

生活用纸保质期评价方法及规律探讨



作者简介：陈春霞女士，博士，高级工程师；主要从事造纸检测及标准化研究等工作。

陈春霞 白静静 赖毅东 汪代锟 刘嘉慧 徐梅英 赵俭 邓健信
(广东省东莞市质量监督检测中心国家纸制品质量监督检验中心, 广东东莞, 523808)

摘要：本研究探讨了生活用纸的菌落总数及关键物理指标（强度、吸水性等）随存放时间的变化规律，以科学评价生活用纸的保质期。通过观察加速老化及自然存放得到的细菌菌落总数变化量推导出微生物指标稳定期计算模型，按照计算模型或GB 15979—2002中的稳定性评价方法，可推算细菌菌落总数超标的保质期。物理性能随老化周期变化不明显，擦手纸、厨房纸巾、纸巾纸的横向吸液高度及纵向湿抗张强度出现一定衰减，但抗张强度及柔软度稳定。相对于物理指标，微生物指标是影响保质期的关键因素。

关键词：生活用纸；微生物指标；物理性能；保质期

中图分类号：TS761.6 文献标识码：A DOI: 10.11980/j.issn.0254-508X.2021.12.008

Research on Evaluation Method and Law of Quality Shelf Life for Tissue Paper

CHEN Chunxia* BAI Jingjing LAI Yidong WANG Daikun LIU Jiahui
XU Meiyi ZHAO Jian DENG Jianxin

(National Paper Products Quality Supervision Inspection Center, Dongguan Quality Supervision Testing Center, Dongguan, Guangdong Province, 523808)
(*E-mail: jane01212000@126.com)

Abstract: The change law of the total number of colonies and the key physical indexes (strength, water absorption, etc.) with time was explored to scientifically evaluate the shelf life of tissue paper. The calculation model of stable period of microbial index was derived based on the variation amount of total bacterial colony quantity obtained by accelerated aging and natural storage. According to the calculation model or referring to stability evaluation method in GB 15979—2002, the shelf life of the total superstable of bacterial colonies could be calculated. The results showed that the physical properties had no obvious change with the aging period. The water absorption height of CD and wet tensile strength of MD of hand towel, kitchen towel and facial tissue had a certain attenuation, but tensile strength and softness kept basically stable. Compared to physical properties, the microbial indicators were the key factors affecting the shelf life.

Key words: tissue paper; microbial indicators; physical property; shelf life

生活用纸是和人们日常生活息息相关的一类造纸产品，其包含用来擦拭口、脸部、手部等人体皮肤的纸巾纸（如面巾纸、餐巾纸、手帕纸、擦手纸等），用于如厕后使用的卫生纸及厨房纸巾等纸制品。生活用纸的产品质量尤其卫生指标对消费者的身体健康有直接影响，卫生指标出现不稳定、微生物超标不合格时将给人体健康带来危害，因此生活用纸有一定的保质期要求。

产品的保质期是指产品在正常条件下的质量保证期限。在保质期内，产品的生产企业对该产品质量符合有关标准或明示担保的质量条件负责。目前关于保

质期的评价几乎都是围绕食品。根据GB 7718—2011《食品安全国家标准 预包装食品标签通则》规定，保质期是指食品在标签指明的贮存条件下，保持品质的期限。根据1993年英国食品科学与技术学会的定义，食品的保质期是食品从出厂开始，经过各流通过程一直到消费者，这期间的质量品质不变。生产厂家对食品的保质期规定通常是根椐产品特性、加速破坏试

收稿日期：2021-06-12（修改稿）
基金项目：省局科技项目——生活用纸保质期评价方法系统研究（2020ZZ12）。

验结果进行确定,在所确定的时间内,其质量随时间变化的情况,该产品的感官、风味、安全性、稳定性各方面都可以放心^[14]。保质期试验的目的就是为了验证食品在标定的保质期内能否满足质量安全标准^[5]。

食品保质期常见预测模型包括化学品质衰变动力学模型、微生物生长动力模型、感官预测保质期模型^[6]。其中微生物大量繁殖是导致食品变质的要素之一,微生物菌群处于动态变化过程中,其繁殖状态受食品自身原因及外界因素的影响。在特定食品的保质期预测中通过预测特定腐败菌的生长态势,对食品保质期进行科学预测。在保质期的研究中,应用最多的是加速破坏性试验,高温会加速食品的腐败变质速度,造成品质变化^[7-9]。在一定温度条件下,随着时间的延长,指标发生变化,逐渐接近标准值,当某一时间达到并超过了标准值,意味着食品已变质,此时可终止实验,故预测保质期时以该数据为准^[10]。

目前缺少对生活用纸产品保质期进行评价的方法,而越来越多的产品标准要求产品质量需明确保质周期。为此,企业针对这种需要在产品标识标注保质期的情况仅按照经验给出大概的保质期数据,但是保质期数据的合理有效性缺乏科学评判的技术方法。因此,在对产品保质期的标识日益严格的标准要求下,开发相关技术并有效评价产品保质期显得非常必要。

影响产品保质期的重要因素在于产品的卫生安全指标能否持续稳定可靠,因此微生物指标随产品存放时间的变化规律是评价产品保质期的关键要素。本研究采用顶空气相色谱研究细菌生长规律的方法,通过检测微生物代谢过程中二氧化碳(CO₂)的释放量来实现对微生物细胞活性和繁殖能力的监测。利用高效的微生物指标检测方法来评价其对生活用纸产品保质期的影响规律。通过自然存放及加速老化等条件处理,对样品的强度、吸水性、柔软度等进行测定,建立多项指标与产品存放时间的规律关系;分析质量稳定期及衰减期,从而开发评价产品保质期的科学评价方法。

1 实验

1.1 实验原料

实验样品:薄膜装擦手纸(定量37.7 g/m²)、薄膜装厨房纸巾(定量22.0 g/m²)、盒装纸巾(定量15.6 g/m²)、废纸芯筒卫生纸(定量13.7 g/m²)。

1.2 实验方法

加速老化实验:参照GB/T 22894—2008加速老化,在温度为80℃、相对湿度65%的条件下进行生

活用纸物理性能老化实验,对比试样老化处理前后性能,可近似地推测出数年后纸张性能的自然变化。

参考标准GB 15979—2002稳定性评价确定样品微生物加速老化条件(温度55℃、相对湿度80%),对比试样老化处理前后微生物指标的变化,微生物指标测试采用顶空气相色谱法。细菌的培养条件:温度36℃、转速250 r/min;样品的预处理条件:制成0.5%的纸浆悬浮液,其与培养液以质量比1:1加入顶空瓶;顶空气相色谱检测条件:平衡温度60℃,平衡时间20 min,柱温105℃,保留时间3.5 min。

2 结果与讨论

2.1 微生物指标变化规律

通过自然存放及加速老化等条件处理后,对样品的细菌菌落总数进行测定,分析细菌菌落总数随产品存放时间的变化关系;通过加速老化及自然存放得到的细菌菌落总数变化量推导出微生物指标稳定期计算模型,按照计算模型或参考标准GB 15979—2002稳定性评价方法可推算细菌菌落总数超标的保质周期。

本研究采用顶空气相色谱研究细菌生长规律的方法,通过检测微生物代谢过程中CO₂的释放量来实现对微生物细胞活性和繁殖能力的监测。气相色谱的热导检测器对CO₂较灵敏、且可实现自动进样,大大提高检测的效率。同时,前期研究^[11]建立的顶空气相色谱法优化出8 h的培养时间,比相应国家标准方法高效快速。将同一组样品分别以传统的平板计数法和顶空气相色谱法(8 h)进行检测,结果作对比,得到纸张中细菌菌落总数与8 h CO₂释放量的标准曲线方程如式(1)所示。式(1)为5次重复实验的结果拟合而成,拟合相关系数为0.953。

$$C_B = 4.28 \cdot A_{CO_2} + 9.52 \quad (1)$$

式中, C_B 为细菌菌落总数,CFU/g; A_{CO_2} 为培养8 h后所产生的CO₂释放量。

由式(1)可知,纸张中细菌菌落总数(C_B)与培养8 h后所产生的CO₂释放量(A_{CO_2})呈现良好的线性关系。因此,可通过顶空气相色谱法测定顶空培养瓶中CO₂的释放量,利用式(1)计算生活用纸中的细菌菌落总数。

薄膜装擦手纸细菌菌落总数变化规律如图1所示。图1中CO₂信号值表征CO₂释放量,与顶空响应系数有关。由图1可见,老化34天期间进行多次CO₂释放量测试,通过CO₂释放量表征菌落总数变化规律。拟合方程如式(2)所示。

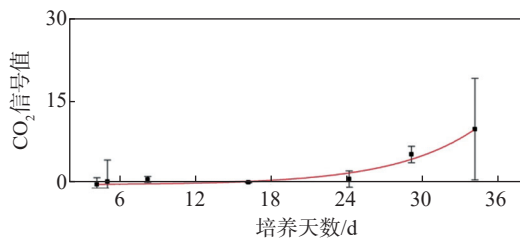


图1 薄膜装擦手纸菌落总数变化规律

Fig. 1 Rule total colonies of thin film paper towel

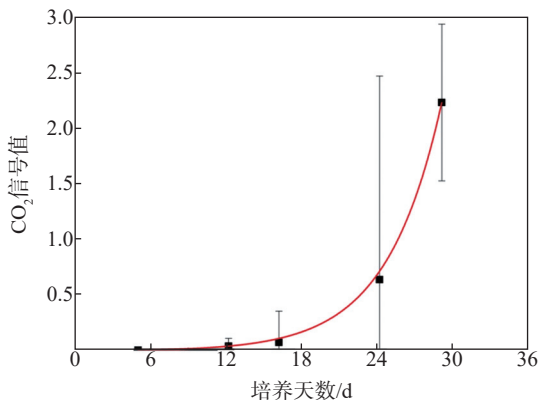


图2 薄膜装厨房纸巾菌落总数变化规律

Fig. 2 Rule total colonies of thin film kitchen paper towel

$$A = 0.0522e^{(x/6.49)} - 0.533 \quad (2)$$

式中, A 为 CO_2 释放量; x 为老化时间, 天。

由图1可见, 薄膜装擦手纸菌落总数24天内变化稳定, 属于稳定期。之后出现较快增长, 按式(2)指数增长方程计算, 37天老化培养细菌菌落总数增长到74 CFU/g; 51.2天老化培养细菌菌落总数增长到600 CFU/g, 即出现达到不合格限值(GB/T 24455—2009擦手纸标准对细菌菌落总数的标准要求为不超过600 CFU/g)的情况。

薄膜装擦手纸初始细菌菌落总数为52 CFU/g, 自生产日期起自然存放2.5年后, 用国家标准GB/T 24455—2009平板法测得细菌菌落总数为130 CFU/g, 细菌菌落总数2.5年上升78 CFU/g。由此可见, 37天老化相当于2.5年自然存放时间的增长速度。

由37天老化相当于2.5年自然存放计算, 51.2天老化相当于3.5年自然存放, 即3.5年自然存放后细菌菌落总数增长到不合格的情况。

另外, 参考国家标准GB 15979—2002稳定性评价, 14天老化相当于1年稳定期, 51.2天老化则相当于3.7年稳定期。2种推算方式所得保质期接近。

薄膜装厨房纸巾细菌菌落总数变化规律如图2所示。老化30天期间进行多次 CO_2 释放量测试, 通过

CO_2 释放量表征菌落总数变化规律。拟合方程如式(3)所示。

$$A = 2.75 \times 10^{-3} e^{(x/4.35)} - 0.01211 \quad (3)$$

式中, A 为 CO_2 释放量; x 为老化时间, 天。

由图2可见, 薄膜装厨房纸巾菌落总数24天内变化稳定, 属于稳定期。之后出现较快增长, 按式(3)指数增长方程计算, 32天老化培养可得细菌菌落总数增长到28 CFU/g; 42.2天老化培养可得细菌菌落总数增长到200 CFU/g, 即出现达到不合格限值(GB/T 26174—2010厨房纸巾对细菌菌落总数的标准要求为不超过200 CFU/g)的情况。

薄膜装厨房纸巾初始细菌菌落总数为24 CFU/g, 自生产日期起自然存放2.5年后用GB/T 26174—2010平板法测得细菌菌落总数为52 CFU/g, 2.5年上升28 CFU/g。由此可见, 32天老化相当于2.5年自然存放时间的增长速度。

由32天老化相当于2.5年自然存放推算, 42.2天老化相当于3.3年自然存放, 3.3年自然存放后细菌菌落总数增长到不合格的情况。

参考国家标准GB 15979—2002稳定性评价, 14天老化相当于1年稳定期, 42.2天老化则相当于3年稳定期。两种推算方式所得保质期接近。

分析生活用纸细菌菌落总数的变化规律, 在加速老化周期内进行多次 CO_2 释放量测试, 通过 CO_2 释放量表征菌落总数变化规律。通用拟合方程如式(4)所示。

$$A = ae^{(x/b)} + c \quad (4)$$

式中, A 为 CO_2 释放量; x 为老化时间, 天。

从式(4)可见, 细菌菌落总数以指数方式增长, 由式(4)推算出出现细菌菌落总数不合格的老化时间点 ($Q_{2\text{老化}}$)。通过加速老化及自然存放得到细菌菌落总数变化量计算或参考国家标准GB 15979—2002稳定性评价, 推算出出现细菌菌落总数到达标准限值的保质期限 [$(Q_{2\text{老化}}/Q_{1\text{老化}}) * Q_{1\text{自然}}$] 或 $(Q_{2\text{老化}}/14)$ 。

综上, 薄膜装擦手纸和薄膜装厨房纸巾的细菌菌落总数变化规律较明显, 但本研究所测试的多批次样品中有大多数生活用纸的菌落总数并未随老化时间发生明显变化, 尤其是初始细菌菌落总数为未检出的样品, 其细菌菌落总数未出现增长规律。测试过程还发现, 细菌菌落总数变化规律也未受生活用纸的接触介质如废纸纸芯、纸盒、薄膜等材料不同而出现明显变化。

实验结果表明, 为保证生活用纸的产品安全质量, 尽量控制初始菌落含量。如果保质期为3年, 建

议初始菌落数不应超过 60 CFU/g。

2.2 物理指标变化规律

通过自然存放及加速老化等条件处理后,对生活用纸物理性能(抗张强度、柔软度、吸液高度)进行测定,建立多项指标与产品存放时间的规律关系,分析质量稳定期及衰减期。加速老化实验周期为9周,实验发现物理性能基本比较稳定,仅部分样品的物理性能出现衰减,衰减结果见表1。

通过衰减率、衰减导致的不符合标准对产品合格品质量要求等情况进行分析。衰减率计算见式(5)^[2]。其中,衰减率为正表示发生衰减,衰减率为负表示未发生衰减。

$$\text{衰减率} = \frac{\text{初始检测值} - \text{实验结束检测值}}{\text{初始检测值}} \times 100\% \quad (5)$$

依据国家标准 GB/T 24455—2009 对擦手纸纵向湿抗张指数的要求 ($\geq 1.5 \text{ N}\cdot\text{m/g}$) 换算可得纵向湿抗张力为 $\geq 0.848 \text{ N}$ 。从表1纵向湿抗张力对应的拟合方程 $y=1.6371e^{-0.0004x}$ 可推算,10周(1680 h)后薄膜装擦手纸的纵向湿抗张力降至 0.836 N ,即出现不合格。该样品自然存放2.5后纵向湿抗张力仍保持在 1.90 N ,约相当于老化72 h的力值。如果通过加速老化及自然存放得到的纵向湿抗张力变化量计算稳定期,则稳定周期将相当长。

参考 GB 15979—2002 稳定性评价,10周老化相当于5年稳定期。可推测薄膜装擦手纸在5年后出现纵向湿抗张力不符合标准的情况。从表1可见,4周(672 h)出现纵向湿抗张力的半衰期,衰减速率比较慢,但是相对其他样品而言其衰减速率较高。由于国家标准 GB 15979—2002 稳定性评价方法主要是针对微生物变化规律的,用于物理性能的评价仅供参考。

依据国家标准 GB/T 26174—2010 对厨房纸巾横向吸液高度的要求为 $\geq 15 \text{ mm}/100 \text{ s}$ 。从表1横向吸液高度对应的拟合方程 $y=47.921e^{-0.0002x}$ 可推算,9周(1512 h)出现横向吸液高度的半衰期,衰减速率相对较低。整个老化周期未出现横向吸液高度不合格的情况。依据国家标准 GB/T 26174—2010 对厨房纸巾纵向湿抗张指数的要求 ($\geq 1.5 \text{ N}\cdot\text{m/g}$) 换算可得纵向湿抗张力为 $\geq 0.990 \text{ N}$ 。从表1纵向湿抗张力对应的拟合方程 $y=1.9579e^{-0.0003x}$ 可推算,15周(2520 h)后纵向湿抗张力降至 0.919 N ,即出现不合格。该样品自然存放2.5后纵向湿抗张力仍保持在 2.16 N ,如果通过加速老化及自然存放得到的纵向湿抗张力变化量计算,可得稳定期将相当长。

表1 生活用纸物理性能随老化实验的变化规律

Table 1 Change law of physical properties with aging test for tissue paper

老化时间/h	薄膜装擦手纸	薄膜装厨房纸巾		盒装纸巾纸
	纵向湿抗张力/N	横向吸液高度/ $\text{mm}\cdot 100 \text{ s}^{-1}$	纵向湿抗张力/N	纵向湿抗张力/N
0	2.35	61	2.39	1.45
24				1.19
48				1.13
72	1.60	47	1.99	1.07
168	1.26	43	1.86	1.03
336	1.14	40	1.56	0.96
504	1.38	38	1.49	0.80
672	1.19	38	1.28	0.74
1176	1.03	39	1.39	0.70
1512		35	1.27	0.62

参考国家标准 GB 15979—2002 稳定性评价,15周老化相当于7.5年稳定期。可推测该产品在7.5年后出现纵向湿抗张力不符合标准的情况。从表1可见,9周(1512 h)出现纵向湿抗张力的半衰期,衰减速率相对较低。

盒装纸巾纸,依据国家标准 GB/T 20808—2011 对纸巾纸纵向湿抗张强度的要求 ($\geq 10.0 \text{ N/m}$) 换算可得纵向湿抗张力为 $\geq 0.450 \text{ N}$ 。从表1纵向湿抗张力对应的拟合方程 $y=1.1591e^{-0.0005x}$ 可推算,4周(672 h)后出现纵向湿抗张力的半衰期,衰减速率相对较高。但由于该样品本身初始纵向湿抗张力较高,老化周期内未出现不合格情况。该样品自然存放2.5年后纵向湿抗张力仍保持在 1.41 N ,如果通过加速老化及自然存放得到的纵向湿抗张力变化量计算,可得稳定期将相当长。

进行生活用纸物理性能(抗张强度、柔软度、吸液高度)老化实验,基本上物理性能比较稳定,擦手纸、厨房纸巾、纸巾纸的横向吸液高度及纵向湿抗张强度性能出现了一定衰减,但其他性能如抗张强度、柔软度未出现衰减,或衰减速度缓慢、基本稳定。卫生纸全部物理性能均稳定。由分析结果可见,湿抗张强度性能是影响物理性能稳定周期的主要因素,该指标的衰减及出现不合格是推算保质期的依据,总体来说,湿抗张强度导致的稳定周期变化时间较长,但相对于其他物理指标其仍是关键影响因素。由于卫生纸不需要检测纵向湿抗张强度性能,因此,卫生纸的整体物理性能未受到老化试验的影响,自然存放时物理性能也是非常稳定。

理论上从拟合方程推算出现物理指标不合格的老化时间点 ($Q_{2\text{老化}}$)。通过加速老化及自然存放得到的物理指标变化量计算或参考标准 GB 15979—2002 稳定性评价, 从而可推算出物理指标到达标准合格品限值的保质期限 [$(Q_{2\text{老化}}/Q_{1\text{老化}}) \times Q_{1\text{自然}}$] 或 ($Q_{2\text{老化}}/14$)。但实际上由于物理性能比较稳定, 计算出的保质周期较长, 甚至长达数十年, 因此物理性能的变化规律仅供参考。在评价生活用纸的保质期时当微生物指标出现问题时就可以终止评估实验, 尽管物理指标还保持稳定的状态。故相对于物理指标, 微生物指标是影响保质期的关键因素。

3 结论

3.1 通过顶空气相色谱法快速检测生活用纸的菌落总数来评价产品的保质期, 检测效率和准确性较高。

3.2 通过 CO_2 释放量表征菌落总数变化规律。按指数增长方程可推算细菌菌落总数超标的老化时间。通过加速老化及自然存放得到的细菌菌落总数变化量推导出微生物指标稳定期计算模型, 按照计算模型或参考国家标准 GB 15979—2002 稳定性评价方法可推算保质期。

3.3 为保证生活用纸的产品安全质量, 尽量控制初始菌落总数。如果保质期为3年, 建议初始菌落数不应超过 60 CFU/g。

3.4 生活用纸物理性能老化实验结果表明, 基本上物理性能比较稳定, 擦手纸、厨房纸巾、纸巾纸的横向吸液高度及纵向湿抗张强度性能出现一定衰减, 但干抗张强度、柔软度未出现衰减, 或衰减缓慢基本稳定。卫生纸全部物理性能均稳定。

3.5 在评价生活用纸的保质期时当微生物指标出现问题时就可以终止评估实验, 尽管物理指标还保持稳定的状态。相对于物理指标, 微生物指标是影响保质期的关键因素。

参 考 文 献

[1] 余亚英, 袁 唯. 食品货架期概述及其预测[J]. 中国食品添加剂, 2007(5): 77-79.
YU Y Y, YUAN W. Overview and Forecast of the Food Shelf Period [J]. Journal of Chinese Food Additives, 2007(5): 77-79.

[2] 赵 江. 食品包装与食品保质期关联性的分析与检测[J]. 中国包装工业, 2010(8): 36-40.
ZHAO J. Analysis and Detection of the Correlation of Food Packaging and Food Shelf Life [J]. Journal of China Packaging Industry, 2010(8): 36-40.

[3] 国家食药监总局科学解读保质期[J]. 食品工业科技, 2015

(24): 18.
National Food and Drug Administration for Scientific Interpretation of the Shelf Life [J]. Journal of Food Industry Science and Technology, 2015(24): 18.

[4] 方甜甜. 论食品保质期[J]. 粮油加工, 2015(2): 25-27.
FANG T T. Research on the Food Shelf Life [J]. Journal of Grain and Oil Processing, 2015(2): 25-27.

[5] 刘 红, 王 达, 张 明, 等. 饮料保质期测试方法的研究综述 [J]. 饮料工业, 2017, 20(5): 54-57.
LIU H, WANG D, ZHANG M, et al. Review of the test method of beverage shelf life [J]. Journal of Beverage Industry, 2017, 20(5): 54-57.

[6] 洪 巍. 食品保质期研究概况分析[J]. 食品安全导刊, 2020, 12: 178.
HONG W. Analysis of Food Shelf Life research [J]. Journal of Food Safety Guide, 2020, 12: 178.

[7] 陈 炯. 传统奶糖保质期的研究[J]. 工业微生物, 2017, 47(4): 55-60.
CHEN J. Study on the Shelf Life of Traditional Milk Sugar [J]. Journal of Industrial Microorganism, 2017, 47(4): 55-60.

[8] 管立军, 程永强, 李里特. 豆腐保质期研究进展[J]. 食品工业科技, 2008(11): 269-272.
GUAN L J, CHENG Y Q, LI L T. Research progress on the shelf life of tofu [J]. Journal of Food Industry Science and Technology, 2008(11): 269-272.

[9] 范晓明, 李梦川, 郭剑雄, 等. 关于食糖保质期的研究和探讨 [J]. 甘蔗糖业, 2017(3): 75-78.
FAN X M, LI M C, GUO J X, et al. Research and discussion on sugar shelf life [J]. Journal of Sugarcane and Sugar Industry, 2017(3): 75-78.

[10] 姜新杰, 王 晗, 刘芙蓉, 等. 阿胶糕保质期预测研究[J]. 农产品加工, 2019(8): 22-24.
JIANG X J, WANG H, LIU F R, et al. Study on Shelf Life Prediction of E-Jiao Cake [J]. Journal of Agricultural Products Process, 2019(8): 22-24.

[11] 王丹峰, 何 亮, 柴欣生. 一种抗菌纸抑菌性的快速评价方法 [J]. 造纸科学与技术, 2017, 36(4): 66-71.
WANG D F, HE L, CAI X S. A rapid evaluation method of antibacterial Paper [J]. Paper Science and Technology, 2017, 36(4): 66-71.

[12] 马 雯, 林加建, 华家才, 等. 婴幼儿配方乳粉加速试验和常温试验衰减率分析[J]. 中国乳品工业, 2020, 48(4): 13-26.
MA W, LIN J J, HUA J C, et al. Analysis of Attenuation Rate of Accelerated and Normal Temperature Tests of Infant Formula Milk Powder [J]. Journal of China Dairy Industry, 2020, 48(4): 13-26. [CPP]

(责任编辑:董凤霞)