

团体标准《食品接触用纸和纸板及制品中总有机氟含量的测定》编制说明

一、任务来源及起草单位

1、任务来源、起草单位、起草人

全氟和多氟化合物（Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFAS）是广泛存在于环境和消费者制品中的一类持久性污染物，这类化合物具有较高化学稳定性、低生物/环境降解特性，与人类健康风险问题密切相关，因此PFAS的存在受到全社会的担忧和关注。环境中的PFAS可通过饲养、加工动植物等进入食品供应链，少量PFAS也可能通过食品接触的方式进入到食品中。对于食品接触用纸材料，一些有意添加或非有意添加的PFAS，可能对人类健康形成安全隐患。

在全球食品安全需求不断增强的驱动下，含PFAS的添加助剂、产品的生产被逐步管控替代，以减少接触有害或潜在危害的PFAS。然而由于PFAS的准确数量尚不清楚，这一组别化合物并未得到有效的监管，仅少数已知的PFAS物质，比如全氟辛酸（PFOA）、全氟辛烷磺酸（PFOS）等受到限量水平的管控，或者将总氟、总有机氟含量用于快速筛查食品接触材料中是否存在PFAS。此外，国外不同地区对此监管水平也存在分歧，未达成一致。为了评价行业内食品接触用纸和纸板及制品中氟化物水平的合规性，规范食品接触用纸和纸板及制品的生产和使用，亟需制定符合我国国情的食品接触用纸和纸板及制品中总氟含量测定技术规范。

目前，国内外已有食品、固体废物和水质中氟含量测定的标准方法，以及食品接触材料中单个有机氟化物（全氟辛酸、全氟辛烷磺酸等）的检测，但缺乏用于食品接触材料中总氟含量检测的技术规范和标准方法。本标准旨在建立适用于食品接触用纸和纸板材料及制品中总氟含量的测定和计算方法，以帮助相关企事业单位建立并掌握总氟的测试体系和方法，规范行业内纸制品中氟化物的安全与管控。

受中国食品工业协会委托，广州海关技术中心……等单位和中国食品工业协会食品接触材料专业委员会共同参与了《食品接触用纸和纸板及制品中总有机氟含量的测定》团体标准的起草工作。

本标准主要起草人有……：。

2、主要起草过程

根据《团体标准管理规定》的要求，起草工作组于 2023 年 7 月开始正式启动标准起草工作，收集整理了国内外相关法规和标准要求，并进行分析、研究确定标准制订的内容，就相关重点问题于 2023 年 8 月-2024 年 1 月期间多次召开专题讨论，咨询企业和专家意见，在此基础上形成了标准草案，2023 年 1 月 XX 日至 2023 年 2 月 XX 日定向征求行业意见。根据截至 2023 年 2 月 XX 日收集到的意见对征求意见稿进一步修改，形成标准征求意见

二、标准制订的基本原则和依据

国内外对全氟和多氟烷基化合物 PFAS 的监管要求各不相同，但都明确要求不得在食品包装中添加使用 PFAS 类物质。欧盟斯德哥尔摩公约 POPs 法规（EU 2019/1021）限制物品中全氟辛酸 PFOA 含量不得超过 0.025 mg/kg，(EC) 1907/2006 REACH 法规附录 XVII 修正提案规定除聚合态的 PFAS 之外，单个 PFAS 含量不超过 0.025 mg/kg、全氟化合物总量不超过 0.25 mg/kg，而包括聚合态 PFAS 在内的总氟含量不得超过 50 mg/kg；在丹麦第 681/202 号行政命令中明确规定食品接触用纸和纸板中不得有意添加使用 PFAS，且总有机氟含量应小于 20 mg/kg；在美国部分州中限制食品包装中总有机氟含量需小于 100 mg/kg；而中国食品接触材料采用正向清单管理，未被授权的 PFAS 类物质在 FCM 中不得使用。

总氟、总有机氟、可提取有机氟含量已经成为快速筛查食品接触材料中是否存在 PFAS 的重要指标。目前，GB/T 5009.18-2003、GB/T 13083-2018 等国家标准对食品、饲料等产品中氟的测定进行了规定，现有 GB 31604.35-2016 也规定了针对食品接触材料及制品中 PFOS 和 PFOA 两种有机氟化物的残留量测试方法，但无法对食品接触材料中总有机氟化物的总残留量做出测试要求。国外 BS EN 14582-2016、EPA Draft Method 1621、DIN 38409-59 等法规规定了环境样品（比如废水等）中所有氟化合物或氟离子等的测定，但这些方法并不直接适用于食品接触材料及制品。

经前期调研和文献阅读发现，总有机氟的含量通过总氟含量减去无机氟含量计算得出，无机氟的主要测定方法是离子色谱，因此本标准建立了有关食品接触用纸和纸板及制品中无机氟的含量测定以及总有机氟的计算方法。总氟有关的标准文本已单独撰写。

有关法规：

序号	时间	国家/地区	核心内容
1	2020/07/01	丹麦	第 681/2020 号行政命令： 食品接触用纸和纸板中不得使用 PFAS，总有机氟 < 20 mg/kg。

2	2020/07/04	欧盟	斯德哥尔摩公约 POPs 法规： PFOA 及其盐类：≤0.025 mg/kg； PFOA 相关化合物：≤1 mg/kg。
3	2023/01/01	美国	AB 1200： 食品包装中总有机氟<100 mg/kg； PFAS 类物质：不得故意使用。
4	2023/03/22	欧盟	(EC) 1907/2006 REACH 法规附录 XVII 修正提案： 单个 PFAS（不包括聚合态 PFAS）：≤0.025 mg/kg； PFAS 总和（不包括聚合态 PFAS）：≤0.25 mg/kg； 总氟（包括聚合态 PFAS）：≤50 mg/kg。
5	-	中国	未授权 PFAS 类物质不得添加使用； PFOA、PFOS 检出限<1.0 ng/g。

有关标准：

序号	分类	标准编号	标准名称
1	国外	BS EN 14582-2016	废弃物表征-卤素和硫含量-封闭系统中的氧气燃烧和测定方法
2	国外	EPA Draft Method 1621	在线燃烧-离子色谱联用(CIC)测定水体中可吸附有机氟 (AOF) 的筛选方法
3	国外	DIN 38409-59	在线燃烧-离子色谱联用(CIC)测定可吸附有机氟、氯、溴、碘 (AOF、AOCl、AOBr、AOI)
4	国家	ISO 10304-1: 2009	水质 液相离子色谱法测定溶解阴离子
5	国家	GB 31604.35-2016	食品接触材料及制品 全氟辛烷磺酸 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 的测定

有关文献：

序号	参考文献
1	Title: Total Fluorine Measurements in Food Packaging: How Do Current Methods Perform? DOI: https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00700

2	Title: Per- and polyfluoroalkyl substances and fluorine mass balance in cosmetic products from the Swedish market: implications for environmental emissions and human exposure DOI: http://dx.doi.org/10.1039/C8EM00368H
3	Title: Ion Selective Electrode (ISE) Method for Determination of Total Fluorine and Total Organic Fluorine in Packaging Substrates DOI: https://www.mdpi.com/2409-9279/6/1/10
4	Title: Improved total organic fluorine methods for more comprehensive measurement of PFAS in industrial wastewater, river water, and air DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119859

三、方法概述

1. 基本信息

本文件规定了食品接触用纸和纸板及制品中无机氟含量的测定方法，食品接触用纸和纸板及制品中有机氟含量通过总氟和无机氟相减计算得出。本方法适用于原纸、印刷防油纸、纸浆模塑纸制品等纸材料及制品中所有含氟化合物的总量测定（以氟计）。

2. 方法原理

将收集的纸样剪裁成碎片，必要时粉碎研磨至棉絮状，加入去离子水作为无机氟的提取溶剂，在室温下超声提取一段时间，然后通过离子色谱法进行分析定量。可根据氟离子在色谱柱的保留特性实现分离，用电导检测器对氟离子的响应进行检测。以氟标准溶液为参考，确定未知样液中的氟离子色谱峰，并以峰面积采用外标法定量出纸样中无机氟的含量。纸样中有机氟含量通过总氟含量扣减掉无机氟含量的方式计算得出。

3. 标准品及标准溶液配制

3.1 标准品

a) 氟离子标准水溶液：1000 mg/L。

3.2 氟离子标准储备液（100 mg/L）

准确移取 5 mL 氟标准水溶液（1000 mg/L）于 50 mL 容量瓶，用水稀释定容至刻度，混匀。保存于 2~8 °C 环境下，一个月内有效。

3.3 氟离子标准工作液（0~1000 µg/L）

分别移取适量标准储备液于 50 mL 容量瓶，加入 20 mL 总离子强度缓冲溶液，并用水稀释定容至刻度，配制得到氟离子系列工作溶液。保存于在 2~8 °C 避光环境下，7 日内有效。

六、方法的研制和实验条件的确定

本实验室所用在线燃烧-离子色谱系统为瑞士万通 930 离子色谱系统。

1. 纸样制备

所收集的纸样包括了原纸、纸杯、纸碗等制品，均涂覆有聚合物疏水防油层。为了充分提取纸样中无机氟，需对纸样进行提前处理，比如剪裁碎片、液氮冷冻粉碎、裁剪研磨粉碎等方式。在方法优化过程中，对比了三种方式对无机氟含量，以及总有机氟含量的影响，结果发现，液氮冷冻粉碎的处理效果无明显优势，剪裁碎片或研磨粉碎处理成棉絮状较为简单快速，但对总有机氟含量的影响均较小，无明显差异。故本方法对纸板类材料及制品进行剪裁后粉碎成棉絮状，而对于小克重类型食品接触用纸可直接裁剪成小碎片（0.5 cm × 0.5 cm 以下）。

2. 无机氟提取条件

经前期实验，粉碎成棉絮状的纸样具有蓬松吸水特性。作为提取剂的超纯水应足够完全淹覆盖纸样，并满足离子色谱系统单次分析的体积要求。参考文献（序号 3）中关于食品包装中无机氟的提取，称量 0.5 g（精准至 0.01 g）处理后样品，加入 30 mL 水作为提取溶剂，密封后进行超声提取 60 min。

3. 离子色谱条件

对于离子色谱系统，淋洗液体系、流速、温度、进样体积等会不同程度地影响离子的分析效果，部分因素与离子色谱系统固有属性、色谱柱等有关，比如瑞士万通其 Metrosep A Supp 色谱柱多支持碳酸盐淋洗液，此外国产仪器及其色谱柱也多用到氢氧根体系的淋洗液。不同色谱柱的最佳使用参考流速也不尽相同。因此，离子色谱条件可根据厂家条件，按照仪器说明书对其测量条件和参数（包括淋洗液、流速、温度）进行优化，并要求满足目标氟离子峰与乙酸等杂质等的分离度不低于 1.2，且结果具有良好重现性。此外，起草组经前期实验发现，所收集纸样品间无机氟含量较小，占总氟含量的比例不超过 5% 左右。为提高方法灵敏度，本标准建议采用 200 μL 的进样体积，以满足更低的检出限，有利于更好地监控 PFAS 类物质是否存在于纸制品中。

4. 标准工作曲线及相关系数

在上述测试条件下，氟离子标准储备液和系列标准工作溶液的配制如表1~2所示。

表1. 氟离子标准储备液的配制

上级标准溶液	移取体积, mL	最终定容体积, mL	最终标准溶液氟浓度
氟标准溶液, 1000 mg/L	5	50	100 mg/L

表2. 氟离子标准工作溶液的配制

上级标准溶液	移取体积, mL	最终定容体积, mL	最终标准溶液氟浓度
100 mg/L	5	50	10 mg/L
10 mg/L	5	50	1000 µg/L
1000 µg/L	25	50	500 µg/L
1000 µg/L	20	50	400 µg/L
1000 µg/L	15	50	300 µg/L
1000 µg/L	10	50	200 µg/L
1000 µg/L	5	50	100 µg/L
100 µg/L	25	50	50 µg/L
100 µg/L	20	50	40 µg/L
100 µg/L	15	50	30 µg/L
100 µg/L	10	50	20 µg/L
100 µg/L	5	50	10 µg/L
100 µg/L	2.5	50	5 µg/L
100 µg/L	1	50	2 µg/L
100 µg/L	0.5	50	1 µg/L
100 µg/L	0	50	0 µg/L

通过进样多个低浓度氟离子溶液，确定氟离子在上述仪器条件下的峰参考保留时间。如图1所示，在20 µg/L浓度下氟离子的出峰时间约为3.75 min。其余色谱峰为其余阴离子的特征，比如氯、溴等。

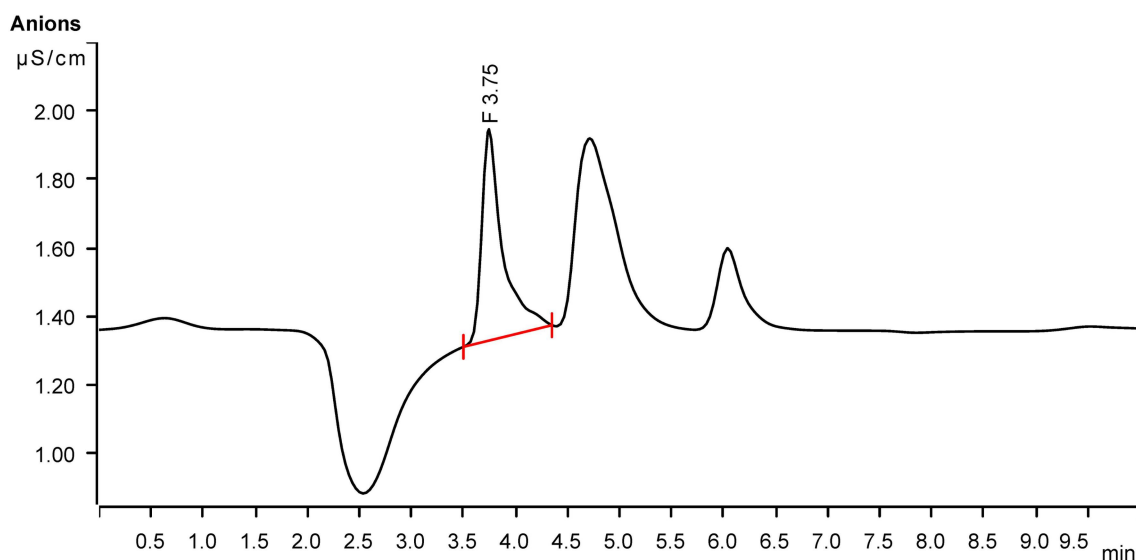


图1. 20 µg/L氟标准溶液的色谱图（保留时间：3.75 min）

在上述测定条件下，将氟离子系列标准溶液由低到高浓度分别进样，经离子色谱分离后，以峰面积对标准溶液浓度绘制并计算标准回归曲线。如表4所示，在多个线性范围内回归方程均具有良好的线性，相关系数均在0.99以上（图2），可满足纸样中无机氟含量范围的分析测定要求。

表3. 多段线性范围内氟离子的标准工作曲线

标准曲线	线性范围, µg/L	R ²	一次项	常数项
$Y = 0.003855 X - 0.021708$	10 ~ 500	0.9989	0.0039	-0.0217

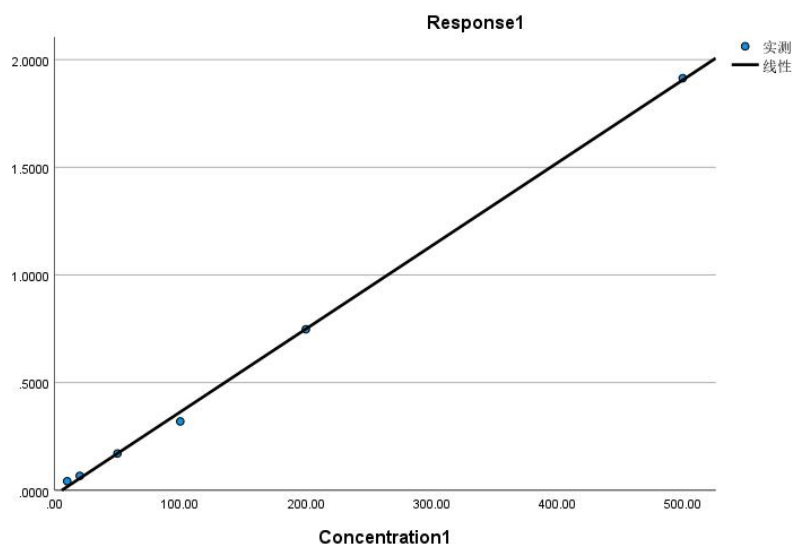


图2. 氟离子标准曲线：10 µg/L~500 µg/L

5. 方法检出限和方法定量限的验证

5.1 LOD、LOQ 的估算

参考国家标准《GB 31604.59-2023 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 化学分析

方法验证通则》，将信号(S)与噪声(N)的比值为3时所对应的浓度作为估算检出限(LOD)，以信号与噪声比值为10左右时所对应浓度为估算定量限(LOQ)。在空白进样情况下，如图3所示，保留时间在4 min左右有杂峰，视为噪声。以2 μg/L 氟离子工作溶液多次进样分析，按照《GB/T 34672-2017 化学试剂 离子色谱法测定通则》计算仪器检出限(LOD, S/N=3)和定量下限(LOQ, S/N=10)分别为3.50 μg/L和11.67 μg/L，近似分别以5 μg/L、10 μg/L作为仪器估算检出限和定量限。以5 μg/L和10 μg/L 氟离子标准溶液进样，满足信噪比要求，因此以5 μg/L、10 μg/L为仪器检出限和定量限，并按照样品称样量50 mg和吸收液体积5.6 mL进行计算，分别以0.3 mg/kg作为方法估算检出限 LOD、以0.6 mg/kg作为方法估算定量限 LOQ。

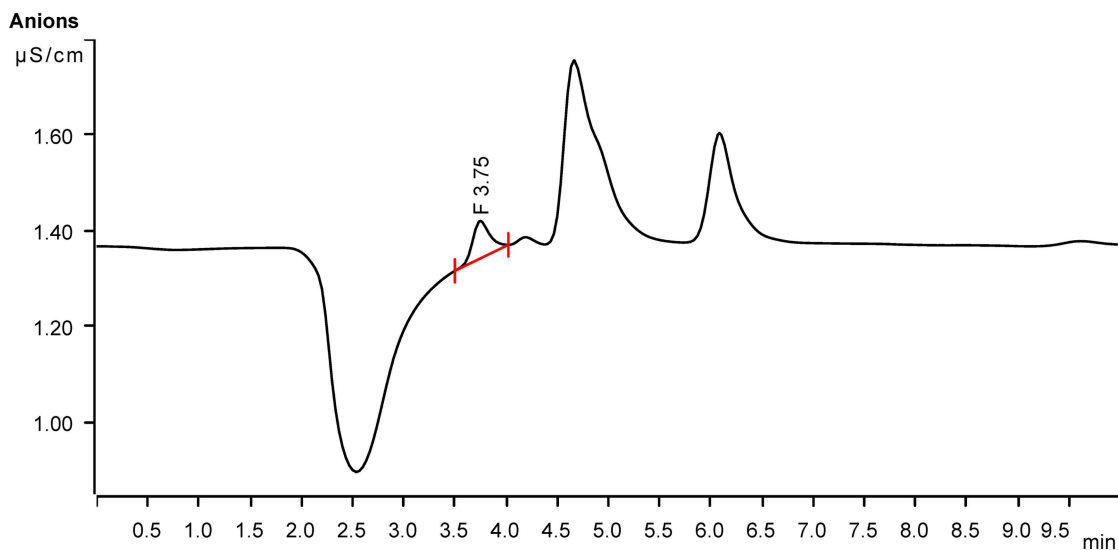


图3. 空白样品下的离子色谱图

5.2 LOD 的测试验证

因无法选取到合适空白样品基质，采用添加估算空白标样法进行 LOD 测定试验。在洁净 50 mL 塑料离心管中准确加入 150 μL 的 1 μg/mL 氟离子标准溶液后，加入 30 mL 超纯水并超声 60 min。独立 LOD 测定的平均响应高于空白响应值，且信号(S)与噪声(N)的比值为2.4左右。因此本方法确定方法检出限为0.3 mg/kg。

5.3 LOQ 的测试验证

以某一低克重纸袋制品为代表性样品，采用样品加标(0.6 mg/kg)的方式进行6次独立测试。准确称量0.5 g(精准至0.1 mg)裁剪后的纸样于洁净塑料离心管中，向纸样上准确300 μL的1 μg(F)/mL 氟离子标准溶液(0.3 μg F-)后摇晃混匀后放置干燥，向离心管内移

取加入 30 mL 超纯水作为提取溶剂后超声下萃取 60 min。样品色谱图中氟离子响应基本接近空白样品，无机氟含量小于 LOD，6 次独立试验的加标回收率如表 4 所示。本方法确定无机氟的离子色谱法定量下限为 0.6 mg/kg，基本满足统计学正确度和精密度要求。

表 4. 方法 LOQ 的样品加标验证

未加标样品	n.d.: <LOD							
测试结果	#1	#2	#3	#4	#5	#6	平均值	RSD (%)
	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
加标样品	加标浓度: 0.6 mg/kg							
测试结果	#1	#2	#3	#4	#5	#6	平均值	RSD (%)
	0.49	0.51	0.47	0.55	0.45	0.47	0.48	8.61%
回收率 (%)	81.81%	85.03%	78.59%	91.46%	75.38%	78.59%	81.81%	7.03%

6. 正确度、精密度验证

准确称量 0.5 g 某代表性样品于洁净塑料离心管中，分别添加三个浓度水平：0.6 mg/kg（300 μ L 的 1 μ g(F)/mL 氟离子标准溶液）、1.2 mg/kg（60 μ L 的 10 μ g(F)/mL 氟离子标准溶液）、3 mg/kg（150 μ L 的 10 μ g(F)/mL 氟离子标准溶液）的标样，并进行 6 次独立平行试验。如表 5 所示，每个浓度水平测定 6 次，多次测量的相对标准偏差均小于 10%，回收率在 80%~120%之间。

表 5. 三个水平加标样品的正确度和精密度验证

未加标样品	n.d.							
测试结果	#1	#2	#3	#4	#5	#6	平均值	RSD (%)
	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
加标样品#1	加标浓度: 0.6 mg/kg							
测试结果	#1	#2	#3	#4	#5	#6	平均值	RSD (%)
	0.49	0.51	0.47	0.55	0.45	0.47	0.48	8.61%
回收率 (%)	81.81%	85.03%	78.59%	91.46%	75.38%	78.59%	81.81%	7.03%
加标样品#2	加标浓度: 1.2 mg/kg							
测试结果	#1	#2	#3	#4	#5	#6	平均值	RSD (%)
	1.32	1.36	1.36	1.32	1.40	1.42	1.36	2.89%
回收率 (%)	100.06%	103.28%	103.28%	100.06%	106.49%	108.10%	103.54%	3.17%
加标样品#3	加标浓度: 3 mg/kg							
测试结果	#1	#2	#3	#4	#5	#6	平均值	RSD (%)
	2.67	2.59	2.67	3.12	2.73	2.67	2.74	6.85%

回收率 (%)	85.05%	82.48%	85.05%	99.85%	86.98%	85.05%	87.41%	7.16%
---------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	-------

7. 实验室间样品测试对比

按照上述实验方法，将所收集食品接触用纸和纸板及制品分发给 4 家研究实验室进行测试总氟和无机氟，对比结果如表 6、表 7 所示。从总氟的研究结果来看，回收得到的纸样总氟含量具有较好一致性，不同研究实验室的水提取无机氟含量都不明显，小于各单位仪器检出限。因此，同一样品计算得到的总有机氟含量的相对标准偏差小于 15%，具有较好准确度。

表 6. 不同实验室间样品总氟含量测试平均结果对比 (mg/kg)

样品编号	1#	2#	3#	#4	#5	#6	平均值	相对标准偏差
S1	44.0	53.2	54.1	51.3	52.5	53.9	51.5	7.4%
S2	73.0	67.5	68.1	56.0	57.0	63.9	64.2	10.4%
S3	20.0	19.2	18.9	17.5	18.0	16.6	18.4	6.8%
S4	62.0	54.7	55.8	58.1	59.2	64.2	59.0	6.1%
S5	99.0	101.6	101.2	99.4	98.5	98.2	99.6	1.4%
S6	89.0	79.4	79.6	72.3	74.3	81.5	79.4	7.4%

表 7. 不同实验室间样品无机氟含量测试平均结果对比 (mg/kg)

样品编号	1#	2#	3#	#4	#5	#6	平均值
S1	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
S2	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
S3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
S4	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
S5	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
S6	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3

表 7. 不同实验室间样品总有机氟含量测试平均结果对比 (mg/kg)

样品编号	1#	2#	3#	#4	#5	#6	平均值	相对标准偏差
S1	43.7	52.9	53.8	51.0	52.2	53.6	51.2	7.4
S2	72.7	67.2	67.8	55.7	56.7	63.6	63.9	10.4
S3	19.7	18.9	18.6	17.2	17.7	16.3	18.1	6.9
S4	61.7	54.4	55.5	57.8	58.9	63.9	58.7	6.2

S5	98.7	101.3	100.9	99.1	98.2	97.9	99.3	1.4
S6	88.7	79.1	79.3	72.0	74.0	81.2	79.1	7.4

8. 结论

综上所述，以上离子色谱法操作简单、自动化程度高、重复性好，且不同实验室间均具有较高的准确度，其他技术指标等均符合要求，适合实际工作使用。