

离子选择电极法测定食品接触用纸中氟含量

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.06.010

卢诗强¹ 刘能模²
詹雨婷³ 杨青华²
林勤保³ 马洪生¹

- 珠海红塔仁恒包装股份有限公司
广东 珠海 519070
- 知里科技(广东)有限公司
广东 广州 510000
- 暨南大学
包装工程学院
广东 珠海 519070

摘要: 为加强对我国纸包装行业中全氟和多氟烷基物质合规性的监管, 通过采用不同样品前处理, 结合离子选择电极法建立食品接触用纸中总氟、无机氟和可提取有机氟含量的测定方法, 并对市面收集的纸样进行筛查分析。实验结果表明: 3种氟含量测定方法均具有良好线性关系, 总氟的检出限(LOD)、定量限(LOQ)分别为2.50, 6.25 mg/kg, 无机氟的LOD、LOQ分别为0.30, 0.75 mg/kg; 可提取有机氟的LOD、LOQ分别为0.50, 2.00 mg/kg。3种方法加标回收率为80%~120%, 精密度均小于10% ($n=6$)。所筛查的48种食品接触用纸中总氟含量为(9.44±0.12)~(533.77±18.20) mg/kg, 与欧盟限量要求相比, 不合格率为29.2%, 并且超过半数纸样中总有机氟含量不符合丹麦的限量规定。

关键词: 全氟和多氟烷基物质; 食品接触用纸; 离子选择电极法; 总氟; 无机氟; 可提取有机氟

中图分类号: TB484.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)06-0072-09

引文格式: 卢诗强, 刘能模, 詹雨婷, 等. 离子选择电极法测定食品接触用纸中氟含量[J]. 包装学报, 2024, 16(6): 72-80.

全氟和多氟烷基物质(per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)是一类含有至少一个全氟代碳原子的高度氟化脂肪族化合物。PFAS由于其卓越的防油、防水和耐高温特性, 常用于纸浆内或纸表面涂层以改善纸张的使用性能, 这些纸张广泛应用于消费品包装中^[1-2]。然而, PFAS在环境、人体血清、母乳和肝组织中的普遍存在引起了广泛关注^[3-6], 其会对人类健康构成严重威胁, 包括增加癌症、免疫毒性的风险^[1, 7-11]。食品接触材料中PFAS易迁移至食品, 膳食摄入成为人类接触PFAS的途径之一^[12-14]。

随着越来越多的PFAS物质被人们发现, 传统

的靶向筛查和定量分析技术已无法满足对PFAS的管控需求^[15-17]。国外相关机构对食品接触材料中氟含量提出了限量要求^[18], 包括总氟(total fluorine, TF)、总有机氟(total organic fluorine, TOF)。此外, 通过有机溶剂提取的有机氟即可提取有机氟(extractable organic fluorine, EOF)也逐渐受到学者们的关注。比如, 丹麦第681号法令和美国加州AB 1200法案分别规定食品包装中的TOF不得超过20, 100 mg/kg; 欧盟EU REACH法规要求食品接触用纸和纸板中的TF(包括聚合态PFAS)不得超过50 mg/kg。目前, 国内尚未有对食品接触用纸中氟

收稿日期: 2024-07-13

基金项目: 珠海市产学研协同创新计划项目(2220004003084)

作者简介: 卢诗强(1982-), 男, 广西北流人, 珠海红塔仁恒包装股份有限公司工程师, 主要研究方向为白卡纸产品开发与工艺优化, E-mail: lu_shiqiang@htrh-paper.com

通信作者: 林勤保(1968-), 男, 山西临县人, 暨南大学研究员, 博士, 主要研究方向为食品包装安全, E-mail: tlinqb@jnu.edu.cn

含量的限量规定。

测量 TF 和 TOF 的常见分析方法包括燃烧离子色谱法^[19-26]、仪器中子活化分析法^[27]、离子选择电极法 (ion-selective electrode, ISE)^[28-29] 及粒子诱导 γ 射线发射光谱法^[30]。ISE 法是在减少样品污染和干扰的同时, 通过氧弹燃烧将样品中的氟化物转化为氟离子, 并利用氟离子选择电极进行测量和计算氟含量。这种方法具有准确性好、操作简便的优势。目前对食品接触用纸中 TF、TOF 和 EOF 的筛查研究还较少。故本研究旨在通过不同样品处理方式提取食品接触用纸中的 TF、无机氟 (inorganic fluorine, IF) 和 EOF, 用 ISE 法测定 TF、TOF 和 EOF, 并对从市场收集的样品进行含量筛查和合规性分析, 以期为推动食品接触用纸中 PFAS 监管和立法提供方法依据和参考。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

1.1.1 实验样品

采购国内市场上 48 种食品接触用纸 (编号为 S1~S48), 包括原纸、防油纸, 以及纸杯、纸碗、纸袋、纸筒等纸制品。

1.1.2 试剂与标准品

试剂: 氯化钾 (分析纯)、氢氧化钠 (分析纯)、冰乙酸 (色谱纯)、氯化钠 (分析纯)、二水柠檬酸钠 (分析纯)、碳酸钠 (分析纯)、碳酸氢钠 (分析纯)、无水乙醇 (色谱纯), 上海麦克林生化科技有限公司。

标准品: 全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA, 纯度 $\geq 98\%$)、氟离子标准水溶液 (质量浓度为 1000 mg/L), 上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 仪器与设备

数字离子计 (PX SJ-216F 型)、氟离子电极 (PF-2-01 型)、饱和甘汞电极 (232-01 型)、温度电极 (T-818-Q 型), 上海仪电科学仪器股份有限公司; 充氧器 (YCY-4 型)、氧弹燃烧罐、点火控制装置 (SLSY 型), 南京桑力电子设备厂; 超声波清洗机, KQ-5200E 型, 东莞市科桥超声波设备有限公司; 电子天平, TLE204E 型, 准确等级 I, 上海梅特勒-托利多有限公司; 超纯水机, UPTC 10 型, 上海力辰邦西仪器科技有限公司。

1.3 溶液配制

1.3.1 氟离子吸收液

准确称取 2.54 g 碳酸钠和 2.52 g 碳酸氢钠于

1000 mL 容量瓶, 使用超纯水溶解定容至刻度。

1.3.2 饱和氯化钾溶液

在烧杯中加入适量超纯水, 持续加入氯化钾, 搅拌直至析出氯化钾晶体即可。

1.3.3 氢氧化钠溶液

准确称取 12.0 g 氢氧化钠于 50 mL 塑料烧杯, 量取 50 mL 超纯水并缓慢加入, 搅拌直至完全溶解, 静置冷却至室温, 得到 6 mol/L 氢氧化钠溶液。

1.3.4 总离子强度缓冲溶液

准确取 57 mL 冰乙酸、58 g 氯化钠、120 g 二水柠檬酸钠于 1000 mL 烧杯, 加入 700 mL 超纯水完全溶解, 置于冷水浴中, 缓慢加入 6 mol/L 氢氧化钠溶液并摇匀, 调节 pH 至 5~6 之间, 冷却至室温后, 转移至 1 L 容量瓶中, 使用超纯水定容至刻度即可。

1.3.5 全氟辛酸标准工作液

准确称取 72.650 mg (精确至 0.001 mg) PFOA 于 50 mL 容量瓶, 使用乙醇溶解并定容刻度, 制备得到氟质量浓度为 1000 mg/L 的 PFOA 标准储备液, 于 4 °C 下保存; 取 5 mL PFOA 标准储备液于 50 mL 容量瓶, 用乙醇定容至刻度, 得到氟质量浓度为 100 mg/L 的 PFOA 标准中间溶液, 于 2~8 °C 下保存; 分别取 0.5, 5.0 mL 的 PFOA 标准中间溶液, 使用乙醇稀释至 50 mL 容量瓶, 分别制备氟质量浓度为 1, 10 mg/L 的 PFOA 标准工作液, 现配现用。

1.3.6 氟离子标准工作液

准确移取 1 mL 氟离子标准水溶液至 100 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度, 制备质量浓度为 10 mg/L 的氟离子标准储备液; 取 10 mL 氟离子标准储备液至 100 mL 容量瓶, 用超纯水定容至刻度, 得到质量浓度为 1000 $\mu\text{g/L}$ 氟离子标准中间溶液; 分别移取适量氟离子标准中间溶液于 50 mL 容量瓶, 加入 20 mL 总离子强度缓冲溶液, 用超纯水定容至刻度, 得到质量浓度为 5, 10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 200, 300, 400, 500 $\mu\text{g/L}$ 的氟离子标准工作液, 现配现用。

1.4 样品处理

1.4.1 样品 TF 含量测定

1) 样品前处理: 将纸样剪裁成尺寸不超过 0.5 cm \times 0.5 cm 的碎片, 准确称量 0.2 g 纸碎片 (精确至 0.1 g) 于洁净坩埚中。

2) 氧弹燃烧^[31]: 实验前, 应确保所用氧弹罐体及其相关部件的状态无损, 并确保所有安全措施到位。提前向氧弹内加入 10 mL 氟离子吸收液, 连接

点火丝密封氧弹。向氧弹内充入氧气至 2.0 MPa 压力（期间反复充氧 2~3 次以置换内部空气），置于水槽后点燃氧弹，冷却至少 15 min；待燃烧完全后，连接排气管至外部吸收装置，缓慢排气泄压；待泄压完全后，缓慢打开氧弹，应确保坩埚内没有明显的残留物，否则重新制备氧弹燃烧测试液。使用超纯水充分清洗坩埚和氧弹内部，合并清洗液和吸收液，转移至 100 mL 容量瓶并定容至刻度，待测液备用。

1.4.2 样品 IF 含量测定

将低克重的纸样同上处理成碎片；对于纸板类样品，将其剪裁后粉碎至棉絮状。准确称量 0.5 g 纸样（精确至 0.1 g）于 50 mL 的聚乙烯离心管中，加入 30 mL 超纯水后密封，室温下超声提取 60 min，待其冷却至室温，将水溶液转移出，待测液备用。

1.4.3 样品 EOF 含量测定

准确称量 0.50 g 纸样碎片（精确至 0.01 g）于洁净的 50 mL 聚乙烯离心管中，加入 10 mL 乙醇后密封，室温下超声提取 60 min，转移全部提取液于 40 °C 水浴中氮吹浓缩至近干，加入 1 mL 乙醇复溶，取适量复溶后的浓缩液按 1.4.1 进行相同的氧弹燃烧程序定容，待测液备用。

1.5 离子选择电极分析

将离子选择电极清洗至稳定的空白电位后，分别取 20 mL 上述得到的氟离子待测液于 50 mL 容量瓶，加入 20 mL 总离子强度缓冲溶液，定容至刻度。使用氟离子电极测定样品待测液中氟离子的电位值响应，并根据电位值和标准曲线计算样液中氟离子浓度^[32]。确保待测溶液浓度位于标准曲线的范围内，以保证结果的准确性。

1.6 各类氟含量计算

1) TF、IF、EOF 含量计算

$$C_i = \frac{(C - C_0) \times f \times V}{1000 \times m}, \quad (1)$$

式中： C_i ($i=TF$ 、 IF 、 EOF) 为样品中各类氟含量，mg/kg；

C 为被测溶液在标准曲线中对应的氟离子浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

C_0 为空白样品在标准曲线中对应的氟离子浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

f 为试液的稀释因子；

V 为试液的定容体积，mL；

m 为纸样称样量，g。

2) TOF 含量计算

$$C_{\text{TOF}} = C_{\text{TF}} - C_{\text{IF}}, \quad (2)$$

式中： C_{TOF} 为样品中 TOF 含量，mg/kg；

C_{TF} 为样品中 TF 含量，mg/kg；

C_{IF} 为样品中 IF 含量，mg/kg。

2 结果与讨论

2.1 提取 IF 的前处理优化

对于纸杯、纸碗等制品，表面有聚合物疏水层。为了有效提取 IF，选取两种代表性纸样（S3、S4）进行前处理优化，包括剪裁纸碎片、液氮冷冻粉碎和剪裁后研磨粉碎。从对比结果来看，剪裁纸碎片和剪裁后研磨粉碎更为简单快速；相较于剪裁纸碎片、剪裁后研磨粉碎，液氮冷冻粉碎对 IF 的提取效果影响不明显。因此，将纸板类产品剪裁后研磨成棉絮状，而对于低克重的纸样，直接剪裁成小碎片。这种方法在确保提取效果的同时，优化了操作效率。

2.2 线性范围、检出限和定量限

1) 线性范围：按照离子选择电极法测定配制的系列氟离子标准工作液，以氟离子浓度的对数值为横坐标，氟离子的电位值为纵坐标绘制标准曲线，具体数据如表 1 所示。在多个线性范围内，回归方程均具有良好的线性，相关系数均大于 0.990，能满足测定分析的要求。

表 1 多个线性范围内氟离子的标准工作曲线

Table 1 Standard operating curve of fluoride ion in multistage linear range

标准曲线	线性范围 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相关系数 (R^2)
$Y = -45.241\text{g}X + 402.50$	5~50	0.9960
$Y = -56.471\text{g}X + 419.58$	20~100	0.9980
$Y = -57.631\text{g}X + 421.78$	50~500	0.9998
$Y = -57.191\text{g}X + 420.75$	100~1000	0.9999

2) 检出限 (limit of detection, LOD) 和定量限 (limit of quantitation, LOQ)：对空白样品进行 10 次独立测试，计算平均响应值和标准偏差，再通过空白标准偏差法计算仪器的 LOD 和 LOQ，分别为 3.37, 5 $\mu\text{g/L}$ 。配制低浓度的氟离子标准溶液 (2, 5 $\mu\text{g/L}$) 进行测试分析，响应均值分别与估算的 LOD、LOQ 所对应的电位值接近。因此，分别以 2, 5 $\mu\text{g/L}$ 为仪器的 LOD 和 LOQ。按照 TF、IF 和 EOF 的测定方法，估算出 TF 测定方法 LOD、LOQ 分别为 2.50, 6.25 mg/kg，IF 测定方法 LOD、LOQ 分别为 0.30, 0.75 mg/kg，EOF

测定方法 LOD、LOQ 分别为 0.50, 2.00 mg/kg。

2.3 准确度和精密度验证

1) TF 测定方法的回收率和精密度: 向经前处理后的纸样 S3 中分别添加 4 个含量水平的 PFOA (6.25, 12.50, 25.00, 62.50 mg/kg), 进行 6 次独立平行试验, 结果如表 2 所示。测量结果显示, 平均回收率在 80%~120% 之间, 且相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 均小于 10%, 符合检测要求。

表 2 TF 测定方法准确度和精密度验证 ($n=6$)

Table 2 Accuracy and precision validation of total fluorine measurement ($n=6$)

TF 含量 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	添加水平 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标后 TF 含 量 /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率 / %	RSD/ %
35.02	6.25	40.73	91.3	8.1
35.02	12.50	47.71	101.5	7.6
35.02	25.00	62.10	108.3	8.4
35.02	62.50	99.02	102.4	3.2

2) IF 测定方法的回收率和精密度: 向经前处理后的纸样 S3 中添加 3 个含量水平的氟离子 (0.75, 1.50, 5.00 mg/kg), 进行 6 次独立平行试验, 结果如表 3 所示。测量结果显示, 平均回收率在 80%~120% 之间, RSD 值均小于 10%, 满足检测标准。

表 3 IF 测定方法准确度和精密度验证 ($n=6$)

Table 3 Accuracy and precision validation of inorganic fluorine measurement ($n=6$)

IF 含量 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	添加水平 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标后 TF 含 量 /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率 / %	RSD/ %
<0.30 (LOD)	0.75	0.92	82.4	1.7
<0.30 (LOD)	1.50	1.54	82.6	2.9
<0.30 (LOD)	5.00	4.46	83.1	4.2

3) EOF 测定方法的回收率和精密度: 向经前处理后的纸样 S3 中添加 3 个含量水平的有机氟 (2.00, 5.00, 10.00 mg/kg), 进行 6 次独立平行试验, 结果如表 4 所示。测量结果显示, 平均回收率同样在 80%~120% 之间, RSD 值均小于 10%, 符合技术要求。

表 4 EOF 测定方法准确度和精密度验证 ($n=6$)

Table 4 Accuracy and precision validation of extractable organic fluorine measurement ($n=6$)

EOF 含量 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	添加水平 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标后 TF 含 量 /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率 / %	RSD/ %
<0.50 (LOD)	2.00	3.86	93.1	7.5
<0.50 (LOD)	5.00	7.06	101.5	8.7
<0.50 (LOD)	10.00	11.27	92.7	7.5

2.4 实际样品的筛查分析

48 种纸样的 TF、IF、EOF 和 TOF 含量分析结果如表 5。

由表 5 可知:

1) 在所有收集的样品中均能不同程度地检测到氟含量, TF 含量范围为 (9.44 ± 0.12) ~ (533.77 ± 18.20) mg/kg。其中, 样品 S1~S41 的 TF 含量范围为 (9.44 ± 0.12) ~ (87.29 ± 7.52) mg/kg, 56.10% 的纸样 TF 含量超过 20 mg/kg, 这一结果可能与生产过程中使用含氟原料及相关制备工艺有关, 具体来源需进一步研究。样品 S42~S48 的 TF 含量范围为 (112.57 ± 10.44) ~ (533.77 ± 18.20) mg/kg, 较高的 TF 含量可能与有意添加含氟助剂有关。

2) 在所有收集的纸样中, IF 的检出量普遍较低。在 18 种样品中, IF 含量低于 LOQ (<0.75 mg/kg) 或 LOD (<0.30 mg/kg), 其余 30 种样品的 IF 含量范围为 (0.76 ± 0.04) ~ (5.04 ± 0.05) mg/kg。因此, 通过从 TF 含量中扣除 IF 含量计算出的 TOF 含量与样品中的 TF 含量非常接近。值得注意的是, 某些造纸填料中无机氟化物如氟化钙和氟化钡不易被水溶液提取。

3) 在 17 种样品中, EOF 含量低于 LOQ (<2.00 mg/kg), 其余 31 种样品的 EOF 含量范围为 (2.27 ± 0.03) ~ (28.53 ± 0.70) mg/kg。此外, 部分纸样中 EOF 含量, 与 TF 含量 (或 TOF 含量) 存在明显差异。

4) 整体而言, 纸样中 EOF 占 TF 比例 (EOF/TF) 范围为 3.04%~76.32%。值得注意的是, EOF 占 TF 比例较高的样品, 其 TF 含量大多在 20 mg/kg 以下, 主要是低克重的纸样 (如防油纸和纸袋) 以及纸浆模塑制品。样品 S42~S48 中 EOF 占 TF 比例范围为 3.73%~13.36%, 推测可能与不可提取的有机氟有关。比如, 聚合物涂层中存在含氟聚合物或侧链氟化聚合物等聚合态 PFAS, 这会导致通过乙醇提取的 EOF 含量低于可提取 PFAS 总量的理论值。

2.5 纸样合规性分析

针对食品接触用纸中 TF 和 TOF 的限量规定相对较少。丹麦第 681 号法令规定食品包装中的 TOF 含量不得超过 20 mg/kg; 欧盟 EU REACH 法规要求食品接触用纸和纸板中的 TF 含量 (包括聚合态 PFAS) 不得超过 50 mg/kg; 美国加州 AB 1200 法案规定则较为宽松, TOF 含量不得超过 100 mg/kg。

表5 48种纸样中TF、IF、TOF和EOF的筛查结果

Table 5 Screening results of TF, IF, TOF and EOF of 48 paper samples

样品 编号	TF		IF		TOF 含量均值 / (mg · kg ⁻¹)	EOF		(EOF/TF)/%
	氟含量均值 / (mg · kg ⁻¹)	RSD/%	氟含量均值 / (mg · kg ⁻¹)	RSD/%		氟含量均值 / (mg · kg ⁻¹)	RSD/%	
S1	39.85	3.64	< LOQ	-	39.10	< LOQ	-	5.02
S2	54.48	2.88	< LOD	-	54.18	2.40	1.74	4.41
S3	35.02	1.38	< LOD	-	34.72	< LOQ	-	5.71
S4	24.35	2.98	< LOD	-	24.05	< LOQ	-	8.21
S5	15.87	2.42	< LOQ	-	15.12	< LOQ	-	12.60
S6	33.82	1.51	< LOQ	-	33.07	2.28	1.87	6.74
S7	12.29	6.41	< LOQ	-	11.54	4.14	2.61	33.69
S8	47.82	1.51	1.14	2.42	46.68	2.27	1.14	4.75
S9	14.53	1.57	1.58	3.41	12.95	5.47	2.41	37.65
S10	17.45	1.43	1.03	1.72	16.42	4.99	1.31	28.60
S11	38.08	5.14	< LOQ	-	37.33	< LOQ	-	5.25
S12	45.23	3.87	< LOQ	-	44.48	< LOQ	-	4.42
S13	65.76	12.32	< LOQ	-	65.01	< LOQ	-	3.04
S14	62.12	9.38	< LOQ	-	61.37	< LOQ	-	3.22
S15	48.30	1.63	< LOQ	-	47.55	< LOQ	-	4.14
S16	35.61	4.82	< LOQ	-	34.86	< LOQ	-	5.62
S17	62.05	2.59	< LOQ	-	61.30	< LOQ	-	3.22
S18	23.25	1.97	1.18	1.67	22.07	< LOQ	-	8.60
S19	25.11	4.29	1.37	2.41	23.74	< LOQ	-	7.96
S20	22.97	2.32	1.26	1.54	21.71	7.89	2.31	34.35
S21	21.19	0.84	1.24	2.78	19.95	8.06	2.56	38.04
S22	28.23	5.25	< LOD	-	27.93	< LOQ	-	7.08
S23	19.63	1.29	< LOQ	-	18.88	< LOQ	-	10.19
S24	51.46	1.28	1.89	3.40	49.57	4.78	3.22	9.29
S25	45.82	3.46	1.01	3.38	44.81	5.50	1.72	12.00
S26	49.16	1.10	1.49	1.42	47.67	3.84	1.67	7.81
S27	18.33	1.52	1.31	1.31	17.02	5.08	2.28	27.71
S28	68.18	6.26	1.48	1.89	66.70	3.98	1.07	5.84
S29	87.29	8.61	2.38	2.11	84.91	11.73	1.36	13.44
S30	14.43	4.38	0.98	1.84	13.45	4.77	1.87	33.06
S31	13.40	5.39	0.85	4.28	12.55	8.20	1.54	61.19
S32	14.02	4.51	0.76	4.78	13.26	10.70	1.58	76.32
S33	13.86	3.78	0.87	6.88	12.99	7.16	2.53	51.66
S34	14.28	4.28	5.04	1.05	9.24	< LOQ	-	14.01
S35	18.32	1.33	3.23	2.60	15.09	8.43	1.12	46.02
S36	19.90	0.81	2.28	3.82	17.62	10.47	1.74	52.61
S37	13.97	3.40	0.77	1.42	13.20	< LOQ	-	14.32
S38	12.50	2.16	0.88	6.28	11.62	3.83	2.42	30.64
S39	11.77	6.64	0.83	5.25	10.94	4.01	1.43	34.07
S40	9.44	1.23	1.15	1.84	8.29	4.02	1.30	42.58

续表

样品 编号	TF		IF		TOF 含量均值 / (mg · kg ⁻¹)	EOF		(EOF/TF)/%
	氟含量均值 / (mg · kg ⁻¹)	RSD/%	氟含量均值 / (mg · kg ⁻¹)	RSD/%		氟含量均值 / (mg · kg ⁻¹)	RSD/%	
S41	13.73	4.77	0.90	3.03	12.83	6.64	1.21	48.36
S42	533.77	3.41	2.11	2.62	531.66	26.17	3.61	4.90
S43	273.19	12.32	< LOQ	-	272.44	12.23	1.75	4.48
S44	304.67	5.31	0.88	4.76	303.79	21.17	0.89	6.95
S45	330.22	2.14	1.31	1.26	328.91	12.33	1.36	3.73
S46	112.57	9.27	1.55	3.23	111.02	5.25	2.34	4.66
S47	213.54	11.39	< LOQ	-	212.79	28.53	2.44	13.36
S48	339.70	2.88	0.81	4.11	338.89	21.99	1.89	6.47

对检测的 48 种食品接触用纸进行合规性评价 (见图 1)。参考 AB 1200 法案的 TOF 限量 (≤ 100 mg/kg), 所研究样品的合格率最高为 85.4%, 仅有 7 种防油纸、纸袋不合规, 推测其可能使用了多种含 PFAS 的防水防油助剂; 依据欧盟 EU REACH 法规的 TF 限量 (≤ 50 mg/kg), 合格率为 70.8%; 而依据丹麦的 TOF 限量 (≤ 20 mg/kg), 合格率仅为 39.6%, 大部分纸样中的 TOF 含量超过丹麦限量规定。

目前, 国内外尚未制定关于食品接触用纸中 EOF 含量的相关限量规定。44 种纸样中 EOF 含量低于丹麦食品监督管理局设定的 20 mg/kg 限量, 合格率达到 91.7%, 仅有 4 种防油纸、纸袋超出限量要求。从食品安全的角度, EOF 更能有效代表可能迁移至食品或食品模拟物中的有机氟化物。因此, 需要建立与食品接触用纸中 EOF 含量相关的限量指标, 以便更好地监管行业内食品接触用纸产品的合规性。

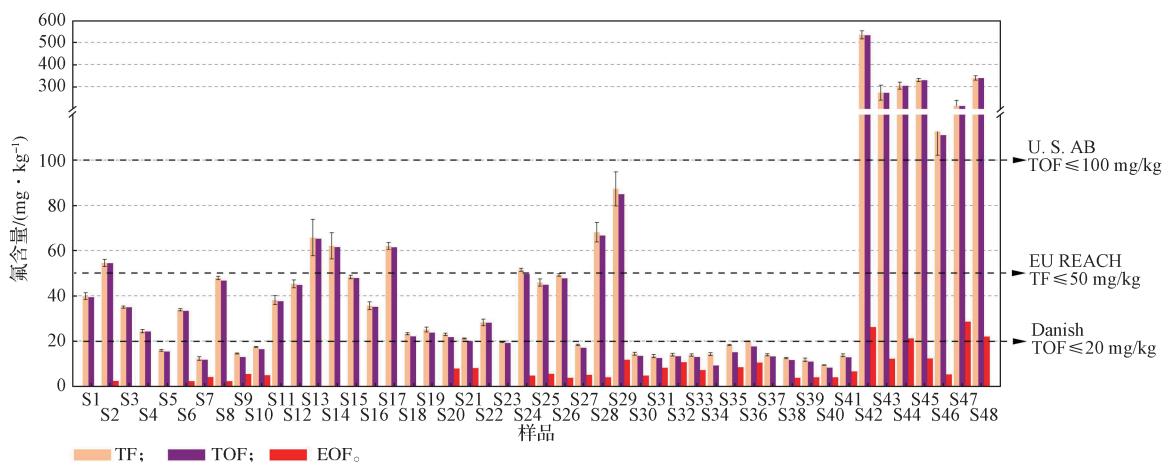


图 1 48 种纸样的 TF、EOF 和 TOF 筛查结果

Fig. 1 Screening results of TF, EOF and TOF of 48 paper samples

3 结语

本研究建立了食品接触用纸中 TF、IF 和 EOF 测定的离子选择电极法。研究表明: 3 种氟含量测定方法均具有良好线性关系。当称样量为 0.2 g, 定容体积为 100 mL 时, TF 方法的 LOD 为 2.50 mg/kg, LOQ 为 6.25 mg/kg; 当称样量为 0.5 g, 提取溶剂体积为 30 mL 时, IF 方法的 LOD 为 0.30 mg/kg, LOQ

为 0.75 mg/kg; 当称样量为 0.5 g, 提取溶剂体积为 10 mL, 定容体积为 100 mL 时, EOF 方法的 LOD 为 0.50 mg/kg, LOQ 为 2.00 mg/kg。3 种方法加标回收率为 80%~120%, 精密度均小于 10% ($n=6$), 所建立的分析方法具有良好的准确度和精密度。

对 48 种市面收集的食品接触用纸进行氟含量的筛查与合规性分析。部分低克重防油纸和纸袋的 TF 含量显著较高, 可能与有意添加的含 PFAS 原料或助

剂有关,进而导致了其较高的 EOF 含量。对比较为严苛的丹麦第 681 号法令限量 (TOF ≤ 20 mg/kg), 所收集纸样的合格率仅为 39.6%。除了目前已知或可量化的 PFAS 物质, 食品接触用纸中 TF、EOF 及其与 PFAS 之间的关联性仍需深入识别和研究, 以进一步加强对国内纸包装行业 PFAS 合规性的监管。

参考文献:

- [1] SCHAIDER L A, BALAN S A, BLUM A, et al. Fluorinated Compounds in U.S. Fast Food Packaging[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(3): 105-111.
- [2] SCHULTES L, PEASLEE G F, BROCKMAN J D, et al. Total Fluorine Measurements in Food Packaging: How Do Current Methods Perform?[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(2): 73-78.
- [3] LERCH M, NGUYEN K H, GRANBY K. Is the Use of Paper Food Contact Materials Treated with Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances Safe for High-Temperature Applications?: Migration Study in Real Food and Food Simulants[J]. *Food Chemistry*, 2022, 393: 133375.
- [4] 张志豪, 程雁飞. 我国开发并推广无氟防油植物纤维食品包装的现状和紧迫性 [J]. *包装学报*, 2024, 16(2): 68-77.
ZHANG Zhihao, CHENG Yanfei. The Current Status and Urgency of Developing and Promoting PFAS-Free, Oil-Proof Plant Fiber Food Packaging in China[J]. *Packaging Journal*, 2024, 16(2): 68-77.
- [5] TRIER X, TAXVIG C, ROSENMAI A K, et al. PFAS in Paper and Board for Food Contact: Options for Risk Management of Poly- and Perfluorinated Substances[R]. Copenhagen K: Nordic Council of Ministers, 2018: 4-8.
- [6] 张庆华, 詹晓力, 陈丰秋. 有机氟防水防油剂的合成以及在造纸工业中的应用 [J]. *上海造纸*, 2004, 34(2): 38-43.
ZHANG Qinghua, ZHAN Xiaoli, CHEN Fengqiu. Studies on Synthesis of Fluoro-Containing Water-Resistant and Oil-Resistant Agents and Application of It in Paper-Making[J]. *Shanghai Paper Making*, 2004, 34(2): 38-43.
- [7] OLSEN G W, BURRIS J M, BURLEW M M, et al. Epidemiologic Assessment of Worker Serum Perfluorooctanesulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) Concentrations and Medical Surveillance Examinations[J]. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 2003, 45(3): 260-270.
- [8] OLSEN G W, CHURCH T R, LARSON E B, et al. Serum Concentrations of Perfluorooctanesulfonate and Other Fluorochemicals in an Elderly Population from Seattle, Washington[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(11): 1599-1611.
- [9] OLSEN G W, CHURCH T R, MILLER J P, et al. Perfluorooctanesulfonate and Other Fluorochemicals in the Serum of American Red Cross Adult Blood Donors[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2003, 111(16): 1892-1901.
- [10] SCHREDER E, DICKMAN J. Take Out Toxics: PFAS Chemicals in Food Packaging[R]. Washington: Toxic-Free Future, 2018: 9-13.
- [11] PICÓ Y, FARRÉ M, LLORCA M, et al. Perfluorinated Compounds in Food: A Global Perspective[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2011, 51(7): 605-625.
- [12] 郭庆园, 蔡汶静, 钟怀宁, 等. 食品接触材料中全氟和多氟化合物风险与管理 [J]. *包装工程*, 2017, 38(7): 53-58.
GUO Qingyuan, CAI Wenjing, ZHONG Huaining, et al. The Risk Management of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances from Food Contact Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(7): 53-58.
- [13] GEBBINK W A, ULLAH S, SANDBLOM O, et al. Polyfluoroalkyl Phosphate Esters and Perfluoroalkyl Carboxylic Acids in Target Food Samples and Packaging: Method Development and Screening[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2013, 20(11): 7949-7958.
- [14] LERCH M, FENGLER R, MBOG G R, et al. Food Simulants and Real Food: What Do We Know About the Migration of PFAS from Paper Based Food Contact Materials?[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 35: 100992.
- [15] MCCORD J, STRYNAR M. Identifying Per- and Polyfluorinated Chemical Species with a Combined Targeted and Non-Targeted-Screening High-Resolution Mass Spectrometry Workflow[J]. *Journal of Visualized Experiments*, 2019(146): 59142.
- [16] SCHULTZ M M, BAROFSKY D F, FIELD J A.

- Quantitative Determination of Fluorotelomer Sulfonates in Groundwater by LC MS/MS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(6): 1828–1835.
- [17] HIGGINS C P, FIELD J A, CRIDDLE C S, et al. Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and Domestic Sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11): 3946–3956.
- [18] KOCH A, ARO R, WANG T, et al. Towards a Comprehensive Analytical Workflow for the Chemical Characterisation of Organofluorine in Consumer Products and Environmental Samples[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 123: 115423.
- [19] MIYAKE Y, YAMASHITA N, SO M K, et al. Trace Analysis of Total Fluorine in Human Blood Using Combustion Ion Chromatography for Fluorine: A Mass Balance Approach for the Determination of Known and Unknown Organofluorine Compounds[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1154(1/2): 214–221.
- [20] YEUNG L W Y, MIYAKE Y, LI P, et al. Comparison of Total Fluorine, Extractable Organic Fluorine and Perfluorinated Compounds in the Blood of Wild and Pefluorooctanoate (PFOA)-Exposed Rats: Evidence for the Presence of Other Organofluorine Compounds[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 635(1): 108–114.
- [21] WANG P, WANG T Y, GIESY J P, et al. Perfluorinated Compounds in Soils from Liaodong Bay with Concentrated Fluorine Industry Parks in China[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(6): 751–757.
- [22] YEUNG L W Y, MIYAKE Y, WANG Y, et al. Total Fluorine, Extractable Organic Fluorine, Perfluorooctane Sulfonate and Other Related Fluorochemicals in Liver of Indo-Pacific Humpback Dolphins (*Sousa Chinensis*) and Finless Porpoises (*Neophocaena Phocaenoides*) from South China[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(1): 17–23.
- [23] GEHRENKEMPER L, SIMON F, ROESCH P, et al. Determination of Organically Bound Fluorine Sum Parameters in River Water Samples-Comparison of Combustion Ion Chromatography (CIC) and High Resolution-Continuum Source-Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry (HR-CS-GFMAS) [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021, 413(1): 103–115.
- [24] MIYAKE Y, YAMASHITA N, ROSTKOWSKI P, et al. Determination of Trace Levels of Total Fluorine in Water Using Combustion Ion Chromatography for Fluorine: A Mass Balance Approach to Determine Individual Perfluorinated Chemicals in Water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1143(1/2): 98–104.
- [25] JONES J L, BURKET S R, HANLEY A, et al. Development of a Standardized Adsorbable Organofluorine Screening Method for Wastewaters with Detection by Combustion Ion Chromatography[J]. *Analytical Methods*, 2022, 14(36): 3501–3511.
- [26] FORSTER A L B, ZHANG Y, WESTERMAN D C, et al. Improved Total Organic Fluorine Methods for More Comprehensive Measurement of PFAS in Industrial Wastewater, River Water, and Air[J]. *Water Research*, 2023, 235: 119859.
- [27] SPATE V L, MORRIS J S, CHICKOS S, et al. Determination of Iodine in Human Nails via Epithermal Neutron Activation Analysis[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1995, 195(1): 21–30.
- [28] IGNACIO M C C D, CURTZWILER G W, EARLY M R, et al. Ion Selective Electrode (ISE) Method for Determination of Total Fluorine and Total Organic Fluorine in Packaging Substrates[J]. *Methods and Protocols*, 2023, 6(1): 10.
- [29] 陈海燕, 王文敏, 李 聪, 等. 电饭煲内胆中氟迁移量测定方法的建立 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(6): 2429–2432.
- CHEN Haiyan, WANG Wenmin, LI Cong, et al. Establishment of a Method for Determination of Fluorine Migration from Inner Tank of Rice Cooker[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(6): 2429–2432.
- [30] RITTER E E, DICKINSON M E, HARRON J P, et al. PIGE as a Screening Tool for Per- and Polyfluorinated Substances in Papers and Textiles[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2017, 407: 47–54.
- [31] 谭帅霞, 邓江华, 昌慧娟, 等. 氧弹燃烧-离子色谱法测定氟树脂原料与涂料中氟含量的检测方法研究及不确定度评定 [J]. *涂料工业*, 2013, 43(8): 50–54.
- TAN Shuaxia, DENG Jianghua, CHANG Huijuan, et al. Determination of Fluorine Content in Fluorocarbon Resin and Coatings by Oxygen Bomb Combustion-Ion Chromatography and Evaluation of Uncertainty[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2013, 43(8): 50–54.
- [32] 谢堂锋, 陈若葵, 王 明, 等. 氟离子选择电极法测

定废旧锂电池回收浸出液中氟含量[J]. 矿冶工程, 2020, 40(6): 126-129.

XIE Tangfeng, CHEN Ruokui, WANG Ming, et al. Determination of Fluoride Concentration in the Leachate of Spent Lithium Batteries by Using Fluoride

Ion Selective Electrode[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(6): 126-129.

(责任编辑: 邓 彬)

Determination of Fluorine in Food-Contact Paper by Ion-Selective Electrode Method

LU Shiqiang¹, LIU Nengmu², ZHAN Yuting³, YANG Qinghua², LIN Qinbao³, MA Hongsheng¹

(1. Zhuhai Hongta Renheng Packaging Co., Ltd., Zhuhai Guangdong 519070, China;

2. Zhili Technology (Guangdong) Co., Ltd., Guangzhou 510000, China;

3. College of Packaging Engineering, Jinan University, Zhuhai Guangdong 519070, China)

Abstract: To strengthen the regulation of compliance concerning perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in domestic paper packaging industry, a determination method for total fluorine, inorganic fluorine, and extractable organic fluorine content in food contact paper was established by utilizing various sample pretreatment techniques in conjunction with ion-selective electrode (ISE). Subsequently, the established methods were applied to screen paper samples collected from the market. Three fluorine determination methods exhibited good linear correlations. The limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) for total fluorine were 2.50 mg/kg and 6.25 mg/kg, respectively. For inorganic fluorine, the LOD and LOQ were 0.30 mg/kg and 0.75 mg/kg, respectively. For extractable organic fluorine, the LOD and LOQ were 0.50 mg/kg and 2.00 mg/kg, respectively. The recoveries for all methods ranged from 80% to 120%, with precision values below 10% ($n=6$). Screening results revealed that total fluorine content in 48 food contact paper samples varied from (9.44 ± 0.12) to (533.77 ± 18.20) mg/kg, with a non-compliance rate of 29.2%, compared to the EU limited requirements. More than half of the paper samples did not comply with the Danish regulations for total organic fluorine content limits.

Keywords: per- and polyfluoroalkyl substance; food contact paper; ion-selective electrode method; total fluorine; inorganic fluorine; extractable organic fluorine