

## 专家论坛专栏

**编者按:**食品安全问题除了食品本身的安全性,接触材料对食品的污染也需要给予足够的重视和严格的监管。本期专家论坛栏目邀请专家分别从食品加工、包装环节中接触材料可能对食品造成的污染及人体健康的危害等相关问题进行了阐述并提出对策。希望通过专家的分析和建议,能为预警食品接触材料安全状况提供有益帮助。  
(栏目策划:李 宁)

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2014.06.002

文章编号:2095-6002(2014)06-0009-04

引用格式:刘旭辉,张朝晖,裴国新,等.食品接触材料中含氟涂料的安全性问题研究.食品科学技术学报,2014,32(6):9-12.



LIU Xuhui, ZHANG Zhaohui, PEI Guoxin, et al. Research on safety issues of fluoride coatings in food contact materials. Journal of Food Science and Technology, 2014,32(6):9-12.

## 食品接触材料中含氟涂料的安全性问题研究

刘旭辉, 张朝晖\*, 裴国新, 李佳慧, 李 靖

(北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 北京 100026)

**摘 要:**概述食品接触材料中含氟涂料的安全性现状,针对含氟涂料中的全氟化合物的危害所涉及的国内外对其相关的法律法规及检测方法进行介绍,对今后的含氟涂料发展方向提出了建议。

**关键词:**食品接触材料;含氟涂料;全氟化合物;安全性

**中图分类号:**TS206.4

**文献标志码:**A

食品接触材料(food contact materials, FCM)是指包装、盛放食品用的纸、竹、金属、搪瓷、陶瓷、塑料、橡胶、天然纤维、化学纤维、玻璃制品和接触食品的涂料<sup>[1]</sup>。防粘涂料由于其特殊的防油、防水性能在食品接触材料中的应用越来越广泛。含氟涂料具有优异的耐腐蚀性和耐高温性已成为食品加工行业必不可少的涂料,主要应用于电饭锅、煎烤器、油炸锅、炒菜锅、电火锅、三明治烤盘、章鱼丸机、微波炉内层等不粘锅产品,糖果包装纸,烘烤模具等。含氟涂料包括聚氟乙烯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯等,其中聚四氟乙烯最常用。由于含氟涂料在食品接触材料中的广泛应用,其安全性问题得到社会关注。影响氟涂料安全性的主要因素是生产过程中所需的各种添加剂。其中,全氟化合物的毒性是影响氟涂料安全性的关键因素,包括全氟辛酸(perfluorooctanoic

acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)及其盐类。

PFOA和PFOS及其这两种盐类物质具有多种毒性,如危害生殖系统和免疫系统,干扰基因表达,影响胎儿晚期发育等<sup>[2]</sup>。如果食品接触材料中的PFOA和PFOS迁移到食品中,将危害人们的身体健康,本文针对食品接触材料中含氟涂料的安全性现状和国内外法律法规及食品接触材料中含氟涂料的检测技术进行简要阐述。

### 1 安全性问题

全氟化合物,主要包括PFOA和PFOS及其盐类物质,由于其优越的疏水疏油性、稳定的物理化学性质、优良的耐温性和抗氧化性、较低的表面张力,

收稿日期:2014-11-01

作者简介:刘旭辉,女,高级工程师,硕士,主要从事食品接触材料的检测和方法方面的研究;

\*张朝晖,男,高级工程师,博士,主要从事食品安全检测方面的研究。通讯作者。

是有机氟防粘涂料常用的表面活性剂。但由于其高度稳定的物理和化学性质,生物累积性极高,在生物体中可表现出的潜在毒性及其持续性,易导致动物患上肝脏、胰腺等方面的疾病甚至睾丸癌,毒理学研究表明 PFOA 和 PFOS 对人体免疫系统、生殖系统、肝脏器官、甲状腺功能都有危害,并影响胎儿的晚期发育<sup>[3]</sup>。近年来由于 PFOA 和 PFOS 的广泛使用,许多人体和动物组织中都已发现了 PFOA 和 PFOS,其浓度在人体血清中有不断增高的趋势<sup>[4]</sup>。监测各地的主要食肉动物,其体内 PFOS 的含量都很高,北极熊肝脏中所含的 PFOS 浓度占在各种有机卤素化合物的比例最高,生物体内蓄积水平比有机氯农药和二噁英等持久有机污染物高数百倍至数千倍。PFOS 成为继多氯联苯、有机氯农药和二噁英之后,一种新的持久性的环境污染物。

美国食品药品监督管理局(United States Food and Drug Administration, USFDA)进行相关实验表明全氟化物可以通过防油包装迁移进入食物,其含量可以超过 USFDA 限量的 700 倍以上。目前具有致癌性的全氟化合物被广泛应用在食品接触材料中,在不知不觉中已经危害了人类。越来越多的报道从不粘锅表面涂料和爆米花包装袋等固体材料中检测到了 PFOS 与 PFOA。2004 年发生了“杜邦特富龙事件”,美国杜邦公司生产的“特氟龙”不粘锅可能对人体健康带来危害(致癌等)引起了极大的关注,美国环保署指出,杜邦公司隐瞒了特氟隆制造过程中 PFOA 可能对人体健康造成危害的信息,为此美国环保署决定将对杜邦处以约 3 亿美元的罚款,这在当时成为美国最高额的环保罚款。我国绝大多数不粘锅生产企业所选择不粘涂层供应商正是美国杜邦,此次事件发生之后,我国“特富龙”不粘锅的销量骤减。

《美国医学学会杂志》(The Journal of the American Medical Association, JAMA)刊登了一项研究,结果表明过度摄入食品包装所含的全氟化合物可能会降低儿童接种疫苗的效力。该项研究发现,如 5 岁儿童血液中检出的 PFOA 浓度增大两倍,白喉疫苗抗体反应浓度降至“临床保护性”界限以下的风险性就会增加一倍以上。之前也曾有研究证明,全氟化合物与啮齿类动物免疫力下降有关<sup>[5]</sup>。USFDA 的实验表明,全氟化合物可以通过食品的防油包装迁移进入食物,如存在于微波炉爆米花的油中,甚至在爆米花袋子中散发的蒸汽也检测到多种全氟类化

合物。研究还发现,在 100 °C 与食品接触 15 min 后,全氟类化学物能以乳化的形式转移到如黄油、人造黄油、巧克力等食物涂层中<sup>[6]</sup>。

影响食品接触材料含氟涂料的安全性的因素包括蒸发残渣、高锰酸钾消耗量及氟超标等,蒸发残渣是模拟食品接触材料在不同使用条件下,食品接触材料在浸泡液中的溶出量。高锰酸钾消耗量是样品经用浸泡液浸泡以后,测定其高锰酸钾消耗量,表示可溶出有机物的含量。氟超标是在一定的浸泡条件下,所溶出的氟总量,以上指标在 GB 11678—89《食品容器内壁聚四氟乙烯涂料卫生标准》<sup>[7]</sup>有相应的规定。

## 2 国内外相关法律法规

出于对全氟化合物用于食品接触材料防粘涂料的安全性考虑,世界各国纷纷出台了相关法律法规。美国联邦法规(code of federal regulations, CFR) 170.30 条款规定生产食品接触材料的材料应该普遍认为是安全的物质(generally recognized as safe, GRAS),根据长期跟踪 PFOA 和 PFOS 对环境和生物健康危害特性的研究,USFDA 已经禁止使用此类化合物并列入化学目录清单中。目前,美国环保署监管计划成员单位基本完成向替代品的转变。

欧盟也对食品接触材料中含氟化合物做了规定,根据欧盟 2004/1935/EC 指令下的一般安全标准(与食品接触的材料和物质的决议),禁止使用 PFOA,但可以使用以下含氟化合物:三氟氯乙烯、全氟甲基全氟乙氧基醚(仅用于防粘涂层)、全氟丙基全氟乙氧基醚、四氟乙烯、1,1-二氟乙烯和全氟辛酸铵。2006 年 12 月 27 日,欧洲议会和部长理事会联合发布了《关于限制全氟辛烷磺酸销售及使用的指令》(2006/122/EC)指令<sup>[8]</sup>,该指令是对理事会《关于统一各成员国有关限制销售和使用禁止危险材料及制品的法律法规和管理条例的指令》(76/769/EEC)的第 30 次修订,该指令于 2008 年 6 月 27 日开始生效。2011 年欧盟通过的欧盟委员会法规(EU)No. 10/2011《关于预期与食品接触的塑料材料与制品的委员会法规》中列入了 15 种可以使用的含氟单体,规定了其最大特定迁移量,并对其用途做出了限定<sup>[9]</sup>。

在德国,联邦风险评估协会制订了用于油炸、烹饪和烘烤器具耐高温涂层的管理条例,规定 PFOA

及其含全氟-烯基-羟苯磺酸钠铵盐的特定迁移限量不能超过  $0.005 \text{ mg/dm}^2$ 。法国食品、环境与职业健康安全署根据 PFOA 和 PFOS 具有潜在干扰内分泌效应的研究结果将为制定相关法规提供依据和指导;挪威自 2014 年 6 月 1 日起禁止生产含有 PFOA 的物品,2008 年 1 月 1 日起禁止进口和销售含有 PFOA 的物品;加拿大在风险管理法规中禁止生产、使用、销售、代销和进口 PFOA 及其盐以及长链全氟羧酸及其盐。

目前我国对食品容器添加剂的标注主要有 GB 9685—2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》、GB 11678—1989《食品容器内壁聚四氟乙烯涂料卫生标准》<sup>[7]</sup>、GB/T 5009.80—2003《食品容器内壁聚四氟乙烯涂料卫生标准的分析方法》<sup>[10]</sup>,但有关食品接触材料中 PFOA 及 PFOS 残留限量及迁移限量的标准还需要进一步补充。食品接触材料中含氟涂料的安全现状不容乐观,针对含氟涂料有害成分的检测技术的相关法规也需进一步完善。

### 3 含氟涂料的检测技术

伴随着氟涂料在食品接触材料中的应用越来越广泛以及人们对氟材料安全性的高度关注,食品接触材料中全氟化合物的检测技术得到了很大的发展,日新月异的新技术和新仪器的出现促进了全氟化合物的检测技术向仪器自动化、大型化的方向迈进<sup>[11]</sup>。

首先食品接触材料中全氟化合物检测的前处理技术有了很大的进步。食品接触材料中全氟化合物的含量较低,并且由于食品接触材料这种特殊的样品基质,给样品中全氟化合物的提取和富集带来困难。目前常用的前处理方法包括萃取、索氏抽提等,柱前衍生化的处理明显提高了检测结果的准确度。

多种检测联用技术现在也广泛地用于全氟化合物的检测<sup>[12-13]</sup>,包括气相色谱-质谱法、高效液相色谱-质谱法以及超高压液相色谱-串联质谱法。相对于其他方法,液质联用的方法更为出色。对不同基质样品和前处理方法的研究,Wang 等<sup>[14]</sup>建立了同位素稀释,LC-MS/MS 方法测定人奶中全氟化合物;Chang 等<sup>[15]</sup>建立了快速固相萃取,UHPLC-MS/MS 方法测定食品和饮用水中全氟化合物;Dolman 等<sup>[16]</sup>建立了离线 SPE 净化,反相液相色谱分离,离子阱质谱定量检测食品包装、聚四氟乙烯制品和饮

用水中 PFOA 和 PFOS 的方法,方法检出限为  $25 \text{ pg/mL}$ ,定量限为  $50 \text{ pg/mL}$ 。Gosetti 等<sup>[17]</sup>研究了针对 9 种全氟化合物在线固相萃取-超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱方法,方法检出限和定量限分别为  $3 \sim 15 \text{ ng/L}$  和  $10 \sim 50 \text{ ng/L}$ 。Liu 等<sup>[18]</sup>建立了液相色谱-三重四级杆串联质谱检测 C5~C12 全氟有机酸的分析方法,结果表明,70%~100% 的 PFCA 一次即可被提取。仪器检出限低于  $0.05 \text{ ng/mL}$ ,方法检出限为  $1.0 \sim 3.9 \text{ } \mu\text{g/kg}$ 。

### 4 小结

由于全氟化合物在食品接触材料中的广泛应用,为此其安全性直接关系到食品安全。全氟化合物 PFOS 和 PFOA 及其盐类物质可以通过食品接触材料迁移到食品上,危害消费者的身体健康安全。我国的科技工作者对这类物质的分析方法进行了大量的研究,建立了全氟化合物的检测方法。但与美国和欧盟等其他国家和地区相比,我国相关的标准和法规还不够完善,目前对全氟化合物的残留量和特定迁移量都缺少相关规定。因此需逐步完善含氟涂料残留限量及检测方法等方面的法律法规,为 PFOS 和 PFOA 的食品安全性评价提供科学依据,为监管部门提供执法标准,进一步加强食品接触材料中全氟化合物的风险防范和监管力度,保障消费者的食品安全。

#### 参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB 9685—2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [2] Lan C, Hibodeaux J R, Hanson R G, et al. Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse[J]. Toxicological Science, 2003, 74:369-381.
- [3] 蒋岗,盛旋,杨妈妈,等. 全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)分析研究进展[J]. 安徽化工, 2007, 33(2): 5-9.
- [4] Hu W Y, Jones P D, Celius T. Identification of genes responsive to PFOS using gene expression profiling[J]. Environ Tox Pharm, 2005, 19(1): 57-70.
- [5] 佚名. 中国包装资讯快递[J]. 中国包装, 2012(5): 76.
- [6] 孙学志,金军,王英. 全氟辛烷磺化物及其环境问题[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(3): 216-220.

- [7] 中华人民共和国卫生部. GB11678—89 食品容器内壁聚四氟乙烯涂料卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,1989.
- [8] 曹丹. 欧盟 2006/122/EC 指令严格限制 PFOS 的使用[EB/OL]. (2014-10-28)[2009-08-25] <http://www.jh.ziq.gov.cn/shownews.asp?newsid=2103>.
- [9] 欧盟委员会. (EU) No 10/2011 关于与食品接触的塑料物料和制品[EB/OL]. (2014-10-29)[2011-01-15] <http://www.foodmate.net/law/europa/169758.html>.
- [10] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.80—2003 氟乙烯涂料卫生标准的分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [11] Begley T H, White K, Honigfort P, et al. Perfluorochemicals: potential sources of and migration from food packaging[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2005, 22(10): 1023-1031.
- [12] 缪璐, 莫佳琳, 干宁军. 全氟辛酸磺酸、全氟辛酸及其盐类检验技术的研究进展[J]. *现代食品科技*, 2011, 27(1): 101-105.
- [13] 陈红梅. PFOS 类持久性有机污染物的检测技术研究进展[J]. *有机氟工业*, 2008(4): 53-56.
- [14] Wang Y C, Lin A Y C, Wang S L, et al. Determination of perfluorochemicals in human milk using isotope-dilution liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2012, 59(4): 544-549.
- [15] Chang Y C, Chen W L, Bai F Y, et al. Determination of perfluorinated chemicals in food and drinking water using high-flow solid-phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402(3): 1315-1325.
- [16] Dolman S, Pelzing M. An optimized method for the determination of perfluorooctanoic acid, perfluorooctane sulfonate and other perfluorochemicals in different matrices using liquid chromatography/ion-trap mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2011, 879(22): 2043-2050.
- [17] Gosetti F, Chiuminatto U, Zampieri D, et al. Determination of perfluorochemicals in biological, environmental and food samples by an automated on-line solid phase extraction ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry method[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(50): 7864-7872.
- [18] Liu X Y, Krebs K, Guo Z S, et al. Method development for liquid chromatographic/triple quadrupole mass spectrometric analysis of trace level perfluorocarboxylic acids in articles of commerce[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(18): 3910-3918.

## Research on Safety Issues of Fluoride Coatings in Food Contact Materials

LIU Xuhui, ZHANG Zhaohui\*, PEI Guoxin, LI Jiahui, LI Jing

(*Inspection and Quarantine Testing Center of Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Beijing 100026, China*)

**Abstract:** The paper outlined safety issues of fluoride coatings in food contact materials. The laws and regulations in at home and abroad and detection about the dangers of perfluorinated compounds in fluoride coatings were introduced, and the detection technologies about perfluorinated compounds were also discussed. Meanwhile, advices of the development direction were also proposed.

**Key words:** food contact materials; fluoride coatings; perfluorinated compounds; safety issues

(责任编辑:李 宁)