

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022091405

罗镇南, 秦瑞欣, 张释义, 等. 头发中多种新型有机污染物检测方法的建立[J]. 环境化学, 2023, 42(5): 1509-1523.

LUO Zhennan, QIN Ruixin, ZHANG Shiyi, et al. The establishment of a new method for the detection of emerging organic contaminants in hair[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(5): 1509-1523.

头发中多种新型有机污染物检测方法的建立*

罗镇南^{1,2} 秦瑞欣^{2,3,4} 张释义² 莫凌⁵ 李红^{1,2} 唐斌²
李敏² 蔡凤珊^{2,3,4} 王俊丽¹ 郑晶^{1,2}**

(1. 贵州医科大学公共卫生与健康学院, 环境污染与疾病监控教育部重点实验室, 贵阳, 550025; 2. 生态环境部华南环境科学研究所, 新污染物研究团队国家环境保护环境污染健康风险评估重点实验室, 广州, 510655; 3. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640; 4. 中国科学院大学, 北京, 100049; 5. 海南省环境科学研究院, 海口, 571126)

摘要 本研究基于超声提取-分散固相萃取技术, 建立了同时分析头发中多溴联苯醚(PBDEs)、有机磷系阻燃剂(OPFRs)、全氟及多氟烷基化合物(PFASs)、邻苯二甲酸酯(PAEs)及其代谢物(mPAEs)等5类有机污染物的前处理方法. 头发样品(0.1 g)研磨成粉/絮状后经4 mL正己烷:丙酮:乙酸乙酯:乙腈(1:1:1:1, V/V/V/V)混合溶液提取3次, 加入20 mg无水硫酸钠(Na₂SO₄)和100 mg十八烷基硅烷键合硅胶(C18)净化除杂, 氮吹浓缩后分别采用GC-MS、GC-MS/MS和LC-MS/MS进行分析. 实验采用内标法定量, 所有目标化合物在其相应的质量浓度范围内线性关系良好, 相关性系数大于0.995; 5类化合物检出限介于0.042—364.7 ng·g⁻¹, 加标回收率在53.6%—138%之间, 相对标准差及日内/日间精密度均小于20%. 采用该方法对广州市10例男性头发进行了检测, 所有样品均检出全氟辛烷磺酸(PFOS)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DNBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸单异丁酯(miBP)、邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯(mEHP)、磷酸三苯酯(TPHP)、磷酸三(2-乙基己基)酯(TEHP)、2-乙基己基二苯基磷酸酯(EHDPP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(2-氯丙基)酯(TCIPP)及十溴联苯醚(BDE 209), 检出浓度介于1.09—4951 ng·g⁻¹之间. 该方法简单安全, 有较高灵敏度和精确度, 仅用少量样品和有机溶剂即可同步分析头发多种痕量新型有机污染物, 可为人体多种有机污染物长期暴露研究提供技术参考.

关键词 超声提取, 分散固相萃取, 头发, 新型有机污染物.

The establishment of a new method for the detection of emerging organic contaminants in hair

LUO Zhennan^{1,2} QIN Ruixin^{2,3,4} ZHANG Shiyi² MO Ling⁵ LI Hong^{1,2} TANG Bin²
LI Min² CAI Fengshan^{2,3,4} WANG Junli¹ ZHENG Jing^{1,2}**

(1. School of Public Health, The Key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control, Ministry of Education, Guizhou Medical University, Guiyang, 550025, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, Research Group of Emerging Contaminants, South China Institute of

2022年9月14日收稿(Received: September 14, 2022).

* 国家自然科学基金(42077404), 国家自然科学基金-优秀青年科学基金(42222007)和海南省科协青年科技英才学术创新计划项目(QCXM201914)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (42077404), the National Natural Science Foundation of China - Outstanding Youth Science Foundation (42222007) and the Program of Hainan Association for Science and Technology Plans to Youth R & D Innovation (QCXM201914).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 020-85559609, E-mail: zhengjing@scies.org

Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou, 510655, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 5. Hainan Research Academy of Environmental Sciences, Haikou, 571126, China)

Abstract In this study, a pretreatment method was established for the simultaneous analysis of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), organophosphorus flame retardants (OPFRs), perfluorinated and polyfluorinated alkyl compounds (PFASs), phthalate esters (PAEs) and their metabolites (mPAEs) in human hair based on ultrasonic extraction-dispersed solid phase extraction. Hair sample (0.1 g) was ground into powder/flocculent and then extracted with 4 mL hexane: acetone: ethyl acetate: acetonitrile (1:1:1:1, *V/V/V/V*) for three times, and 20 mg anhydrous sodium sulfate (Na_2SO_4) and 100 mg octadecyl bonded silica (C18) were added to purify and remove impurities. The extract was concentrated and reconstituted, and the target chemicals were analyzed by using GC-MS, GC-MS/MS and LC-MS/MS, respectively. The linearity of individual target chemicals was good in the corresponding concentration range, with correlation coefficient higher than 0.995. The detection limits of the target chemicals were 0.042—364.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, the recoveries were 53.6%—138%, and the relative standard deviation and the intraday and interday precision were less than 20%. The developed method was applied to analyze target chemicals in 10 male hair samples. Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), di-*iso*-butyl phthalate (DIBP), di-*N*-butyl phthalate (DNBP), dis(2-ethyl)hexyl phthalate (DEHP), mono-*isobutyl* phthalate (miBP), mono-(2-ethylhexyl) phthalate (mEHP), triphenyl phosphate (TPHP), tri(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPP), tri(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tri(2-chloropropyl) phosphate (TCIPP) and decabromodiphenyl ether (BDE 209) were detected in all samples, with concentrations as 1.09—4951 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Only a small amount of hair sample and low volume of organic solvents were needed to simultaneously analyze a variety of trace emerging organic contaminants in hair, which can provide technical support for the study of long-term exposure to a variety of organic pollutants in human body.

Keywords ultrasonic extraction, dispersed solid phase extraction, human hair, emerging organic contaminants.

新型有机污染物(emerging organic contaminants, EOCs)指环境中新出现或最近引起关注,可能对生态系统和人体健康产生风险,管理措施不足或尚未纳入管理的有机污染物^[1-4]。主要包括药品和个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCP)、阻燃剂(flame retardant)、塑化剂(plasticizers)、杀虫剂、激素、表面活性剂等^[3,5]。这些 EOCs 在日常生活和工业生产中被频繁使用并广泛存在,如多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一种典型的溴代阻燃剂,具有阻燃效果好、生产成本低等特点,曾是应用最广泛的阻燃剂^[6]。近些年研究发现其具有环境持久性、生物累积性和生物毒性,目前已在全球范围内被禁用,并逐渐被有机磷酸酯阻燃剂(organophosphate flame retardants, OPFRs)取代^[6-7]。邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)具有可塑性、耐久性,能够提高材料强度和透明度等优点^[7-8],是一种常用的塑料添加剂,进入人体后经代谢转化可形成单酯或单酯的氧化产物即邻苯二甲酸酯代谢物(phthalate metabolites, mPAEs)。全氟及多氟烷基化合物(per-fluorinated and polyfluoroalkyl compounds, PFASs)具有化学及热稳定性^[9]、高表面活性及疏水疏油性^[10]等特点,结构中含有极其稳定的 C—F 键,不易发生热解、光解、水解和生物降解,具有较强的生物蓄积性^[11]。上述化合物常以非化学键或直接添加的形式在塑料、建材、食品包装材料、电子设备、玩具、化妆品、农药、纸张、地毯、纺织品、家具等产品中被广泛使用^[9,12-15],因而容易在产品生产、使用及回收处理过程经磨损、挥发等途径释放到环境中^[16]。目前已在土壤^[17]、水体^[18]、室内灰尘^[19]等环境介质以及鱼^[20]、蛋^[21]等日常食品中被广泛检出,并可通过食物摄入、呼吸吸入和皮肤接触等途径进入人体,如血液、尿液、母乳、指甲等人体

样品中已有关于 PBDEs、PFASs、OPFRs、PAEs 以及 mPAEs 检出的报道^[22-26]。同时研究发现这些 EOCs 能够导致人体内分泌紊乱, 具有神经毒性、生殖毒性、内分泌毒性和致癌性等^[27-28]。

相较于血液、尿液、母乳等传统生物基质, 头发具有采集方便、易储存、非侵入性采样、易被采集对象接纳等优点, 常做为生物监测材料用于法医、毒品、重金属及有机污染物等研究, 反映人体长期暴露情况。尽管目前已有多篇文献报道了关于头发中 EOCs 检测方法^[11, 29-31], 但能够同时分析头发中多种 EOCs 的研究较为缺乏。现有文献多采用硝酸消解的方法检测头发中的 PBDEs、OPFRs 和 PAEs 等污染物^[6, 32-34], PFASs 则多使用碱消解^[35]。两种消解方式存在费时、耗费溶剂、缺乏安全性等缺点。此外有研究显示, 酸/碱消解破坏头发结构的同时释放的一些内源性物质可能会影响头发中目标污染物如 PFASs^[11]的检测, 具有一定局限性; 相比之下, 头发研磨后经有机溶剂萃取, 能够更准确的反映头发中 PFASs 的污染水平^[11, 36-37], 然而该方法是否同样适用于其他种类的 EOCs 目前还缺少相关的文献报道。

因此, 本研究在以往研究的基础上, 通过优化有机萃取溶剂和分散固相萃取剂种类, 建立了仅用少量头发样品 (0.1 g) 和有机溶剂即可同时检测头发中 15 种 PAEs、12 种 PFASs、11 种 OPFRs、8 种 mPAEs 及 8 种 PBDEs 共 5 大类 54 种 EOCs 的前处理方法, 该方法节约溶剂且更为安全快速, 同时采用本研究建立的前处理方法, 分析了广州市 10 例普通男性头发中 5 类有机污染物的浓度水平。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 材料、试剂与仪器

材料与试剂: 离心管 (目盛付, 日本), 色谱级乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)、甲酸 (HCOOH)、乙腈 (ACN)、乙酸乙酯 (EtAC)、甲基叔丁基醚 (MTBE)、异辛烷 (ISO)、正己烷 (HEX)、二氯甲烷 (DCM) 和丙酮 (ACE), 无水硫酸镁 (MgSO_4)、无水硫酸钠 (Na_2SO_4)、N-丙基乙二胺 (PSA)、十八烷基硅烷键合硅胶 (C18) 和石墨化炭黑 (GCB) (上海安谱实验科技股份有限公司, 中国), 甲醇 (MEOH) (默克, 德国)。

仪器: AB SCIEX API 4000 三重四极杆质谱仪 (AB SCIEX, 美国); Agilent 7890B 气相色谱仪、Agilent 1260 液相色谱仪、Agilent 5977A 质谱仪、Agilent 5975C 质谱仪、DB-5HT 毛细管柱 (15 m \times 0.25 mm i.d., 0.10 μm)、DB-5MS 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm i.d., 0.25 μm)、Poroshell 120EC-C18 (2.1 mm \times 100 mm, 2.7 μm) (安捷伦, 美国); Kinetex EVO-C18100 A 色谱柱 (2.1 mm \times 100 mm, 5 μm), Kinetex \times 2.6 μm Bipheny 100 A (2.1 mm \times 100 mm) (Phenomenex, 美国)。分析天平 (上海安亭电子仪器厂, 中国), 氮吹仪 (柏林河西路, 美国), Milli-Q 超纯水系统 (默克, 德国), 涡旋振荡器 (特朗纳, 美国), 冷冻干燥机 (SP Scientific, 美国), Eppendorf 5810 低速冷冻离心机 (Eppendorf, 比利时)。KQ-500DE 型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司, 中国), 行星式球磨仪 (弗卡斯实验仪器有限公司, 中国)。

1.2 标准品

PBDEs、PAEs、mPAEs 化合物标准品 (AccuStandard, 美国), PFASs 化合物标准品 (wellington, 加拿大), OPFRs 化合物标准品 (CIL (Cambridge Isotope Laboratorie), 美国) 及对应内标标准品信息见表 1。

1.3 样本采集与前处理

以广州市年龄在 18—40 岁, 且近期无烫染发行为的男性作为研究对象, 志愿者在了解本次研究目的并签署知情同意后, 贴近头皮采集全部头发样品, 铝箔纸包裹编号后放入密实袋, 干燥阴凉处保存, 每份样品大于 5 g。采集后的头发置于锥形瓶, Milli-Q 水振荡清洗两遍, 去除头发表面附着的灰尘等外部污染物, 进行冷冻干燥。实验前用 HEX 洗过的不锈钢剪刀将其剪短至 0.5—1 cm。采用行星式球磨仪将头发样品充分研磨成粉/絮状。取 0.1 g 研磨头发于离心管加入 1 mL EtAC 及 20 μL 各类目标物的同位素内标 (OPFRs、PFASs、mPAEs 的内标及 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 209 的质量浓度为 100 ng $\cdot\text{mL}^{-1}$, BDE 118、BDE 128 的质量浓度为 200 ng $\cdot\text{mL}^{-1}$, PAEs 内标的质量浓度为 500 ng $\cdot\text{mL}^{-1}$), 通风橱静置过夜使溶剂挥发。然后加入 HEX、ACE、ACN 及 EtAC (1:1:1:1, $V/V/V/V$) 的混合溶液 4 mL, 2000 r $\cdot\text{min}^{-1}$ 涡旋 4 min, 20 $^\circ\text{C}$ 超声 20 min, 4000 r $\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min 取上清, 重复 3 次。上清液氮吹浓缩至 1 mL 后加入 20 mg 无水 Na_2SO_4 和 100 mg C18 进行净化。1200 r $\cdot\text{min}^{-1}$ 涡旋 7 min、3500 r $\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 转移上清液至干净的玻璃管中, 氮吹近干后 200 μL MEOH 复溶, -20 $^\circ\text{C}$ 下静置 4—6 h 冷冻沉淀除杂, 上清液待 GC-MS、GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 检测分析。

表 1 目标化合物及内标标准品信息

Table 1 The information of target chemicals and internal standards

目标化合物 Target chemicals	内标 Internal standards	目标化合物 Target chemicals	内标 Internal standards	目标化合物 Target chemicals	内标 Internal standards	目标化合物 Target chemicals	内标 Internal standards
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)		全氟庚酸(PFHpA)	d_{15} -磷酸三苯酯(TPHP)	邻苯二甲酸单(2-乙基-5-氧己基)酯(SOH-MEHP)	$^{13}C_4$ -邻苯二甲酸单(2-乙基-5-氧己基)酯- $^{13}C_4$ ($^{13}C_4$ -SOH-mEHP)	2,4,4'-三溴联苯醚(BDE28)	
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	$^{13}C_{12}$ -全氟辛酸(MPFOA)	全氟辛酸(PFOA)	d_{18} -三(2-氯丙基)磷酸酯(d_{18} -TCIPP)	邻苯二甲酸单(2-乙氧基-5-氧己基)酯(SOxo-MEHP)	$^{13}C_4$ ($^{13}C_4$ -SOxo-MEHP- $^{13}C_4$)	2,2',4,4'-四溴联苯醚(BDE47)	2,3',4,4',5'-五溴联苯醚(BDE118)
邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)		全氟壬酸(PFNNA)	d_{12} -三(2-氯乙基)磷酸酯(d_{12} -TCEP)	邻苯二甲酸单(2-乙基)酯(mEHP)	邻苯二甲酸单(2-乙基)酯- $^{13}C_4$ (mEHP- $^{13}C_4$)	2,2',4,4',5'-五溴联苯醚(BDE99)	
邻苯二甲酸二丁酯(DNBP)		全氟癸酸(PFDA)	磷酸三丁酯(TNBP)	邻苯二甲酸单乙酯(mEP)	$^{13}C_4$ -邻苯二甲酸单乙酯($^{13}C_4$ -mEP)	2,2',4,4',6'-五溴联苯醚(BDE100)	
邻苯二甲酸二甲氧乙酯(DMEP)		全氟十一烷酸(PFUdA)	磷酸三(2-丁氧乙基)酯(TBOEP)	邻苯二甲酸单辛基乙酯(mnOP)	d_4 -邻苯二甲酸单辛基乙酯(d_4 -mnOP)	2,2',4,4',5',5'-六溴联苯醚(BDE153)	
邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯(DMPP)	$^{13}C_{12}$ -全氟辛烷磺酸(MPFOS)	全氟十二烷酸(PFDoA)	磷酸三-2-乙基基酯(TEHP)	邻苯二甲酸单辛基酯(mBzP)	$^{13}C_4$ -邻苯二甲酸单辛基酯($^{13}C_4$ -mBzP)	2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚(BDE154)	2,2',3,3',4,4',4'-六溴联苯醚(BDE128)
邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯(DEEP)	$^{13}C_{12}$ -全氟辛酸(MPFOA)	全氟十三烷酸(PFTDA)	2-乙基基二苯基磷酸酯(EHDPP)	邻苯二甲酸单异丁酯(mimP)	d_4 -邻苯二甲酸单辛酯(d_4 -mmOP)	2,2',3,3',4,4',5',6'-七溴联苯醚(BDE183)	
邻苯二甲酸二戊酯(DPP)		全氟十四烷酸(PFTeDA)	磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)	邻苯二甲酸单异丁酯(miBP)	$^{13}C_4$ -邻苯二甲酸单正丁酯($^{13}C_4$ -mmBP)	十溴联苯醚(BDE209)	$^{13}C_{12}$ -十溴联苯醚($^{13}C_{12}$ -BDE209)
邻苯二甲酸二己酯(DHP)		全氟丁烷磺酸盐(PFBS)	磷酸三(2-氯丙基)酯(TCIPP)				
邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	$^{13}C_{12}$ -全氟辛烷磺酸(MPFOS)	全氟己烷磺酸盐(PFHxS)	d_{15} -三(2-氯丙基)磷酸酯(d_{15} -TCIPP)				
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(BBEP)		全氟辛烷磺酸(PFOS)	三(1,3-二氯-2-丙基)磷酸酯(TDCIPP)				
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)		全氟癸烷磺酸盐(PFDS)	磷酸三甲苯酯(TCP)				
邻苯二甲酸二苯酯(DPBP)							
邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)							
邻苯二甲酸二壬酯(DNP)							

1.4 仪器分析

PBDEs 和 PAEs 分别采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和三重四极杆气相色谱质谱联用仪(GC-MS/MS)进行分析. PBDEs: 负化学离子源(NCI), DB-5HT 色谱柱(15 m×0.25 mm i.d., 0.10 μm)分离. 起始温度 110 °C, 保留 5 min, 20 °C·min⁻¹ 升至 200 °C, 保持 4.5 min, 10 °C·min⁻¹ 升至 310 °C, 保持 15 min. PAEs: DB-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm), 进样口温度 290 °C, 传输线温度 150 °C; 载气为氦气, 流速 1 mL·min⁻¹; 起始温度 90 °C, 15 °C·min⁻¹ 的速率升至 310 °C, 保持 5 min. 溶剂延迟 5 min, EI 源, 电子轰击能量 70 eV, 多重反应监测模式(MRM); 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 150 °C. 不分流进样且进样量均为 1 μL.

OPFRs、PFASs、mPAEs 使用 Agilent 1260 液相色谱仪、AB SCIEX API 4000+ MS/MS 三重四极杆串联质谱仪分析(LC-MS/MS), 色谱柱分别为: Kinetex 2.6 μm Biphenyl 100 A(2.1 mm×100 mm)、Poroshell 120 EC-C18(4.6 mm×100 mm, 2.7 μm)、Kinetex EVO-C18 100 A(2.1 mm × 100 mm, 5 μm), 均采用电喷雾电离源(ESI)及多反应监测模式(MRM), 进样量 5 μL, 其余仪器分析条件见表 2.

表 2 OPFRs、PFASs 及 mPAEs 的液相色谱和质谱参数

Table 2 Liquid chromatography and mass spectrometry parameters of OPFRs, PFASs and mPAEs

分析条件 Analytical Conditions	OPFRs	PFASs	mPAEs
色谱条件 (流动相、洗脱梯 度)	A: 甲醇, B: 0.01 mol·L ⁻¹ 乙酸铵溶液; 0—0.1 min: 65% B 0.1—9 min: 65%—5% B 9—13 min: 5%—0% B	A: 乙腈, B: 0.01 mol·L ⁻¹ 乙酸铵溶液; 0—1 min: 20% A 1—8 min: 20%—100% A 8—12.5 min: 100% A	A: 乙腈, B: 0.1%甲酸水溶液, 0—12 min: 15%—45% A 12—15 min: 45% A 15—19 min: 45%—98% A 19—21 min: 98% A
Chromatographic conditions (Mobile phase, elution gradient)	13—14 min: 0% B 14—15.1 min: 0%—65% B 15.1—20 min: 65% B 柱温 40 °C, 流速 250 μL·min ⁻¹	12.5—13 min: 100%—20% A 13—18 min: 20% A 柱温 50 °C, 流速 300 μL·min ⁻¹	21—21.1 min: 98%—15% A 21.1—25 min: 15% A 柱温 40 °C, 流速 300 μL·min ⁻¹
质谱条件 Mass spectrometry conditions	正离子扫描方式; 毛细管电压: 4000 V; 气体(N ₂)温度: 550 °C	负离子扫描方式, 离子喷雾电压为- 4500 V, 离子源温度为 450 °C	负离子扫描方式, 离子喷雾电压 4000 V, 气体(N ₂)温度 350 °C

1.5 质量保证与质量控制(QAQC)

所有玻璃器材使用前均采用碱液(pH>11)浸泡 4 h 以上, 经自来水及超纯水冲洗并用烘箱烘干, 再在 400 °C 的马弗炉中焙烧 4 h, 使用前经 DCM 和 HEX 淋洗吹干. 方法定量限(limit of quantification, LOQ)和方法检出限(limit of detection, LOD)为空白样品中目标化合物浓度的均值加 10 倍或者 3 倍标准差, 空白未检出时定义为 10 倍或者 3 倍信噪比. 实验采用内标法定量, 设置空白、基质、空白加标和基质加标等 4 组实验且每组 3 个重复, 用空白加标和基质加标浓度减去空白和基质的平均浓度计算回收率和相对标准差.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 前处理条件优化

2.1.1 分散固相萃取剂的选择

现有研究中, EtAC、HEX、ACE、MTBE 常用作 OPFRs、PAEs、PAFSs 和 PBDEs 的提取剂或洗脱剂^[38-42], 本研究在以往研究基础上首先采用 ACE、HEX 和 MTBE 对头发中污染物进行提取^[16]. 分散固相萃取剂参考 Zafeiraki^[21] 和熊仕茂^[43] 对 OPFRs 和 PFASs 的净化条件, 具体如表 3 中方案 1 所示. 另有文献指出, 研磨处理可提高头发样品中污染物的提取效率^[11,37,44], 故本研究在进行 EOCs 提取前将所有头发充分研磨成粉/絮状.

头发样品经方案 1 处理后, PBDEs、OPFRs 和 PAEs 三类污染物均有较好效果, 回收率和相对标准偏差分别介于 40%—129% 和 0.1%—21.4% 之间. 而 PFASs 中仅 PFHxS、PFOS 和 PFDS 的回收率在 60% 以上, 其余几种化合物空白和基质加标的回收率小于 7%, 损失较为严重. 为进一步探究分散固相萃取填料对 PFASs 的影响, 溶剂加标后分别采用 MgSO₄、PSA、C18 和 GCB 净化, 结果如图 1 所示.

PFASs 的回收率整体呈现 C18>GCB>PSA>MgSO₄ 的趋势. 其中经 MgSO₄ 处理后, 8 种全氟烷酸的回收率均低于 50%, 推测 MgSO₄ 可能对 PFASs 类污染物具有较强的吸附效应, 因此回收率相对差. MgSO₄ 作为干燥剂可吸收溶液中的微量水分^[38, 45], 考虑到可能存在的吸附作用, 后续实验改用无水 Na₂SO₄. C18 一般用于去除脂肪等非极性杂质^[38], 研究结果显示其对大多数化合物的影响最小^[46], 因此实验选用无水 Na₂SO₄ 和 C18 作为净化填料.

表 3 有机提取溶剂和分散固相萃取填料的 4 种前处理方案

Table 3 Four pretreatment schemes of organic extraction solvent and dispersed solid phase extraction filler

方案 Scheme	有机提取溶剂 Organic extraction solvent	分散固相萃取剂 Disperse solid phase extractant
1	ACE, HEX, MTBE	无水MgSO ₄ , PSA, C18
2	ACE, HEX, MTBE	
3	EtAC, HEX, MTBE	无水Na ₂ SO ₄ , C18
4	EtAC, HEX, ACN, ACE	

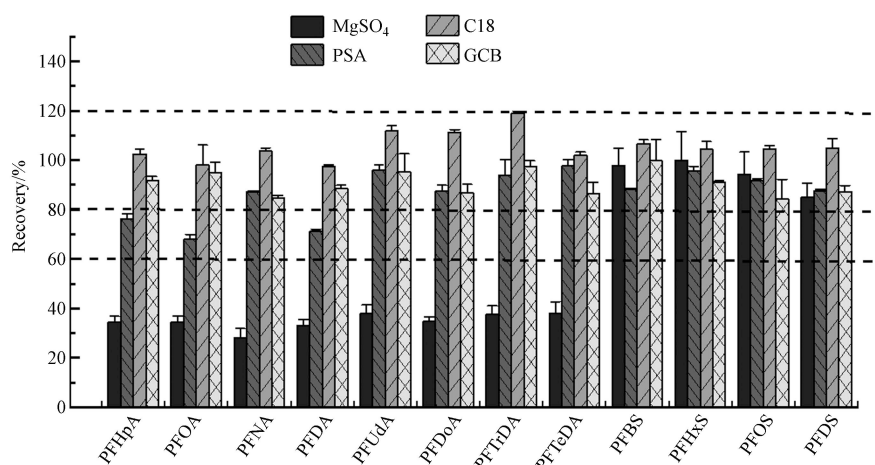


图 1 PFASs 在 4 种分散固相萃取填料中的回收率

Fig.1 Recoveries of PFASs in four kinds of dispersed solid phase extraction fillers

2.1.2 有机萃取溶剂的优化

确定净化填料后, 进一步对有机萃取溶剂展开优化. Alves 等^[22] 分别比较了乙酸乙酯、异丙醇、四氢呋喃/异丙醇的(50:50, V/V)对 PFASs 的提取效果, 发现乙酸乙酯效果最好(回收率 69.0%—141% 之间). 此外乙酸乙酯常作为 OPFRs 优良的提取剂或洗脱剂, 能够获得较好的回收效果^[41], 故本研究分别对比了 ACE+HEX+MTBE(方案 2)和 EtAC+HEX+MTBE(方案 3)对 5 类污染物的提取效率. 结果显示, 经方案 2 处理后, EHDPP、PFHpA 和 PFOA 的回收率较差, 回收率在 29.6%—42.8% 之间; 而方案 3 处理后 EHDPP、PFBS 的回收率在 21.4%—48.2% 之间, 两种方案均存在一定的缺陷.

综合以上实验结果, 考虑到 mPAEs 属于亲水性化合物, 因此进一步采用 EtAC+HEX+ACE+ACN(方案 4)作为提取剂, 无水 Na₂SO₄ 和 C18 作为净化剂对头发进行前处理, 结果如图 2 所示. PBDEs、PFASs、OPFRs、PAEs 和 mPAEs 基质加标回收率在 53.6%—138% 之间, RSD: 0.01%—18.9%, 化合物整体回收率较之前有大幅提升. 值得注意的是, PFASs 和 OPFRs 中回收率一直低于 40% 的 PFDA、EHDPP、TCP 等化合物, 经过方案 4 处理后效果得到明显改善, 回收率和相对标准偏差分别为 53.6%—138% 和 0.01%—16.0%.

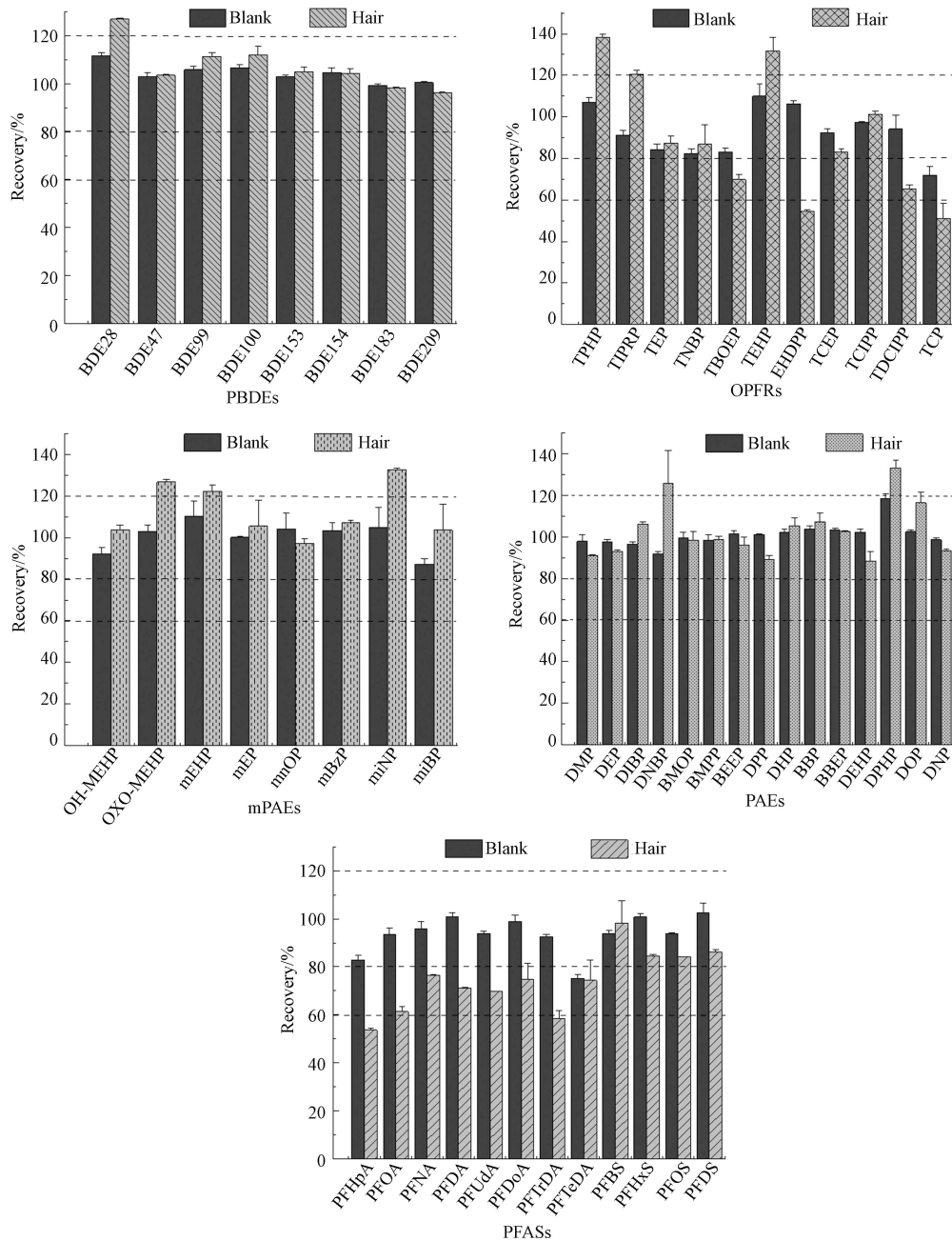


图 2 头发经方案 4 处理后测得 5 类化合物的空白和基质加标回收率

Fig.2 Blank and matrix spiked recoveries of 5 classes of chemicals in hair obtained after treatment with scheme 4

2.2 方法学验证

2.2.1 标准曲线和检出限

本研究采用内标法定量, 使用甲醇和异辛烷将“1.2”中标准品进行稀释, 分别配制 mPAEs、PFASs、OPFRs 及 PBDEs 混合溶液, 然后依次稀释成 9 个系列浓度 (2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0、1000.0 ng·mL⁻¹). 考虑到样品中较高的检出浓度, PAEs 标曲浓度为 5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0、1000.0、2000.0、3000.0、4000.0、5000.0 ng·mL⁻¹. 所配标准曲线在仪器最佳条件下检测, 以待测物与对应内标峰面积比值 Y 对其质量浓度比值 X 进行分析, 各目标化合物在相应浓度范围有良好线性关系, 相关系数 (correlation coefficient, R) 均大于 0.995. 按照“1.5”中方法计算每种化合物的方法定量限和检出限. PBDEs、OPFRs、PAEs、mPAEs 和 PFASs 的检出限在 0.042—364.7 ng·g⁻¹ 之间, 详见表 4.

表 4 目标化合物相关系数(R)、定量限(LOQ)及检出限(LOD)($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)Table 4 Correlation coefficient (R), Limit of Quantification (LOQ) and Limit of Detection (LOD) of target chemicals

目标物 Target chemicals	相关系数 (R)	定量限 (LOQ)	检出限 (LOD)	目标物 Target chemicals	相关系数 (R)	定量限 (LOQ)	检出限 (LOD)
PAEs				PFASs			
DMP	0.999	20.98	6.294	PFHpA	0.997	2.429	0.729
DEP	0.999	32.35	9.705	PFOA	0.998	1.788	0.537
DIBP	0.995	1215	364.7	PFNA	0.997	1.208	0.362
DNBP	0.998	856.0	256.8	PFDA	0.997	0.816	0.245
DMEP	0.998	15.11	4.533	PFUdA	0.996	0.668	0.200
DMPP	0.999	1.996	0.599	PFDoA	0.999	0.344	0.103
DEEP	0.997	17.29	5.186	PFTrDA	0.997	1.098	0.329
DPP	0.997	0.581	0.174	PFTeDA	0.997	1.457	0.437
DHP	0.999	0.297	0.089	PFBS	0.999	0.152	0.045
BBP	0.999	0.690	0.207	PFHxS	0.998	0.140	0.042
BBEP	0.999	1.129	0.339	PFOS	0.999	0.377	0.113
DEHP	0.997	1074	322.2	PFDS	0.997	0.457	0.137
DPHP	0.999	0.159	0.048				
DOP	0.999	0.629	0.189				
DNP	0.996	12.89	3.866				
OPFRs				mPAEs			
TPHP	0.995	1.044	0.313	5OH-MEHP	0.998	3.249	0.975
TIPRP	0.998	0.187	0.056	5Oxo-MEHP	0.998	0.146	0.044
TEP	0.999	0.574	0.172	mEHP	0.998	48.16	14.45
TNBP	0.995	17.12	5.135	mEP	0.999	2.874	0.862
TBOEP	0.997	1.280	0.384	mnOP	0.998	0.574	0.172
TEHP	0.999	4.726	1.575	mBzP	0.998	0.315	0.095
EHDPP	0.996	3.822	1.147	miNP	0.998	0.465	0.139
TCEP	0.999	12.44	3.731	miBP	0.997	21.79	6.538
TCIPP	0.998	6.327	1.898				
TDCIPP	0.999	32.51	9.752				
TCP	0.998	22.59	6.776				
PBDEs				PBDEs			
BDE 28	0.997	1.546	0.464	BDE 153	0.999	0.513	0.154
BDE 47	0.996	7.813	2.344	BDE 154	0.999	4.673	1.402
BDE 99	0.999	2.179	0.654	BDE 183	0.999	3.419	1.026
BDE 100	0.999	1.783	0.535	BDE 209	0.999	1.506	0.452

2.2.2 准确度和精密度

准确度采用目标化合物在头发样品中的加标回收率确定,精密度用平行样品之间的相对标准偏差(RSD)表示,使用同一标曲点每日重复测定3次且连续测定3d获得的日内/间精密度评价方法的稳定性.头发样品中5类化合物的基质加标回收率、相对标准差结果及样品基质加标色谱图如表5及图3所示.经方案4处理后,5类化合物回收率及相对标准偏差均在可接受范围.其中PBDEs回收率范围为:96.4%—127%(RSD<4%);OPFRs:54.7%—138%(RSD<7%);PFASs:53.6%—98.2%(RSD<10%);PAEs:88.3%—126%(RSD<16%);mPAEs:97.2%—133%(RSD<15%),所有化合物日内/间精密度均<20%,结果表明该前处理方法和操作过程适合于头发中此5类污染物的分析.

表 5 目标化合物的基质加标回收率±相对标准差及精密度(%)

Table 5 Matrix spiked recoveries, relative standard deviations and precisions of target chemicals

目标物 Target chemicals	回收率/% (Rec.±RSD) Recoveries	日内精密度/% Intraday precisions	日间精密度/% Interday precisions	目标物 Target chemicals	回收率/% (Rec.±RSD) Recoveries	日内精密度/% Intraday precisions	日间精密度/% Interday precisions
PAEs				PFASs			
DMP	91.0±0.47	2.19	3.86	PFHpA	53.6±0.94	10.4	11.1
DEP	93.1±0.50	1.99	2.63	PFOA	61.4±2.19	9.75	11.5
DIBP	106±1.11	2.58	9.14	PFNA	76.6±0.08	4.90	5.51
DNBP	126±16.0	1.87	2.41	PFDA	71.1±0.30	3.55	11.7
DMEP	98.5±4.04	3.43	9.66	PFuDA	69.8±0.01	1.95	2.98
DMPP	98.9±1.45	2.11	15.5	PFDoA	74.7±6.78	1.47	3.09
DEEP	96.2±3.85	5.09	13.7	PFTTrDA	58.6±3.37	2.02	3.01
DPP	89.1±1.99	4.12	13.3	PFTeDA	74.4±8.36	2.69	2.47
DHP	105±3.70	7.89	14.3	PFBS	98.2±9.26	2.93	3.58
BBP	107±4.10	5.72	13.9	PFHxS	84.7±0.51	4.38	4.23
BBEP	102±0.45	3.34	10.1	PFOS	84.1±0.12	3.11	2.86
DEHP	88.3±4.70	4.01	3.91	PFDS	86.3±1.00	3.96	3.75
DPHP	133±3.67	7.12	14.1				
DOP	116±5.20	17.1	14.6				
DNP	93.5±0.44	17.7	16.7				
mPAEs				OPFRs			
5OH-MEHP	104±2.47	2.77	7.42	TPHP	138±1.71	3.53	6.07
5Oxo-MEHP	127±1.30	3.08	11.2	TIPRP	120±1.93	2.59	1.31
mEHP	122±3.21	4.84	7.23	TEP	87.4±3.52	5.88	3.16
mEP	106±12.4	8.24	9.32	TNBP	86.8±9.29	6.24	4.64
mnOP	97.2±2.20	5.07	8.89	TBOEP	69.8±2.41	3.42	4.23
mBzP	107±0.81	3.72	8.37	TEHP	132±6.31	3.25	5.90
miNP	133±0.72	2.44	2.00	EHDPP	54.7±0.42	5.40	10.4
miBP	104±12.6	6.22	6.88	TCEP	83.3±1.18	3.27	5.85
				TCIPP	101±1.60	2.22	0.66
				TDCIPP	65.2±2.04	1.53	1.20
				TCP	67.7±8.31	2.16	0.64
PBDEs				PBDEs			
BDE 28	127±0.47	2.07	5.76	BDE 153	105±1.85	5.91	10.2
BDE 47	104±0.45	0.66	5.66	BDE 154	104±1.97	4.28	9.02
BDE 99	111±1.68	0.89	4.94	BDE 183	98.4±0.38	5.41	8.02
BDE 100	112±3.82	4.58	6.26	BDE 209	96.4±0.36	0.18	0.12

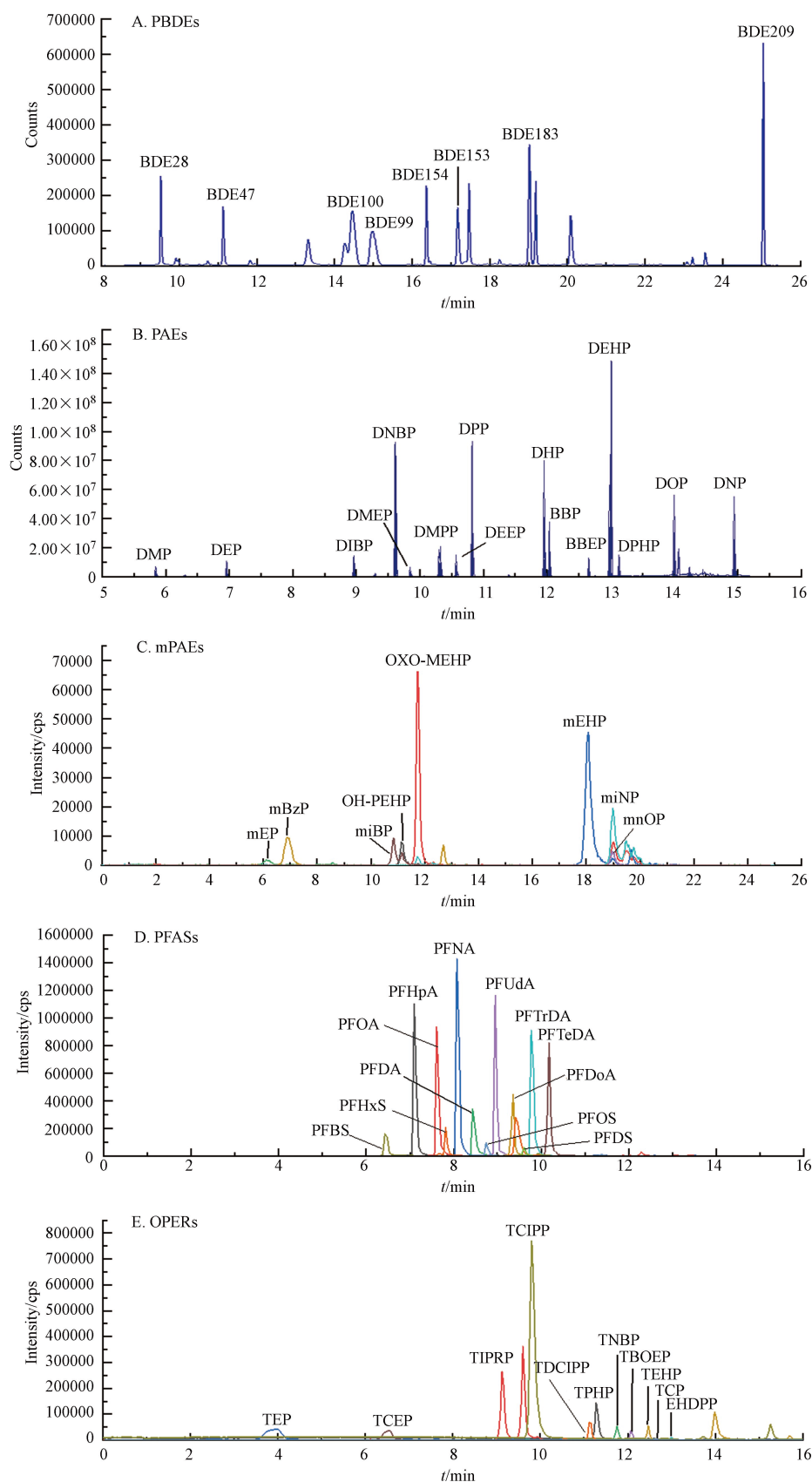


图3 PBDEs(A)、PAEs(B)、mPAE(C)、PFASs(D)和OPFRs(E)基质加标色谱图

Fig.3 The matrix spiked chromatograms of PBDEs (A), PAEs (B), mPAE (C), PFASs (D) and OPFRs (E)

2.3 头发样品分析及验证

将本研究建立的前处理方法用于检测广州市 10 例普通男性头发样品, 结果显示 5 类 EOCs 在头发中均有检出(表 6). PBDEs 中主要检出污染物为 BDE 209, 检出率为 100%, 浓度在 $1.09 \sim 36.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$

之间. OPFRs 和 PAEs 检出污染物种类最多, 其中 TPHP、TEHP、EHDPP、TCEP、TCIPP、DMP、DEP、DIBP、DNBP、DEHP 在所有样品中均有检出, 检出率为 100%, 含量介于 2.69—4951 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间. mEHP 和 miBP 是 mPAEs 中最主要检出的两种化合物, 检出率为 100%, 浓度分别为 27.0—298 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 15.0—38.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. PFASs 中主要检出的是 PFOS 和 PFUdA, 检出率分别为 100% 和 90%, 含量范围分别为 1.40—17.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 nd—0.58 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 头发主要检出污染物种类与之前报道相一致, 其中 PBDEs 和 OPFRs 检出浓度水平与广州居民头发的检出含量类似(2.61—56.86 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、nd—287 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[47-48]; PAEs 和 mPAEs 的浓度与重庆城市居民及希腊孕妇的报道相似(9.22—5890 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、1.10—412.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[34,49], 而 PFASs 检出浓度水平明显高于深圳居民(<0.03—1.60 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[24]. 值得注意的是, 包括 DMPP、DHP、TIPRP、PFBS 和 mnOP 在内的 24 种目标物在所有样品中均未检出, 表明这些污染物受试者日常生活中的暴露程度可能相对较低.

表 6 经研磨和消解处理后测得的头发样品中 EOCs 的检出率和浓度范围

Table 6 Detection frequency and concentration range of EOCs detected by hair samples after grinding and digestion

化合物 Chemicals	研磨 Grind		消解 Digestion	
	检出率/% Detection frequency	浓度范围/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) Concentration range	检出率/% Detection frequency	浓度范围/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) Concentration range
OPFRs				
TPHP	100	6.32—332	100	20.9—476
TIPRP	0	nd	0	nd
TEP	0	nd	0	nd
TNBP	30	nd—7.85	55	nd—7.37
TBOEP	60	nd—33.5	33	nd—2.54
TEHP	100	2.69—30.3	100	3.63—30.2
EHDPP	100	8.14—176	100	16.2—174
TCEP	100	6.38—36.6	100	4.04—44.7
TCIPP	100	14.9—132	100	1.38—48.0
TDCIPP	80	nd—390	66	nd—177
TCP	0	nd	0	nd
PBDEs				
BDE 28	0	nd	0	nd
BDE 47	0	nd	0	nd
BDE 99	0	nd	0	nd
BDE 100	0	nd	0	nd
BDE 153	0	nd	0	nd
BDE 154	0	nd	0	nd
BDE 183	0	nd	0	nd
BDE 209	100	1.09—36.6	100	0.57—41.4
PFASs				
PFHpA	30	nd—2.04	0	nd
PFOA	70	nd—2.47	0	nd
PFNA	60	nd—1.05	0	nd
PFDA	30	nd—0.36	0	nd
PFUdA	90	nd—0.58	0	nd
PFDoA	70	nd—0.24	0	nd

续表 6

化合物 Chemicals	研磨 Grind		消解 Digestion	
	检出率/% Detection frequency	浓度范围/(ng·g ⁻¹) Concentration range	检出率/% Detection frequency	浓度范围/(ng·g ⁻¹) Concentration range
PFTTrDA	10	nd—0.47	0	nd
PFTeDA	30	nd—0.08	0	nd
PFBS	0	nd	0	nd
PFHxS	0	nd	0	nd
PFOS	100	1.40—17.9	0	nd
PFDS	0	nd	0	nd
PAEs				
DMP	100	63.9—181	na	na
DEP	100	127—2593	na	na
DIBP	100	804—4823	na	na
DNBP	100	1074—4402	na	na
DMEP	0	nd	na	na
DMPP	0	nd	na	na
DEEP	0	nd	na	na
DPP	20	nd—334	na	na
DHP	0	nd	na	na
BBP	0	nd	na	na
BBEP	0	nd	na	na
DEHP	100	326—4951	na	na
DPHP	20	nd—1.50	na	na
DOP	0	nd	na	na
DNP	0	nd	na	na
mPAEs				
5OH-MEHP	60	nd—4.53	0	nd
5Oxo-MEHP	0	nd	0	nd
mEHP	100	27.0—298	0	nd
mEP	30	nd—260	0	nd
mnOP	0	nd	0	nd
mBzP	0	nd	0	nd
miNP	0	nd	0	nd
miBP	100	15.0—38.6	0	nd

注: nd 未检出; na 未获得. Note: nd, not detected, na, not available.

此外,为进一步验证研磨处理能否使头发中的污染物完全释放,本研究参考 Tang^[50] 等的研究方法,将上述 10 例样品采用硝酸消解处理,液液提取后过弗罗里硅土小柱净化,上机后分析.结果显示 PFASs 的回收率非常差,¹³C₁₂-PFOA 同位素内标回收率不足 30%,而 mPAEs 同位素内标几乎全部损失.同时发现 PBDEs 和 OPFRs 浓度与采用研磨处理后的水平相当(表 6),进一步表明采用该方法对头发样品进行前处理能够准确反映人体中 5 类 EOCs 的暴露水平.

3 结论(Conclusion)

本文在现有研究基础上对头发样品前处理条件进行优化,建立了 EtAC : HEX : ACE : ACN(1 : 1 :

1 : 1, *V/V/V/V*)混合溶液超声提取、C18 和无水 Na_2SO_4 分散固相萃取填料净化分析头发中 5 类新型有机污染物的方法, 结果显示 15 种 PAEs、12 种 PFASs、11 种 OPFRs、8 种 mPAEs 及 8 种 PBDEs 共 54 种 EOCs 的回收率在 53.6%—138% 之间. 采用该方法对广州 10 例普通男性头发样本进行分析, 结果显示 5 类污染物在头发中均有检出, 其中 PFOS、DMP、DEP、DINP、DNBP、DEHP、miBP、mEHP、TPHP、TEHP、EHDPP、TCEP、TCIPP 及 BDE 209 是最主要的污染物, 检出率为 100%, 浓度范围在 1.09—4951 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间. 另外还将此结果与头发硝酸消解处理后的浓度水平进行了对比, 表明该前处理方法可用于分析头发中的 PBDEs、OPFRs、PFASs、PAEs 和 mPAEs 类污染物. 本文建立的前处理方法仅需 0.1 g 样品和少量有机溶剂即可获得良好回收率和精密性, 灵敏度高且简单快速, 能同时有效检测头发中多种痕量新型有机污染物, 可为人体多种有机污染物长期暴露研究提供技术参考.

参考文献 (References)

- [1] PAL A, GIN K Y H, LIN A Y C, et al. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(24): 6062-6069.
- [2] LIU B, ZHANG S G, CHANG C C. Emerging pollutants - part II: Treatment [J]. *Water Environment Research: a Research Publication of the Water Environment Federation*, 2017, 89(10): 1829-1865.
- [3] GARCÍA J, GARCÍA-GALÁN M J, DAY J W, et al. A review of emerging organic contaminants (EOCs), antibiotic resistant bacteria (ARB), and antibiotic resistance genes (ARGs) in the environment: Increasing removal with wetlands and reducing environmental impacts [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 307: 123228.
- [4] ZHONG M M, WANG T L, ZHAO W X, et al. Emerging organic contaminants in Chinese surface water: Identification of priority pollutants [J]. *Engineering*, 2022, 11: 111-125.
- [5] ZENG Y Q, PAN W J, DING N, et al. Brominated flame retardants in home dust and its contribution to brominated flame retardants bioaccumulation in children hair [J]. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2020, 55(13): 1528-1533.
- [6] LIU L Y, HE K, HITES R A, et al. Hair and nails as noninvasive biomarkers of human exposure to brominated and organophosphate flame retardants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(6): 3065-3073.
- [7] KATSIKANTAMI I, SIFAKIS S, TZATZARAKIS M N, et al. A global assessment of phthalates burden and related links to health effects [J]. *Environment International*, 2016, 97: 212-236.
- [8] ZHANG Y, JIAO Y Q, LI Z X, et al. Hazards of phthalates (PAEs) exposure: A review of aquatic animal toxicology studies [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 771: 145418.
- [9] HOUDE M, MARTIN J W, LETCHER R J, et al. Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: A review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(11): 3463-3473.
- [10] 徐方萍. 传统和新型全氟化合物在室内灰尘和孕妇血浆中污染特征研究[D]. 广州: 暨南大学, 2020.
XU F P. Pollution characteristics of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances in indoor dust and pregnancy women plasma[D]. Guangzhou: Jinan University, 2020(in Chinese).
- [11] LI J G, GUO F F, WANG Y X, et al. Development of extraction methods for the analysis of perfluorinated compounds in human hair and nail by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1219: 54-60.
- [12] LIEW Z, GOUDARZI H, OULHOTE Y. Developmental exposures to perfluoroalkyl substances (PFASs): An update of associated health outcomes [J]. *Current Environmental Health Reports*, 2018, 5(1): 1-19.
- [13] ZHANG W Z, ZHENG X W, GU P, et al. Distribution and risk assessment of phthalates in water and sediment of the Pearl River Delta [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(11): 12550-12565.
- [14] PENG F J, HARDY E M, BERANGER R, et al. Human exposure to PCBs, PBDEs and bisphenols revealed by hair analysis: A comparison between two adult female populations in China and France [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115425.
- [15] 王晓伟, 刘景富, 阴永光. 有机磷酸酯阻燃剂污染现状与研究进展 [J]. *化学进展*, 2010, 22(10): 1983-1992.
WANG X W, LIU J F, YIN Y G. The pollution status and research progress on organophosphate ester flame retardants [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(10): 1983-1992(in Chinese).
- [16] 李珺琪. 北京大学生暴露于室内灰尘中有机阻燃剂状况的研究[D]. 北京: 中央民族大学, 2019.
LI J Q. Study on the exposure of Beijing college students to organic flame retardants in indoor dust[D]. Beijing: Central University for Nationalities, 2019(in Chinese).
- [17] CHOU T H, OU M H, WU T Y, et al. Temporal and spatial surveys of polybromodiphenyl ethers (PBDEs) contamination of soil near a factory using PBDEs in northern Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124117.
- [18] LI B B, HU L X, YANG Y Y, et al. Contamination profiles and health risks of PFASs in groundwater of the Maozhou River Basin [J].

- [Environmental Pollution](#), 2020, 260: 113996.
- [19] HE C, WANG X Y, THAI P, et al. Organophosphate and brominated flame retardants in Australian indoor environments: Levels, sources, and preliminary assessment of human exposure [J]. [Environmental Pollution](#), 2018, 235: 670-679.
- [20] XU Y Y, WENG R, LU Y S, et al. Evaluation of phthalic Acid esters in fish samples using gas chromatography tandem mass spectrometry with simplified QuEChERS technique [J]. [Food Analytical Methods](#), 2018, 11(12): 3293-3303.
- [21] ZAFEIRAKI E, COSTOPOULOU D, VASSILIADOU I, et al. Perfluoroalkylated substances (PFASs) in home and commercially produced chicken eggs from the Netherlands and Greece [J]. [Chemosphere](#), 2016, 144: 2106-2112.
- [22] ALVES A, JACOBS G, VANERMEN G, et al. New approach for assessing human perfluoroalkyl exposure via hair [J]. [Talanta](#), 2015, 144: 574-583.
- [23] CHEN Z J, LIU H Y, CHENG Z, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human samples of mother-newborn pairs in South China and their placental transfer characteristics [J]. [Environment International](#), 2014, 73: 77-84.
- [24] WANG Y X, ZHONG Y X, LI J G, et al. Occurrence of perfluoroalkyl substances in matched human serum, urine, hair and nail [J]. [Journal of Environmental Sciences](#), 2018, 67: 191-197.
- [25] LI J H, LI Q, LI J F, et al. Simultaneous determination of poly- and perfluoroalkyl substances and organophosphorus flame retardants in serum by ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. [Rapid Communications in Mass Spectrometry:RCM](#), 2022, 36(14): e9312.
- [26] CHEN J A, LIU H J, QIU Z Q, et al. Analysis of di-*n*-butyl phthalate and other organic pollutants in Chongqing women undergoing parturition [J]. [Environmental Pollution](#), 2008, 156(3): 849-853.
- [27] 李树飞, 杜美玲, 王开亮, 等. 待产孕妇血清中PAEs暴露水平及其与胎儿生长发育的相关性研究 [J]. [中国妇幼保健](#), 2013, 28(25): 4194-4197.
- LI S F, DU M L, WANG K L, et al. Study on the correlation between exposure level of PAEs in serum of predelivery women and growth and development of fetuses [J]. [Maternal and Child Health Care of China](#), 2013, 28(25): 4194-4197 (in Chinese).
- [28] 崔恒威, 严浩轩, 陈丽梅. 多溴二苯醚的生殖发育毒性 [J]. [卫生研究](#), 2021, 50(3): 510-514.
- CUI H W, YAN H X, CHEN L M. Reproductive and developmental toxicity of polybrominated diphenyl ethers [J]. [Journal of Hygiene Research](#), 2021, 50(3): 510-514 (in Chinese).
- [29] MAMMANA S B, ABRAHAM E C, CAMARGO A B, et al. Enzymatic digestion coupled to surfactant-assisted dispersive liquid-liquid microextraction: A mild approach for determining polybrominated diphenyl ethers in human hair sample [J]. [ChemistrySelect](#), 2020, 5(7): 2179-2184.
- [30] MARTINEZ G, NIU J, TAKSER L, et al. A review on the analytical procedures of halogenated flame retardants by gas chromatography coupled with single quadrupole mass spectrometry and their levels in human samples [J]. [Environmental Pollution](#), 2021, 285: 117476.
- [31] YIN S S, BEEN F, LIU W P, et al. Hair as an alternative matrix to monitor human exposure to plasticizers - Development of a liquid chromatography - tandem mass spectrometry method [J]. [Journal of Chromatography B](#), 2019, 1104: 94-101.
- [32] LIANG S, XU F, TANG W B, et al. Brominated flame retardants in the hair and serum samples from an e-waste recycling area in southeastern China: The possibility of using hair for biomonitoring [J]. [Environmental Science and Pollution Research](#), 2016, 23(15): 14889-14897.
- [33] TADEO J L, SANCHEZ-BRUNETE C, MIGUEL E. Determination of polybrominated diphenyl ethers in human hair by gas chromatography-mass spectrometry [J]. [Talanta](#), 2009, 78(1): 138-143.
- [34] HE M J, LU J F, MA J Y, et al. Organophosphate esters and phthalate esters in human hair from rural and urban areas, Chongqing, China: Concentrations, composition profiles and sources in comparison to street dust [J]. [Environmental Pollution](#), 2018, 237: 143-153.
- [35] 高倍. 头发指甲作为人类全氟化合物暴露评价指示物的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- GAO B. Human hair and nail As bioindicator of exposure to perfluoroalkyl acids [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014 (in Chinese).
- [36] RUAN Y F, LALWANI D, KWOK K Y, et al. Assessing exposure to legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances via hair - The first nationwide survey in India [J]. [Chemosphere](#), 2019, 229: 366-373.
- [37] WANG Y, SHI Y L, VESTERGREN R, et al. Using hair, nail and urine samples for human exposure assessment of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances [J]. [Science of the Total Environment](#), 2018, 636: 383-391.
- [38] GAO Y, ZHANG Q H, LI X M, et al. Simultaneous determination of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances in fish by QuEChERS coupled with ultrahigh performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. [Analytical Methods](#), 2018, 10(47): 5715-5722.
- [39] MARTÍN J, MÖDER M, GAUDL A, et al. Multi-class method for biomonitoring of hair samples using gas chromatography-mass spectrometry [J]. [Analytical and Bioanalytical Chemistry](#), 2015, 407(29): 8725-8734.
- [40] LIN M Q, TANG J, MA S T, et al. Simultaneous determination of polybrominated diphenyl ethers, polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in human hair: A potential methodology to distinguish external from internal exposure [J]. [Analyst](#),

2019, 144(24): 7227-7235.

- [41] KUCHARSKA A, COVACI A, VANERMEN G, et al. Development of a broad spectrum method for measuring flame retardants - Overcoming the challenges of non-invasive human biomonitoring studies [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(26): 6665-6675.
- [42] 唐斌, 蔡凤珊, 王美欢, 等. 室内灰尘和空气中有机磷系阻燃剂和塑化剂的赋存、分配和暴露风险评估 [C]// 2020中国环境科学学会科学技术年会论文集(第一卷). 南京, 2020: 1078—1084.
- [43] 熊仕茂, 朱晓辉, 蔡凤珊, 等. 灰尘中有机磷系阻燃剂及其降解产物检测方法的建立 [J]. *环境化学*, 2019, 38(11): 2457-2466.
- XIONG S M, ZHU X H, CAI F S, et al. Establishment of detection method for organic phosphorus flame retardants and their degradation products in dust [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(11): 2457-2466 (in Chinese).
- [44] 任梦圆, 贾晓倩, 王盈, 等. 北京市海淀区孕妇膳食频率与头发中邻苯二甲酸酯水平的关联研究 [J]. *中国生育健康杂志*, 2021, 32(2): 101-105.
- REN M Y, JIA X Q, WANG Y, et al. Association between food frequency and hair concentration of phthalates among pregnant women in Haidian District, Beijing [J]. *Chinese Journal of Reproductive Health*, 2021, 32(2): 101-105 (in Chinese).
- [45] TAN H H, GU Y P, LIU S H, et al. Rapid residue determination of cyenopyrafen in Citrus peel, pulp, and whole fruit using ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Food Analytical Methods*, 2018, 11(8): 2123-2130.
- [46] LOCKWOOD T E, TALEBI M, MINETT A, et al. Micro solid-phase extraction for the analysis of per- and polyfluoroalkyl substances in environmental waters [J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1604: 460495.
- [47] ZHENG J, LUO X J, YUAN J G, et al. Levels and sources of brominated flame retardants in human hair from urban, e-waste, and rural areas in South China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3706-3713.
- [48] QIAO L, ZHENG X B, ZHENG J, et al. Legacy and currently used organic contaminants in human hair and hand wipes of female E-waste dismantling workers and workplace dust in South China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(5): 2820-2829.
- [49] KATSIKANTAMI I, TZATZARAKIS M N, KARZI V, et al. Biomonitoring of bisphenols A and S and phthalate metabolites in hair from pregnant women in Crete [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 712: 135651.
- [50] TANG B, XIONG S M, ZHENG J, et al. Analysis of polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecanes, and legacy and emerging phosphorus flame retardants in human hair [J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127807.