

一次性餐盒材料中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸沥出性研究*

潘媛媛 史亚利 王亚^韦华 蔡亚岐^{**}

(中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘 要 利用高效液相色谱-串联质谱检测方法对一次性餐盒材料中可沥出性全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 进行了研究. 分别选取水、3% 乙酸 (W/W)、15% 乙醇 (V/V) 和正己烷 4 种浸取液模拟餐盒材料在使用过程中可能接触到的水性、酸性、酒精类和油脂类条件. 材料经 4 种溶液浸提后, 浸取液用固相萃取净化和浓缩, 目标分析物 PFOA 和 PFOS 采用内标法进行定量. 研究表明, 一次性餐盒材料在模拟条件下中有以 PFOA 为主的全氟类化合物从材料中沥出, 其中酸性环境对 PFOA 的浸取率最高 ($2296 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$), 为其它 3 种方法的 82.8 倍; 4 种浸提条件下 PFOS 的沥出率都比较低, 浓度仅为 $0.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$ — $5.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$.
关键词 全氟辛酸, 全氟辛烷磺酸, 一次性餐盒, 沥出.

食品包装材料的卫生安全性问题主要表现为有毒有害化学污染物的溶出而导致食品污染. 现在国内多是利用蛋白质、淀粉、粗纤维等天然可降解高分子材料生产环保型快餐盒, 在其生产加工过程中, 往往会加入一些化学添加剂或助剂来改善材料性能, 其中全氟化合物 (PFCs) 作为一种性能优良的人工合成表面活性剂, 是重要的防油防水添加剂. PFCs 本身的结构特点赋予其很好的稳定性, 在环境中能够稳定存在并具有一定的生物积累性和潜在毒性, 是一种广泛存在的有机污染物.

PFOA 和 PFOS 是两种典型的 PFCs^[1, 2], 研究表明在很多环境介质中都有全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 的检出, 特别是在人体^[1] 和野生动物体^[3] 中的发现更是引起人们对这类化合物的关注. 实验室毒理实验表明, PFOS 会影响中枢神经系统, 并能够在组织中富集^[4], 具有一定的生殖毒性和致癌性^[5] 等, 在人体内的半衰期可达 1—4 年. 目前有关于全氟化合物的研究已经成为国际环境科学领域的前沿性课题, 而我国关于食品包装材料上 PFCs 成分的监测还未引起足够的重视, 对其向食品及环境的迁移尚未见报道. 因此, 开展对一次性餐盒等食品包装材料中 PFCs 的分析及沥出性研究具有重要的意义.

本文采用高效液相色谱-串联质谱检测和内标法对一次性餐盒材料表面可沥出性的 PFOA 和 PFOS 进行了定性和定量分析, 并且分别对其在水性、酸性、酒精类和油脂类模拟条件下的可沥出性进行了研究.

1 样品前处理

将一次性餐盒材料裁剪成 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 大小, 每次取 5 片进行提取实验 (总面积为 250 cm^2).

作为食品模拟物的 4 种提取液分别为蒸馏水、3% 乙酸 (W/W)、15% 乙醇 (V/V) 和正己烷. 若溶剂为水相环境 (水、乙酸和乙醇溶液), 提取液的选取比例为 $2 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2}$, 即取 500 mL. 当溶剂为纯有机相时 (正己烷), 取 200 mL. 提取前, 在各提取液中分别加入两种内标 M-PFOA 和 M-PFOS 5 ng . 静置提取 4 h. 提取完毕后, 将提取液经 Supelclean LC-18 SPE (3 cc) 柱固相萃取. 对于蒸馏水提取, 提取液可直接用 SPE 柱浓缩; 对于 3% 乙酸 (W/W) 和 15% 乙醇 (V/V), 提取液在过 SPE 柱前, 均需在水浴条件下 (60°C) 用氮气浓缩至约 400 mL. 加适量水稀释后过柱; 而对于正己烷提取, 由于溶剂是纯有机相, 不能直接过 SPE 柱, 须水浴条件下 (60°C) 将正己烷用氮气吹干后, 用适量甲醇溶解并清洗容器内壁, 加水稀释后过 SPE 柱浓缩.

SPE 柱 (Supelclean LC-18 SPE (3 cc)) 在使用前需依次用 3 mL 甲醇和 3 mL 水活化, 流速为 $1 \text{ drop} \cdot \text{s}^{-1}$.

2008 年 11 月 28 日收稿.

* 国家高技术研究发展计划 863 项目 (2007AA06Z405); 中国科学院重要方向性项目 (KZCX2-YW-420-1); 国家科技计划 (No. 2006BAK02A06-2) 支持项目. ** 通讯联系人.

目标化合物用 10 mL 甲醇洗脱, 洗脱液用氮气浓缩至 1 mL 进样. Supelclean LC-18 SPE (3 cc) 固相萃取柱购自天津市富集科技有限公司.

由于全氟化合物在玻璃上有强吸附性, 氟聚合物容器如聚四氟乙烯容器可能在使用过程中释放出全氟化合物造成污染, 所以应避免使用玻璃器皿和氟聚合物容器, 本研究全部选用聚丙烯容器.

2 HPLC-MS/MS方法

色谱系统: Dionex液相色谱系统, 配有 P680二元梯度泵和 Ultimate3000自动进样器.

质谱系统: API 3200三重四极杆串联质谱系统 (MS/MS) (美国应用生物系统公司, AB), 电喷雾离子化源 (ESI) 和 Analyst 1.4.1 工作站.

以 Acclaim 120 C18 型 (5 μ m, 4.6 mm \times 150 mm) 为分析柱, 在 100% CH₃OH 和 50 mmol \cdot L⁻¹ NH₄Ac 二元梯度条件下淋洗, 具体梯度程序如下: 50 mmol \cdot L⁻¹ NH₄Ac 在 4 min 内由 28% 降至 5%, 并在第 7 min 时回到初始条件, 总分析时间为 10 min, 流速 1 mL \cdot min⁻¹, 10 μ L 进样分析.

分析物经色谱柱分离后, 采用 API 3200 三重四极杆串联质谱系统 (MS/MS) (美国 AB) 在负离子模式下检测. 具体参数为: 气帘气 0.2 MPa, 碰撞气 0.021 MPa, 离子喷雾电压 -2000V; 温度 375°C; 离子源 Gas1: 0.33 MPa, Gas2: 0.26 MPa. 各分析物质谱检测参数见表 1.

表 1 质谱检测条件

Table 1 Experimental conditions of electrospray tandem mass spectrometry

分析物	母离子 Q1	子离子 Q3	时间 /ms	解簇电压 /V	入口电压 /V	碰撞入口电压 /V	碰撞能量 /eV	碰撞出口电压 /V
PFOA	412.8	369.0	50	-22	-3.5	-35	-22	-10
PFOS	498.8	79.9	50	-80	-8	-20	-80	-10
MPFOA	416.8	372.0	50	-23	-3.5	-35	-21	-15
MPFOS	502.9	80.0	50	-80	-8.5	-19	-90	-10

注: PFOA: perfluorooctanoic acid; PFOS: perfluorooctanoic sulfonic; MPFOA: ¹³C₄-PFOA, perfluorooctanoic acid-¹³C₄; MPFOS: ¹³C₄-PFOS, sodium perfluorooctanoate.

3 提取液的选择

要考察食品包装材料的潜在威胁, 一般来说会通过模拟餐盒在生活中接触到的水、油、醋等来进行分析. 国标 GB、美国 FDA 和欧盟 EC 推荐使用蒸馏水、乙酸溶液和乙醇溶液, 它们分别能较好地模拟水性、酸性和酒精类食品^[6]. 欧盟指令 82/711/EEC 及其修正指令 15-71 对食品模拟物及迁移试验条件进行了系统规定, 其中根据食品的特性将食品模拟物分为 4 种: 纯水, 模拟 pH > 4.5 的水性食品; 3% 乙酸水溶液, 模拟 pH \leq 4.5 的水性食品; 10% 乙醇溶液, 模拟酒精类食品 (当食品的酒精含量大于 10% 时, 乙醇溶液可以调整到相应的浓度); 精炼橄榄油模拟油脂类食品的迁移状况 (也可采用其他油脂类). 本研究中所用的食品模拟物分别为蒸馏水、3% 乙酸溶液、15% 乙醇溶液和正己烷, 分别模拟接触水、酸、酒和油 4 种不同性质食品时全氟化合物的沥出情况. 对于沥出液中全氟化合物的分析首先采用 SPE 柱浓缩净化, 然后选用 HPLC-ESI-MS/MS 联用技术进行检测.

4 方法的线性范围及检出限

在选定的最佳质谱和色谱条件下, 对混合标准溶液进样分析, 进样体积 10 μ L, 所得线性范围数据见表 2.

表 2 线性回归方程及相关系数

Table 2 Regression equations and correlation coefficient

分析物	线性方程	相关系数 r^2	LOD (S/N=3) /ng \cdot mL ⁻²	线性范围 / μ g \cdot L ⁻¹
PFOA	$Y = 0.646X + 0.0012$	0.9989	2.0	0.1—50
PFOS	$Y = 0.369X + 0.00485$	0.9987	0.7	0.05—50

注: Y 为分析物与内标物峰面积之比.

数据表明在本实验条件下 PFOA 和 PFOS 能够很好的分离 (图 1), 并且都具有较好的线性和较低检测限, 两种化合物的线性范围分别在 $0.1 \mu\text{g} \cdot \Gamma^{-1} - 50 \mu\text{g} \cdot \Gamma^{-1}$ 和 $0.05 \mu\text{g} \cdot \Gamma^{-1} - 50 \mu\text{g} \cdot \Gamma^{-1}$ 之间. 以 3 倍信噪比计算方法对 PFOA 和 PFOS 的检测限分别为 $0.05 \mu\text{g} \cdot \Gamma^{-1}$ 和 $0.017 \mu\text{g} \cdot \Gamma^{-1}$, 转化为样品中 PFOA 和 PFOS 的检测限分别为 $2.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $0.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$.

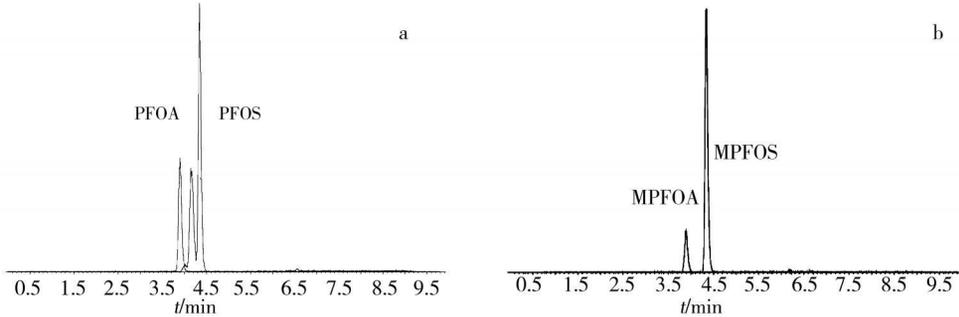


图 1 PFOA 和 PFOS 混合标准溶液 (a) 和内标 (b) 色谱图 ($10 \mu\text{g} \cdot \Gamma^{-1}$)

Fig 1 Chromatograms of PFOA and PFOS at $10 \mu\text{g} \cdot \Gamma^{-1}$ (a) with internal standards MPFOA and MPFOS ($5 \mu\text{g} \cdot \Gamma^{-1}$) (b)

5 结果分析

研究分别考察了 4 种浸提方法对材料中 PFOA 和 PFOS 的加标回收, 即在样品提取前, 在浸提液中预先加入 10 ng PFOA 和 PFOS (内标 MPFOA, MPFOS 分别为 5 ng), 固相萃取步骤同上文, 加标结果如表 3 所示. 从方法的加标回收结果来看, 4 种浸提方法都能较好实现对 PFOA 和 PFOS 的回收, 回收率在 $75.6\% - 114.8\%$ 之间, 证明这种方法可以用于一次性餐盒材料中可沥出性 PFOA 和 PFOS 的分析, 该方法具有很好的可操作性和准确性.

表 3 不同浸提条件下餐盒材料中 PFOA 和 PFOS 的沥出率及加标回收结果 (10 ng 加标)

Table 3 Leachable PFOA and PFOS in four stimulant solvents after immersion of disposable lunch box (spiked with 10 ng standards mixture)

分析物	去离子水		3% 乙酸		15% 乙醇		正己烷	
	浸取量 / $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2}$	回收率 %	浸取量 / $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2}$	回收率 %	浸取量 / $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2}$	回收率 %	浸取量 / $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2}$	回收率 %
PFOA	27.7	110.1	2296	86.0	133.6	75.6	44.8	90.8
PFOS	3.1	103.2	0.7	114.8	5.4	100.6	4.4	103.9

采用 4 种不同的提取液对一次性餐盒材料浸提的结果见表 3 所示. 由检测结果可以看出, 在四种模拟物条件下, 对材料中 PFOA 的沥出效率差别明显, 其中乙酸溶液浸提条件下 PFOA 沥出量最多, 高达 $2296 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$, 分别是其他三种浸提条件的 82.8 、 17.2 和 51.2 倍, 证明在酸性条件下, PFOA 更容易被溶出, 其次为 15% 的乙醇溶液. 相比之下, PFOS 的沥出率都较低, 其中水、乙醇和正己烷条件下 PFOS 的沥出量差别不大, 浓度范围是 $3.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} - 5.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$, 而乙酸条件下 PFOS 沥出率最低, 仅为 $0.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$.

综上所述, 本文主要采用 HPLC-MS/MS 方法研究了一次性餐盒材料在使用过程中可能存在的 PFOA 和 PFOS 的可沥出性研究. 结果显示, 在模拟条件下, 可能会存在全氟化合物的沥出现象, 并且在酸性环境下, 远高于其它几种情况. 文中所建立的暴露方法、色谱条件和精密度都能够满足检测要求.

参 考 文 献

- [1] Kannan K, Corsolini S, Falandysz J et al., Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood from Several Countries. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**: 4489—4495
- [2] Gunge K S, Tanijasu S, Yamashita N et al., Perfluorinated Organic Compounds in Human Blood Serum and Semen Plasma: A Study of Urban and Rural Tea Worker Populations in Sri Lanka. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, **7**: 371—377
- [3] Kannan K, Yun S H, Evans T J, Chlorinated Brominated and Perfluorinated Contaminants in Livers of Polar Bears from Alaska. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**: 9057—9063
- [4] Austin M E, Kasturi B S, Barber M, Neuroendocrine Effects of Perfluorooctane Sulfonate in rats. *Environmental Health Perspectives*, 2003, **111**: 1485—1489
- [5] 曲燕, 张超杰, 李飞等, 环境中全氟有机物的毒性、检测分析及降解. *环境污染与防治*, 2007, **29**: 848—853
- [6] 李挥, 墨伟, 范斌等, 食品包装材料迁移试验方法和食品模拟物选择. *塑料助剂*, 2008, **2**: 13—17

ANALYSIS OF LEACHABLE PERFLUOROCTANIC ACID AND PERFLUOROCTANIC SULFONIC IN DISPOSABLE LUNCH BOXES

PAN Yuan-yuan SHI Ya-li WANG Ya-wei CAI Ya-qi

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

ABSTRACT

The leachability of perfluorooctanic acid (PFOA) and perfluorooctanic sulfonic (PFOS) from disposable lunch boxes materials under 4 food stimulant conditions was investigated with the HPLC/MS/MS method using MPFOA and MPFOS as the internal standard, respectively. Four kinds of solvents were selected to simulate the exposure of food to the plastic materials, which were distilled water, 3% acetic acid (*W/W*), 15% ethanol (*V/V*) and *n*-hexane. The two compounds in the stimulant solvents were extracted using the Supelclean LC-18 SPE (3cc) cartridges. It was indicated that foodstuff can be very likely contaminated by perfluorinated compounds during the usage of disposable lunch boxes, and that much higher level of PFOA (about 2296 ng·m⁻²) was detected in the stimulant solvent of 3% acetic acid after contact with the disposable lunch box for 4 h. Generally, PFOS can hardly be leached out under the four conditions.

Keywords perfluorooctanic acid, perfluorooctanic sulfonic, disposable lunch box, leachability.