

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.ZL2023001

郭云鹤, 刘艳娜, 曲广波, 等. “口罩中污染物分析与识别”之论系列(第一版)[J]. 环境化学, 2023, 42(10): 3608-3612.

《环境化学》之论专栏

“之论”出自《汉书·杜延年传》,“持平之论,不正之言也”,意思是指对某个问题或事物的论述、评论。在这个专栏中,我们将围绕一系列热门话题展开讨论,以促进学术争鸣,推动科研发展。

任何对主题感兴趣的读者均可参与讨论!

“之论”专栏将会是一个开放、包容的平台,期待各位的加入!

《环境化学》编辑部

“口罩中污染物分析与识别”之论系列(第一版)*

郭云鹤^a 刘艳娜^a 曲广波^a 牛红云^a 胡正君^b

(a. 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;

b. 中国科学院生态环境研究中心《环境化学》编辑部, 北京, 100085)

参与方式:任何对该主题感兴趣的读者(可提出新的问题,可对已有问题予以回答,或对已有回答提出不同看法,均可),请联系《环境化学》编辑部。联系方式: hjihx@rcees.ac.cn; zjhu@rcees.ac.cn.

署名与稿费:经审查确定可发表后,将按照参加讨论的时间先后予以作者署名(不分优先级),并予以一定稿费。文章将以系列出版方式在中国知网、期刊官网、公众号等方式刊出。

原文:中国科学院生态环境研究中心环境分析与毒理研究组,在 *Environmental Science & Technology* (2023, 57: 5739-5750) 发表了题目为“Disposable polypropylene face masks: A potential source of micro/nanoparticles and organic contaminants in humans”的文章,该文选取一次性医用口罩(DMM)、医用外科口罩(MSM)和(K)N95,系统进行了口罩中污染物的分析与识别的研究。使用色谱-高分辨质谱联用手段,研究者从口罩中检出 79 种化合物,其中 18 种化合物的检出率大于或者等于 80%;从口罩原材料(散装纺粘无纺布和熔喷无纺布)中检出 18 种化合物,其中 10 种与口罩中重合。

编者按:从 2003 年的 SARS 疫情到 2019 年开始的新冠病毒(COVID-19)疫情,口罩的使用对人类发展起到非常重要的作用,而这十几年来口罩也发生了巨大的变化。21 世纪的未来将很有可能会有更多未知、甚至感染性或毒性更强的病毒出现,口罩也势必会继续成为保护人类生命的最强盾牌之一。安全、便捷、高防护性能的口罩将会在极大程度上保护人类健康。为此,本刊基于 *Environmental Science & Technology* 发表的文章为起点,展开此篇“之论”系列,希望各行各业的人员参与讨论,拓宽思维,百花齐放,为我们健康的未来贡献一份力量。



问题 1:目前市场上不同类型口罩中化合物的种类以及含量如何,这些物质在挥发性、皮肤接触迁移性以及潜在毒性等方面如何?

回答 1:目前关于口罩中有机化合物的研究比较少,有针对特定种类污染物的靶向分析,如苯二甲

* 作者顺序按照参与讨论时间先后排序,不分优先级。

酸酯类、有机磷酸酯类;也有针对广泛污染物的非靶向识别,如挥发性有机物(VOCs)、(半)挥发性有机物。不同研究间在检测化合物以及测试口罩类型上有较大差异,因而,还难以看出化合物种类及其含量在不同类型口罩间是否有明显差异(S1^[1-3])。

口罩物质的挥发性方面,多项研究都是使用 GC-MS 进行检测,也有研究使用了顶空进样方法,检出了大量挥发以及半挥发性的污染物(S2^[4-6])。

目前仅有零星几篇研究对于口罩中化合物皮肤迁移性(即可给性)的研究(S3^[7])。

在潜在毒性方面(S4^[7]),目前的主要评估方式是将计算暴露量与化合物的暴露限值进行比较。其中,暴露量计算有两种方式:(1)直接采用化合物在口罩中的含量与口罩佩戴数量的乘积;(2)考虑可给性,采用口罩中化合物含量、口罩佩戴数量和可给性三者的乘积。(2023-7-25)

问题 2:针对密封包装的口罩和打开包装的口罩,日常放置时间越长,是否会导致污染物的减少或增多?两者是否会有差别?放置多长时间污染物有明显的减少效果?从污染物的角度来看,口罩是否有最佳使用时间?刚生产的口罩和即将到保质期的口罩相比,其中所含化合物的种类和含量有什么区别?空气温度、湿度是否会有影响?

回答 1:有研究显示^[6],打开包装后,将口罩静置,其中的挥发性化合物会在 0—6 h 内快速下降,6—12 h 继续缓慢下降。(2023-7-25)

问题 3:是否可通过一定手段在不减少口罩保护效能的情况下,减少其中的污染物?如:风机直吹,高温或低温烘蒸。

回答 1:有研究发现^[5],将口罩在 50 ℃下加热 60 min 后,其释放的 VOCs 总量降低了 80%,但是否会影响口罩的保护效能,目前还未可知(2023-7-25)。

问题 4:口罩的防病毒性能是否具有特异性?目前的医用外科口罩、(K)N95 等可阻挡 PM_{2.5}的口罩阻挡不住什么类型的病毒?阻挡病毒的能力与口罩的材质或孔径的相关性如何?

回答 1:病毒的尺寸一般在 10—300 nm,通过直接/间接气溶胶传播的病毒,一般是附着在呼出气、飞沫或打喷嚏的小液滴上,形成非油性“颗粒”。因而口罩对病毒的阻挡一部分应该与其防护材料的孔径大小有关。部分口罩对这种“颗粒”的防护性能总结如表 1。

表 1 部分口罩的防护性能

口罩类别	口罩标准	标准性质	防护性能
医用防护口罩 (N95/KN95)	GB19083—2010	国家标准(强制)	过滤空气中 0.3 μm 的微粒,阻隔飞沫、血液、体液、分泌物等的污染物,对非油性颗粒的过滤效率可达到 95% 以上。细菌过滤效率无明确说明。
医用外科口罩	YY0469—2011	医药行业标准 (强制)	手术室等有体液、血液飞溅风险环境常用的医用口罩,可阻隔血液、体液穿过口罩污染佩戴者,对细菌的过滤效率有 95% 以上,但对颗粒的过滤效率有限(≥30%)
一次性医用口罩	YY/T0969—2013	医药行业标准 (推荐)	细菌过滤效率≥95%,颗粒物过滤效率无明确要求
日常防护口罩	GB/T 32610—2016	国家标准(推荐)	对非油性、油性颗粒的防护效果,A 级≥95%,BCD 级≥90%
儿童口罩	GB/T 38880—2020	国家标准(推荐)	对细菌的过滤效率 95% 以上;颗粒物过滤效率分为两类,儿童防护口罩按 GB/T 32610—2016 执行,儿童卫生口罩按 YY0469—2011 执行。
自吸过滤式防颗粒物呼吸器	GB2626—2006	国家标准(强制)	非油性颗粒物过滤效率≥95%,防护各类颗粒物的自吸过滤式防护用品,不适用于防护有害气体和蒸汽,不适用于缺氧环境、水下作业、逃生和消防用呼吸防护用品。细菌过滤效率无明确说明。

口罩的过滤原理一般包括以下几个方面,可以推测不同材质可能影响口罩对病毒的防护性能:

1)扩散沉积:粒子布朗运动扩散位移到过滤纤维,受分子引力作用而被吸附。最易捕捉小尺度粒子、细纤维和低速运动的粒子。

2)截留沉积:随气流运动的较大粒子被过滤材料的机械筛滤作用截留。粒子直径与滤膜纤维的直径的比率影响拦截效率。

3)惯性沉积:粒子通过过滤材料弯曲的网状通道时,粒子由于惯性作用脱离气流撞击过滤纤维,并受分子引力作用被截留。大粒子、高密度、速度快时截留效果好。

4)静电吸引沉积:粒子被过滤纤维的静电作用产生的沉积。

颗粒越小时,扩散、静电吸收沉积效应越强,颗粒越大时,截留、惯性沉积效应效果越好,所以并非越小的颗粒越难被过滤。

综合 4 种过滤机制的协同作用,普通机械性滤料最易穿透粒径的范围是 0.1—0.3 μm(滤料穿透率和粒径关系图 1)。(2023-7-25)

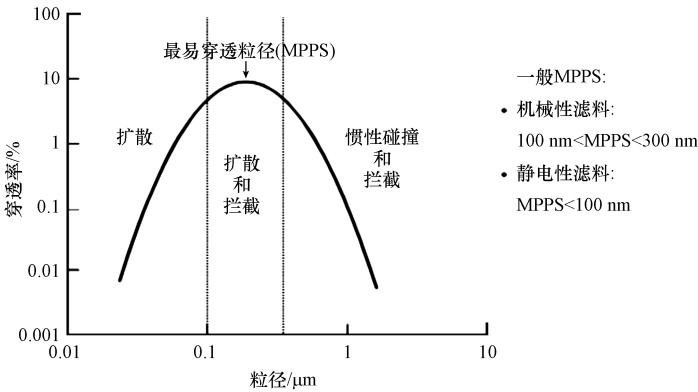


图 1 滤料穿透率和粒径关系^[8]

问题 5:口罩生产的哪个工艺过程会导致污染物增加? 为什么会增加? 有无可能避免或者降低?

回答 1:口罩本质上是一种石油产品,其原材料是由丙烯聚合生产的聚丙烯颗粒,而丙烯主要由石油炼制裂化所得的液化气以及石油烃裂解气,进行馏分分离、提纯而制得。丙烯在一定条件下经过聚合反应(链引发、链增长、链转移和链终止)生成聚丙烯分子,经过进一步加工制成高纯度白色粉末状聚丙烯。在添加一系列塑化剂、抗氧化剂、紫外线、吸收剂和其他改性制剂后产生口罩用的聚丙烯树脂颗粒。聚丙烯树脂颗粒加热熔融后生产纺粘无纺布和熔喷无纺布,纺粘无纺布用于口罩内、外层的生产,其纤维直径比较粗,在 20 μm 左右,外层有阻尘阻水作用,可防止飞沫进入口罩里面,内层有吸水作用,可吸收佩戴者呼出的水气,纺粘层作为口罩的支撑层。熔喷无纺布为细密纤维直径在 1—3 μm 左右,熔喷布在熔融挤出、熔喷工艺后还要加入驻极母粒进行驻极处理,以使得纤维表面带电,增加其过滤能力。在完成无纺布的生产后,需要将无纺布进行裁剪、折叠和热轧等过程制作口罩主体和添加鼻梁条和挂耳带等部件。

根据以上口罩制造过程可以看出,口罩中的污染物的来源包括口罩原材料、为了特定性能而加入的添加剂(如:塑化剂、抗氧化剂、紫外线、吸收剂、染料等)、以及在一些高温熔融和热轧等过程中产生的原污染物的降解或转化产物。此外,生产环境中的一些污染物也可能进入口罩。

对于来自制造过程中的污染物,需要通过提高制造工艺、提高厂房洁净度等来改善;其中的一些用于实现特定功能的必需添加剂(如塑化剂)目前应该还无法实现该步骤的去除,但是是否可以降低使用含量需要进一步的研究来支持;但是,一些非必需添加剂(如染料)则可以完全不再添加。(2023-7-25)

问题 6:口罩的包装方式(纸质包装、塑料包装等)对口罩保质期及表面污染物浓度和种类的影响?

回答 1:目前研究非常少。Huang 等^[1]通过对比不同材质口罩中化合物的类型,发现口罩中 VOCs 的释放量与消毒方法、包装、颜色或是否符合质量标准之间没有明显的相关性。(2023-7-25)

问题 7:口罩的不同部件(如鼻梁条、口罩内外层无纺布及中间层熔喷布,印染图案等)中含有的污染物的情况如何?

回答 1:目前已有研究在口罩中主要的过滤部件无纺布和熔喷布^[4,9]、口罩耳带^[9]以及印染和彩色

口罩中^[4,10-12]中检出偶氮类染料、芳香胺类染料等有机化合物。(2023-7-25)

问题 8:废弃口罩可能导致的环境污染如何? 废弃口罩如何合理处置以及回收利用?

回答 1:口罩对环境污染的整体情况仍有待评估,目前研究人员关注的污染主要有两类,一类是环境中口罩微塑料颗粒的释放造成的环境风险,第二类是口罩中有机化合物和无机金属离子释放造成的潜在环境风险(S5^[9,12-14])。(2023-7-25)

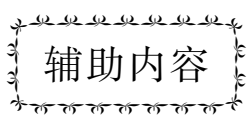
问题 9:是否可以用改性后的天然源材料(如棉纱布)在达到聚丙烯口罩的过滤效果的前提下减少污染物的暴露?

回答 1:目前有较多使用不同材料制作口罩的研究,包括棉质纱布、添加纳米材料的纤维织物等,但还没有对其中存在的可能污染物的研究。(2023-7-25)



脑洞

1):忽略更换口罩所花时间,若一直不间断配带口罩超长时间(半年、1 年或更长),污染物是否会对人体健康造成威胁?



辅助内容

S1)Huang 等^[1]从 21 种一次性医用口罩和 5 种(K)N95 口罩中识别出包括烷烃、烯烃、芳香烃等在 内共 696 种化合物,(半)定量结果显示不同口罩中化合物的总含量在 3.28—197 μg,但不同类型口罩间 化合物种类及含量没有显著性差异。而在另外两项研究中,Fernandez-Arriba 等^[2]和 Wang 等^[3]分别检 测了口罩中的有机磷酸酯和邻苯二甲酸酯,他们发现虽然物质种类没有明显差异,但是 N95 口罩中污 染物含量(有机磷酸酯 11.6 μg,邻苯二甲酸酯 2.3—5.2 μg)明显高于常规医用口罩(有机磷酸酯 0.24 μg,邻苯二甲酸酯 0.05—1.7 μg)。

S2)口罩物质的挥发性方面,多项研究都是使用 GC-MS 进行检测^[1,4,5],也有研究使用了顶空进样 方法^[5],检出了大量挥发以及半挥发性的污染物。例如,Guo 等^[4]和 Huang 等^[1]分别在 20 和 26 种口罩 中检出 79 种挥发性和 142 种半挥发性化合物。Wang 等^[3]使用 GC-MS 测得 16 种口罩中邻苯二甲酸酯 化合物的挥发量为 13%—71%。另外,Chang 等^[6]使用质子转移质谱仪对 11 种口罩静置状态下 VOCs 的特征离子碎片进行高时间分辨率的监测,发现医用外科口罩在前两个小时内 VOCs 释放总量高于 N95 口罩。

S3)Xie 等^[7]参考其他纺织和日常物品中化合物的可给系数对口罩中的 31 种化合物进行风险评估 时候,设定了多环芳烃(PAHs)、紫外吸收剂(UV-filters)相关化合物和有机磷阻燃剂(OPFRs)的皮肤可 给性分别为 20%、10%和 15%。

S4)Xie 等^[7]在考虑可给性的前提下评估暴露风险结构显示,口罩挥发性和半挥发性有机化合物的 暴露不会产生致癌风险,但有少数口罩存在非致癌风险的可能性。

S5)Liu 等^[9]对口罩在水环境中的微/纳米塑料和有机化合物释放进行了研究,并评估了其对水生 生态系统安全的潜在影响。Sullivan 等^[12]使用水浸方式模拟了一次性口罩中污染物的释放。Sun 等^[13] 估算了一次性外科口罩废弃后的微塑料颗粒物释放,并评估了在环境相关浓度下这些纳米颗粒对海洋 桡足类生物 *Tigriopus japonicus* 的生态毒性。Liu 等^[14]测定了 36 种聚丙烯口罩中合成酚类和有机磷类 抗氧化剂的含量,认为口罩可能是环境中合成酚类和有机磷类抗氧化剂的来源。

参考文献

[1] HUANG Q, PAN L, LUO G. et al. Exploring the release of hazardous volatile organic compounds from face masks and their potential health risk[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 333:122042.

[2] FERNÁNDEZ-ARRIBAS J, MORENO T, BARTROLÍ R. et al COVID-19 face masks: A new source of human and environmental exposure to organophosphate esters[J]. *Environment International*, 2021, 154:106654.

[3] WANG X, OKOFFO E D, BANKS A P, et al. Phthalate esters in face masks and associated inhalation exposure risk[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423(Pt A): 127001.

[4] GUO Y, LIU Y, XIANG T, et al. Disposable polypropylene Face Masks: A potential source of micro/nanoparticles and organic contaminants in humans[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(14): 5739-5750.

[5] JIN L, GRIFFITH S M, SUN Z, et al. On the Flip Side of mask wearing: Increased exposure to volatile organic compounds and a risk-reducing solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(20): 14095-14104.

[6] CHANG Y, HUANG R J, CHENG K, et al. Highly time-resolved and nontargeted characterization of volatile organic compound emissions from face masks[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022, 9(12): 1007-1013.

[7] XIE H, HAN W, XIE Q, et al. Face mask-A potential source of phthalate exposure for human[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422:126848.

[8] 饶敏虹.防护口罩过滤性能实验研究[D].上海: 东华大学,2011.

[9] LIU Y, YANG H Y, HU Y Y, et al. Face mask derived micro(nano)plastics and organic compounds potentially induce threat to aquatic ecosystem security revealed by toxicogenomics-based assay[J]. *Water Research*, 2023, 242: 120251.

[10] 张彤, 丁友超, 蒋洁蓉, 等. 一次性彩色口罩中禁用偶氮染料的测定[J]. *印染助剂* 2023, 40(6): 47-53.

[11] 田姝, 丁友超, 蒋洁蓉, 等. 彩色口罩中挥发性有机物的测定[J]. *印染助剂*, 2023, 40(5): 52-56.

[12] SULLIVAN G L, DELGADO-GALLARDO J, WATSON T M, et al. An investigation into the leaching of micro and nano particles and chemical pollutants from disposable face masks - linked to the COVID-19 pandemic[J]. *Water Research*, 2021, 196: 117033.

[13] SUN J, YANG S, ZHOU G J, et al. Release of microplastics from discarded surgical masks and their adverse impacts on the marine copepod *tigriopus japonicus*[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2021, 8, (12): 1065-1070.

[14] LIU R, MABURY S A. Single-use face masks as a potential source of synthetic antioxidants to the Environment[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2021, 8, (8): 651-655.