

# 纸杯中残留苯并(a)芘在食品模拟物中的相对迁移率研究

林丽容<sup>1</sup>, 骆和东<sup>2</sup>, 周娜<sup>1,2</sup>, 李响<sup>1</sup>, 贾玉珠<sup>2</sup>, 李耀群<sup>1\*</sup>

1. 厦门大学化学化工学院化学系与现代分析科学重点实验室, 福建 厦门 361005

2. 厦门疾病预防控制中心, 福建 厦门 361021

**摘要** 采用具有高分辨、高灵敏度的导数-恒能量同步荧光法分析测定了不同条件下, 纸杯中残留苯并(a)芘在水性模拟液和脂肪模拟液中的迁移量。探讨了模拟物的种类、浸泡时间和温度对纸杯中苯并(a)芘的相对迁移率的影响。结果表明: 该分析方法的回收率为89.2%~104.3%; 纸杯中残留苯并(a)芘在脂肪模拟液中的相对迁移率明显高于水性模拟液的, 纸杯盛装冷水时无苯并(a)芘浸出, 而用于盛装热水可浸出苯并(a)芘; 温度越高, 浸泡时间越长, 纸杯中苯并(a)芘向食品模拟液的相对迁移率也越大。

**关键词** 纸杯; 苯并(a)芘; 食品模拟液; 相对迁移率; 导数-恒能量同步荧光法

**中图分类号**: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)03-0776-04

## 引言

食品卫生安全是关系到人民群众身心健康的热门话题。随着人们环保意识的加强, 纸制食品容器愈来愈受到人们的欢迎, 然而在原材料、生产等环节中会引入多环芳烃等荧光物质。虽然纸和纸板在使用时会经过后续加工处理: 涂腊、涂清漆、淋膜聚乙烯或聚丙烯, 但它们与食品具有较大的接触面积, 大部分食品表面有脂肪, 且经常高温接触, 这将加速纸质材料中脂溶性物质向食品中的迁移<sup>[1-4]</sup>。苯并(a)芘(Benzo(a)pyrene, BaP)是多环芳烃化合物中最具代表性的、国际公认的强致癌物质之一, 世界各国都禁止在食品及包装材料中添加荧光物质。对于纸制食品容器中荧光物质的检测手段仅局限在采用紫外分析仪照射, 肉眼观察是否有荧光斑点<sup>[5]</sup>, 对这些荧光物质中是否含有BaP, 是否会迁移到食品中以及如何检测均未做进一步的研究。因此深入研究食品包装用纸中BaP对食品可能造成的污染, 以便加强对食品包装用纸原料、生产、流通及消费等各个环节的监管, 保护消费者的健康具有重要的意义。

纸杯是一种在日常生活中广泛使用的纸质容器, 便于采用“单面填充”浸泡方式<sup>[6]</sup>进行浸泡实验, 能较真实的模拟实际生活中的使用条件, 可更准确地评估纸容器中BaP迁移进入食品的情况, 因而本文选用一次性纸杯作为实验考察的对象。参照欧美和我国相关标准<sup>[6-8]</sup>, 对于不同的食品对象选

用相应的食品模拟液, 本文以超纯水、4%( $\varphi$ )乙酸和20%( $\varphi$ )乙醇作为水性模拟液, 正己烷、异辛烷和95%( $\varphi$ )乙醇作为可替代的脂肪模拟液, 探讨了模拟物种类、浸泡时间和温度对纸杯中BaP的相对迁移率的影响, 采用具有高分辨、高灵敏度的导数-恒能量同步荧光法, 实现对BaP迁移情况的快速分析测定<sup>[9,10]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

自制多功能荧光分光光度计<sup>[9,10]</sup>, 氙灯光源功率150 W, 控制仪器的软件用C语言编写。

### 1.2 样品和试剂

纸杯: 购自超市的多种品牌、标有冷热饮均可且涂覆有聚乙烯膜的一次性纸杯(容积: 200 mL)。

试剂: 苯并(a)芘(97%, 1 000 mg · L<sup>-1</sup>)购自Sigma-Aldrich上海分公司。无水乙醇、二氯甲烷、异辛烷、冰醋酸均为分析纯和购自上海试剂厂, 二氯甲烷经重蒸后使用。正己烷(农残级)购自美国TEDIA试剂公司; 超纯水经Milli-Q净化系统净化。

### 1.3 分析步骤

#### 1.3.1 迁移试验

参照《食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则》<sup>[8]</sup>, 200 mL纸杯需要180 mL的溶剂。准确量取180 mL

收稿日期: 2010-04-28, 修订日期: 2010-08-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(20975084), 福建省科技重点项目(2009Y0046)和厦门市卫生局科技计划项目(3502Z20077072)资助

作者简介: 林丽容, 女, 1985年生, 厦门大学化学化工学院研究生 e-mail: lironglin85@xmu.edu.cn

\* 通讯联系人 e-mail: yqlig@xmu.edu.cn

模拟液于纸杯中进行浸泡,浸泡完毕后收集浸泡液,待下一步处理。

### 1.3.2 食品模拟浸泡液的处理

水性模拟浸泡液:浸泡液转移至250 mL抽滤瓶中,用10 mL正己烷进行超声萃取。超声条件:频率为59 kHz、功率为250 W、时间为20 min。超声萃取后,静置分层,移出上层萃取液;下层的浸泡液采用正己烷重复萃取一次,收集两次的上层萃取液,旋转蒸发至完全干,用二氯甲烷定容至5 mL,得待测液。

脂肪模拟浸泡液:将180 mL浸泡液转移至250 mL的圆底烧瓶中,旋转蒸发至完全干,用二氯甲烷定容至5 mL,得待测液。

### 1.3.3 二阶导数恒能量同步荧光光谱法测定

扫描速率  $240 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 恒能量差:  $\Delta\bar{\nu} = 1400 \text{ cm}^{-1}$ ; 负高压:  $-700 \text{ V}$ 。激发、发射狭缝均为  $5 \text{ nm}$ 。二阶导数光谱由电子微分器获得。采用连续标准加入法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法性能分析

方法回收率和检测限(LOD)考察结果列于表1和表2,表中每个数值均为重复测定三次的平均值。表1结果表明本实验采用的浸泡液预处理方式理想可靠,其中20%乙醇浸泡回收率相对低,可能的原因是20%乙醇浸泡液在预处理过程中会产生乳浊层,影响正己烷层的移取,从而造成回收率偏低。表2结果表明二阶导数—恒能量同步荧光法可用于有效测定溶液中低浓度的BaP。

Table 1 Recoveries of BaP

浸泡液	加标量/ng	测得量 $\pm$ SD/ng	回收率 $\pm$ RSD/%
超纯水	2	2.09 $\pm$ 0.05	104.3 $\pm$ 1.42
4%乙酸	2	2.04 $\pm$ 0.05	101.8 $\pm$ 2.53
20%乙醇	2	1.82 $\pm$ 0.08	89.2 $\pm$ 4.67
正己烷	2	1.97 $\pm$ 0.01	98.5 $\pm$ 0.52

Table 2 LOD of BaP in four soaking solutions

浸泡液	超纯水	4%乙酸	20%乙醇	正己烷
LOD/(ng $\cdot$ L $^{-1}$ )	0.11	0.62	1.10	0.77

### 2.2 正己烷浸泡纸杯中残留 BaP

图1为正己烷60 $^{\circ}$ C下浸泡纸杯2.0 h的二阶导数恒能量同步荧光光谱图,从图中可以看出,正己烷可以浸泡出纸杯中残留的BaP。图2的结果表明在到达迁移平衡之前,BaP随着浸泡时间的延长,迁移量逐渐增大,当浸泡时间达到2.0 h时,可达到最大的浸出量。

### 2.3 相对迁移率

实验前采用紫外灯照射方式<sup>[5]</sup>考察了纸杯中荧光物质的分布情况,结果表明即使是同一批次的纸杯,每个纸杯的荧光物质分布也不均匀。为了克服各个纸杯残留BaP含量不均匀的现象,依据文献报道的迁移率<sup>[1,4]</sup>的概念,本研究引入

相对迁移率(relative migration percent, RM%)参数表征BaP从纸杯向食品模拟液中迁移的情况,相对迁移率即模拟液浸泡出BaP的量与纸杯中BaP相对总量的比值,其计算公式为

$$\text{RM}\% = 100 \times M_t / (M_t + M_{\text{余}})$$

其中  $M_t$  为纸杯经模拟液在一定温度下浸泡时间  $t$  后测得BaP含量,  $M_{\text{余}}$  为上述浸泡后的纸杯再采用具有强浸泡能力的正己烷在60 $^{\circ}$ C下浸泡2.0 h后测得的BaP含量,  $M_t + M_{\text{余}}$  为纸杯中BaP的相对总量。

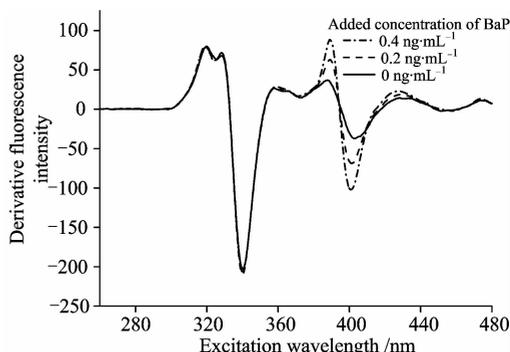


Fig. 1 Second derivative constant energy synchronous fluorescence spectra ( $\Delta\bar{\nu} = 1400 \text{ cm}^{-1}$ ) of soaking solution (n-hexane) under  $60^{\circ}\text{C}$

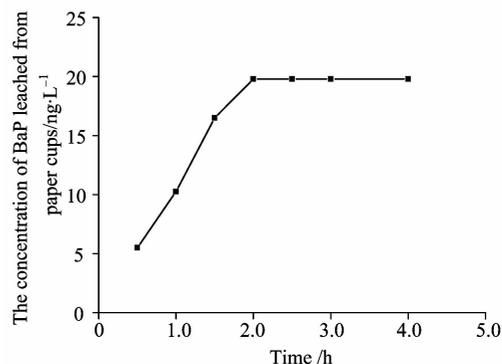


Fig. 2 Migration of BaP in paper cups into n-hexane under  $60^{\circ}\text{C}$

### 2.4 水性模拟液浸泡纸杯实验

#### 2.4.1 不同温度水浸泡纸杯实验

依据人们日常生活中的饮水习惯,分别探讨了在室温、60和100 $^{\circ}$ C下,纸杯中残留的BaP向超纯水中的迁移情况(图3和图4)。从图3可以看出,热水浸泡纸杯时,BaP会转移到水中。图4结果表明:温度越高,BaP在水中的相对迁移率越高;纸杯用于盛装100 $^{\circ}$ C热水时,BaP浸出量较大,存在超出饮用水限量标准的潜在危险。

#### 2.4.2 室温和60 $^{\circ}$ C下水性模拟液浸泡纸杯实验

浸泡温度和溶剂极性都是影响BaP迁移的重要因素,根据纸杯的实际使用情况,实验考察了在室温和60 $^{\circ}$ C下,纸杯中BaP在超纯水、4%乙酸和20%乙醇三种水性模拟液中的相对迁移率随浸泡时间的变化(图5),结果表明:温度越高,BaP的相对迁移率越高;相同温度下,纸杯中BaP相对迁移率为:20%乙醇>4%乙酸>蒸馏水,即模拟液的极性

越小, BaP 的相对迁移率越高。对于三种水性食品模拟液在 60 °C 下浸泡 2.5 h 后均达到最大浸出量。

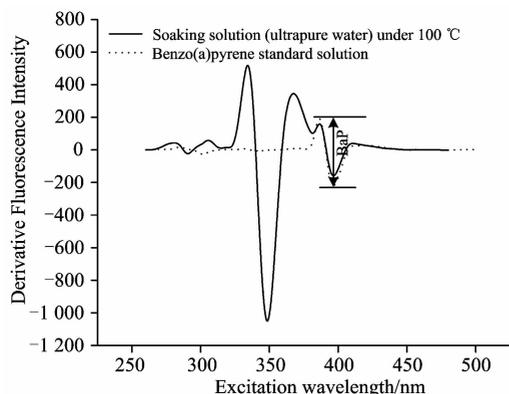


Fig. 3 Second derivative constant energy synchronous fluorescence spectra ( $\Delta\bar{\nu} = 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ ) of soaking solution (ultrapure water) under 100 °C (soaking time: 2.0 h)

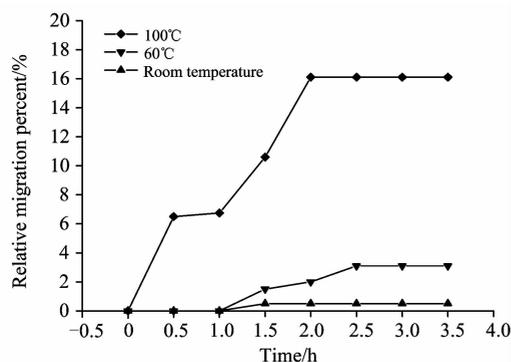


Fig. 4 Migration of BaP in paper cups into ultrapure water under different temperature

### 2.5 室温和 60 °C 下脂肪模拟液浸泡纸杯实验

对于脂肪食品模拟物, 虽然食用油与真实脂肪食品的迁移过程十分接近, 但其成分复杂且不易挥发令迁移物分析困难<sup>[11-13]</sup>。在欧盟标准<sup>[6]</sup>中, 选用异辛烷和 95%乙醇作为脂肪模拟物的替代物; 在国标 GB-T 5009.156—2003<sup>[11]</sup>中, 选用正己烷作为脂肪模拟物。本研究分别考察了在室温和 60 °C 下正己烷、异辛烷和 95%乙醇作为脂肪模拟液时, 纸杯中 BaP 的迁移率随时间的变化(图 6)。

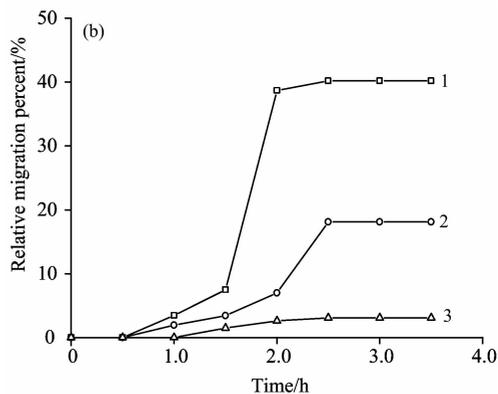
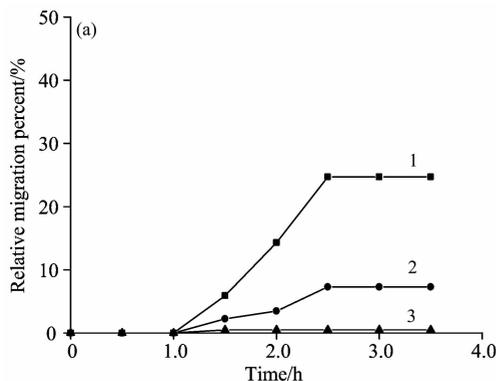


Fig. 5 Migration of BaP in paper cups into ultrapure water, 4% acetic acid, and 20% ethanol under room temperature(a) and 60 °C (b)

1: 20% ethanol; 2: 4% acetic acid; 3: Ultrapure water

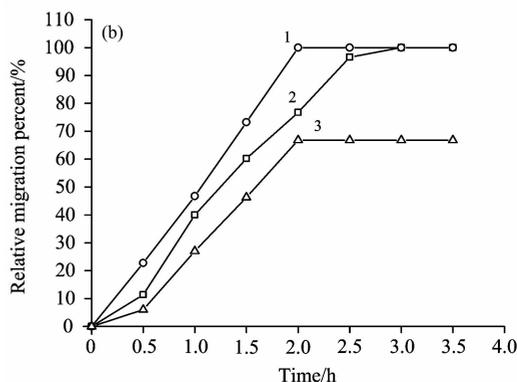
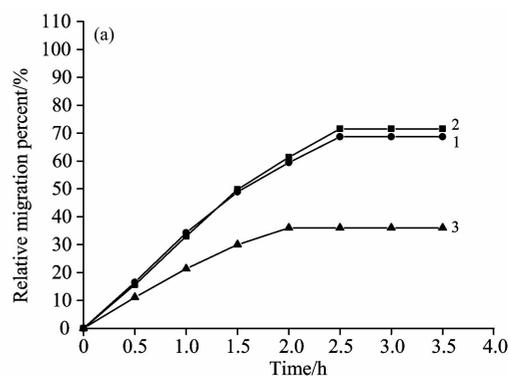


Fig. 6 Migration of BaP in paper cups into n-hexane, isooctane and 95% ethanol under room temperature (a) and 60 °C (b)

1: N-hexane; 2: Isooctane; 3: 95% ethanol

从图 6 可以看出, 与水性模拟物中的迁移情况相似, 在迁移平衡之前, BaP 随着浸泡时间的延长, 相对迁移率逐渐增大; 正己烷和异辛烷的相对迁移率较接近, 而 95%乙醇中相对迁移率较低。用正己烷作为脂肪食品模拟物, 60 °C 时恒温浸泡纸杯, 所需的迁移平衡时间最短, 浸泡 2.0 h 后 BaP 的相对迁移率达到最大值。

### 2.6 实际样品分析

选取三种不同品牌的纸杯, 四种食品模拟液浸泡条件均

**Table 3 Migration ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) and Relative migration percent (%) of BaP into food simulants from paper cups**

模拟液	品牌 1		品牌 2		品牌 3	
	迁移量	相对迁移率/%	迁移量	相对迁移率/%	迁移量	相对迁移率/%
超纯水	ND	0	ND	0	1.5	1.6
4%乙酸	2.1	21.2	2.5	12.1	3.3	3.5
20%乙醇	4.4	31.5	6.5	14.6	14.9	8.9
正己烷	12.8	100	47.2	100	167	100

选择 60 °C 下恒温浸泡 2.5 h, 考察了纸杯中残留 BaP 的在食品模拟液中的迁移情况, 结果列于表 3。本研究结果已表明直接采用正己烷 60 °C 下浸泡纸杯 2.0 h 即可达到平衡, 迁移量达到最大值, 且依据本研究中相对迁移率的定义, 直接采

用正己烷 60 °C 下浸泡纸杯 2.5 h 的相对迁移率值为 100%。

### 3 结 论

结果表明: 模拟液的种类、浸泡时间和温度对纸杯中 BaP 的相对迁移率影响较大。其中温度越高, 浸泡时间越长, BaP 向食品模拟液中的相对迁移率越高, 因此建议不要采用纸杯长时间盛装热水和酒精类等食品。四种模拟液浸泡实验结果表明, 正己烷模拟液中迁移量最大, 并且迁移量随着浸泡时间增加先增大后逐渐达到平衡。纸杯中残留的 BaP 会逐渐释放在食物中, 并随着时间延长不断富集, 会对人体健康造成潜在的威胁, 因此消费者需谨慎选购和使用纸杯。

### References

- [1] Choi J O, Jitsunar F, Asakawa F, et al. *Food Additives and Contaminants*, 2002, 19(12): 1200.
- [2] Song Y S, Begley T, Paquette K, et al. *Food Additives and Contaminants*, 2003, 20(9): 875.
- [3] Summmerfield W, Cooper I. *Food Additives and Contaminants*, 2001, 18(1): 77.
- [4] Ozaki A, Ooshima T, Mori Y. *Food Additives and Contaminants*, 2006, 23(8): 854.
- [5] GB/T 5009.78—2003. National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准).
- [6] BS EN 13130—1:2004. British Standard.
- [7] Food and Drug Administration. 21CFR Chapter I (4-1-04 Edition). Part 176. 170: 213.
- [8] GB/T 5009.156—2003. National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准).
- [9] HE Li-fang, LIN Dan-li, LI Yao-qun(何立芳, 林丹丽, 李耀群). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2004, 21(9): 937.
- [10] Lin Danli, He Lifang, Li Yaoqun. *Clinical Chemistry*, 2004, 50(10): 1797.
- [11] Perez-Lamela C, Rijk R, Simal-Gandare J. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46: 687.
- [12] Lickly T D, Markham D A, Mcdonald M E. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1993, 41: 119.
- [13] Galotto M J, Guarda A. *Packaging Technology and Science*, 2004, 17: 219.

## Determination of Migration Level of Benzo(a) Pyrene from Paper Cups into Food Simulants

LIN Li-rong<sup>1</sup>, LUO He-dong<sup>2</sup>, ZHOU Na<sup>1,2</sup>, LI Na<sup>1</sup>, JIA Yu-zhu<sup>2</sup>, LI Yao-qun<sup>1\*</sup>

1. Department of Chemistry and Key Laboratory of Analytical Sciences, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China
2. Xiamen Center for Disease Control and Prevention, Xiamen 361021, China

**Abstract** This paper quantitatively determined the migration level of benzo(a)pyrene (BaP) from paper cups into aqueous food simulants or fatty simulants, under different conditions by second derivative constant-energy synchronous fluorescence spectrometry (DCESFS), which proved to be a method with high sensitivity and spectral resolution. The influences of food simulants, time and temperature on the relative migration percent(%) of benzo(a) pyrene were discussed. Results showed that the recoveries of this method ranged from 89.2% to 104.3%. The migration percent(%) of fatty simulants was higher than that of aqueous simulants. Migration into hot water was also observed, while the migration into cool water was almost negligible. The relative migration percent(%) increased with the increase of time and temperature.

**Keywords** Paper cups; Benzo(a) pyrene; Food simulants; Relative migration percent(%); Derivative constant-energy synchronous fluorescence spectroscopy

\* Corresponding author

(Received Apr. 28, 2010; accepted Aug. 2, 2010)