建立进行了初步的研究, 根据现有的迁移数据拟合迁移的数学模型, 从理论的角度对再生纸中荧光增白剂在水和正己烷模拟物中迁移情况进行了预测, 研究以荧光增白剂为典型的再生纸及其制品中的有毒有害物质模型, 建立了再生纸及其制品中荧光增白剂向模拟迁移物中的迁移模型。同时与前期迁移试验的数据进行了比较, 证明拟合的数学模型与实际测试数据相关性较好, 拟合曲线的相关系数 $r^2 > 0.94$ 。

由于模拟物的体积无限大, 所以在迁移过程中模拟物中的荧光增白剂的浓度一直为一个常数 C_0 , 等于其初始值。考虑到迁移系数 a 是一个常数, 则材料和模拟物界面上, 材料中污染物的浓度也是一个常数 C_p , 按照归一法, 我们设定样品中的荧光增白剂初始浓度为 100%, 当材料中的浓度由初始值 $C_{p,0}$ 降至 $C_{p,t}$ 时迁移达到平衡。根据前期迁移实验研究数据, 采用 matlab 软件, 我们建立以下模型:

$$y = a \cdot \exp(bx) \quad \text{公式 1}$$

式中: y ——荧光增白剂迁移率, 由模拟物中污染物浓度与材料中污染物的初始浓度比值, %;

x ——迁移时间;

a ——迁移系数, 同一材料中荧光增白剂在同一时间, 同一温度, 相同模拟物中的迁移率的大小,

是常数;

b ——扩散系数, 同一模拟物中荧光增白剂迁移的速率。

本文按照单层迁移建立数学模型, 需要基于以下基本假设条件: 1) 在包装材料中均匀分布, 且模拟物中的污染物的浓度为零; 2) 模拟物需要充分搅拌, 视污染物在模拟液中无浓度梯度, 不考虑分配的影响, 认为模拟液的体积无限大; 3) 污染物从材料中直接进入模拟液, 材料为浸泡方式; 4) 材料在迁移过程中, 分配系数和扩散系数是常数; 5) 忽略边界层效应, 包装材料与模拟物没有反应; 6) 在材料和模拟物的界面, 任何时刻迁移过程是动态平衡的; 7) 不考虑纸对污染物的吸附过程。

3 结果与讨论

3.1 样品中荧光增白剂含量分析

参照 SN/T 2901-2011^[15]对 13 种再生纸中的荧光增白剂进行测定, 测试结果如表 2 所示。

3.2 荧光增白剂迁移研究

3.2.1 模拟条件的选择

本实验主要研究再生纸及其制品使用过程中对环境以及食品的影响, 主要考虑其向生态环境以及食品中的迁移情况。在环境模拟物的选择上, 本项目选择具有宁波地区环境代表性的月湖水水系作为环境迁移物。而食品包装材料因与食品直接接触, 其有害物质有可能迁移到食品中, 进一步进入人体, 危及人类身体健康。因食品的复杂性, 所以国内选用食品模拟物替代食品, 在国标中, 选用水、4%乙酸、65%乙醇、正己烷作为食品模拟物。本实验中选择正己烷作为迁移试验的油性模拟物。

3.2.2 温度对迁移量的影响

再生纸中的荧光增白剂向食品以及环境迁移过程, 主要受迁移温度、时间、介质的影响。本次实验

表 2 13 种样品中荧光增白剂的总量
Table 2 Total amount of fluorescent whitening agent in 13 samples

样品编号	1	2	3	4	5	6	7
峰面积	8903379	8536359	8652070	8800643	8763778	8592268	8539951
样品编号	8	9	10	11	12	13	
峰面积	8714886	8712122	8694258	8400155	8084141	4944493	

以月湖水为介质, 讨论 23 °C、40 °C 环境迁移温度下再生纸中荧光增白剂迁移特性。试验结果采用归一法, 以测试结果峰面积作为每种材料荧光增白剂的总迁移量, 为 100%。由图 1 看出, 样品在同一时间点, 40 °C 荧光增白剂的迁移量均高于 23 °C 条件下荧光增白剂的迁移量。主要由于温度的升高会加速分子运动以及传质活动, 所以迁移量有所增加。

3.2.3 时间对迁移量的影响

从图 2~图 4 可以看出, 荧光增白剂向模拟物中迁移量随着温度的增加而增大。环境迁移试验中, 在迁移时间为 2 h 起, 迁移量发生跳跃性增长, 随着时

间的增加, 两种样品中的荧光增白剂迁移量增加, 且 48 h 以后迁移量基本稳定; 向正己烷模拟物迁移量最大, 随着时间的变化在 2~10 min 里增长幅度较快, 在 10 min 时间段基本达到平衡, 荧光增白剂达到完全迁移。在向正己烷中的迁移试验中, 在 23 °C 时荧光增白剂就可以在短时间(10 min)内达到迁移平衡, 因此可以预期 40 °C 时, 向正己烷中的迁移更快, 而且由于正己烷沸点较低, 40 °C 时进行迁移试验过程中, 正己烷的挥发严重, 因此不再对 40 °C 时向正己烷迁移进行赘述。以上结果得出时间对荧光增白剂的溶出量变化影响显著。

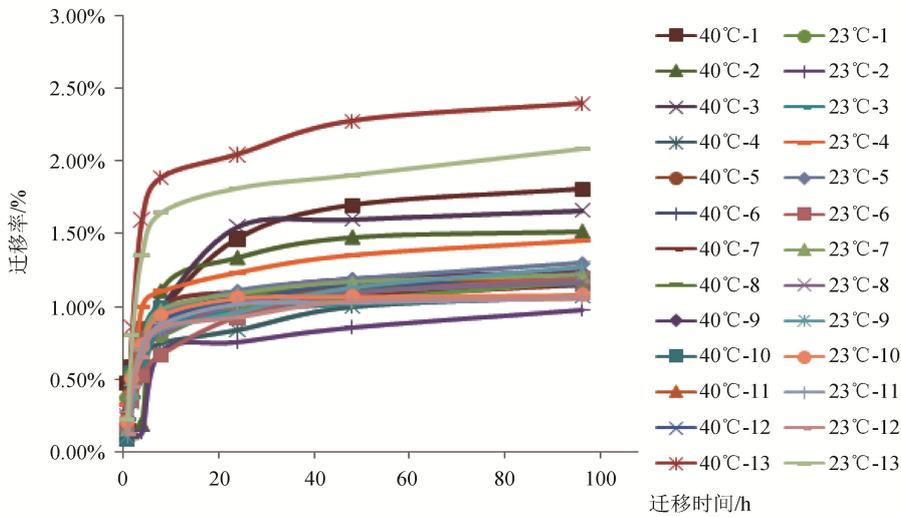


图 1 不同温度下样品中荧光增白剂向环境中的迁移率

Fig. 1 Migration rate of fluorescent whitening agent to the environment in samples under different temperatures

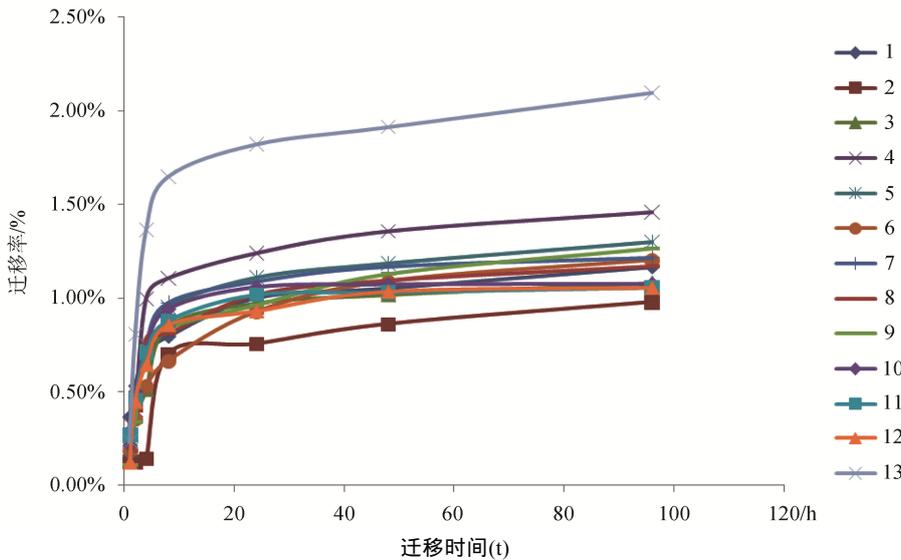


图 2 23 °C 荧光增白剂在月湖水中的迁移情况

Fig. 2 Migration of fluorescent whitening agent into Month lake water at 23 °C

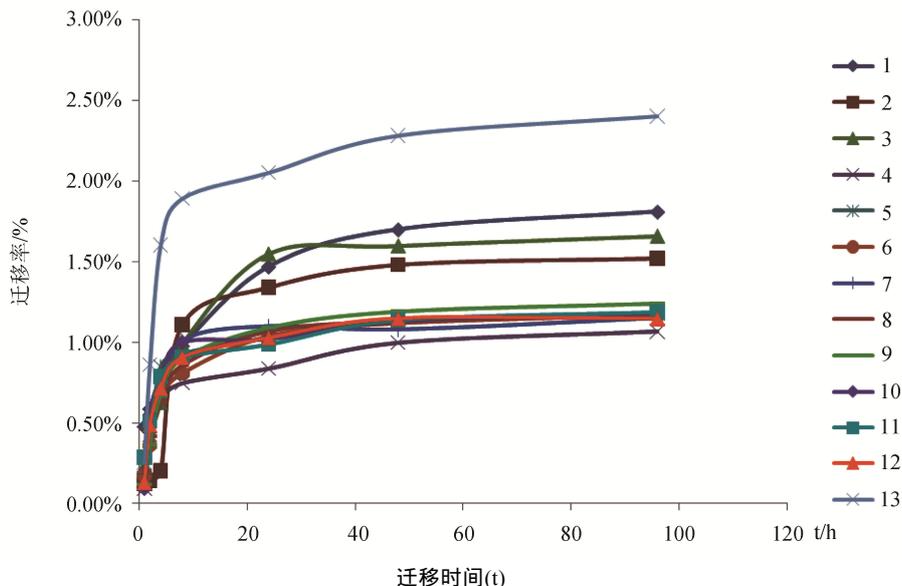


图 3 40 °C 月湖水中荧光增白剂的迁移情况

Fig. 3 Migration of fluorescent whitening agent into Month lake water at 40°C

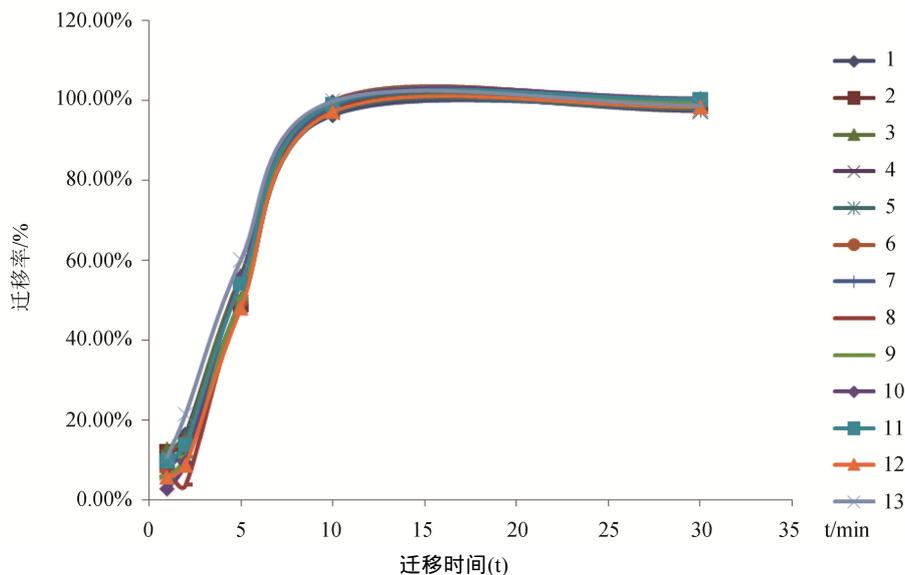


图 4 23 °C 正己烷中荧光增白剂的迁移情况

Fig. 4 Migration of fluorescent whitening agent into hexane at 23 °C

3.2.4 模拟物对迁移量的影响

本研究选用再生纸及其制品作为研究对象, 需要考虑再生包装材料中荧光物质向食品中的迁移。分别选择正己烷油性食品模拟物、月湖水环境模拟物。

由图 2、图 4 可以看出, 环境迁移 96 h 时, 荧光增白剂的迁移量 2.40%, 迁移速度缓慢且迁移量较小; 而在油性模拟物中 30 min 迁移量基本达到 100%, 迁移速度很快。这是由于水为极性, 而荧光增白剂为非极

性物质, 按照相似相容的原理, 在水中溶解性很小。

3.2.5 迁移模型的建立

按照归一法, 我们设定样品中的荧光增白剂初始浓度为 100%, 使用 mat-lab 软件, 对荧光增白剂迁移试验数据进行拟合, 我们选取 23 °C 时的月湖水和正己烷迁移的实验数据为代表, 得到图 5、图 6。

由图可以得到荧光增白剂在两种不同模拟物中的分配系数和迁移速率, 以及修正值 *c* 和 *d*, 见表 3。

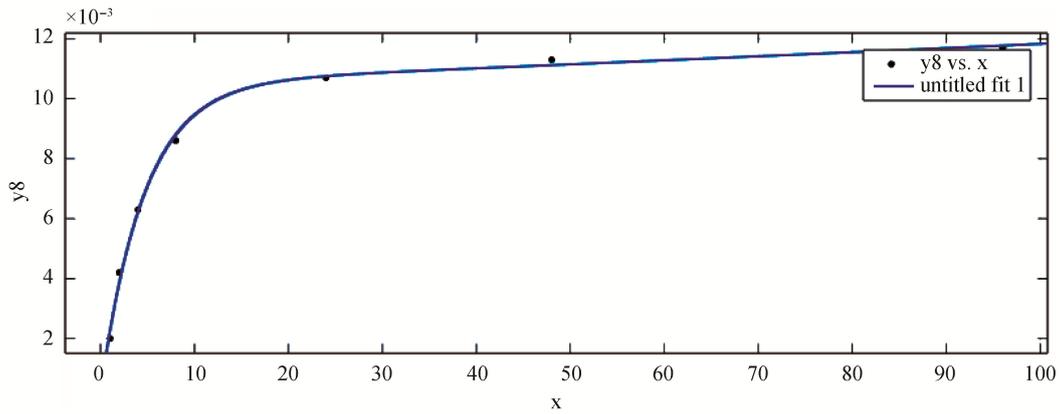


图 5 23 °C 月湖水中 8 号样品迁移实验值的拟合曲线图

Fig. 5 The fitting curve diagram of the migration of fluorescent whitening agent into Month lake water at 23 °C

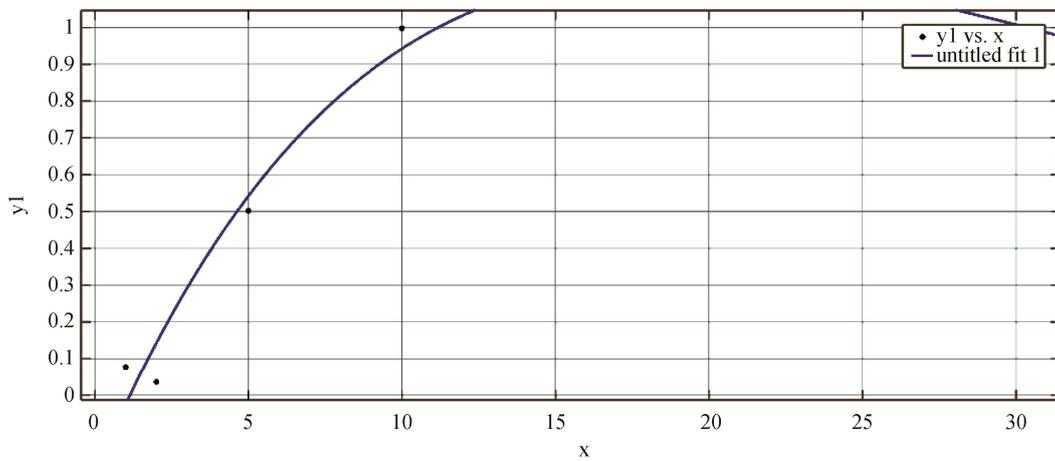


图 6 23 °C 正己烷中 8 号样品迁移实验值的拟合曲线图

Fig. 6 The fitting curve diagram of the migration of fluorescent whitening agent into hexane at 23 °C

表 3 两种模拟物中荧光增白剂迁移速率 a 、扩散系数 b 、公式修正值 c 、 d 、相关系数 r^2

Table 3 The migration rate a , diffusion coefficient b , formula correction value c , d , and correlation coefficient r^2 of the fluorescent whitening agent in 2 kinds of simulants

样品编号	迁移速率 a	扩散系数 b	公式修正值 c	d	相关系数 r^2
模拟物水中迁移					
1 号样品	0.01621	0.001168	-0.01214	-0.07901	0.9987
2 号样品	0.0143	0.0006528	-0.01649	-0.1357	0.9431
3 号样品	0.01609	0.0002829	-0.01543	-0.1154	0.9992
4 号样品	0.007794	0.003571	-0.01194	-0.5655	0.9865
5 号样品	0.009917	0.001967	-0.0137	-0.4628	0.9875
6 号样品	0.01007	0.001669	-0.01037	-0.233	0.9925
7 号样品	0.01085	0.0004982	-0.01193	-0.2834	0.9921
8 号样品	0.0105	0.001186	-0.01027	-0.2171	0.9971
9 号样品	0.0106	0.001753	-0.01206	-0.2655	0.9967
10 号样品	0.009934	0.001965	-0.01491	-0.5328	0.9893
11 号样品	0.009563	0.002464	-0.01033	-0.42	0.9905
12 号样品	0.01001	0.001678	-0.01207	-0.3674	0.9857
13 号样品	0.01976	0.002162	-0.02756	-0.4607	0.996

续表 3

样品编号	迁移速率 a	扩散系数 b	公式修正值 c	d	相关系数 r^2
正己烷模拟物中迁移					
1 号样品	-189.7	-0.05451	189.6	-0.05361	0.9912
2 号样品	-295.4	-0.05307	295.3	-0.05251	0.9792
3 号样品	-6.927e+04	-0.05492	6.927e+04	-0.05492	0.9866
4 号样品	-1.241e+04	-0.05475	1.241e+04	-0.05473	0.9833
5 号样品	-5.066e+05	-0.05446	5.066e+05	-0.05446	0.989
6 号样品	-1.007e+04	-0.05394	1.007e+04	-0.05393	0.9876
7 号样品	4.389e+04	-0.05451	-4.389e+04	-0.05452	0.9872
8 号样品	1.216e+05	-0.05572	-1.216e+05	-0.05572	0.9698
9 号样品	-1.776e+04	-0.05566	1.776e+04	-0.05565	0.986
10 号样品	1.107e+05	-0.05729	-1.107e+05	-0.0573	0.9924
11 号样品	-8.371e+04	-0.05477	8.371e+04	-0.05476	0.9881
12 号样品	5.954e+04	-0.05488	-5.954e+04	-0.05488	0.9829
13 号样品	192.3	-0.05585	-192.4	-0.0568	0.9976

由表 3 看出, 所建立的迁移模型与实际检测数据进行比较时, 拟合相关系数 r^2 除 2 号样品向水中迁移数据为 0.9431, 其余相关系数均在 0.96 以上, 拟合性良好, 所建迁移模型能较好的反应以荧光增白剂为典型的再生纸及其制品中的中疏水性有毒有害物质向模拟迁移物中的迁移行为, 具有实际指导意义。

4 结 论

本文利用高效液相色谱法检测再生纸中荧光增白剂。选用月湖水和正己烷作为环境模拟迁移物和油性模拟物, 研究荧光增白剂在 23 °C、40 °C 时向环境中的迁移行为, 以及 23 °C 时向油性模拟物中的迁移行为进行了研究。通过研究获得了再生纸中荧光增白剂迁移规律的影响因素; 建立了再生纸中荧光增白剂的迁移规律数学模型。通过本研究得出: 以本研究建立的数学模型可以较好的对再生纸中的荧光增白剂在环境和油性食品中的迁移情况进行预测, 避免大量昂贵耗时的实验, 同时又能达到准确预测荧光增白剂迁移的目的, 为预测和评估再生纸材料中有害物质的安全问题提供方法学依据。

参考文献

- [1] 高野. 浅谈荧光增白剂在造纸工业中的使用以及其检测方法的探讨[J]. 中国科技信息, 2005, (8): 25.
Gao Y. Discussion on the use of fluorescent whitening in packaging industry and the method of its detection [J]. Chin Sci Technol Inf, 2005, (8): 25.
- [2] Dubreuil. Introducing to fluorescent in fiber recycling [C]. Progress in Paper Recycling, 1995.
- [3] 刘卉, 李小瑞, 郑顺姬. 双三嗪氨基 二苯乙烯型造纸用荧光增白剂[J]. 西南造纸, 2002, (2): 25.
Liu H, Li XR, Zheng SJ. Fluorescent whitening agent for Bis three amino two type paper [J]. Southwest Pulp Paper, 2002, (2): 25.
- [4] 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.
Guo HP, Zhang MY, Liu YH. Toxicity analysis of fluorescent whitening agent [J]. Hunan Papermaking, 2007, (4): 43-45.
- [5] 黄崇杏, 王志伟, 王双飞. 纸质食品包装材料中的残留污染物[J]. 包装工程, 2007, 28(7): 12-15.
Huang CX, Wang ZW, Wang SF. Residual contaminants in paper food packaging materials [J]. Packag Eng, 2007, 28(7): 12-15.
- [6] 许洁玲, 王勃, 许思昭, 等. 食品纸质包装材料中的有害物质的产生与分析[J]. 现代食品科技, 2009, 25 (9): 1083-1087.
Xu JL, Wang B, Xu SZ, et al. Analysis of the harmful substances in paper-made food packaging materials [J]. Mod Food Sci Technol, 2009, 25 (9): 1083-1087.
- [7] GB11680-1989 食品包装用原纸卫生标准[S].
GB/T 11680-1989 Hygienic standard for food packaging paper [S].
- [8] 郭仁宏, 周颖红. 纸巾纸中荧光增白剂迁移性快速检测方法的研究[J]. 中国造纸, 2007, 26(10): 33-35.
Guo RH, Zhou YH. Study on the fast detection method of fluorescent whitening agent in tissue paper [J]. China Pulp Paper Ind, 2007, 26(10): 33-35.

- [9] Cooksey K. Antimicrobial food packaging materials [J]. *Addit Polymers*, 2001, (8): 6–10.
- [10] 邓凯芬. 食品纸塑包装中荧光增白剂的检测及迁移研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012.
Deng KF. Study on detection and migration of fluorescent whitening agents in food paper plastic packaging [D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2012.
- [11] 刘延莉. 纸质包装材料中有机污染物向液态食品中迁移行为的研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012.
Liu YL. Studies on the migration of organic contaminations from paper packaging materials into liquid food [D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2012.
- [12] 郭盛, 黄德义, 余集峰. 纸质食品包装材料中荧光增白剂迁移规律的研究[J]. *中华纸业*, 2012, 33(16): 29–32.
Guo S, Huang DY, She JF. A study on migration property of FWA in paper food wrapping materials [J]. *China Pulp Paper Ind*, 2012, 33(16): 29–32.
- [13] 黄秀玲, 王志伟, 胡长鹰, 等. 纸塑复合包装材料纸中化学物迁移预测模型[J]. *化工学报*, 2008, 59(6): 1578–1583.
Huang XL, Wang ZW, Hu CY, *et al.* Migration model of chemical substances from paper and paperboard through plastic coating layer [J]. *J Chem Ind Eng*, 2008, 59(6): 1578–1583.
- [14] GB/T 5009.156-2003 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S].
GB/T 5009.156-2003 General principle for the determination of migration of packaging materials and their products [S].
- [15] SN/T 2901-2011 出口食品接触材料 纸和纸制品 荧光增白剂的测定 液相色谱法[S].
SN/T 2901-2011 Food contact materials for export-Paper and paper products-Determination of fluorescent brightener-Liquid chromatography [S].

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



李锦花, 硕士, 工程师, 主要研究方向为危险货物运输包装以及包装材料安全性。
E-mail: lijh@nbciq.gov.cn