

综述

食品接触用纸与纸制品中全氟和多氟烷基化合物的检测研究进展

刘伟^{1,2}, 隋海霞², 赵榕¹, 范赛¹, 高洁², 宋雁², 杨大进², 杨道远²

(1. 北京市疾病预防控制中心, 北京 100013; 2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022)

摘要: 食品接触用纸与纸制品中全氟和多氟烷基化合物的污染问题备受关注, 对其健康危害进行科学严谨的风险评估需要准确可靠的检测结果。本文对食品接触用纸与纸制品中的全氟和多氟烷基化合物的来源进行分析, 并从样品预处理、食品模拟物、迁移试验条件、提取溶剂、提取方式等方面对迁移试验与残留量检测两种检测类型的相关研究中的试验条件进行了梳理与总结, 以期风险评估等相关工作提供支持。

关键词: 全氟和多氟化合物; 食品接触用纸与纸制品; 风险评估; 迁移试验; 检测

中图分类号: R155 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8456(2024)09-1090-09

DOI: 10.13590/j.cjfh.2024.09.015

Research progress in the detection of per- and polyfluoroalkyl substances in food contact paper and paperboard

LIU Wei^{1,2}, SUI Haixia², ZHAO Rong¹, FAN Sai¹, GAO Jie², SONG Yan²,
YANG Dajin², YANG Daoyuan²

(1. Beijing Centers for Disease Prevention and Control, Beijing 100013, China; 2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

Abstract: The presence of per- and polyfluoroalkyl substances in food contact paper and paperboard has been drawing attention globally. Accurate and reliable detection results are required for scientific and rigorous risk assessment of their health hazards. This review analyzes the sources of per- and polyfluoroalkyl substances in food contact paper and paperboard, and summarizes the related studies on the two types of tests, migration testing and residue testing, in terms of sample pretreatment, food simulants, migration conditions, extraction solvents and extraction methods. It is expected to provide support for risk assessment and other related work.

Key words: Per- and polyfluoroalkyl substances; food contact paper and paperboard; risk assessment; migration test; detection

以全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(Perfluorooctane sulfonate, PFOS)为代表的全氟和多氟烷基化合物(Per- and poly-fluoroalkyl substances, PFAS)是当前备受关注的一类持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs)^[1-2]。据统计, PFAS包含5 000~10 000种化合物。这类物质在化学结构上具有相似的特点, 碳链上的氢原子被氟原子部分或完全取代, 形成了具有极高键能的碳-氟(C-F)键, 碳链末端具有不同的官能团(如醇类、羧酸类、磺胺类、磺酸类)^[3]。这种独特的化学结

构使PFAS具有疏水性、疏油性、热稳定性、化学稳定性和表面活性等特点。20世纪50年代以来, PFAS被广泛应用于工业领域和日常生活用品中, 包括金属镀层、消防泡沫、地毯、油漆、粘合剂、杀虫剂、清洁剂、化妆品、服装和食品接触材料等^[4]。由于碳-氟键的高键能使PFAS在环境中非常稳定, 难以被热降解、水解、光解、生物降解或代谢。近20年来, PFAS已经在自然环境^[5]、野生动物^[6]、食品^[7]、饮用水^[8]和人体^[9]中被频繁监测到。

随着对PFAS研究的深入, 目前已经有大量的流行病学和毒理学证据表明其可能对人体健康构成多方面的危害, 包括肝毒性^[10]、神经毒性^[11]、生殖毒性^[12], 对胎儿生长的负面影响^[13], 以及导致睾丸癌和肾癌的发生^[14]。2023年12月, 世界卫生组织(World Health Organization, WHO)下属国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer,

收稿日期: 2024-02-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(32061160474)

作者简介: 刘伟 男 副主任技师 研究方向为食品安全风险监测与评估 E-mail: liuwei_bjcdc@sina.com

通信作者: 杨道远 男 副研究员 研究方向为食品安全风险评估 E-mail: yangdaoyuan@cfsa.net.cn

IARC)宣布,上调 PFOA 和 PFOS 的致癌风险等级^[15],即将 PFOA 的致癌风险等级提高至最高一级的“致癌”(Group 1),并且首次将 PFOS 定位为“可能致癌”(Group 2B)。

2020年1月,国家发展改革委和生态环境部发布《关于进一步加强塑料污染治理的意见》^[16]。2022年3月,联合国环境大会批准了一项旨在结束塑料污染的历史性决议^[17]。随着全球范围内的“限塑令”逐步落实,作为食品接触材料中应用最广泛的塑料制品也将逐渐被更加环保的材料所代替。其中,纸与纸制品被认为是具有潜力的一类塑料替代品。然而,食品接触用纸与纸制品在加工过程中需要用到多种添加剂和加工助剂,同时其原材料可能是原生浆或者是回收再生浆。因此,食品接触用纸与纸制品中可能存在对消费者产生健康风险的化学物质^[18]。其中,食品接触用纸与纸制品中的 PFAS 污染问题已经受到国际社会的广泛关注。我国关于食品接触用纸和纸制品中 PFAS 的检出也有报道^[19-21]。

为了确保食品接触用纸与纸制品的安全性,按照相关标准与法律法规的要求,需要对其潜在的有害物质进行检测和风险评估。科学严谨的食品接触材料风险评估需要准确的迁移试验数据支持。通常来说,迁移试验条件(温度、时间)、食品模拟物、接触方式等的选择会影响测定结果。在世界范围内,尽管食品接触用纸制品中 PFAS 检测的研究屡有报道,但研究结果始终存在着较大差别。这既和近年来不同国家和地区针对 PFAS 污染制定和实施的一系列限制措施有关,也和各个研究采用不同的检测方法、实验条件等导致检测结果的差异有关。

对于食品接触用纸与纸制品中检测到的 PFAS 种类和相应的含量已有文献进行了详细综述^[22]。本文在对食品接触用纸与纸制品中 PFAS 的来源进行分析的基础上,主要从具体的实验条件和实验方法的角度,以迁移试验与残留量检测两种检测类型,对近年来国内外发表的针对食品接触用纸与纸制品中的 PFAS 污染(残留)的检测相关研究进行梳理和总结,为我国开展食品接触材料中 PFAS 风险评估等相关工作提供技术支持。

1 食品接触用纸与纸制品中 PFAS 的来源

食品接触材料中的化学物质可以分为两大类,有意添加物质(Intentionally added substance, IAS)和非有意添加物质(Non-intentionally added substance, NIAS)。食品接触用纸与纸制品中可能同时存在有意添加和非有意添加的 PFAS。

1.1 有意添加

IAS 是在食品接触材料生产过程中特意添加,并且在生产过程或最终制成品中存在或具有一定功能的物质。以纸浆模塑类纸制品为例,单纯的纸浆模塑制品并不适合作为盘子或碗来盛放含水或者油脂的食物,因为纸本身是一种多孔型的材料,对液体和油脂的抵抗力较差,并且热稳定性和抗化学迁移性也欠佳^[23]。这些缺陷可以通过生产过程中的施胶(Sizing)来改善。施胶是使用化学品增加纸张疏水性的过程,PFAS 可以作为施胶剂添加到制浆罐中使纤维中带负电荷的 OH-基团与 PFAS 的强阳离子表面发生作用,从而附着在纤维上,形成对水和油脂的强烈排斥作用^[24]。这既保证了食物本身未受到影响,也使纸浆模塑制品起到了相应餐具的作用。

从 20 世纪 50 年代起,美国食品和药品管理局(Food and Drug Administration, FDA)曾批准允许在食品接触材料中使用 90 多种不同的 PFAS。MINET 等^[25]估计,在北美地区有意添加到食品包装中的 PFAS 量约占全部 PFAS 量的 2%。LERCH 等^[26]认为,避免消费者不必要地暴露于 PFAS 的最可靠方法就是禁止在食品接触材料中添加使用 PFAS。鉴于 PFAS 对环境和人体健康的危害,全球范围内已有多个国家、地区或组织陆续出台了针对 PFAS 的限制措施^[27]。2024 年 2 月 28 日,美国 FDA 宣布,自即日起,在美国市场中将不再销售含有 PFAS 的食品包装^[28]。4 月 24 日,欧洲议会通过了“包装和包装废弃物条例”(Packaging and Packaging Waste Regulation, PPWR)。其中规定,禁止在食品接触包装中使用 PFAS^[29]。我国 GB 9685—2016《食品安全国家标准食品接触材料及制品用添加剂使用标准》未批准 PFOA 和 PFOS 作为食品接触材料及其制品用添加剂^[30]。我国生态环境部已将 PFOA、PFOS 及全氟己烷磺酸(Perfluorohexane sulfonate acid, PFHxS)列入《重点管控新污染物清单》(2023 年版)^[31]中,按照国家有关规定采取禁止、限制、限排等环境风险管控措施。这项政策的落实将对控制食品接触材料中 PFAS 污染起到积极的促进作用。

1.2 非有意添加

NIAS 是在生产过程中非人为添加进食品接触材料中,然而确实存在的物质,包括原辅材料带入的杂质,在生产、经营和使用等过程中的分解产物、污染物以及残留的反应中间产物^[32]。食品接触材料中非功能性的 PFAS 包括 PFAS 聚合物的生产残渣、杂质、副产品和降解产物,以及在生产加工过程中或由原材料而引入的污染物。

BEGLEY 等^[33]的研究认为食品接触用纸制品中的 PFOA 是一种污染物,而非具有功能性的添加剂成分。MONGE BRENES 等^[34]认为,食品接触用纸制品中检测出的 PFOA 和 PFOS 很可能是由于原材料(水、纤维原料等)受到环境污染而带入到终产品中的,应该给予原材料更多的关注,以避免在纸制品中出现 PFAS。BOISACQ 等^[35]也认为比利时市场上销售的纸吸管中出现的 PFAS 可能是由于使用了受污染的原材料,导致了供应链的本底污染。例如,肥料和土地受到 PFAS 污染导致所种植的植物在生长过程中吸收了 PFAS,然后成为了造纸的原材料。另外,多项研究也注意到采用再生纸作为原料加工成的纸制品中,PFAS 的检出情况比全新的纸制品更加显著^[35-38]。这种情况下出现的 PFAS 属

于 NIAS。

2 食品接触用纸与纸制品中 PFAS 的检测类型

针对食品接触用纸与纸制品中 PFAS 污染的检测可以分为两个思路(表 1)。一是开展迁移试验,主要目的是研究 PFAS 从纸制品到食品或食品模拟物中的迁移规律,检测结果代表着 PFAS 迁移到与之接触的食品或食品模拟物中的量。在风险评估中,迁移量通常用来计算消费者由于使用了这件产品而产生可能的 PFAS 暴露量。二是残留量检测,主要目的是了解纸制品的 PFAS 污染情况,检测结果代表了这件纸制品样品中 PFAS 的含量,但并不意味着消费者使用了这件纸制品后就会摄入同样量的 PFAS。

表 1 食品接触用纸与纸制品中 PFAS 检测研究
Table 1 Research on the detection of PFAS in food contact paper and paperboard

样品种类	采样地点,时间	样品预处理	食品模拟物/食品 /提取溶剂	接触方式	辅助手段/接触条件	试验类型	参考文献*
食品接触用纸 (经氟化物处理)	生产商,N/A	N/A	食品:椰子油/黄油/醋/ 巧克力酱/水 食品模拟物:乙醇水溶液(10/20/25/30% v:v)/ 乳化剂	单面接触/ 包裹黄油	100 °C, 15 min 40 °C, 24 h 包裹黄油:4 °C, 40 d	迁移	[33]
纸袋/纸盒/ 纸杯等	丹麦,N/A	残留试验:裁成2× 50 cm ² 迁移试验:裁成10× 10 cm ²	乙醇水溶液(95%)	全浸没于50 mL 聚丙烯离心管	60 °C, 2 h (残留试验采用超声 辅助)	残留/迁移	[58]
纸杯/纸盒/可 微波纸袋等	泰国曼谷,N/A	去除印刷层后剪成 约0.5 cm×0.5 cm	甲醇 人工唾液	不锈钢萃取池	PLE	残留	[44]
包装纸/纸盒/ 可微波纸袋等	希腊雅典,2012年 10~12月	去除印刷层和内容 物后剪成 1 cm ² 小块	甲醇	不锈钢萃取池	PLE	残留	[50]
可微波爆米花 纸袋	西班牙,2013年 年中	去除内容物后粉碎	甲醇	玻璃离心管	FULSE	残留	[54]
包装纸/纸袋/ 烘焙纸等	波兰,N/A	将1 000 cm ² 剪成小 块	乙腈	80 mL试剂瓶	振荡	残留	[49]
包装纸/纸盒/ 可微波纸袋等	埃及,2013年	去除内容物后剪成 小块	乙酸溶液+碱性甲醇	50 mL离心管	振荡	残留	[52]
可微波爆米花 纸袋/纸盒等	N/A	剪成约1 cm ²	甲醇(含1%甲酸)	40 mL容器	FULSE	残留	[55]
可微波爆米花 纸袋	欧洲/美洲/亚洲, 2015~2016年 中国北京,2013~	将1 dm ² 剪成小块	甲醇(含1%甲酸)	40 mL容器	FULSE	残留	[56]
环保纸餐具/汉 堡纸盒等	2015年 美国哥伦布, 2015年	去除印刷层剪成小 于0.5 cm×0.5 cm	提取溶剂:甲醇 食品模拟物:水/乙醇水 溶液(10/30/50%)/油	残留试验:15 mL 聚丙烯离心管 迁移试验:(纸碗) 迁移试验:(纸碗) 灌装	残留试验:振荡/超声 迁移试验:将100 °C 食品模拟液加入纸碗 室温保存15 min 水/乙酸水溶液	残留/迁移	[19]
烘焙纸	韩国,2014年2~ 8月	N/A	食品模拟物:水/乙酸水 溶液(3%)/乙醇水溶液 (50%)/异辛烷	迁移测试池单面 接触	(3%):100 °C, 30 min 乙醇水溶液(50%): 70 °C, 30 min 异辛烷:25 °C, 1 h	迁移	[41]
可微波爆米花 纸袋/午餐纸袋	美国,2018年	粉碎成均匀颗粒	乙醇	50 mL玻璃离心管	FUSLE	残留	[34]

续表

样品种类	采样地点,时间	样品预处理	食品模拟物/食品 /提取溶剂	接触方式	辅助手段/接触条件	试验类型	参考文献*
纸盒/纸袋/烘焙纸/包装纸等	西班牙(1件中国),2018~2019年	剪成6 cm×6 cm	食品:谷物/蒸谷米/婴儿奶粉 食品模拟物:乙醇水溶液(50/95% v:v)/Tenax®	食品:覆盖表面皿中试样 乙醇水溶液:全浸没于表面皿 Tenax®:试样内表面均匀涂抹 食品:实际制作过程	食品:室温,6个月 乙醇水溶液:60 °C,15/30/60 min Tenax®:60 °C,10 d/ 175 °C,15 min	迁移	[42]
可微波一次性纸盘/蛋糕纸	斯堪的纳维亚,2017年/2019年初	食品:无 食品模拟物:剪成2 cm×3 cm	食品:松饼/番茄汤/燕麦粥 食品模拟物:乙醇水溶液(50%和20% v:v)	食品模拟物:全浸没于15 mL聚丙烯离心管	食品:实际制作过程 食品模拟物:70 °C,2 h	迁移	[26]
纸浆纸碗/包装纸/纸袋等	加拿大多伦多,2020年2~3月/8月	剪成2 cm×2 cm	正己烷/异丙醇(4:1 v/v);甲醇/乙腈(1:1 v/v)	15 mL聚丙烯离心管	超声	残留	[51]
快餐包装纸/纸袋等	法国,2021年9~11月	剪成约5 cm×5 cm	甲醇	50 mL聚丙烯离心管	室温超声	残留	[48]
烘焙纸	意大利罗马,2020年11月~2021年7月	1 dm ² 试样切成小块	食品模拟物:乙醇水溶液(95%);乙酸水溶液(3%)	全浸没于玻璃离心管	水浴超声/涡旋	迁移	[36]
披萨纸盒/纸袋/纸托盘/纸碗等	西班牙,N/A	切碎	乙腈:水(40:60 v/v)	50 mL聚丙烯离心管	超声	残留	[53]
纸托盘/纸杯/包装纸/纸盒/纸袋等	越南河内,N/A	去除外层印刷后剪成1 cm ²	甲醇	50 mL聚丙烯离心管	60 °C水浴超声	残留	[37]
纸吸管	比利时,N/A	剪成约0.5 cm×1 cm	甲醇	50 mL聚丙烯离心管	涡旋/超声/振荡过夜	残留	[35]
用于制作热糕点的纸托盘	西班牙/中国,N/A	剪成2 cm×4 cm	Tenax®	表面皿中试样内表面均匀涂抹 Tenax®	40 °C,3天 残留试验:涡旋/超声 迁移试验:在不同温度下(4/20/40/80 °C)	迁移	[38]
可微波爆米花纸袋/纸餐具/纸杯/纸吸管/烘焙纸等	中国广州,N/A	残留试验:剪成0.2 cm×0.2 cm小块 迁移试验:剪成5 cm×2 cm小块	提取溶剂:甲醇 食品模拟物:水/乙醇水溶液(10/30/50/95%)/乙酸水溶液(4%)	残留试验:15 mL聚丙烯离心管 迁移试验:50 mL聚丙烯离心管	分别接触不同时间(15/30/60/120 min); 可微波爆米花纸袋在700 W/2 450 MHz下微波加热3 min	残留/迁移	[21]

注:N/A:文献中未提供;*表中文献按发表时间排列

2.1 迁移试验

迁移试验一般采用食品或食品模拟物作为测试介质,而由于食品模拟物具有某类食品的典型共性,并且基质相对简单易于测定而通常作为首选。为了模拟食品接触材料与所盛放/包装食品实际的接触情况,一般可以选择灌装法、迁移测试池法、全浸没法等接触方式开展迁移试验^[39]。正因为要模拟实际的情况,在迁移试验过程中,样品应避免出现在正常使用条件下不会发生的物理性能的改变或变形、融化、溶胀等。

BEGLEY 等^[33]选择代表性食品(黄油、水、食

醋、巧克力酱)和食品模拟物(椰子油、不同浓度乙醇水溶液、离子型和非离子型乳化剂)开展纸制品的迁移试验以测定 PFAS。由于纸制品通常在短间接接触高温食物,研究人员使用迁移测试池^[40]让纸制品与食品或食品模拟物在 100 °C 下单面接触 15 min 来模拟这一过程。此外,为尽可能接近真实的使用条件,实验人员使用经 PFAS 处理的纸包裹黄油在 4 °C 下存储 40 d,发现与黄油相比,采用单纯的植物油作为食品模拟物会低估 PFAS 的迁移量。CHOI 等^[41]也采用类似于迁移测试池单面接触的方式,针对在韩国采集的烘焙用纸开展了迁移试验,但并未

在4类常见的食品模拟物(水、4%乙酸水溶液、50%乙醇水溶液和正庚烷)中检测到PFAS。

相对于塑料制品,纸制品由于本身材料和工艺所限,更容易受到迁移试验条件(温度、时间)或是食品模拟物(试剂)的影响而出现变形、渗漏等情况。因此用食品作为测试介质有时也是不得已而采取的更加合理的方式。针对这一问题,许多研究对比了食品接触用纸与纸制品中的PFAS分别向食品和食品模拟物中迁移的规律。例如,ZABALETA等^[42]的研究发现干性食品模拟物(聚2,6-二苯基-对苯醚,Tenax®)可能会低估部分种类PFAS的迁移,但这种低估也可能来自实验中Tenax®的接触条件(60℃,10 d和175℃,15 min)不足以模拟实际食品室温6个月的接触条件。LERCH等^[27]的研究则发现PFAS向食品模拟物的迁移水平明显高于向食品的迁移水平,说明50%乙醇水溶液可以模拟部分含脂肪的食物,如燕麦粥和松饼。欧盟联合研究中心(Joint Research Centre, JRC)在2023年发布的《与食品接触的厨具制品的试验条件:塑料、金属、硅树脂和橡胶、纸和纸板》技术报告^[43]中认为食品中特定迁移试验的结果始终优先于食品模拟物中的结果。

不同类型的食品接触用纸与纸制品,其迁移试验中的接触方式也有所差异。对于容器型纸制品,可以采用灌装的方法将食品或食品模拟物加入到器皿中,模拟真实的使用情况。例如,YUAN等^[19]将预先在密封玻璃管中加热到100℃的水、乙醇水溶液、油等食品模拟物灌入纸碗中,进行15 min的短间接接触,再测定模拟物中的PFAS迁移量。

为了避免纸制品在迁移试验过程中发生物理变化而导致试验失败的情况出现,有些研究者将纸制品样品制成特定面积的试样,并完全浸没于液态食品模拟物中来开展迁移试验^[26]。例如,SONEGO等^[36]将1 dm²的纸制品样品切成小块后,浸没于95%乙醇水溶液和3%乙酸水溶液中,分别采用3种不同的迁移(提取)试验条件来提取PFAS:1)在60℃下超声提取15 min后涡旋振荡5 min;2)在20℃下超声提取15 min后涡旋振荡15 min;3)涡旋振荡1 h。显然,这3种条件并不是模拟真实的应用场景,而是为了增加PFAS的迁移量。类似地,也有一些研究仅使用食品模拟物作为提取溶剂,但提取(接触)条件未模拟真实的纸制品使用条件^[44]。这种部分采用迁移试验概念的研究所测定的结果会导致PFAS暴露量的高估,但这对于保护消费者的健康是有积极作用的。

对于有明确用途的纸制品,有的研究也根据实际情况选择模拟物来选择迁移试验条件。例如

VERA等^[38]采集了专门用于烘焙并且具有防水防油功能的纸与纸制品,根据欧盟10/2011法规^[45]中的规定,将干性食品模拟物Tenax®按照0.32 g/dm²的标准均匀涂抹在预先制备好的2 cm×4 cm的样品上。在40℃下,于表面皿中保存3 d,再测定Tenax®中的PFAS迁移量。CHEN等^[21]将可微波爆米花纸袋置于微波炉中,在700 W/2 450 MHz的条件下微波加热3 min,比较了微波加热前后检出PFAS的变化。

纸制品在接触液态食品模拟物时容易出现变形、渗漏等情况,因此,我国GB 4806.8—2022《食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品》中特别规定:对于不适合采用液态食品模拟物进行迁移试验的食品接触用纸和纸板材料及制品,可采用实际或预期接触的食品或有科学证据支持的其他食品模拟物进行测试^[46]。这可能是前述迁移试验研究在测试介质和接触方式现出多元化的原因之一。JRC技术报告^[43]中针对纸制品材质的这种特点给出了“分三步”的实验建议,即参考塑料制品的条件-参考JRC推荐的迁移试验条件-参考JRC推荐的提取实验条件。当然,相对科学的规定也意味着可能的试剂耗材的浪费和工作量的翻倍。因此,为获得更加科学的数据来开展食品接触用纸与纸制品的风险评估,有必要进一步开发适用于纸与纸制品迁移试验的食品模拟物(试剂或材料)或者挖掘适合的典型食品来开展迁移试验。

2.2 残留量检测

除了迁移试验研究之外,还有一些研究对食品接触用纸与纸制品进行了超出实际使用情形的预处理(例如剪碎、粉碎制样等),或者采用一些提取试剂(非食品模拟物)来提取其中的PFAS。这一类实验可以归为PFAS残留量检测。

甲醇和乙腈是分析化学实验中最常用的有机试剂,也是文献中从纸制品提取PFAS最常见的试剂。例如,SCHAIDER等^[47]采集了美国各地快餐店用的纸制品(包括纸袋、纸杯、纸盒、包装纸等),将样品裁剪成大约10 cm×10 cm大小的试样,装入聚丙烯离心管后再采用甲醇作为提取溶剂,在超声辅助下提取PFAS。DUEÑAS-MAS等^[48]和HOANG等^[37]也都采用了类似的方式分别对采集于法国和越南的纸制品进行处理。BOISACQ等^[35]将纸吸管样品剪成0.5 cm~1 cm的小段,也采用甲醇作为提取溶剂,再将试样涡旋和超声后,振荡过夜进行提取。而SURMA等^[49]则用乙腈作为提取溶剂,辅以振荡1 h来增加提取效率。POOTHONG等^[44]和ZAFEIRAKI等^[50]在将纸制品剪成小块后采用加压溶剂萃取的方式,用甲醇作为提取液,来测定其中的PFAS。

为了最大程度地将 PFAS 从纸制品样品中提取出来,部分研究还使用了其他的提取试剂。例如 SCHWARTZ-NARBONNE 等^[51]先用 3 mL 正己烷/异丙醇溶液(4:1, v/v)提取 2 次试样,再用 3 mL 甲醇/乙腈(1:1, v/v)提取 2 次,每个提取步骤还采用了超声处理 30 min。SHOEIB 等^[52]采用乙酸溶液和碱性甲醇分 3 次进行振荡提取;MIRALLES 等^[53]将样品剁碎后,在超声辅助下用乙腈水溶液(40:60, v/v)进行提取。

超声提取是文献中常见的 PFAS 辅助提取措施,以上介绍的研究采用了传统的水浴超声。而为了进一步提高 PFAS 的提取效率,MORETA 等^[54]、ZABALETA 等^[55-56]和 MONGE BRENES 等^[34]均采用聚焦超声波固液萃取(Focused ultrasound solid-liquid extraction, FUSLE)的方式对微波纸袋等纸制品试样中的 PFAS 进行提取。相较于传统的水浴超声, FUSLE 的超声波探头可以使超声波输入功率更加集中和均匀,其性能甚至可以比水浴超声提高 1 000 倍^[57]。

由于纸制品易于粉碎制样,纸制品中 PFAS 的残留量检测比迁移试验更容易开展。实验只需采取一些方法尽可能地测得纸制品样品(本体)中所有 PFAS 的量,而不必担心在迁移试验中可能出现的渗漏等情况,也不需要考虑纸制品样品实际的使用场景和接触的食品类型。在食品接触材料的合规性测试中,通常会用到残留量筛查实验。理论上污染物的残留量会高于其迁移量,因此当目标物质残留量低于该物质的特定迁移限量时,则不必再开展迁移试验,可以判定为合格。而对于 PFAS 的风险评估来讲,虽然残留量研究揭示了纸制品的 PFAS 污染情况,但通常不会用 PFAS 残留量来计算消费者可能的摄入量,因为会高估 PFAS 的健康风险。

3 总结与展望

PFAS 无处不在,并且是“永久的化学品”,已经对生态环境和人类健康构成重大威胁。许多学者认为膳食暴露是 PFAS 进入人体的主要途径。除了作为环境污染物进入食物链之外,食品接触材料中的 PFAS 通过迁移的方式进入到所包装/盛放的食物中,也可能增加消费者的膳食暴露。因此,对食品接触材料中的 PFAS 开展全面科学的风险评估,并在此基础上做出相应的风险管理是至关重要的。

从既往文献可知,食品接触用纸与纸制品中 PFAS 的相关研究侧重点不同,研究方法也呈现出多样性。在开展相关的风险评估时,如果采用文献中的检测数据计算 PFAS 的暴露量,必须对具体的

实验条件等细节加以分析和说明。总体上说,对纸制品中 PFAS 含量高估的数据对于保护消费者的健康是有益的,但是从风险管理的角度讲,一个更加接近真实情况的评估结果才是准确有效的。基于此,建议未来的研究关注以下 3 个方面。一是针对不同工艺生产的食品接触用纸制品开展迁移试验条件研究,以便为风险评估提供更加科学准确的迁移试验数据;二是进一步开发高效可靠的食品和食品模拟物中 PFAS 的测定方法,为迁移试验的开展提供技术保障;三是在对食品接触用纸与纸制品中的 PFAS 开展溯源的工作中,充分发挥检测技术的作用,以便更加有效地服务于监管。

参考文献

- [1] SCHERINGER M. Innovate beyond PFAS[J]. *Science*, 2023, 381(6655): 251-251.
- [2] SECRETARIAT OF THE STOCKHOLM CONVENTION. PFASs listed under the Stockholm Convention[EB/OL]. [2024-05-13]. <https://chm.pops.int/Implementation/IndustrialPOPs/PFAS/Overview/tabid/5221/Default.aspx>.
- [3] MANOJKUMAR Y, PILLI S, RAO P V, et al. Sources, occurrence and toxic effects of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)[J]. *Neurotoxicology and Teratology*, 2023, 97: 107174.
- [4] GLÜGE J, SCHERINGER M, COUSINS I T, et al. An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2020, 22(12): 2345-2373.
- [5] ANTONOPOULOU M, SPYROU A, TZAMARIA A, et al. Current state of knowledge of environmental occurrence, toxic effects, and advanced treatment of PFOS and PFOA[J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 913: 169332.
- [6] BANGMA J, GUILLETTE T C, BOMMARITO P A, et al. Understanding the dynamics of physiological changes, protein expression, and PFAS in wildlife[J]. *Environment International*, 2022, 159: 107037.
- [7] EFSA PANEL ON CONTAMINANTS IN THE FOOD CHAIN (EFSA CONTAM PANEL), SCHRENK D, BIGNAMI M, et al. Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food[J]. *EFSA Journal*, 2020, 18(9): e06223.
- [8] DAUCHY X. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water: Current state of the science[J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2019, 7: 8-12.
- [9] NIELSEN F, FISCHER F C, LETH P M, et al. Occurrence of major perfluorinated alkylate substances in human blood and target organs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(1): 143-149.
- [10] COSTELLO E, ROCK S, STRATAKIS N, et al. Exposure to per- and polyfluoroalkyl substances and markers of liver injury: a systematic review and meta-analysis[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2022, 130(4): 046001.
- [11] CAO Y, NG C. Absorption, distribution, and toxicity of per-

- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the brain: a review[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2021, 23(11): 1623-1640.
- [12] LUO K, LIU X, NIAN M, et al. Environmental exposure to per- and polyfluoroalkyl substances mixture and male reproductive hormones[J]. *Environment International*, 2021, 152: 106496.
- [13] TAIBL K R, DUNLOP A L, BARR D B, et al. Newborn metabolomic signatures of maternal per- and polyfluoroalkyl substance exposure and reduced length of gestation[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 3120.
- [14] FENTON S E, DUCATMAN A, BOOBIS A, et al. Per- and polyfluoroalkyl substance toxicity and human Health review: current state of knowledge and strategies for informing future research[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2021, 40(3): 606-630.
- [15] ZAHM S, BONDE J P, CHIU W A, et al. Carcinogenicity of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid[J]. *The Lancet Oncology*, 2024, 25(1): 16-17.
- [16] 国家发展改革委, 国家发展改革委 生态环境部. 国家发展改革委 生态环境部 关于进一步加强塑料污染治理的意见[EB/OL]. (2020-01-16) [2024-05-13]. https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcfb/tz/202001/t20200119_1219275.html. National Development and Reform Commission, National Development and Reform Commission Ministry of Ecology and Environment Opinions on Further Strengthening Plastic Pollution Control [EB/OL]. (2020-01-16) [2024-05-13]. https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcfb/tz/202001/t20200119_1219275.html.
- [17] UNEP. End plastic pollution: Towards an international legally binding instrument.[EB/OL]//End plastic pollution: Towards an international legally binding instrument. (2022-03-09) [2024-05-13]. <https://www.iucn.org/news/marine-and-polar/202203/unea-resolution-end-plastic-pollution-and-iucn-role-implementation-treaty>.
- [18] SELIN E, WÄNN M, SVENSSON K, et al. Hazardous chemicals in non-polar extracts from paper and cardboard food packaging: an effect-based evaluation[J]. *Environmental Sciences Europe*, 2022, 34(1): 85.
- [19] YUAN G, PENG H, HUANG C, et al. Ubiquitous occurrence of fluorotelomer alcohols in eco-friendly paper-made food-contact materials and their implication for human exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 942-950.
- [20] LI D, ZHANG Z, ZHONG H, et al. The determination of trace per- and polyfluoroalkyl substances and their precursors migrated into food simulants from food contact materials by liquid chromatography-MS/MS and gas chromatography-MS/MS [J]. *LCGC Europe*, 2020, 33(2): 593-602.
- [21] CHEN Y F, LIU T, HU L X, et al. Unveiling per- and polyfluoroalkyl substance contamination in Chinese paper products and assessing their exposure risk[J]. *Environment International*, 2024, 185: 108540.
- [22] BARHOUMI B, SANDER S G, TOLOSA I. A review on per- and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) in microplastic and food-contact materials[J]. *Environmental Research*, 2022, 206: 112595.
- [23] 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.
- [24] DEBNATH M, SARDER R, PAL L, et al. Molded pulp products for sustainable packaging: production rate challenges and product opportunities[J]. *BioResources*, 2022, 17(2): 3810-3870.
- [25] MINET L, WANG Z, SHALIN A, et al. Use and release of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer food packaging in U. S. and Canada [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2022, 24(11): 2032-2042.
- [26] 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.
- [27] THOMAS T, MALEK A, AROKIANATHAR J, et al. Global regulations around PFAS: the past, the present and the future[J]. *International Chemical Regulatory and Law Review*, 2023, 6(1).
- [28] U.S. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. FDA Announces PFAS Used in Grease-Proofing Agents for Food Packaging No Longer Being Sold in the U.S. [EB/OL]. [2024-05-13]. <https://www.fda.gov/food/cfsan-constituent-updates/fda-announces-pfas-used-grease-proofing-agents-food-packaging-no-longer-being-sold-us>.
- [29] EUROPEAN PARLIAMENT. Deal on new rules for more sustainable packaging in the EU. [EB/OL]. [2024-05-13]. <https://www.europarl.europa.eu/news/en/press-room/20240301IPR18595/deal-on-new-rules-for-more-sustainable-packaging-in-the-eu>.
- [30] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准: GB 9685—2016[S]. 北京: 中国标准出版社. National Health and Family Planning Commission. National food safety standard-standard for the use of additives in food contact materials and articles: GB 9685—2016 [S]. Beijing: China Quality and Standards Publishing & Media Co. Ltd., 2016.
- [31] 中华人民共和国生态环境部. 重点管控新污染物清单(2023年版)[EB/OL]. [2024-05-13]. https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk02/202212/t20221230_1009167.html. Ministry of Ecology and Environment. List of New Pollutants for Priority Management(2023)[EB/OL]. [2024-05-13]. https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk02/202212/t20221230_1009167.html.
- [32] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品通用安全要求: GB 4806.1—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. National Health and Family Planning Commission. National food safety standard-the general safety requirements for food contact materials and articles; GB 4806.1—2016 [S]. Beijing: China Quality and Standards Publishing & Media Co. Ltd., 2016.
- [33] BEGLEY T H, HSU W, NOONAN G, et al. Migration of fluorochemical paper additives from food-contact paper into foods and food simulants[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2008, 25(3): 384-390.

- [34] MONGE BRENES A L, CURTZWILER G, DIXON P, et al. PFOA and PFOS levels in microwave paper packaging between 2005 and 2018 [J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2019, 12(3): 191-198.
- [35] BOISACQ P, DE KEUSTER M, PRINSEN E, et al. Assessment of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in commercially available drinking straws using targeted and suspect screening approaches [J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2023, 40(9): 1230-1241.
- [36] SONEGO E, DI FILIPPO P, RICCARDI C, et al. Occurrence and migration study of chemicals from baking paper and aluminium foil [J]. *Food Chemistry*, 2023, 409: 135260.
- [37] HOANG A Q, TRAN T L, TUYEN L H, et al. Perfluoroalkyl substances in food contact materials: preliminary investigation in Vietnam and global comparison [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(47): 104181-104193.
- [38] VERA P, CANELLAS E, DREOLIN N, et al. The analysis of the migration of per and poly fluoroalkyl substances (PFAS) from food contact materials using ultrahigh performance liquid chromatography coupled to ion-mobility quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC- IMS-QTOF) [J]. *Talanta*, 2024, 266: 124999.
- [39] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则: GB 5009.156—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
National Health and Family Planning Commission. National food safety standard-general principle to the pretreatment for migration test of materials and articles in contact with food: GB 5009.156—2016 [S]. Beijing: China Quality and Standards Publishing & Media Co. Ltd., 2016.
- [40] BEGLEY T, HOLLIFIELD H. Application of a poly (tetrafluoroethylene) single-sided migration cell for measuring migration through microwave susceptor films [J]. *ACS Symposium Series*, 1991(473): 53-66.
- [41] CHOI H, BAE I A, CHOI J C, et al. Perfluorinated compounds in food simulants after migration from fluorocarbon resin-coated frying pans, baking utensils, and non-stick baking papers on the Korean market [J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2018, 11(4): 264-272.
- [42] ZABALETA I, BLANCO-ZUBIAGUIRRE L, BAHARLI E N, et al. Occurrence of per- and polyfluorinated compounds in paper and board packaging materials and migration to food simulants and foodstuffs [J]. *Food Chemistry*, 2020, 321: 126746.
- [43] BELDI G, SENALDI C, ROBOUCH P, et al. Testing conditions for kitchenware articles in contact with foodstuffs: plastics metals, silicone & rubber, paper & board: JRC134290[R/OL]. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2023.
- [44] POOTHONG S, BOONTANON S K, BOONTANON N. Determination of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in food packaging using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 205-206: 139-143.
- [45] EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with foodText with EEA relevance [EB/OL]. [2024-05-13]. [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/? uri=CELEX%3A02011R0010-20230831](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02011R0010-20230831).
- [46] 国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品: GB 4806.8—2022 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
The National Health Commission, State Administration for Market Regulation. National food safety standard-food contact paper and paperboard materials and products: GB 4806.8—2022 [S]. Beijing: China Quality and Standards Publishing & Media Co. Ltd., 2022.
- [47] 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.
- [48] DUEÑAS-MAS M J, BALLESTEROS-GÓMEZ A, DE BOER J. Determination of several PFAS groups in food packaging material from fast-food restaurants in France [J]. *Chemosphere*, 2023, 339: 139734.
- [49] SURMA M, WICZKOWSKI W, ZIELIŃSKI H, et al. Determination of selected perfluorinated acids (PFCA) and perfluorinated sulfonates (PFAS) in food contact materials using LC-MS/MS [J]. *Packaging Technology and Science*, 2015, 28(9): 789-799.
- [50] ZAFEIRAKI E, COSTOPOULOU D, VASSILIADOU I, et al. Determination of perfluorinated compounds (PFCs) in various foodstuff packaging materials used in the Greek market [J]. *Chemosphere*, 2014, 94: 169-176.
- [51] SCHWARTZ-NARBONNE H, XIA C, SHALIN A, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in Canadian fast food packaging [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2023, 10(4): 343-349.
- [52] SHOEIB T, HASSAN Y, RAUERT C, et al. Poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in indoor dust and food packaging materials in Egypt: Trends in developed and developing countries [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1573-1581.
- [53] MIRALLES P, BESER M I, SANCHÍS Y, et al. Determination of 21 per- and poly-fluoroalkyl substances in paper- and cardboard-based food contact materials by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry [J]. *Analytical Methods*, 2023, 15(12): 1559-1568.
- [54] MORETA C, TENA M T. Determination of perfluorinated alkyl acids in corn, popcorn and popcorn bags before and after cooking by focused ultrasound solid-liquid extraction, liquid chromatography and quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1355: 211-218.
- [55] ZABALETA I, BIZKARGUENAGA E, BILBAO D, et al. Fast and simple determination of perfluorinated compounds and their potential precursors in different packaging materials [J]. *Talanta*, 2016, 152: 353-363.
- [56] ZABALETA I, NEGREIRA N, BIZKARGUENAGA E, et al. Screening and identification of per- and polyfluoroalkyl substances in microwave popcorn bags [J]. *Food Chemistry*, 2017, 230: 497-506.
- [57] PÉREZ R A, ALBERO B. Ultrasound-assisted extraction methods for the determination of organic contaminants in solid and liquid

- samples[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2023, 166: 117204.
- [58] TRIER X, GRANBY K, CHRISTENSEN J H. Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2011, 18 (7): 1108-1120.

[上接第1055页]

著作或编著:[序号] 主要责任者. 文献题名[文献类型标志]. 其他责任者. 版本项(版次为第一版的不用标明). 出版地:出版者,出版年:起页-止页.

举例 图书:[3] 吴阶平,裘法祖,黄家驹. 外科学[M]. 4版. 北京:人民卫生出版社, 1979: 82-93.

译著:[4] ZIEGIER E E, FILER L J. 现代营养学[M]. 闻之梅,陈君石,译. 7版. 北京:人民卫生出版社, 1998: 126-129.

著作中的析出文献:[序号] 析出文献主要责任者. 析出文献题名[文献类型标志]//原文献主要责任者. 原文献题名. 版本项. 出版地:出版者,出版年:析出文献起页-止页.

举例 [5] 白书农. 植物开花研究[M] // 李承森. 植物科学进展. 北京:高等教育出版社, 1998: 146-163.

会议文献中的析出文献:[序号]析出文献主要责任者. 析出文献题名[文献类型标志/文献载体标志]//会议文献主要责任者. 会议文献题名:其他题名信息. 出版地:出版者,出版年:析出文献起页-止页[引用日期]获取和访问路径.

举例 [6] 董家祥,关仲英,王兆奎,等. 重症肝炎的综合基础治疗[C]//张定凤. 第三届全国病毒性肝炎专题学术会议论文汇编,南宁,1984. 北京:人民卫生出版社, 1985: 203-212.

科技报告:著录格式同著作或编著.

举例 [7] World Health Organization. Factors regulating the immune response: report of WHO Scientific Group [R]. Geneva:WHO,1970:1-74.

法令、条例:[序号]主要责任者. 题名[文献类型标志]. 公布日期.

举例 [8] 中华人民共和国全国人民代表大会. 中华人民共和国著作权法[A]. 2012-03-31.

标准:[序号]主要责任者. 标准名称:标准编号[文献类型标志]. 出版地:出版者,出版年.

举例 [9] 全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会. 科学技术期刊编排格式:GB / T 3179—1992 [S]. 北京:中国标准出版社,1992.

电子文献:[序号]主要责任者. 题名[文献类型标志 / 文献载体标志]. 出版地:出版者,出版年(更新或修改日期) [引用日期]. 获取和访问路径.

举例 [10] 肖钰. 出版业信息迈入快道 [EB/OL]. (2001-12-19) [2002-04-15]. <http://www.creader.com/news/20011219/200112190019.html>.

专利文献:[序号]专利申请者. 题名:专利国别,专利号[P]. 公告或公开日期.

3 声明

本刊已进入中国所有主要期刊数据库,本刊所付稿酬已包含这些数据库的稿酬。编辑部对来稿将作文字性修改,若涉及内容修改会与作者商榷。编辑部收到稿件后,于3个月内通知处理意见。投稿6个月后如未收到修稿或录用通知,作者可自行处理稿件,所收稿件纸质版概不退还。来稿一经采用,即收取版面费,按规定向作者支付稿酬,并赠送杂志。

4 投稿

投稿请登录《中国食品卫生杂志》网站 <http://www.zgspws.com>,并同时邮寄单位介绍信和稿件纸版1份(需第一作者、通信作者和副高以上作者签名)。来稿中应有清楚完整的作者通信地址、联系电话和E-mail地址。编辑部地址:北京市朝阳区广渠路37号院2号楼802室《中国食品卫生杂志》编辑部 邮政编码:100021 电话:010-52165596 E-mail:spws462@163.com