

婴童纺织品中 12 种挥发性全氟和多氟化合物的同时测定及暴露评估

李晓瞳^{1,2}, 高永刚², 罗忻², 叶曦雯², 尹桂林²,
邹立¹, 张庆建³, 牛增元²

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100;

2. 青岛海关技术中心, 山东 青岛 266109; 3. 青岛理工大学, 山东 青岛 266520)

摘要: 本文建立了气相色谱-质谱(GC-MS)法同时测定婴童纺织品中 12 种挥发性全氟和多氟化合物(PFAS), 包括 4 种氟调聚物醇(FTOHs)、3 种氟调聚丙烯酸酯(FTAs)、3 种全氟辛基磺酰胺(FOSAs)和 2 种全氟辛基磺酰胺乙醇(FOSEs)。优化了样品提取参数和定容溶剂, 用 20 mL 乙腈于 60 °C 超声提取 2 次, 每次 30 min, 合并提取液, 旋转蒸发浓缩, 目标物经 DB-5MS 色谱柱分离, 选择离子模式检测, 外标法定量。实验结果表明, 4 : 2 FTOH 在 20~5 000 $\mu\text{g/L}$, 其余 11 种 PFAS 在 10~5 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内的线性关系良好, 相关系数(R^2)不低于 0.998; 方法的定量限为 0.03~0.07 mg/kg; 典型材质纺织品中, 12 种 PFAS 在定量限和相关标准限量 2 个添加浓度水平下的回收率为 71.9%~113.6%, 相对标准偏差(RSD)为 1.2%~12.8% ($n=6$)。该方法前处理简单, 定性、定量准确, 灵敏度高, 重现性好。对 79 件实际样品分析发现, 具有一定防水性纺织品的挥发性 PFAS 检出率较高, 化合物种类为 FTOHs 和 FTAs, 含量范围为 0.08~276.41 mg/kg。采用欧洲化学品管理局的皮肤暴露模型, 使用相对效力因子(RPF)计算婴童纺织面料中多种 PFAS 的混合暴露量, 并将其转化为全氟辛酸(PFOA)的当量, 与美国环境保护署和欧洲食品安全局规定的安全阈值进行比较。结果表明, 皮肤暴露对婴童健康造成直接危害的风险较低。该方法对婴童纺织品中挥发性 PFAS 风险物质的管控具有一定参考价值。

关键词: 气相色谱-质谱(GC-MS); 挥发性全氟和多氟化合物(PFAS); 婴童纺织品; 暴露评估

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2023)02-0321-12

doi: 10.7538/zpxb.2022.0192

Simultaneous Determination and Exposure Assessment of 12 Volatile Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Infant and Child Textiles

LI Xiao-tong^{1,2}, GAO Yong-gang², LUO Xin², YE Xi-wen², YIN Gui-lin²,
ZOU Li¹, ZHANG Qing-jian³, NIU Zeng-yuan²

(1. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education,
Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. Technology Center of Qingdao Customs District, Qingdao 266109, China;

3. Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

Abstract: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are a large class of organic compounds, in which all or part of the hydrogen atoms in the alkyl-chain are replaced by

fluorine, and many PFAS are used globally in chemicals, leather textile, paper, packaging and other industrial and consumer goods production fields. Many studies have shown that PFAS possesses hepatic and metabolic toxicity, reproductive and developmental toxicity, immunotoxicity, and so on. Therefore, the use of PFAS in textiles has been restricted by lots of regulations or standards world widely, such as the International Ecological Textile Standard (STANDARD 100 by OEKO-TEX®), the Restricted Substances List (RSL) of the American Apparel & Footwear Association (AAFA) and the REACH regulations of EU. However, there is still lack of simultaneous determination method for various volatile PFAS in relevant standards. In this study, a method of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was developed for the simultaneous determination of 12 volatile PFAS in infant and child textiles, including four fluorotelomer alcohols (FTOHs), three fluorotelomer acrylates (FTAs), three perfluorooctane sulfonamides (FOSAs) and two perfluorooctane sulfonamidoethanols (FOSEs). The redissolve solvent was optimized, and the extraction efficiencies for different extraction solvents, extraction volumes, extraction times, extraction temperature and time were compared. 20 mL Acetonitrile was selected as extraction solvent, and the sample was extracted twice by ultrasonic at 60 °C for 30 min each time, then the combined supernatants were concentrated by rotary evaporation. Finally, the targets were separated by DB-5MS column and detected at selected ion monitor (SIM) mode, and quantified by external standard method. The results showed that 4 : 2 FTOH and the other 11 volatile PFAS had good linear relationship in the range of 20-5 000, 10-5 000 $\mu\text{g/L}$, respectively, and the correlation coefficients (R^2) were not less than 0.998. The limits of quantification (LOQs) were 0.03-0.07 mg/kg. The recoveries of 12 PFAS were 71.9%-113.6% under the two spiked levels (levels at the LOQ and the limit content of relevant standards), and the relative standard deviations (RSDs) were 1.2%-12.8% ($n=6$). The method has the advantages of simple pretreatment, accurate qualitative and quantitative determination, high sensitivity, and good repeatability. The actual samples were divided into two groups and determined by this method. One group included 53 pieces of textile fabrics with certain waterproofness that were tested daily in the laboratory. Some of these textile fabrics have cartoon patterns, which may be used for making children's clothing. The other group included 26 pieces of infant and child clothes purchased from online stores. The results showed that the positive rate of volatile PFAS in textile fabrics was high. FTOHs and FTAs were detected, and their concentrations were in the range of 0.08-276.41 mg/kg. FOSAs were not detected in the samples. The textile fibers with PFAS detected were mainly polyester. Volatile PFAS were not detected in the randomly purchased infant and child cloth products, which might be mainly because they didn't have waterproofs. The skin exposure model proposed by the European Chemical Agency was used to assess exposure risks. The mixed exposure of various PFAS in textiles was calculated by the relative potency factor (RPF), which was converted into the equivalent of PFOA, and compared with the safety threshold given by the US Environmental Protection Agency and the European Food Safety Agency. The results showed that the risk of direct health hazards to infants and children from the exposure of detected target substances was low. The method has reference value for the

control of volatile PFAS risk substances in baby textiles.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS); infant and child textiles; exposure assessment

全氟和多氟化合物(PFAS)是指直链或支链中的氢原子全部或部分被氟取代的一类有机化合物^[1],种类繁多,包括传统的离子型 PFAS,如全氟烷基羧酸类(PFCAs)、全氟烷基磺酸类(PFSAs)等,以及挥发性 PFAS,如氟化调聚物醇(FTOHs)、氟调聚丙烯酸酯(FTAs)等^[2-3]。由于氟具有较大的电负性,使得 PFAS 中的 C—F 键具有强极性^[4],从而使 PFAS 拥有独特的热稳定性和优良的疏水/疏油表面活性,被广泛用于化工、皮革纺织品、纸张、包装等工业和消费品生产领域^[5]。20 世纪 50 年代初,美国 3M 公司^[6]首次研制出主成分为全氟辛烷磺酰基化合物的产品作为织物整理剂,应用于服装、地毯等纺织品以及皮革制品,其可以很好地防水、防污垢,因此风靡市场。然而,随着分析技术的进步,PFAS 被发现存在于环境和生物体^[7]以及人体的血清^[8]、母乳^[9]、肝组织^[10]中。虽然目前尚缺乏 PFAS 直接危害人体健康的充分证据,但已有毒理研究表明^[11],PFAS 对实验动物具有肝脏毒性、发育与生殖毒性、遗传和免疫毒性以及致癌性,可能威胁人类健康。

鉴于此,国际上众多国家或地区先后制定并颁布了针对纺织品中 PFAS 使用的法规标准,其中较权威的有国际生态纺织品标准(STANDARD 100 by OEKO-TEX®)^[12]、美国服装与鞋类协会(AAFA)的受限物质清单(RSL)^[13]和欧盟《关于化学品注册、评估、授权与限制法案》(REACH)法规^[14]等。REACH 法规^[14]将全氟十一酸至全氟十四酸、全氟辛酸、全氟壬酸、全氟癸酸、全氟己基磺酸共 8 种 PFAS 列入高关注物质清单。2017 版 OEKO-TEX Standard 100^[12]较先前规定新增 24 种限制在婴幼儿纺织品中使用的 PFAS,包括氟调聚物醇(FTOHs)、氟调聚丙烯酸酯(FTAs)、全氟辛基磺酰胺(FOSAs)和全氟辛基磺酰胺乙醇(FOSEs)类化合物。在 2022 最新版 OEKO-TEX 中,12 种挥发性 PFAS 的限量为:在所有纺织产品中,包括 3 种 FOSAs 和 2 种 FOSEs 的全氟辛烷磺酰基类 PFAS 的总量不能超过

1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^2$;在婴幼儿产品中,4 种 FTOHs 和 3 种 FTAs 中的每种化合物均不能超过 0.5 mg/kg。这与我国国家标准 GB/T 18885—2020^[15]中规定的限量要求一致。但 OEKO-TEX 和我国国家标准仅规定了婴幼儿纺织品中相关挥发性 PFAS 的限量,并没有给出相应的检测方法。目前,关于纺织品中 PFAS 的研究多以传统的离子型 PFAS 分析为主^[16-19],而关于挥发性 PFAS 的文献报道较少^[20-22]。挥发性 PFAS 的主要分析方法为气相色谱-质谱(GC-MS)法,也有研究^[2]采用液相色谱-质谱(LC-MS)法,但受液相色谱分离所需的缓冲流动相的影响,FTOHs 电离被抑制,无法进行有效的质谱分析,因此,LC-MS 法难以直接分析 FTOHs^[23]。

本文拟将 GC-MS 技术应用于婴童纺织品中多种挥发性 PFAS 的同时检测,探究当前纺织品中挥发性 PFAS 的使用情况,评估婴童穿着服装时,皮肤接触这类化合物的暴露剂量。希望对我国纺织品等消费品法规标准的制定、产品质量安全管控及保障环境和人体健康具有参考意义。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

Trace1310-ISQ LT 气相色谱-质谱仪:美国 Thermo Fisher Scientific 公司产品;KQ5200E 超声波发生器:昆山舒美公司产品;Rotavapor R-100 旋转蒸发器:瑞士 BUCHI 公司产品;带盖聚丙烯离心管(50 mL)、有机系尼龙滤膜(0.22 μm):上海安谱公司产品;甲醇、乙腈、乙酸乙酯和正己烷:均为色谱纯,德国 Merck 公司产品。

1.2 试剂

1H,1H,2H,2H 全氟-1-己醇(4 : 2 FTOH, 97.0%)、1H,1H,2H,2H-全氟辛基丙烯酸酯(6 : 2 FTA, 98.0%)、1H,1H,2H,2H-全氟癸基丙烯酸酯(8 : 2 FTA, 97.0%)标准品:日本 Tokyo Chemical Industry 公司产品;1H,1H,2H,2H-全氟-1-辛醇(6 : 2 FTOH, 97.0%)、1H,1H,2H,2H-

全氟-1-癸醇(8 : 2 FTOH, 97. 0%)标准品;美国 Sigma-Aldrich 公司产品;1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1-十二烷醇(10 : 2 FTOH, 97. 0%)、1H, 1H, 2H, 2H 全氟十二烷基丙烯酸酯(10 : 2 FTA, 98. 0%)标准品;加拿大 Toronto Research Chemicals 公司产品;全氟辛烷磺酰胺(PFOSA, 96. 0%)、*N*-甲基全氟辛烷磺酰胺(*N*-Me-FOSA, 99. 0%)、*N*-乙基全氟辛烷磺酰胺(*N*-Et-FOSA, 97. 5%)、*N*-甲基全氟辛烷磺酰胺乙醇(*N*-Me-FOSE, 99. 0%)、*N*-乙基全氟辛烷磺酰胺乙醇(*N*-Et-FOSE, 95. 0%)标准品;德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品。12 种目标物的相关化学信息列于表 1。

表 1 12 种挥发性 PFAS 的化学信息、保留时间及定性定量离子

Table 1 Chemical information, retention time, qualitative and quantitative ions of 12 volatile PFAS

序号 No.	英文缩写 English abbreviation	分子式 Molecular formula	保留时间 Retention time/min	定性定量离子 Quantitative and qualitative ion (<i>m/z</i>)	离子丰度比 Ion abundance ratio
1	4 : 2 FTOH	C ₆ H ₅ F ₉ O	3. 12	95 [*] , 69, 169, 244, 263	100 : 80 : 25 : 25 : 10
2	6 : 2 FTOH	C ₈ H ₅ F ₁₃ O	4. 67	95 [*] , 69, 65, 127, 119	100 : 82 : 41 : 29 : 20
3	8 : 2 FTOH	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O	7. 02	95 [*] , 69, 65, 127, 119	100 : 74 : 38 : 24 : 22
4	6 : 2 FTA	C ₁₁ H ₇ F ₁₃ O ₂	8. 74	55 [*] , 99, 69, 77	100 : 16 : 12 : 10
5	10 : 2 FTOH	C ₁₂ H ₅ F ₂₁ O	9. 79	95 [*] , 69, 65, 131, 127	100 : 67 : 33 : 37 : 24
6	8 : 2 FTA	C ₁₃ H ₇ F ₁₇ O ₂	11. 67	55 [*] , 99, 69, 77	100 : 15 : 12 : 9
7	10 : 2 FTA	C ₁₅ H ₇ F ₂₁ O ₂	13. 59	55 [*] , 99, 69, 77, 131	100 : 22 : 18 : 12 : 16
8	<i>N</i> -Me-FOSA	C ₉ H ₄ F ₁₇ NO ₂ S	13. 59	94 [*] , 69, 131, 119	100 : 27 : 11 : 7
9	<i>N</i> -Et-FOSA	C ₁₀ H ₆ F ₁₇ NO ₂ S	13. 87	108 [*] , 80, 69, 131	100 : 33 : 26 : 18
10	PFOSA	C ₈ H ₂ F ₁₇ NO ₂ S	14. 25	80 [*] , 69, 131, 119	100 : 17 : 11 : 8
11	<i>N</i> -Me-FOSE	C ₁₁ H ₆ F ₁₇ NO ₃ S	15. 55	69 [*] , 169, 131, 219, 462	100 : 58 : 50 : 18 : 16
12	<i>N</i> -Et-FOSE	C ₁₂ H ₁₀ F ₁₇ NO ₃ S	15. 88	69 [*] , 169, 131, 540, 448	100 : 53 : 53 : 36 : 19

注: * 表示定量离子

1.3 标准溶液制备

准确称取适量的 12 种挥发性 PFAS 标准物质,用乙腈配制成 1 000 mg/L 标准储备溶液。分别移取适量的各单标储备溶液于适当体积的容量瓶中,用乙腈定容,配制成 50 mg/L 混合标准中间溶液,于-18 ℃冷冻保存。使用乙腈连续稀释得到系列混合标准工作溶液,现用现配。

1.4 样品前处理

取适量的代表性样品,剪成约 5 mm × 5 mm 的碎片,混匀,准确称取 1 g(精确至 0.01 g)样品于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 乙腈至完全浸没试样,置于超声波发生器中 60 ℃提取 30 min,静置,冷却至室温后取出全部提取液;再向样品中加入 20 mL 乙腈,按相同方法提取 1 次,合并 2 次提取液于鸡心瓶中,旋转蒸发至

少于 1 mL,氮气缓慢吹至近干,加 1 mL 乙腈定容,过 0.22 μm 微孔滤膜,待测定。

1.5 实验条件

1.5.1 色谱条件 DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:初始温度 40 ℃,以 5 ℃/min 升至 100 ℃,再以 25 ℃/min 升至 300 ℃,保持 3 min;载气(He)流速 1.2 mL/min;进样口温度 280 ℃;进样量 1 μL,不分流进样。

1.5.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;电离能量 70 eV;传输线温度 280 ℃;离子源温度 250 ℃;选择离子扫描(SIM)模式,扫描离子列于表 1。

1.6 阳性样品收集

经过初步筛查,部分样品中检出挥发性 PFAS,挑选包含目标物较多的样品用于前处理

方法优化。该样品为灰色涤纶布,所含化合物有 6 : 2 FTOH、8 : 2 FTOH、10 : 2 FTOH、8 : 2 FTA、10 : 2 FTA。阳性样品于 4 ℃低温存放。

2 结果和讨论

2.1 样品前处理条件的优化

纺织品中全氟和多氟化合物常用的提取方式主要有超声提取^[21]、索氏提取^[24]、机械振荡萃取^[25]等。索氏提取效率较高,但过程繁琐、提取时间长、试剂消耗量大,当样品批次较多时,弊端尤为明显。有研究报道^[2,22,25],超声提取效率明显高于机械振荡萃取。因此,本研究选择超声提取方式,采用单因素优化实验考察不同条件下阳性样品的提取效率。

2.1.1 提取溶剂的选择 提取溶剂直接影响提取效率,纺织品中全氟和多氟化合物的常用提取溶剂为甲醇^[26]、乙腈^[2]、乙酸乙酯^[27]、正己烷^[21]等,在固液比 1 : 20、常温超声提取 30 min 条件下,对比了 4 种溶剂的提取效率,结果示于图 1。比较发现,乙酸乙酯和正己烷的提取效率较低,甲醇对 8 : 2 FTOH 和 10 : 2 FTOH 的提取效率最高,对于其他 3 种化合物,乙腈的提取效率则远高于甲醇。综合分析,选择乙腈作为提取溶剂。

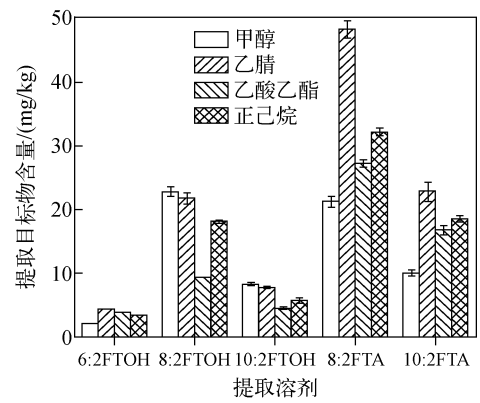


图 1 不同提取溶剂的提取效率($n=3$)
Fig. 1 Extraction efficiency of different extraction solvents ($n=3$)

2.1.2 提取温度的优化 本实验使用 20 mL 乙腈对 12 种挥发性 PFAS 超声提取 30 min,分别考察了常温(不控温)、40、60 和 70 ℃条件下的提取效率,结果示于图 2。3 种 FTOHs 在

温度区间内的提取效率呈小幅度波动,随温度变化不明显;2 种 FTAs 的提取效率随温度升高有明显的增加,但 70 ℃时的提取效率比 60 ℃略有下降。这可能是由于化合物具有一定的挥发性,温度过高会导致目标物损失。综合分析,选择 60 ℃提取温度。

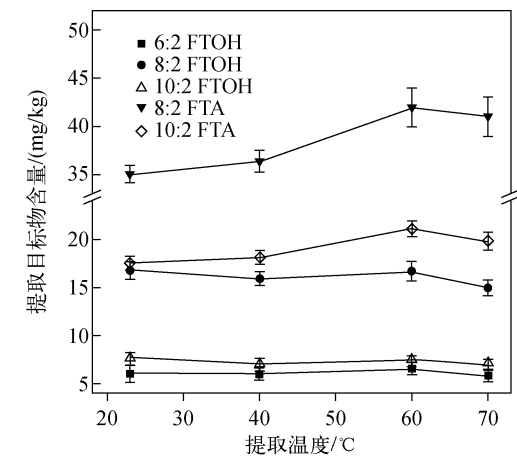


图 2 不同提取温度下 5 种挥发性 PFAS 的提取效率($n=3$)
Fig. 2 Extraction efficiency of five volatile PFAS at different extraction temperatures ($n=3$)

2.1.3 提取时间的优化 在 60 ℃提取温度下,分别考察了 10、20、30 和 60 min 提取时间的提取效率,结果示于图 3。在超声 30 min 之前,大多数化合物的提取效率随时间延长有增加趋势,30 min 时基本提取完全,继续增加提取时间,多数化合物的提取效率略有降低。因此,选择 30 min 提取时间。

2.1.4 提取溶剂体积和提取次数的优化 参考文献^[28-29]中纺织品 PFAS 检测的前处理方法,比较了加入 10、15、20、30 mL 乙腈各提取 3 次的提取效率,以 3 次提取总量作为 100% 提取效率值,结果示于图 4。实验过程中发现,10 mL 乙腈仅能浸没涤纶、棉等材质的样品,无法浸没毛、丝等单位面积质量较小的纺织样品,并且在涤纶材质的阳性样品实验中,10 mL 乙腈的提取效率最低,2 次提取最高仅能提取总量的 86.6%。本研究期望 2 次提取能够达到提取总量的 95% 以上,以保证结果尽可能接近样品的真实含量。由图 4 可知,用 15 mL 乙腈提取 2 次仍无法达到所有目标物提取总量超过

95%的要求,而用 20、30 mL 乙腈提取 2 次后的提取效率均在 95%以上。由于样品提取后还需经旋转蒸发浓缩,考虑到操作的便利性,选择用 20 mL 乙腈溶剂提取 2 次。

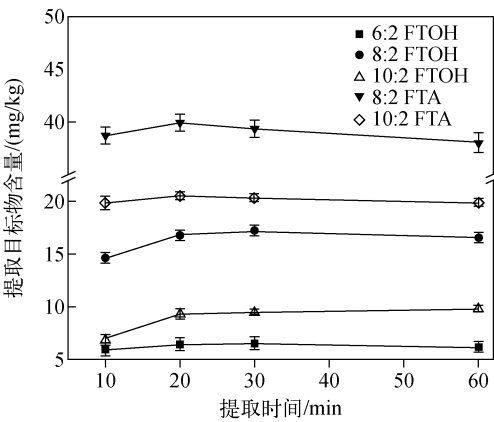


图3 不同提取时间下 5 种挥发性 PFAS 的提取效率 (n=3)

Fig. 3 Extraction efficiency of five volatile PFAS at different extraction time (n=3)

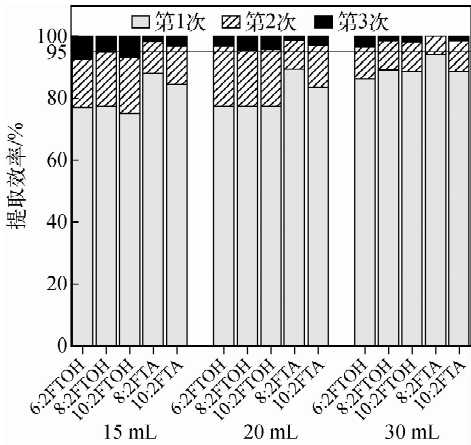


图4 提取溶剂体积和提取次数对提取效率的影响
Fig. 4 Effect of extraction solvent volumes and extraction times on extraction efficiency

2.2 定容溶剂的选择

实验比较了甲醇、乙腈、乙酸乙酯和正己烷 4 种定容溶剂对目标化合物响应的影响,结果示于图 5。以甲醇作为定容溶剂时,部分目标物出峰存在明显拖尾;以乙酸乙酯和正己烷作为定容溶剂时,在 13~16 min 出现杂峰,且前 4 min 有强度较高的峰干扰含 4 : 2 FTOH ($t_R=3.12$ min)样品的测定,这与李丹等^[30]的

研究结果一致,干扰峰中响应较高的离子质量数为 69,与同时出峰的目标物具有相同的质量数,因此,无法通过优化 SIM 采集离子消除干扰;以乙腈作为定容溶剂时,目标物响应高,且峰形尖锐对称,更有利于定性和定量分析。因此,选择乙腈作为定容溶剂。

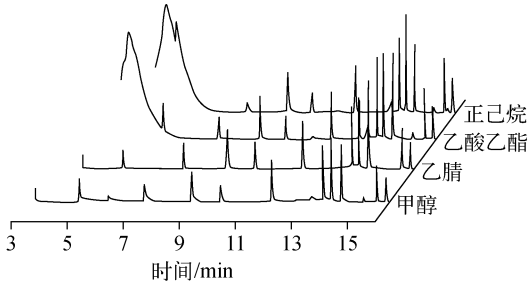


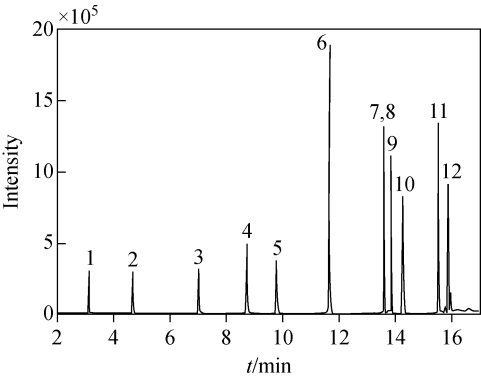
图5 12 种挥发性 PFAS 在不同定容溶剂下的色谱图

Fig. 5 Chromatograms of 12 volatile PFAS at different redissolve solvents

2.3 质谱条件的优化

在 EI 模式下检测 12 种挥发性 PFAS,每种目标物都有较好的响应。通过在 Scan 全扫描模式下对 12 种目标化合物标准品进行单独测定,初步确定了每种化合物的 SIM 离子。由于 EI 电离过程相对剧烈,往往产生大量的碎片离子,且目标物的化学结构相似,容易产生相同碎片,所以部分目标物具有相同的定性、定量离子。使用 ACD/MS Fragmenter 软件(2020. 1. 1)对离子进行模拟裂解推导发现,4 种 FTOHs 的定量离子均为 m/z 95 $[C_3H_5F_2O]^+$, 3 种 FTAs 的定量离子均为 m/z 55 $[C_3H_3O]^+$, 12 种目标物的碎片离子均包含 m/z 69 $[CF_3]^+$ 。此外,由于在 EI 模式下很难得到分子离子峰,部分质量较大的碎片离子丰度比低于 10%。各目标物的保留时间和特征离子列于表 1。

在优化的实验条件下,12 种挥发性 PFAS 混合标准溶液的 SIM 叠加色谱图示于图 6。可以看出,各化合物峰形对称且尖锐,能满足分析测试要求。10 : 2 FTA 和 N-Me-FOSA 的保留时间重合,但由于二者的定量离子不同,定性离子丰度比也不同,可提取各自的特征离子进行定性和定量分析。



注:图中序号表示的物质同表 1

图 6 12 种挥发性 PFAS 的选择离子色谱图

Fig. 6 Selection ion monitoring chromatogram of 12 volatile PFAS

2.4 基质效应

基质效应(ME)可以采用相对响应值法^[31]进行评估:

$$ME(\%)=1-(B/A\times100\%)$$

式中,A 为在纯溶剂中目标物的响应值;B 为样品基质溶液中添加相同含量目标物的响应值。

实验选取毛、棉、涤纶(分别代表动物纤维、植物纤维、合成纤维)3 种代表性材质的空白纺织品,考察了 12 种挥发性 PFAS 的基质效应,结果示于图 7。12 种目标物在 3 种材质样品中的基质效应处于-11.8%~7.8%之间,表明本方法的基质效应不明显,可采用溶剂标准定量,无需配制基质匹配标准溶液。

2.5 线性关系、检出限和定量限

用乙腈逐级稀释 50 mg/L 混合标准中间

溶液,配制成不同浓度的混合标准工作溶液,按照已建立方法进行测定。结果表明,目标物的响应值(y)与质量浓度(x)在 10~5 000 μg/L (4:2 FTOH 在 20~5 000 μg/L)范围内的线性关系良好,相关系数(R²)均不低于0.998 5,分别以信噪比(S/N)≥3 和 S/N≥10 计算仪器的检出限(LOD)和定量限(LOQ)。综合考虑方法的样品浓缩倍数(1:1)、回收率(整体平均值接近 100%)及较弱的基质效应,通过仪器 LOD 和 LOQ 换算得出方法的 LOD 和 LOQ。12 种目标物的线性方程、相关系数、检出限和定量限列于表 2。

2.6 回收率和精密度

选择不含待测物的毛、棉、涤纶 3 种代表性材质的空白样品,根据方法定量限和相关法规/标准限量值进行 0.03 mg/kg (4:2 FTOH 为 0.07 mg/kg)和 0.5 mg/kg 2 个浓度水平的添加回收实验,每个水平平行测定 6 次,计算回收率和精密度,结果列于表 3。3 种典型材质纺织品中 12 种挥发性 PFAS 的平均回收率为 71.9%~113.6%,相对标准偏差(RSD)为 1.2%~12.8%(n=6),表明所建立的方法回收率良好,精密度较高。

2.7 实际样品检测

本研究共分析了 2 组实际样品,第 1 组是在实验室日常检测的样品中针对性挑选具有一定防水性的 53 件纺织面料(其中部分面料带有卡通图案,推测为婴童纺织产品),第 2 组为在某知名网上商城随机购买的 26 件婴童服装成品,包括上衣、裤子、袜子、裙子、帽子等,检测结果列于表 4。挥发性 PFAS 仅在纺织面料中有检出,有 10 件纺织面料中检出目标物,检出率为 18.9%,26 件婴童服装成品中均未检出目标物;纺织面料中单一 PFAS 的含量范围为 0.08~276.41 mg/kg,12 种挥发性 PFAS 总含量范围为 2.42~356.14 mg/kg,3 井和 6 井样品检出的目标物最多,为 FTOHs 和 FTAs;所有样品中均未检出 FOSAs,这与文献^[20,29]的检出情况类似。这表明 FTOHs 和 FTAs 作为纺织整理助剂可能已较广泛地应用于纺织品生产工艺,也可能是纺织品上残留的其他 PFAS 前体物的中间降解产物。

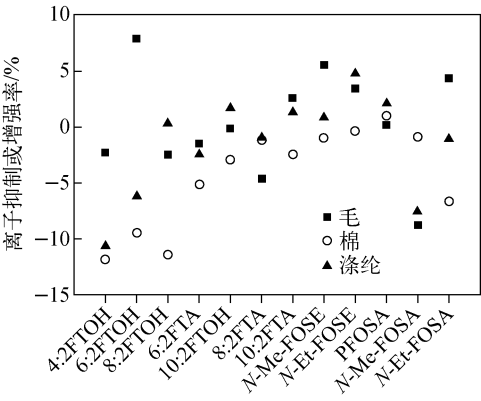


图 7 12 种挥发性 PFAS 的基质效应

Fig. 7 Matrix effect of 12 volatile PFAS

表 2 12 种挥发性 PFAS 的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantification of 12 volatile PFAS

化合物 Compound	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	检出限 LOD/(mg/kg)	定量限 LOQ/(mg/kg)
4 : 2 FTOH	$y=233578.7x-104617$	0.9991	0.02	0.07
6 : 2 FTOH	$y=27256.4x-667.634$	0.9995	0.01	0.03
8 : 2 FTOH	$y=28279.9x-125452$	0.9990	0.01	0.03
6 : 2 FTA	$y=15752.3x+36682.4$	0.9995	0.01	0.03
10 : 2 FTOH	$y=12648.2x-8254.29$	0.9992	0.01	0.03
8 : 2 FTA	$y=36189.5x-61457.8$	0.9991	0.01	0.03
10 : 2 FTA	$y=19577.1x-132657$	0.9990	0.01	0.03
N-Me-FOSE	$y=28808.2x-454445$	0.9986	0.01	0.03
N-Et-FOSE	$y=41112.9x-397124$	0.9988	0.01	0.03
PFOSA	$y=12547x-82877.4$	0.9990	0.01	0.03
N-Me-FOSA	$y=8226.61x-52979.7$	0.9985	0.01	0.03
N-Et-FOSA	$y=1748.5x-35011.7$	0.9988	0.01	0.03

表 3 3 种材质纺织品中添加 12 种挥发性 PFAS 的回收率及相对标准偏差 ($n=6$)

Table 3 Recoveries and relative standard deviations of 12 volatile PFAS spiked in three material textiles ($n=6$)

化合物 Compound	回收率 Recovery/% (相对标准偏差 RSD/%)					
	毛 Wool		棉 Cotton		涤纶 Polyester	
	0.03 mg/kg	0.5 mg/kg	0.03 mg/kg	0.5 mg/kg	0.03 mg/kg	0.5 mg/kg
4 : 2 FTOH	72.3(4.7)	81.1(6.5)	74.2(9.7)	77.5(9.3)	78.9(7.8)	82.2(6.2)
6 : 2 FTOH	79.4(6.9)	78.2(2.7)	86.5(12.8)	85.4(4.6)	84.1(4.4)	79.7(5.7)
8 : 2 FTOH	83.4(2.2)	78.0(5.1)	72.4(1.9)	88.0(5.5)	87.6(3.8)	80.6(6.6)
6 : 2 FTA	74.4(2.8)	86.0(4.0)	72.6(4.9)	97.6(4.6)	73.9(5.0)	92.8(2.7)
10 : 2 FTOH	93.5(5.2)	81.9(3.2)	74.7(7.7)	84.5(6.4)	99.0(4.5)	82.0(8.8)
8 : 2 FTA	90.1(3.2)	88.9(3.7)	91.0(3.2)	101.3(1.8)	91.9(1.4)	86.9(3.9)
10 : 2 FTA	71.9(2.9)	94.0(3.9)	75.1(6.3)	84.0(5.3)	91.4(3.5)	91.6(3.8)
N-Me-FOSE	90.6(3.4)	96.3(1.7)	92.5(3.1)	99.9(3.0)	108.2(3.0)	92.3(3.1)
N-Et-FOSE	93.4(3.1)	99.3(1.2)	95.1(4.4)	91.3(4.4)	99.2(1.7)	99.6(4.0)
PFOSA	92.5(6.6)	102.9(1.4)	95.3(3.5)	97.6(2.8)	98.0(2.6)	94.9(4.8)
N-Me-FOSA	112.8(5.9)	102.2(4.1)	113.6(4.5)	96.9(5.8)	111.0(4.3)	101.3(2.4)
N-Et-FOSA	106.4(3.0)	96.5(4.6)	105.9(3.5)	100.3(3.5)	108.0(2.8)	102.3(4.5)

OEKO-TEX(2022 版)要求婴幼儿产品中 4 种 FTOHs 和 3 种 FTAs 的每种化合物均不能超过 0.5 mg/kg。参照此指标,所有检出的纺织面料含量均超标。

检出目标物的纺织面料颜色均为深色,且多数为纯色,1#和 5#样品为涂层纺织布面料,但暂时无法确定其中检出的目标物是涂层引入还是纺织品中添加的整理助剂。其中,5#涂层纺

织面料检出的 10 : 2 FTOH 含量最高,达到 276.41 mg/kg。纺织面料中检出率最高的样品材质为涤纶,因为这种材质比纯棉、麻等更易实现防水、防污的效果。从网商平台购买的 26 件婴童服装成品,通过查看标签或经检测分析,其材质主要为纯棉或棉涤混纺,这些样品均未检出 PFAS 目标物,可能是这些随机购买的服装没有明显的防水、防污功能,在纺织助剂中未加入此类化合物。

表 4 纺织样品中 12 种挥发性 PFAS 的分析结果

Table 4 Analytical results of 12 volatile PFAS in textile samples

化合物 Compound	样品含量 Content/(mg/kg)									
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
4 : 2 FTOH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6 : 2 FTOH	—	7.90	3.23	3.67	4.30	6.18	0.08	11.43	3.50	4.77
8 : 2 FTOH	—	27.21	11.93	17.81	74.66	13.28	0.17	—	—	15.40
6 : 2 FTA	—	—	0.13	—	—	0.11	—	—	—	—
10 : 2 FTOH	—	6.83	5.00	4.68	276.41	4.95	0.35	—	—	5.83
8 : 2 FTA	—	37.87	26.43	35.71	0.21	31.88	1.02	—	—	50.52
10 : 2 FTA	4.03	19.39	50.34	19.68	0.56	38.96	0.80	7.94	8.82	28.60
N-Me-FOSE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N-Et-FOSE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PFOSA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N-Me-FOSA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N-Et-FOSA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注:“—”表示未检出;仅列出有检出目标物的样品

2.8 暴露评估

纺织品中有害化合物的皮肤暴露一般是通过接触衣物表面的化学残留物转移到皮肤来评估暴露量^[32]。对于 PFAS 的暴露评估,目前只对研究较早的几种物质具有成熟的方法和完整的毒理学数据,而本研究涉及的挥发性 PFAS 暂未获得完整的评估数据,因此,无法得出准确结论。Bil 等^[33]提出了一种 PFAS 混合物暴露评估的新方法——相对效力因子法,通过毒理学实验计算出各化合物相对于索引化合物(PFOA)的效力因子,效力较弱物质的相对效力因子(RPF)<1,效力较高物质的 RPF>1。将混合物中单个化合物的暴露量与其相应的 RPF 相乘再加和,从而转换为索引化合物的总体当量,通过比较索引化合物当量之和与相关阈值,进而评估 PFAS 混合物暴露风险。但该方法只给出了与本研究相关的 6 : 2 FTOH 和 8 : 2 FTOH 的 RPF,分别为 0.02 和 0.04。本文假设其他 4 种检出化合物的毒性与这 2 种差别不大,将 RPF 均设为 0.04,以便计算样品中 PFAS 混合暴露的风险。

服装纺织品的暴露途径除了穿着时的皮肤暴露,还存在有害物质挥发至空气后的吸入暴露以及婴童舔舐造成的口腔暴露等。对于纺织品来说,吸入暴露和口腔暴露均较难定量分析

具体的暴露量,因此本研究仅开展皮肤暴露途径的计算。欧洲化学品管理局(ECHA)^[34]指出,皮肤暴露是对接触皮肤暴露表面物质质量的估计,是暴露的身体表面各部分暴露估计值的总和。物质的种类和浓度、皮肤暴露的面积以及暴露的时间和频率都会影响皮肤对某种物质的实际暴露情况。本研究采用式(1)计算婴童纺织品中挥发性 PFAS 的皮肤暴露剂量:

$$EXP_{\text{derm}} = C \times D \times SA \times F_{\text{mig}} \times F_{\text{contact}} \times F_{\text{pen}} \times T \times N / BW$$

(1)

式中, EXP_{derm} 表示皮肤吸收量, C 表示纺织品中化学物质的浓度, D 表示纺织品的密度, SA 表示皮肤接触表面积, F_{mig} 表示化合物每天向皮肤的迁移率, F_{contact} 表示皮肤接触面积百分数, F_{pen} 表示化学物质对人体的渗透系数, T 表示皮肤与纺织品的接触时间, N 表示平均每天发生的事件数, BW 表示平均体重^[32,35-36]。其中, SA 和 BW 均选择 2~3 岁婴幼儿的参数取值,且将纺织面料作为上衣用途, SA 取值更大,以计算样品在苛刻条件下的暴露量。

将样品中各化合物的含量代入式(1)计算 EXP_{derm} ,样品中 PFAS 的混合物按照 RPF 换算为 PFOA 的当量。5#样品的目标物含量最高,计算得到的皮肤吸收量最大,检出的化合物混合暴露量相当于 3.52×10^4 pg/kg/d PFOA,

低于欧洲食品安全局(EFSA)规定的 PFOA 每日可耐受摄入量 1.5×10^6 pg/kg/d^[37] 和美国环境保护署(US EPA)给出的参考剂量 3.33×10^5 pg/kg/d^[32]。

通过上述计算得到婴童的皮肤暴露剂量虽然较低,但由于本研究关注的目标物种类较少,混合物暴露评估还应尽可能扩充同类型化合物的数量,同时考虑其他因素,如身体出汗对化合物迁移的影响、婴童舔舐衣物带来的唾液迁移等,所以日常使用和接触衣物带来的潜在累计健康风险还有待深入研究。此外,仅本研究中涉及的化合物暴露量已达到 EPA 规定限值的 10%,若综合更多种类 PFAS 以及更多场景(如膳食、室内空气等)的暴露量,则有超过安全阈值的可能。因此,婴童纺织品中 PFAS 仍存在一定的暴露风险,需开展更广泛的研究以针对性地提出预防性措施。

3 结论

本研究建立了同时检测 12 种挥发性 PFAS 的方法,具有良好的灵敏度和精密度,可为纺织品中挥发性 PFAS 的风险监测提供快速、高效、可靠的分析手段。通过对 2 组共 79 件实际样品测试发现,在部分纺织面料中检出多种挥发性 PFAS,且含量较高。同时,开展了初步的暴露评估分析,检出样品对婴童健康造成危害的风险较低,但均超过 OEKO-TEX 对婴幼儿纺织品的规定限值,其潜在暴露风险不可忽视。

参考文献:

- [1] BUCK R C, FRANKLIN J, BERGER U, CONDER J M, COUSINS I T, VOOGT P, JENSEN A A, KANNAN K M, MABURY S A, van LEEUWEN S P J. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2011, 7: 513-541.
- [2] GREMMEL C, FROMEL T, KNEPPER T P. Systematic determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in outdoor jackets[J]. *Chemosphere*, 2016, 160: 173-180.
- [3] PORTOLES T, ROSALES L E, SANCHO J V, SANTOS F J, MOYANO E. Gas chromatography-tandem mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization for fluorotelomer alcohols and perfluorinated sulfonamides determination[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1413: 107-116.
- [4] CRONE B C, SPETH T F, WAHMAN D G, SMITH S J, ABULIKEMU G, KELEINER E J, PRESSMAN J G. Occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in source water and their treatment in drinkingwater[J]. *Critical Reviews Environmental Science Technology*, 2019, 49(24): 2359-2396.
- [5] TANIYASU S, YAMASHITA N, YAMAZAKI E, PETRICK G, KANNAN K. The environmental photolysis of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate and related fluorochemicals[J]. *Chemosphere*, 2013, 90: 1686-1692.
- [6] 3M Company. Fluorochemical use, distribution and release overview [EB/OL]. (1999-05-26) [2022-10-05]. http://www.fluoridealert.org/wp-content/pesticides/pfos_fr_final_docket_0008.pdf.
- [7] FROMME H, DREYER A, DIETRICH S, FEMBACHER L, LAHRZ T, VOLKEL W. Neutral polyfluorinated compounds in indoor air in germany-the LUPE 4 study[J]. *Chemosphere*, 2015, 139: 572-578.
- [8] BJERREGAARD O C, BACH C C, LONG M, GHISARI M, BOSSI R, BECH B H, NOHR E A, HENRIKSEN T B, OLSEN J, BONEFELD-JORGENSEN E C. Time trends of perfluorinated alkyl acids in serum from danish pregnant women 2008-2013[J]. *Environment International*, 2016, 91: 14-21.
- [9] STROZYNSKA M, SCHUHEN K. Dispersive solid phase extraction followed by triethylsilyl derivatization and gas chromatography mass spectrometry for perfluorocarboxylic acids determination in water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1597: 1-8.
- [10] 谢蕾,章涛,孙红文. 全氟烷基化合物在人体肝脏中的富集特征及其与肝损伤的关系[J]. *环境化学*, 2020, 39(6): 1479-1487.
- XIE Lei, ZHANG Tao, SUN Hongwen. Characteristics of enrichment of perfluoroalkyl compounds in human liver and their relationship with

- liver injury[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(6): 1 479-1 487(in Chinese).
- [11] CAMPBELL T Y, VECITIS C D, MADER B T, HOFFMANN M R. Perfluorinated surfactant chain-length effects on sonochemical kinetics[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 113(36): 9 834-9 842.
- [12] OEKO-TEX. STANDARD 100 by OEKO-TEX® [EB/OL]. (2022-04-23)[2022-05-30]. <https://www.oeko-tex.com/en/downloads>.
- [13] American Apparel & Footwear Association. AAFA restricted substances list [EB/OL]. (2021-05-17)[2022-05-30]. https://www.aafa-global.org/AAFA/Solutions_Pages/Restricted_Substance_List.aspx.
- [14] European Chemicals Agency. REACH Annex XVII-Substances restricted under REACH [EB/OL]. (2021-11-29)[2022-05-30]. <https://echa.europa.eu/substances-restricted-under-reach>.
- [15] GB/T 18885—2020 生态纺织品技术要求[S]. 北京:中国标准出版社,2020.
- [16] ZHU H, KANNAN K. Total oxidizable precursor assay in the determination of perfluoroalkyl acids in textiles collected from the United States [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 114 940.
- [17] SUPREEYASUNTHORN P, BOONTANON S K, BOONTANON N. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) contamination from textiles[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2016, 51(6): 472-477.
- [18] MUMTAZ M, BAO Y, LI W, KONG L, HUANG J, YU G. Screening of textile finishing agents available on the Chinese market: an important source of per-and polyfluoroalkyl substances to the environment[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 13(5): 67.
- [19] 刘慧婷,蒋沁婷,陈笑梅,郑自强,朱晓雨,应义斌. 基于液相色谱串联质谱法的纺织品中痕量全氟化合物的测定[J]. *纺织学报*, 2010, 31(5): 97-101.
- LIU Huiting, JIANG Qinting, CHEN Xiaomei, ZHENG Ziqiang, ZHU Xiaoyu, YING Yibin. Determination of trace perfluorinated compounds in textiles based on liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Textiles Research*, 2010, 31(5): 97-101(in Chinese).
- [20] 唐士会,陈秀. 气相色谱质谱联用法测定纺织品中7种多氟化合物[J]. *云南化工*, 2018, 45(8): 86-87, 90.
- TANG Shihui, CHEN Xiu. Determination of seven polyfluorinated compounds in textiles by gas chromatography mass spectrometry[J]. *Yunnan Chemical Industry*, 2018, 45(8): 86-87, 90(in Chinese).
- [21] KOTTHOFF M, MILLER J, JURLING H, SCHLUMMER M, FIEDLER D. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in consumer products[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, 22(19): 14 546-14 559.
- [22] WU Y, ROMANAK K, BRUTON T. Per- and polyfluoroalkyl substances in paired dust and carpets from childcare centers[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126 771.
- [23] BERGER U, LANGLOIS I, OEHME M, KALLENBORN R. Comparison of three types of mass spectrometer for high-performance liquid chromatography/mass spectrometry analysis of perfluoroalkylated substances and fluorotelomer alcohols[J]. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 10(5): 579-588.
- [24] 王建庆,林丹丽,王改侠,李戎,雷宁. GC/MS法测定纺织品中全氟辛基磺酰胺[J]. *印染*, 2010, 36(17): 35-39.
- WANG Jianqing, LIN Danli, WANG Gaixia, LI Rong, LEI Ning. Determination of perfluorooctyl sulfonamide in textiles by GC/MS[J]. *Dyeing and Finishing*, 2010, 36(17): 35-39 (in Chinese).
- [25] van der VEEN I, HANNING A C, STARE A, LEONARDS P, de BOER J, WEISS J M. The effect of weathering on per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from durable water repellent (DWR) clothing[J]. *Chemosphere*, 2020, 249: 126 100.
- [26] VESTERGREN R, HERZKE D, WANG T, COUSINS I T. Are imported consumer products an important diffuse source of PFASs to the norwegian environment?[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 198: 223-230.
- [27] LEE M, KIM J, PARK Y K. Survey of perflu-

- orinated compounds in consumer products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Energy & Environment*, 2019, 31(4): 713-729.
- [28] 王春兰, 张海焯, 朱丽, 胡望霞, 林紫威. 气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定纺织品中 11 种挥发性全氟化合物前体物 [J]. *色谱*, 2021, 39(11): 1 239-1 246.
- WANG Chunlan, ZHANG Haixuan, ZHU Li, HU Wangxia, LIN Ziwei. Simultaneous determination of 11 volatile perfluorinated compound precursors in textiles using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2021, 39(11): 1 239-1 246 (in Chinese).
- [29] LIU X Y, GUO Z S, FOLK E E, ROACHE N F. Determination of fluorotelomer alcohols in selected consumer products and preliminary investigation of their fate in the indoor environment [J]. *Chemosphere*, 2015, 129: 81-86.
- [30] 李丹, 刘海山, 毛丽灿, 奚君阳, 来波芳. 气质联用法同时测定纺织品中 7 种全氟烷基乙醇和全氟烷基丙烯酸酯 [J]. *丝绸*, 2020, 57(7): 62-65.
- LI Dan, LIU Haishan, MAO Lican, XI Junyang, LAI Bofang. Simultaneous determination of 7 perfluoroalkyl alcohols and perfluoroalkyl acrylates in textiles by gas chromatography mass spectrometry [J]. *Silk*, 2020, 57(7): 62-65 (in Chinese).
- [31] KRUIVE A, KUENNAPAS A, HERODES K, LEITO I. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1 187(1/2): 58-66.
- [32] EPA. Exposure Factors Handbook: 2011 Edition [EB/OL]. (2022-03-21) [2022-10-05]. <https://www.epa.gov/expobox/exposure-factors-handbook-2011-edition>.
- [33] BIL W, ZEILMAKER M, FRAGKI S, LIJZEN J, VERBRUGGEN E, BOKKERS B. Risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substance mixtures: a relative potency factor approach [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2021, 40(3): 859-870.
- [34] ECHA. Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment Chapter R. 15: Consumer exposure assessment [EB/OL]. (2016-07-11) [2022-10-05]. <https://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [35] XUE J C, LIU W B, KANNAN K. Bisphenols, benzophenones, and bisphenol A diglycidyl ethers in textiles and infant clothing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51: 5 279-5 286.
- [36] The Federal Institute for Risk Assessment. Introduction to the problems surrounding garment textiles 2012 [EB/OL]. (2012-07-06) [2022-10-05]. <https://www.bfr.bund.de/cm/349/introduction-to-the-problems-surrounding-garment-textiles.pdf>.
- [37] EFSA. Perfluoroalkylated substances in food: occurrence and dietary exposure [EB/OL]. (2012-06-06) [2022-10-05]. <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/2743>.

(收稿日期: 2022-11-30; 修回日期: 2022-12-25)