

食品接触用纸及其固体原料中氟含量的筛查研究

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2026.1004

詹雨婷¹ 陈冠铭¹
杨青华² 邱晓榆¹
林勤保¹ 马洪生³

1. 暨南大学

包装工程学院

广东 珠海 519000

2. 知里科技(广东)有限公司

广东 广州 510000

3. 珠海红塔仁恒包装股份
有限公司

广东 珠海 519070

摘要: 全氟和多氟烷基物质因对人体健康构成潜在风险而受到广泛关注。为实现食品接触用纸及其固体原料中氟含量的源头控制与准确评估,建立了基于在线燃烧-离子色谱法的氟含量检测方法,并辅以氧弹燃烧-离子选择电极法进行对比验证,系统分析不同基质样品中氟含量及其分布特征。结果表明,在线燃烧-离子色谱法和氧弹燃烧-离子选择电极法检测总氟的定量限均为 10.00 mg/kg,测定无机氟和可提取有机氟的定量限分别为 0.20 mg/kg 和 8.00 mg/kg。加标回收率为 70.40%~117.22%,相对标准偏差不超过 10.35%,相关系数不低于 0.9991,表明方法具备良好的准确度和精密度。样品测试结果显示,纸样总氟含量为 0.00~135.15 mg/kg,固体样品为 3.49~689.04 mg/kg;来自同一企业样品的可提取有机氟含量为 0.00~1.04 mg/kg,无机氟为 0.24~6.26 mg/kg,总氟含量为 5.89~689.04 mg/kg,前两者对总氟的贡献均不超过 14.90%。在线燃烧-离子色谱法在不同基质样品中总氟、无机氟和可提取有机氟检测中表现出更高的准确性和稳定性,能够满足现行标准要求并适用于限值判定。而氧弹燃烧-离子选择电极法因燃烧温度不足、气态氟释放效率低,难以准确反映高氟无机物样品的实际含量。该研究方法可为造纸行业氟污染源头管控和限值标准制定提供技术支持。

关键词: 食品接触用纸;离子色谱;总氟;总有机氟;可提取有机氟

中图分类号: TS206.4; TB484.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2026)01-0030-09

引文格式: 詹雨婷,陈冠铭,杨青华,等.食品接触用纸及其固体原料中氟含量的筛查研究[J].包装学报,2026,18(1):30-38.

1 研究背景

全氟和多氟烷基物质(per- and polyfluoroalkyl substance, PFAS)是一类拥有优良的疏水疏油性能、表面活性和化学稳定性的人工合成化学品^[1-2],因此曾被大量生产并广泛应用于食品接触材料中^[3],随之而来的是PFAS出现在世界各地的生态环境中^[4-5]。PFAS关键化学结构——碳氟键,具有高稳定性,在

环境和工业体系中难以降解。在造纸工业中,滑石粉、淀粉、助留剂等固体原辅料在造纸配方中广泛使用,这些材料可能含有或引入不同形式的氟化合物,成为成品中氟含量的潜在来源。

近年来对PFAS的研究多聚焦于食品接触纸制品中PFAS的风险识别^[6-9]与检测技术^[2,10-13],已知部分PFAS在高温或接触食品条件下可迁移至食品^[7-8],进而影响人体健康^[14-16]。因此,针对PFAS的限量

收稿日期:2025-05-20

基金项目:珠海市产学研合作项目(2220004003084)

作者简介:詹雨婷,女,硕士生,主要研究方向为食品包装安全,E-mail:ytzhan2023@163.com

通信作者:林勤保,男,研究员,博士,主要从事生命周期评价和食品包装安全研究,E-mail:tlinqb@jnu.edu.cn

监管正日益严格。美国加州 2021 年实施的 AB 1200 法案规定食品包装中总有机氟含量不得高于 100 mg/kg^[17], 欧盟颁布的 (EU)2025/40《包装和包装废弃物法规》则将 PFAS 总量限值设定为 50 mg/kg^[18]。虽然, 国内相关组织和行业机构共同制定了食品接触用纸中总氟 (total fluorine, TF)、总有机氟和可提取有机氟 (extractable organic fluorine, EOF) 的检测方法^[19-21], 但是当前国内尚无统一的食物接触用纸和造纸原辅料氟限量标准, 行业对原料中氟污染的识别与控制手段仍显不足。

纸制品中的氟可能主要来自造纸过程中使用的大量固体原辅材料, 仅检测成品难以实现有效源头管控, 因此亟须建立适用于多基质固体原料的氟检测方法。A. L. B. Forster 等^[4]利用 43 种 PFAS 标准品优化了可提取有机氟的检测方法, 使燃烧-离子色谱法 (combustion ion chromatography, CIC) 的仪器定量限低至 0.5 μg/L (添加 500 mL 的样品)。但该方法复杂且条件过于理想。B. I. T. Idjaton 等^[12]建立了复杂样品中 EOF 的 CIC 检测方法, 并使用液相色谱质谱联用法 (liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry, LC-MS/MS) 对 CIC 检测结果进行解释。然而, 以上研究并没有指出 CIC 方法中潜在的 EOF 损耗问题, 且该方法也不适用于纸制品。

基于此, 本研究使用 CIC 对食品接触用纸及其固体原料中的总氟、无机氟 (inorganic fluoride, IF) 和 EOF 含量进行检测, 系统分析样品中氟含量的分布特征。同时辅以氧弹燃烧-离子选择电极法 (oxygen bomb combustion ion selective electrode, OBC-ISE), 用于与 CIC 检测能力进行对比评估。为评估各自的检测性能与局限, 优化前处理条件与分析流程, 从而建立一套可推广应用于造纸行业的氟检测技术体系。

2 实验部分

2.1 材料与试剂

2.1.1 标准品与试剂

无水碳酸钠、碳酸氢钠、过氧化氢, 均为分析纯, 购自阿拉丁试剂有限公司; 氟离子标准溶液 (质量浓度为 1000 mg/L, 溶剂为超纯水)、全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA, 纯度高于 99%), 购自麦克林生化科技股份有限公司; 总离子强度调节

缓冲液 (TISAB III), 购自默克有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 购自西陇科学股份有限公司; 氧气、氩气, 纯度不低于 99%; 实验用水为 Milli-Q 超纯水, 所有试剂均通过氟空白值验证。

2.1.2 样品

本研究采集了来自 3 家生产企业的食品接触用纸及其对应固体原料样品, 具体相关信息见表 1。

表 1 样品相关信息

成品纸		固体样品	
样品编号	样品名称	样品编号	样品名称
AS1	自制浆	AR1	阳离子淀粉
BS1	单面光纸	AR2	玉米淀粉
BS2	手袋纸	AR3	滑石粉
BS3	单面光纸	AR4	膨润土
BS4	杯垫原纸	AR5	粉体助留剂
BS5	高厚度纸	BR1	阳离子聚丙烯酰胺
BS6	纸浆板	BR2	皖维聚乙烯醇 PVA
BS7	纸浆板	BR3	玉米淀粉
BS8	纸浆板	BR4	滑石粉
		BR5	氧化淀粉
		BR6	保留剂
BS9	纸	BR7	硫酸铝
BS10	纸	CR1	轻钙
		CR2	滑石粉
		CR3	表胶阳离子淀粉
CS1	纸	CR4	阳离子淀粉
CS2	纸	CR5	表胶阴离子淀粉
		CR6	聚乙烯醇

2.1.3 仪器与设备

930 Combustion IC PP (AJ) 型在线燃烧-离子色谱和 Metrohm 930 Compact IC Flex 离子色谱仪, 购自瑞士万通中国有限公司; 雷磁 PXSJ-216F 型数字离子计、PF-2-01 型氟离子选择电极、232-01 型甘汞参比电极和 T-818-Q 型温度电极, 购自上海仪电科学仪器股份有限公司; Parr 1911 型氧弹燃烧样品处理装置, 购自美国 Parr 仪器公司; KQ-5200E 型超声波清洗机, 购自东莞市科桥超声波设备有限公司; ME1043 型电子分析天平 (感量 0.0001 g), 购自梅特勒-托利多国际有限公司; UP 系列超纯水机、LC-DCY-12SF 型水浴氮吹浓缩仪, 购自上海力辰邦西仪器科技有限公司; 聚丙烯离心管 (50 mL), 购自赛默飞世尔有限公司; 尼龙 66 过滤器 (针式过滤器, 13 mm, 0.22 μm), 购自天津津腾实验设备有限公司;

无菌注射器(5 mL),购自上海康德莱企业发展集团股份有限公司。

2.2 溶液配制

1) 氟离子标准工作溶液:移取5 mL 氟离子标准溶液于50 mL 容量瓶,用去离子水定容配成100 mg/L 氟离子标准储备液,于冰箱4 °C 冷藏保存。使用时,加入20 mL 总离子强度调节缓冲液,用去离子水逐级稀释,配制成1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 300, 400, 500 $\mu\text{g/L}$ 的氟离子标准工作溶液。

2) PFOA 标准工作溶液:准确称量72.65 mg(精确至0.001 mg) PFOA 粉末,用乙醇定容配成氟离子质量浓度为1000 mg/L 的PFOA 标准储备液,于冰箱4 °C 冷藏保存。使用时,加入乙醇稀释成目标浓度的PFOA 标准工作溶液。

2.3 前处理方法

2.3.1 样品前处理

成品纸样品剪碎至5 mm × 5 mm 以下。固体原料样品经过粗粉碎后,再用研钵精细研磨,然后通过30 目(孔径600 μm) 不锈钢标准筛分级。所有样品均分装于经氟本底验证的聚丙烯广口瓶,储存于恒温恒湿环境。

2.3.2 无机氟检测前处理

准确称取3 g(精确至0.01 g) 样品放入离心管

中,加入30 mL 的超纯水,置于超声波清洗机中,于25 °C 条件下提取60 min,提取液经过滤器过滤,滤液收集于离心管中避湿避光保存,待测。

2.3.3 可提取有机氟检测前处理

准确称取1 g(精确至0.01 g) 样品放入离心管中,加入10 mL 乙醇,置于超声波清洗机中,于25 °C 条件下提取30 min,静置30 min 后用无菌注射器取5 mL 上清液,经过滤器过滤后氮吹至近干并复溶至1 mL,浓缩液收集于离心管中避湿避光保存,待测。

2.4 仪器分析方法

2.4.1 离子色谱方法分析

CIC 系统如图1 所示。其由在线燃烧炉和Metrohm 930 Compact IC Flex 组成。总氟通过直接燃烧20 mg 固体样品测定;无机氟以水提取液直接进样;可提取有机氟由乙醇提取液浓缩至干后燃烧测定。燃烧产物经过氧化氢溶液吸收后,注入IC 进行分析。离子色谱和燃烧炉条件如下:色谱柱为Metrohm A Supp 16-150/4.0 (4.6 μm , 150 mm × 4.0 mm);检测器为电导检测器;流速为0.8 mL/min;进样量为200 μL ;淋洗液为7.5 mmol/L 碳酸钠与0.75 mmol/L 碳酸氢钠混合溶液;再生液为60 mmol/L 硫酸;燃烧炉温度为1050 °C;氩气流速为100 mL/min;氧气流速为300 mL/min;吸收液为100 mg/L 过氧化氢溶液。

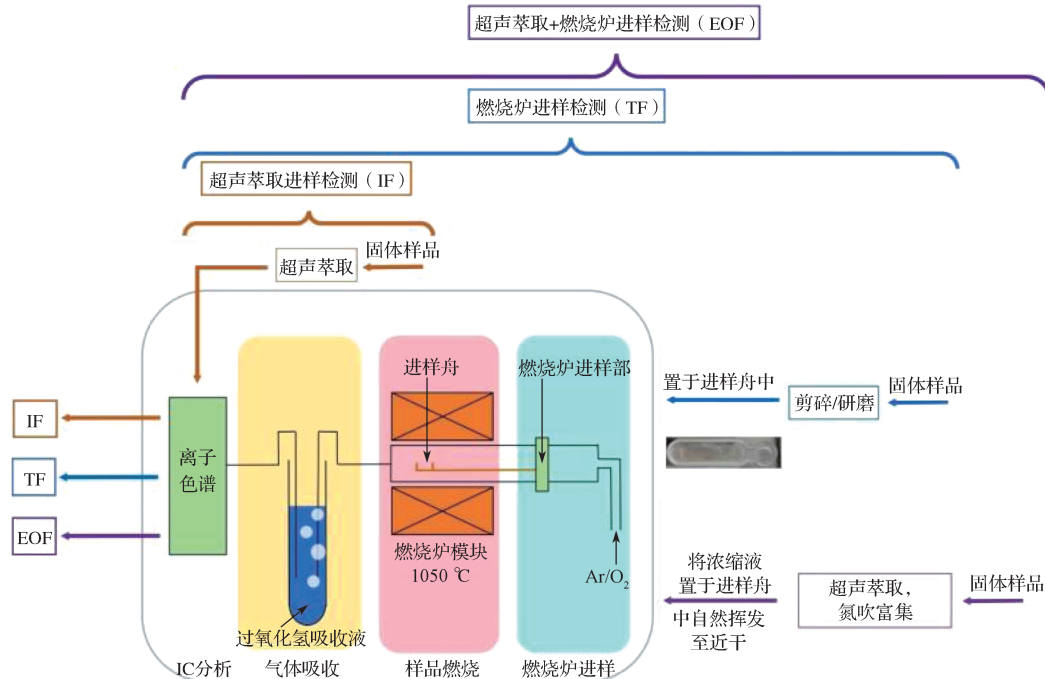


图1 总氟、无机氟和可提取有机氟含量的离子色谱分析方法流程图

Fig. 1 IC-based TF, IF, EOF analysis workflow

2.4.2 离子选择电极方法分析

样品经氧弹燃烧后, 燃烧产物用碱性吸收液收集, 并用去离子水洗涤装置内壁后倒入 100 mL 容量瓶, 定容混匀后检测。电极系统包括氟离子选择电极、甘汞参比电极, 使用 TISAB III 缓冲液, 测定条件为 pH=5~5.5、温度 (25 ± 2) °C。氧弹燃烧条件为: 充氧压力 2 MPa; 称样量 0.20 g; 吸收时间 40 min; 无水乙醇助燃剂体积 0.04 mL; 定容体积 100 mL; 10 mL 碱性吸收液 (0.03 mol/L 碳酸钠 + 0.03 mol/L 碳酸氢钠)。

2.5 计算方法

为了将目标分析物与 PFOA 含量进行比较, 需基于摩尔质量根据化合物的氟含量将 PFOA 浓度转换为氟当量, 计算公式如式 (1) 和 (2)。本研究中 PFOA 的氟含量为 68.83%。

$$C_F = \frac{C_x \times f \times V}{1000 \times m}, \quad (1)$$

式中: C_F 为样品中氟含量, mg/kg; C_x 为检测的试液中氟离子含量, mg/L; f 为试液稀释因子; V 为样液定容体积, mL; 1000 为单位换算系数; m 为测试用样品质量, g。

$$TOF = TF - IF, \quad (2)$$

式中: TOF 为总有机氟含量 (total organic fluorine); TF 为总氟含量; IF 为无机氟含量。

3 结果与讨论

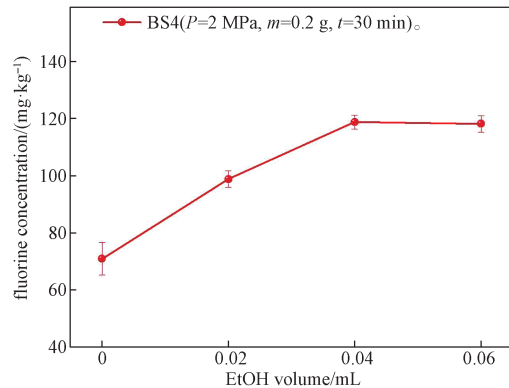
3.1 前处理条件的优化

3.1.1 氧弹燃烧方式的优化

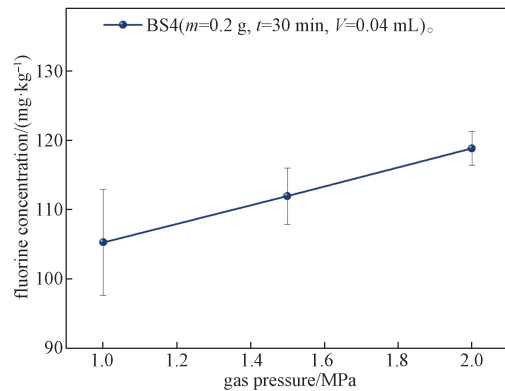
氧弹燃烧根据欧洲标准 EN 14582 进行测定。该方法适用于纸和纸板的卤素含量测定, 通过点火丝将样品点燃, 从而将样品中的氟化物转化为氟离子进行分析。若样品中含有滑石粉等难以燃烧的无机成分, 会导致样品无法被点火丝顺利引燃, 从而影响氟化物的完全转化。为提高反应温度、促进样品的充分燃烧, 通常需添加适量助燃剂以改善燃烧条件。然而, 纸片等样品在高温燃烧过程中易发生爆燃现象, 可能导致部分样品飞出坩埚, 造成氟含量检测值偏低。

综合考虑各因素, 选用成品纸为代表性样品, 以无水乙醇作为助燃剂, 开展氧弹燃烧条件的优化试验, 每组样品平行试验 3 次。为确保样品充分燃烧并提高检测结果的准确性与方法的可控性, 本研究围绕助燃剂用量 (EtOH 体积)、氧气气压、吸收时间及

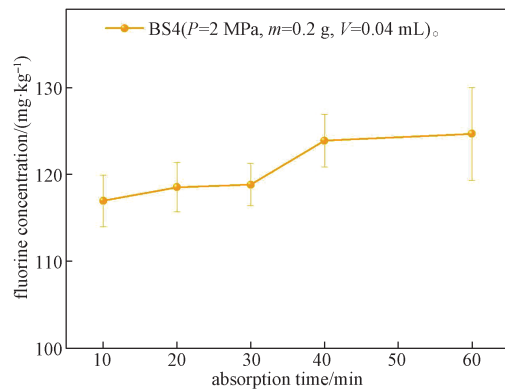
样品称样量 4 个关键参数进行优化, 结果如图 2 所示。由图可知, 当无水乙醇助燃剂体积为 0.04 mL 时, 检测值达到峰值。受限于实验设备, 本研究最高气压设定为 2 MPa。当吸收时间延长至 40 min 时, 检测值显著上升, 但继续延长则提升效果不明显。称样量方面, 在 0.20 g 时检测值达到峰值, 超过该质量后, 由于底部样品燃烧不充分而导致检测值下降。综上, 优化后氧弹燃烧的条件为: 无水乙醇助燃剂体积 0.04 mL, 氧气气压 2 MPa, 吸收时间 40 min, 称样量 0.20 g。



a) EtOH 体积



b) 氧气气压



c) 吸收时间

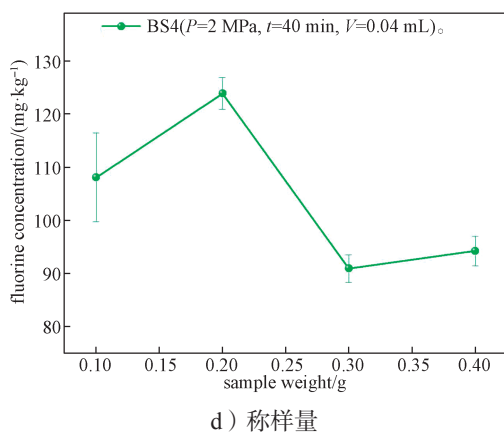


图2 4种变量对OBC-ISE检测值的影响

Fig. 2 Effects of four variables on OBC-ISE detection results

3.1.2 进样舟称样量的选择

CIC 搭配有高温燃烧炉和氧气、氩气进气管道, 可以使样品在 1050 °C、富氧环境下充分加热, 促使氟化物转化为氟离子。实际检测中发现个别样品(如滑石粉和膨润土等)氟含量极高, 为避免损坏色谱柱, 研究中通过估算将仪器检测值控制在安全区内。因此, 选取最佳称样量为 20 mg。

3.1.3 冷凝液的选择

理论上, 样品完全燃烧后气体中的氟离子可以被水溶液完全收集。但实际操作中水溶液可能无法完全吸收氟离子, 从而导致结果偏低。为了解决该问题, OBC-ISE 吸收液选用碱性吸收液, CIC 吸收液选用过氧化氢溶液, 从而提高吸收率。

实际检测中, 碱性吸收液和过氧化氢溶液表现出了比水溶液更强的吸收率, 氟含量检测值相对标准偏差更小, 检测值更高。

3.1.4 可提取有机氟试验的优化

可提取有机氟的提取方法仍存在一定不足, 主要包括挥发过程中的样品损失问题。在等待进样舟中乙醇浓缩液于室温下自然挥发至干的过程中, 部分浓缩液可能沿石英舟表面迁移至舟外, 导致样品损失。这一现象是造成可提取有机氟加标回收率偏低、相对标准偏差较高的主要原因, 表明该步骤仍有优化空间。

A. Zdziennicka 等^[11]研究表明, 乙醇溶液在石英表面迁移的能力主要由乙醇分子极性结构、毛细作用、环境因素等影响决定。为减少该迁移现象对测定结果的干扰, 本研究采用微量多次滴加方式, 降低单次挥发体积, 从而抑制液体沿舟壁迁移的能力。此外, R. A. Weed 等^[22]研究表明, 可提取有机氟加标回收

率偏低、检测值不准确也可能与氮吹过程中部分挥发性 PFAS 的损失有关, 建议使用低温浓缩或冷冻干燥以减少损失。

3.2 线性范围、检出限及定量限

在最佳试验条件下, 对一系列不同质量浓度的氟离子标准溶液使用线性最小二乘法, 以色谱峰面积 (Y_1) 对氟离子的质量浓度 (X_1) 和电位值 (Y_2) 对氟离子质量浓度的对数 (X_2) 进行线性拟合, 得到标准工作曲线的回归方程。在标准工作溶液中, 根据 3 倍信噪比和 10 倍信噪比对应的浓度分别计算出 IC 仪器检出限 (limit of detection, LOD) 和仪器定量限 (limit of quantitation, LOQ)。根据 10 次样品空白响应值的平均值和标准偏差, 分别以平均值加上 3 倍标准偏差和 10 倍标准偏差所对应浓度计算出 ISE 检出限和定量限。结果表明, 两种仪器的氟离子 LOD 和 LOQ 分别为 3 $\mu\text{g/L}$ 和 5 $\mu\text{g/L}$ 。估算得 IF 的 IC 方法检出限为 0.05 mg/kg; TF 的 CIC 和 OBC-ISE 方法检出限同为 12.5 mg/kg; EOF 的 CIC 方法检出限为 0.56 mg/kg。仪器的氟离子校准曲线见表 2。通过进样多个低浓度氟离子溶液和成品纸样品, 确定了氟离子在上述仪器条件下的峰参考保留时间约为 3.83 min。样品的典型离子色谱图如图 3 所示, 除氟离子之外, 还可发现氯、溴离子的色谱峰。

表2 各仪器的氟离子校准曲线的线性方程和相关系数

Table 2 Regression equations and correlation coefficient of fluoride ion

仪器	标准工作曲线	线性范围 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相关系数 (r)
离子选择电极	$Y = -50.6125 X + 397.728$	10~100	0.9993
	$Y = -56.2196 X + 409.726$	100~1000	0.9998
离子色谱	$Y = 0.003 55 X - 0.006 98$	10~500	0.9991
	$Y = 0.002 91 X - 0.804 37$	200~4000	0.9993

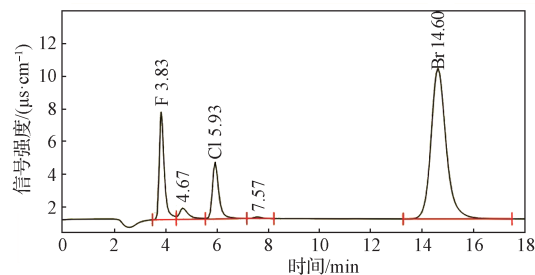


图3 样品的典型离子色谱图

Fig. 3 Ion chromatogram of the sample

3.3 加标回收率与标准偏差

考虑到固体样品中同时存在可燃与不可燃组分, 选取成品纸作为可燃样品 (combustible sample, CB), 轻钙作为不可燃样品 (non-combustible sample, NCB), 分别进行加标试验。无机氟试验以氟离子标准溶液梯度加标, 总氟和可提取有机氟试验以 PFOA 标准物质梯度加标, 同时设置空白试验确保数据可靠性。用外标法进行定量, 每个加标水平单独测定 3 次, 扣除空白后平均加标回收率和相对标准偏差 (RSD) 结果如表 3 所示。由表可知, 样品加标回收率为 70.40%~117.22%, $RSD \leq 10.35\%$, 证明各方法符合正确度要求且精密度良好。

表 3 各方法的加标回收率和相对标准偏差 ($n = 3$)

Table 3 Recoveries and RSDs of fluoride for each analytical technique ($n = 3$)

氟类型	检测方法	样品性质	加标浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率 / %	RSD / %	
无机氟	IC	可燃	0.2	70.40	1.75	
			0.5	97.71	4.86	
			1.0	86.68	3.54	
		OBC-ISE	可燃	10.0	93.19	5.21
				20.0	83.51	5.44
				40.0	85.86	3.63
总氟	CIC	可燃	10.0	113.94	2.42	
			50.0	83.74	2.25	
			400.0	87.23	6.64	
		不可燃	10.0	90.37	3.51	
			50.0	85.28	2.35	
			400.0	117.22	5.83	
可提取有机氟	CIC	可燃	8.0	72.52	9.80	
			14.0	113.28	8.19	
			70.0	80.93	10.35	

3.4 总氟分析

本研究所建立的方法对 13 种食品接触用纸样品及其对应的 18 种固体原料样品共计 31 个样品进行总氟含量测定。参考欧盟 (EU)2025/40 法规与美国加州 AB1200 法案所规定的限值标准 (分别为 50 mg/kg 和 100 mg/kg), 对样品的氟含量水平进行分区, 并评估其合规性及 OBC-ISE 和 CIC 两种方法的检测能力, 结果如图 4-5 所示。

由图 4~5 可知, 检测低氟含量 ($\leq 50 \text{ mg}/\text{kg}$) 样品时, OBC-ISE 的检测值比 CIC 的高; 检测高氟含量 ($\geq 100 \text{ mg}/\text{kg}$) 样品时, OBC-ISE 的检测值

比 CIC 的大幅偏低; 只有当样品氟含量为 50~100 mg/kg 时, 两种方法的检测值接近。对于部分样品 (如 BR1 和 BR4), 两种方法的检测结果相差超过 50 mg/kg , 主要原因在于氧弹燃烧过程中存在干扰: 低氟样品可能因操作中引入氟污染导致检测值偏高, 高氟不可燃样品 (如滑石粉) 则因燃烧不完全、氟释放不足导致检测值偏低。以上结果表明, CIC 方法在检测总氟含量时准确度和精密度均优于 OBC-ISE, 尤其适用于滑石粉、膨润土等难以充分燃烧的固体样品。相比之下, OBC-ISE 受限于燃烧条件, 难以准确反映高氟样品的实际含量。

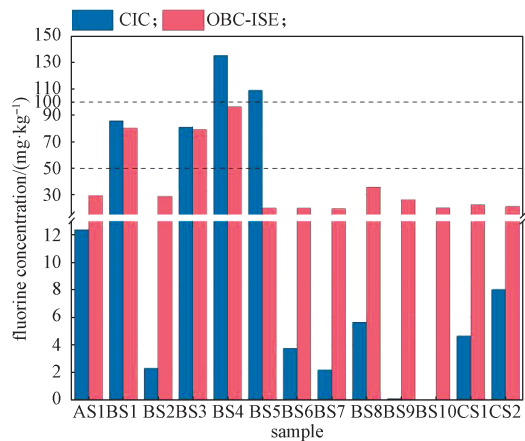


图 4 三家生产企业的食品接触用纸样品总氟含量
Fig. 4 TF contents in food-contact paper samples from three manufacturers

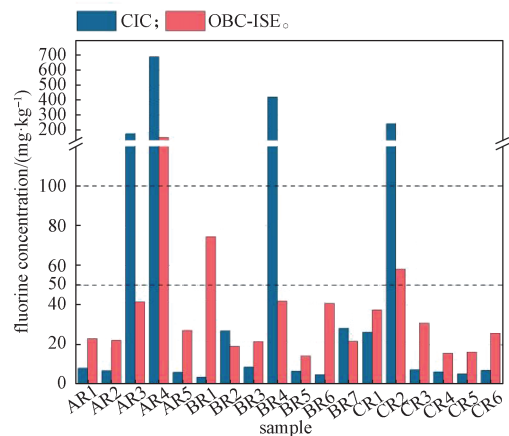


图 5 三家生产企业的固体原料样品总氟含量
Fig. 5 TF contents in solid raw material samples from three manufacturers

样品的总氟含量试验结果显示, 个别高氟样品经 OBC-ISE 测得的总氟含量明显低于同一产品的 CIC 检测值。因此, 本研究以高氟样品 AR4 和 BR4 为例,

其经氧弹燃烧后的坩埚残渣再经CIC高温燃烧检测,结果如图6所示。由图可知,残渣中的总氟含量远高于此前OBC-ISE的检测值。这一现象表明,OBC-ISE在检测高氟含量无机物(如滑石粉等)时存在适用性局限,可能原因是氧弹燃烧过程中温度不足,导致气态氟释放效率较低。图中BR4残渣的CIC检测值甚至高于其原样的CIC检测值,可能由于试验过程中对高氟样品反复称量而引入了误差。

本研究发现,OBC-ISE方法在检测高氟无机样品时存在显著低估现象,这与L. Schultes等^[23]对高氟纸包装中总氟检测的结论相一致。参考EN 14582标准,本研究提出以下改进建议:氧弹燃烧过程中提高氧气压力至2 MPa以上,以提升燃烧温度和完全性;同时,可选用苯甲酸等干扰小且热值更高的有机物作为助燃剂,以改善燃烧条件并提高氟释放效率,同时减少由助燃剂带来的非有意添加氟含量。

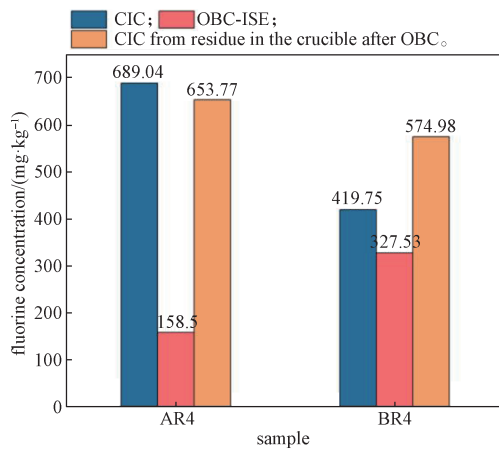


图6 高氟样品的CIC、OBC-ISE和氧弹燃烧后CIC检测值的对比

Fig. 6 Comparison of CIC, OBC-ISE and CIC after OBC in samples with high fluorine content

3.5 氟含量分析

图7展示了食品接触用纸样品AS1及其对应的固体原料样品AR1-AR5的可提取有机氟、无机氟含量及总氟含量,并计算出前两者对总氟含量的贡献率。其对应的氟含量原始数据详见表6,检测值低于方法定量限时仅供参考。

结合图7与表6数据可知,6种样品的可提取有机氟(EOF)含量均低于1.04 mg/kg,无机氟含量除膨润土样品(AR4)约为6.26 mg/kg外,其余均低于1 mg/kg。

在高氟样品(AR3和AR4)中,无机氟对总氟

的贡献率均不超过1%;在低氟样品(如AR5)中,无机氟对总氟的贡献率约14.90%,但其实际含量仅为0.88 mg/kg。表明高氟样品中氟主要以有机氟形式存在,TOF可近似代表其总氟水平。

所有样品的可提取有机氟含量均低于方法定量限(8.0 mg/kg),其中AR1、AR4和AR5的检测值低于空白值。纸样(AS1)和淀粉样(AR2)的可提取有机氟对总氟的贡献率接近10%,实际含量分别约为1.04 mg/kg和0.73 mg/kg,均处于较低水平;其余样品可提取有机氟对总氟贡献率均低于0.2%,与L. Schultes等^[23]的研究结果相类似。

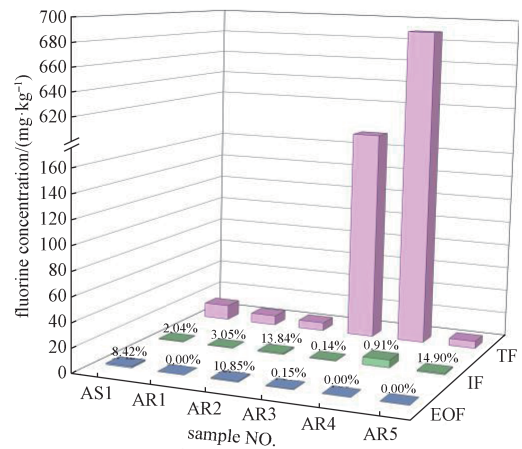


图7 各样品可提取有机氟、无机氟含量及其对总氟的贡献率

Fig. 7 Contents of EOF, IF, and their contribution to TF in each sample

表6 样品总氟、无机氟、可提取有机氟的对比表(n=1)
Table 6 Comparison of TF, IF, EOF in samples (n=1)

试样编号	氟含量/(mg·kg ⁻¹)		
	总氟	无机氟	可提取有机氟
AS1	12.37	0.25	1.04
AR1	7.94	0.24	0.00
AR2	6.69	0.93	0.73
AR3	174.03	0.25	0.25
AR4	689.04	6.26	0.00
AR5	5.89	0.88	0.00

4 结语

为实现成品纸氟含量的源头控制,本研究开发了基于在线燃烧-离子色谱的造纸固体原辅料氟含量检测方法,并与氧弹燃烧-离子选择电极法进行了对比。结果表明,氧弹燃烧-离子选择电极法受限

于燃烧温度和气态氟释放效率, 难以准确测定高氟无机样品的氟含量; 对于低氟样品, 也可能由于人为失误而高估其中的氟含量。在线燃烧-离子色谱方法在检测固体原料总氟、无机氟和可提取有机氟方面表现出更高的准确性和适用性, 可满足国家标准对准确度和精密度的要求, 并具备支持行业限值监管和原料管控的潜力。然而, 在线燃烧-离子色谱在可提取有机氟前处理和燃烧条件控制方面仍需优化。本研究样品数量有限, 未来工作应进一步完善可提取有机氟前处理工艺、扩大样品范围, 并探索建立与国际接轨的原辅料氟含量限值标准。

参考文献:

- [1] BUCK R C, FRANKLIN J, BERGER U, et al. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2011, 7(4): 513-541.
- [2] 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.
- [3] BENTEL M J, YU Y C, XU L H, et al. Defluorination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) with Hydrated Electrons: Structural Dependence and Implications to PFAS Remediation and Management[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3718-3728.
- [4] 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.
- [5] 张晓蕾, 李慧珍, 游静. 珠江广州段水体中全/多氟烷基化合物的空间和季节分布特征[J]. *分析测试学报*, 2024, 43(8): 1204-1211.
- [6] TRIER X, GRANBY K, CHRISTENSEN J H. Polyfluorinated Surfactants (PFS) in Paper and Board Coatings for Food Packaging[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2011, 18(7): 1108-1120.
- [7] XU Y, NOONAN G O, BEGLEY T H. Migration of Perfluoroalkyl Acids from Food Packaging to Food Simulants[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2013, 30(5): 899-908.
- [8] VÁZQUEZ LOUREIRO P, NGUYEN K H, RODRÍGUEZ BERNALDO de QUIRÓS A, et al. Identification and Quantification of Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances (PFAS) Migrating from Food Contact Materials (FCM)[J]. *Chemosphere*, 2024, 360: 142360.
- [9] 林勤保, 杨青华, 赵丹, 等. 食品接触用纸中全氟或多氟烷基化合物的来源、限量及检测技术研究进展[J]. *食品科学技术学报*, 2024, 42(6): 25-34, 67.
- [10] 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.
- [11] ZDIENNICKA A, SZYMCZYK K, JAŃCZUK B. Wettability of Quartz by Ethanol, Rhamnolipid and Triton X-165 Aqueous Solutions with Regard to Its Surface Tension[J]. *Colloids and Interfaces*, 2023, 7(4): 71.
- [12] IDJATON B I T, TOGOLA A, GHESTEM J P, et al. Determination of Organic Fluorinated Compounds Content in Complex Samples Through Combustion Ion Chromatography Methods: A Way to Define a "Total Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)" Parameter?[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 932: 172589.
- [13] MOFOKENG N N, MADIKIZELA L M, TIGGELMAN I, et al. Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Compounds in Paper Recycling Grades Using Ultra-High-Performance Liquid Chromatography-High-Resolution Mass Spectrometry[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2024, 31(20): 30126-30136.
- [14] COPERCHINI F, AWWAD O, ROTONDI M, et al. Thyroid Disruption by Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA)[J]. *Journal of Endocrinological Investigation*, 2017, 40(2): 105-121.
- [15] BLAKE B E, FENTON S E. Early Life Exposure to Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) and Latent Health Outcomes: A Review Including the Placenta as a Target Tissue and Possible Driver of Peri- and Postnatal Effects[J]. *Toxicology*, 2020, 443: 152565.
- [16] GLENN G, SHOGREN R, JIN X, et al. Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Their Alternatives in Paper Food Packaging[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2021, 20(3): 2596-2625.
- [17] CA State Legislature. California Assembly Bill 1200 (Prior

- Session Legislation)[S]. California: [s.n.], 2021: 1.
- [18] Official Journal of the European Union. Regulation (EU) 2025/40 of the European Parliament and of the Council of 19 December 2024 on Packaging and Packaging Waste, Amending Regulation (EU) 2019/1020 and Directive (EU) 2019/904, and Repealing Directive 94/62/EC[S]. Brussels: [s.n.], 2025: 39.
- [19] 中国团体标准. 食品接触用纸、纸板及纸制品中可提取有机氟含量的测定 在线燃烧-离子色谱法: T/CNFIA 189—2024[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024: 4-15.
- [20] 中国团体标准. 食品接触用纸、纸板及纸制品中总氟含量的测定 在线燃烧-离子色谱法-编制说明: T/CNFIA 191—2024 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2024: 5-14.
- [21] 中国团体标准. 食品接触用纸、纸板及纸制品中总有机氟含量的测定: T/CNFIA 190—2024[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024: 5-11.
- [22] WEED R A, BOATMAN A K, ENDERS J R. Recovery of Per- and Polyfluoroalkyl Substances After Solvent Evaporation[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2022, 24(12): 2263-2271.
- [23] 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.

(责任编辑: 李玉华)

Screening of Fluorine Content in Food-Contact Paper and Solid Raw Materials

ZHAN Yuting¹, CHEN Guanming¹, YANG Qinghua², QIU Xiaoyu¹, LIN Qinbao¹, MA Hongsheng³

(1. Institute of Packaging Engineering, Jinan University, Zhuhai Guangdong 519000, China; 2. Zhili Keji Co., Ltd., Guangzhou 510000, China; 3. Zhuhai Hongta Renheng Packaging Co., Ltd., Zhuhai Guangdong 519070, China)

Abstract: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) have attracted widespread attention due to their potential risks to human health. In order to achieve source control and accurate assessment of fluorine content in food contact paper and its solid raw materials, a combustion ion chromatography (CIC) method for fluorine determination was established, with oxygen bomb combustion ion selective electrode (OBC-ISE) as a comparative technique. The fluorine content and distribution in different sample matrices were systematically analyzed. The results showed that the quantification limit for total fluorine (TF) was 10.00 mg/kg for both CIC and OBC-ISE, while that for inorganic fluorine (IF) and extractable organic fluorine (EOF) were 0.20 mg/kg and 8.00 mg/kg, respectively. The spiked recoveries ranged from 70.40% to 117.22% with relative standard deviations not exceeding 10.35% and the correlation coefficients for fluoride ions not less than 0.9991, indicating good accuracy and precision. Sample testing revealed that the TF content in paper samples ranged from 0.00 to 135.15 mg/kg, and in solid raw materials from 3.49 to 689.04 mg/kg. The EOF in samples from the same manufacturer ranged from 0.00 to 1.04 mg/kg, IF ranged from 0.24 to 6.26 mg/kg, and TF ranged from 5.89 to 689.04 mg/kg. The contributions of EOF and IF to TF were both less than 14.90%. The CIC method demonstrated superior accuracy and stability in determining TF, IF, and EOF across different matrices, meeting current standard requirements and suitable for limit evaluation. In contrast, the OBC-ISE method showed limitations in accurately reflecting the actual fluorine content of high-fluorine inorganic samples due to insufficient combustion temperature and low gaseous fluorine release efficiency. This study could provide technical support for source control of fluorine pollution and the establishment of limit standards in the paper industry.

Keywords: food-contact paper; ion chromatography; total fluorine; total organic fluorine; extractable organic fluorine