

微型塑料吸附有毒化学物质的分析

有报道指出，环境中微型塑料（MP）可吸附有毒化学物质，这些物质可从 MP 中释放出来，迁移到生物体中，并在这些生物体中富集，进而可能影响生态系统。

岛津公司在分析 MP^{(1), (2)} 的过程中对化学物质的吸附特性进行了评估。

我们在本文中介绍一个示例：评估多环芳烃（PAH）和全氟/多氟烷基化合物（PFAS）的 MP 吸附特性，这两种物质已知具有生物毒性和生物富集特性。将市售的颗粒聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）和聚乙烯（PE）作为 MP 样本，运用 GC-MS/MS 法和 LC-MS/MS 法定量评估水中各种塑料上吸附的 PAH 和 PFAS 含量。

T. Mine, S. Ueno

MP 样本

将下述三种类型的塑料颗粒用作 MP 样本。

- 1) 聚丙烯（PP）
- 2) 聚苯乙烯（PS）
- 3) 聚乙烯（PE）

利用立体显微镜图像计算出每种类型颗粒的长径和短径，以确认使用材料的尺寸小于 5 mm，符合 MP 的定义。表 1 列出了上述塑料颗粒 1) 到 3) 的外观和显微图像，以及随机采样的 10 种颗粒的平均尺寸。测量时使用了下述仪器：

- 显微镜数码相机系统：Moticam 1080
- 立体显微镜：STZ-171-TP

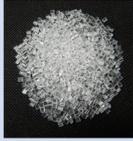
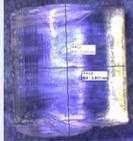
测试方法

首先，对 MP 样本开展 PAH 和 PFAS（全氟/多氟烷基化合物）^(*) 的吸附测试。图 1 显示了吸附测试系统的示意图。将 MP 浸入 300 mL 超纯水中，内含 100 ng PAH 和 8 ng PFAS，轻轻搅拌水，持续 24 小时以促进吸附。

图 2 显示了测试流程。吸附测试之后，从测试系统中移除 MP 并干燥。对一些样本，用己烷超声法提取 PAH，和甲醇超声法提取 PFAS。将获得的提取物分别进样到 GC-MS/MS 系统和 LC-MS/MS 系统，以定量分析 PAH 和 PFAS。

^(*) 有关类似物，请参见 EPA 方法 537.1 和 EPA 方法 533。

表 1 实验使用的 MP 样本

材料	PP	PS	PE	
外观				
显微镜图像				
尺寸 [mm]	长径	4.899 ± 0.151	3.191 ± 0.149	4.331 ± 0.194
	短径	3.606 ± 0.151	2.888 ± 0.144	3.564 ± 0.125

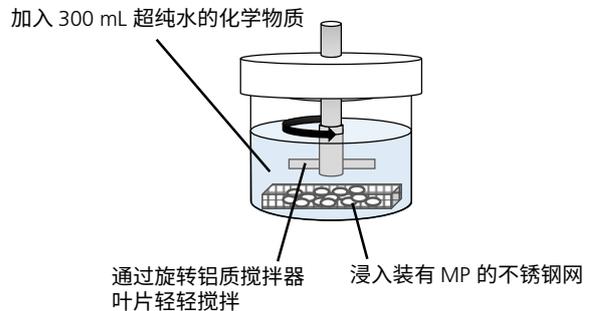


图 1 吸附测试系统示意图

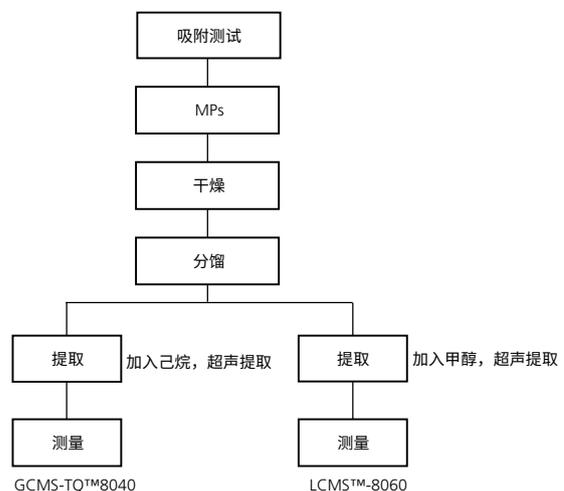


图 2 测试流程

GC-MS/MS 法测试 PAH

测试 PAH 使用的仪器为 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气相色谱质谱仪 (图 3)。表 2 列出了 GCMS-TQ8040 NX 的测试条件。

在高选择性 MRM 模式下开展测试。根据校准曲线线性和峰的信噪比, 化合物的定量下限范围为 0.5 至 2 ng/mL。图 4 显示了 PAH 标准溶液 (各 2 ng/mL) 的 MS 色谱图。采用内标法开展定量计算。



图 3 GCMS-TQ™ 8040 NX 三重四极杆气相色谱质谱仪

表2 GCMS-TQ8040 NX 测试条件

GC					
色谱柱	DB-5ms (Agilent Technologies/J&W) (30 m × 0.25 mm 内径, 0.25 μm)				
柱温箱温度程序	60 °C (1 分钟) – 15 °C/min – 200 °C (0 分钟) – 8 °C/min – 320 °C (10 分钟)				
进样模式	不分流				
蒸发室温度	300 °C				
进样量	2 μL				
载气	氦气 (1.0 mL/min)				
MS					
电离方法	EI				
电离电压	70 V				
接口温度	300 °C				
测试模式	MRM				
测试离子 (m/z)					
化合物 (目标物质)	定量离子	参考离子	化合物 (内标)	定量离子	参考离子
萘	128>128	128>102	萘-d ₈	136>136	136>108
萘烯	152>152	152>151	萘烯-d ₈	160>160	160>158
苊	153>153	153>152	苊-d ₁₀	162>162	162>160
芴	165>165	165>164	芴-d ₁₀	174>174	174>171
蒽	178>178	178>152	蒽-d ₁₀	188>188	188>160
菲	178>178	178>152	菲-d ₁₀	188>188	188>160
荧蒽	202>202	202>200	荧蒽-d ₁₀	212>212	212>208
芘	202>202	202>200	芘-d ₁₀	212>212	212>208
苯并[a]蒽	228>228	228>226	苯并[a]蒽-d ₁₂	240>240	240>236
屈	228>228	228>226	屈-d ₁₂	240>240	240>236
苯并[b]荧蒽	252>252	252>250	苯并[b]荧蒽-d ₁₂	264>264	264>260
苯并[k]荧蒽	252>252	252>250	苯并[k]荧蒽-d ₁₂	264>264	264>236
苯并[a]芘	252>252	252>250	苯并[a]芘-d ₁₂	264>264	264>260
苯并[ghi]芘	276>276	276>274	苯并[ghi]芘-d ₁₂	288>288	288>284
茚并[1 2 3-cd]芘	276>276	276>274	茚并[1 2 3-cd]芘-d ₁₂	288>288	288>284
二苯并[a, h]蒽	278>278	278>276	二苯并[a, h]蒽-d ₁₄	292>292	292>288
-	-	-	六氯苯- ¹³ C ₆	292>292	292>292

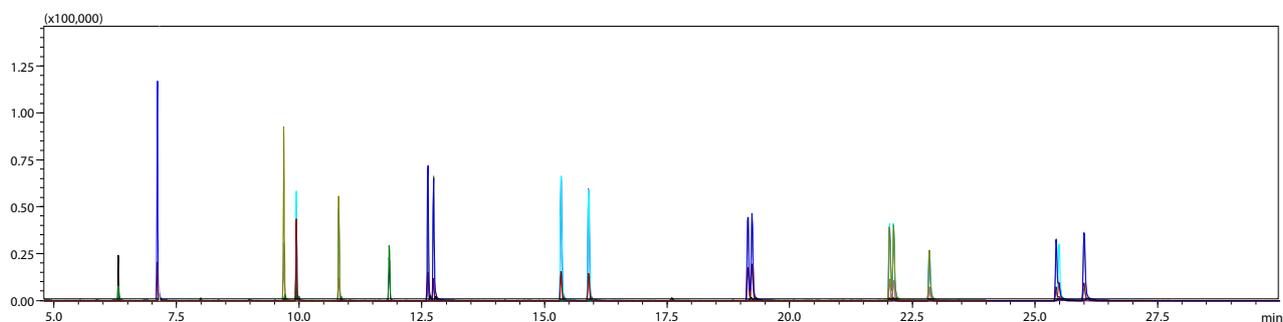


图 4 PAH 标准溶液 (各 2 ng/mL) 的 MRM 色谱图 (仅目标物质)

LC-MS/MS 法测试 PFAS

测试 PFAS 使用的仪器为 LCMS-8060 三重四极杆液相色谱质谱仪 (图 5)。表 3 列出了测试条件。

在高选择性 MRM 模式下开展测试。根据校准曲线线性和峰的信噪比, 假定化合物的定量下限为 0.01 至 0.5 ng/mL。图 6 显示了 PFAS 标准溶液 (各 0.5 ng/mL) 的 MS 色谱图。采用内标法开展定量计算。



图 5 LCMS™-8060 三重四极杆液相色谱质谱仪

表 3 LCMS-8060 测试条件

仪器	LC: Nexera™X2 MS: 三重四极杆液相色谱质谱仪				
LC					
色谱柱	Inertsil ODS-SP (GL Sciences) (150 mm × 2.1 mm 内径, 3 μm)				
柱温	40 °C				
进样量	10 μL				
流动相 A	10 mmol/L 醋酸铵水溶液				
流动相 B	乙腈				
流动相流速	0.2 mL/min				
梯度	B 浓度 0% (0分钟) → 10% (1分钟) → 40% (7分钟) → 95% (31-38分钟) → 10% (47分钟)				
MS					
电离方法	ESI				
极性	负离子				
测试模式	MRM				
MRM 通道					
化合物 (目标物质)	定量离子	参考离子	化合物 (内标)	定量离子	参考离子
PFHxA	313>269	313>119	PFHxA- ¹³ C ₅	318>273	318>121
PFHpA	363>319	363>169	PFHpA- ¹³ C ₄	367>322	367>169
PFOA	413>369	413>169	PFOA- ¹³ C ₈	421>376	421>172
PFNA	463>419	463>219	PFNA- ¹³ C ₉	472>427	472>223
PFDA	513>469	513>219	PFDA- ¹³ C ₆	519>474	519>219
PFUnDA	563>519	563>269	PFUnDA- ¹³ C ₇	570>525	570>274
PFDoDA	613>569	613>269	PFDoDA- ¹³ C ₂	615>570	615>169
PFTTrDA	663>619	663>169	-	-	-
PFTeDA	713>669	713>169	PFTeDA- ¹³ C ₂	715>670	715>169
PFHxDA	813>769	813>169	PFHxDA- ¹³ C ₂	815>770	815>169
PFOcDA	913>869	913>169	-	-	-
PFBS	299>80	299>99	PFBS- ¹³ C ₃	302>80	302>99
PFPeS	349>80	349>99	-	-	-
PFHxS	399>80	399>99	PFHxS- ¹³ C ₃	402>80	402>99
PFHpS	449>80	449>99	-	-	-
PFOS	499>80	499>99	PFOS- ¹³ C ₈	507>80	507>99
PFNS	549>80	549>99	-	-	-
PFDS	599>80	599>99	-	-	-
PFDoS	699>80	699>99	-	-	-

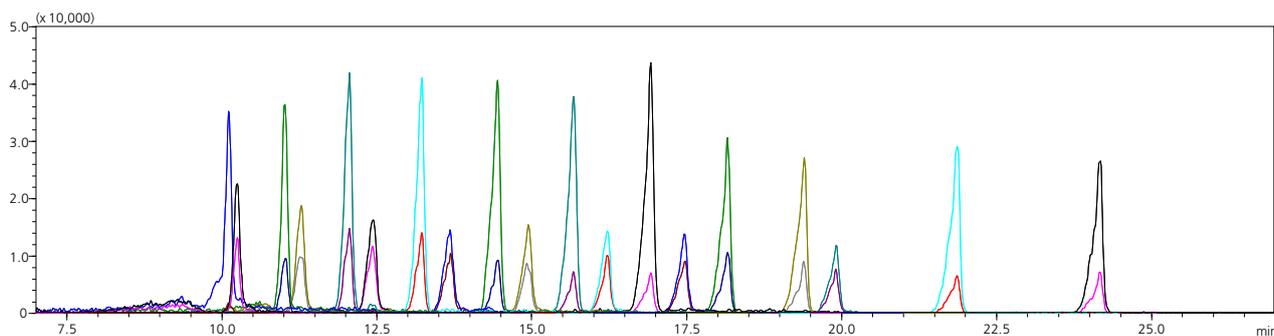


图 6 PFAS 标准溶液 (各 0.5 ng/mL) 的 MRM 色谱图 (仅目标物质)

分析结果

图 7 显示了采用 GC-MS/MS 法分析 PAH 的结果，图 8 显示了采用 LC-MS/MS 法分析 PFAS 的结果。各种 MP 对 PAH 物质都有一定的吸附，其中 PP 和 PE 材料上对 PAH 的吸附量较大。对于 PFAS 化合物而言，在同一种吸附材料上，各种 PFAS 的吸附差异很大，与化合物的性质有关。

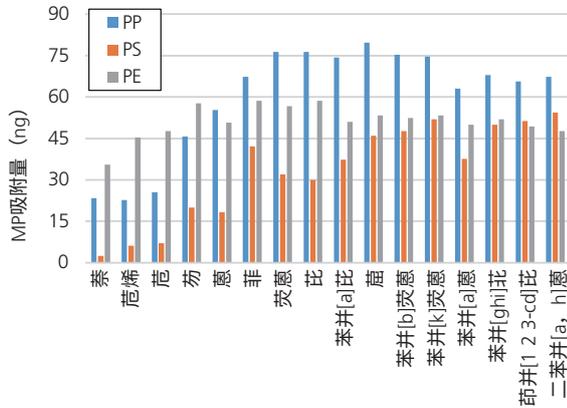


图 7 GC-MS/MS 分析结果：PAH

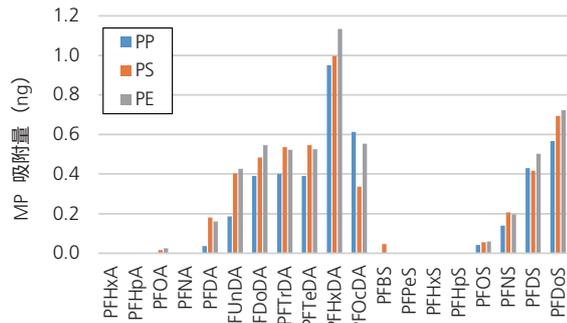


图 8 LC-MS/MS 分析结果：PFAS

结论

为了阐明 MP 对化学物质的吸附特性，采用 GC-MS/MS 法和 LC-MS/MS 法对水中 MP 上的 PAH 和 PFAS 吸附量做了定量评估。

结果发现，MP 对每种化学物质的吸附特性均有所不同。另外还发现，各种化学物质的疏水性是影响其吸附率的重要因素之一。

GCMS-TQ、LCMS 和 Nexera 是岛津制作所在日本和 / 或其他国家的商标。
Moticam 是 Motic Instruments Inc. 的商标。
Inertsil 是 GL Sciences, Inc. 的注册商标。
无论是否与商标符号“TM”或“®”一起使用，本刊物均可使用第三方商标和商品名称来指代实体或其产品 / 服务。

因此，认为 MP 对化合物的吸附特性主要取决于它们的疏水相互作用。我们考察了正辛醇 / 水分配系数 (Log Kow)⁽¹⁾ 和脂 - 水分布系数 (Log D)⁽²⁾ 之间的相关性，证明了化合物存在疏水性。此外，研究了化合物向 MP 的迁移率。将趋向 MP 的迁移率定义为 MP 上的 PAH 或 PFAS 吸附量除以这些物质添加到水中的量所获得的值。图 9 显示了化合物的疏水性与趋向 MP 的迁移率之间的关系。该图从上到下分别显示了 PP、PS 和 PE 的迁移率。从这些结果可以看出，迁移率与 MP 类型无关，但会随着 Log Kow 和 Log D 值的增大而升高。

(1) Log Kow: 辛醇 / 水分配系数

(2) Log D: 是指某种化合物的分配系数，其中考虑了水中电解解离 (电离) 的影响。此处，对测试时 pH 值为 6.4 的水计算了该系数。

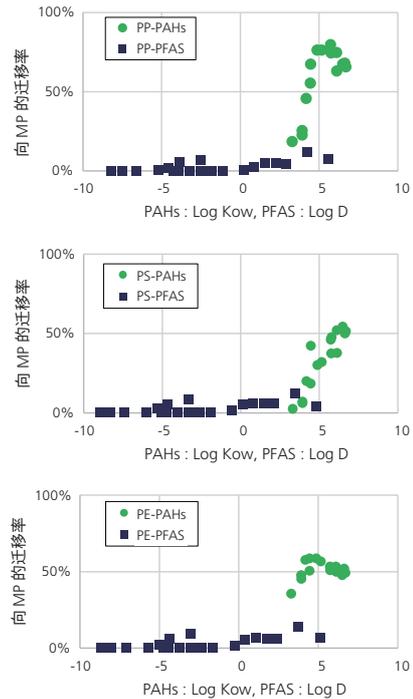


图 9 化学物质的疏水性及向 MP 的迁移率 (上: PP, 中: PS, 下: PE)

<参考文献>

- (1) Makoto Yasojima, Haruna Mizuka, Takaki Mine, Hiroaki Takemori, Shinji Takeuchi, Yoshihide Yasui, “微型塑料对化学物质的吸附特性”，日本水环境学会第 22 届学术讨论会论文集 (2019)
- (2) Makoto Yasojima, Haruna Mizuka, Takaki Mine, Hiroaki Takemori, “浸入河流中的微型塑料上吸附的未知化学物质和微型塑料对化学物质的吸附特性”，第 56 届环境工程研究论坛的论文集 (2019)

岛津应用云

