

昆明市售卫生纸中 11 种荧光增白剂 监测结果分析

宋卿¹, 杨婷², 飞志欣¹, 熊宏苑^{1*}

(1. 云南省疾病预防控制中心, 昆明 650022; 2. 昆明医科大学海源学院, 昆明 650106)

摘要: **目的** 为了解昆明市售卫生纸中 11 种荧光增白剂的添加情况。**方法** 样品采集自昆明市超市销售的 60 份不同品牌卫生纸, 粉碎后经用 40%乙腈-水超声提取 3 次, 合并提取液, 离心, 上清液经正己烷脱脂。脱脂后的溶液用高效液相色谱法检测, 外标法定量。**结果** 本方法在 17 min 内完成 11 种目标化合物的分离分析, 线性关系良好, 相关系数(R^2)均大于 0.99。在低、中和高 3 个添加水平的回收率为 84.2%~99.8%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)小于 5.2%($n=6$), 方法定量限(limits of quantitation, LOQ)为 2.4~3.8 mg/kg, 各品牌卫生纸中, 阳性样品检出率达到 8.33%, 含量最高达 10.5 mg/kg。**结论** 昆明市售卫生纸中存在添加荧光增白剂, 部分样品中检测出多种荧光增白剂非法添加, 相关部门应该予以重视, 加强对市售卫生纸的监督管理。**关键词:** 卫生纸; 荧光增白剂; 高效液相色谱法

Analysis of monitoring results of 11 fluorescent whitening agents in toilet tissue sold in Kunming

SONG Qing¹, YANG Ting², FEI Zhi-Xin¹, XIONG Hong-Yuan^{1*}

(1. Yunnan Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650022, China;
2. Haiyuan College of Kunming Medical University, Kunming 650106, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the addition of 11 fluorescent whitening agents in toilet paper sold in Kunming. **Methods** The 60 different brands toilet tissues were collected from the market in Kunming. The crushed samples were extracted by 40% acetonitrile-water for 3 times, combined with the extract and centrifuged. Then the supernatant was degreased by n-hexane. After degreasing, the solution was determined by high performance liquid chromatography. The external standard method was used. **Results** The separation and analysis of 11 target compounds were achieved within 17 min, and the correlation coefficients (R^2) were more than 0.99. The recoveries were ranged from 84.2% to 99.8% for 11 kinds of fluorescent whitening agents with 3 spiked levels of low, middle and high concentrations. The relative standard deviations (RSDs) were less than 5.2% ($n=6$), and the limits of quantitation (LOQ) for the 11 kinds of fluorescent whitening agents were 2.4~3.8 mg/kg. The detection rate of positive samples reached 8.33% and the highest content was 10.5 mg/kg. **Conclusion** Fluorescent whitening agents still exist in toilet tissues in Kunming, and a variety of fluorescent whitening agents illegally added in some samples are detected. The relevant supervision should pay more attention and strengthen the monitoring of toilet tissues.

KEY WORDS: toilet tissue; fluorescent whitening agents; high-performance liquid chromatography

*通讯作者: 熊宏苑, 主管技师, 主要研究方向为卫生理化检验。E-mail: 473766683@qq.com

*Corresponding author: XIONG Hong-Yuan, Technician, Yunnan Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650022, China. E-mail: 473766683 @qq.com

1 引 言

荧光增白剂是一种荧光染料,具有复杂的化学结构^[1],因其具备良好的增白效果,被广泛应用于各种行业^[2-7],尤其是纸质用品行业中。卫生纸作为常用的一次性卫生用品,得到了广泛使用。不法企业利用回收再生用品制造卫生纸时,为了掩饰卫生纸泛黄,常常违规使用荧光增白剂,对人民健康造成安全隐患。近年来,因荧光增白剂导致的医疗风险时有报道^[8-14]。荧光增白剂常见检测方法有紫外灯照射法^[15]、荧光分光光度法^[16]、液相色谱法^[17]、液相色谱串联质谱法^[18]。紫外照射法难以定量,液相色谱串联质谱法仪器昂贵,综合考虑选择高效液相色谱法较为适合。目前国内做卫生纸中荧光增白剂相关检测的较少,为了调查昆明市售卫生纸中荧光增白剂的使用状况,本研究在全市范围内对市售卫生纸进行采样检测,并对 60 份采样检测结果进行分析,以期达到控制污染,加强监管,保障人民群众身体健康的目的,并为相关国家标准提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 材料、仪器与试剂

60 份卫生纸样品于采样于昆明市各大超市及周边农贸市场。

e2695/2489 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); 3-18k 型离心机(美国 Sigma 公司); 灵丹牌 LD-200 高速多功能粉碎机(浙江省永康市红太阳机电有限公司); KQ-300VDE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); Milli-Q Advantage 超纯水制备系统(美国密理博公司); BSA224S-CW 型电子天平(0.1~230 g, 德国赛多利斯公司); MS-3 涡旋混合器(德国 IKA 公司)。

四丁基溴化铵(tetrabutylammonium bromide, TBA)(优级纯,上海安谱科技公司); 11 种 DSD-FWAs 荧光增白剂标准品染料索引号分别是二磺酸型: C.I.71(146 $\mu\text{g/mL}$)、FWA5bm(98.0 $\mu\text{g/mL}$)、C.I.85(101 $\mu\text{g/mL}$)、C.I.113(108 $\mu\text{g/mL}$)、C.I.90(111 $\mu\text{g/mL}$); 四磺酸型: C.I.220(101 $\mu\text{g/mL}$)、C.I.24(100 $\mu\text{g/mL}$)、C.I.210(102 $\mu\text{g/mL}$); 六磺酸型: C.I.264(112 $\mu\text{g/mL}$)、C.I.353(103 $\mu\text{g/mL}$)、C.I.357(104 $\mu\text{g/mL}$) (福州绿川生物科技有限公司); 甲醇、乙腈、正己烷(色谱纯,美国 J.T. Baker 公司); 0.22 μm 尼龙滤膜(天津津腾公司); 实验室用水为 Milli-Q Advantage 超纯水。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液配制

避光条件下分别吸取适量上述 11 种荧光增白剂标准液至 5 mL 棕色容量瓶中,用质量分数为 40%的乙腈水溶液稀释至刻度,制得质量浓度为 2 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准储备液。

使用时分别取 25、50、250、500、1000 μL 标准储备液,用质量分数为 40%的乙腈水溶液定容至 1 mL,得质量浓度为 0.05、0.1、0.5、1.00、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液。

2.2.2 样品前处理

抽取 60 份有代表性的样品,粉碎后过 0.4 mm 孔径的分析筛,混匀,装入自封袋中,避光,备用。称取 0.5 g 粉碎的样品于 50 mL 离心管中,40%乙腈水超声提取 3 次,合并提取液,充分振荡 20 min,7000 r/min 离心 5 min,取上清液备用,上清液经正己烷脱脂,最后准确定容至 50.0 mL,过 0.22 μm 滤膜待测。

2.2.3 色谱条件

Dikma diamonsil C₁₈ 柱(4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm), 流动相: A 为乙腈/甲醇(2:3, V:V), B 为含 25 mmol/L 四丁基溴化铵的甲醇/水(5:95, V:V); 检测波长: 350 nm; 流速: 1.2 mL/min; 进样体积: 10 μL ; 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$; 液相色谱梯度洗脱程序: 0~2.0 min, 50%A~60%A; 2.0~12.0 min, 60%A~65%A; 12.0~20.0 min, 65%A~80%A; 20.0~22.0 min, 80%A~95%A; 22.0~26.0 min, 95%A~50%A。

2.3 数据分析

所有的数据使用平均值 $\pm$ 方差表示,数据处理使用 Excel 2010 进行处理。

3 结果与分析

3.1 11 种荧光增白剂色谱图

11 种荧光增白剂混合标准品在 2.2 的色谱条件下,经过高效液相色谱柱,在 17 min 内达到了基线分离。11 种荧光增白剂色谱图见图 1,其中的 C.I.90 的阳性色谱图如图 2 所示,证明了图谱的可靠性。目前做卫生纸中荧光增白剂相关检测的较少,但由图 1~2 可知,选择的高效液相色谱法检测方法是比较合理的。

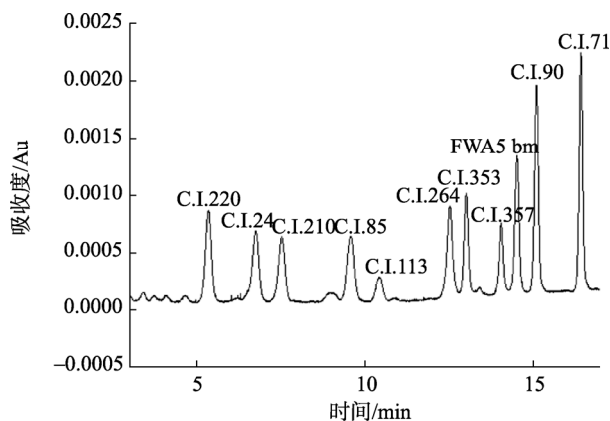


图 1 11 种荧光增白剂色谱图

Fig.1 Chromatogram of 11 kinds of fluorescent whitening agents

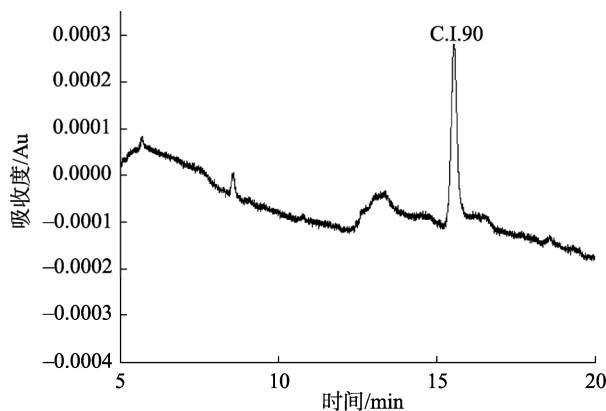


图 2 阳性样品色谱图
Fig.2 Chromatogram of positive sample

3.2 11 种荧光增白剂的相关系数、相对标准偏差、检出限和定量限

以不含有荧光增白剂的卫生纸样品作为加标基质，在低、中、高 3 种浓度水平下进行加标实验，结果表明，11 种荧光增白剂的方法回收率为 84.2%~99.8%，相关系数(R^2)均大于 0.99，相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 2.8%~5.2%，检出限(limit of detection, LOD)为 0.8~1.6 mg/kg，定量限(limit of quantitation, LOQ)为 2.4~3.8 mg/kg，11 种荧光增白剂的相关结果见表 1。该方法回收率好，准确度高，线性关系良好，定量限和检出限较低，说明选择的高效液相色谱法检测方法是适用于检测卫生纸中的荧光增白剂。为接下来对昆明市售卫生纸中 11 种荧光增白剂监测结果分析做了充分准备。

3.3 实际样品测定

通过采用高效液相色谱法检测昆明市采集的 60 份卫

生纸样品，其中检出阳性样品 5 份，阳性率 8.33%，11 种荧光增白剂检出了 7 种，11 种荧光增白剂的检出情况见表 2。其中 C.I.220 检出最多共 4 份，占总检出数的 80%，样品最高检出 C.I.113 达到 10.5 mg/kg。从样品采集的情况分析来看，知名超市采购的样品结果较好，这主要和知名超市品控较严格，进货渠道正规，货品都是知名品牌有关。在私人小超市采购的样品部分检出荧光增白剂，这和小超市进货随意有关，检出荧光增白剂最多的是农贸市场流动商贩贩卖的卫生纸，由于从业人员法制意识淡薄，自律性差，难监管，农贸市场人员流动性大，很大一部分是老人及贩卖水果、蔬菜等农副产品的人员，小摊小贩销售的纸品价格相对较低，容易赢得顾客喜欢。这类场所和百姓生活更贴近，客流量大、消费量多，流动性大，相关部门还应重点加以监管，同时做好消费者的健康指引和消费提示。

4 结论与讨论

我国是用纸大国，每年消耗巨量的纸制品，卫生纸和人民群众的生活息息相关，本研究利用高效液相色谱法检测 11 种荧光添加剂，对昆明市售卫生纸样品进行检测，11 种荧光增白剂色谱分离效果较好，该方法能满足卫生纸中荧光增白剂检测需要。

在实验结果中发现卫生纸中荧光增白剂污染状况比较普遍，阳性率比较高，发现荧光增白剂 C.I.220 检测出的最多，这和在造纸工业中广泛使用 C.I.220 有关。其中，部分样品特别是农贸市场购买的卫生纸甚至检出了多种荧光增白剂，样品最高检出达到 10.5 mg/kg。鉴于荧光增白剂对人体健康的潜在损伤，建议相关部门对卫生纸生产部门严格监管，控制卫生纸制造过程中荧光增白剂的使用。

表 1 11 种荧光增白剂的相关系数、相对标准偏差、检出限、定量限和回收率($n=6$)
Table 1 Correlation coefficients, relative standard deviations, limits of detection, limits of quantitation and recoveries of 11 kinds of fluorescent whitening agents ($n=6$)

编号	荧光增白剂	相关系数	相对标准偏差/%	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	回收率/%
1	C.I.220	0.9990	4.6	1.0	3.8	98.2
2	C.I.24	0.9989	2.8	1.2	3.6	87.1
3	C.I.210	0.9997	3.6	1.2	3.6	96.3
4	C.I.85	0.9992	4.1	1.2	3.6	91.0
5	C.I.113	0.9991	4.8	1.6	5.4	89.7
6	C.I.264	0.9998	3.4	1.0	3.8	84.2
7	C.I.353	0.9993	4.2	1.0	3.8	97.8
8	C.I.357	0.9999	4.7	1.2	3.6	98.0
9	FWA5bm	0.9997	5.2	1.0	3.6	94.2
10	C.I.90	0.9990	2.8	0.8	2.4	96.1
11	C.I.71	0.9994	3.0	0.8	2.4	99.8

表 2 11 种荧光增白剂的检出情况($n=6$)
Table 2 Detection results of 11 kinds of fluorescent whitening agents ($n=6$)

编号	荧光增白剂	样品数	检出数	检出率/%
1	C.I.220	60	4	6.67
2	C.I.24	60	1	1.67
3	C.I.210	60	2	3.33
4	C.I.85	60	2	3.33
5	C.I.113	60	2	3.33
6	C.I.264	60	ND	—
7	C.I.353	60	ND	—
8	C.I.357	60	2	3.33
9	FWA5bm	60	ND	—
10	C.I.90	60	1	1.67
11	C.I.71	60	ND	—

注: ND 为未检出, — 为无检出率。

参考文献

[1] 董仲生. 荧光增白剂的应用和其使用安全性[J]. 中国洗涤用品工业, 2011, (4): 31–39.
Dong ZS. Application and safety of fluorescent whitening agents [J]. Chin Clean Ind, 2011, (4): 31–39.

[2] 张建莹, 肖锋, 叶刚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测食用菌中荧光增白剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, (9): 2682–2688.
Zhang JY, Xiao F, Ye G, *et al.* Determination of fluorescent whitening agents in edible mushrooms by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2014, (9): 2682–2688.

[3] 吕春华, 季鑫鹤, 史颖珠, 等. 高效液相色谱法测定化妆品中 5 种荧光增白剂[J]. 理化检验-化学分册, 2018, 51(5): 609–612.
Lv CH, Ji XH, Shi YZ. *et al.* HPLC Determination of 5 fluorescent whitening agents in cosmetics [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2018, 51(5): 609–612.

[4] 马会娟, 马强, 白桦, 等. 洗涤用品中 5 种荧光增白剂的高效液相色谱法检测及质谱确证[J]. 分析实验室, 2014, 33(9): 569–573.
Ma HJ, Ma Q, Bai H, *et al.* Detection of salbutamol and clenbuterol in swine liver and swine urine by enzyme linked immunosorbent assays [J]. Chin J Anal Lab, 2014, 33(9): 569–573.

[5] 汤娟, 丁友超, 齐琰, 等. 高效液相色谱/荧光检测法测定纺织品中 7 种阴离子荧光增白剂[J]. 分析测试学报, 2014, 33(9): 1032–1037.
Tang J, Ding YC, Qi Y, *et al.* Determination of seven anionic fluorescent whitening agent residue in textile by high performance liquid chromatography [J]. J Instrum Anal, 2014, 33(9): 1032–1037.

[6] 焦艳娜, 丁利, 朱绍华, 等. 高效液相色谱-荧光检测法测定食品接触

材料塑料制品中荧光增白剂[J]. 色谱, 2013, (31): 83–87.
Jiao YN, Ding L, Zhu SH, *et al.* Determination of fluorescent whitening agents in plastic food contact materials by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2013, (31): 83–87.

[7] 张秀青, 邱化玉. 荧光增白剂及其在造纸中的应用[J]. 黑龙江造纸, 2007, 35(3): 35–55.
Zhang XQ, Qiu HY. Application of fluorescent whitening agent in paper making [J]. Heilongjiang Pulp Paper, 2007, 35(3): 35–55.

[8] 沈永嘉, 许煦. 荧光增白剂的毒性[J]. 化工科技市场, 2002, (8): 5–8.
Shen YJ, Xu X. The toxicity of fluorescent whitening agents [J]. Chem Sci Technol Market, 2002, (8): 5–8.

[9] 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, *et al.* Toxicity analysis of fluorescent whiteneing agents [J]. Hunan Papermak, 2007, (4): 43–45.

[10] GB/T 10661-2010 荧光增白剂 VBL[S].
GB/T 10661-2010 Fluorescent whitening agent VBL [S].

[11] 孙燕明. 长期使用荧光增白剂超标纸杯可致癌[N]. 中国消费者报, 2010-07-12(3).
Sun YM. Long-term use of fluorescent brighteners in excess of standard paper cups can cause cancer [N]. China Consumer Daily, 2010-07-12(3).

[12] 张利锋, 张伟, 张欣烨, 等. 纸质食品包装材料中荧光增白剂含量调查[J]. 现代预防医学, 2015, 42(23): 4271–4272.
Zhang LF, Zhang W, Zhang XY, *et al.* Investigation of fluorescent whitening agents in paper food packaging paper [J]. Mod Prev Med, 2015, 42(23): 4271–4272.

[13] 许洁玲, 王勃, 许思昭, 等. 纸质食品包装材料有害物质的产生和分析[J]. 现代食品科技, 2009, 25(9): 1083–1089.
Xu JL, Wang B, Xu SZ, *et al.* Analysis of harmful substances in paper-made food packaging materials [J]. Mod Food Sci Technol, 2009, 25(9): 1083–1089.

[14] 缪文彬, 蒋伟, 陈相. 荧光增白剂致中国仓鼠卵巢细胞微核形成与基因突变研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, (7): 181–192.
Miao WB, Jiang W, Chen X. Effect of fluorescent brightener on micronucleus and gene mutation of Chinese hamster ovary cells [J]. J Food Saf Qual, 2015, (7): 181–192.

[15] 陈立松, 蒋定国, 傅武胜, 等. 纸质食品包装材料中荧光增白剂检测方法研究进展[J]. 卫生研究, 2014, 43(1): 152–156.
Chen LS, Jiang DG, Fu WS, *et al.* The research progress of fluorescent whitening agent detection method in paper food packaging materials [J]. J Hygi Reserch, 2014, 43(1): 152–156.

[16] Isabelle BH, Marie P, Laurent S. Detection of a whitening fluorescent agent as an indicator of white paper biodegradation: a new approach to study the kinetics of cellulose hydrolysis by mixed cultures [J]. J Microbiol Method, 1999, 37: 101–109.

[17] 汤娟, 周佳, 钱凯, 等. 超高效液相色谱法同时测定纺织品中 18 种荧光增白剂[J]. 色谱, 2018, 36(7): 670–677.
Tang J, Zhou J, Qian K, *et al.* Simultaneous determination of 18 fluorescent whitening agents in textiles by ultra performance liquid chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(7): 670–677.

- [18] 杜志峰, 冼燕萍, 刘付建, 等. 液相色谱-高分辨飞行时间质谱法测定食品接触纸包装材料中的 7 种荧光增白剂[J]. 分析化学, 2014, 42(5): 636-642.
- Du ZF, Xian YP, Liu FJ, *et al.* Simultaneous determination of seven fluorescent whitening agents in food contact paper package materials by high performance liquid chromatography tandem triple TOF-high resolution mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2014, 42(5): 636-642.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介

熊宏苑, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为卫生理化检验。
E-mail: 473766683@qq.com

宋 卿, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 707762264@qq.com