

荧光增白剂检测技术研究进展

朱晓玲,刘杰,文红,严恒,张莉,王会霞

(湖北省食品质量监督检验研究院,湖北武汉 430070)

摘要: 荧光增白剂(fluorescent whitening agents, FWAs)是一种荧光染料,主要应用于纸张、塑料、皮革、洗涤剂等行业,对人体具有潜在的致癌性。本文就目前国内外对荧光增白剂的检测方法进行介绍,为建立食品、食品包装材料及其他与人体密切接触的各类产品中荧光增白剂的检测提供方法参考。

关键词: 荧光增白剂,检测,进展

Research progress in determination method of fluorescent whitening agents

ZHU Xiao-ling, LIU Jie, WEN Hong, YAN Heng, ZHANG Li, WANG Hui-xia

(Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan 430070, China)

Abstract: Fluorescent whitening agents (FWAs) is a kind of fluorescent dye, which is mainly used in paper, plastic, leather, detergents and other manufacturing industries, it has the potential carcinogenicity for the human body. In this paper, various detection methods for fluorescent whitening agents in China and abroad were introduced, aiming at establish the detection method for fluorescent whitening agents in food, food packaging materials and other products which were close contact with humans.

Key words: fluorescent whitening agents; detection; progress

中图分类号: TS207.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)10-0366-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.10.072

荧光增白剂(fluorescent whitening agents, FWAs)是一种荧光染料,又称为白色染料,是一种能吸收不可见的紫外光(波长300~400nm),再激发出可见的蓝色或蓝紫色荧光(波长420~480nm)的复杂有机化合物^[1]。其可用以补充所应用产品的蓝-紫光不足,并增加照射到产品上的光的总反射量,从而使肉眼看到的物质很白,达到增白增艳的效果^[2]。目前,荧光增白剂已广泛地应用于纸张、塑料、皮革、洗涤剂等行业以及荧光探测、防伪印刷等高科技领域。

荧光增白剂除具有较好的增白作用外,还具有一定的保鲜、防腐功能,据报道,目前已有一些不法商贩将其添加到蘑菇^[3]、面粉^[4]等食品中,对人类的健康造成了较大的威胁。在我国,荧光增白剂被划分为精细化工产品^[5],并非食品添加剂,严禁违法添加到食品中,国家食品安全整顿办在2010年3月发布的整顿办函(2010)50号文件中,已将荧光增白物质列入第四批“食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂”黑名单中^[6]。另外,除了食品,国家相关标准^[6-8]也明确规定:在食品包装用原纸、餐具洗涤剂、食品工器具设备用洗涤剂与洗涤消毒剂中均不得使用荧光增白剂。目前国际上关于荧光增白

剂对人体的毒性危害虽然还存在一定的争议,但也有报道^[9-10]指出荧光增白剂被人体吸收后,会加重人体肝脏负担,与接触伤口会阻碍伤口愈合,另外荧光物质还可以使人体细胞产生变异,接触过量可致癌,因此,荧光增白剂在国际上被认定为具有潜在的致癌性,其使用应当受到一定的限制。

为了维护消费者的身体健康,我国各监督执法部门应加大对各类产品质量安全的监管力度,然而目前,我国关于食品、洗涤剂、消毒剂等产品中荧光增白剂的检测尚无国家标准方法,对于纸杯、食品用纸包装、容器中荧光物质的检测均采用简单的目测法,无法进行准确定性、定量。因此,有必要对各类产品中荧光增白剂的检测方法进行深入研究,建立高效、快速、准确的定性、定量检测方法。本文就荧光增白剂的结构、分类、应用以及国内外有关荧光增白剂的检测方法进行综述,旨在为建立食品、食品包装材料及其他各类产品中的荧光增白剂检测方法提供参考。

1 荧光增白剂的结构、分类与应用

1.1 荧光增白剂的结构、分类

荧光增白剂具有较好的增白效果与其特殊的分子结构密不可分,目前发现和合成的荧光增白剂约有15种基本结构类型,近400种结构。其分子结构主要由一个含芳环的连续共轭体系和一个或多个取代基组成,取代基可以改善共轭体系的荧光特性,对荧

收稿日期:2013-10-11

作者简介:朱晓玲(1987-),女,硕士研究生,研究方向:食品安全检测与色谱分析。

光增白剂的应用性能具有较大的影响^[11]。

荧光增白剂按分子结构分类主要可以分为五种类型^[12]:二苯乙烯型,具有蓝色荧光;吡唑啉型,具有绿色荧光;香豆素型,有较强的蓝色荧光;苯并氧氮型及苯并噁唑型,具有红色荧光;苯二甲酰亚胺型,具有蓝色荧光。其中二苯乙烯型荧光增白剂应用最为广泛,目前在市面上使用的荧光增白剂中80%均为二苯乙烯型。图1列出了几种常见的二苯乙烯型荧光增白剂的结构式,其中FWA351、FWA85主要用于洗涤剂的生产,FWA199、FWA378被大量应用于塑料及塑料制品,具有较好的增白效果。另外,目前在农产品中发现的可能非法添加的荧光增白剂主要是水溶性较好的三嗪氨基基二苯乙烯类阴离子型荧光增白剂,结构式如图1中的FWA87、FWA251、FWA71。

荧光增白剂按使用用途分类,可以分为^[13]:洗涤剂用荧光增白剂;纺织品用荧光增白剂;造纸用荧光增白剂;塑料和合成材料用荧光增白剂;其他用途的荧光增白剂。

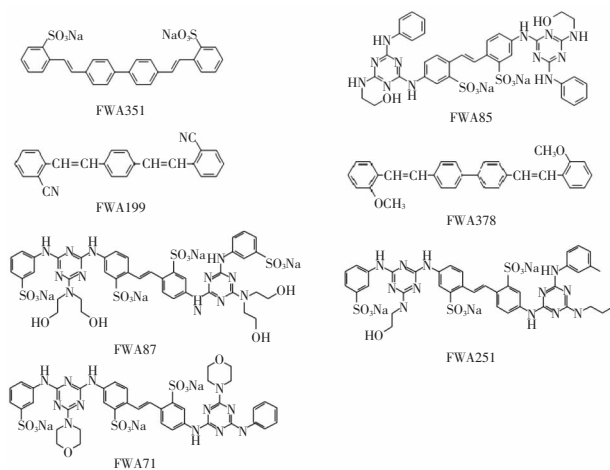


图1 常见的二苯乙烯型荧光增白剂结构式

Fig.1 Structures of common used stilbene fluorescent whitening agents

1.2 荧光增白剂的应用

荧光增白剂作为一种重要的精细化工产品,在涉及国民经济发展的各个部门均有广泛的应用^[14]。在我国,荧光增白剂的第一大用户为洗涤剂,其次是纺织品、纸张和塑料制品。不同结构的荧光增白剂具有不同的理化性质,也有不同的使用条件和应用对象^[15]。二苯乙烯型荧光增白剂,主要用于棉纤维及某些合成纤维、造纸、制皂等工业;香豆素型荧光增白剂,具有香豆酮基本结构,用于赛璐璐、聚氯乙烯塑料等;吡唑啉型荧光增白剂,用于羊毛、聚酰胺、腈纶等纤维;苯并氧氮型荧光增白剂,用于腈纶等纤维及聚氯乙烯、聚苯乙烯等塑料;苯二甲酰亚胺型荧光增白剂,用于涤纶、腈纶、锦纶等纤维。随着荧光增白剂应用的日趋广泛,其需求量也在不断增加,世界各国对荧光增白剂的发展给予了极大关注,在荧光增白剂的所有类型中,二苯乙烯型荧光增白剂应用最广,品种数约占荧光增白剂总量的60%,产量占荧光增白剂的80%以上^[11]。另外,荧光增白剂目前还被广

泛应用于荧光探测、染料激光器、家电产品、以及防伪印刷等高科技领域。

荧光增白剂在我们的生活中随处可见,人体接触荧光剂的机会也较多,其除了在与人体皮肤直接接触的产品中应用较多外,目前在蘑菇、面粉等食品中也检测出了荧光增白剂,可能为不法商贩的恶意添加。另外也有报道指出,一些厂商还将荧光增白剂应用于塑料、纸张等与食品密切接触的包装材料中,从而存在塑料、纸张中的荧光增白剂向食品中迁移的可能性,对人类的健康造成了较大的威胁。因此,从保护消费者安全健康的角度出发,有必要建立起食品、食品接触材料等与人体密切接触的各类产品中荧光增白剂的相关检测方法,制定出合理的标准限量,加强监管。

2 荧光增白剂检测方法

2.1 紫外灯照射观测法

紫外灯照射观测法是目前测定荧光增白剂的最常用方法,其原理主要是基于荧光增白剂不仅能反射可见光,而且还可以吸收不可见的紫外光,在吸收紫外光的能量后可发射出一定强度的可见蓝紫色荧光,通过肉眼观测样品表面的荧光进行辨别。具体检测方法为,在暗室或避光条件下,采用254nm和365nm的紫外灯照射待测样品,观察样品表面是否有可见蓝紫色荧光,并采用数码相机记录紫外光下的样品照片。我国农业标准NY/T 1257-2006^[16]以及四川省地标DB51/T 907-2009^[17]均采用此法对食用菌中的荧光物质进行检测,并采用“阳性”与“阴性”对检测结果进行表述。另外,GB/T 5009.78-2003^[18]《食品包装用原纸卫生标准的分析方法》中,也是采用紫外灯照射法对纸样进行检测,即从每个样品中随机取5张100cm²的纸样,分别置于波长356nm和254nm的紫外灯下检查,任何一张纸样中最大荧光面积不得大于5cm²,否则即判定为不合格。此法的主要特点为操作简单,所需的仪器条件一般实验室均可满足,技术性要求低,但此法主要缺点为不能准确定量,只能对样品进行定性实验,更不能鉴定荧光增白剂的品种,另外,由于取样的不均,也可能会造成测量结果的误差。

2.2 白度法

白度法主要是采用白度测定仪对物质的白度进行测定,白度测定仪的主要工作原理就是利用其中的积分球来实现绝对光谱漫反射率的测量,可用于分析试样中是否含有荧光增白剂,并可测定荧光发射产生的荧光白度,即增白度。郭仁宏等^[19]采用此法对纸巾纸中的荧光增白剂的迁移性进行了检测,以1.0%做为界限值,规定当荧光增白度<1.0%时,视为试样不含荧光增白剂;荧光增白度≥1.0%时,视为试样含荧光增白剂。检测结果显示,在34份试样中有13份试样的荧光增白剂无迁移性,20份试样的荧光增白剂有迁移性,1份试样的检测结果与采用其他方法检测的结果不一致,主要是由于该试样中加入了大量的湿强剂,对检测结果造成一定的干扰。高野^[20]也采用白度法探讨了造纸工业中的荧光增白剂使用情

况,其以6%为界限值,规定若产品的荧光白度大于6%,则认定试样中含有荧光物质;若荧光白度小于6%,则认定试样中不含荧光物质。

白度法是目前应用较少的一种荧光增白剂测定方法,其主要缺点在于受人为和设备的影响较大,且对于组成复杂的样品,测定结果的准确性难以保证,另外,由文献[19-20]可见,目前采用白度法测量荧光增白剂的判定指标各不统一,不适用于监督执法部门的相关执法检测。

2.3 紫外分光光度法

紫外分光光度法是根据物质分子对波长为200~760nm这一范围的电磁波的吸收特性所建立起来的一种初步定性、定量和结构分析方法。董仲生等^[21]采用紫外-可见分光光度法对荧光增白剂CXT进行了测定,样品经稀释后在350nm下测定吸光度,以0.4g/L的氢氧化钠溶液做为参比溶液,检测结果显示,样品在溶解稀释后应立即测定,不应放置时间过长,以避免试样受光照而影响测定结果。另外,董仲生等^[22-23]还采用紫外分光光度法分别对荧光增白剂SH和荧光增白剂ER进行了测定。除了对荧光增白剂纯品进行检测外,姜莉等^[24]以纸张为研究对象,采用紫外分光光度法对纸张中的荧光增白剂含量进行了测定,以荧光增白剂BBU为标准物质,检测结果显示,在质量浓度为0~0.20mg/mL的范围内,线性相关性 $R^2=0.9998$ 。

采用紫外分光光度法测定荧光增白剂具有简单、快速的优点,但在测定过程中应注意缩短检测时间,避免试样受光照射发生顺-反异构转换,另外,此法只能对样品中的荧光物质总量进行定量测定,而对于试样中荧光增白剂的具体添加品种和含量无法分析。

2.4 荧光分光光度法

荧光分光光度法是利用物质吸收较短波长的光能后发射较长波长特征光谱的性质,对物质进行定性或定量分析的方法。该法灵敏度高,比紫外分光光度法高2~3个数量级,且实验操作简便,检测限低,在目前的荧光增白剂检测中应用较为普遍。赵承礼等^[25]采用荧光分光光度法对餐具洗涤剂中的荧光增白剂进行了测定,以33号荧光增白剂做为标准品配制标准曲线,样品直接用水溶解并稀释后测定,荧光测定激发波长为350nm,发射波长为430nm,此法在0~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的质量浓度范围内线性关系良好,线性相关系数 $R^2=0.9999$,检出限为0.002 $\mu\text{g/mL}$,平均加标回收率为96.8%。实验发现,光照是影响该方法精密度的重要因素,应在避光条件下进行实验,且标准系列溶液及样品溶液均应在相同的环境条件下进行测定。

近几年来,世界各国特别是美国、欧盟、日本等发达国家的分析与研究结果表明,与食品接触的器皿、餐厨具和包装容器以及包装材料中有害元素、有害物质已经成为食品污染的重要来源之一。虽然目前我国国家卫生标准已明确规定在食品包装用原纸、餐具洗涤剂、食品工具设备用洗涤剂与洗涤消毒

剂中均不得检出荧光性物质,但是一些厂家仍恶意添加荧光增白剂于塑料、纸张等制品中以达到较好的增白效果,然而塑料、纸张作为日常生活中常用的食品接触材料,一旦与食品直接接触,污染到食品上,会对食用者的健康造成严重危害。罗冠中等^[11]采用荧光分光光度法对纸制品中的荧光增白剂进行了测定,具体方法为将纸张裁成大小为1~2 cm^2 的碎片,称取0.050g置入具塞三角瓶中,加入50mL 80 $^\circ\text{C}$ 去离子水,于80 $^\circ\text{C}$ 振荡水浴中提取2h,室温暗处冷却后测定,荧光检测激发波长为345nm,发射波长为430nm。此法在0~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的质量浓度范围内线性相关性 $R^2=0.9992$,方法检出限为4 $\mu\text{g/g}$,平均加标回收率为95.3%,实验还比较了不同pH和水纯度对实验结果稳定性的影响,发现实验中应使用纯度高的水和在中性或弱碱性的pH条件下测定时结果比较稳定。喻坤等^[26]采用荧光光度法测定了纸张中的可迁移荧光增白剂,在模拟人体温37 $^\circ\text{C}$ 的实验温度下,在纸制样品中加入一定体积的二次去离子水,通过静置和振荡两种不同的萃取方式处理后,用荧光光度法测定可迁移荧光增白剂含量,此法检出限为0.30 $\mu\text{g/g}$,适用于纸中可迁移荧光增白剂含量的快速测定。由于荧光增白剂大多对光特别是紫外光不稳定^[27],在光照下,荧光增白剂分子结构能够从低能态的反式结构转变成高能态的顺式结构,而顺式结构不能将所吸收的紫外光转换成可见光区的蓝光,致使荧光性失效^[28],因此,在采用荧光分光光度法对荧光增白剂进行测定时,同紫外分光光度法一样,也应尽量缩短检测时间,避免光照对实验结果产生的影响。另外,荧光分光光度法也不能对荧光增白剂的具体种类进行准确定性。

2.5 薄层层析法

薄层层析法又称薄层色谱法,是色谱法中的一种,其主要是基于被分离物质的物理、化学及生物学特性的不同,使它们在某种基质中移动速度不同而进行分离和分析的方法。Gloxhuber等^[29]采用薄层色谱法对人体皮肤上残留的荧光增白剂含量进行了测定,实验发现,在采用含有荧光增白剂的洗手液洗手之后,在人手皮肤上的荧光增白剂残留量达0.06~0.17mg,经24h活动后,手上皮肤几乎不含荧光增白剂。另外,Abe等^[30]也采用薄层色谱法对河水中的荧光增白剂进行了定性分析。薄层层析法测定荧光增白剂,可以对荧光增白剂的具体品种进行初步定性分析,但其主要缺点在于其操作较为复杂,只能进行半定量分析,且由于荧光物质种类繁多,采用薄层层析法进行成品分析和判定存在一定的难度,且此法的精度、重复性以及灵敏度均偏低。

2.6 毛细管电泳法

毛细管电泳法是以弹性石英毛细管为分离通道,以高压直流电场为驱动力,依据样品中各组分之间的淌度和分配行为上的差异而实现分离的一种分析方法。Damant等^[31]采用毛细管电泳法对纸张和纸板包装材料中的荧光增白剂进行了分离测定,样品采用热水进行提取,以100mmol, pH9.0的乙酸铵溶液

做为毛细管电泳缓冲液,紫外检测器在195和365nm下进行检测,此法的检出限为2~12mg/kg,样品加标回收率为84%~92%;Wang等^[32]分别采用高效液相色谱法和毛细管电泳法对二苯乙烯类荧光增白剂进行了分离测定,毛细管电泳法采用Tris (pH10.1)、n-十四烷基溴化铵和乙腈溶液做为电泳缓冲液,检出限为337~446ng/mL,文中分别采用高效液相色谱法和毛细管电泳法对商品化的产品进行测定,结果显示,在95%的置信区间进行*t*检验,发现两种方法的测定结果间不存在显著差异。另外,Kuo等^[33]也采用毛细管电泳结合扫描技术对合成洗涤剂中的荧光增白剂(DSBP)进行了分离测定。毛细管电泳法具有高效便捷、低消耗、低污染等优点,但其检测限较高,可用此法对洗涤剂、纸张等荧光增白剂含量较高的产品进行检测,但对于基质成分复杂,目标化合物含量较小的产品(如:食品等),此法可能具有一定的局限性。

2.7 高效液相色谱法

高效液相色谱法是一种准确度高,分离范围广的快速分离方法,其分离原理主要是根据分析物质在固定相和流动相之间分配系数的不同而进行分离,是目前技术相对成熟的一种检测手段。根据色谱柱填料及流动相的不同,高效液相色谱具有多种分离模式,同时,根据所检测物质的性质不同,可选用不同的检测器进行检测。表1列出了相关文献中运用高效液相色谱法测定荧光增白剂的研究报道。

高效液相色谱法是目前用于荧光增白剂检测的最常用方法,具有分离效果好、操作简单、自动化程度高等优点。从表1中报道的文献可以看出,高效液相色谱法目前已广泛应用于食品、食品包装、洗涤剂、纸张等各类产品中荧光增白剂的测定分析,其中以反相作为分离模式的报道文献较多,采用荧光检测器进行检测可以增加检测的灵敏度,从而降低方法的检出限,比较适用于基质较为复杂的食品体系中荧光增白剂的痕量检测。

2.8 液相色谱-串联质谱法

液相色谱-串联质谱法是以液相色谱作为分离

系统,质谱作为检测系统,具有其他分析方法无可比拟的灵敏度,且对于化合物的结构定性更为准确。Chen等^[45]采用液相色谱串联质谱法对纸巾和婴幼儿衣物中的四种二苯乙烯型和一种二苯乙烯基联苯型荧光增白剂进行了测定,样品采用热水进行提取,然后将水提取物过已活化的WAX固相萃取小柱进行富集净化,采用离子对色谱串联质谱法进行检测,此法的定量限为0.2~0.9ng/g,5种荧光增白剂的添加回收率为42~95%,相对标准偏差为2%~11%。另外,Chen等^[46]还采用此法对环境水样中的5种痕量荧光增白剂(四种二苯乙烯型和一种二苯乙烯基联苯型)进行了测定,通过对多种不同的固相萃取小柱对样品的富集净化效果比较考察,发现采用Oasis WAX(混合弱阴离子交换和反相吸附剂填料)对样品具有较好的提取效果,采用HPLC-ESI-MS-MS在负离子模式下进行测定,在流动相中添加DHAA作为离子对试剂,该法在环境水样品中的定量限为4~18ng/L,回收率为68%~97%。Santos等^[47]还采用反相HPLC飞行时间质谱法对荧光增白剂进行了分离测定。虽然目前报道的液相色谱-串联质谱法测定荧光增白剂的文献均没有直接以食品作为研究对象,但总结文献可见,对于基体复杂试样中的痕量荧光增白剂,可采用WAX固相萃取小柱进行富集净化,具有较好的提取效果。高效液相色谱-串联质谱法具有准确性好、灵敏度高、检出限低等一系列优点,但存在仪器设备相对昂贵的问题。

3 存在的问题与展望

目前,关于荧光增白剂检测方法的报道多以工业荧光增白剂产品为研究对象,而对于基体复杂的食品体系、食品包装体系、洗涤剂等,其相关的检测方法报道较少,特别是对于食品体系,报道的文献均主要针对面粉和食用菌类产品。另外,我国目前虽然规定在食品包装纸中严禁添加荧光增白剂,但主要是对与食品接触的内层包装纸的规定,各食品包装生产厂商仍可采用含有荧光增白剂的原料纸制作食品包装的外层纸,而目前对于食品包装中荧光增白

表1 荧光增白剂的液相分析方法
Table 1 Chromatography methods for FWAs

测定对象	检测目标物质	提取溶剂	色谱分离模式	检测器	检测范围	回收率(%)	检出限
荧光增白剂 ^[34]	CBS-127	氯仿	反相	二极管阵列	0.5~2.5μg/mL	99.78	0.5μg/g
荧光增白剂 ^[35]	ER-1	DMF	反相	二极管阵列	15.63~156.3μg/mL	99.52	0.01μg/mL
荧光增白剂 ^[36]	OB	氯仿	反相	紫外	0.07~2.0g/L	93.9	1.4ng/g
荧光增白剂 ^[37]	EB、ER	氯仿	正相	紫外	0.08~10g/L	99.0~102.1	0.82、0.90ng/g
洗涤剂用品 ^[38]	FWA351(CBS)、FWA28(VBL)、FWA85、FWA71(CXT)	甲酸水-甲醇溶液	反相	二极管阵列	0.05~180mg/L	84.9~105	0.02、0.2mg/L
卷烟接装纸、成型纸 ^[39]	ABP、VBL	DMF	反相	荧光	0~1.0μg/mL	101.0~104.2	0.10、0.15ng/mL
面粉 ^[40]	FWA33	水	反相	紫外	20~100μg/mL	94.67~103.71	0.0025μg/g
食品(食用菌、淀粉) ^[41]	FWA(87、251、71)	水	离子对	荧光	0.1~100mg/kg	87.1~92.5	5μg/L
纸塑包装 ^[42]	VBL	DMF	反相	荧光	0.1~10.0μg/mL	89.86~91.40	0.20mg/kg
食品接触材料(食品包装袋) ^[43]	FWA(199、367、378、184)	三氯甲烷	反相	荧光	0.01~50mg/L	78.9~101.1	0.05~0.14mg/L
洗涤剂和地表水 ^[44]	FWA(28、DSBP、205、134、DAS1)	水	反相离子对	荧光	0.05~5000ng/mL	73~89	0.01~0.1μg/L

剂向食品中迁移的相关研究较缺乏,后续应加大在此方向的相关研究工作。荧光增白剂对人体具有潜在的致癌性,我国各监管执法部门应加大对各类产品的相关检测,加强食品安全的适时监管和监控,保护广大消费者的切身利益。

参考文献

- [1] Santos M D L, Nerin C, Domeno C, *et al.* The analysis of fluorescent whitening agents using reversed-phase HPLC and mass spectrometry[J]. LCGC Asia Pacific, 2004, 7(3): 34-40.
- [2] 竹百均,肖锦平,程德文. 我国荧光增白剂工业改革开放三十年的巨变[J]. 精细化工原料及中间体, 2009(5): 18-22.
- [3] 蒋治国,吴冬梅,堵燕钰,等. 食用菌中荧光增白剂的风险评估[J]. 环境与可持续发展, 2010(5): 47-49.
- [4] 孙边成,张艳. 高效液相色谱法测定面粉中荧光增白剂[J]. 实用预防医学, 1998, 5(3): 136-137.
- [5] 中华人民共和国卫生部. 关于公布食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第四批)的公告[EB/OL]. [2010-03]. <http://www.jdzx.net.cn/article/40288ce4062bb60401062bb60cef0015/2011/4/2c90948e2f8abdc1012f8b28d12f0006.html>.
- [6] 中华人民共和国工业和信息化部. QB/T1014-2010食品包装纸[S]. 北京:中国轻工业出版社, 2010.
- [7] 国家质量技术监督局. GB 9985-2000手洗餐具用洗涤剂[S]. 北京:中国标准出版社, 2000.
- [8] 中华人民共和国卫生部和中国国家标准化委员会. GB 11680-89食品包装用原纸卫生标准[S]. 中国标准出版社, 1989.
- [9] 余集锋. 浅谈食品包装用纸中有毒有害物质的来源及其危害[J]. 湖北造纸, 2007(2): 36-38.
- [10] Dubreuil. Introducing to Fluorescent in Fiber Recycling[C]. Progress in Paper Recycling, 1995: 98.
- [11] 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.
- [12] 王明娟. 荧光增白剂在洗涤剂中的应用及其发展[J]. 日用化学工业, 2001(1): 39-40.
- [13] 袁跃华,朱永军,田茂忠. 荧光增白剂的应用及发展趋势[J]. 山西大同大学学报(自然科学版), 2010, 26(5): 40-43.
- [14] 杨新玮. 国内外荧光增白剂发展概况[J]. 化工进展, 1991(4): 20-27.
- [15] 范约明,张瑞合,竹百均,等. 走向世界的我国荧光增白剂工业[J]. 精细化工原料及中间体, 2010(5): 14-21.
- [16] 中华人民共和国农业部. NY/T 1257-2006食用菌中荧光物质的检测[S]. 北京:中国标准出版社, 2006.
- [17] 四川省质量技术监督局. DB51/T 907-2009食用菌中荧光增白剂检验规程[S]. 中国标准出版社, 2009.
- [18] 中华人民共和国卫生部和中国国家标准化委员会. GB/T 5009.78-2003食品包装用原纸卫生标准的分析方法[S]. 北京:中国标准出版社, 2003.
- [19] 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.
- [20] 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): 10.
- [21] 董仲生,沈日炯. 用UV-V IS分光光度计测定荧光增白剂CXT强度的新方法[J]. 染料工业, 2000, 37(2): 27-29.
- [22] 董仲生. 荧光增白剂SH(C.I.荧光增白剂210)紫外吸收、增白强度和色光测定方法的研究[J]. 中国石油化工标准与质量, 2009, 29(11): 15-19.
- [23] 董仲生. 荧光增白剂ER(C.I.荧光增白剂199)紫外吸收测定方法的研究[J]. 印染助剂, 2010, 27(1): 52-54.
- [24] 姜莉,巫书刚,张庆辉,等. 纸张中荧光增白剂含量测定的研究[J]. 上海染料, 2011, 39(4): 40-43.
- [25] 赵承礼,向仕学. 荧光分光光度法测定餐具洗涤剂中荧光增白剂[J]. 中国卫生检验杂志, 1998, 8(5): 263-266.
- [26] 喻坤,韩熠,张承明,等. 荧光光谱法快速测定餐巾纸中的可迁移荧光增白剂[J]. 光谱实验室, 2013, 30(1): 112-116.
- [27] Stephen Collins, Stephen Davidson R. A study of the photodegradation of fluorescent whitening agents applied to wool, using real-time fluorescence spectroscopy[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1994, 77(2-3): 277-282.
- [28] 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(8): 11-15.
- [29] Gloxhuber C, Bloching H, Kästner W. Studies on the reaction of skin when exposed to fluorescent whitening agents[J]. Environ Qual Saf Suppl, 1975(4): 202-205.
- [30] Akemi Abe, Hiroshi Yoshimi. Qualitative analysis of fluorescent whitening agents in river water[J]. Water Research, 1979, 13(11): 1111-1112.
- [31] Andrew P Damant, Laurence Castle. Determination of fluorescent whitening agents in paper and board packaging materials by capillary electrophoresis[J]. Journal of Microcolumn Separations, 1999, 11(4): 259-262.
- [32] Wang Shu-Ping, Huang Shih-Ping. Separation of stilbenes by capillary electrophoresis and high-performance liquid chromatography[J]. Elec Trophoresis, 2001, 22(11): 2222-2230.
- [33] Kuo Ting-Yang, Wang Shu-Ping, Lin Cheng-Huang. Online identification of the fluorescent whitening agent 4,4-bis(2-sulfostyrol) biphenyl using a sweeping technique combined with capillary electrophoresis/77K fluorescence spectroscopy[J]. Electrophoresis, 2005, 26(22): 4355-4359.
- [34] 李自红,魏悦,范毅,等. HPLC法测定荧光增白剂CBS-127的含量[J]. 河南科学, 2013, 31(1): 46-48.
- [35] 沈华丽,沈淑英. 高效液相色谱外标法测定荧光增白剂ER-1含量[J]. 印染助剂, 2011, 28(8): 53-55.
- [36] 应玲,许峰,金发根,等. 高效液相色谱法测定荧光增白剂OB[J]. 分析测试技术与仪器, 1995, 1(2): 15-18.
- [37] 许峰,马磊,高忠林,等. 高效液相色谱法和因子分析-紫外光度法测定荧光增白剂中两种成分[J]. 分析实验室, 1997, 16(5): 10-13.
- [38] 洗燕萍,郭新东,罗海英,等. 固相萃取-超高效液相色谱分离测定洗涤用品中4种荧光增白剂[J]. 色谱, 2013, 31(2): 162-169.
- [39] 王艳,姚孝元,韩云辉,等. 卷烟包装纸、成型纸中荧光增白剂ABP、VBL的HPLC测定[J]. 烟草科技, 2007, 244(11): 40-44.
- [40] 孙边成,张艳. 高效液相色谱法测定面粉中荧光增白剂[J].

实用预防医学,1998,5(3):136-137.

- [41] 练习中,陈梅斯,郑丽斯,等. 高效液相色谱法测定食品中荧光增白剂[J]. 现代食品科技,2011,27(10):1281-1284.
- [42] 邓凯芬,任佳丽,彭湘莲,等. ASE/HPLC测定纸塑包装中荧光增白剂VBL[J]. 食品与机械,2012,28(3):96-100.
- [43] 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(1):83-87.
- [44] Shu Wei-Chuan, Ding Wang-Hsien. Determination of fluorescent whitening agents in laundry detergents and surface waters by solid-phase extraction and ion-pair high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A,2005,1088(1-2):218-223.

- [45] Chen Hsin-Chang, Ding Wang-Hsien. 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]. Journal of Chromatography A,2006,1108(2):202-207.
- [46] Chen Hsin-Chang, Wang Shu-Ping, Ding Wang-Hsien. Determination of fluorescent whitening agents in environmental waters by solid-phase extraction and ion pair liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A,2006,1102(1-2):135-142.
- [47] Santos M D L, Nerin C, Domeno C, et al. The analysis of fluorescent whitening agents using reversed-phase HPLC and mass spectrometry[J]. LCGC Asia Pacific,2004,7(3):34-40.

(上接第350页)

4 结论

本研究首次对中国主要的三种人工养殖鲟鱼鱼子酱的主要营养成分如蛋白质、脂肪、灰分、氨基酸和脂肪酸进行了分析。可以看出,养殖鲟鱼鱼子酱的营养价值较高,三种鲟鱼鱼子酱之间营养价值相差不大,养殖鱼子酱的营养成分与野生鱼子酱之间相差不大,且养殖鱼子酱的EPA和DHA的总量甚至高于野生鱼子酱。目前养殖鱼子酱的风味口感已经被消费者所认可^[7],故养殖鱼子酱在一定程度上已优于野生鱼子酱。因此,通过人工养殖鱼子酱来满足不断增长的对这种高档产品的需求是非常可行的,同时也可大大保护野生鲟鱼的资源量。

参考文献

- [1] 李连春,韩春艳,屈绍彭,等. 国内外鲟鱼鱼子酱加工产业发展概述[J]. 科学养鱼,2010(9):69-70.
- [2] 高露姣,夏永涛,黄艳青,等. 两种鲟鱼卵的鲜味相关物质含量比较分析[J]. 食品科学,2012,33(24):230-233.
- [3] 周宇晶,樊思源,刘宝祥,等. FAO和CITES公约对水生物种保护管理的异同[J]. 生物多样性,2010,18(1):100-107.
- [4] Bledsoe G, Bledsoe C, Rasco B. Caviars and fish roe products [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition,2003,43(3):317-356.
- [5] 蒋杨,范秀萍,吴红棉,等. 尖紫蛤全脏器营养成分分析与评价[J]. 食品工业科技,2013,34(7):350-353.
- [6] 戴梓茹,钟秋平. 金鲟鱼营养成分分析与评价[J]. 食品工业科技,2013,34(1):347-350.
- [7] Gessner J, Wirth M, Kirschbaum F, et al. Processing techniques for caviar and their effect on product composition[J]. International Review of Hydrobiology,2002,87(5-6):645-650.

- [8] 李莉,顾赛麒. 人工养殖大鲟肌肉和鲟皮营养成分分析及评价[J]. 食品工业科技,2012,33(24):385-388.
- [9] 楼宝,高露姣,毛国民,等. 褐牙鲟肌肉营养成分与品质评价[J]. 营养学报,2010,32(2):195-197.
- [10] Gessner J, Wurtz S, Kirschbaum F, et al. Biochemical composition of caviar as a tool to discriminate between aquaculture and wild origin[J]. Journal of Applied Ichthyology,2008,24(1):52-56.
- [11] Gessner J, Wirth M, Kirschbaum F, et al. Caviar composition in wild and cultured sturgeons-impact of food sources on fatty acid composition and contaminant load[J]. Journal of Applied Ichthyology,2002,18(4-6):665-672.
- [12] Mol S, Turan S. Comparison of proximate, fatty acid and amino acid compositions of various types of fish roes [J]. International Journal of Food Properties,2008,11(3):669-677.
- [13] 邓林,李华,江建军. 挪威三文鱼的营养评价[J]. 食品工业科技,2012,33(8):377-379.
- [14] Caprino F, Moretti VM, Bellagamba F, et al. Fatty acid composition and volatile compounds of caviar from farmed white sturgeon (*Acipenser transmontanus*) [J]. Analytica Chimica Acta,2008,617(1-2):139-147.
- [15] DePeters EJ, Puschner B, Taylor SJ, et al. Can fatty acid and mineral compositions of sturgeon eggs distinguish between farm-raised versus wild white (*Acipenser transmontanus*) sturgeon origins in California? Preliminary report [J]. Forensic Science International,2013,229(1-3):128-132.
- [16] 肖玫,欧志强. 深海鱼油中两种脂肪酸(EPA和DHA)的生理功效及机理的研究进展[J]. 食品科学,2005,26(8):522-526.
- [17] 郭志杰,贾涛. 世界鲟鱼鱼子酱贸易状况分析[J]. 科学养鱼,2011(8):3-5.