

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2025.60023

食品包装材料中总氟含量间接检测技术研究进展

王艺翰 冯涛 王冰 曹博为 王晶 李宇义 黄志刚

(北京工商大学计算机与人工智能学院, 北京 100029)

摘要: 综述了近年来各类氟含量检测方法的技术特点, 重点从检测原理、技术特点以及应用现状 3 个维度, 综合描述了国内外关于食品包装材料中总氟含量间接检测技术, 按照样品前处理和氟含量测定两个环节, 梳理了现有的检测方法, 并对其技术参数和应用场景进行了对比, 分析和评估了氟含量检测技术的准确度、精确度、稳定性、检测时间和成本效益等关键参数, 对该技术的进一步改进和优化提出了建议。

关键词: 食品包装材料; 总氟含量; 氟危害; 预处理方法; 检测技术

Advances in indirect detection techniques of total fluorine content in food packaging materials

WANG Yihan FENG Tao WANG Bing CAO Bowei WANG Jing LI Ziyi HUANG Zhigang

(School of Computer and Artificial Intelligence, Beijing Technology and Business University, Beijing 100029, China)

Abstract: The technical characteristics of various fluorine content detection methods in recent years are summarized, with three dimensions focused on, namely, detection principle, technical characteristics, and application status, to comprehensively describe domestic and international indirect detection techniques of total fluorine content in food packaging materials. The existing detection methods are sorted out according to the two links of sample pre-treatment and fluorine content determination, and the technical parameters and application scenarios are compared. In addition, key parameters of fluorine content detection techniques are analyzed and evaluated, such as accuracy, precision, stability, detection time, and cost-effectiveness. Suggestions are put forward for further improvement and optimization of the techniques.

Keywords: food packaging materials; total fluorine content; fluorine hazards; pretreatment method; detection techniques

氟在自然环境中广泛存在, 约占地壳元素的 0.065%, 是生命进化的整个生物地球化学循环的重要组成部分^[1]。氟是自然界中电负性最强的非金属元素, 可与绝大多数元素反应形成氟化物^[2]。全氟化合物(PFAS)是人工合成氟化物中最为常见的一种, 由于其具有独特的防水防油特性, 被广泛用于生产各种民用和工业产品, 其中包括炊具和食品包装材料这些与食品接触的含氟产品^[3]。然而, 由于全氟化合物具有极强的持久性、可迁移性和生物累积性, 在环境中难以降解, 如果含量超标, 会对人类健康构成严重威胁^[4]。由于食品包装材料存在氟含量超标的潜在风险, 为确保食品包装材料的安全使用, 准确的总氟

含量检测技术就变得至关重要。

文章拟概述氟的来源和危害, 分析氟对人体健康的影响及其在食品包装材料中的存在形式, 通过对国内外相关法规的梳理, 探讨 PFAS 在食品包装材料中的管控现状及发展趋势, 并系统综述氟含量检测技术的研究现状, 以为食品包装材料中氟化物的检测方法提供理论支撑, 推动高灵敏度氟含量检测技术的标准化应用。

1 氟的安全性

1.1 氟对人体健康的影响

氟是卤素中电负性最大的元素^[5], 具有极强的氧化

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(编号: 32172277)

通信作者: 冯涛(1969—), 男, 北京工商大学教授, 博士。E-mail: fengt@th.btbu.edu.cn

收稿日期: 2025-01-21 **改回日期:** 2025-03-06

引用格式: 王艺翰, 冯涛, 王冰, 等. 食品包装材料中总氟含量间接检测技术研究进展[J]. 食品与机械, 2025, 41(3): 212-220.

Citation: WANG Yihan, FENG Tao, WANG Bing, et al. Advances in indirect detection techniques of total fluorine content in food packaging materials[J]. Food & Machinery, 2025, 41(3): 212-220.

性,能同其他所有元素发生化合反应形成氟化物,主要存在形式为全氟化合物(PFAS)。PFAS,全称为全氟和多氟烷基化合物,是一类以烷基链为骨架,氢原子被氟原子部分或全部取代的有机化合物,存在几千种物质,其中全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)是应用较为广泛的两种全氟烷基化合物^[6]。氟是人体内必不可少的一种微量元素,每日摄入人体内氟含量的健康范围取决于年龄群体的不同,具体数据见表1^[7]。目前认为,体重正常的成年人每天的最佳氟化物剂量平均为1.5~3.0 mg^[8]。当氟含量不足时,人和动物的牙齿发育会受到危害,产生牙釉质被腐蚀形成空洞、骨骼发育营养不良和小细胞贫血等不利影响^[9];而过量摄入氟,也会导致氟中毒,出现氟斑牙、骨质疏松症、脆骨症、关节炎、甲状腺疾病、癌症和阿尔兹海默症等疾病^[10],此外,对人体肝脏、松果体、造血功能、部分酶的合成和催化活性,以及神经传导等也有一定影响^[11]。

表1 不同年龄群体每天对氟化物的需求量

Table 1 Daily fluoride requirements of different age groups

年龄	氟化物的推荐摄入量/(mg·d ⁻¹)	年龄	氟化物的推荐摄入量/(mg·d ⁻¹)
0~6月	0.01~0.70	4~8岁	1.00~2.20
6~12月	0.50~0.90	9~13岁	2.00~2.80
1~3岁	0.70~1.30	14~18岁	3.00~3.60

1.2 食品及包装材料中的PFAS

PFAS因具有环境持久性、长距离迁移性和生物累积性等特点,被认为是目前世界上最难降解的有机污染物之一,它会长期滞留在环境中,并迁移到动植物和人体内,当达到一定浓度时,会对人体器官和组织产生破坏,引起神经、生殖和免疫等多方面毒性,增加人体癌症风险。食物和饮用水是人体氟摄入的重要途径,工业生产中产生氟化物排放入空气、土壤和水体中,生活中使用的含氟化合物食品包装材料(包括快餐包装、微波炉爆米花袋和不粘锅等餐具)中的氟化物也可能迁移到食物中^[12],这些氟化物可通过呼吸和摄入滞留在人体内,产生严重的健康问题。PFAS物质从包装向食品中的迁移程度主要受食材种类、包装材质特性、接触环境条件以及物质在包装—食品体系中的分配特性等因素共同影响。Loureiro等^[13]在微波炉爆米花袋和松饼杯等食品包装及其迁移模拟物中发现了高含量的全氟辛烷磺酸,表明含氟量高的包装材料会显著增加PFAS的迁移量。迁移过程受多种因素影响:较高的温度会加速PFAS向食品中的迁移;高脂肪含量和低pH值的食品(如乳化食品)会促进

PFAS向食品中的迁移,而水分含量高的食品则迁移量较低;此外,链长较短的PFAS迁移率更高,且食品包装在高温或重复使用的情况下会进一步增加PFAS的迁移。这些发现揭示了PFAS在食品包装材料中的广泛分布及其潜在迁移风险,而且食品包装材料中PFAS迁移具有复杂性和多因素依赖性。

1.3 食品包装材料中使用PFAS的法规

许多国家制定了禁止在食品包装材料中使用PFAS的法规,通过减少有害物质向食品中的迁移、降低消费者长期暴露于这些物质带来的健康风险,并推动环保替代品的研发与应用,显著提升了食品安全水平,限制了PFAS对人类和环境健康的潜在危害。2001年,联合国通过《关于持久性有机污染物(POPs)的斯德哥尔摩公约》将PFOA、PFOS全氟己烷磺酸及其盐类和相关化合物列入其受控物质清单^[14]。在欧盟,2019年,POPs(EU)2019/1021及其修订案(EU)2020/784将PFOS及其衍生物和PFOA及其相关物质纳入附录I禁用物质清单^[15],且自2020年起禁止在所有食品包装材料中使用PFOA;2023年,欧盟五国向欧洲化学品管理局(ECHA)提交了一份提案,要求全面限制PFAS生产、投放及使用^[16]。在美国,食品及药物管理局已与各行业达成自愿淘汰协议,停止在食品包装材料中使用全氟烷基物质(PFAS)^[17];2021年,美国包装法案更新《包装材料中有毒物质控制示范法规》,其中将PFAS纳入TPCH的管控清单,要求PFAS不得检出^[18];同时,美国各州市已通过法律限制或禁止在食品包装材料中使用PFAS,详细管控要求如表2所示^[18]。加拿大和日本等其他国家也已采取行动,限制PFAS在食品包装材料中的使用。

中国对PFOA和PFOS的管控是逐步推进的,自2014年3月起,中国开始禁止除特定豁免和可接受用途外的PFOS及其盐类的生产、流通、使用和进出口^[15];2019年生态环境部发布公告,禁止PFOS及其盐类的生产、流通、使用和进出口,2022年,国务院印发《新污染物治理行动方案》,将PFOA和PFOS纳入重点管控新污染物名单;截至2023年6月,中国已经全面淘汰了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》管控中的23种类持久性有机污染物。

随着全球对食品包装材料中PFAS使用的管控措施日益严格,为了有效执行这些法规,氟含量检测技术面临着更加迫切的发展和挑战。监管部门需要精准的检测数据来确保法规得到执行;工业界则需要准确测定氟含量以评估产品和工艺的合规性,避免潜在的法律和经济风险。同时,消费者对健康和环保的日益关注,推动了

表 2 美国各州市针对 PFAS 在食品包装中的管控要求

Table 2 US state and municipal control requirements for PFAS in food packaging

州/市	拟管控的主要内容	生效日期
加利福尼亚州	禁止分销、销售或提供销售任何含有受管控的 PFAS 的食品包装(仅适用于食品包装是由纸、纸板或其他来源于植物纤维的材料组成)	2023-01-01
科罗拉多州	禁止在食品包装中使用 PFAS	2024-01-01
明尼苏达州	禁止在食品包装中使用 PFAS	2024-01-01
缅因州	禁止在食品包装包括食品接触用手套中故意添加 PFAS	2022-01-01
华盛顿	禁止制造、销售和分销任何有意添加任何数量 PFAS 的食品包装,并要求生态环境管理部门在食品包装中确定更加安全的 PFAS 替代品	2023-02-01
纽约	禁止分销和销售含有添加 PFAS 的食品包装	2022-12-31
马里兰州	禁止生产、销售或者分销“直接家畜食品的包装或包装材料中有意添加 PFAS 化学品”	2024-01-01
夏威夷州	生产、销售或者分销“(b)小节中列明的任何食品包装中添加任何数量的 PFAS 化学品”都是违法的	2024-12-31
佛蒙特州	禁止制造、销售和分销任何有意添加任何 PFAS(不管数量多少)的食品包装	2023-07-01
康涅狄格州	禁止在制造或分销过程中有意添加 PFAS 的食品包装	2023-12-31
罗德岛	禁止在制造或分销过程中有意添加 PFAS 的食品包装	2014-01-01
俄勒冈州	禁止销售、提供销售或分销含有故意添加了全氟烷基或多氟烷基物质(PFAS)的食品容器	2015-01-01

无氟或低氟产品需求的增长,促使制造商加大对食品包装材料氟含量检测技术的投入。因此,准确高效地分析测定食品包装材料中氟元素含量对提高食品健康和水平具有重要意义。

2 氟的检测方法

为实现对食品包装材料中氟的有效管控,全面掌握

材料中氟含量检测技术的研究现状至关重要。当前氟含量检测方法主要分为直接法和间接法。直接法通过技术手段直接测定样品中的氟含量,而间接法则需将氟化合物转化为可测定的形式后再进行测量。PFAS 作为最常见的氟化物,其提取和分析技术已得到广泛研究,表 3 总结了食品接触材料中 PFAS 的相关检测方法。

表 3 食品接触材料中 PFAS 的提取和分析技术

Table 3 Techniques for extraction and analysis of PFAS in food contact materials

食物接触材料	含氟化合物	提取方法	检测限(LOD)/定量限(LOQ)	参考文献
爆米花袋	PFHxA、PFTeDA、PFBA、PFPeA、PFHpA、PFDA、PFNA、PFDODA、PFOA、PFUnDA、PFTrDA、PFPeDA、PFHxDA 等	聚焦超声固液体提取	0.6~2.2 ng/g	[19]
塑料和纸板材料	PFHxS、PFBA、PFBS、PFHxA、PFPeA、PFOS、PFOA、PFDA、PFNA、PFHpA、PFOPA、PFOSA、PFHxPA、PFDPA 等	超声探头辅助提取	0.6~2.2 ng/L	[20]
食物包装材料	PFDS、PFPeA、PFTTrDA、PFHpA、PFBA、PFNA、PFOA、PFHxA、PFDA、PFTeDA、PFUnDA、PFBS、PFOS、PFDODA、PFHxS、PFODA、PFHxDA	PLE	5~30 ng/g	[21]

2.1 直接检测方法

直接法不需要预处理材料样品,直接测量样品中的氟离子和氟化合物,具有高灵敏度、高选择性、高效率和操作简便的特点^[22]。常用的直接检测方法如表 4 所示。

2.1.1 激光诱导击穿光谱法 激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种发射光谱分析技术,可实现对待测物质元素的定性和定量分析,具有微破坏性、多元素分析等优点^[25],被广泛应用于农业^[26]、海洋科学^[27]、生物医学^[28]、冶金^[29]、地质开发^[30-32]等不同领域。

Araceli 等^[23]通过 LIBS 测定 4 种含不同浓度 P₂O₅ 的熔

体玻璃粉末中的氟,实现了氟定量。LIBS 可以快速检测固体样品,且无需复杂的样品前处理过程,但该检测方法信号较弱,灵敏度不足,通常需结合其他更灵敏和准确的分析方法进行验证和补充。LIBS 更适合作为快速筛查工具,而非精确定量分析的首选方法。

2.1.2 核磁共振法 核磁共振(NMR)是一种物理现象,它基于原子核的自旋运动特性。核磁共振法具有较高的灵敏度和较好的稳定性,可实现多组分定量分析。该方法被广泛应用于食品安全、医药分析和地质勘探等领域。

Babos 等^[24]提出了一种简单、快速、绿色、无损的 19F

表4 氟含量直接检测方法的检测特点和相关技术参数

Table 4 Characteristics and related technical parameters of direct detection methods for the determination of fluorine content

测定方法	样品类型	检测特点	技术参数	参考文献
激光诱导击穿光谱法	生物活性玻璃、岩石	微破坏性、多元素分析,但成本较高	平均相对标准偏差为4.68%, LOD为6.36 μg/g	[23]
核磁共振法	牛矿物质补充剂粉末	灵敏度高、稳定性好、可多组分定量分析,但成本高	加标回收率为81%~120%, LOD为388 mg/kg	[24]

时域核磁共振(TD-NMR)检测方法,用于牛矿物质补充剂粉末中氟含量的测定,经验证该方法具有较高的准确度和灵敏度,可适用于日常质量控制和监管机构的需要。核磁共振法可以用于食品包装材料中总氟含量的测定,是一种非破坏性分析技术,但该技术仪器价格昂贵,维护成本高,通常不作为首选方法。

2.2 间接检测方法的预处理环节

相对于直接法,间接法在适用性和检测灵活性方面更具有优势,该方法通过预处理环节将氟化合物转换为易于测定的形式再进行测量,尽管增加了操作环节,但所需设备具有成本较低的优势,更容易推广应用,帮助管理部门构建全面的食品包装材料检测体系。

间接法检测氟离子包括预处理和氟离子浓度测定两个环节。预处理环节通过高温加热、分离和纯化等方法,

将样品中的氟元素提取并转化为氟离子溶液,以提高检测的准确性和可靠性^[33]。

预处理的主要目的是去除干扰离子、提高检测精度并排除干扰因素,从而为后续的氟离子浓度测定奠定基础。常用的预处理方法中,粉末压片制样法操作简便、成本低且适合大批量样品分析,但仅适用于特定类型品;氧弹燃烧法高效、环保且准确性高,适用于卤素离子测定,但设备成本较高;碱熔法适用于难溶性物质,消解完全但可能引入杂质;水蒸气蒸馏法抗干扰能力强,适合复杂基体样品,但效率较低;高温燃烧水解法准确度高、应用广泛,但分析效率较低;微波消解法高效、精确且环保,适合多领域应用,但设备成本较高。每种方法各有优劣,需根据样品类型和检测需求选择合适方法。这些方法适用样品类型和相关应用特点对比情况见表5。

表5 不同前处理方法适用样品类型和相关应用特点

Table 5 Sample types and related application characteristics of different pre-treatment methods

前处理方法	样品类型	应用特点	参考文献
粉末压片制样法	土壤、锂云母	操作简单、适用于大批量	[34]
氧弹燃烧法	蔬菜、铜精矿和茶叶	操作简单、结果准确、干扰因素少	[35-36]
碱融法	土壤、岩石	操作简便、成本较低	[37]
水蒸气蒸馏法	岩石、矿石	排除干扰效果好,但操作较繁琐	[38]
高温燃烧水解法	植物、煤、铁矿石、固体生物质材料	干扰较小、氟化物分解完全,但操作繁琐	[39-42]

2.2.1 粉末压片制样法 粉末压片制样法是一种通过干燥、研磨和混合等步骤将样品压制成高密度圆片的常用技术。其优势包括无损分析、操作简便、安全环保且成本低廉,特别适合大批量样品的快速分析。该方法被广泛应用于冶金、地质分析和水系沉积物分析等领域。

赵文志等^[34]采用粉末压片制样法作为预处理方法用于测定物质中氟含量,结果表明,该方法简便快速且成本较低,能够同时处理大量样品,提高试验效率,试验测得的检出限和准确度均达到行业标准要求。

2.2.2 氧弹燃烧法 氧弹燃烧法是一种高效、绿色的化学分析技术,通过高温燃烧将样品中的元素或化合物转化为离子状态,便于测定。其操作简便、快速,安全性高,

准确性好,并能减少环境污染和样品损失。该方法适用于蔬菜、铜精矿和茶叶等样品中卤素离子的测定。

果秀敏等^[35]采用氧弹燃烧法处理蔬菜样品,在高氯酸和柠檬酸钠介质中利用氟离子选择性电极法测定微量氟,结果显示氟离子浓度在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L范围内线性关系良好($R^2=0.9993$),相对标准偏差为0.93%~1.91%,精密度和准确度较高;周密等^[36]通过氧弹燃烧法将茶叶中的含氟物质转化为无机态氟,结合核磁共振质谱进行定量分析,最低检测质量浓度为2.0 μg/mL,加标回收率为96.3%~107.0%,重复性和准确度良好,表明该方法具有较高的实用性。

2.2.3 碱熔法 碱熔法是一种利用碱性化合物与样品在

高温下共熔的分解方法,将有机物转化为无机离子以便测定。其操作简便、熔样速度快,能实现完全消解,特别适用于土壤、岩石、沉积物和氧化铝等难溶性物质。

陈伟等^[37]采用 KOH 碱熔法处理样品,通过正交试验优化条件,将生物质中的氯转化为氯离子,用于离子色谱测定。试验结果显示,加标平均回收率为 97.85%,精密密度为 1.05%,表明该方法准确度和精密密度良好。

2.2.4 水蒸气蒸馏法 水蒸气蒸馏法是一种分离和提纯有机化合物的蒸馏方法,该方法操作简便、成本较低、抗干扰能力强,可有效分离不溶于水的挥发性有机物质。水蒸气蒸馏法主要用于基体较为复杂的岩石和矿石等地质样品的元素分析。

张鸟飞等^[38]建立了水蒸气蒸馏—离子色谱法测定含铁尘泥中氟含量的方法,通过硫酸混合蒸馏,有效蒸出氟。试验结果显示,氟的线性相关系数为 0.999 6,加标回收率为 93.0%~97.9%,相对标准偏差为 3.2%~5.9%,准确度和精密密度较高,满足日常检测需求。

2.2.5 高温燃烧水解法 高温燃烧水解法是一种高效的离子化合物提取预处理技术,主要用于测定样品中的卤素元素。该方法通过高温燃烧和水解吸收,将待测元素转化为挥发性离子化合物,便于后续定量分析。其操作简便、准确度高、应用广泛,但分析效率较低,在优化工艺、缩短时间和降低成本方面仍有研究潜力。该方法适用于植物、煤、铁矿石和固体生物质材料等领域。

齐庆杰等^[39]采用高温水解—氟离子选择电极法测定了煤中氟含量,测得氟含量 $>200 \mu\text{g/g}$ 的煤的相对标准偏

差 $<3\%$,而氟含量 $<200 \mu\text{g/g}$ 的相对标准偏差 $<8\%$;赵怀颖等^[40]建立了高温燃烧水解—离子色谱测定植物样品中不同含量范围氟的分析方法,可应用于低氟的食品类样品,加标回收率达到 90%~110%;李颖娜等^[41]采用自制高温水解装置,建立了高温水解前处理铁矿石样品,氟的质量浓度在 1.00~20.00 $\mu\text{g/mL}$ 范围内与峰面积呈线性, $R^2>0.999 5$,相对标准偏差为 1.0%~1.2%;孙儒瑞等^[42]建立了高温水解—离子色谱法同时测定生物质燃料中多种有害元素(F、Cl、N、S)含量的方法,相对标准偏差为 0.54%~4.63%,加标回收率为 99.32%~100.40%。这些试验数据表明,高温燃烧水解法稳定性和精密密度较高,具有很好的准确度和重复性。

2.3 间接检测方法的总氟含量测定环节

为了使分析结果更加准确可靠,选择适当的氟测定方法,具有重要的意义。常用的氟含量测定方法有:离子色谱法操作简便、分析快速且可同时测定多种离子,适用于各种领域,但设备成本较高;离子选择电极法响应迅速、成本低且选择性高,适合快速检测,但线性范围有限;液相色谱—质谱联用法(LC-MS)具有高分离度和高灵敏度,适合复杂样品分析,但设备昂贵且操作复杂;X射线荧光光谱法操作简便、分析快速,适合批量样品,但检出限较高;粒子诱导 γ 射线发射光谱法灵敏度高,适合固体样品分析,但设备复杂且应用范围有限。每种方法各有优劣,需根据检测需求和样品特性选择合适方法。这些测定方法适用样品类型相关技术参数等对比情况具体见表 6。

表 6 不同测定方法氟含量测定特点和相关技术参数

Table 6 Characteristics of fluorine content determination by different methods and related technical parameters

测定方法	样品类型	测定特点	技术参数	参考文献
离子色谱法	桑叶、土壤、牙膏	精密度高、可多组分分析、自动化程度高,但仪器成本较高	加标回收率为 99.32%~100.40%, RSD 为 0.54%~4.63%	[42—43]
离子选择电极法	蔬菜、茶叶等食物,牙膏、空气和煤等	快速、准确、精确度高且干扰少,成本较低,但会受多种因素影响	加标回收率为 85%~105%, RSD 为 2.3%~8.3%	[44—46]
液相色谱—质谱联用法	水样、血液等	准确、灵敏、自动化程度高,但成本较高	加标回收率为 73.6%~94.9%, RSD 为 2.9%~12.5%	[47—48]
X 射线荧光光谱法	重金属	非破坏性测试、快速、多元素分析,但存在基体效应,灵敏度低	LOD 为 50 $\mu\text{g/g}$	[49—50]
粒子诱导 γ 射线发射光谱法	象牙、骨骼、玻璃和药用植物	灵敏度高、快速且准确,但成本较高	质子能量范围为 2.1~4.1 MeV	[51—55]

2.3.1 离子色谱法 离子色谱法是一种基于离子交换原理的液相色谱技术,通过固定相与流动相中离子的可逆交换实现分离,检测器以色谱峰形式呈现,峰面积或峰高与离子浓度呈线性关系。该方法操作简便、分析快速,可

同时测定多种离子,具有高选择性、高灵敏度和高分辨率的优势,被广泛应用于土壤分析、牙膏成分鉴定和茶叶质量检测等领域。

孙儒瑞等^[42]采用高温水解—离子色谱法同时测定生

物质燃料中的F、Cl、N、S等有害元素,相对标准偏差为0.54%~4.63%,加标回收率达99.32%~100.40%,方法重复性和准确度良好;王诗语等^[43]将管式炉燃烧—离子色谱法应用于固体生物质燃料的样品分析,结果表明,该方法的测定结果与艾士卡法和高温水解—电位滴定法的基本一致。

2.3.2 离子选择电极法 离子选择电极法是一种基于电化学原理的分析方法,通过电极膜与溶液中特定离子选择性交换,产生与离子浓度对数呈线性关系的电位差,从而测定离子浓度。该方法操作简便、响应迅速、成本较低且选择性高,被广泛应用于食品加工、药物分析和环境监测等领域。例如,可用于测定蔬菜、水果、肉类、茶叶、人血、药材中的氟含量,以及电镀废水、牙膏、空气和煤等环境样品中的氟含量。

李静等^[44]采用氢氧化钠熔融样品结合离子选择电极法测定固体废物中氟含量,线性范围为0.10~10.00 mg/L,相对标准偏差为2.3%~8.3%,加标回收率为85%~105%。该方法选择性高、线性范围宽,可特异性测定游离氟离子。双龙^[45]使用高温灰化和酸溶去除样品中的干扰物,通过离子选择性电极法测定样品中的氟元素,并使用12种不同种类的国家一级标准物质进行验证。结果表明,该方法测定结果与标准物质标准值具有较好的一致性,且无显著性差异。Ignacio等^[46]建立了运用离子选择电极法测定食品包装基材中的总氟和总有机氟的方法,经外部实验室验证,该方法准确且可重复。

2.3.3 液相色谱—质谱联用法 液相色谱—质谱联用法(LC-MS)结合了液相色谱的高分离能力和质谱的定性分析能力,具有高分离度、高灵敏度和高选择性的优势,被广泛应用于食品安全、药物分析和环境监测等领域。

唐韵熙等^[47]建立了超高效液相色谱—串联质谱法同时检测21种全氟类化合物,该方法灵敏度高、选择性好、前处理方法简单,线性关系、回收率等方法学指标较好,分析时间短,能为全氟化合物风险评估提供重要的技术支持。Pesakova等^[48]开发并验证了一种快速、简单的超高效液相色谱—串联质谱法,该方法线性关系良好,精密度在0.53%~14.84%,回收率在97.92%~108.33%,实现了对多样性硬化症患者血清中总特立氟胺(TFM)和游离特立氟胺(TFM)的测定,可应用于临床样本。

2.3.4 X射线荧光光谱法 X射线荧光光谱法是一种基于X射线光子或其他微观粒子激发源的物理分析技术,用于物质成分和表面形态分析。该方法操作简便、分析快速,具有高准确度和灵敏度,可同时测定多种元素,主要应用于贵金属分析。

李小莉等^[49]采用X射线荧光光谱法测定土壤样品中的氟,测定限为50 μg/g,相关系数为0.978,符合误差允许范围。Kuz'mina等^[50]通过试验研究了在成岩元素存在下激发氟的X射线荧光的具体特征。

2.3.5 粒子诱导γ射线发射光谱法 粒子诱导γ射线发射光谱法是一种离子束分析技术,通过高能粒子轰击样品使其激发,随后测量返回基态时发射的γ射线能量和强度,实现元素的定性与定量分析。该方法对多种基质样品如象牙^[51]、骨骼^[52]、玻璃^[53]和药用植物^[54]具有较高的灵敏度,适用于食品材料中氟含量的测定^[55]。

Dhorge等^[55]采用原位电流归一化粒子诱导γ射线发射光谱法测定来自印度不同省份的地质沉积物样品中的总氟浓度,结果表明,印度地下水中存在大量溶解的氟离子。

3 结语

该研究深入探讨了食品包装材料中氟元素的来源及其对人类健康的潜在危害,系统总结了食品包装材料中总氟含量的主要检测方法,包括离子色谱法、离子选择电极法、液相色谱—质谱联用法、X射线荧光光谱法和粒子诱导γ射线发射光谱法等。这些方法各有优势,如离子色谱法操作简便、液相色谱—质谱联用法灵敏度高、X射线荧光光谱法适合批量分析,但也存在检测灵敏度不足、前处理复杂、设备成本高及标准化不足等局限性。同时,水蒸气蒸馏法、高温燃烧水解法等预处理方法常与离子色谱法、离子选择电极法、X射线荧光光谱法等检测技术联用,以提高检测结果的准确性和精确性。

未来研究应聚焦于开发高灵敏度检测技术、简化前处理流程、推动标准化以及多技术联用与数据融合,以提升检测的准确性、效率和适用性。这不仅有助于保障食品包装材料的安全卫生,还将为总氟含量检测方法国家标准的制定和实施提供数据支持,为解决更广泛领域的氟污染问题提供更加精准有效的检测手段。

参考文献

- [1] SMITH E G. Fluoride, the environment, and human health[J]. *Perspectives in Biology and Medicine*, 2015, 29(4): 560-572.
- [2] BOUKHRIS A, LAFFONT-SCHWOB I, RABIER J, et al. Changes in mesophyll element distribution and phytometabolite contents involved in fluoride tolerance of the arid gypsum-tolerant plant species *Atractylis serratuloides* Sieber ex Cass. (Asteraceae) [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, 22(10): 7 918-7 929.
- [3] RENNER R. Growing concern over perfluorinated chemicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(7): 154A-

- 160A.
- [4] BRUNN H, ARNOLD G, KÖRNER W, et al. PFAS: forever chemicals-persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites[J]. *Environmental Sciences Europe*, 2023, 35(1): 1-50.
- [5] FUGE R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 100: 393-406.
- [6] 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.
- [7] LUBOJANSKI A, PIESIAK-PANCZYSZYN D, ZAKRZEWSKI W, et al. The safety of fluoride compounds and their effect on the human body: a narrative review[J]. *Materials*, 2023, 16(3): 1 242.
- [8] RUXTON C. Fluoride in the UK diet[J]. *Nursing Standard*, 2014, 28(49): 52-59.
- [9] 雷绍民, 郭振华. 氟污染的危害及含氟废水处理技术研究进展[J]. *金属矿山*, 2012(4): 152-155, 159.
- LEI S M, GUO Z H. Hazards of fluoride pollution and technical research progress of treating fluoride-containing wastewater[J]. *Metal Mine*, 2012(4): 152-155, 159
- [10] 李祥志, 曹文庚, 李英, 等. 含氟地下水的危害、治理技术现状与进展[J]. *中国地质*, 2024, 51(2): 457-482.
- LI X Z, CAO W G, LI Y, et al. Harmfulness of fluorine-bearing groundwater and its current situation and progress of treatment technology[J]. *Geology in China*, 2024, 51(2): 457-482.
- [11] OUYANG Z X, YANG B J, YI J N, et al. Exposure to fluoride induces apoptosis in liver of ducks by regulating Cyt-C/Caspase 3/9 signaling pathway[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 224: 112662.
- [12] ARABELA C R, ANTÍA L, PATRICIA L V, et al. Presence of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in food contact materials (FCM) and its migration to food[J]. *Foods*, 2021, 10(7): 1 443.
- [13] LOUREIRO V P, NGUYEN H K, QUIRÓS D B R A, et al. Identification and quantification of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) migrating from food contact materials (FCM) [J]. *Chemosphere*, 2024, 360: 142360.
- [14] HAN Y Y, CAO X L. Research progress of perfluoroalkyl substances in edible oil: a review[J]. *Foods*, 2023, 12(13): 2 624.
- [15] 刘勋涛, 李春阳, 陈汐昂, 等. 全氟化合物控制政策、识别控制技术 & 生态风险评估进展[J]. *农业环境科学学报*, 2023, 42(9): 1 911-1 927.
- LIU X T, LI C Y, CHEN X A, et al. Development progress of perfluorinated compounds in control policy, identification and control technology, and ecological risk assessment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(9): 1 911-1 927.
- [16] STROSKI K M, SAPOZHNIKOVA Y. Analysis of per- and polyfluoroalkyl substances in plastic food storage bags by different analytical approaches[J]. *Journal of Chromatography Open*, 2023, 4: 100106.
- [17] EZE G C, OKEKE S E, NWANKWO E C, et al. Emerging contaminants in food matrices: an overview of the occurrence, pathways, impacts and detection techniques of per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *Toxicology Reports*, 2024, 12: 436-447.
- [18] 陈玲, 杨帆, 黄倩, 等. 食品接触制品中全氟和多氟化合物在各国的法规差异分析 [J]. *现代食品*, 2024, 30(7): 118-121, 125.
- CHEN L, YANG F, HUANG Q, et al. Analysis of differences in national regulations for perfluorinated and polyfluorinated compounds in food contact products[J]. *Modern Food*, 2024, 30(7): 118-121, 125.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] ZABALETA I, BIZKARGUENAGA E, PRIETO A, et al. Simultaneous determination of perfluorinated compounds and their potential precursors in mussel tissue and fish muscle tissue and liver samples by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1 387: 13-23.
- [22] REVELO-MEJÍA I A, GUTIÉRREZ-IDROBO R, LÓPEZ-FERNÁNDEZ V A, et al. Fluoride levels in river water from the volcanic regions of Cauca (Colombia) [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2022, 194(5): 327.
- [23] ARACELI D P, JAIME A C, WAHL S, et al. Fluorine loss determination in bioactive glasses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *International Journal of Applied Glass Science*, 2021, 12(2): 213-221.
- [24] BABOS D V, GARCIA S D R H, COLNAGO A L, et al. A simple, rapid, green and non-destructive ¹⁹F time-domain NMR method for directly fluorine determination in powder of mineral supplements for cattle[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 1 531: 104416.

- [25] LIU R B, YIN Y S. Research progress on the related physical mechanism of laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Optics, 2024, 17(1): 1-19.
- [26] PENG J Y, HE Y, YE L H, et al. Moisture influence reducing method for heavy metals detection in plant materials using laser-induced breakdown spectroscopy: a case study for chromium content detection in rice leaves[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(14): 7 593-7 600.
- [27] WIENS R C, MAURICE S, LASUE J, et al. Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the mars science laboratory rover[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 82: 1-27.
- [28] BUSSER B, MONCAYO S, COLL J L, et al. Elemental imaging using laser-induced breakdown spectroscopy: a new and promising approach for biological and medical applications [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 358: 70-79.
- [29] PETER L, STURM V, NOLL R. Liquid steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet[J]. Applied Optics, 2003, 42(30): 6 199-6 204.
- [30] VILLAS-BOAS P R, ROMANO R A, DE MENEZES FRANCO M A, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy to determine soil texture: a fast analytical technique[J]. Geoderma, 2016, 263: 195-202.
- [31] HARMON R S, RUSSO R E, HARK R R. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: a comprehensive review[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 87: 11-26.
- [32] ÁLVAREZ C, PISONERO J, BORDEL N. Quantification of fluorite mass-content in powdered ores using a laser-induced breakdown spectroscopy method based on the detection of minor elements and CaF molecular bands[J/OL]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 100: 123-128.
- [33] 任维萍, 冯淑琴, 王珺, 等. 粉末样品的粒度对压片—X射线荧光光谱法测定炉渣准确度的影响[J]. 冶金分析, 2017, 37(1): 21-25.
REN W P, FENG S Q, WANG J, et al. Influence of particle size of powdered sample on the determination accuracy of slag by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(1): 21-25.
- [34] 赵文志, 张填昊, 卢兵, 等. 粉末压片制样—波长色散X射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中溴氯氟磷硫[J]. 冶金分析, 2021, 41(4): 27-33.
ZHAO W Z, ZHANG T H, LU B, et al. Determination of bromine, chlorine, fluorine, phosphorus and sulfur in soil and stream sediment by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(4): 27-33.
- [35] 果秀敏, 杨秀敏, 解晓东, 等. 氧弹燃烧—氟离子选择电极法测定蔬菜中的氟[J]. 河北农业大学学报, 2009, 32(5): 98-100, 104.
GUO X M, YANG X M, XIE X D, et al. Determination of fluoride in vegetables by using oxygen bombfluoride ion-selective electrode method[J]. Journal of Agricultural University of Hebei, 2009, 32(5): 98-100, 104.
- [36] 周密, 韩智, 朱正伟, 等. 核磁共振波谱法结合氧弹燃烧测定茶叶中的总氟[J]. 食品与机械, 2021, 37(4): 58-62.
ZHOU M, HAN Z, ZHU Z W, et al. Determination of total fluorine in tea by nuclear magnetic resonance spectroscopy combined with oxygen bomb combustion[J]. Food & Machinery, 2021, 37(4): 58-62.
- [37] 陈伟, 张宏亮, 张吉范, 等. 生物质电站固体生物质燃料中氟含量的测定[J]. 化学研究与应用, 2017, 29(7): 1 083-1 088.
CHEN W, ZHANG H L, ZHANG J F, et al. Determination the chlorine content of solid biomass fuels in biomass power plant [J]. Chemical Research and Application, 2017, 29(7): 1 083-1 088.
- [38] 张鸟飞, 陈雯, 郑程, 等. 水蒸气蒸馏—离子色谱法测定含铁尘泥中的氟和氯[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(6): 12-16.
ZHANG N F, CHEN W, ZHENG C, et al. Determination of fluoride and chloride in iron-bearing dust and sludge by water vapor distillation-ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(6): 12-16.
- [39] 齐庆杰, 刘剑, 刘建忠, 等. 煤中氟高温燃烧水解法测定影响因素实验研究[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2002(4): 401-404.
QI Q J, LIU J, LIU J Z, et al. Experimental research on influence factors on determination of fluorine in coals by combustion-hydrolysis/ISE method[J]. Journal of Liaoning Technical University, 2002(4): 401-404.
- [40] 赵怀颖, 孙德忠, 曹亚萍, 等. 高温燃烧水解—离子色谱法测定植物样品中的氟[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6): 761-767.
ZHAO H Y, SUN D Z, CAO Y P, et al. Quantification of fluorine in plants by high temperature combustion hydrolysis-ion chromatography[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(6): 761-767.
- [41] 李颖娜, 徐志彬, 张志伟. 高温水解—离子色谱法测定铁矿石中氟和氯[J]. 冶金分析, 2016, 36(6): 23-28.
LI Y N, XU Z B, ZHANG Z W, et al. Determination of fluorine and chlorine in iron ores by pyrohydrolysis chromatography[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(6): 23-28.
- [42] 孙儒瑞, 王军华, 高孙慧. 高温水解—离子色谱法同时测定固体生物质燃料中有害元素的研究[J]. 应用化工, 2019, 48(9): 2 264-2 267, 2 270.

- SUN R R, WANG J H, GAO S H, et al. Simultaneous determination of harmful elements in solid biomass fuel by high temperature hydrolysis-ion chromatography[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(9): 2 264-2 267, 2 270.
- [43] 王诗语, 凌凤香, 韩博等. 管式炉燃烧—离子色谱法测定固体生物质燃料中硫和氯[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(7): 755-759.
- WANG S Y, LING F X, HAN B, et al. IC Determination of sulfur and chlorine in solid biomass fuel with tube furnace combustion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(7): 755-759.
- [44] 李静, 关玉春, 王琳等. 碱熔—离子选择电极法测定固体废物中氟[J]. 冶金分析, 2021, 41(8): 84-90.
- LI J, GUAN Y C, WANG L, et al. Determination of fluorine in solid waste by alkali fusion-ion selective electrode method[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(8): 84-90.
- [45] 双龙. 高温灰化—酸溶—离子选择性电极法测定生态地球化学评价生物样品中的痕量氟[J]. 化学试剂, 2022, 44(10): 1 500-1 505.
- SHUANG L. Determination of trace fluorine in biological samples for eco-geochemical assessment by ion selective electrode method with high temperature ashing acid digestion [J]. Chemical Reagents, 2022, 44(10): 1 500-1 505.
- [46] 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.
- [47] 唐韵熙, 白亚敏, 刘露露, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法同时测定动物源性食品中 21 种全氟类化合物残留[J]. 食品与机械, 2023, 39(7): 29-39.
- TANG Y X, BAI Y M, LIU L L, et al. Simultaneous determination of 21 perfluorinated compounds in animal derived food by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2023, 39(7): 29-39.
- [48] PESAKOVA V, BROZMANOVA H, SISTIK P, et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for determination of total and free teriflunomide concentration in serum of patients with multiple sclerosis[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2023, 224: 115173.
- [49] 李小莉, 李庆霞, 安树清, 等. X 射线荧光光谱法测定土壤样品中的氟[J]. 分析化学, 2019, 47(11): 1 864-1 869.
- LI X L, LI Q X, AN S Q, et al. Determination of fluorine in soil sample by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(11): 1 864-1 869.
- [50] KUZ'MINA T G, TRONEVA M A, ROMASHOVA T V. Role of petrogenic elements in the excitation of X-ray fluorescence of fluorine[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2020, 75(7): 896-901.
- [51] VALKOVIĆ O, JAKŠIĆ M, FAZINIĆ S, et al. Quality control of PIXE and PIGE nuclear analytical techniques in geological and environmental applications[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1995, 99(1/2/3/4): 372-375.
- [52] DAS S, DE OLIVEIRA L M, DA SILVA E, et al. Fluoride concentrations in traditional and herbal teas: health risk assessment[J]. Environmental Pollution, 2017, 231: 779-784.
- [53] ELEKES Z, UZONYI I, GRATUZE B, et al. Contribution of PIGE technique to the study of obsidian glasses[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000, 161/162/163: 836-841.
- [54] NOMITA DEVI K, NANDAKUMAR SARMA H. PIXE-PIGE analysis of some Indian medicinal plants[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010, 268(11/12): 2 144-2 147.
- [55] DHORGE P S, GIRKAR P S, SHARMA A D, et al. Application of *in situ* current normalized particle induced gamma-ray emission (PIGE) method for determination of total fluorine concentration in sediment samples from different geological provinces and its relevance to fluoride contamination[J]. Geochemistry, 2020, 80(4): 125551.