

使用甲醇提取固体化妆品中的全氟烷基化合物进行痕量分析

Claudia Lohmann, Kari L. Organtini, Marian Twohig, Gordon Fujimoto, Bryan Katzenmeyer

Waters Corporation

摘要

近年来有研究确定，化妆品(CP)中普遍存在全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)。由于PFAS会对健康造成各种不良影响，而化妆品是直接涂抹在皮肤上的，因此人们对于化妆品中是否含有这类化合物格外关注。使用眼影和粉底代表固体、无蜡化妆品，对一组已知的PFAS化合物进行靶向分析。在采用高灵敏度液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)分析之前，固体样品已经过严格的后处理程序去除了干扰成分。研究证明，该方法能够灵敏地检出用甲醇提取的30种不同化学类别的PFAS化合物。

优势

- 一种可从各种食品基质中提取多种PFAS的简单方法
- 在Waters Xevo TQ-S micro质谱仪上进行高灵敏度分析，可检测、定量和确认亚ng/g水平的PFAS
- 使用PFAS方法包改良液相色谱系统，尽可能减少系统和溶剂中潜在的污染物，确保结果准确

简介

全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)包含一大类各式各样的合成化学品,自二十世纪五十年代开始生产以来,一直使用到现在。其中,PFOS和PFOA在Teflon生产工艺中的应用最先公诸于世,因此成为研究最多的PFAS化合物¹。全氟烷基部分(-C_nF_{2n+1})的强电负性为化合物分子赋予了独特性质,包括高表面活性、化学和热稳定性以及防水和防油性。PFAS所具有的特性使其在一系列工业应用和消费品生产(如防粘和防水涂料)、消防泡沫甚至化妆品(CP)中成为有用的低分子量表面活性剂和聚合物材料²。在化妆品中发现的氟化成分有:全氟化/多氟化丙烯酸酯聚合物、萘、烷烃/烯烃、醇、硅氧烷、硅烷、磺酰胺、醚、酯、磷酸酯和酸等³。

虽然这些特性使PFAS可用于各个行业,但它们可能导致各种健康问题,包括胆固醇升高、生殖影响等,并且具有潜在的致癌性。据欧盟委员会化妆品成分数据库(CosIng)统计,这些物质被用作乳化剂、抗静电剂、稳定剂、表面活性剂、成膜剂、粘度调节剂和溶剂。

因此,过去十年来已经实施了几项监管措施,旨在减少PFAS的环境排放和人体暴露量,但尚未针对化妆品提出监管指南。不过,美国食品药品监督管理局(FDA)考虑在未来推出消费品PFAS检测方法。这是对保护最终用户迈出的重要一步,但也会给业界带来一定负担,因为样品前处理过程十分复杂且耗时,而且包括仪器在内的整体分析成本会十分高昂。由于PFAS种类繁多,样品前处理工作流程必须根据具体的样品和/或基质进行调整。根据样本基质的种类及复杂性,选用不同的分析技术,例如:对挥发性PFAS的分析使用气相色谱/质谱(GC-MS)技术;对非挥发性PFAS的表征和检测使用液相色谱/质谱(LC-MS)技术。由于任意样品中可能存在的PFAS含量都非常低,因此仪器必须兼具选择性和灵敏度以进行痕量分析。

本研究将甲醇提取作为一种新的样品前处理方法,重点考察ACQUITY UPLC I-Class PLUS与串联四极杆质谱仪联用系统(LC-MS/MS)结合简化、无固相萃取(SPE)的工作流程检测固体、无蜡化妆品(图1A-B)中PFAS痕量浓度的能力。

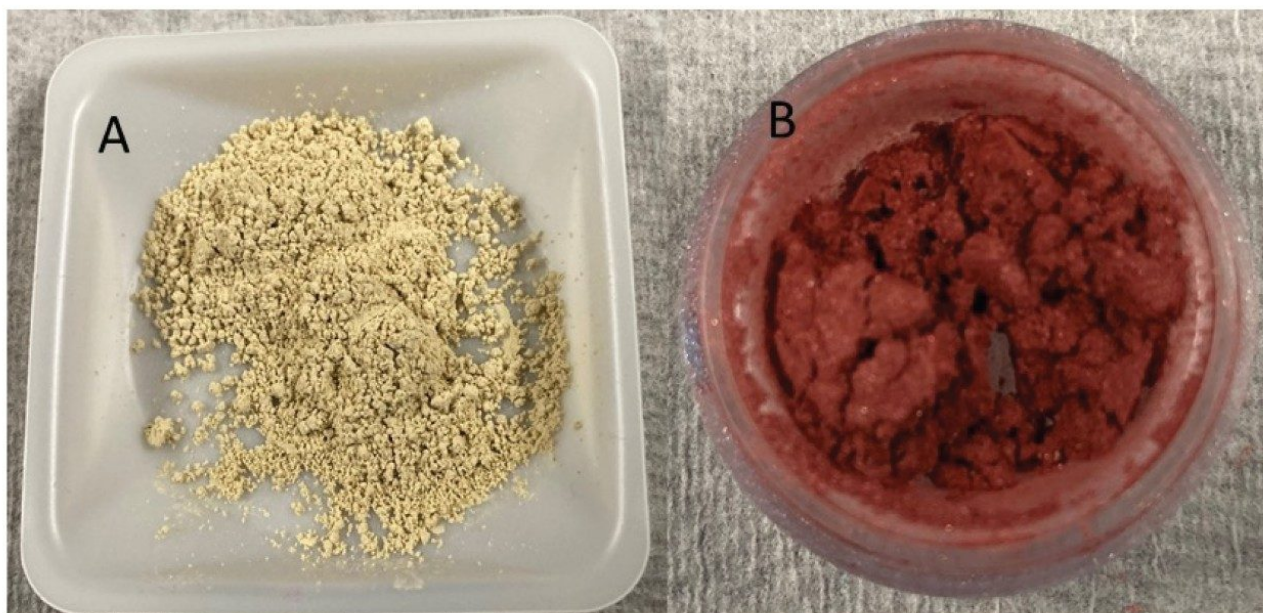


图1.本研究使用的固体化妆品。 A.粉底；B.眼影。

实验

所有标准品均购自Wellington Laboratories。该方法包含总共30种PFAS，具体如下；羧酸盐：C4-C14；磺酸盐：C4-C10；醚：GenX、ADONA、9Cl-PF3ONS、11Cl-PF3OUdS；前体：FBSA、FHxSA、FOSA、NMeFOSAA、NEtFOSAA、4:2 FTS、6:2 FTS、8:2 FTS。在提取和分析过程中使用同位素标记的提取物(MPFAC-24ES)和进样标准品(MPFAC-C-IS)执行同位素稀释计算。在样品前处理之前将提取标准品加入样品中，用于校正天然化合物的回收率和基质效应。在样品完成净化后复溶时加入进样标准品，用于校正提取标准品的复溶变化、基质效应和进样变化。

由于许多常见的实验室产品中普遍存在PFAS，因此必须注意降低样品分析工作流程中的污染风险。务必使用事前经过PFAS污染评估的合适实验室产品和溶剂。样品后处理程序的步骤如下。部分步骤示意图见图2A-C。

- 1 g样品
- 加入提取标准品(2.5 ng/g)

- 加入10 mL甲醇
- 超声处理30 min
- 过滤器：1) GMF过滤器2) 0.22 μm GHP针式过滤器
- 用2 mM醋酸铵稀释5 mL提取物(1:1)
- 在3900 rpm下离心70 min
- 加入进样标准品(5 ng/g)
- 转移到样品瓶

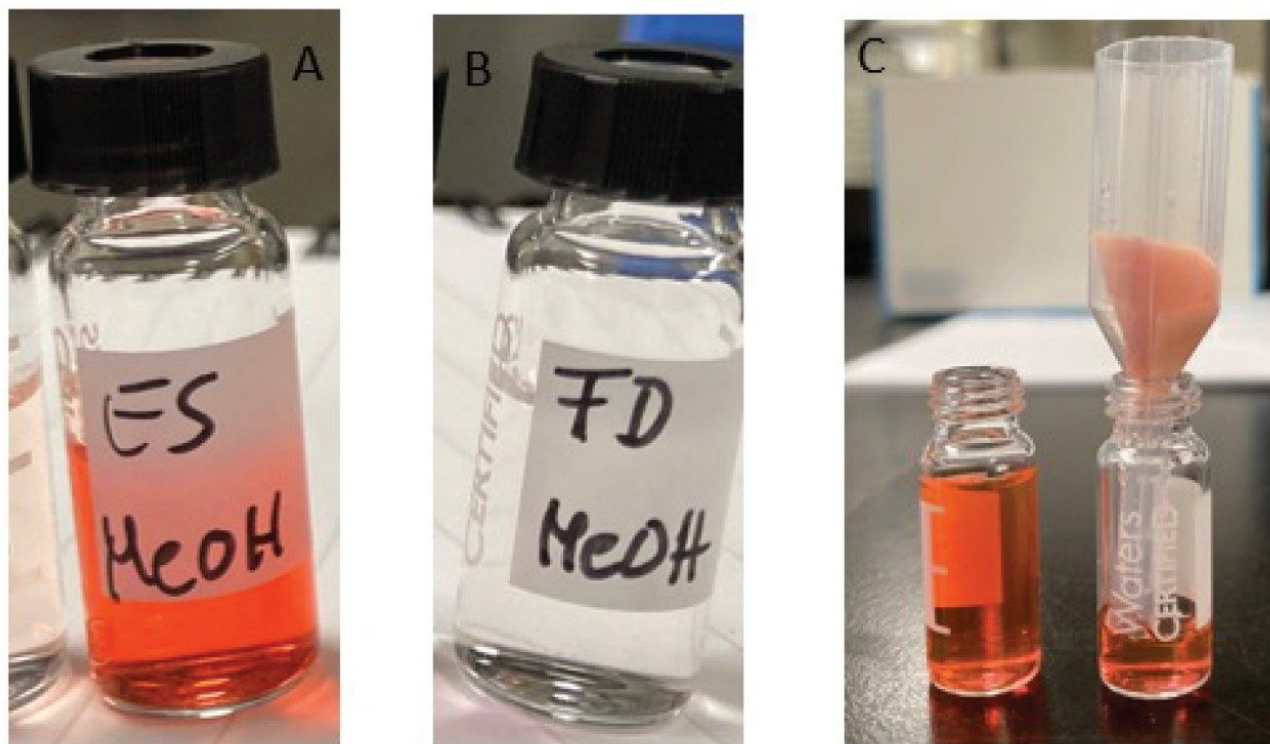


图2A.眼影的甲醇提取物(ES); B.粉底(FD); C.用于去除固体的过滤装置 (GMF过滤器)。

质谱参数

仪器:

Xevo TQ-S micro串联四极杆质谱仪

离子模式:	ESI
毛细管电压:	0.5 kV
脱溶剂气温度:	350 °C
脱溶剂气流速:	900 L/h
锥孔气流速:	150 L/h
离子源温度:	100 °C

液相色谱参数

仪器:	ACQUITY UPLC I-Class PLUS, 配备PFAS方法包
色谱柱:	ACQUITY BEH C ₁₈ 2.1 mm x 100 mm, 1.7 μm
柱温:	35 °C
流动相A:	水 + 2 mM醋酸铵
流动相B:	甲醇 + 2 mM醋酸铵
进样体积:	10 μL
梯度:	见表1

梯度设置

时间(min)	流速 (mL/min)	%A	%B
0	0.3	95	5
1	0.3	75	25
6	0.3	50	50
13	0.3	15	85
14	0.3	5	95
17	0.3	5	95
18	0.3	95	5
22	0.3	95	5

结果与讨论

数千种PFAS的化学结构和性质差异使提取和分析具有挑战性。这项靶向研究重点分析约30种PFAS，该组化合物涵盖了多种具有不同烷基链长的PFAS化学品。分别在提取前（提取标准品）和提取后（进样标准品）向样品中加入同位素标记的标准品。提取标准品用于确定方法的回收率。表2列出了PFAS标准品组以及使用的进样标准品(IS)和提取标准品(ExS)。

PFAS	标准品类型	PFAS	标准品类型
PFBA	ExS, IS	N-MeFOSAA	ExS
PFPeA	ExS	N-EtFOSAA	ExS
PFHeA	ExS	PFBS	ExS
PFHpA	ExS	PFPeS	
PFOA	ExS, IS	PFHxS	ExS
PFNA	ExS	PFHpS	
PFDA	ExS, IS	PFOS	ExS, IS
PFUdA	ExS	PFNS	
PFDoA	ExS	PFDS	
PFTrDA		4:2FTS	ExS
PFTeDA	ExS	6:2FTS	ExS
FBSA		8:2FTS	ExS
FHxSA		NaDONA	
FOSA	ExS	9Cl-PF3ONS	
HFPO-DA (GenX)	ExS	11Cl-PF3OUdS	

表2.分析中使用的PFAS标准品

由于样品基质的复杂性，使用这种仪器装置直接分析是不可行的。近期发表的研究使用了各种方法从化妆品样品中提取PFAS^{1,4,5}。由于本研究的重点仅针对固体化妆品，因此我们评价了使用甲醇直接提取的简单方法。甲醇是提取PFAS的适用溶剂，它利用了每个PFAS结构中的非极性C-F烷基链。此外，甲醇的润湿性能优于水，这将有助于提取。

图3展示了提取标准品和进样标准品加标组的回收率趋势，范围处于65~100%之间，可以认为回收率较好。由于缺乏不含PFAS的化妆品标准品，因此使用同位素标记的提取标准品来评估方法回收率。

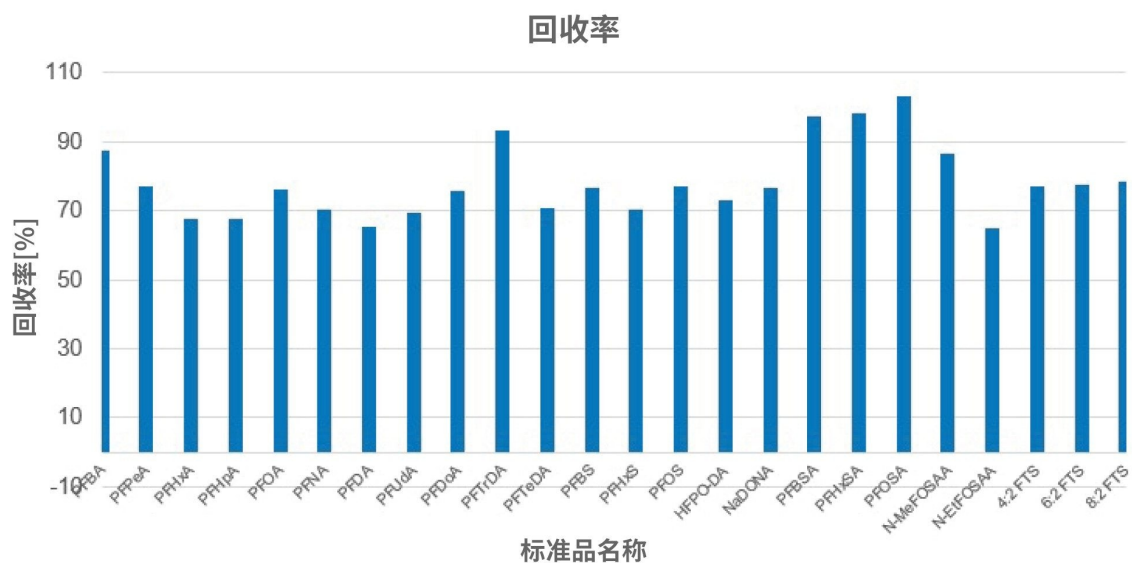
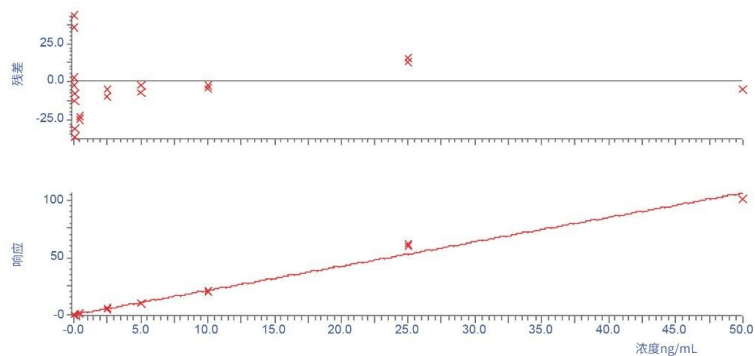


图3.2.5 ng/g 加标提取标准品的回收率图

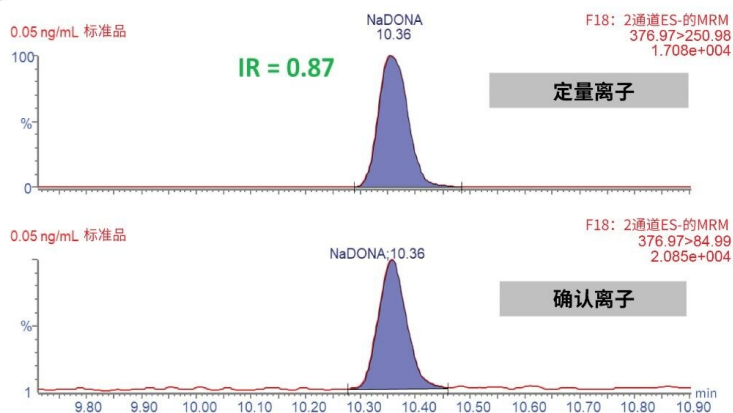
下面以十二氟-3H-4,8-二氧杂环戊烷-1-磺酸钠(NaDONA)为例证明方法灵敏度。图4A展示了0.01–50 ng/mL 范围内的校准响应。每个浓度3次重复进样，展示了出色的线性和重现性。图4B显示了0.05 ng/mL NaDONA溶剂标准品在两个MRM通道下监测的色谱图，离子丰度比以绿色突出显示。图4C显示了在提取前将NaDONA加入空白样品得到的色谱图，同样标示了离子丰度比。离子丰度比用于确认样品中检出的PFAS。在低浓度和高浓度下，所有PFAS的离子丰度比均在普遍接受的20%限值内（与校准标准品离子丰度比平均值相比）。

4A

化合物名称: NaDONA
相关系数: $r = 0.996160$, $r = 0.992334$
校准曲线: $2.12651 \cdot x + -0.0153037$
响应类型: 内标 (参比35), 峰面积* (内标浓度/内标峰面积)



4B



4C

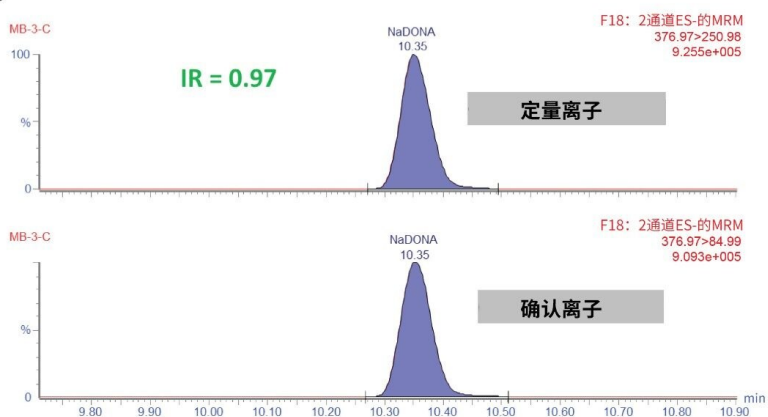


图4.A.校准范围与残差图; B和C. NaDONA两个特征MRM通道的离子丰度比计算。

空白眼影样品中检出的两种非标准PFAS化合物的定量离子以及用于证明提取程序成功的提取标准品的确认离子的提取离子流色谱图(EIC)见图5和图6。定量离子和确认离子的保留时间相关性很好。由于加标浓度不同,样品和溶液标准品EIC的峰面积不同。在供试样品中检测到的PFAS浓度范围为0.2–2.9 ng/g。在眼影和粉底中均检出全氟丁酸(PFBA)、全氟辛酸(PFOA)和全氟十四酸(PFTeDA);在眼影中还检出了全氟己酸(PFHxA)和全氟丁烷磺酸(PFBS)。表3列出了在所选眼影和粉底样品中检出的PFAS化合物浓度。

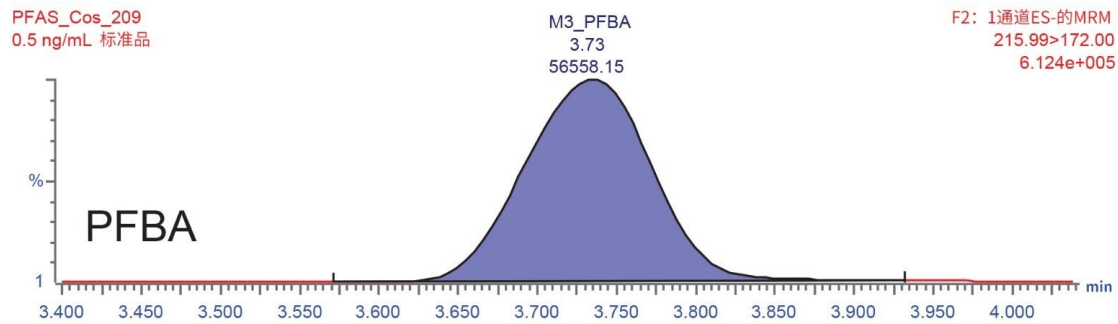
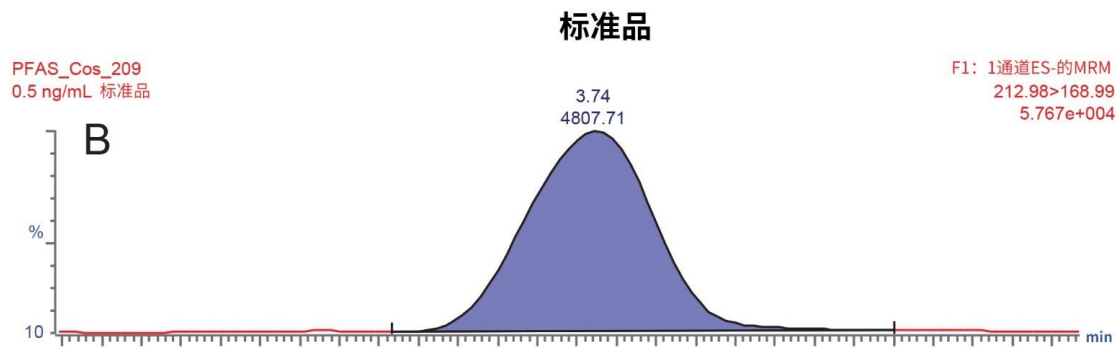
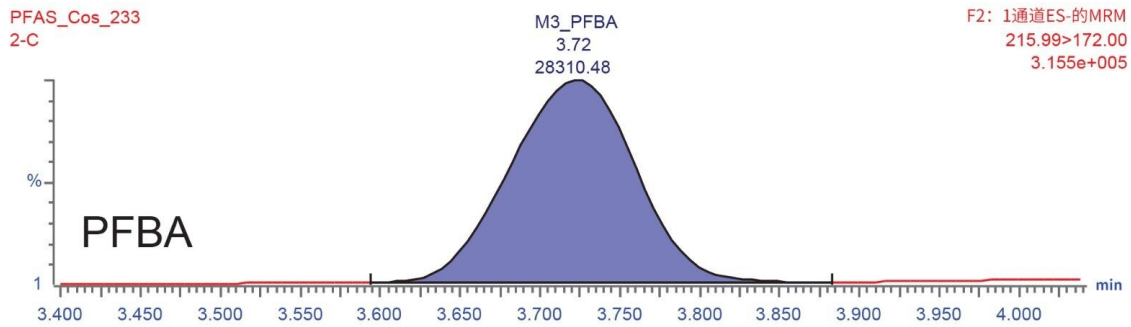
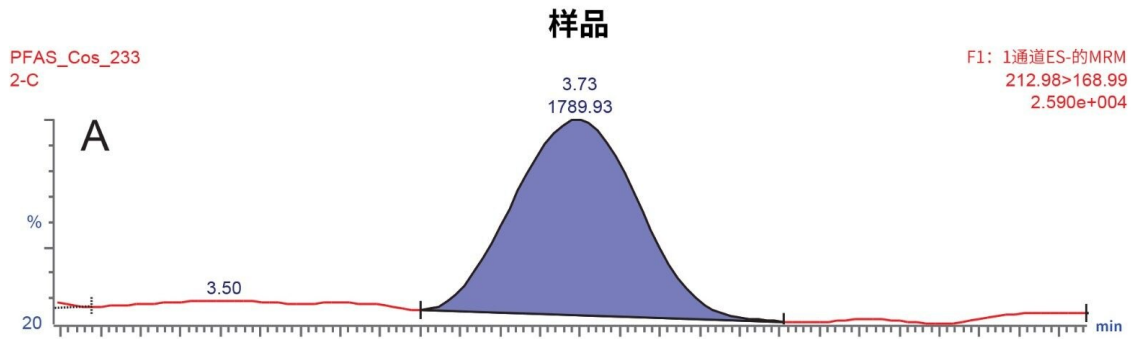


图5.A.空白眼影样品中检出的PFBA定量离子的提取离子流色谱图；B. 0.5 ng/mL标准溶液中PFBA的

MRM确认通道。

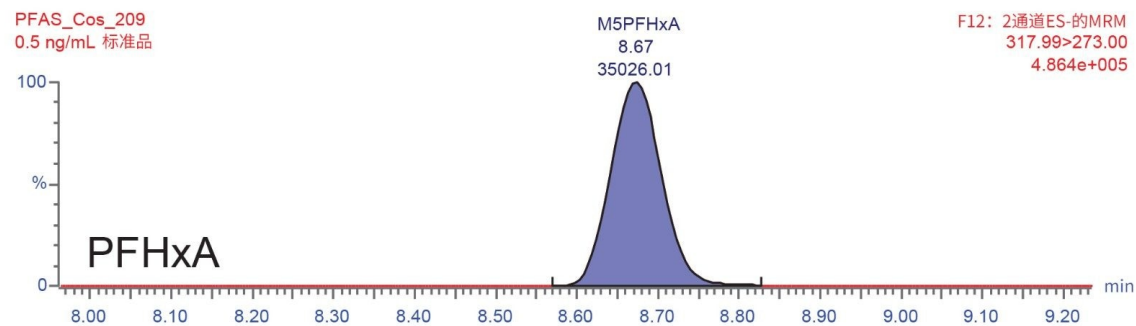
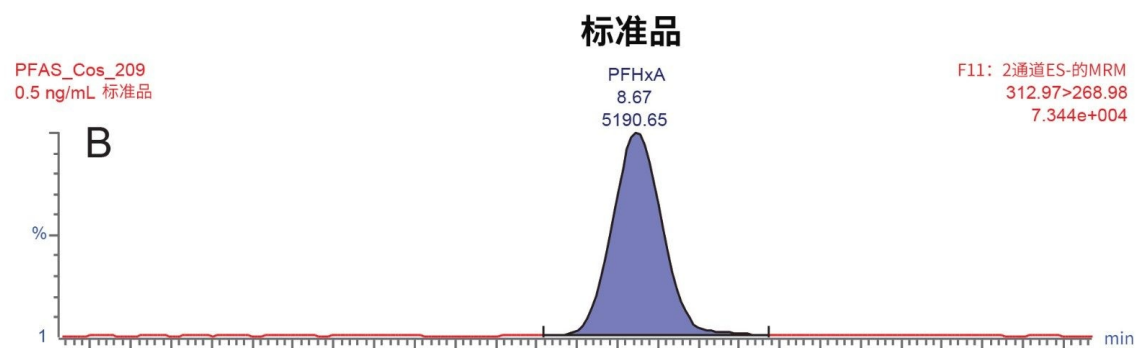
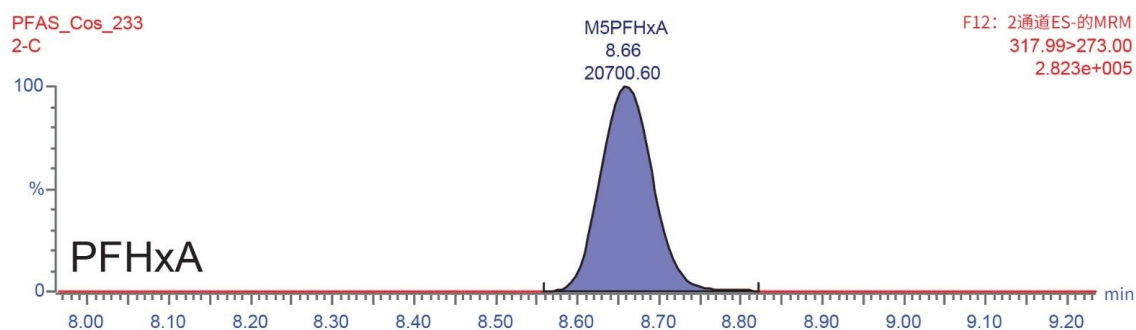
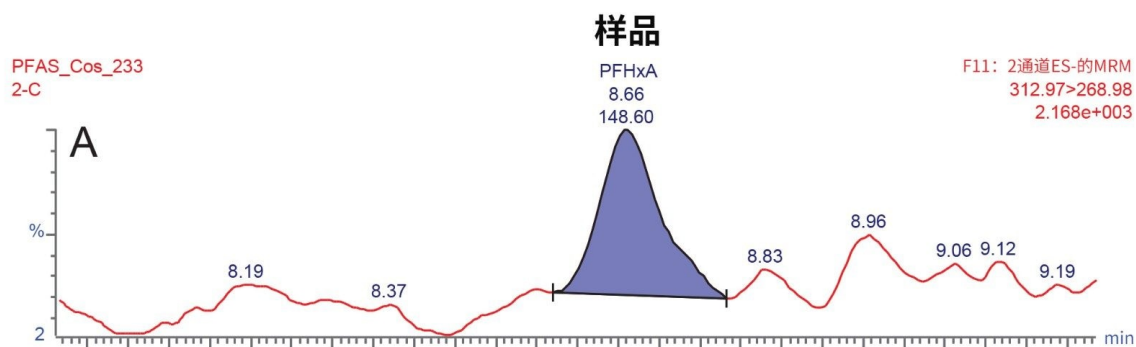


图6.A.空白眼影样品中检出的PFHxA定量离子的提取离子流色谱图；B. 0.5 ng/mL标准溶液中PFHxA的

MRM确认通道。

样品	化合物	浓度 [ng/mL]	浓度 [ng/g]
ES	PFBA	0.29	2.9
ES	PFHxA	0.02	0.2
ES	PFOA	0.12	1.2
ES	PFTeDA	0.02	0.2
ES	PFBS	0.02	0.2
FD	PFBA	0.18	1.8
FD	PFOA	0.01	0.1
FD	PFTeDA	0.02	0.2

表3. 眼影和粉底样品中PFAS化合物的浓度

结论

这项初步研究表明，对于举例的固体化妆品，简化的甲醇提取程序就已足够。

- 能够在眼影和粉底中提取并检出痕量水平的非标准PFAS化合物。
- Xevo TQ-S micro串联四极杆质谱仪的选择性和灵敏度足以检测、定量和确认痕量水平的PFAS。

- ACQUITY UPLC I-Class PLUS系统上安装的PFAS方法包有助于消除与仪器相关的PFAS污染，为常规实验室简化此类棘手的化学污染物分析。

参考资料

1. Peaslee, G. F. *et al.* Fluorinated Compounds in North American Cosmetics. *Environ.Sci.Technol. Lett.* 2021, 8(7), 538–544.
2. Perkins, T. Toxic ‘Forever Chemicals’ Widespread in Top Makeup Brands, Study Finds. *The Guardian*; 15 Jun 2021.
3. Schaider, L. A.; Balan, S. A.; Blum, A.; Andrews, D. Q.; Strynar, M. J.; Dickinson, M. E.; Lunderberg, D. M.; Lang, J. R.; Peaslee, G. F. Fluorinated Compounds in U.S. Fast Food Packaging. *Environ.Sci.Technol.Lett.* 2017, 4 (3), 105–111.
4. Schultes, L.; Vestergren, R.; Volkova, K.; Westberg, E.; Jacobson, T.; Benskin, J. P. Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Fluorine Mass Balance in Cosmetic Products From the Swedish Market: Implications for Environmental Emissions and Human Exposure. *Environ.Sci.: Processes Impacts* 2018, 20, 1680-1691.
5. Eriksson, U.; Ashhami, A.; Kärrman, A.; Yeung, L. Total Extractable Organic Fluorine (EOF) and Per-and Polyfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Cosmetics. Poster. SETAC Europe, 28th Annual Meeting, Rome, 2018.

特色产品

ACQUITY UPLC I-Class PLUS系统 <<https://www.waters.com/134613317>>

Xevo TQ-S micro三重四极杆质谱仪 <<https://www.waters.com/134798856>>

720007513ZH, 2022年1月

© 2022 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [网站地图](#) [招聘](#) [Cookie](#) [Cookie](#) [设置](#)

沪 ICP 备06003546号-2

京公网安备 31011502007476号