

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023121802

CSTR:32061.14.hjhx.2023121802

黄璐璐, 唐斌, 廖其龙, 等. 广州市普通人群头发中多种有机污染物暴露评估[J]. 环境化学, 2025, 44(4): 1235-1253.

HUANG Lulu, TANG Bin, LIAO Qilong, et al. Exposure assessment of various organic pollutants in the hair of the general population in Guangzhou City[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (4): 1235-1253.

广州市普通人群头发中多种有机污染物暴露评估*

黄璐璐^{1,2} 唐斌² 廖其龙² 张释义^{2,3,4} 杨娟娟^{1,2}
秦瑞欣^{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, 561113; 2. 生态环境部华南环境科学研究所, 新污染物研究中心, 国家环境保护环境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)

摘要 环境中有机污染物种类繁多、物化性质差异大, 持续暴露于多种有机污染物可对人类健康造成潜在危害. 头发作为非侵入性生物监测材料, 具有采样过程无创伤、运输和保存方便、能反映人体长期暴露水平、提供更全面的污染物人体暴露信息等优点. 然而, 目前针对头发中多种有机污染物暴露评估、解析头发中有机污染物来源的相关研究较少. 本研究以广州普通居民为研究对象, 采集30份人群头发样品, 分析64种有机污染物的暴露特征, 包括10种有机磷阻燃剂(phosphorus flame retardants, PFRs)、13种双酚类化合物(bisphenols, BPs)、18种全氟化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)、14种邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)和9种替代型塑化剂(alternative plasticizers, APs), 初步探讨各污染物间的相关性, 并解析普通人群头发中有机污染物的可能来源及贡献率. 结果显示, 普通人群头发中各污染物均广泛检出, 表明其在环境中普遍存在, 并可能对人群造成暴露风险. 通过主成分分析模型和正定矩阵因子分解模型对普通人群头发中多种有机污染物进行源解析, 两者相互印证, 结果显示建筑材料、塑料制品及个人护理产品的使用对普通人群头发中多种有机污染物的贡献相对较高, 提示应重视日常生活中有机污染物的暴露风险. 此外, 不同年龄、不同性别人群头发中污染物浓度存在显著差异, 普遍呈现高年龄组高于低年龄组、女性高于男性的趋势, 可能与不同人群的生活习惯、化合物的疏水亲脂性、吸附能力等有关.

关键词 有机污染物, 头发, 暴露特征, 暴露评估, 来源解析.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Exposure assessment of various organic pollutants in the hair of the general population in Guangzhou City

HUANG Lulu^{1,2} TANG Bin² LIAO Qilong² ZHANG Shiyi^{2,3,4} YANG Juanjuan^{1,2}
QIN Ruixin^{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, 561113, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, Research Center of Emerging Contaminants, South China Institute of 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)

2023年12月18日收稿(Received: December 18, 2023).

* 国家自然科学基金(42077404)和优秀青年基金(42222711)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (42077404) and Outstanding Youth Foundation (42222711).

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

Abstract Organic pollutants are ubiquitous in the environment with varied physicochemical properties. Prolonged exposure to various organic pollutants could pose potential health risks to humans. Hair, as a non-invasive biomonitoring matrix, has the advantages of non-invasive sampling, convenient transportation and storage, reflecting long-term exposure levels in the human body, and providing comprehensive information on pollutant exposure. However, few studies have been conducted to assess human exposure to multiple groups of organic pollutants in hair and to comprehensively analyze their sources. In this study, hair samples were collected from 30 residents in Guangzhou, and the levels of 64 organic pollutants were examined, including 10 phosphorus flame retardants (PFRs), 13 bisphenols (BPs), 18 per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs), 14 phthalate esters (PAEs), and 9 alternative plasticizers (APs). The correlation among organic pollutants and the possible sources and contribution of individual organic pollutants in hair of the general population were preliminary explored. The results showed that various chemicals were widely detected in the general population's hair, indicating their ubiquitous in the environment, and may pose a potential risk for the population exposure to these chemicals. Source analysis of multiple organic pollutants in the hair of the general population was performed by the principal component analysis model and positive matrix factorization model, which corroborated with each other, and the results showed that the use of construction materials, plastic products, and personal care products contributed relatively high to multiple organic pollutants in the hair of the general population, suggesting that attention should be paid to the risk of exposure to organic pollutants in daily life. Furthermore, significant differences in the levels of chemicals in hair were found among people in different age and gender groups, generally showing a trend of higher levels in old-aged groups and females compared to those in young-aged groups and males, which may be related to the living habits of different populations, and the hydrophobic lipophilicity and adsorption capacity of individual chemicals.

Keywords organic pollutants, hair, exposure characterization, exposure assessment, source analysis.

暴露评估是环境与健康风险评价体系的重要组成部分,人体生物监测是暴露评估的主要方式^[1-2]。近年来,头发广泛用作非侵入性的生物监测材料^[3-4],相较于传统的生物介质(尿液和血液),头发具有采样过程无创伤、运输和保存方便、能反映人体长期(几个月至几年)的暴露水平、可以同时检测亲脂性和亲水性污染物、提供更全面的污染物人体暴露信息等优点^[5-8]。

目前国际上普遍关注的新污染物包括环境内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs)、持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)、和抗生素等^[9-10]。有机磷阻燃剂(phosphorus flame retardants, PFRs)作为传统阻燃剂的替代产品,其生产量和使用量逐年增加,可能对人类健康造成神经毒性、发育毒性、生殖功能损伤、致癌等不良后果^[11-12]。全氟化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类合成有机化学品,因其高度稳定的C—F键难以降解^[13-14],且具有致癌性、免疫毒性、神经发育毒性等不良影响^[15]。双酚类化合物(bisphenols, BPs),包括双酚A(bisphenol A, BPA)及其类似物,可通过影响生物体的内分泌系统造成生殖和发育毒性^[16]。邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)和替代型塑化剂(alternative plasticizers, APs)作为普遍使用的增塑剂,因与高分子材料不存在化学键合,导致其易于从原材料中迁移,从而导致潜在的生态和健康风险^[17]。上述5类有机污染物广泛应用于地板抛光剂、胶水、润滑剂、食品包装、家具、个人护理产品等日常用品,在产品生产、使用和废弃处理处置过程中极易释放到环境中。人类接触上述化学物质包括饮食和非饮食(吸入、皮肤)途径^[18],其中鲜为人知的用途之一是与皮肤接触的个人护理产品(如化妆品、香水、护肤品等)^[19]。目前在室内空气^[20]、灰尘^[21]、水体^[22]、头发^[3, 23]和其他环境介质中^[24-25]均可检测到此类污染物。有机污染物的来源复杂,人类处于多种污染物持续暴露的环境中,对人类健康和生态环境构成了巨大的威胁^[26]。因此,基

于非侵入性材料进行生物监测,明确有机污染物的污染来源具有重要的公共卫生学意义.主成分分析(principal component analysis, PCA)通过数学降维法将具有相关性的诸多变量做线性变换,用较少的独立因子对数据变量进行解释,提取特征因子作为主成分进行源识别,推测可能的污染源^[27].正定矩阵因子分解法(positive matrix factorization, PMF)构建出样品矩阵后通过最小二乘法确定主要的污染源及其贡献率^[28].然而,目前的研究大多关注单一有机污染物或少数几类有机污染物,对多种有机污染物进行全面来源解析的研究较少,难以真实反映人群有机污染物暴露水平.对头发中多种有机污染物的赋存和暴露风险的了解仍然有限,因此迫切需要开展头发中多种有机污染物的暴露特征及暴露评估研究,并应用多种模型对头发中有机污染物进行溯源,使解析更具有可靠性.

综上所述,本研究选择广州市普通人群作为研究对象,通过分析普通人群头发中多种有机污染物的水平,以反映所研究地区环境中多种有机污染物的人群暴露特征.综合考虑个人生活习惯对不同性别和不同年龄人群头发中有机污染物浓度的影响,应用 Spearman 秩相关分析、PCA 模型和 PMF 模型,探讨人群中不同有机污染物暴露水平之间的相关性,并进一步揭示普通人群头发中有机污染物的可能来源及贡献率,定量判别普通人群头发中有机污染物的主要污染来源,研究结果可为普通人群暴露于多种污染物的健康风险提供基础数据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 仪器与材料

仪器: AB SCIEX API 6500 三重四极杆质谱仪(AB SCIEX, 美国); Agilent 1260 液相色谱仪; 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS); DB-5HT 毛细管柱(15 m × 0.25 mm, 0.10 μm)、DB-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)(安捷伦, 美国); Kinetex Biphenyl 100 A 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 2.6 μm)(Phenomenex, 美国); 水浴锅(智诚分析仪器制造, 上海); 氮吹仪(Organomation, 美国); 涡旋振荡器(Scientific Industries, 美国); 冷冻干燥机(SP Scientific, 美国); 冷冻混合球磨机 MM400(RETSCHE, 德国); DL 6000B 低速离心机(湘仪离心机仪器有限公司, 中国); 分析天平(安亭电子仪器厂, 上海); KQ-500DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司, 中国); Milli-Q 超纯水系统(Merck, 德国).

试剂: 10 mL 和 15 mL 玻璃旋盖离心管(目盛付, 日本); 巴斯德吸管(WitegLabortechnik GmbH, 德国); 称量纸(上海伯奥生物科技, 中国); 1.5 mL 棕色进样瓶(上海安谱实验科技, 中国). 色谱纯甲醇(MeOH)、异辛烷(ISO)、正己烷(HEX)、二氯甲烷(DCM)、乙腈(ACN)、乙酸乙酯(EtAC)和丙酮(ACE); 分析纯 30% 过氧化氢(H₂O₂), 碳 18(C18), 无水硫酸钠(Na₂SO₄)均购自上海安谱实验科技(中国).

1.2 标准品

PFRs、BPs、PFASs、PAEs、APs 目标化合物标准品(≥99% 以上)均购自美国 AccuStandard 公司; 目标化合物的基本信息及仪器分析参数详细信息见表 1.

表 1 目标化合物及内标标准品信息
Table 1 The information on target chemicals and internal standards

中文全称 Full name in Chinese	英文全称 Full name in English	简称 Abbreviation	CAS号 CAS No.	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight
有机磷阻燃剂(Phosphorus flame retardants, PFRs)					
磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	TPHP	115-86-6	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	326
磷酸三甲苯酯	Tricresyl phosphate	TCP	1330-78-5	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	1105
磷酸三乙酯	Triethyl phosphate	TEP	78-40-0	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	182
磷酸三丁酯	Tributyl phosphate	TNBP	126-73-8	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266
磷酸三(2-丁氧乙基)酯	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	TBOEP	78-51-3	C ₁₈ H ₃₉ O ₇ P	398
磷酸三(2-乙基己基)酯	Tris-(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	78-42-2	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P	435
2-乙基己基二苯基磷酸酯	2-ethylhexyl diphenyl phosphate	EHDPP	1241-94-7	C ₂₀ H ₂₇ O ₄ P	362

续表 1

中文全称 Full name in Chinese	英文全称 Full name in English	简称 Abbreviation	CAS号 CAS No.	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight
磷酸三(2-氯乙基)酯	Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	115-96-8	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P	285
三(2-氯丙基)磷酸酯	Tris(2-chloropropyl) phosphate	TCPP	6145-73-9	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P	328
三(1,3-二氯-2-丙基)磷酸酯	Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	TDCIPP	13674-87-8	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P	431
全氟化合物(Per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)					
全氟戊酸	Perfluoropentanoic acid	PFPeA	2706-90-3	C ₅ HF ₉ O ₂	264
全氟己酸	Perfluorohexanoic acid	PFHxA	307-24-4	C ₆ HF ₁₁ O ₂	314
全氟庚酸	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	375-85-9	C ₇ HF ₁₃ O ₂	364
全氟辛酸	Pentadecafluorooctanoic acid	PFOA	335-67-1	C ₈ HF ₁₅ O ₂	414
全氟壬酸	Perfluorononanoic acid	PFNA	375-95-1	C ₉ HF ₁₇ O ₂	464
全氟癸酸	Perfluorodecanoic acid	PFDA	335-76-2	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	514
全氟十一烷酸	Perfluoroundecanoic acid	PFuDA	2058-94-8	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	564
全氟十二烷酸	Perfluorododecanoic acid	PFDoA	307-55-1	C ₁₂ HF ₂₃ O ₂	614
全氟十三烷酸	Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	72629-94-8	C ₁₃ HF ₂₅ O ₂	664
全氟十四烷酸	Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	376-06-7	C ₁₄ HF ₂₇ O ₂	714
全氟十六烷酸	Perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	67905-19-5	C ₁₆ HF ₃₁ O ₂	814
全氟十八烷酸	Perfluorooctadecanoic acid	PFODA	16517-11-6	C ₁₈ HF ₃₅ O ₂	914
全氟-1-丁烷磺酸钾	Potassium Nonafluoro-1-butanesulfonate	PFBS	29420-49-3	C ₄ F ₉ KO ₃ S	338
全氟-1-己烷磺酸钠	Sodium Perfluoro-1-hexanesulfonate	PFHxS	82382-12-5	C ₆ F ₁₃ NaO ₃ S	422
全氟-1-辛烷磺酸钠	Sodium Heptadecafluoro-1-octanesulfonate	PFOS	4021-47-0	C ₈ F ₁₇ NaO ₃ S	522
全氟-1-癸烷磺酸钠	Sodium Perfluorodecanesulfonate	PFDS	2806-15-7	C ₁₀ F ₂₁ NaO ₃ S	622
全氟庚烷磺酸盐	Perfluoroheptane sulfonic acid	PFHpS	375-92-8	C ₇ HF ₁₅ O ₃ S	450
全氟辛烷磺酰胺	Perfluorooctane sulfonamide	PFOSA	754-91-6	C ₈ H ₂ F ₁₇ NO ₂ S	499
双酚类化合物(Bisphenols, BPs)					
双酚A	Bisphenol A	BPA	80-05-7	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228
双酚B	Bisphenol B	BPB	77-40-7	C ₁₆ H ₁₈ O ₂	242
双酚E	Bisphenol E	BPE	2081-08-5	C ₁₄ H ₁₄ O ₂	214
双酚F	Bisphenol F	BPF	620-92-8	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	200
双酚P	Bisphenol P	BPP	2167-51-3	C ₂₄ H ₂₆ O ₂	347
双酚S	Bisphenol S	BPS	80-09-1	C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S	250
双酚Z	Bisphenol Z	BPZ	843-55-0	C ₁₈ H ₂₀ O ₂	268
双酚AF	Bisphenol AF	BPAF	1478-61-1	C ₁₅ H ₁₀ F ₆ O ₂	336
双酚AP	Bisphenol AP	BPAP	1571-75-1	C ₂₀ H ₁₈ O ₂	290
双酚BP	Bisphenol BP	BPBP	1844-01-5	C ₂₅ H ₂₀ O ₂	352
双酚C	Bisphenol C	BPC	79-97-0	C ₁₇ H ₂₀ O ₂	256
双酚M	Bisphenol M	BPM	13595-25-0	C ₂₄ H ₂₆ O ₂	347
双酚G	Bisphenol G	BPG	127-54-8	C ₂₁ H ₂₈ O ₂	312
邻苯二甲酸酯(Phthalate esters, PAEs)					
邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	DMP*	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194
邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	DEP*	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222
邻苯二甲酸二异丁酯	Di-iso-butyl phthalate	DIBP*	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278
邻苯二甲酸二丁酯	Di-N-butyl phthalate	DNBP/DBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278

续表 1

中文全称 Full name in Chinese	英文全称 Full name in English	简称 Abbreviation	CAS号 CAS No.	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight
邻苯二甲酸二甲氧乙酯	Bis(2-methoxyethyl) phthalate	DMEP/BMO P	117-82-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	282
邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯	Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate	DMPP/BMPP	84-63-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334
邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯	Bis(2-ethoxyethyl) phthalate	DEEP/BEEP	605-54-9	C ₁₆ H ₂₂ O ₆	310
邻苯二甲酸二戊酯	Dipentyl phthalate	DPeP/DPP	131-18-0	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	306
邻苯二甲酸二己酯	Di- <i>n</i> -hexyl phthalate	DnHP/DHP	84-75-3	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334
邻苯二甲酸丁苄酯	Butyl benzyl phthalate	BBzP/BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	Bis(2- <i>n</i> -butoxyethyl)phthalate	DBEP/BBEP	117-83-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₆	366
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	DEHP*	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390
邻苯二甲酸二苯酯	Diphenyl phthalate	DPhP	84-62-8	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318
邻苯二甲酸二正辛酯	Di- <i>n</i> -octyl phthalate	DnOP/DOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	391
替代型塑化剂(Alternative plasticizers, APs)					
己二酸二异丁酯	Di- <i>iso</i> -butyl adipate	DIBA	141-04-8	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	258
癸二酸二丁酯	Dibutyl sebacate	DBS	109-43-3	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	315
乙酰柠檬酸三丁酯	Acetyl tributyl citrate	ATBC	77-90-7	C ₂₀ H ₃₄ O ₈	403
己二酸二异辛酯	Bis-(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	103-23-1	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	371
丁酰柠檬酸三正己酯	Butyryl trihexyl citrate	BTHC	82469-79-2	C ₂₈ H ₅₀ O ₈	515
对苯二甲酸二辛酯	Bis-(2-ethylhexyl) Terephthalate	DEHT	6422-86-2	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	391
邻苯二甲酸二(2-丙基庚基)酯	Di-(2-propyl heptyl) Phthalate	DPHP	53306-54-0	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	447
偏苯三酸三正己酯	Tri- <i>n</i> -hexyl trimellitate	THTM	1528-49-0	C ₂₇ H ₄₂ O ₆	463
偏苯三酸三辛酯	Tris (2-ethylhexyl) trimetallite	TOTM	3319-31-1	C ₃₃ H ₅₄ O ₆	547
内标化合物					
d ₁₅ -磷酸三苯酯	d ₁₅ -Triphenyl phosphate	d ₁₅ -TPHP	1173020-30-8	C ₁₈ D ₁₅ O ₄ P	341
d ₁₂ -三(2-氯乙基)磷酸酯	d ₁₂ -Tris(2-chloroethyl) phosphate	d ₁₂ -TCEP	1276500-47-0	C ₆ H ₁₂ C ₁₃ O ₄ P	285
d ₁₈ -三(2-氯丙基)磷酸酯	d ₁₈ -Tris(2-chloropropyl) phosphate	d ₁₈ -TCIPP	1447569-78-9	C ₉ H ₁₈ C ₁₃ O ₄ P	328
d ₁₅ -三(1,3-二氯-2-丙基)磷酸酯	d ₁₅ -Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	d ₁₅ -TDCIPP	1447569-77-8	C ₉ H ₁₅ C ₁₆ O ₄ P	446
d ₄ -邻苯二甲酸二丁酯	d ₄ -Di- <i>N</i> -butyl phthalate	d ₄ -DNBP	93952-11-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	282
d ₄ -邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	d ₄ -Bis(2-ethylhexyl)phthalate	d ₄ -DEHP	93951-87-2	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	395
¹³ C ₁₂ -全氟辛酸	¹³ C ₁₂ -Pentadecafluorooctanoic acid	MPFOA	335-67-1	C ₈ HF ₁₅ O ₂	414
¹³ C ₁₂ -全氟辛烷磺酸	¹³ C ₁₂ -Perfluorooctane sulphonate	MPFOS	1763-23-1	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	500
d ₁₆ -双酚A	d ₁₆ -Bisphenol A	d ₁₆ -BPA	96210-87-6	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	244
¹³ C ₁₂ -双酚S	¹³ C ₁₂ -Bisphenol S	¹³ C ₁₂ -BPS	1991267-29-8	¹³ C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S	262
¹³ C ₁₂ -双酚AF	¹³ C ₁₂ -Bisphenol AF	¹³ C ₁₂ -BPAF	2411504-31-7	¹³ C ₁₂ C ₃ H ₁₀ F ₆ O ₂	348
回收率指示物					
d ₂₇ -磷酸三丁酯	d ₂₇ -Tributyl phosphate	d ₂₇ -TNBP	61196-26-7	C ₁₂ H ₁₈ D ₉ O ₄ P	275
d ₄ -邻苯二甲酸二苄酯	d ₄ -Dibenzyl phthalate	d ₄ -DBzP	1015854-62-2	C ₂₂ H ₁₈ O ₄	350

1.3 样品采集

2022 年 12 月, 于广州市招募 30 名未对头发进行过染、烫处理的志愿者; 贴近志愿者头皮处采集头发样品, 每份样品>3 g. 头发样品使用 DCM 及 HEX 清洗的不锈钢剪刀进行采集, 锡箔纸包裹编号后置于密实袋中, 在室温下干燥和避光的条件下储存. 通过问卷收集志愿者的基本特征, 包括: 年龄、性别、体质指数、职业、吸烟及饮酒情况、个人护理产品使用情况(香水、洗面奶、护肤品、洗发露、肥皂/洗衣粉、沐浴露、化妆品等). 本研究已经获得生态环境部华南环境科学研究所的医学伦理学审

查,所有研究对象均自愿参与本次研究并仔细阅读和签署知情同意书.

1.4 样品前处理

头发样品中目标化合物的分析前处理制备参照课题组前期建立的方法^[29-30],简述如下:头发样品加入 Milli-Q 水,置于 40℃ 摇床中振荡 1 h,清洗两遍,去除表面附着的污染物,冷冻干燥后,研磨成粉末;称取 0.1 g 头发样品于干净离心管中,加入 200 μL EtAC 及 20 μLBPs、PFRs、PFASs、PAEs、APs 的同位素内标混合液(d_{16} -BPA、 $^{13}C_{12}$ -BPS、 $^{13}C_{12}$ -BPAF, 500 ng·mL⁻¹; d_{15} -TPHP、 d_{12} -TCEP、 d_{18} -TCIPP、 d_{15} -TDCIPP、MPFOA、MPFOS, 1000 ng·mL⁻¹; d_4 -DNBP、 d_4 -DEHP, 5000 ng·mL⁻¹),通风橱放置过夜,加入提取溶剂 HEX、ACE、ACN 及 EtAC,经过涡旋、超声、离心、浓缩、净化后,在温和氮气流下进一步浓缩,复溶于 200 μL MeOH, -20℃ 下蛋白质冷冻沉淀后,取上清液至进样瓶,待 LC-MS/MS 分析 PFRs、BPs 和 PFASs;取 50 μL 定容后的样品于进样瓶中,氮吹至近干,加入 50 mL ISO 定容, -20℃ 保存待 GC-MS/MS 分析 PAEs 和 APs.

1.5 仪器分析

PAEs 和 APs 定量分析采用 GC-MS/MS;离子源为电子轰击源(electron impact ion source, EI),多重反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式;使用 DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)分离目标化合物;升温程序为:初始温度 90℃,以 15℃·min⁻¹ 升温至 310℃,保持 5 min,溶剂延迟 5 min. 采用不分流进样,进样量为 1 μL. 再以 3℃·min⁻¹ 升温至 240℃,保持 1 min;最后以 15℃·min⁻¹ 升温至 300℃.

采用 AB SCIEX QTRAP 6500 LC-MS/MS 系统对 PFRs、PFASs、BPs 进行分析,均采用电喷雾电离源(electrospray ionization, ESI)及 MRM 模式,分别使用色谱柱 KinetexBipheny 100A(2.1 mm×100 mm, 2.6 μm)、Poroshell 120 EC-C18(4.6 mm× 100 mm, 2.7 μm)进行分离. PFRs:流动相为 0.01 mol·L⁻¹ 的乙酸铵溶液(A)和 MeOH(B),总洗脱时间 20 min,流速为 250 μL·min⁻¹,进样量 5 μL,柱温 40℃. 梯度洗脱程序为:0—0.1 min, 35%B; 0.1—9 min, 35%—95%B; 9—13 min, 95%—100%B; 14 min, 100%B; 14—5 min, 100%—35% B; 15—20 min, 35% B. PFASs、BPs:流动相为 0.01 mol·L⁻¹ 的乙酸铵溶液(A)和 ACN(B),总洗脱时间 18 min,流速为 300 μL·min⁻¹,进样量 5 μL,柱温 50℃. 梯度洗脱程序为:0—1 min, 20%B; 1—8 min, 20%—100%B; 8—12.5 min, 100% B; 12.5—13 min, 100%—20%B; 13—18 min, 20%B. 化合物质谱信息详见课题组前期建立的方法^[30].

1.6 质量控制与保证

使用程序空白、低加标基质和高加标基质进行质量控制.对于方法质量控制,每 20 个样品注入标准溶液,对于仪器质量控制,每 10 个样品注入程序空白,以评估潜在的污染.将头发样品中检测到的目标化学物质的平均水平减去程序空白,各目标化合物采用不少于 6 个点的校正曲线进行定量,标准曲线回归方程相关性系数 $r\geq 0.995$. 低加标基质($n=6$)的平均回收率范围为 70.9%—125%,高加标基质($n=6$)的平均回收率范围为 74.4%—114%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)<15%. 定量限(LOQ)定义为程序空白的平均值乘以程序空白样品中检测到的每种分析物标准偏差的 3 倍,对于在程序空白样品中未检测到的分析物,LOQ 定义为 10(S/N = 10)的信噪比^[31].表 2 总结了化合物的 LOQ.

表 2 头发样品中化合物的检出率(%)和浓度范围(ng·g⁻¹)
Table 2 Detection frequency (%) and concentration range (ng·g⁻¹) of compounds in hair samples

化合物 Compounds	定量限 LOQ	检出率/% Detection frequency	总人群(<i>n</i> =30)		男性(<i>n</i> =13)		女性(<i>n</i> =17)		<i>P</i> 值 <i>P</i> value
			Total		Male		Female		
			范围 Range	中值 Median	范围 Range	中值 Median	范围 Range	中值 Median	
TCEP	4.23	80.0	ND—49.6	7.57	ND—18.0	10.2	ND—49.6	6.34	0.341
TCPP	2.42	100	3.32—1209	36.2	3.32—426	17.6	10.3—1209	42.2	0.017
TDCIPP	9.44	80.0	ND—247	28.6	ND—149	57.8	ND—246	17.2	0.094
TPHP	0.81	100	3.94—74.2	24.2	9.83—74.2	14.0	3.94—71.3	39.8	0.028
TCP	0.001	100	0.43—10.6	1.96	0.46—7.55	1.17	0.43—10.6	3.90	0.012

续表 2

化合物 Compounds	定量限 LOQ	检出率/% Detection frequency	总人群(<i>n</i> =30)		男性(<i>n</i> =13)		女性(<i>n</i> =17)		<i>P</i> 值 <i>P</i> value
			Total		Male		Female		
			范围 Range	中值 Median	范围 Range	中值 Median	范围 Range	中值 Median	
EHDPP	2.07	90.0	ND—300	15.7	ND—44.3	14.4	ND—300	18.9	0.483
TBOEP	0.10	100	0.69—376	5.79	0.69—6.42	5.11	1.48—376	10.1	0.006
TEHP	2.90	93.3	ND—189	43.6	11.4—91.4	42.0	ND—189	45.2	0.457
TEP	0.48	73.3	ND—7.80	2.81	ND—4.79	2.14	ND—7.80	3.21	0.229
TNBP	8.13	60.0	ND—26.3	10.9	ND—22.6	15.3	ND—26.3	ND	0.086
Σ ₁₀ PFRs	—	100	64.5—1794	204	76.0—580	195	64.4—1794	282	0.341
BPE	0.001	10.0	ND—3.07	ND	ND	ND	ND—3.07	ND	0.432
BPF	5.94	83.3	ND—154	23.0	ND—154	11.0	8.02—128	32.7	0.025
BPP	0.01	33.3	ND—2905	ND	ND	ND	ND—2905	2.75	0.005
BPS	0.15	100	0.60—229	10.3	0.60—20.0	3.40	1.02—229	11.8	0.035
BPAF	6.07	60.0	ND—31	8.13	ND—317	18.7	ND—185	ND	0.017
BPAP	0.01	90.0	ND—37.5	7.64	ND—31.1	7.15	0.57—37.5	14.6	0.281
BPBP	0.03	100	8.10—324	117	8.10—268	89.1	19.8—324	147	0.183
BPM	0.01	26.7	ND—54.6	ND	ND—54.6	ND	ND—19.1	ND	0.509
BPG	0.001	100	11.1—12.9	11.6	11.2—12.3	11.5	11.1—12.9	11.7	0.229
Σ ₉ BP _s	—	100	81.9—3469	234	109—429	167	81.9—3469	250	0.072
PFPeA	1.02	80.0	ND—28.1	6.45	ND—11.7	3.08	ND—28.1	10.3	0.010
PFHxA	0.70	100	7.11—365	90.0	10.0—283	63.8	7.11—365	100	0.281
PFHpA	1.07	100	2.54—17.1	9.19	3.05—12.7	6.72	2.54—17.1	12.3	0.009
PFOA	1.92	100	7.56—520	83.5	7.56—146	53.0	16.3—520	167	0.001
PFNA	0.66	83.3	ND—27.7	4.75	ND—6.26	1.29	ND—27.7	8.25	<0.001
PFDA	0.73	66.7	ND—2.78	1.03	ND—2.57	ND	ND—2.78	1.10	0.133
PFUdA	0.02	100	2.48—30.7	7.03	2.48—30.7	9.08	4.64—11.1	7.01	0.563
PFTTrDA	0.41	30.0	ND—1.30	ND	ND—0.45	ND	ND—1.30	ND	0.053
PFTeDA	0.01	100	5.44—11.1	7.29	5.44—9.97	5.94	6.17—11.1	7.79	0.001
PFHxDA	0.06	100	58.1—556	132	58.1—163	94.3	62.6—556	196	<0.001
PFBS	0.03	46.7	ND—78.6	ND	ND—78.6	4.09	ND—13.6	ND	0.031
PFHxS	0.01	100	315—2803	921	341—2462	804	315—2804	1294	0.157
PFOS	0.03	100	13.2—416	62.3	13.2—179	44.2	17.4—416	78.5	0.680
PFDS	0.03	6.67	ND—69.1	ND	ND—29.1	ND	ND—69.1	ND	0.967
PFHpS	0.03	90.0	ND—128	8.30	ND—27.4	6.39	0.96—128	15.1	0.020
Σ ₁₅ PFAS _s	—	100	648—3769	1531	648—2979	1175	748—3769	1743	0.014
DMP	7.52	90.0	ND—359	94.0	ND—308	91.2	12.0—359	102	0.341
DEP	3.72	100	16.3—1235	247	16.3—1235	130	40.5—601	293	0.457
DIBP	37.5	100	330—5982	1824	395—2808	1510	330—5982	2440	0.004
DNBP	63.9	100	1586—21665	6556	1586—13153	5174	3664—21665	8354	0.003
BMOP	0.10	83.3	ND—150	58.2	ND—127	50.3	ND—150	68.3	0.592
BMPP	0.10	40.0	ND—955	ND	ND—955	2.97	ND—25.7	ND	0.198
BEEP	1.02	100	8.97—113	45.1	13.0—113	30.2	8.97—111	61.2	0.022
DPP	0.01	100	6.64—62.8	27.8	6.64—43.2	21.6	7.95—62.8	28.7	0.711

续表 2

化合物 Compounds	定量限 LOQ	检出率/% Detection frequency	总人群(<i>n</i> =30) Total		男性(<i>n</i> =13) Male		女性(<i>n</i> =17) Female		<i>P</i> 值 <i>P</i> value
			范围 Range	中值 Median	范围 Range	中值 Median	范围 Range	中值 Median	
DHP	0.03	6.67	ND—11.3	ND	ND	ND	ND—11.3	ND	0.592
BBP	0.30	86.7	ND—58.3	9.73	1.61—52.6	5.77	ND—58.3	14.4	0.680
BBEP	0.02	50.0	ND—147	7.57	ND—147	24.7	ND—88.7	ND	0.457
DEHP	77.5	100	1020—75100	14264	1020—75100	11992	1516—40414	15445	0.281
DPHP	0.02	30.0	ND—0.85	ND	ND—0.68	ND	ND—0.85	ND	0.281
DOP	0.48	100	181—7027	1631	181—3558	1292	308—7027	3073	0.012
Σ₁₄PAEs	—	100	4695—96072	26307	4695—96072	17851	5909—67335	34786	0.048
DIBA	0.25	93.3	ND—93.9	7.88	ND—49.7	6.90	ND—93.9	10.3	0.621
DBS	0.02	100	1.76—66.3	34.4	2.12—48.1	34.0	1.76—66.3	34.8	0.385
ATBC	2.18	100	2.51—576	125	28.1—576	72.3	2.51—433	159	0.094
DEHA	9.27	100	44.5—4741	540	139—1747	325.	44.5—4741	885	0.072
BTHC	0.01	56.7	ND—840	85.4	ND—262	ND	ND—839	142	0.004
DEHT	5.52	100	406—24104	6055	529—12223	4396	406—24104	10122	0.028
DPHP	2.57	90.0	ND—6617	2946	121—6617	2870	ND—6324	2988	0.805
THTM	0.02	90.0	ND—36.6	15.1	ND—37.0	16.3	1.63—32.5	13.0	0.934
TOTM	0.79	100	16.1—5355	157	23.7—1036	151	16.1—5355	212	0.320
Σ₉APs	—	100	690—29920	11359	1015—19408	7093	690—29920	16460	0.020

注: ND, Not Detected, 未检出(<LOQ).

1.7 统计分析

使用 Origin 2022(Origin Lab, 2022)作图、SPSS 26 for Windows 软件(SPSS, Inc. USA)进行统计分析,采用卡方检验对职业及个人护理产品使用情况对不同性别和年龄组人群中的分布差异进行分析;采用 Mann-Whitney U 检验和 Kruskal-Wallis 秩和检验分别对不同性别和不同年龄组头发中化合物浓度的差异进行显著性检验,运用 Spearman 秩相关分析、PCA 模型、PMF 模型等进行化合物浓度的相关性分析,并探讨头发中有机污染物的可能来源. 统计学双侧检验 $P<0.05$ 时,认为差异具有统计学意义.

2 结果和讨论(Results and Discussion)

2.1 头发中有机污染物的浓度水平和组成特征

人群头发样本中 PFRs、BPs、PFASs、PAEs、APs 的检出和浓度见表 2. 64 种目标化合物中有 57 种检出,包括 10 种 PFRs、9 种 BPs、15 种 PFASs、14 种 PAEs、9 种 APs;而 BPA、BPB、BPZ、BPC、PFDoA、PFOSA 在所有头发样品中均未检出.

PFRs 的检出率均>80%, $\sum_{10}$ PFRs 浓度为 64.4—1793 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中值浓度为 204 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,低于美国(中值 1530 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,范围 210—10800 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[32]、比利时(中值 1712 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,范围 2—5032 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[33]、挪威(中值 310 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,范围 1—3744 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[34]等国家人群的水平,也低于中国广东清远电子垃圾拆解工人地区人群头发中 PFRs 的浓度(中值 816 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,范围 162—3220 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[29];表明研究对象对 PFRs 的整体暴露水平和健康风险相对较低,可能与其消费和接触较少的 PFRs 产品有关. 头发样本中 PFRs 的组成特征如图 1 所示,氯代 PFRs(TCEP、TCPP、TDCIPP)占比最高(44.5%),其中 TCPP、TDCIPP 是主要的 PFRs,与之前研究中的头发 PFR 组成略有不同^[35]. 由于 PFRs 的应用范围广,不同地区不同人群的用途也有所不同,如 TCPP 常用于塑料制品及纺织品^[36],TDCIPP 常用作树脂、乳胶、泡沫中的添加剂^[26],这可能导致不同人群中的不同 PFRs 模式.

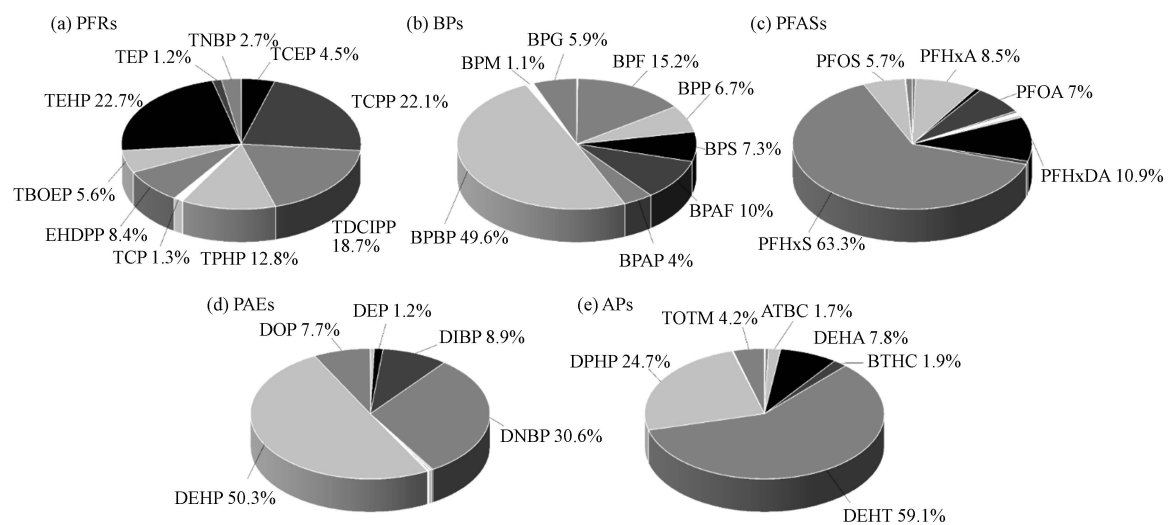


图 1 头发中 PFRs、BPs、PFASs、PAEs、APs 的组成特征($n=30$)

Fig.1 Composition profiles of PFRs, BPs, PFASs, PAEs, and APs in hair($n=30$)

BPs 中,除 BPE、BPP、BPM 的检出率较低(分别为 10%、33.3% 和 26.7%)外,其余化合物的检出率均 $>60\%$,其中 BPS、BPBP、BPG 的检出率均为 100%。 $\sum_9$ BPs 的浓度为 $102\text{—}3499\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中值 $234\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其中 BPBP 是主要的检出化合物,占比 49.6%。目前关于人发中 BPs 的研究多集中于 BPA,较少研究报道头发中的 BPS、BPF。本研究中 BPA 及 BPS 的浓度(中值 ND,中值 $10.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)均低于波兰(中值 $17.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中值 $98.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[37]、希腊(中值 $69.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中值 $3.5\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[38]、比利时(中值 $46.6\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中值 $31.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[39]、卢森堡(中值 $133.6\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中值 $32.81\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[40] 等欧盟国家的人群水平。2018 年,欧盟修订法规进一步限制食品接触材料中 BPA 的使用,并禁止在婴儿奶瓶、杯子中使用 BPA^[41],导致其替代品的使用增加;其中 BPS 和 BPF 是最为普遍使用的 BPA 替代品,其人体暴露水平也随之逐渐增加。而我国当前对 BPA 的限制政策处于禁止使用含 BPA 的婴幼儿奶瓶^[42],随着 BPA 的逐步禁用和限用,BPS、BPF、BPAF 等多种 BPs 逐渐替代 BPA 用于工业生产制造,产量持续增长^[43-44]。

PFASs 中,PFHxA、PFHpA、PFOA、PFUdA、PFTeDA、PFHxDA、PFHxS、PFOS 的检出率均达 100%,其他各化合物检出率为 6.67%—83.3%。 $\sum_{15}$ PFASs 的浓度范围为 $647\text{—}3768\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中值浓度为 $1530\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其中 PFHxS、PFxDA、PFHxA、PFOA、PFOS 是主要检出化合物,分别占比 63.3%、11%、8.5%、6.9%、5.7%。其中,PFHxA、PFOA、PFOS 的中值水平(90 、 83.5 、 $62.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)高于印度^[45]、意大利^[46]、西班牙^[47] 等国家,可能与广州地区居民的生活习惯、生存环境以及饮食中海产品的摄入有关^[13]。

$\sum_{14}$ PAEs 的浓度范围为 $4695\text{—}96072\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中值为 $1631\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其中 DEP、DIBP、DNBP、BEEP、DPP、DEHP、DOP 在所有头发样品中均有检出。DEHP 是本研究中检出的最主要化合物(占比 50.3%),与 DEHP 在广州地区室内灰尘中的主要存在形式^[48] 相一致,可能与 DEHP 在家庭用品、食品包装、工业制造等方面的广泛应用有关。 $\sum_9$ APs 的浓度范围为 $690\text{—}29920\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中值为 $11359\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,除 BTHC 的检出率较低(56.7%)外,其余化合物的检出率均在 90% 以上。主要检出化合物 DEHT 作为聚乙烯材料中的主要替代增塑剂之一,占比达 59.1%,与 Cleys 等^[49]、尹彬彬等^[50] 报道的研究结果相一致;此外,CAI 等^[51] 也在母婴头发中发现 DEHT 占主导地位。现阶段关于头发中 APs 的研究还相对较少,与已有研究相比,本研究中 DEHP、DEHT 的含量与广州成人的报道结果^[51] 类似。由于塑化剂的需求量较大,PAEs 仍广泛应用于日常生产和生活中,但随着 APs 作为替代品生产和使用量的增加,其对人群的暴露影响需引起持续关注。

2.2 头发中多种有机物的来源解析

本研究中各种有机污染物的应用范围广泛:TCPP、TDCIPP、TPHP 主要来源于聚氨酯泡沫,TCPP、TDCIPP 主要用作塑料、地板蜡中的消泡剂和增塑剂,TPHP 广泛应用于视频显示器、电缆等电子设备,也用作液压油和润滑油中的润滑剂和阻燃剂。TEHP 则是聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)、醋酸纤维素中最常用的 PFRs 之一。^[27, 52-53] 作为 BPA 的替代物,BPS 和 BPF 主要用于塑料、热敏纸及

个人护理产品中, BPS 还可作为罐头涂料和燃料中的添加剂, BPAF 广泛用于工业固化剂^[16, 54]. PFOA、PFHxS 用于装修材料、食品包装材料, 如油漆、蜡、涂料等^[55], PFHxS 通常作为表面活性剂添加到生产灭火泡沫、化妆品和厨具中^[56]; PFHxA 常用于外套和地毯的防油和防水剂^[57]. PAEs 广泛应用于建筑材料、个人护理产品、食品包装材料和纺织品, 其中 DEHP 主要用于 PVC 产品、聚乙烯地板和医疗用品中^[58–59], DNBP 和 DIBP 主要应用于个人护理品、油漆涂料和黏合剂^[60], DIBP 用于电子产品和玩具等消费品^[61], DOP 也可用作化妆品生产原料^[62]. DEHA、DEHT、DHPH、TOTM 广泛用作高分子材料的增塑剂^[63], DEHA 用于食品接触材料和清洁产品, 常与 DOP、DNBP 联合使用^[64]; DHPH、TOTM 用于耐高温产品, 如电缆电线, DHPH 也可用于室内装潢^[65], DEHT 主要与塑料玩具、儿童护理用品的使用有关^[66].

对头发中各类化合物中占比排名前四的化合物(PFRs: TEHP 22.3%、TCPP 21.7%、TDCIPP 18.4%、TPHP 12.6%; BPs: BPBP 49.6%、BPF 15.2%、BPAF 10.0%、BPS 7.50%; PFASs: PFHxS 63.3%、PFHxDA 10.9%、PFHxA 8.45%、PFOA 6.96%; PAEs: DEHP 50.3%、DNBP 30.6%、DIBP 8.89%、DOP 7.69%; APs: DEHT 59.1%、DHPH 24.5%、DEHA 7.79%、TOTM 4.22%)进行 Spearman 秩相关分析(图 2)和 PCA 分析(图 3), 探讨人群头发中多种有机污染物的可能来源. 如图 3 所示, 通过检验系数(Kaiser-Meyer-Olkin, KMO)=0.612(>0.5), Batlet<0.05, 根据特征值>2 的原则, 共提取了 3 个主成分(PC1—PC3). 普通人群头发中多种有机污染物的 3 个主成分对总方差的累计贡献率为 61.0%. PC1 解释了 36.8% 的总方差, 其中 DNBP、DIBP、DOP、DEHT、DEHP、TOTM、DEHA、PFOA、TCPP、PFHxDA、TPHP 的载荷达到 0.600 以上, 而且相互之间存在显著的正相关关系($r=0.264—0.960$, $P<0.01$); 各化合物的应用较为广泛, 无特别明显的来源特征, 推测其主要来源于家庭塑料组件、纺织品、个人护理产品、油漆、涂料以及电子设备的释放. PC2 解释了总方差的 13.0%, 其中 BPF(0.713)和 BPS(0.650)的因子载荷较大, 该结果与 Spearman 秩相关分析结果一致, 表明 BPF 和 BPS 显著相关($r=0.389$, $P<0.01$); 结合两者的用途, 认为 PC2 的来源可能是塑料、食品包装及个人护理产品. PC3 的方差贡献率为 11.2%, DHPH、DEHT、DEHP 的载荷分别是 0.556、0.4308 和 0.405, 且三者之间存在明显的相关性($r=0.350—0.785$, $P<0.01$), 其主要来源于建筑材料、PVC 产品以及食品包装材料.

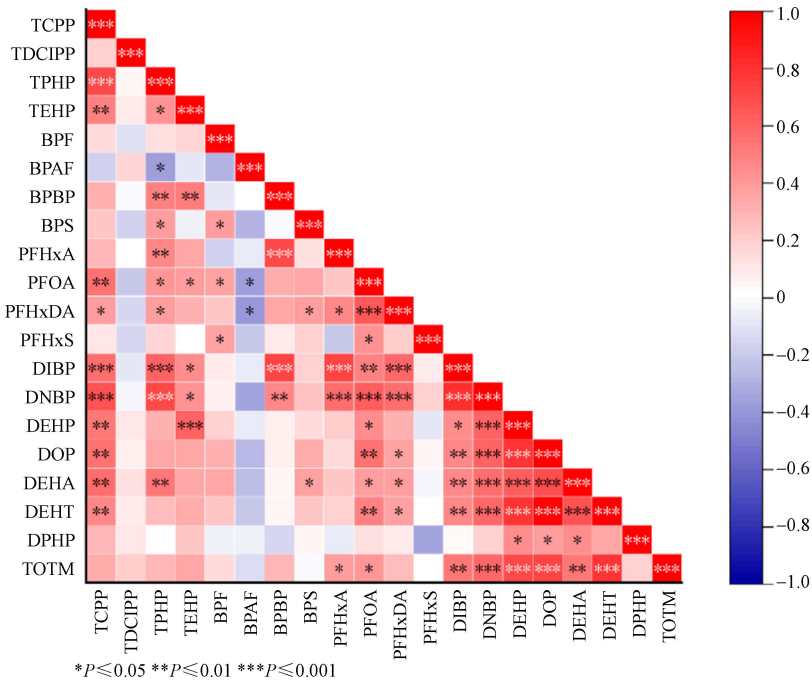


图 2 头发中主要有有机污染物之间的 Spearman 秩相关分析结果

Fig.2 Spearman rank correlation among major PFRs, BPs, PFASs, PAEs, and APs in hair

进一步采用 PMF 分析, 在 PMF5.0 模型中引入了浓度及不确定度两个数据集, 确定头发中多种有机污染物的潜在来源. 最终采用 4 个主成分分别对普通人群头发中多种有机污染物的来源进行解释(图 4), PMF 和 PCA 的解析结果具有相似性, 但也存在一定的差异. 因子 1 中 TCPP(57.9%)、DEHP(58.3%)、DEHA(61.1%)、TEHP(67.2%) 和 TPHP(35.5%)、TOTM(37.4%)、DEHT(33.4%)、DOP

(30.1%)、DNBP(28.8)的因子载荷较高,与上述 PCA 模型分析得到的第一个主成分结果相似,与装修材料、塑料制品中增塑剂的使用及个人护理产品相关. 因子 2 中具有较高载荷的化合物为 DPHP(87.8%)、TDCIPP(41.0%)、DEHT(56.6%)、DOP(51.9%)、BPF(48.8%),与 PCA 模型分析得出的第三个主成分相似,也主要源于家居环境,但略有不同的是因子 2 中的化合物主要源自 PVC 增塑剂的释放. 因子 3 的 BPBP(61.9%)、PFHxA(63.8%)、PFHxS(50.0%)、DIBP(41.2%)占主导,这 3 类不同的污染物可能有多种用途. BPBP 具有与 BPA 相似的化学结构,作为 BPA 的替代品应用于电绝缘材料、热敏纸等材料制造^[67]. 此外,PFHxA、PPFHxS 和 DIBP 用于防油防水剂、黏合剂. 因此,因子 3 主要与家用材料的释放有关. 因子 4 中 BPS、BPAF、BPF、PFOA 的因子载荷较高,分别为 78.4%、41.7%、45.6%、64.3%,与 PCA 模型的第二个主成分相似,主要与人群的塑料和个人护理卫生产品的使用相关.

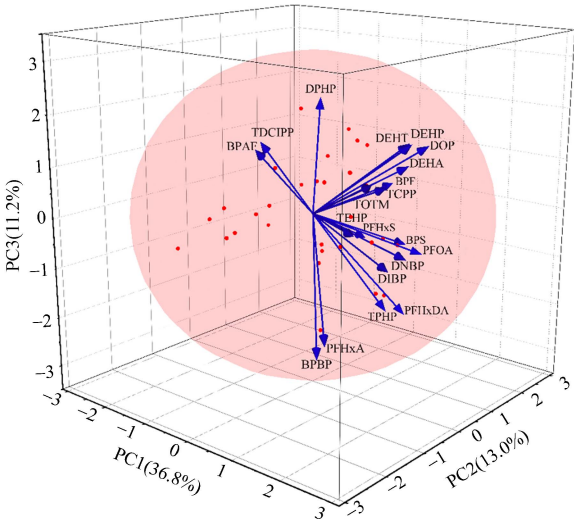


图 3 PCA 模型对头发中主要污染物的源解析结果

Fig.3 Source analysis of major PFRs, BPs, PFASs, PAEs, and APs in hair by PCA model

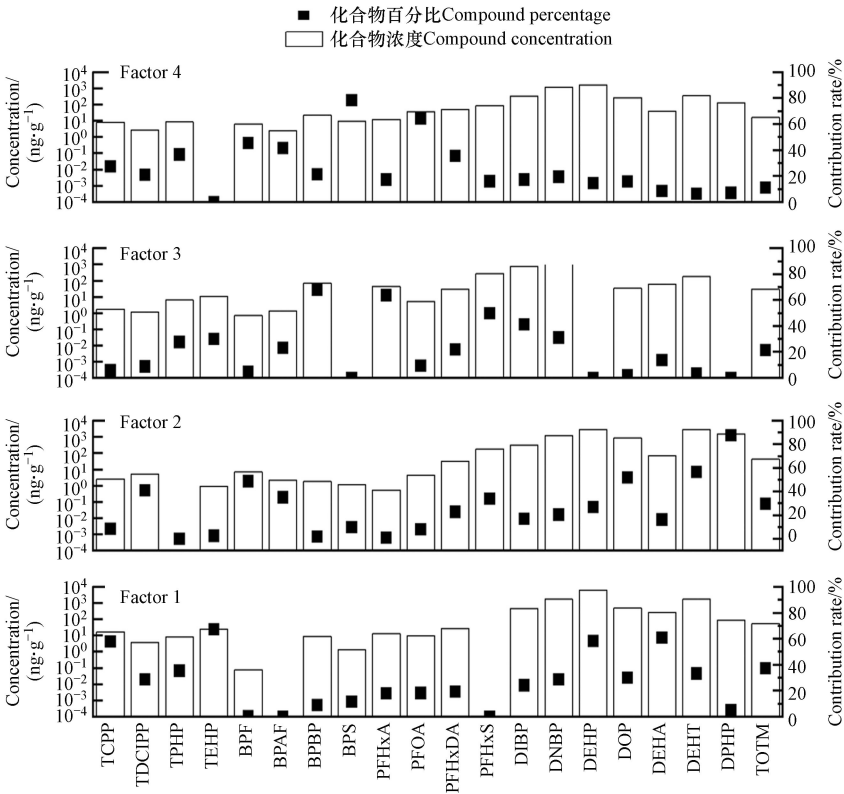


图 4 PMF 模型对头发中主要污染物的源解析结果

Fig.4 Source analysis of major PFRs, BPs, PFASs, PAEs, and APs in hair based on the result of PMF

采用 PCA 和 PMF 模型分别对普通人群头发样品中多种有机污染物进行源解析, 分别提取 3 个和 4 个主成分. 两种模型对其的解析结果存在微小差异; 综合两种模型获得的结果显示, 建筑材料、塑料制品及个人护理产品的使用对普通人群头发中多种有机污染物的贡献相对较高.

2.3 头发中有机污染物的年龄差异

将研究人群分为≤20 岁、21—40 岁、41—60 岁、>60 岁等 4 个年龄段, 数量比为 6:6:8:10. 经 Kruskal-Wallis 秩和检验, 发现共 12 种目标化合物在不同年龄段的人群中具有显著差异(图 5). 在 ≤20 岁人群中, 头发中的污染物浓度显著低于其他年龄段的人群, 其中包括 EHDPP、TEP、TNBP、BPAP、BPBP、PFHxA、DMP、DEP、BMOP、DPP、DIBA、DBS.

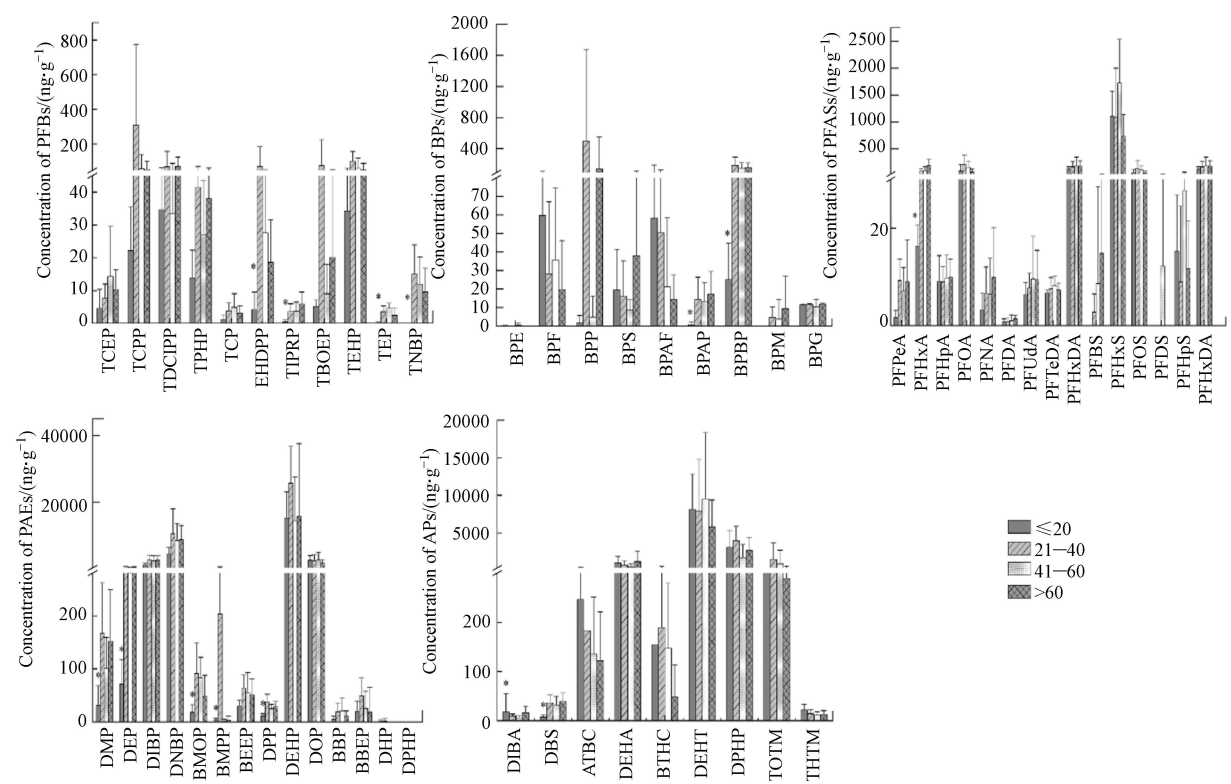


图 5 不同年龄人群头发中 PFRs, BPs, PFASs, PAEs, APs 的浓度
同种化合物的年龄差异用 Mann-Whitney 检验, *表示差异显著($P<0.05$)

Fig.5 Concentrations of PFRs, BPs, PFASs, PAEs, APs in hair of different age groups
Mann-Whitney test was used to compare the concentrations of PFRs/BPs/PFASs/PAEs/APs in different age groups. * Stands for significant difference($P<0.05$)

与李敏^[68]等的研究结果相似, 未成年人头发中的 PFRs 浓度低于成年人; 同时, Kucharska^[34]等在研究母婴头发时发现母亲头发中 TNBP、TEHP 等化合物浓度水平明显高于儿童. 在本研究中, 对 Σ_{10} PFRs 而言, ≤20 岁年龄组中 TNBP 的中值浓度(ND)显著低于 21—40 岁年龄组($16.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、41—60 岁年龄组($12.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和>60 岁年龄组($10.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 即使各个年龄群体的 PFRs 化合物随年龄的变化没有达到特定的趋势, 但较小年龄组的 PFRs 浓度水平低于较大年龄组的 PFRs 浓度水平, 与其他群体相比, ≤20 岁人群可能在室内度过的时间较短, 并且其他室内来源(汽车、办公室)也对其暴露于 PFRs 起着重要的作用^[69], 因此他们相较其他人群暴露于 PFRs 的机会更少. 虽然之前的研究并没有详细研究 BPs 的各种化合物, 但已有研究报道 BPA 在儿童头发中的浓度水平明显低于成年人^[47]; 该结果与本研究结果相似, Σ_9 BPs 中 BPBP 在≤20 岁年龄组的中值浓度($21.1\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)显著低于 21—40 岁年龄组($183\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、41—60 岁年龄组($136\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、>60 岁年龄组($156\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 成人头发中的 BPAP 和 BPBP 水平随着年龄的增长而升高, 可能是由于中国禁止在某些产品中使用 BPA(如婴儿奶瓶)而致使其替代品的使用增加, 成人可能因为经常接触到含有 BPs 的材料制品^[70], 从而导致较大年龄组人群暴露; 此外, 有研究发现随着年龄增长, 头发中 PFASs 的浓度呈上升趋势^[13]; 在本研究中, ≤20 岁年龄组中

的 PFHxA 中值浓度 ($16.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 显著低于 21—40 岁年龄组 ($94.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、41—60 岁年龄组 ($81.1\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 >60 岁年龄组 ($183\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 可能归因于较高年龄段人群接触 PFASs 洗涤剂、工业品的频率高于较小年龄组人群^[13]. 对 $\sum_{14}\text{PAEs}$ 和 $\sum_9\text{Aps}$ 而言, ≤ 20 岁年龄组中 BMOP 和 DBS 的中值浓度 ($3.57\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $6.96\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 显著低于 21—40 岁年龄组 ($108\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $41.2\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、41—60 岁年龄组 ($82.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $30.6\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、>60 岁年龄组 ($50.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $42.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 虽然 He 等^[69] 的研究中未发现 PAEs 在不同年龄之间的显著差异, 但观察到低年龄组的浓度水平相对较高年龄组较低.

纳入人群的个人护理用品 (香水、洗面奶、护肤品、洗发露、沐浴露、护手霜、化妆品等) 使用情况, 以评估环境暴露对不同年龄段人群多种有机污染物暴露负荷的影响, 结果显示个人护理用品的使用在各个年龄人群中差异不显著 (表 3). 以上结果表明, 室内来源可能是有机污染物的主要暴露来源, 而其他年龄段人群相对于较小年龄组接触暴露多种有机污染物的机会更高, 导致较小年龄组的化合物浓度水平低于较大年龄组. 然而, 在其他年龄段人群中发现随着年龄的增长, 污染物的浓度变化没有明显的趋势, 表明头发中的化合物浓度可能不具有年龄依赖性, 并且可能与内源性和外源性暴露有关^[71]. 然而, 本研究尚缺乏评估头发中有机污染物内暴露可靠性的证据^[3]; 虽然无法区分内源性和外源性暴露贡献, 但头发样本依旧可用作有价值的人体暴露生物标志物, 提供有机污染物内外综合暴露评估^[72]. 同时, 还需要大规模的人群调查来进一步研究多种有机污染物积累的年龄差异.

表 3 不同年龄段人群的个人护理产品使用情况
Table 3 Use of personal care products by different age groups

变量 Variables	类型 Type	≤ 20 岁 ≤ 20 years old	21—40岁 21—40 years old	41—60岁 41—60 years old	>60岁 >60 years old	P值 P value
香水 Perfume	是	3	4	4	4	0.992
	否	17	18	19	18	
洗面奶 Face wash	是	9	11	11	9	0.938
	否	11	11	12	13	
护肤品 Skin care	是	16	13	15	15	0.532
	否	4	9	8	7	
洗发露 Shampoo	是	9	12	12	10	0.897
	否	11	10	11	12	
肥皂/洗衣粉 Soap/Detergent	是	12	13	14	13	0.999
	否	8	9	9	9	
沐浴露 Body wash	是	11	13	13	12	0.990
	否	9	9	10	10	
护手霜 Hand cream	是	14	12	14	14	0.777
	否	6	10	9	8	
化妆品 Cosmetics	是	7	6	6	6	0.917
	否	14	16	17	16	

注: 个人护理用品 (香水、洗面奶、护肤品、洗发露、肥皂/洗衣粉、沐浴露、护手霜、化妆品) 在 48 h (2 d) 内使用频率大于 (包含) 两次被定义为“是”, 若频率小于 2 次则被定义为“否”. a. 数据以 n 表达. b. P 值采用卡方检验.
Note: Personal care products (perfume, face wash, skin care, shampoo, soap/ detergent, body wash, hand cream, cosmetics) with a frequency of use greater than (including) two times in 48 hours (2 days) were defined as “yes”, and a frequency of use less than two times was defined as “no”. a: Data are expressed as n . b: P -values were determined using the chi-square test.

2.4 头发中有机污染物的性别差异

不同性别人群头发中化合物中值浓度及范围详见表 2; 30 名志愿者中, 男女比例为 13:17. 经 Mann-Whitney 检验, 除 BPAF 和 PFBS 之外, 共有 23 种目标化合物在男女之间具有显著差异 (图 6), 且女性头发中的浓度明显高于男性头发, 该结果与东北地区人群头发中的研究结果相符^[73].

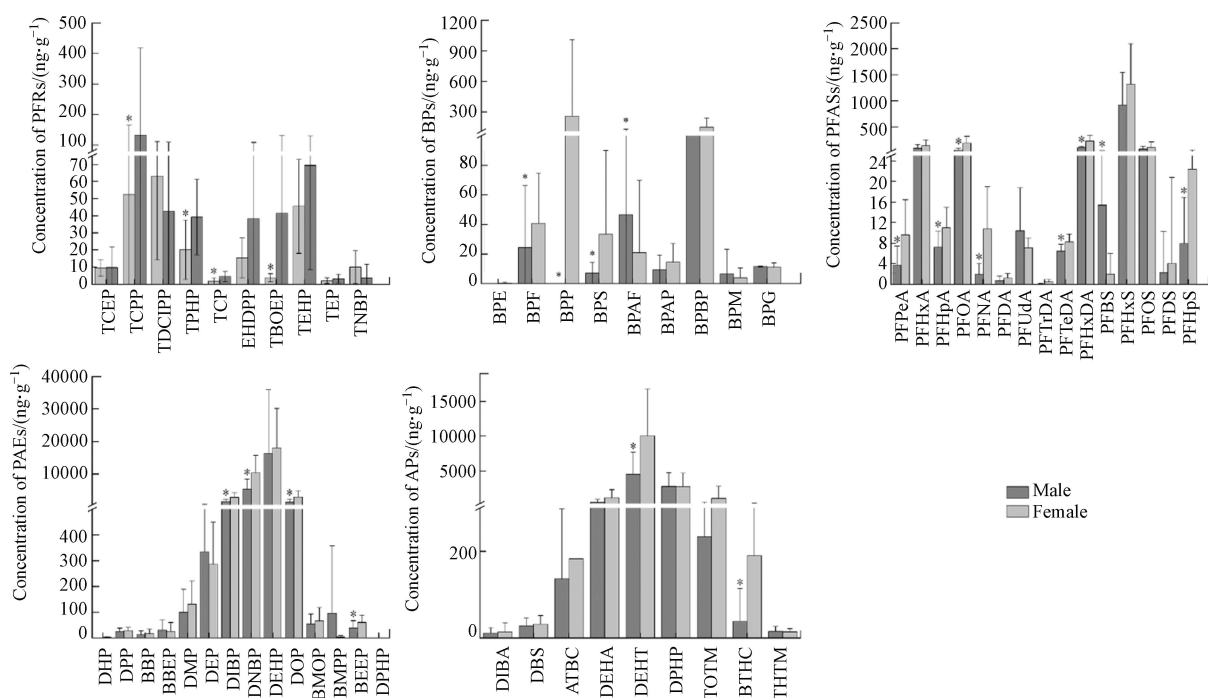


图 6 不同性别人群头发中 PFRs, BPs, PFASs, PAEs, APs 的浓度
同种化合物的性别差异用 Mann-Whitney 检验, *表示差异显著 ($P<0.05$)

Fig.6 Concentrations of PFRs, BPs, PFASs, PAEs, APs in hair of different genders

Mann-Whitney test was used to compare the concentrations of PFRs/BPs/PFASs/PAEs/APs between female and male.

* Stands for significant difference($P<0.05$)

具体而言, 女性头发中 Σ_{10} PFRs 的浓度 ($64.4\text{--}1793\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 远高于男性 ($76.0\text{--}579\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 尤其是 TCP、TPHP、TCP 和 TBOEP 的性别差异显著, 其中 TPHP 被列为指甲油中的一种成分, 是一种广泛使用的 PFR^[74], 而女性的相对使用量高于男性, 因此女性的 PFRs 暴露水平高于男性. 此外, 根据乔琳等^[35]的研究结果, 女性头发中 PFRs 浓度显著高于男性, 其中 TCEP、TDCIPP 和 TPHP 的差异尤为显著. 同时, Li 等^[75]研究发现, 成人头发中 TPHP、TEHP、TCP 和 TCP 的浓度在女性人群中显著高于男性. 此外, 根据 Martín 等^[47]的研究结果发现男性和女性头发中的 BPA 浓度水平相似; 而本研究中, 除 BPAF 之外, Σ_9 BPs 中的 BPF、BPP 和 BPS 在男性中的中值浓度 ($11\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、ND、 $3.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 显著低于女性中值浓度 ($32.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2.75\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $11.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 然而, 这些差异可能需要更大的样本量才能得出更明确的规律. 徐森昊等^[73]研究发现, 女性头发中大部分 PFASs 的浓度均高于男性头发, 这与本文的研究结果相似. 在本研究中, 除 PFBS 在男性头发中的中值浓度 ($4.09\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 高于女性 (ND) 外, 其他 PFASs 在女性头发中的浓度 ($747\text{--}3768\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 均明显高于男性 ($647\text{--}2978\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 如 PFPeA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFTeDA、PFHxDA 和 PFHpS. 另外, 基于共同使用 PAEs 情景的暴露评估, Lim 等^[76]发现女性暴露 PAEs 的浓度显著高于男性, 且根据 Porras 等^[77]对芬兰非职业暴露人群的研究发现与男性相比, 女性对 PAEs 的暴露量更高. 在本研究中 Σ_{14} PAEs 在男性头发中的中值水平 ($17851\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 显著低于女性 ($34786\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 尤其是 DIBP、DNBP、BEPP、DOP, 这与 DIBP、DNBP 主要用于香水、眼影、发胶等个人护理品的事实相符^[69], 可能与男性使用个人护理品的频率较少有关. 此外, Σ_9 APs 在男性头发中的中值水平 ($7093\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 也远低于女性 ($16460\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 如 BTHC (ND) 和 DEHT ($4396\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 在男性头发中的浓度低于女性 ($142\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $10122\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$).

纳入人群的个人护理用品 (香水、洗面奶、护肤品、洗发露、沐浴露、护手霜、化妆品等) 使用情况, 以评估环境暴露对不同性别人群多种有机污染物暴露负荷的影响 (表 4). 结果显示, 女性人群护肤品及化妆品的使用明显高于男性 ($P<0.001$); 并通过卡方检验得到职业对不同性别人群多种有机污染物的暴露负荷没有显著影响. 以上结果表明, 个人护理用品可能是接触某些有机污染物的潜在来源, 头发中有机污染物的性别差异可能归因于男女性不同的生活习惯, 同时由于疏水性污染物需要较长时间才能吸附在头发中^[45], 而男性采集的样本相对较短, 污染物在头发中的蓄积时间不足所致.

表 4 不同性别人群的个人护理产品使用情况

Table 4 Use of personal care products by different gender groups

变量 Variables	类型 Type	男性 Male	女性 Female	P值 P value
香水 Perfume	是	2	3	0.869
	否	11	14	
洗面奶 Face wash	是	5	8	0.638
	否	8	9	
护肤品 Skin care	是	5	15	0.004
	否	8	2	
洗发露 Shampoo	是	7	8	0.713
	否	6	9	
肥皂/洗衣粉 Soap/Detergent	是	7	10	0.785
	否	6	7	
沐浴露 Body wash	是	9	9	0.367
	否	4	8	
护手霜 Hand cream	是	5	12	0.078
	否	8	5	
化妆品 Cosmetics	是	0	7	0.008
	否	13	10	

注: 个人护理用品(香水、洗面奶、护肤品、洗发露、肥皂/洗衣粉、沐浴露、护手霜、化妆品)在 48 h(2 d)内使用频率大于(包含)两次被定义为“是”,若频率小于 2 次则被定义为“否”。a: 数据以*n*表达。b: *P*值采用卡方检验。
Note: Personal care products (perfume, face wash, skin care, shampoo, soap/ detergent, body wash, hand cream, cosmetics) with a frequency of use greater than (including) two times in 48 hours (2 days) were defined as “yes”, and a frequency of use less than two times was defined as “no”. a: Data are expressed as *n*. b: *P*-values were determined using the chi-square test.

3 结论(Conclusions)

(1)PFRs、PFASs、BPs、PAEs 和 APs 在本研究的普通人群头发中普遍检出,表明其在环境中广泛存在,并且可能对人群造成暴露风险。
(2)通过 PCA 和 PMF 模型对普通人群头发中多种有机污染物进行源解析,两者相互印证,结果显示建筑材料、塑料制品及个人护理产品的使用对普通人群头发中多种有机污染物的贡献相对较高。
(3)不同年龄、不同性别人群头发中有机污染物的浓度存在显著差异,普遍呈现高年龄组高于低年龄组、女性高于男性的趋势,这可能与不同人群的生活习惯、污染物的疏水亲脂性、吸附能力等因素有关。然而,由于采样条件限制及样本量较小,本研究仅是对普通人群进行初步分析的结果;后续研究中,需进一步扩大样本量,并对相关因素进行全面的深入分析。

参考文献 (References)

[1] LOURO H, HEINÄLÄ M, BESSEMS J, et al. Human biomonitoring in health risk assessment in Europe: Current practices and recommendations for the future[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2019, 222(5): 727-737.
[2] JONES K. Human biomonitoring in occupational health for exposure assessment[J]. *Portuguese Journal of Public Health*, 2020, 38(1): 2-5.
[3] ZHANG S Y, YAN X, TANG B, et al. Human hair as a noninvasive matrix to assess exposure to micro-organic contaminants: State of the art review[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 892: 164341.
[4] 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 International*, 2016, 23(15): 14889-14897.
[5] HARDY E M, DEREUMEAUX C, GULDNER L, et al. Hair versus urine for the biomonitoring of pesticide exposure: Results from a

- pilot cohort study on pregnant women[J]. *Environment International*, 2021, 152: 106481.
- [6] APPENZELLER B M R, HARDY E M, GROVA N, et al. Hair analysis for the biomonitoring of pesticide exposure: Comparison with blood and urine in a rat model[J]. *Archives of Toxicology*, 2017, 91(8): 2813-2825.
- [7] ZHENG J, CHEN K H, LUO X J, et al. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in paired human hair and serum from e-waste recycling workers: Source apportionment of hair PBDEs and relationship between hair and serum[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 791-796.
- [8] POON S, WADE M G, ALEKSA K, et al. Hair as a biomarker of systemic exposure to polybrominated diphenyl ethers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(24): 14650-14658.
- [9] 周林军, 梁梦园, 范德玲, 等. 新污染物环境监测国际实践及启示 [J]. *生态与农村环境学报*, 2021, 37(12): 1532-1539.
- ZHOU L J, LIANG M Y, FAN D L, et al. International practices and enlightenment for environment monitoring of emerging pollutants[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2021, 37(12): 1532-1539 (in Chinese).
- [10] 韦正峥, 向月皎, 郭云, 等. 国内外新污染物环境管理政策分析与建议 [J]. *环境科学研究*, 2022, 35(2): 443-451.
- WEI Z Z, XIANG Y J, GUO Y, et al. Analysis and suggestions of environmental management policies of new pollutants at home and abroad[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(2): 443-451 (in Chinese).
- [11] CORSOLINI S, METZDORFF A, BARONI D, et al. Legacy and novel flame retardants from indoor dust in *Antarctica*: Sources and human exposure[J]. *Environmental Research*, 2021, 196: 110344.
- [12] YANG J W, ZHAO Y Y, LI M H, et al. A review of a class of emerging contaminants: The classification, distribution, intensity of consumption, synthesis routes, environmental effects and expectation of pollution abatement to organophosphate flame retardants (OPFRs)[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(12): 2874.
- [13] 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).
- [14] ZHANG T, ZHANG B, BAI X Y, et al. Health status of elderly people living near E-waste recycling sites: Association of E-waste dismantling activities with legacy perfluoroalkyl substances (PFASs)[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(3): 133-140.
- [15] SUNDERLAND E M, HU X C, DASSUNCAO C, et al. A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects[J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2019, 29: 131-147.
- [16] 蔡苗. 典型双酚类化合物的污染分布、富集转化规律及其健康风险评价 [D]. 深圳: 深圳大学, 2019.
- CAI M. Distribution, Accumulation, Transformation and Risk Assessment of Bisphenol Compounds[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2019 (in Chinese).
- [17] QADEER A, KIRSTEN K L, AJMAL Z, et al. Alternative plasticizers As emerging global environmental and health threat: Another regrettable substitution?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(3): 1482-1488.
- [18] OWCZAREK K, KUBICA P, KUDŁAK B, et al. Determination of trace levels of eleven bisphenol A analogues in human blood serum by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629: 1362-1368.
- [19] SCHULTES L, VESTERGREN R, VOLKOVA K, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances and fluorine mass balance in cosmetic products from the Swedish market: Implications for environmental emissions and human exposure[J]. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 2018, 20(12): 1680-1690.
- [20] YADAV I C, DEVI N L, ZHONG G C, et al. Occurrence and fate of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in indoor air and dust of Nepal: Implication for human exposure[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 668-678.
- [21] CHEN Y X, LIU Q Y, MA J, et al. A review on organophosphate flame retardants in indoor dust from China: Implications for human exposure[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127633.
- [22] DING J J, SHEN X L, LIU W P, et al. Occurrence and risk assessment of organophosphate esters in drinking water from Eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 538: 959-965.
- [23] TANG B, ZHENG J, XIONG S M, et al. The accumulation of organic contaminants in hair with different biological characteristics[J]. *Chemosphere*, 2023, 312: 137064.
- [24] YAO C, YANG H P, LI Y. A review on organophosphate flame retardants in the environment: Occurrence, accumulation, metabolism and toxicity[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 795: 148837.
- [25] CAI L, SHI Y W, PAN C Y, et al. Occurrence, distribution, and risk of organophosphate flame retardants in sediments from Jiulong River Estuary and adjacent western Taiwa strait, China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(4): 2449.
- [26] van der VEEN I, de BOER J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J].

Chemosphere, 2012, 88(10): 1119-1153.

- [27] 李旭. 室内外灰尘中 PAEs 和 OPEs 的污染特征及健康风险评价 [D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2021.
LI X. Pollution characteristics and health risk assessment of PAEs and OPEs in indoor and outdoor dusts [D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2021 (in Chinese).
- [28] 孙港立, 吴丽萍, 徐勃, 等. 淄博市供暖前后 PM_{2.5} 中多环芳烃及其衍生物污染特征、来源及健康风险 [J]. 环境科学, 2024, 45(5): 2558-2570.
SUN G L, WU L P, XU B, et al. Characteristics, sources apportionment, and health risks of PM_{2.5}-bound PAHs and their derivatives before and after Heating in Zibo City [J]. *Environmental Science*, 2024, 45(5): 2558-2570 (in Chinese).
- [29] 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.
- [30] 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 Z N, QIN R X, ZHANG S Y, 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 (in Chinese).
- [31] TANG B, CHRISTIA C, MALARVANNAN G, et al. Legacy and emerging organophosphorus flame retardants and plasticizers in indoor microenvironments from Guangzhou, South China [J]. *Environment International*, 2020, 143: 105972.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] KUCHARSKA A, CEQUIER E, THOMSEN C, et al. Assessment of human hair as an indicator of exposure to organophosphate flame retardants. Case study on a Norwegian mother-child cohort [J]. *Environment International*, 2015, 83: 50-57.
- [35] QIAO L, ZHENG X B, ZHENG J, et al. Analysis of human hair to assess exposure to organophosphate flame retardants: Influence of hair segments and gender differences [J]. *Environmental Research*, 2016, 148: 177-183.
- [36] REEMTSMA T, QUINTANA J B, RODIL R, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27(9): 727-737.
- [37] GONKOWSKI S, TZATZARAKIS M, DERMITZAKI E, et al. Hair sample analysis of residents from Olsztyn, northeastern Poland, to evaluate levels of bisphenol S and bisphenol A: A pilot study [J]. *Medical Science Monitor*, 2022, 28: e936738.
- [38] 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.
- [39] CLAESSENS J, PIRARD C, CHARLIER C. Determination of contamination levels for multiple endocrine disruptors in hair from a non-occupationally exposed population living in Liege (Belgium) [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 815: 152734.
- [40] IGLESIAS-GONZÁLEZ A, SCHWEITZER M, PALAZZI P, et al. Investigating children's chemical exposome - Description and possible determinants of exposure in the region of Luxembourg based on hair analysis [J]. *Environment International*, 2022, 165: 107342.
- [41] HADLADAKIS J N, IACOVIDOU E, GERASSIMIDOU S. An overview of the occurrence, fate, and human risks of the bisphenol-a present in plastic materials, components, and products [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2023, 19(1): 45-62.
- [42] 李君君, 李力军, 徐惠诚, 等. 双酚 A 的健康影响以及各国对其在塑料制品中的限量要求 [J]. 环境与健康杂志, 2012, 29(4): 379-382.
LI J J, LI L J, XU H C, et al. Health effects of bisphenol A and their limits in plastics products abroad [J]. *Journal of Environment and Health*, 2012, 29(4): 379-382 (in Chinese).
- [43] 顾杰, 吉贵祥, 周林军, 等. 双酚 A 及其类似物的环境分布和毒性效应研究进展 [J]. 环境与职业医学, 2020, 37(8): 826-832.
GU J, JI G X, ZHOU L J, et al. Research progress on environmental distributions and toxic effects of bisphenol A and its analogues [J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2020, 37(8): 826-832 (in Chinese).
- [44] 黄苑, 张维, 王瑞国, 等. 双酚类化合物污染现状和内分泌干扰效应研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2022, 17(1): 60-81.
HUANG Y, ZHANG W, WANG R G, et al. Advances on pollution status and endocrine disrupting effects of bisphenols [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2022, 17(1): 60-81 (in Chinese).
- [45] 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.
- [46] PIVA E, GIORGETTI A, IOIME P, et al. Hair determination of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Italian population [J]. *Toxicology*, 2021, 458: 152849.
- [47] MARTÍN J, SANTOS J L, APARICIO I, et al. Exposure assessment to parabens, bisphenol A and perfluoroalkyl compounds in children, women and men by hair analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 695: 133864.

- [48] 侯燕. 孕期有机磷系阻燃剂、塑化剂室内灰尘暴露和内暴露特征及其对新生儿出生指标的影响 [D]. 贵阳: 贵州医科大学, 2022.
- HOU Y. Exposure through indoor dust and internal exposure of organophosphorus flame retardants and plasticizers during pregnancy and the effects on neonatal birth indexes[D]. Guiyang: Guizhou Medical University, 2022 (in Chinese).
- [49] CLEYS P, PANNEEL L, BOMBEKE J, et al. Hair as an alternative matrix to assess exposure of premature neonates to phthalate and alternative plasticizers in the neonatal intensive care unit[J]. *Environmental Research*, 2023, 236: 116712.
- [50] 尹杉杉. 塑化剂、有机氯农药和多环芳烃的人体暴露的负荷水平、健康效应及机制 [D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- YIN S S. The Body Burden, Health Effect and Mechanisms of Human Exposure to Plasticizers, Organochlorine Pesticides and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018 (in Chinese).
- [51] CAI F S, TANG B, ZHENG J, et al. Fetal exposure to organic contaminants revealed by infant hair: A preliminary study in South China[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 316: 120536.
- [52] 熊仕茂. 电子废物拆解工人头发中四种有机阻燃剂的暴露水平与累积特征研究 [D]. 贵阳: 贵州医科大学, 2021.
- XIONG S M. Exposure levels and accumulation characteristics of four classes of organic flame retardants in hair of E-waste dismantling workers[D]. Guiyang: Guizhou Medical University, 2021 (in Chinese).
- [53] 刘云浪. 典型工业区有机磷酸酯的环境暴露特征及对斑马鱼胚胎代谢影响研究 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2022.
- LIU Y L. Environmental exposure to organophosphate esters in typical industrial areas and their effects on zebrafish embryo metabolism[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2022 (in Chinese).
- [54] LIAO C Y, KANNAN K. A survey of alkylphenols, bisphenols, and triclosan in personal care products from China and the United States[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, 67(1): 50-59.
- [55] 陈思敏, 赵海霞, 杨圆, 等. 全氟辛酸诱导小鼠睾丸生精细胞凋亡过程中内质网应激途径的研究 [J]. *生态毒理学报*, 2023, 18(5): 207-217.
- CHEN S M, ZHAO H X, YANG Y, et al. Changes of endoplasmic reticulum stress signaling pathway during process of apoptosis in testicular spermatogenic cells of mice induced by perfluorooctanoic acid[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2023, 18(5): 207-217 (in Chinese).
- [56] 郑淑滑. 全氟己烷磺酸 (PFHxS) 的生殖毒性和脂代谢干扰效应研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2023.
- ZHENG S H. Study on reproductive toxicity and lipid metabolism interference of perfluorohexane fulfonate (PFHxS)[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2023 (in Chinese).
- [57] KLAUNIG J E, SHINOHARA M, IWAI H, et al. Evaluation of the chronic toxicity and carcinogenicity of perfluorohexanoic acid (PFHxA) in Sprague-Dawley rats[J]. *Toxicologic Pathology*, 2015, 43(2): 209-220.
- [58] 高崇婧. 典型环境内分泌干扰物的人体暴露及健康风险评价 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- GAO C J. Exposure and health risk assessment of typical environmental endocrine disruptors in human[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016 (in Chinese).
- [59] ZENG D Y, KANG Y, CHEN J H, et al. Dermal bioaccessibility of plasticizers in indoor dust and clothing[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 672: 798-805.
- [60] 吴在星. 北京高校宿舍降尘中邻苯二甲酸酯污染特征及暴露研究 [D]. 北京: 北京建筑大学, 2020.
- WU Z X. Phthalate pollution characteristics in dust in university dormitory of Beijing and exposure assessment[D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2020 (in Chinese).
- [61] 董贤宝. 室内空气和灰尘中半挥发性有机物的存在水平和健康风险 [D]. 大连: 大连理工大学, 2022.
- DONG X B. Occurrence and health risk of semi-volatile organic compounds in indoor air and dust[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2022(in Chinese).
- [62] 景琪, 袁佳佳, 袁辉洲, 等. 植物-SBR 复合系统对邻苯二甲酸二正辛酯的去除作用与微生物菌群结构研究 [J]. *给水排水*, 2023, 59(增刊 1): 72-80, 86.
- JING Q, YUAN J J, YUAN H Z, et al. Removal effect of Di-*n*-octyl phthalate in vegetation-sequencing batch reactor and its microbial community structure[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2023, 59(Sup 1): 72-80, 86 (in Chinese).
- [63] CHEN X H, MA L, HU Y X, et al. Transcriptome profiling and pathway analysis of hepatotoxicity induced by tris (2-ethylhexyl) trimellitate (TOTM) in mice[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2016, 41: 62-71.
- [64] ARAGÓN M, BORRULL F, MARCÉ R M. Thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method to determine phthalate and organophosphate esters from air samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1303: 76-82.
- [65] HARMON P, OTTER R. A review of common non-ortho-phthalate plasticizers for use in food contact materials[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2022, 164: 112984.
- [66] PORRETTI M, IMPELLITTERI F, CAFERRO A, et al. Assessment of the effects of non-phthalate plasticizer DEHT on the bivalve molluscs *Mytilus galloprovincialis*[J]. *Chemosphere*, 2023, 336: 139273.
- [67] WANG G, HUANG Y C, GAO Y P, et al. The fat accumulation promotion effects of dihydxytetraphenylmethane and its underlying

- mechanisms via transcriptome analysis[J]. [Current Research in Food Science](#), 2023, 7: 100534.
- [68] 李敏. 基于人发的我国主要城市居民毒害污染物暴露特征 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2021.
LI M. Exposure characteristics of toxic pollutants in residents in China based on human hair analysis[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2021 (in Chinese).
- [69] 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.
- [70] WANG H, TANG S Y, ZHOU X, et al. Urinary concentrations of bisphenol analogues in the south of China population and their contribution to the per capital mass loads in wastewater[J]. [Environmental Research](#), 2022, 204: 112398.
- [71] ZHENG J, YU L H, CHEN S J, et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in human hair and serum from E-waste recycling workers in southern China: Concentrations, chiral signatures, correlations, and source identification[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2016, 50(3): 1579-1586.
- [72] KUCHARSKA A, COVACI A, VANERMEN G, et al. Non-invasive biomonitoring for PFRs and PBDEs: New insights in analysis of human hair externally exposed to selected flame retardants[J]. [Science of the Total Environment](#), 2015, 505: 1062-1071.
- [73] 徐森昊. 基于 HPLC-MS/MS 人头发中全氟化合物检测方法的建立及应用 [D]. 沈阳: 中国医科大学, 2022.
XU S H. Establishment and application of a method for determination of perfluorinated compounds in human hair based on HPLC-MS/MS [D]. Shenyang: China Medical University, 2022(in Chinese).
- [74] INGLE M E, MÍNGUEZ-ALARCÓN L, CARIGNAN C C, et al. The association of urinary phosphorous-containing flame retardant metabolites and self-reported personal care and household product use among couples seeking fertility treatment[J]. [Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology](#), 2020, 30(1): 107-116.
- [75] LI M, TANG B, ZHENG J, et al. Typical organic contaminants in hair of adult residents between inland and coastal capital cities in China: Differences in levels and composition profiles, and potential impact factors[J]. [Science of the Total Environment](#), 2023, 869: 161559.
- [76] LIM M, LEE K. Aggregate exposure assessment using cosmetic co-use scenarios: II. Application and validation for phthalates[J]. [Food and Chemical Toxicology](#), 2020, 144: 111583.
- [77] PORRAS S P, KOPONEN J, HARTONEN M, et al. Non-occupational exposure to phthalates in Finland[J]. [Toxicology Letters](#), 2020, 332: 107-117.