

团 体 标 准

T/CSES XXXX—XXXX

头发有机污染物监测与内暴露评估
技术规范

Technical specification for biomonitoring and internal exposure
assessment of organic pollutants in hair

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

目 次

前 言	II
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语和定义	3
4 工作程序	3
5 技术要求	4
6 质量控制	6
7 监测报告编制	7
附录 A （资料性） 头发中典型阻燃剂类有机污染物的分析方法	8

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由生态环境部华南环境科学研究所提出。

本文件由中国环境科学学会归口。

本文件起草单位：生态环境部华南环境科学研究所。

本文件主要起草人：于云江，李宗睿，郑晶，唐斌，罗伟铿，朱晓辉，向明灯。

头发有机污染物监测与内暴露评估技术规范

1 范围

本文件规定了头发有机污染物监测与内暴露评估技术的内容和方法、技术要点、质量控制与监测报告编制等技术要求。

本文件适用于了解和掌握人体内污染物负荷水平,以及为暴露评估和健康风险评估而开展的针对具有生物标志物、手性特征、代谢特征产物或明确同系物组分的有机污染物监测与内暴露评估。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 16126 生物监测质量保证规范
GA/T 169 法医学物证检材的提取、保存与送检
GA/T 1634-209 毒品检验 气相色谱和气相色谱-质谱法
SF/T 0111 法医临床检验规范
DB 35/T 2014 生物检材中毒品及其代谢物分析操作规程
HJ 839 环境与健康现场调查技术规范 横断面调查
HJ 875 环境污染人群暴露评估技术指南
HJ 630 环境监测质量管理技术导则

3 术语和定义

GB/T 16126与HJ 875界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

内源暴露

指通过摄入、吸入、吸收等方式进入并赋存于体内的污染物。

3.2

外源暴露

指接收来自地面或空气等环境存在的污染物。

3.3

化学质量平衡模型

一种“源已知”类受体模型,即模型需要输入源成分谱的数据,通过在源和受体之间建立质量平衡关系来构建线性方程组,利用有效方差最小二乘的迭代计算方法得出各污染源对受体的贡献值。

4 工作程序

头发有机污染物监测与内暴露评估技术主要包括样品采集、样品分析、内暴露量评估和不确定性分析等四个步骤,工作流程见图1。

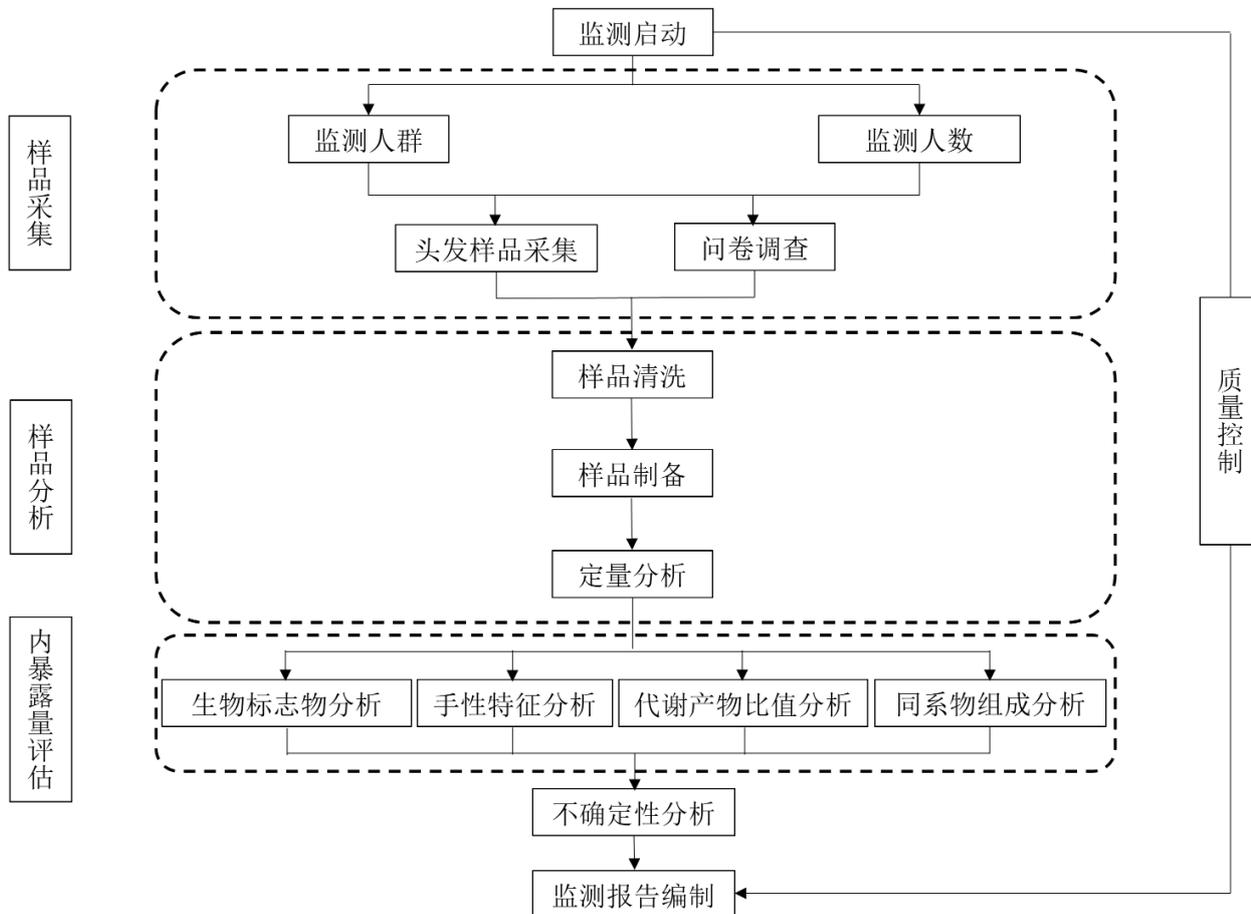


图 1 头发有机污染物监测与内暴露评估流程

5 技术要求

5.1 样品采集

在样品采集前，应根据研究的内容，制定详细的样品采集方案，包括人群选择、人数确定和问卷调查等。在开展生物样本采集前，应组织开展医学伦理审查并取得知情同意。

5.1.1 监测人群的选择

当监测目的是监测、监督或评价有机污染物对人体健康的影响时，应选择对该有机污染物最敏感的人群或接触人数最多的人群。监测个体在采样前三个月内应无烫、染发，且未使用含有待测有机污染物的洗发、护发制品。

5.1.2 监测人数的确定

监测人群抽样调查可采用简单随机抽样、分层抽样、系统抽样和整群抽样等方法，具体抽取方法和程序参照 HJ 839。

监测人数可按下列公式（1）计算；监测的人数不宜小于 50 人。

$$N = \frac{Z_{\alpha}^2 \cdot S^2}{d^2} \quad (1)$$

式中：N——监测人数；
 Z——统计学上标准正态分布的 Z 值；
 α ——显著性水平；
 S——预先设定的监测结果与总体均值间允许的偏离区间；
 d——允许误差。

5.1.3 头发样品采集

使用丙酮预清洗的不锈钢剪刀，采集枕部紧贴头皮处、距头皮 2 cm 内的发样，采集样品量不宜少于 1.0 g。采集的头发样品用铝箔包裹后置于聚乙烯密封袋内，避光冷藏运输，并于 -20℃ 冰箱中保存。

5.1.4 问卷调查

采集头发样品的同时，对监测人群开展问卷调查，问卷应包括基本情况、环境、职业危险因素、行为特征、健康影响指标等内容。具体方法按 HJ 839-2017 执行。

5.2 样品分析

5.2.1 样品清洗

将头发样品置于干净的样品管中，采用超纯水于 40℃ 振荡清洗，或采用丙酮等有机溶剂振荡清洗，以除去发样外部吸附/沾污的物质。清洗后的头发样品经自然风干或冷冻干燥，避光保存。

5.2.2 样品制备

头发样品制备可采用酸消解或碱消解后有机溶剂萃取，或直接有机溶剂萃取等方式。

(a) 酸消解：使用不锈钢剪刀将清洗后的头发样品剪至 2~3 mm 每段，并充分混匀；采用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 等进行消解。该方法适用于监测分析头发中耐酸性的有机污染物，如二噁英 (PCDD/Fs)、有机氯农药 (OCPs)、多氯联苯 (PCBs)、多溴联苯醚 (PBDEs) 和六溴环十二烷 (HBCDs) 等。

(b) 碱消解：使用不锈钢剪刀将清洗后的头发样品剪至 2~3 mm 每段，并充分混匀；采用 NaOH 水溶液等进行消解。该方法适用于监测分析头发中耐碱性的有机污染物，如多环芳烃 (PAHs) 及其羟基化代谢物 (OH-PAHs) 等。

(c) 直接有机溶剂萃取：使用球磨仪将清洗后的头发样品研磨成粉状或簇状，并充分混匀；加入甲醇或乙腈等有机溶剂萃取目标化合物。该方法适用于监测分析既不耐强酸又不耐强碱的有机污染物，如双酚 A (BPA) 及其类似物等。

5.2.3 定量分析

头发样品萃取液经浓缩、净化后，可采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)、气相色谱-串联三重四极杆-质谱联用仪 (GC-MS/MS) 或高效液相色谱-串联三重四极杆-质谱联用仪 (HPLC-MS/MS) 等仪器设备进行定量分析；部分有机污染物的详细分析方法见附录 A。

5.3 内暴露量评估

头发中有机污染物的暴露量评估可采用直接法和间接法；其中，直接法为生物标志物分析法，间接法包括手性特征分析法、代谢产物比值分析法、同系物组成分析法等。

5.3.1 生物标志物分析法

头发中的生物标志物多为有机污染物进入人体后的生物转化产物，可认为主要来自于内暴露，其在头发中的含量可直接反映母体化合物的暴露水平，如羟基多溴联苯醚。

5.3.2 手性特征分析法

当监测有机污染物具有手性结构，且在人体中存在明显的对映异构体选择性代谢时，可根据其对映异构体组成分数 (EF)，结合二元混合模型，评估有机污染物的内源暴露量，如手性多氯联苯。

$$EF_{\text{In}}x + EF_{\text{Ex}}y = EF_{\text{Hair}} \quad (2)$$

$$x + y = 1 \quad (3)$$

式中， EF_{In} ——内源有机污染物的 EF 值；

EF_{Ex} ——外源有机污染物的 EF 值；

EF_{hair} ——头发中有机污染物的 EF 值；

x ——内源贡献比例；

y ——外源贡献比例。

5.3.3 代谢产物比值分析法

当有机污染物及其代谢产物均具有内源、外源贡献时，可根据有机污染物与其代谢产物的比值，结合二元混合模型，评估有机污染物的内源暴露量，如滴滴涕。

$$R_{In}x + R_{Ex}y = R_{Hair} \quad (4)$$

$$x + y = 1 \quad (5)$$

式中， R_{In} ——内源有机污染物与其代谢产物的比值；

R_{Ex} ——外源有机污染物与其代谢产物的比值；

R_{Hair} ——头发中有机污染物与其代谢产物的比值；

x ——内源贡献比例；

y ——外源贡献比例。

5.3.4 同系物组成分析法

当有机污染物具有同系物组成时，可根据污染物组分扩散物质守恒原理，利用污染物的同系物组成，结合化学平衡模型（CMB），定量评估头发中有机物的内源暴露量，如多氯联苯和多溴联苯醚。

$$Hair_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} \times S_j \quad (i=1, 2, \dots, I, j=1, 2, \dots, J) \quad (6)$$

式中， $Hair_i$ ——头发中有机污染物组分 i 的浓度测量值，ng/g；

F_{ij} ——第 j 类源有机污染物组分 i 的含量测量值，ng/g；

S_j ——第 j 类源贡献的浓度计算值，ng/g；

I ——有机污染物组分的数目， $i=1, 2, \dots, I$ ；

J ——源类的数目， $j=1, 2, \dots, J$ 。

通过输入头发样品中各种有机污染物的浓度值 C_i 及其标准差和各类源的成分谱 F_{ij} ，选择所测定的 i 个有机污染物组分即可建立 i 个方程(6)。只要满足 $I \geq J$ ，就可根据算法计算得到一组解 S_j 。第 j 类源的贡献率计算公式见（7）：

$$\eta_j = S_j / C \times 100\% \quad (7)$$

式中， η_j ——第 j 类源的贡献率；

S_j ——第 j 类源贡献的浓度计算值，ng/g；

C ——头发中有机污染物的浓度测量值，ng/g。

6 质量控制

6.1 实验室分析

实验室分析的质量控制按 GB/T 16126 执行。

6.2 空白分析

每批头发样品应至少测定 3 个全程序空白样品，当测定结果大于测定下限时，应对头发样品的测定结果进行空白校正。

6.3 校准

待测目标化合物标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应重新建立标准曲线。

样品测定期间，每日应至少测定 1 次标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对

误差应在±20%以内，否则应重新建立标准曲线。

6.4 平行样

将采集自同一人的头发混匀后分成两个头发样品，同时进行样品分析，得到平行样品。每批头发样品应至少测定1个平行样，当测定结果大于测定下限时，平行双样测定结果的相对偏差应不超过30%。

6.5 不确定性分析

样品采集、运输、保存、分析和内暴露量评估过程中可能存在不确定性，监测和评估单位或人员应对使用的每项数据是否存在不确定性进行判断和说明。不确定性产生的原因通常包括以下几方面：

- a) 对头发暴露环境污染物的科学认识不足；
- b) 监测人群、暴露浓度等可能存在的抽样误差、测量误差等。

对于样品采集、运输、保存与分析阶段的不确定性，可采用定性描述方法进行不确定性分析，包括不确定性来源、产生原因及影响等。对于内暴露量评估的不确定性，可通过蒙特卡洛模拟、模型参数敏感性分析等方法进行不确定性分析，按照 HJ 875 中规定的方法执行。

7 监测报告编制

监测报告主要包括监测目的、监测内容、监测人群、内暴露量评估方法、监测结果、质量控制和不确定性分析、结论等部分。结论要明确头发中有机污染物的浓度、监测人群以及内暴露量。

附 录 A
(资料性)
头发中典型阻燃剂类有机污染物的分析方法

A.1 适用范围

本文件规定了测定头发中多溴联苯醚(PBDEs)、六溴环十二烷(HBCDs)和有机磷阻燃剂(OPFRs)等3类27种有机污染物的气相色谱-质谱和液相色谱-三重四极杆串联质谱法。

当取样质量为100 mg, 试样定容体积为1.0 ml时, 多溴联苯醚的方法检出限为0.06~7.48 ng/g, 测定下限为0.17~22.4 ng/g; 有机磷阻燃剂的方法检出限为0.11~5.59 ng/g, 测定下限为0.32~16.7 ng/g; 六溴环十二烷的方法检出限为0.04~0.23 ng/g, 测定下限为0.12~0.69 ng/g。

A.2 方法原理

头发经超纯水清洗并冷冻干燥后, 在浓硝酸/过氧化氢条件下完全消解, 采用液液萃取法和固相萃取法提取和净化头发中的有机污染物, 萃取液经浓缩、定容后用气相色谱或液相色谱分离, 质谱或三重四极杆串联质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及丰度比定性, 内标法定量。

A.3 试剂与材料

A.3.1 乙酸铵(CH₃COONH₄): 色谱纯。

A.3.2 硫酸(H₂SO₄): 色谱纯。

A.3.3 乙腈(C₂H₃N): 色谱纯。

A.3.4 乙酸乙酯(C₄H₈O₂): 色谱纯。

A.3.5 1-氯丁烷(C₄H₉Cl): 色谱纯。

A.3.6 正己烷(C₆H₁₄): 色谱纯。

A.3.7 二氯甲烷(CH₂Cl₂): 色谱纯。

A.3.8 丙酮(CH₃COCH₃): 色谱纯。

A.3.9 PBDEs标准品:

直接购买市售有证的PBDEs标准品(BDE 28、47、99、100、153、154、183、209), 溶剂为异辛烷。参考标准溶液证书进行保存, 开封后于-20°C以下密闭、避光冷藏。

A.3.10 HBCDs标准品:

直接购买市售有证的HBCDs标准品(α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD), 溶剂为乙腈。参考标准溶液证书进行保存, 开封后于-20°C以下密闭、避光冷藏。

A.3.11 PFRs标准品:

直接购买市售有证的PFRs标准品(TPHP、TiPP、TPP、TEP、TNBP、TBOEP、TEHP、EHDPHP、TCEP、TCIPP、TDCIPP、TCrP、iDDPHP、RDP、BDP、V6), 溶剂为乙腈。参考标准溶液证书进行保存, 开封后于-20°C以下密闭、避光冷藏。

A.3.12 同位素标准品:

直接购买市售有证的标准品(部分为同位素标记), 其中BDE 118、BDE 128用作PBDEs定量内

标, 溶剂为异辛烷, BDE77、BDE181 用作 PBDEs 回标, 溶剂为异辛烷; $^{13}\text{C}_{12}$ -HBCDs 用作 HBCDs 定量内标, 溶剂为乙腈, d8-TBBPA 用作 HBCDs 回标, 溶剂为乙腈; d15-TPhP、d12-TCEP、d18-TCIPP 和 d15-TDCIPP 用作 PFRs 定量内标, 溶剂为乙腈; d27-TNBP 用作 PFRs 回标, 溶剂为乙腈。参考标准溶液证书进行保存, 开封后于-20°C以下密闭、避光冷藏。

表 A.1 目标分析物的基本信息

中文全称	英文全称	简称	CAS 号
多溴联苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)			
2,4,4'-三溴联苯醚	2,4,4'-Tribromodiphenyl ether	BDE 28	41318-75-6
2,2',4,4'-四溴联苯醚	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 47	5436-43-1
2,2',4,4',5-五溴联苯醚	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	BDE 99	60348-60-9
2,2',4,4',6-五溴联苯醚	2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 100	189084-64-8
2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 153	68631-49-2
2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 154	207122-15-4
2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ether	BDE 183	207122-16-5
十溴联苯醚	Decabromodiphenyl ether	BDE 209	1163-19-5
六溴环十二烷(Hexabromocyclododecane, HBCDs)			
α -六溴环十二烷	α -1,2,5,6,9,10- Hexabromocyclododecane	α -HBCD	3194-55-6
β -六溴环十二烷	β -1,2,5,6,9,10- Hexabromocyclododecane	β -HBCD	3194-55-6
γ -六溴环十二烷	γ -1,2,5,6,9,10- Hexabromocyclododecane	γ -HBCD	3194-55-6
有机磷系阻燃剂(Phosphorus flame retardants, PFRs)			
磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	TPhP	115-86-6
磷酸三乙酯	Triisopropyl phosphate	TiPP	513-02-0
磷酸三异丙酯	Tripropyl phosphate	TPP	513-08-6
磷酸三丙酯	Triethyl phosphate	TEP	78-40-0
磷酸三丁酯	Tributyl phosphate	TNBP	126-73-8
磷酸三(2-丁氧乙基)酯	Tris(2-butoxyethyl)phosphate	TBOEP	78-51-3
磷酸三(2-乙基己基)酯	Tris-(2-ethylhexyl)phosphate	TEHP	78-42-2
2-乙基己基二苯基磷酸酯	2-ethylhexyl diphenyl phosphate	EHDPPH	1241-94-7
磷酸三(2-氯乙基)酯	Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	115-96-8
磷酸三(2-氯丙基)酯	Tris(2-chloropropyl) phosphate	TCIPP	6145-73-9
三(1,3-二氯-2-丙基)磷酸酯	Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	TDCIPP	13674-87-8
磷酸三甲苯酯	Tricresyl phosphate	TCrP	1330-78-5
磷酸异癸基二苯酯	Isodecyl diphenyl phosphate	iDDPPH	29761-21-5
间苯二酚双(磷酸二苯酯)	Resorcinol bis(diphenylphosphate)	RDP	57583-54-7
双酚 A 双(磷酸二苯酯)	Bisphenol A-bis(diphenyl phosphate)	BDP	5945-33-5
2,2-双(氯甲基)丙烷-1,3-二基四(2-氯乙基)双磷酸酯	2,2-bis(chloromethyl)-propane-1,3-diyltetrakis(2-chloroethyl) biphosphate	V6	38051-10-4
内标化合物			
2,3',4,4',5-五溴联苯醚	2,3',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	BDE 118	446254-80-4
2,2',3,3',4,4'-六溴联苯醚	2,2',3,3',4,4'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 128	182677-28-7
$^{13}\text{C}_{12}$ - α -六溴环十二烷	$^{13}\text{C}_{12}$ - α -1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecane	$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	n.a
$^{13}\text{C}_{12}$ - β -六溴环十二烷	$^{13}\text{C}_{12}$ - β -1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecane	$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	n.a
$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -六溴环十二烷	$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecane	$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD	n.a
d ₁₅ -磷酸三苯酯	d ₁₅ -Triphenyl phosphate	d ₁₅ -TPhP	1173020-30-8

中文全称	英文全称	简称	CAS 号
d ₁₂ -三(2-氯乙基)磷酸酯	d ₁₂ -Tris(2-chloroethyl) phosphate	d ₁₂ -TCEP	1276500-47-0
d ₁₈ -三(2-氯丙基)磷酸酯	d ₁₈ -Tris(2-chloropropyl) phosphate	d ₁₈ -TCIPP	1447569-78-9
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
回收率指示物			
3,3',4,4'-四溴联苯醚	3,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 77	93703-48-1
2,2',3,4,4',5,6-七溴联苯醚	2,2',3,4,4',5,6-Heptabromodiphenyl ether	BDE 181	189084-67-1
¹³ C ₁₂ -四溴双酚 A	¹³ C ₁₂ -Tetrabromobisphenol A	¹³ C ₁₂ -TBBPA	n.a
d ₂₇ -磷酸三丁酯	d ₂₇ -Tributyl phosphate	d ₂₇ -TNBP	61196-26-7

A. 4 仪器和设备

A. 4.1 气相色谱-质谱联用仪：气相色谱具有分流/不分流进样口，柱温箱可程序升温。质谱具有负化学电离源（NCI）。

A. 4.2 液相色谱仪-三重四级杆串联质谱联用仪：液相色谱仪具有输液泵、色谱柱恒温箱。质谱为三重四级杆串联质谱，具有电喷雾电离源（ESI）。

A. 4.3 色谱柱：毛细管色谱柱，长15 m，内径0.25 mm，膜厚为0.10 μm，或其它等效毛细管色谱柱。

A. 4.4 色谱柱：C18色谱柱，长100 mm，内径2.1 mm，膜厚为5 μm，或其它等效毛细管色谱柱。

A. 4.5 色谱柱：C18色谱柱，长100 mm，内径4.6 mm，膜厚为2.7 μm，或其它等效毛细管色谱柱。

A. 4.6 特氟龙管：50 mL。

A. 4.7 固相萃取柱：弗罗里硅土萃取小柱 填充料500 mg，柱容量3 mL。

A. 4.8 水浴锅。

A. 4.9 氮吹仪。

A. 4.10 超纯水系统。

A. 4.11 涡旋振荡器。

A. 4.12 其他一般实验室常用仪器和设备。

A. 5 样品前处理

A. 5.1 清洗

头发样品置于锥形瓶中，加入超纯水没过头发，置于摇床中振荡（1 h，40°C）清洗两遍，以去除外部污染物（例如灰尘和空气中的颗粒）。清洗后的头发样品经冷冻干燥，使用不锈钢剪刀剪至 2-3 mm，并充分混匀。

A. 5.2 消解

称取约 100 mg 头发样品，置于 50 mL 特氟龙试管中，加入 3 mL HNO₃/H₂O₂（1:1，v/v），加入内标指示物（BDE 118 和 BDE 128 各 40 ng；¹³C₁₂-HBCD，10 ng；d₁₅-TPHP、d₁₂-TCEP、d₁₈-TCIPP、d₁₅-TDCIPP 各 20 ng）。置于 60°C 水浴中消解 2 h，冷却至室温后加入 5 mL 超纯水稀释。

A. 5.3 萃取

消解后的样品用 6 mL n-Hex:DCM (4:1, v/v) 混合溶液振荡 (1800 rpm · min⁻¹, 10 min) 萃取两次; 提取液合并到预先清洗的 15 mL 玻璃试管中, 氮吹至近干后用 1 mL 1-氯丁烷复溶并涡旋 1 min。将提取物完全转移至预先用 6 mL 乙酸乙酯和 6 mL 1-氯丁烷活化的 Florisil (500 mg, 3 mL) 小柱上, 用 8 mL 1-氯丁烷洗脱第一组分 (F1, 含有 PBDEs 和 HBCDs), 用 10 mL 乙酸乙酯洗脱第二级分 (F2, 含有 PFR)。

A. 5. 4 浓缩

F1 氮吹至近干, 用 180 μL 异辛烷复溶, 加入 20 μL 回收率指示物 (各 20 ng, BDE 77 和 BDE 181), 并加入 100 μL 浓硫酸以去除杂质。上清液转移至进样小瓶中, 使用 GC-MS 分析 PBDEs; 随后, 再次将 F1 氮吹至近干, 用 180 μL 乙腈复溶, 加入 20 μL 回收率指示物 (10 ng, ¹³C₁₂-TBBPA), 并使用 LC-MS/MS 分析 HBCDs。F2 氮吹至近干, 用 180 μL 乙腈复溶, 加入 20 μL 的回收率指示物 (20 ng, d27-TNBP), 采用 LC-MS/MS 分析 PFRs。

A. 6 仪器分析

A. 6. 1 色谱参考条件

PBDEs 分析仪器为气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)。毛细管色谱柱 (15 m × 0.25 mm i.d., 0.10 μm) 进行分离。升温程序为: 起始温度 110°C, 保留 5 min, 以 20°C/min 升至 200°C, 保持 4.5 min, 然后以 10°C/min 升至 310°C, 保持 15 min。无分流进样, 进样量为 1 μL。

HBCDs 分析仪器为高效液相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪 (LC-MS/MS)。使用色谱柱 C18 柱 (4.6 × 100 mm, 2.7 μm) 进行分离。流动相为甲醇(A)和超纯水(B), 总洗脱时间为 10 min, 流速为 750 μL · min⁻¹, 进样量为 5 μL, 柱温 40°C。梯度洗脱程序为: 90% A in 0—4.5 min, 90—100% A in 4.5—5.5 min, 100% A in 5.5—6.5 min, 100—90% A in 6.5—10 min。

PFRs 分析仪器为高效液相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪 (LC-MS/MS)。使用色谱柱 C18 柱 (2.1 mm × 100 mm, 5 μm) 进行分离。流动相为甲醇(A)和 0.05 mol · L⁻¹ 的乙酸铵溶液(B), 总洗脱时间为 20 min, 流速为 250 μL · min⁻¹, 进样量为 5 μL, 柱温 40°C。梯度洗脱程序为: 35% A in 0—0.1 min, 35—95% A in 0.1—9 min, 95—100% A in 9—13 min, 100% A in 14 min, 100—35% A in 14—15 min, 35% A in 15—20 min。

A. 6. 2 质谱参考条件

PBDEs 质谱条件: 使用负化学离子源 (NCI)。化合物质谱信息详见表 A.2。

表 A. 2 PBDEs 目标分析物的质谱信息

目标化合物	特征离子 (m/z)	保留时间 (min)
BDE 28	79(81)	9.8
BDE 47	79(81)	11.7
BDE 99	79(81)	15.2
BDE 100	79(81)	14.4
BDE 153	79(81)	17.8
BDE 183	79(81)	19.7
BDE 209	494(496)	25.7
BDE 118	79(81)	15.8
BDE 128	79(81)	19.6
BDE 77	79(81)	12.8
BDE 181	79(81)	20.6

HBCDs 质谱条件: 干燥气温度为 350°C, 气体流量为 10 mL · min⁻¹, 输入电压为 -10 V, 碰撞池输出电压为 -15 V, 离子喷雾电压为 -4500 V, 负电喷雾电离的离子源模式。化合物质谱信息详见表 A.3。

表 A. 3 HBCDs 目标分析物的质谱信息

目标化合物	初级离子(m/z)	次级离子 (m/z)	保留时间 (min)	去簇电压 (V)	碰撞能 (eV)
α -HBCD	640.6	79	2.8	-80	-31
β -HBCD	640.6	79	3.2	-80	-31
γ -HBCD	640.6	79	3.5	-80	-31
$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	652.6	79	2.8	-75	-31
$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	652.6	79	3.2	-75	-31
$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD	652.6	79	3.5	-75	-31
$^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA	554.9	429	1.92	-110	-67

PFRs质谱条件：干燥气温度为350°C，气体流量为10 mL·min⁻¹，输入电压为10 V，碰撞池输出电压为5 V，离子喷雾电压为4000 V，正电喷雾电离的离子源模式。化合物质谱信息详见表A.4。

表 A. 4 PFRs 目标分析物的质谱信息

目标化合物	初级离子(m/z)	次级离子 (m/z)	保留时间 (min)	去簇电压 (V)	碰撞能 (eV)
TPHP	327	152.1	11.4	102	49
TiPP	225.3	141	9.33	46.6	12.5
TPP	225.3	141	9.79	46.6	12.5
TEP	183.3	99	4.38	37.9	22.9
TNBP	267	99	11.88	64.5	21.1
TBOEP	399.1	199.1	11.2	46.6	21
TEHP	435.3	99	15.3	46.6	23
EHDPPH	363.3	251	12.9	37.9	10
TCEP	287	99	6.6	64.5	34
TCIPP	327	99	12.6	80	29
TDCIPP	431	99	11.2	81.2	42
TCrP	368.9	165.2	12.6	71.8	59
iDDPPH	392.1	77	13.3	80	50
RDP	592.1	481	12.4	110	45
BDP	710.1	367	13.3	150	40
V6	582.9	235	10.2	130	52
d ₁₅ -TPHP	341.1	82.1	11.3	108.9	58
d ₁₂ -TCEP	297.4	102.0	6.7	74.8	35
d ₁₈ -TCIPP	345.4	102.0	9.8	66.8	30
d ₁₅ -TDCIPP	446.2	102.1	11.2	84.8	35
d ₂₇ -TnBP	293.4	101.1	11.7	71.2	24

A. 7 标准系列的配制

A. 7.1 目标化合物混合溶液

0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ PBDEs混合工作液：吸取750 μL 异辛烷于进样瓶，加入250 μL PBDEs混合储备液（其中BDE 28、BDE 47、BDE 99、BDE 100、BDE 153、BDE 154、BDE 183浓度均为20 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，BDE 209浓度为200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ），振荡混匀，获得5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 中间浓度混合标液。吸取800 μL 异辛烷于进样瓶，加入200 μL 中间浓度混合标液，振荡混匀，获得1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 混合标液。吸取960 μL 异辛烷于进样瓶，加入40 μL 中间浓度混合标液，振荡混匀。

0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ HBCDs混合工作液：吸取900 μL 甲苯于进样瓶，加入100 μL HBCDs混合储备液（ α -、 β -、 γ -HBCD均为50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ），振荡混匀，获得5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 中间浓度混合标液。吸取800 μL 甲苯于进样瓶，加入200 μL 中间浓度混合标液，振荡混匀，获得1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 混合标液。吸取960 μL 甲苯于进样瓶，加入40 μL 中间浓度混合标液，振荡混匀。

0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ PFRs混合工作液：吸取200 μL 乙腈于进样瓶，分别加入16种目标化合物储备液（TPHP、TiPP、TPP、TEP、TNBP、TBOEP、TEHP、EHDPP、TCEP、TCIPP、TDCIPP、TCrP、iDDPPH、RDP、

BDP、V6浓度均为 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)各 $50\ \mu\text{L}$ ，振荡混匀，获得 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 中间浓度混合标液。吸取 $800\ \mu\text{L}$ 乙腈于进样瓶，加入 $200\ \mu\text{L}$ 中间浓度混合标液，振荡混匀，获得 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 混合标液。吸取 $960\ \mu\text{L}$ 乙腈于进样瓶，加入 $40\ \mu\text{L}$ 中间浓度混合标液，振荡混匀。

A. 7.2 内标指示物混合溶液

$2\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ PBDEs内标混合工作液：吸取 $600\ \mu\text{L}$ 异辛烷于进样瓶，分别加入2种内标化合物储备液（BDE118和BDE 128浓度均为 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）各 $200\ \mu\text{L}$ ，振荡混匀，获得 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 中间浓度混合标液。吸取 $800\ \mu\text{L}$ 异辛烷于进样瓶，加入 $200\ \mu\text{L}$ 中间浓度混合标液，振荡混匀。

$0.5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ HBCDs内标混合工作液：吸取 $900\ \mu\text{L}$ 甲苯于进样瓶，加入 $100\ \mu\text{L}$ $^{13}\text{C}_{12}$ -HBCDs混合储备液（ $^{13}\text{C}_{12}$ - α -、 $^{13}\text{C}_{12}$ - β -、 $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCDs浓度均为 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ），振荡混匀，获得 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 中间浓度混合标液。吸取 $900\ \mu\text{L}$ 甲苯于进样瓶，加入 $100\ \mu\text{L}$ 中间浓度混合标液，振荡混匀。

$1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ PFRs内标混合工作液：吸取 $800\ \mu\text{L}$ 乙腈于进样瓶，分别加入4种内标化合物储备液（d15-TPHP、d12-TCEP、d18-TCIPP、d15-TDCIPP浓度均为 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）各 $50\ \mu\text{L}$ ，振荡混匀，获得 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 中间浓度混合标液。吸取 $800\ \mu\text{L}$ 乙腈于进样瓶，加入 $200\ \mu\text{L}$ 中间浓度混合标液，振荡混匀。

A. 7.3 回收率指示物混合溶液

$1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ PBDEs回标混合工作液：吸取 $800\ \mu\text{L}$ 异辛烷于进样瓶，分别加入2种内标化合物储备液（BDE 77和BDE 181浓度均为 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）各 $100\ \mu\text{L}$ ，振荡混匀，获得 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 中间浓度混合标液。吸取 $800\ \mu\text{L}$ 异辛烷于进样瓶，加入 $200\ \mu\text{L}$ 中间浓度混合标液，振荡混匀。

$0.5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ HBCDs内标混合工作液：吸取 $900\ \mu\text{L}$ 甲醇于进样瓶，加入 $100\ \mu\text{L}$ $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA（回收率指示物储备液，浓度为 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ），振荡混匀，获得 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 中间浓度标液。吸取 $900\ \mu\text{L}$ 甲醇于进样瓶，加入 $100\ \mu\text{L}$ 中间浓度标液，振荡混匀。

$1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ PFRs内标混合工作液：吸取 $950\ \mu\text{L}$ 乙腈于进样瓶，加入 $50\ \mu\text{L}$ d27-TNBP（回收率指示物储备液，浓度为 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ），振荡混匀，获得 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 中间浓度标液。吸取 $800\ \mu\text{L}$ 乙腈于进样瓶，加入 $200\ \mu\text{L}$ 中间浓度标液，振荡混匀。

A. 7.4 标准曲线的绘制

PBDEs：用异辛烷稀释PBDE的混合标准品储备液，配成9个系列浓度(0.05、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)的目标化合物混合溶液，加入制备的 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 同位素内标混合溶液，配制成同位素内标均为 $200\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的不同梯度的混合标准溶液。目标化合物的定量内标为BDE 118和BDE 128。

HBCDs：用甲醇稀释HBCDs的混合标准品储备液，配成9个系列浓度(0.05、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)的目标化合物混合溶液，加入制备的 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 同位素内标混合溶液，配制成同位素内标均为 $50\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的不同梯度的混合标准溶液。目标化合物的定量内标为 $^{13}\text{C}_{12}$ -HBCDs。

PFRs：用甲醇稀释16种PFR的标准品储备液，配成9个系列浓度(0.05、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)的目标化合物混合溶液，加入制备的 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 同位素内标混合溶液，配制成同位素内标均为 $100\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的不同梯度的混合标准溶液。目标化合物的定量内标分别为同位素标记的d15-TPHP、d12-TCEP、d18-TCIPP、d15-TDCIPP。

A. 7.5 标准曲线的计算

以目标化合物的质量浓度为横坐标，以目标化合物的峰面积与其对应的定量内标的峰面积比值为纵坐标，构建标准曲线。采用内标法定量，目标化合物的标准曲线浓度设置9个梯度：0.05、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，上机测定，以目标化合物的峰面积与其对应的定量内标的峰面积Y对其质量浓度X进行回归分析，得到各目标物质的线性回归方程和相关系数。

A. 8 试样测定

用测定标准系列的操作条件（A. 6）进行试样的测定。由标准曲线或回归方程得目标化合物的含量。

A.9 检出限和定量限

检出限 (Limits of detection, LOD) 根据最低浓度标准曲线点相应化合物的3倍信噪比 ($S/N = 3$) 进行计算。目标物质的定量限 (Limits of quantification, LOQ) 的计算方法为化合物在流程空白样中的浓度均值加上3倍标准差, 对于流程空白中没有任何检出的化合物, 其LOQ记为10倍信噪比(S/N)时的浓度 (用标准曲线最低浓度 $2.0 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 进行实验)。PBDEs、HBCDs和PFRs的LOQs分别为 $0.13-22.4 \text{ ng/g}$, $0.01-0.68 \text{ ng/g}$ 和 $0.03-55.8 \text{ ng/g}$ 。

A.10 准确度

采集低暴露区域的近头皮端头发样品, 剪碎并充分混合, 分成9个等分 (每个约 100 mg), 其中3个以低浓度 (LL, 4 ng) 的目标化合物加标, 3个以高浓度 (HL, 20 ng) 加标, 其余3个重复样品用作非加标对照。另设置三个程序空白样品, 以监测实验室背景污染; 程序空白和非加标头发样品中目标化合物的平均浓度用于对加标样品分析结果的校正。

分析方法准确度通过头发基质加标样品中各目标化合物的回收率加以评估, 分析方法的精度 (也称为方法的重复性) 为可重复条件下三个重复样品的相对标准偏差 (Relative standard deviations, RSD)。低加标样品中 (LL) PBDEs、HBCDs、PFRs和ePFRs的准确度分别为 $78-113\%$ (RSD $<14\%$), $103-117\%$ (RSD $<10\%$), $66-128\%$ (RSD $<17\%$) 和 $71-82\%$ (RSD $<14\%$); 高加标 (HL) 中相应的准确度分别为 $68-115\%$ (RSD $<11\%$), $82-94\%$ (RSD $<5\%$), $64-116\%$ (RSD $<18\%$) 和 $71-82\%$ (RSD $<20\%$)。加标基质样品中PBDEs、HBCDs和PFR/ePFRs的内标回收率分别为 $91 \pm 15\%$ 至 $110 \pm 21\%$, $80 \pm 9\%$ 至 $102 \pm 10\%$, 以及 $81 \pm 19\%$ 至 $92 \pm 17\%$ 。

A.11 质量控制

A.11.1 空白试验

每批头发样品应至少测定 3 个实验室空白试样, 当测定结果大于测定下限时, 应对头发样品的测定结果进行空白校正。

A.11.2 校准

目标化合物标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 , 否则应重新建立标准曲线。

样品测定期间, 每日应至少测定 1 次标准曲线中间浓度点标准溶液, 其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内, 否则应重新建立标准曲线。

A.11.3 平行样

将采集自同一人的头发混匀后分成两个头发样品, 同时进行试样测定, 得到平行双样。

每批次头发样品至少按 10%的比例进行平行双样测定, 样品数量少于 10 个时, 应至少测定 1 个平行双样。当测定结果大于测定下限时, 平行双样测定结果的相对偏差应小于 30%。