

# 全氟辛烷磺酸、全氟辛酸及其盐类 检验技术的研究进展

缪璐, 莫佳琳, 干宁军

(国家食糖及加工食品质量监督检验中心, 广西南宁 530022)

**摘要:** 全氟辛烷磺酸 (PFOS)、全氟辛酸 (PFOA) 及其盐类物质具有生殖毒性、诱变毒性和发育毒性等多种毒性, 也是目前最难降解的持久性有机污染物。全氟化合物独特的拒水拒油性, 使其被广泛地应用于纺织、皮革、造纸等行业。PFOS 和 PFOA 及其盐类物质通过食品包装材料, 已经不知不觉进入我们的食品中, 影响了食品安全, 威胁着人们的身体健康。其分析检测技术和方法的相关研究也得到日益广泛的关注和重视。本文讨论了 PFOS 和 PFOA 及相关盐类的概况及其检测技术的研究进展, 并对当前各类检测技术存在的问题作了探讨。

**关键字:** 全氟辛烷磺酸; 全氟辛酸; 检测技术

文章编号: 1673-9078(2011)1-101-105

## Study on Testing of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Packaging Material for Food

MIAO Lu, MO Jia-lin, GAN Ning-jun

(National Supervision & Testing Center for Quality of Sugar and Processed Food, Nanning 530022, China)

**Abstract:** Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) have reproductive, mutagenic and developmental toxicity, which are persistent organic pollutants and the most difficult to be degraded. These compounds show both oil and water repellence properties, thus being widely used in textile, leather, paper, etc. It was also found that PFOS and PFOA have unwittingly gotten into our food chain through food packaging materials, threatening food safety and public health. In this reviewed, the characteristics and detection technology of PFOS and PFOA were discussed.

**Key words:** PFOS, PFOA, detection technology

全氟辛烷磺酸 (PFOS)、全氟辛酸 (PFOA) 是一类重要的全氟表面活性剂, 也是其他许多全氟化合物的重要前体。从二十世纪 80 年代开始, 这种非挥发性的全氟有机化合物在工业及民用领域的应用迅速增长, PFOS 和 PFOA 产品的大量使用使得其以各种途径进入到全球范围内的各种环境介质如土壤、水体、大气中, 通过食物链放大, 目前在许多动物组织和人体中发现了 PFOS 和 PFOA 的存在<sup>[1]</sup>。

PFOS 和 PFOA 及其盐类物质具有生殖毒性、诱变毒性和发育毒性等多种毒性, 是一类具有全身多脏器毒性的环境污染物<sup>[2,3]</sup>。PFOS 和 PFOA 在环境中非常稳定, 在自然条件下不会降解, 生物累积性高, 被认为是目前最难降解的物质<sup>[4]</sup>。根据经合组织(OECD) 2002 年编写的危害评估所得出结论, 认为 PFOS 和

收稿日期: 2010-09-17

基金项目: 广西科技基础条件平台建设项目计划资助项目 (08-05-01D)

PFOA 在环境中的存在和持久性, 及其毒性和生物累积潜力是关系到环境和人类健康的重要问题<sup>[5]</sup>。2003 年英国环境署编写的环境风险评估<sup>[6]</sup>, 2004 年加拿大环境部和卫生部发布的 PFOS 和 PFOA 及其盐类和前体评估草案也纷纷做出对 PFOS 和 PFOA 的风险预警<sup>[7]</sup>。生物体内 PFOS 及 PFOA 的主要来源是通过食物摄入、呼吸或者摄入体内的其他全氟化合物的生物降解<sup>[8]</sup>。美国食品药品监督管理局 (FDA) 进行了 PFOS 和 PFOA 如何进入人体的研究, 实验表明: 全氟化合物可以通过食品的防油包装进入食物。德国联邦风险评估办公室也对这些化学物质进行了管制。人们证实了全氟类化学物质存在于微波炉爆米花的油中, 并且可以转移到食物上, 微波炉爆米花袋子中散发的蒸汽也含有很多全氟类化合物, 包括 PFOA。研究还发现, 全氟类化学物质在 100 °C 与食品接触 15 min, 能以乳化的形式转移到诸如黄油、人造黄油和巧克力涂层等

食物中<sup>[9-10]</sup>。

PFOS 和 PFOA 及其盐类物质通过食品包装材料,已经不知不觉进入我们的食品中,影响了食品安全,威胁着人们的身体健康。因此,建立包装材料中有效的 PFOS 和 PFOA 及其盐类化合物检测方法,完善的标准测定方法体系和 QA/QC 系统,为 PFOS 和 PFOA 的研究提供一个可靠的定量分析工具,为 PFOS 和 PFOA 及其盐类物质的食品安全性评价提供科学依据,为全氟化合物类污染物的控制和消除奠定基础,对保护消费者的身体健康、社会持续健康发展具有重要的意义。

## 1 国内外同类研究现状分析及存在的问题

PFOS 和 PFOA 及其相关物质被广泛应用于纺织品、皮革制品、家具、地毯等表面防污处理,纸张表面处理和器皿生产,灭火器、杀虫剂及表面活性剂等诸多民用和工业生产领域,它们在环境中分解性差,具有高度生物蓄积性,是一种重要的全球性污染物,已引起了欧盟、美国、日本等各国环境学家、病毒理学家以及政府相关部门的关注。联合国经济合作和发展组织提出了关于限制使用 PFOS 和 PFOA 物质的导则,美国国家环保局也将 PFOA 定义为人类可能致癌物,瑞典政府在 2007 年将全面禁止进口含 PFOS 和会降解为 PFOS 的产品。但目前,国内对 PFOS 和 PFOA 及其盐类物质污染现状和研究的报道比较少,主要集中在不粘锅涂料及水环境中的研究。

### 1.1 国内外研究现状分析

由于 PFOS 和 PFOA 及其盐类物质的特殊结构,目前用于检测各类样品中的 PFOS 和 PFOA 及其盐类物质的检测技术都是色谱法,主要应用的色谱技术有:高效液相色谱-质谱联用(HPLC-MS);高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS);高效液相色谱/四级杆/飞行时间串联质谱法(HPLC/Q-TQF);气质联用(GC-MS)等。

#### 1.1.1 高效液相色谱-质谱联用(HPLC-MS)

该方法具有较高的灵敏度,可根据不同的测试情况选择不同的检测器:ESI、APCI、离子阱、APP 等。对于 PFOS 类的全氟化合物,如果能够有效去除干扰,该技术是可以得到广泛的应用,这是由于 HPLC-MS 选择性差,而含 PFOS 等全氟类基质具有较复杂的组成和结构,有较多的质量等方面的干扰。因而用该技术进行 PFOS 类全氟化合物检测的关键在于样品的预处理技术上需要进一步优化。

Chiao-LiTseng<sup>[11]</sup>等用 HPLC-MS 法(离子阱检测器)

测定水中以及生物组织中的 PFOS、PFOA 及其相关化合物的含量,在水样中的 PFOS 类化合物的检测范围在 67~400 ng/L,而且 PFOA 类物质用该方法具有更好检测灵敏度。

MichaelSYoung<sup>[12]</sup>等对水样以及动物器官(鸡肝)中的 PFOS 和相关化合物进行固相萃取,用该方法进行了检测,水中的所有 PFOS 类物质的检测得到良好的回收率,但是鸡肝中该类相关物质的检测结果不够理想,C10 以上的全氟辛酸的回收率只有 50%左右,其中的原因可能与该类物质在生物组织中的表面行为有关,还有待进一步研究。

张倩等<sup>[13]</sup>通过固相萃取技术萃取水样中的 PFOS 类化合物,用 HPLC-ESI-MS 对地表水中的 PFOS 以及 PFOA 类物质进行了检测,水样中全氟辛酸和全氟辛烷基磺酸的检出限均为 0.5 ng/L。

Takino<sup>[14]</sup>等人报道了采用高效液相色谱/光离子源质谱联用技术(HPLC-APPI-MS)检测河水中的 PFOS,HPLC-APPI-MS 虽然光离子源没有电喷雾离子源灵敏度高,但由于其选择性好,受基质干扰影响小,仍是一种很有前途的技术。但这种方法应用在复杂基质样品的分析上仍处于探索阶段,需要更深入的研究。

高效液相色谱-质谱联用技术检测水中的 PFOS 类相关物质都能呈现良好的结果和准确度,但是对于复杂基质,如生物组织等则出现较低的精确度和回收率,对于该方法的适用范围还需进一步研究。总的来说,该方法不论从普及程度、实用性以及检测的准确性上来看,仍然是一种值得进一步研究的方法。

#### 1.1.2 高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)

串联质谱法是文献报道中应用最广泛一种检测 PFOS 和 PFOA 及其盐类物质的色谱方法,它可以定量地检测环境基质<sup>[15]</sup>、生物组织<sup>[16-18]</sup>、化学品<sup>[19]</sup>及纺织品等物质中的全氟烷基基质。突出的优点是 MS/MS 能提供相比单级 MS 更详细的结构信息;选择性和灵敏度高;在低含量的有害物质残留分析中具有显著的优势。一般可以检测到几个 ng/mL 含量的 PFOS<sup>[20]</sup>,如果在样品处理过程中配合合适的富集方法,如:固相(溶剂)萃取、超声或离心分离等,则可以检测到 ng/L 级的样品含量<sup>[16]</sup>。

Kuklenyik.Z<sup>[21]</sup>研究人体血清和乳液中的全氟化合物浓度时,采用 HPLC/MS/MS,并结合了自动固相提取法,检测极限为 0.1~1.0 ng/mL。

王传现等<sup>[22]</sup>建立了固相萃取浓缩与高效液相色谱串联质谱法(HPLC-MS/MS)测定饮用水中全氟辛酸

(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟癸酸(PFDA)等全氟化合物的方法,定量检出限为 8 pg/g。具有快速、定量准确、检测灵敏等优点。

张萍等<sup>[23]</sup>采用液相色谱-串联质谱(HPLC—ESI—MS/MS) 联用技术,以 C18 反相柱为分析柱,以甲醇、醋酸铵为流动相,10 min 即可分离全氟庚酸(PFHeA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟壬酸(PFNA)和全氟癸酸(PFDeA)5 种全氟化合物。样品溶液经串联质谱检测,5 种物质的检出限依次为 0.10、0.15、0.11、0.11 和 0.18 ng/L。该方法具有快速,准确,灵敏的特点。

潘媛媛等<sup>[24]</sup>采用 HPLC-ESI-MS/MS 联用技术,建立了分析血样中 9 种全氟化合物(PFCs)的方法。以 <sup>13</sup>C4 标记的 PFOS(MPFOS)作为内标物。以 C18 反相柱为分析柱,甲醇、醋酸铵为梯度洗脱淋洗液,9 种分析物包括全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一酸(PFUnDA)、全氟十二酸(PFDoDA)和全氟十四酸(PFTA),在 15min 内即可达到良好的分离。对于血液样品该方法的检出限在 0.03~0.8μg/L 之间。

#### 1.1.3 高效液相色谱/四级杆/飞行时间串连质谱法(HPLC/Q-TQF)

四级杆/飞行时间(Q-TQF)串连质谱具有很高的分辨率和高质量准确度,可将共流出物和基质干扰减小到最小,确保检测目标组分,样品在“飞行过程中”自动完成准确质量测定,从而帮助消除基本杂质干扰造成的假阳性结果的出现,是分析复杂环境样品以及各类化学品中全氟化合物的有力工具<sup>[25,26]</sup>。郭睿等<sup>[27]</sup>用 SPE 萃取技术处理了活性污泥样品中的 PFOS 以及 PFOA,并用 HPLC/Q-TQF 技术对其进行了检测,方法的检出限分别为:1.0ng/mL,2.0 ng/mL,方法回收率分别为:87%~105%,81%~90%。Martin<sup>[28]</sup>等也用该方法对北极圈内生物体中全氟化合物进行了分析研究。但是该方法目前为止还没有得到广泛的日常检测应用,这是因为 Q-TQF 的灵敏度稍低,线性范围小不利于检测的操作。

#### 1.1.4 气相质谱联用/气相色谱(GC-MS、GC)

有些全氟化合物在溶剂中难以质子化或去质子化,这类化合物不适合直接用电喷雾电离源和液相分析此时可以用 GC/MS,其有较高的选择性,可以在大量假相分子中得到确定的结果。

Sheryl 等<sup>[17]</sup>通过正己烷/丙酮溶剂萃取样品中的 PFOS,用 GC-MS 法对各类全氟化合物进行检测,得

到较高的回收率。苏琴<sup>[29]</sup>等用 BSTFA(β-甲基硅三氟酰胺)对 PFOA 进行酯化,然后用 GC 检测其含量和结构;于徊萍等<sup>[30]</sup>采用快速溶剂萃取法,利用气相色谱法(GC/ECD,电子俘获监测器)进行测定,外标法定量,建立了纺织品中三种全氟辛烷基磺酸化合物(PFOS)的检测方法。该方法的最低检出限分别为:全氟辛磺酸 6.51 μg/kg; N-乙基全氟辛磺酰胺 1.28 μg/kg; 全氟辛磺酰氟 0.25 μg/kg。

由于 PFO 自身是非挥发的,因此需通过衍生的方法使 PFOS 成为 PFOS 的甲基酯才可以进行检测,这使得样品的预处理过程繁琐,而且衍生化过程会产生有毒物质,因而气相方法检测 PFO 在一定程度上受到局限。

#### 1.1.5 其他检测技术

此外,PFOS 和 PFOA 以及相关化合物的检测技术还有以下几种:液相色谱/荧光检测器(LC/FLD)、液相色谱/电导检测器(LC/CD)、液相色谱/二极管阵列检测器(LC/DAD)等这些方法由于各自的局限性,目前未得到广泛的应用,但是仍然是一些值得研究的检测技术。

#### 1.2 存在的问题

全氟类化合物的显著特点之一就是存在大量的同分异构体,这给分析检测工作带来了较大难题。各异构体间通常具有不同环境代谢方式、不同的毒性以及不同的物理和化学特征,从而使得它们在环境中的迁移转化行为相差较大。所以,能够分离异构体并提供准确的各异构体含量当前研究者面临的挑战。

其次,在全氟类化合物的检测过程中,由于通常情况下待测样品中全氟化合物的含量较低,因此在检测技术不够稳定以及仪器灵敏度有所限制条件下,采用外标法定量测定会产生相当大的误差,而内标法可最大限度地减少由仪器响应度所引起的误差。但是可能会因为内标的存在而使灵敏度下降,可以通过限制内标的使用量来很好地控制灵敏度下降的问题。

再者,样品的存储也应该注意 PFOS 类物质会不可逆地吸附在玻璃表面,因而,在试验的各个环节尽量避免使用玻璃器皿。同时,有数据表明,由于 PFOS 广泛存在于水、生物组织、聚四氟乙烯制品等各个环境因素中,试验过程中的环节必须注意不会引入其他的 PFOS 类物质,以免对分析结果产生较大影响。样品预处理的结果以及色谱条件和仪器误差也会对结果产生重要的影响,无论哪种分析技术都存在一定的误差,为了尽量避免误差的增大,就要对基质进行彻底的预处理,通过萃取、净化等步骤从基质中尽

可能地去除干扰。

## 2 结论

全氟化合物对环境污染的广度和深度超出人们的预想,使得该问题的研究已经成为分析科学等领域所关注的研究热点之一。PFOS 和 PFOA 及其盐类物质可以通过食品包装材料转移到食品上,威胁消费者的身体健康。尽管我国的科技工作者对 PFOS 类物质也进行了初步的研究,但是相对国际发展动态而言明显滞后,特别是检测技术力量还很薄弱,因此分析工作者的重要任务和挑战是找出食品包装材料中 PFOS 和 PFOA 的最佳提取方法和检测方法,为检测工作者提供一个标准的测定方法体系,为 PFOS 和 PFOA 的食品安全性评价提供科学依据,从而保护消费者的食品安全。

## 参考文献

- [1] 蒋阁,盛旋,杨妈妈,等.全氟辛烷磺酰化合物(PFOS)分析研究进展[J].安徽化工,2007,33(2):5-10
- [2] Thibodeaux J R, Hanson R G, Rogers J M, et al., Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse I. maternal and prenatal evaluations [J]. Toxicological Sciences, 2003, 74: 369-381
- [3] Lau C, Thibodeaux J R, Hanson R G, et al., Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. II. Postnatal evaluation [J]. Toxicological Sciences, 2003, 74: 382-392
- [4] Harada K, Inoue K, Morika WA A, et al., Renal clearance of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in humans and their species-specific excretion [J]. Environmental Research, 2005, 99: 253-261
- [5] OECD. Co-operation on existing chemicals-hazard assessment of perfluorooctane sulfonate and its salts. Environment Directorate Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Organisation for Economic Co-operation and Development, 2002, 3: 216-220
- [6] RPA & BRE, Risk & policy analysts limited in association with BRE environment. Perfluorooctane sulfonate-risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks. Final Report prepared for Department for environment. Food and Rual Affair and the Environment Agency for England and Wales. 2004
- [7] Environment sreening assessment report on perfluorooctane sulfonate, its salts and its precursors that contain the C8F17SO3 Moiety. Environment Canada. April 2004
- [8] Shipley J M, Hurst C H, Tanaka S S, et al., Trans-activation of PPARa and induction of PPARa target genes by perfluorooctane-based chemicals [J]. Toxicological Sciences, 2004, 80: 151-160
- [9] 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
- [10] 富得.科学研究表明含氟食品包装有潜在危险[N].中国包装报,2007
- [11] Chiao-LiTseng,Li-LianLiu,Chien-MinChenc,et al, Analysis of perfluorooctane sulfonate and related fluoro-chemicals in water and biological tissue samples by liquid chromatography ion trap mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A,2006,1105,119-126
- [12] Michael S Young, KimVanTran, et al. WAX 固相提取吸附剂用于水及组织中 PFOS 和相关化合物的 UPLC/MS 定量分析[J].环境化学,2007,26(1):119-121.
- [13] 张倩,张超杰,周琪,等.SPE-HPLC/MS 联用法测定地表水中的 PFOA 及 PFOS 含量[J].四川环境,2006,25(4):10-12
- [14] Takino M. Determination of perfluorooctane sulfonate in river water by liquid chromatography/atmospheric pressure photoionization mass spectrometry by automated on-line extraction using turbulent flow chromatography [J].Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2003,17 (5): 383-390
- [15] Horst Fr Schroder, Roland J W Meesters. Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes-A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1082: 110-119
- [16] Koichi Inoue, Fumio Okada, Rielto, et al. Determination of perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonylamide in human plasma by column-switching liquid chromatography-electrospray mass spectrometry coupled with solid-phase extraction [J]. Journal of Chromatography B, 2004, 810: 49-56
- [17] Sheryl A Tittlemier, Karen Pepper, Laura Edwards, et al. Development and characterization of a solvent extraction-gas chromatographic/mass spectrometric method for theanalysis of perfluorooctane sulfonamide compounds in solid matrices [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1066: 189-195
- [18] HorstFr.Schrder, Determination of fluorinated surfactant and

- their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurized liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1020: 131-151
- [19] 王利兵,吕刚,冯智劫,等.液相色谱-质谱/质谱法测定包装材料中的全氟辛酸及其盐类物质[J].*色谱*,2007,25(1):115-116
- [20] Hisao Hori, Etsuko Hayakawa, Nobuyoshi Yamashita, et al. High-performance liquid chromatography with conductimetric detection of perfluorocarboxylic acids and perfluoro-sulfonates [J]. *Chemosphere*, 2004, 57: 273-282
- [21] Kuklenyik Z. Automated solid- phase extraction and measurement of perfluorinated organic acids and amides in human serum and milk [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 8 (13): 3698 -3704
- [22] 王传现,郭德华,李波,等.固相萃取富集净化-高效液相色谱串联质谱法测定饮用水中全氟化合物[J].*卫生研究*, 2007, 36(6):727-729
- [23] 张萍,史亚利,蔡亚岐,等.高效液相色谱-串联质谱联用技术测定环境水样中的全氟化合物[J].*分析化学*,2007,35(7): 969-972
- [24] 潘媛媛,史亚利,蔡亚岐.高效液相色谱-串联质谱联用测定人血液中的全氟化合物[J].*分析化学*,2008, 36(10): 1321-1326
- [25] Hansen K J, Clemen L A, Ellefson M E, et al. Compound-specific quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices [J]. *Environ. Sci. Technol*, 2001, 35(4): 766-770
- [26] Anna Kallrman, Bert van Bave, et al. Development of a Solid-Phase Extraction-HPLC/Single Quadrupole MS Method for Quantification of Perfluoro-Chemicals in Whole Blood [J]. *Anal. Chem.*, 2005, 77: 864-870
- [27] 郭睿,蔡亚岐,江桂斌.高效液相/四极杆/飞行时间串联质谱法分析活性污泥中的全氟辛酸磺酸及全氟辛酸[J].*环境化学*,2006,25(6):674-677
- [28] Martin JW, Smithwick MM, Braune BM, et al, Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the canadian arctic [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 373-380
- [29] 苏琴,黄剑辉,俞槐根,等.全氟辛酸的GC、GC/MS分析研究[J].*有机氟工业*,2005,2:44-47
- [30] 于徊萍,荣会,卢利军,等.气相色谱测定全氟辛酸磺酸化合物[J].*印染*,2007,13:37-39