

食品接触材料中全氟/多氟烷基化合物的监管 及其替代品的思考

何 鹏^{1*}, 何春兰², 陈 忠³

(1. 重庆市市场监督管理局风险管理处, 重庆 401147; 2. 重庆市食品药品检验检测研究院, 重庆 401121;
3. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714)

摘 要: 全氟/多氟烷基化合物(per-and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是食品接触材料中的风险物质, 由它所引起的食品安全问题, 是国际国内社会关注的焦点。因此研究广泛存在的 PFASs 给社会群体带来的问题, 提高社会各界的意识, 引导对 PFASs 替代品的思考, 具有十分重要的意义。本文分析了食品接触材料中 PFASs 的应用及膳食暴露, PFASs 对人体健康的危害, 总结了国际各主要贸易体的监管措施, 简单梳理了 PFASs 替代品的研究进展, 对各利益相关方提出了要求和建议, 并展望了研发绿色的非氟 PFASs 替代品的发展趋势。

关键词: 食品接触材料; 全氟/多氟烷基化合物; 监管要求; 替代品; 人体健康危害; 膳食暴露

Regulatory requirements of per-and polyfluoroalkyl substances used in food contact materials and insights on their alternatives

HE Peng^{1*}, HE Chun-Lan², CHEN Zhong³

(1. Risk Management Department of Chongqing Market Supervision Administration, Chongqing 401147, China;
2. Chongqing Institute for Food and Drug Control, Chongqing 401121, China;
3. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China)

ABSTRACT: Per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) are dangerous substances in food contact materials, and the food safety issues caused by them are the focus of international and domestic society. Therefore, it is of great significance to study the problems that widespread PFASs bring to social groups, improve the awareness of all sectors of society, and guide the thinking of alternatives to PFASs. This paper analyzed the application and dietary exposure of PFASs in food contact materials, the hazards of PFASs to human health, summarized the regulatory measures of major international trading bodies, briefly summarized the research progress of PFASs substitutes, and proposed suggestions and recommendations to various stakeholders, and prospected for the development of green non-fluorine PFASs alternatives.

KEY WORDS: food contact materials; per-and polyfluoroalkyl substances; regulatory requirements; alternatives; human health hazards; dietary exposure

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2019jcyj-msxmX0415)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Chongqing (cstc2019jcyj-msxmX0415)

*通讯作者: 何鹏, 一级主任科员, 主要研究方向为食品安全及相关法律法规。E-mail: 676742499@qq.com

*Corresponding author: HE Peng, Principal Staff Member, Chongqing Market Supervision Administration, No. 403 Longshan avenue, Yubei District, Chongqing, China. E-mail: 676742499@qq.com

1 引言

全氟/多氟烷基化合物(per-and polyfluoroalkyl substances, PFASs)泛指脂肪烃碳链上与全部或多个碳原子相连的所有氢原子被氟原子取代,而形成的整体或部分含有 C_nF_{2n+1} -基团的有机化合物^[1]。PFASs 家族庞大,包含了数千种化合物, Buck 等^[1]提出将 PFASs 分为非聚合物和聚合物 2 大类。以非聚合物形式存在的 PFASs 主要包括: 1. 全氟烷基酸类, 包括如全氟烷基羧酸(perfluoroalkyl carboxylic acid, PFCAs)、全氟烷基磺酸(perfluoroalkane sulfonic acid, PFASs)和全氟烷基磷酸(perfluoroalkane phosphonic and phosphinic acid, PFPAs); 2. 氟调聚物基类, 包括全氟烷基碘(perfluoroalkyl iodides, PFAIs)、氟聚醇类(fluorotelomer alcohol, FTOH)、和氟聚磺酸类(fluorotelomer sulfonic acids, FTSAAs)等; 3. 全氟和多氟烷基醚的羧酸类^[1]。以聚合物形式存在的 PFASs 是指, 由一个或多个 PFASs 聚合而成的含氟聚合物。经济合作与发展组织(Organization for Economic Co-operation and Development, OECD)和美国国家环境保护局(United States Environmental Protection Agency, EPA)等国际机构将全氟取代的碳原子数目大于等于 6 的 PFCAs、全氟取代的碳原子数目大于等于 7 的 PFCAs 定义为长链 PFASs, 反之则称为短链 PFASs^[2-4]。虽然 OECD 定义不包括除羧酸类和磺酸类 PFASs, 但通常认为全氟链大于或等于 7 个碳原子, 即被认为是长链 PFASs, 反之是短链 PFASs。

由于 PFASs 的理化性质极其特殊, 具有良好的热稳定性和化学稳定性, 从 19 世纪 50 年代开始被广泛应用于许多工业以及家庭应用, 包括纺织品、食品包装、染色和耐油处理、工业生产和消防泡沫^[5]。随着分析技术的进步, PFASs 被发现广泛存在于人体的血清、母乳、肝组织中^[6-9], 持续升高的各类 PFASs 人体暴露预示着逐渐增大的人体健康风险。

本文综述了食品接触材料中 PFASs 的已知可获得的信息, 包括阐述 PFASs 在食品接触材料中的主要应用、人体暴露、人体健康危害, 明确了国际社会对 PFASs 的监管要求, 评析了作为长链 PFASs 主要替代品的短链 PFASs 的人体健康危害, 并对监管部门的风险管理行动提出建议, 通过对 PFASs 各种潜在危害和监管要求的研究, 旨在提高各利益相关方的意识, 呼吁社会各界迅速采取行动, 评估市场上使用的 PFASs 的危害、暴露及风险, 采取有效措施限制生产和使用, 鼓励研发非 PFASs 的替代品。

2 食品接触材料中应用及人体暴露

2.1 食品接触材料中的应用

PFASs 应用在食品接触材料领域, 主要因其优异的防油性能, 再加上化学稳定性和热稳定性, 广泛用于厨房用

具、橡胶和硅胶中的不粘涂层, 以及需要耐高温的条件, 例如跟油性食品接触的纸和纸板, 包括快餐盒、微波爆米花袋子、披萨盒子、黄油纸、蛋糕纸和糖纸等。非聚合物类 PFASs 可以优化纸和纸板的不粘性、防油性和防水性^[10-12]。在纸和纸板的生产中, 含氟表面活性剂通常直接加入纸浆, 起到好的覆盖纤维素纤维的作用^[10,13]。PFASs 的极性端结合到纸浆的纤维素纤维上, 疏水端形成纤维素纤维的侧链, 发挥防水防油的功能^[11]。

PFASs 应用于厨房用具等食品接触材料中的涂层, 主要是用作单体, 在发生聚合反应后形成了含氟聚合物的主链。如聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)广泛用于不粘锅的表面, 相较于其它的聚合物, PTFE 有非常高的熔点(327 °C), 因此可以在高温条件下使用。PTFE 还可用作食品生产、加工和包装过程中的润滑剂。另外, 用 PTFE 超细粉加入各种材料中, 如塑料、印刷油墨、润滑油和涂层, 可以提高耐化学性和抗磨擦性^[14]。其他含氟聚合物, 如含氟侧链的丙烯酸酯类聚合物, 可用作纸和纸板的涂层, 增加防水防油性能^[10]。

2.2 膳食暴露来源

越来越多的研究表明, PFASs 通过多种渠道和方式进入环境和生物体, 全球范围内在多种常见食品中均不同程度地检测到 PFASs 的存在^[15]。有报道表明, 爆米花袋子、快餐包装纸、披萨盒、及其它防油和抗热类的食品包装, 含有和/或释放出 PFASs^[16]。

2009 年, EPA 在食品接触纸制品中检出全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA), 全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA) 和全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA, PFOA), 浓度水平在未检出与 4.64×10^3 ng/g 间不等^[17]。2011 年, 从丹麦采购的微波爆米花袋子中检测出有二烷基化聚氟烷基磷酸酯表面活性剂(dialkylated polyfluorinated alkyl phosphate surfactant, diPAPs)及其硫醚类似物(S-diPAPs)的迁移, 分析得出其迁移量为 200~700 ng/g^[11,18]。2013 年, 经加工和包装后的乳制品中检测到 PFCA 和 FTOH^[19], 生牛奶本身受到污染, 通过进一步加工和分离, 浓缩成的脂肪类乳制品, 也会有 PFASs 残留。另外, 经研究发现, 用含 PFASs 涂层的食品接触材料包装黄油后, 黄油中检测到 PFCA 和 FTOH 残留^[20]。且 PFOA 可作聚合反应助剂, 而被广泛应用于 PTFE 生产中, 有几项调查研究发现含 PTFE 涂层的不粘锅中存在 PFOA 及相关物质残留。2005 年, 发现不粘锅中 PFOA 残留的迁移水平范围为 4~75 ng/g^[21]。

PFASs 的人体暴露已经成为一个全球问题, 有研究在 >95% 人体标本中监测到不同程度的 PFASs 水平^[22,23]。人体标本中含量高的 PFASs 包括全氟辛酸磺酸(perfluorooctane sulfonic acid, PFOS), PFOA 和全氟己烷磺

酸(PERFLUOROHEXANE sulfonic acid, PFHxS)^[24]。对一般人群来说, PFASs 的主要暴露源是食品, 以及某些情况下的饮用水, 同时室内空气和灰尘也会增加 PFASs 暴露^[23,25]。比如, 鱼的摄入会引起 PFOS 和长链 PFCAs 的高水平^[23]。婴儿通过母乳、配方奶粉或者婴儿食品暴露于 PFASs 中^[26]。因此食品接触材料是食品中 PFASs 污染的一个重要渠道和来源。

2.3 人体健康危害

PFASs 的广泛使用以及在全球范围内的广泛暴露, 已经引起国际社会的关注, 各国政府以及学术界围绕 PFASs 对人体健康的危害, 做了多项研究, 包括动物毒理学研究和流行病学研究。

动物毒理学研究表明, PFCAs 和 PFSAs 对发育、生殖和免疫系统有负面影响, 降低体重, 诱导肝毒性, 对内分泌系统也有负面作用, 包括性激素和甲状腺激素, 诱导过氧化物酶体增殖, 其被认为是肿瘤产生的机制之一^[10]。美国有毒物质和疾病登记署 2018 年发布的一份报告^[27], 认为 PFASs 可能在比预期更低的内部剂量下对健康造成不良影响。该报告列举了与 PFASs 暴露相关的一系列不良健康后果的证据, 包括肝损伤、甲状腺疾病、生育能力下降、肥胖、哮喘、激素抑制、内分泌紊乱以及睾丸癌和肾癌。

通过动物毒理试验, 研究 PFASs 对人体健康危害的同时, 各国也在进行人类流行病学研究。美国的一项研究^[10], 主要观察到 PFCAs 和 PFSAs 跟肝功能指标如血脂分析, 生殖系统, 甲状腺激素系统相关效应有关联, 患注意缺陷多动障碍的风险增加。近年来, 国家食品安全风险评估中心的一项流行病学研究, 考察了孕妇 PFASs 暴露水平与妊娠期糖尿病发病风险以及产后血糖水平关系。结果表明, PFASs 暴露可能不会导致妊娠糖尿病发生, 但一些 PFASs 的高暴露会使个体倾向于在血糖正常范围内表现出高血糖水平, 揭示了 PFASs 可能的健康危害作用^[28]。

3 目前的标准法规

鉴于 PFASs 长期使用和广泛存在于食物链和人体的事实, 近几年来, 各国政府和国际社会及相关组织均加强立法和行业监管措施。

3.1 欧洲食品接触材料法规

在欧盟层面, 所有食品接触材料及制品都需符合框架法规 EC 1935/2004^[29], 没有专门针对 PFASs 的法规。塑料法规 EU 10/2011^[30]授权用于食品接触塑料材料中的单体和添加剂, 该法规批准使用含氟化合物, 以正清单的形式批准授权 8 个单体和 9 个添加剂, 见表 1。聚合物单体, 如四氟乙烯和六氟丙烯, 主要用于生产含氟聚合物如 PTFE 和氟化乙丙共聚物(fluorinated ethylenepropylene, FEP)。PFOA 铵盐和另外 8 个含氟物质被授权用作塑料材料

的添加剂。每日耐受量(tolerable daily intakes, TDIs), 是指没有可估计的有害健康的危险性对一种物质终生摄入的容量, 是对某一物质摄入的安全限值。2008 年, EFSA 建议 PFOA 和 PFOS 的每日耐受量分别为 1.5 和 0.15 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$ ^[31]。欧洲理事会(Council of Europe)特别针对食品接触纸和纸板, 列出用于防水防油表面活性剂的含氟化合物的清单。

在成员国层面, 德国联邦风险评估研究所(bundesinstitut für risikobewertung, BfR)也发布了用于食品接触纸和纸板的含氟化合物的清单, 并规定在纸中的最大使用量。BfR 建议不具有法律效应, 但在食品接触材料领域较有权威, 通常作为行业的内部参考文件。除了德国之外, 荷兰、意大利、法国等成员国有成员国法规, 对 PFASs 的使用予以规定。丹麦环境食品部正在考虑禁止任何 PFASs 用在食品接触纸和纸板中, 该计划源于 2018 年欧洲食品安全局 EFSA 发布的对 PFOS 和 PFOA 的风险评估结果, 其揭示人体能承受的会导致有害效应的限量远低于过去的假设, 丹麦可能会成为全球第一个禁止在食品接触纸和纸板中使用所有 PFASs 的国家。

3.2 美国食品接触材料法规

美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)发布的用于食品接触物质的清单中, 通过检索关键词“氟”和“全氟”, 可以分别检索到 50 和 15 个物质^[32]。例如, 四氟乙烯(tetrafluoroethylene, TFE)批准在以下材料中使用: 全氟化碳树脂(21CFR 177.1550)、氟碳树脂(21CFR 177.1380)、全氟化碳固化弹性材料(21CFR 177.2400)和可重复使用橡胶制品(21CFR 177.2600)。其他 PFASs 被批准用作纸和纸板的添加剂(21CFR 176.170)、树脂和高分子涂层材料的添加剂(21CFR 175.300)以及聚烯烃的加工助剂(21CFR 1520)。2016 年, FDA 禁止 3 个 PFASs 在纸和纸板中用作防油防水剂^[33]。该决定基于与其它长链 PFASs 的结构类似作出的, 这些长链 PFASs 被证明有生殖和发育毒性。

3.3 中国食品接触材料相关标准

自 2009 年始, 由前卫生部牵头联合多部委开始食品相关标准的清理工作, 至今历时 10 年建立起现行的食品安全标准体系, 完成 5000 项标准清理整合。2014 年以来, 一系列食品安全国家标准陆续发布, 食品接触材料方面, 包括通用标准、添加剂、产品和原辅料标准, 以及方法标准, 至此我国关于食品接触材料的国家标准体系已基本形成。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》^[34]的覆盖范围, 包括应用于所有食品接触材料的添加剂。在标准的前言部分, 其明确指出 3 个含氟化合物包括用于生产纸和纸板的全氟烷基丙烯酸酯共聚物, 从上一版本 GB 9685-2008 中删除。这跟 FDA 法规中相关条款的法规更新相一致。目前的 GB 9685-2016

清单包含 19 个含氟化合物, 分别被授权用于塑料、涂料和涂层、橡胶、油墨、粘合剂, 以及纸和纸板。除了添加剂, 食品接触材料系列标准也授权含氟聚合物用作基体树脂, GB 4806.10-2016《食品安全国家标准食品接触用涂料及涂层》^[35]批准 5 个含氟聚合物用于食品接触用涂层; GB 4806.11-2016《食品安全国家标准食品接触用橡胶材料及制品》^[36]批准 2 个含氟聚合物用于食品接触用橡胶; GB 4806.6-2016《食品安全国家标准食品接触用塑料树脂》批准 5 个含氟聚合物用于食品接触用塑料树脂^[37]。

3.4 国际上其它法律法规及建议

2009 年 5 月, 联合国《关于持久性有机物的斯德哥尔

摩公约》将 PFOS 及其盐以及前体物质 POSF 列为持久性有机物^[38]。因此, 缔约国必须限制生产和使用这类物质。《国际饮用水导则》规定 PFOA 和 PFOS 在饮用水中的限量范围分别是 0.04~0.5 μg/L 以及 0.2~0.3 μg/L。PFOA 及其铵盐, 全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)及其钠盐和铵盐, 因其生殖毒性和持久性、生物蓄积性和毒性, 欧盟 REACH 法规(EC No 1907/2006)将这些物质列为高关注物质。碳链长度达到 11 至 14 个碳的长链 PFCAs 因其高持久性高生物蓄积性, 也被列为高关注物质予以控制。加拿大分别于 2006 年和 2009 年出台法规, 禁止生产、使用、销售及进口基于氟调聚物的化合物和 PFOS^[39,40]。

表 1 塑料法规 EU 10/2011 批准授权的含氟有机化合物
Table 1 Fluorine-containing organic compounds approved under plastics regulation EU 10/2011

CAS#	物质名称	特定迁移限量/(mg/kg)	限制条件
75-37-6	1,1-二氟乙烷	添加剂	
75-38-7	偏二氟乙烯	单体	5
75-45-6	氯二氟甲烷	添加剂	6 含量低于该物质的 1 mg/kg
79-38-9	氯三氟乙烯	单体	
116-14-3	四氟乙烯	单体	0.05
116-15-4	六氟丙烯	单体	
345-92-6	4,4'-二氟二苯甲酮	单体	0.05
1187-93-5	全氟甲基全氟乙烯醚	单体	0.05 仅用于不粘涂层
1623-05-8	全氟丙基全氟乙烯醚	单体	0.05
3825-26-1	全氟辛酸铵盐	添加剂	仅用于可重复使用材料, 高温烧结而成
118337-09-0	2,2'-亚乙基二(4,6-二叔丁基苯)氟亚磷酸酯	添加剂	6
329238-24-6	α 取代全氟乙酸与全氟-1,2-丙二醇和全氟-1,1-乙二乙二醇的共聚物, 以氯六氟丙氧基封端	添加剂	仅用于氟聚合物的聚合反应中, 使用量不高于 0.5% 质量百分比, 处理温度 ≥ 340 °C, 仅用于可重复使用材料
51798-33-5	全氟[2-聚正丙氧基丙酸]	添加剂	仅用于氟聚合物的聚合反应中, 处理温度 ≥ 265 °C, 仅用于可重复使用材料
13252-13-6	全氟[2-正丙氧基丙酸]	添加剂	仅用于氟聚合物的聚合反应中, 处理温度 ≥ 265 °C, 仅用于可重复使用材料
958445-44-8	3H-全氟-3-[(3-甲氧基-丙氧基)丙酸], 铵盐	添加剂	仅用于氟聚合物的聚合反应中, 处理温度 ≥ 280 °C, 10 min 以上, 或者处理温度 ≥ 190 °C, 使用量不高于 30% 质量百分比, 用于与聚甲醛类聚合物, 仅用于可重复使用材料
908020-52-0	全氟[(2-乙氧基-乙氧基)乙酸], 铵盐	添加剂	仅用于氟聚合物的聚合反应中, 处理温度 ≥ 300 °C, 10 min 以上
19430-93-4	全氟丁基乙烯	单体	仅用于共聚物单体, 用于氟聚合物的聚合反应中, 使用量不高于 0.1% 质量百分比, 高温烧结而成

4 PFASs 替代品

长链 PFASs 的安全问题已经引发全球研发者和使用者的高度关注,2000年至2002年间国际主流制造商逐步淘汰生产长链 PFASs, PFOS 和相关化合物以及 PFOA^[41,42]。US EPA 与 8 大国际领先制造商达成协议,至 2010 年减少 PFOA 及相关化合物 95% 的生产和排放,至 2015 年停止生产^[43]。淘汰部分长链 PFASs, 仍然无法从根本上解决长链 PFASs 的安全问题。为了适应全球化的发展,保护人体健康,寻找和研发用于食品接触材料的长链 PFASs 替代品成为近年来研究的热点之一。US EPA 提出禁用 PFOA 以后,国际氟化工生产商就开展了 PFASs 替代品的研究,短链 PFASs 成为主要研究方向,已取得的实质进展包括, C4、C6 结构的短链全氟烷基羧酸或磺酸盐,如全氟丁酸(perfluorobutanoic acid, PFBA)、PFHxA、全氟丁基磺酸(perfluorobutane sulfonic acid, PFBS)。PFOS 替代品 PFBS 无明显生物蓄积性,短时间内可随人体新陈代谢排出体外。另外,利用调聚反应生产的全氟烷基 C6 基产品,由于没有 C8 基成分,没有 PFOS 及其衍生物,也不产生 PFOA。这些调聚物基含氟表面活性剂很可能降解为 C₆F₁₃CH₂CH₂SO₃H 或 C₆F₁₃CH₂CH₂COOH, 而不是 PFOS 或 PFOA, 其毒性较 C8 小。

一个化学物质被禁止使用,对企业来说最容易的是用另一个结构类似的没被限制的物质来替代已被禁用的物质。PFASs 替代品对人体是否安全值得关注,研究发现结构类似物的替换并不能真正解决问题。早期对短链 PFASs 的研究较为缺乏,动物反复暴露试验发现,较高剂量的短链 PFASs 可能会引起肝和肾损伤,在大鼠试验中,PFHxS 是短链 PFASs 中毒性最高的,其次是 6:2-FTOH, PFBA, PFHxA 和 PFBS^[6,44-46]。大鼠中的肝毒性是通过介导过氧化物酶体增殖导致的,PFHxS 的肝毒性远高于 PFBS 和 PFOS^[43,47,48]。2019 年 8 月,美国国家毒理学规划处(National Toxicology Program, US NTP)发表的一项研究成果揭示,广泛暴露于几种 PFASs, 伴随有毒性作用,包括肝和甲状腺毒性^[49]。NTP 开展了 28 d 毒理试验,比较 7 个 PFASs 的毒性作用,包括 3 个磺酸/盐: PFBS、全氟己磺酸钾盐 PFHxSK、PFOS 和 4 个羧酸。研究表明,短链 PFASs 与长链 PFASs 一样对肝和甲状腺有毒性效应,区别是短链 PFASs 需要更高的剂量以达到长链 PFASs 相似的效应。西班牙一项尸检组织研究分析 21 个 PFASs 物质在 99 个人体标本中的浓度分布,分析结果表明短链 PFASs 在人体组织中呈现相当令人堪忧的水平^[50],大多数 PFASs 在肺中分布最高,其中意外地发现短链 PFBA 浓度最高,比长链 PFASs 如 PFOS 高 100 倍。类似地,PFBA 在肾中分布最高,是 PFOS 的 6 倍。PFHxA 在人脑中的浓度最高,高出 PFOS 3 倍多。

PFASs 在化学稳定性和热稳定性,以及疏水、疏油性上的特点,呈现出其独一无二的优势。科学家一直致力于 PFASs 替代品的探寻,但是非常困难,同时要保证功能和性能水平上没有差异。寻找功能性的非氟替代品已经迫在眉睫,迫切需要重大技术革新。工业界在相关科研项目上取得了一定进展,一项无卤素消防泡沫材料的技术,获得了 EPA 的 2014 绿色化学品奖^[51]。

5 结论与展望

虽然近年来国际社会逐步加强对 PFASs 使用的管理和限制,尤其是食品接触材料领域,但 PFASs 对人体健康的影响依然不容乐观。PFASs 作为当今一类广泛应用的化学品,具有复杂的物质谱系、衍生关系及庞大的物质范畴,长链 PFASs 的人体健康风险已获广泛认可,以其替代品形式存在的短链 PFASs 大量涌现,越来越多的研究表明短链 PFASs 与长链 PFASs 有相同/类似效应。随着 OECD 国家逐渐积极转移 PFASs 的生产和使用至发展中国家以来,中国已成为全球 PFASs 及其替代品的主要生产、进口和使用国。如何在发展经济同时,从源头减少 PFASs 的生产和使用是我国今后所面临的一个挑战。建议监管部门采取有效方式进行源头管理和控制,进行产品风险管理,加强各监管部门之间的交流与合作,最大程度地降低来自食品接触材料中 PFASs 的迁移和污染。PFASs 类化合物物质谱系复杂、有庞大的物质范畴,很多物质具有相似的结构和危害特性,建议采取分组的方法来管理相关物质,而不是采用“单个物质-单个物质”的管理方法,通过分组规定一类化学物质的禁限用使用条件。采纳分组限制的方法可以加强 PFASs 的风险管理,有望成为解决暴露问题的有效方案的一部分。由于我国相关基础数据较为缺乏,相关研究机构有必要加强包括前体物质在内的 PFASs 迁移测试技术的开发,加强针对 PFASs 人体健康毒理学以及暴露水平的研究。另外,工业界必须提高自身安全评估能力,仅仅声称某一替代品没有危害,其实是缺乏恰当的评估,这是不可取的。鼓励企业公开替代品的信息,如特性、产量、用途、用量、排放量以及毒理学性质,增加信息透明度,鼓励有条件的企业适度向研发新型替代品倾斜,研发安全的非氟替代品有望成为未来发展的趋势。

参考文献

- [1] Buck RC, Franklin J, Berger U, *et al.* Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins [J]. *Integr Environ Assess*, 2011, 7(4): 513-541.
- [2] OECD/UNEP Global PFC Group. Synthesis paper on per-and polyfluorinated chemicals (PFCs) [R]. Paris: OECD, 2013.
- [3] OECD. Portal on perfluorinated chemicals 3 [EB/OL]. [2019-08-10]. <http://www.oecd.org/ehs/pfc>.
- [4] U.S. Environmental Protection Agency. Long-chain perfluorinated

- chemicals (PFCs) action plan summary [EB/OL]. [2015-05-23]. <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/pfcs.html>.
- [5] Kissa E. Fluorinated surfactants and repellents [M]. New York: Marcel Dekker, 2001.
- [6] Lau C, Anitole K, Hodes C, *et al.* Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings [J]. *Toxicol Sci*, 2007, 99: 366–394.
- [7] Kannan K, Corsolini S, Falandysz J, *et al.* Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 4489–4495.
- [8] D'Eon JC, Crozier PW, Furdul VI, *et al.* Observation of a commercial fluorinated material, the polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters, in human sera, wastewater treatment plant sludge, and paper fibers [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 4589–4394.
- [9] Glynn A, Berger U, Bignert A, *et al.* Perfluorinated alkyl acids in blood serum from primiparous women in Sweden: Serial sampling during pregnancy and nursing, and temporal trends 1996–2010 [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 9071–9079.
- [10] Posner S, Roos S, Brunn Poulsen P, *et al.* Per- and polyfluorinated substances in the nordic countries - use, occurrence and toxicology [M]. Copenhagen: TemaNord, 2013.
- [11] Trier X, Granby K, and Christensen JH. Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2011, 18: 1108–1120.
- [12] Benskin JP, Ikonou MG, Gobas FA, *et al.* Observation of a novel PFOS-precursor, the perfluorooctanesulfonamido ethanol-based phosphate (SAmPAP) diester, in marine sediments [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 6505–6514.
- [13] Wang Z, Cousins IT, Scheringer M, *et al.* Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSAs) and their potential precursors [J]. *Environ Int*, 2013, 60: 242–248.
- [14] Ebnasajjad S, Morgan R. Fluoropolymer additives [M]. Oxford: William Andrew Publishing, 2012.
- [15] Borg D, Ivarsson J. Analysis of PFASs and TOF in products [M]. Copenhagen: TemaNord, 2017.
- [16] Trier X, Taxvig C, Rosenmai A, *et al.* PFAS in paper and board for food contact: Options for risk management of poly- and perfluorinated substances [M]. Copenhagen: TemaNord, 2017.
- [17] Guo Z, Liu X, Krebs KA. Perfluorocarboxylic acid content in 116 articles of commerce [R]. Durham, NC: U.S. Environmental Protection Agency, 2009.
- [18] Trier X, Nielsen NJ, Christensen JH. Structural isomers of polyfluorinated di- and tri-alkylated phosphate ester surfactants present in industrial blends and in microwave popcorn bags [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2011, 18: 1422–1432.
- [19] Still M, Schlummer M, Gruber L, *et al.* Impact of industrial production and packaging processes on the concentration of per- and polyfluorinated compounds in milk and dairy products [J]. *J Agr Food Chem*, 2013, 61: 9052–9062.
- [20] Fengler R, Schlummer M, Gruber L, *et al.* Migration of fluorinated telomer alcohols (FTOH) from food contact materials into food at elevated temperatures [J]. *Organohal Compod*, 2011, 73: 939–942.
- [21] Begley TH, White K, Honigfort P, *et al.* Perfluorochemicals: Potential sources of and migration from food packaging [J]. *Food Addit Contam*, 2005, 22: 1023–1031.
- [22] Krafft MP, and Riess JG. Per- and polyfluorinated substances (PFASs): Environmental challenges [J]. *Curr Opin Colloid In*, 2015, 20: 192–212.
- [23] Fromme H, Tittlemier SA, Volkel W, *et al.* Perfluorinated compounds - exposure assessment for the general population in western countries [J]. *Int J Hyg Environ Health*, 2009, 212: 239–270.
- [24] Schröter-Kermani C, Müller J, Jüriling H, *et al.* Retrospective monitoring of perfluorocarboxylates and perfluorosulfonates in human plasma archived by the German environmental specimen bank [J]. *Int J Hyg Environ Health*, 2013, 216: 633–640.
- [25] Skutlarek D, Exner M, Farber H. Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2006, 13: 299–307.
- [26] Llorca M, Farré M, Picó Y, *et al.* Infant exposure of perfluorinated compounds: Levels in breast milk and commercial baby food [J]. *Environ Int*, 2010, 36: 584–592.
- [27] ATSDR. Toxicological profile for perfluoroalkyls: Draft for public comment [R]. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, ATSDR, 2018.
- [28] WangYX, Zhang L, Teng Y, *et al.* Association of serum levels of perfluoroalkyl substances with gestational diabetes mellitus and postpartum blood glucose [J]. *J Environ Sci*, 2018, 69: 5–11.
- [29] EC Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC [S].
- [30] Commission regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [31] EFSA. Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts [J]. *EFSA J*, 2008, 653: 1–131.
- [32] U.S. Food and Drug Administration's CFR-code of federal regulations title 21 [EB/OL]. [2019-09-08]. <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/cfrsearch.cfm>.
- [33] U.S. Food and Drug Administration. Indirect food additives: Paper and paperboard components [EB/OL]. [2019-09-08]. <https://www.federalregister.gov/articles/2016/01/04/2015-33026/indirect-food-additives-paper-and-pa-perboard-components>.
- [34] 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[S].
GB 9685-2016 National food safety standard-Standard for use of additives in contact materials and products of food [S].
- [35] GB 4806.10-2016 食品安全国家标准 食品接触用涂料及涂层[S].
GB 4806.10-2016 National food safety standard-Food contact coatings and coatings [S].
- [36] GB 4806.11-2016 食品安全国家标准 食品接触用橡胶材料及制品[S].
GB 4806.11-2016 National food safety standard-Rubber materials and products for food contact [S].
- [37] GB 4806.6-2016 食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂[S].
GB 4806.11-2016 National food safety standard-Plastic resin for food contact [S].
- [38] Listing of POPs in the Stockholm convention [S].
- [39] Government of Canada. Order adding toxic substances to schedule 1 to the

- Canadian environmental protection act, 1999 Canada Gazette. 140: Part I [S].
- [40] Government of Canada. Regulations adding perfluorooctane sulfonate and its salts to the virtual elimination list. Canada Gazette. 143 [S].
- [41] U.S. Environmental Protection Agency. [3M] Company. Voluntary use and exposure information profile for perfluorooctanoic acid and salts [EB/OL]. [2019-09-16]. <http://www.regulations.gov> as document EPA-HQ-OPPT-2002-0051-0009.
- [42] U.S. Environmental Protection Agency. EPA and 3M announce phase-out of PFOS [EB/OL]. [2015-05-23]. <http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/0/33aa946e6cb11f35852568e1005246b4>.
- [43] U.S. Environmental Protection Agency. 2010/2015 PFOA stewardship program [EB/OL]. [2015-05-23]. <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/stewardship/>
- [44] Ladics GS, Stadler JC, Makovec GT, *et al.* Subchronic toxicity of a fluoroalkylethanol mixture in rats [J]. Drug Chem Toxicol, 2005, 28: 135–158.
- [45] Ladics G, Kennedy GL, O'Connor J, *et al.* 90-day oral gavage toxicity study of 8-2 fluorotelomer alcohol in rats [J]. Drug Chem Toxicol, 2008, 31: 189–216.
- [46] Serex T, Anand S, Munley S, *et al.* Toxicological evaluation of 6:2 fluorotelomer alcohol [J]. Toxicology, 2014, 319: 1–9.
- [47] Wolf CJ, Takaes ML, Schmid JE, *et al.* Activation of mouse and human perox-isome proliferator-activated receptor alpha by perfluoroalkyl acids of different functional groups and chain lengths [J]. Toxicol Sci, 2008, 106: 162–171.
- [48] Foreman JE, Chang SC, Ehresman DJ, *et al.* Differential hepatic effects of perfluorobutyrate mediated by mouse and human PPAR-alpha [J]. Toxicol Sci, 2009, 110: 204–211.
- [49] U.S. National Toxicology Program. NTP technical report on the toxicity studies of perfluoroalkyl sulfonates (perfluorobutane sulfonic acid, perfluorohexane sulfonate potassium salt, and perfluorooctane sulfonic acid) administered by gavage to spraguedawley (Hsd: Sprague Dawley SD) rats [R]. North Carolina: U.S. Department of Health and Human Services, 2019.
- [50] Pérez F, Nadal M, Navarro-Ortega A, *et al.* Accumulation of perfluoroalkyl substances in human tissues [J]. Environ Int, 2013, 59: 354–362.
- [51] U.S. Environmental Protection Agency. 2014 Designing greener chemicals award [EB/OL]. [2015-12-22]. <http://www2.epa.gov/green-chemistry/2014-designing-greener-chemicals-award>.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



何 鹏, 一级主任科员, 主要研究方向为食品安全及相关法律法规。
E-mail: 676742499@qq.com