

头发有机污染物监测与内暴露评估
技术规范
编制说明

标准编制组

2023年2月

目 录

1	工作概况	1
1.1	任务来源	1
1.2	标准起草单位	1
1.3	工作过程	1
2	制订头发有机污染物监测与内暴露评估技术规范的必要性	1
2.1	典型有机污染物的主要环境问题	1
2.2	监测头发中有机污染物标准制定的意义	2
2.3	国家及环保主管部门环境健康管理体系的要求	2
3	国内外头发有机污染物监测与内暴露评估技术研究进展	2
3.1	样品采集	3
3.2	样品前处理	3
3.3	内暴露量评估	4
4	编制原则	5
5	主要技术内容说明	6
5.1	层次框架	6
5.2	技术要点	6
5.2.1	范围	6
5.2.2	规范性引用文件	6
5.2.3	术语和定义	6
5.2.4	工作程序	7
5.2.5	样品采集	7
5.2.6	样品分析	8
5.2.7	内暴露量评估	10
5.2.8	不确定性分析	11
6	对实施本标准的建议	11

1 工作概况

1.1 任务来源

为着力解决环境污染导致人群健康损害突出问题，环境保护部会同国家卫生和计划生育委员会于“十二五”期间组织开展了“全国重点地区环境与健康专项调查”（以下简称“专项调查”）工作。我所作为“专项调查”技术牵头单位，组织各省开展环境与健康调查。在开展环境与健康调查过程中，对环境调查、暴露调查及人群健康调查等技术环节进行了验证和摸索，并积累了丰富的经验。为了更好的指导地方开展环境与健康调查工作，贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护和改善环境，保障公众健康，推进生态文明建设，加强环境与健康风险管理，环境保护部科技标准司决定在环境与健康调查的基础上颁布、制订一系列环境与健康调查技术规范。

我所在“专项调查”工作基础上，结合长期研究经验，明确了头发有机污染物监测与内暴露评估的样品采集、样品前处理、内暴露量评估等技术方法。在此基础上，我所组织相关技术人员编写了《头发有机污染物监测与内暴露评估技术规范》。

1.2 标准起草单位

本标准起草单位：生态环境部华南环境科学研究所。

1.3 工作过程

（1）成立编制组，启动标准编制工作

2022年10月，生态环境部华南环境科学研究所成立标准编制组，针对《头发有机污染物监测与内暴露评估技术规范》（以下称“规范”）总体定位、适用范围、编制思路、技术需求等问题召开研讨会，明确了拟开展的主要工作和需要解决的重要问题，在此基础上，完成了《规范》开题论证报告。

（2）收集和分析相关资料，形成标准制定框架

系统开展国内外相关标准、规范、指导原则及相关文献资料的调研，了解国内外头发监测的发展现状。2022年12月，标准编制组组织召开标准专家论证会，明确了《规范》的编制原则、方法、技术路线和标准草案的基本框架。

（3）形成标准征求意见稿草案及其编制说明

2022年12月-2023年2月，标准编制组根据开题论证会专家意见开展《规范》编制工作，经多次专家咨询，形成《规范》（征求意见稿草案）及其编制说明。通过召开的专家评审会，进一步修改后形成《规范》（征求意见稿）及其编制说明。

2 制订头发有机污染物监测与内暴露评估技术规范的必要性

2.1 典型有机污染物的主要环境问题

有机污染物是指以碳水化合物、蛋白质、氨基酸以及脂肪等形式存在的天然有机物质及某些其他可生物降解的人工合成有机物质为组成的污染物，其中一些量大面广的有机污染物，如电子电器生产、电子垃圾拆解等行业的有机阻燃剂，以及有机氯农药等持久性有机污染物（POPs），多具有环境持久性、生物蓄积性和生物毒性，对生态环境和人体健康危害程度大，污染的严重性和复杂性远超常规污染物。POPs 在环境中降解缓慢、滞留时间长，多具有较强的亲脂性，可沿食物链富集放大，使存在于大气、水、土壤等环境介质中低浓度的 POPs 通过生物富集对处于高营养级的生物或人类健康造成危害。此外，POPs 多为半挥发性物质，

可在环境中远距离迁移，并可通过“蒸馏效应”或“蚱蜢跳效应”进行大范围转移扩散，导致全球范围的污染。然而，对以 POPs 为代表的有机污染物人体暴露所产生的健康危害的认识仍十分有限，缺乏有效的理论和方法，污染暴露的途径和暴露剂量不清，污染物暴露及其健康效应相关性研究亟需新方法与新模型的支撑。

2.2 监测头发中有机污染物标准制定的意义

头发中的脂质含量较高（1%~9%），适用于监测亲脂性的有机污染物。过去的 30 年中，头发在有机污染物监测中得到了越来越广泛的关注。头发作为人体有机污染物暴露的生物监测材料，相对于血液、尿液和母乳等，具有采样过程无创伤、运输和保存方便，不受性别年龄等的限制且能回溯评估人体长期（几个月至几年）的暴露情况等优点，已获得广泛应用。

然而，由于头发采样方式不当、不统一，造成不同研究之间的数据可比性较差，其监测结果的科学性一直受到质疑。此外，头发中有机污染物的含量与内负荷水平的相关性研究也常常会得到不一致的结果，其核心问题是没有统一的头发中有机污染物的样品采集、前处理以及仪器分析的技术规范。譬如，有研究认为，距离头皮不同长度的头发，由于受到内、外暴露的时间长短不一样，存在显著的纵向富集规律；也有不同研究结果显示，在头部不同位置采集的头发，其污染物浓度也具有明显差异；更有研究表明，染发会直接破坏头发结构，从而导致头发内贮存的污染物流失，而染发剂更是会直接污染头发，导致监测结果不准确。此外，不同研究采用不同的头发清洗策略，所得到的结果也会存在较大差异。然而，针对头发中有机污染物的监测，目前国内外均无规范化头发样品采集方式、前处理手段和内暴露评估方法的相关标准或技术规范。因此，有必要从头发采样方法、清洗策略、样品制备、定量分析、内暴露评估等方面着手，建立头发有机污染物监测与内暴露评估技术规范。

2.3 国家及环保主管部门环境健康管理体的要求

通过建立头发有机污染物监测与内暴露评估技术规范，从头发样品采集、样品前处理、内暴露量评估等多方面全方位着手，针对不同理化性质的有机污染物，建立头发作为人体有机污染物暴露生物监测材料的科学监测方法，为应用头发作为暴露标志物来评估有机污染物对人体的健康影响提供切实可行、结果可信的技术手段，增强行业间的数据互通互联，推动头发作为暴露标志物在医学和流行病学上的应用。

本标准的编制是实现全国范围有机污染物人体暴露调查的关键手段，是落实中华人民共和国环境保护法第三十九条“国家建立、健全环境与健康监测、调查和风险评估制度；鼓励和组织开展环境质量对公众健康影响的研究”；健康中国 2030“建立覆盖污染源监测、环境质量监测、人群暴露监测和健康效应监测的环境与健康综合监测网络及风险评估体系”；中共中央 国务院关于加快推进生态文明建设的意见中“提高环境风险防控和突发环境事件应急能力，健全环境与健康调查、监测和风险评估制度”等要求的具体举措，对于健全我国环境健康监测技术体系将起到重要作用。

3 国内外头发有机污染物监测与内暴露评估技术研究进展

人体生物监测能够直接提供人体污染物内暴露和早期效应信息，对客观评估污染物暴露的健康风险，指导相关标准规范的制修订具有重要意义。长期以来，血液和尿液等体液样品被广泛应用于污染物的人体生物监测，特别是血液被认为是进行污染物人体内暴露监测的“金标准”。然而，由于血液在样品采集、保存和运输等方面存在较高要求，对儿童等敏感

人群的采样尤为困难，难以应用于大规模人群暴露评估。为此，以头发为代表的替代型人体暴露监测工具，开始受到越来越多的研究关注。头发主要由蛋白质（65-95%）、水（15-35%）和脂质（1-9%）组成，生长速度大约为 10 毫米/月，生长期的头发由毛囊周边的毛细血管提供营养物质，在此过程中，血液中的有机污染物等外源物质也随之进入头发。因此，头发中的污染物含量能够在某种程度上反映人体内负荷，从而使头发成为监测污染物人体内暴露的潜在工具之一。

头发是人体的一种排泄“器官”，其中一些污染物的含量已被证实高于血液和尿液。与其他生物监测工具相比，头发在样品采集、运输和保存方面优势明显。与血液相比，头发是一种非侵入性的采样方式，容易被受试人群接收，采样难度及成本大幅降低。与血液、尿液仅能反映过去几天到数周的暴露情况不同，头发能够反映其生长期间的污染物长期（通常可达数月）暴露情况，同时根据头发的生长周期进行分段取样分析，还能够实现对污染物暴露的历史回溯，了解不同时期的暴露差异。此外，头发已被有效应用于污染物过量暴露监测，并且适用于人群暴露的前瞻性试验研究以及识别环境暴露的高风险人群。

随着化合物分析检测技术的不断发展，人体样品中痕量污染物的定量难题得以突破。近年来，头发因其特有的优势，作为环境污染物人体暴露的潜在生物监测工具获得更加广泛的关注和讨论，在头发中有机污染物的样本采集、前处理和暴露量评估等方面取得了重要研究进展。

3.1 样品采集

头发长期暴露于外部环境，平均生长速率约为 1 cm/月。因此，采集不同长度的头发，由于受到内外暴露的时间长短不一样，反映的暴露时间窗口和暴露量也存在差异。此外，染发会直接破坏头发结果，从而导致头发内贮存的污染物流失，而染发剂更是会直接污染头发，导致监测结果不准确。

汇总头发样品采集技术规范、标准和相关研究发现，公安部 2018 年发布《涉毒人员毛发样本检测规范》，建议采集头皮表面剪取头顶后部长度为 3 cm 以内的头发样品、重量不少于 50 mg；GAA Cooper 于 2015 年发表著作《Anatomy and physiology of hair, and principles for its collection》，对测定药物时的头发样品采集方式提出建议：贴近头顶头皮(0.8 ± 0.1 cm)开始采集，分析 0.5—3 cm 段头发较为适中。刘增林于 1996 年发表文章《头发样品采集与洗涤》，建议测定微量元素时尽量采集枕部贴近头皮的头发样品；国家技术监督局 1995 年发布《生物监测质量保证规范》(GB/T 16126)，建议测定重金属等污染物时采集枕部 2.5 cm 内的头发样品。然而，目前尚未有针对头发中有机污染物监测的样品采集规范或技术标准。

汇总近年来利用头发作为痕量有机污染物的人体暴露监测材料的研究论文发现，头发样品的采集方式逐渐受到研究者的重视。其中，64%的研究者强调贴近头皮进行样品采集，22%的研究者强调采集头顶部的头发样品。研究团队基于距离头皮不同长度的分段头发样品中有有机氯农药、阻燃剂类有机污染物暴露特征的研究结果，通过模型拟合，获得能够代表 90% 内源暴露有机污染物的距头皮端头发长度最大约为 1.5 cm；在此基础上，考虑需满足头发中不同类型有机污染物分析的样品量，并参考《生物监测质量保证规范》(GB/T 16126)中的方法，本标准推荐采集枕部 2 cm 内的头发样品。

3.2 样品前处理

长期以来，对于头发中有机污染物的前处理方法，特别是清洗方法没有统一的标准，各项研究中所采用的清洗方法往往差异较大，造成相关研究结果难以进行比较。总体而言，对头发进行严格清洗的研究中所报道的污染物含量，大多远低于未对头发进行清洗或进行简单清洗的研究。1978年，国际原子能机构提出用于头发重金属分析的清洗方法，分别采用丙酮/水/丙酮分三次清洗头发样品，但该方法对有机污染物的清洗效果尚不明确。

头发中有机污染物的清洗方法仍处于发展阶段，目前国内外还没有相应的标准化方法可供参考，不同研究中所采用的清洗方法也存在较大差异。总体而言，现有的研究主要采用三种不同类型的清洗液，包括疏水性有机溶剂、表面活性剂和去离子水。

一项对头发中多环芳烃清洗效果的研究评估了甲醇、正己烷和二氯甲烷三种有机溶剂，发现尽管大部分可去除的目标物在第一次清洗过程中被去除，但在第二次和第三次清洗过程中仍有少部分目标物被去除。由于有机溶剂也同时用于头发内暴露部分有机污染物的萃取，目前大部分研究倾向于避免使用有机溶剂的温和清洗方法。采用表面活性剂清洗头发的研究发现，清洗后头发样品中二噁英的含量分别降低了50%以上，且多次清洗未能进一步提高去除率，表明采用表面活性剂清洗一次可以有效去除头发外暴露部分的二噁英；对头发中多氯联苯的研究也发现了类似的结果，经洗发剂清洗一次后的头发样品中多氯联苯的含量降低了约30%，其中低氯代同系物的含量下降幅度更大。由于头发中的低氯代同系物一般被认为更多的来自于空气和颗粒物等外暴露，该研究进一步证实了清洗对头发外暴露有机污染物的去除效果。结合相关研究报道，编制组系统评估了超纯水、10%洗发剂、有机溶剂三种清洗方法对头发表面污染物的去除效果的研究，通过扫描电镜检查清洗后的头发样品发现，40℃超纯水清洗能够有效去除头发的外暴露污染。同时，该方法操作简便，且不会对发质造成损伤。因此，本标准推荐使用该方法进行头发样品的清洗。

3.3 内暴露量评估

头发中有机污染物的来源包括通过血液传输的内暴露，以及与头发接触的空气、灰尘等外部环境所带来的外暴露。有效区分头发中有机污染物的内、外暴露，准确定量头发中内暴露部分有机污染物的含量，是采用头发作为人体内暴露生物监测工具的关键环节。目前文献报道的区分头发中有机污染物内、外暴露的方法主要可分为直接法和间接法两大类，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。

(1) 生物标志物分析法

生物标志物监测已广泛应用于有机污染物的暴露评估，但现有的研究大多关注血液、尿液等传统监测材料，对头发中污染物生物标志物的研究相对有限。由于生物标志物大多为有机污染物进入人体后的生物转化产物，其在灰尘、空气等环境介质中的含量相对较低甚至难以检出，因此可以认为头发中的生物标志物基本上来自内暴露，从而实现头发中有机污染物内、外暴露的区分。动物暴露实验发现，大鼠毛发中能够检出苯并[a]芘的生物标志物（四羟基苯并[a]芘）；一项对电子垃圾拆解工人头发中多环芳烃（PAHs）及其羟基化代谢产物（OH-PAHs）的研究发现，头发中OH-PAHs的组成特征与尿液具有一定的相似性；而一项对头发和尿液中28种内分泌干扰物的研究发现，邻苯二甲酸酯代谢产物（MEHP）的浓度存在显著相关，表明生物标志物分析法能够在一定程度上直观反映人体污染物内暴露水平。

(2) 手性特征分析法

一般认为只有生物过程能够改变手性化合物的对映体分数 (EF), 因此灰尘、空气等外暴露部分的手性化合物进入头发的过程中不会改变其手性特征, 而通过血液进入头发的内暴露部分的手性特征很可能出现变化, 从而区分头发中手性化合物的内、外暴露贡献。一项对电子垃圾拆解工人头发中手性多氯联苯 (PCBs) 的研究发现, CB-95 为外消旋 ($EF=0.500 \pm 0.009$), 与灰尘相似, 但 CB-132 的 EF 值 (0.481 ± 0.030) 偏离幅度较大, 并且低于灰尘中的 EF 值 (0.493 ± 0.008), 表明化合物的手性特征可以用于识别头发中手性有机污染物的内、外暴露。在此基础上, 研究人员进一步对比了头发与血清和空气中手性 PCBs (CB-95、CB-132、CB-183) 的 EF 值, 发现头发与空气中 PCBs 的手性特征相近, 与血清差异较大, 进一步表明外暴露是头发中手性 PCBs 的主要来源; 以 PCB-132 的手性特征为指标计算得到分段头发样品中外暴露 (灰尘) 的贡献从 0-3cm 段的 53% 逐渐提高到 18-21cm 段的 75%, 表明化合物手性特征分析法具有揭示头发中有机污染物内、外暴露贡献的潜力。

(3) 代谢产物比值分析法

对于人体和环境介质中均存在有机污染物母体及其代谢产物的情况, 可利用母体化合物与其代谢产物的比值在头发纤维组织结构中固定不变的特征, 建立二元混合模型对头发中目标物的来源进行定量计算, 如一项对头发中 DDTs 来源的研究, 利用头发、血液与灰尘中 DDT 与其代谢物 DDE 的比值, 建立了二元混合模型, 计算得出男性和女性头发中外源 DDTs 的占比分别为 11% 和 20%。

(4) 同系物组成分析法

有机污染物进入人体等生物体后会发生一系列复杂的生物转化, 导致其在生物体内的组成特征与环境介质存在较大差异。因此, 通过分析头发与其内 (如血液等)、外暴露源 (如灰尘等) 中有机污染物的组成特征差异, 就可能实现对头发中有机污染物的内、外源解析。一项对比头发、血清和灰尘中多溴联苯醚 (PBDEs) 组成特征的研究发现, 采用 BDE99/47 和 BDE209/207 的比例关系分别指示低溴和高溴代同系物的组成模式, 能够计算出头发中 15% 的高溴代同系物和约 60% 的低溴代同系物来自外暴露; 一项对头发、血清和室内灰尘中滴滴涕 (DDT) 的研究发现, 根据 p,p' -DDT/ p,p' -DDE 的比值可以估算出男性和女性头发中外源 DDT 的占比分别为 12% 和 20%; 根据垃圾焚烧厂工人血液、飞灰和烟道气中二噁英的组成特征, 可以估算出垃圾焚烧厂工人头发中约 $37 \pm 34\%$ 为内暴露 (血液), $61 \pm 39\%$ (烟道气) 和 $3.2 \pm 9.4\%$ (飞灰) 为外暴露。

上述 4 种方法对头发中有机污染物的暴露量评估各有其适用范围, 应根据不同有机污染物的类型特点和检测条件选用不同的方法。

4 编制原则

头发有机污染物监测与内暴露评估技术规范制订遵循以下原则:

(1) 以技术为依据

标准的制订应建立在头发中有机污染物监测与内暴露评估技术发展水平的基础上, 既要体现技术的先进性, 同时也要具有可操作性。

(2) 分类指导原则

不同类型有机污染物的前处理和内暴露评估方法不同, 本标准分别针对不同类型的有机

污染物制订相应的监测与内暴露评估技术规范，以达到分类指导的目的。

(3) 前瞻性原则

目前，我国头发中有机污染物监测与内暴露评估技术的研究与欧美发达国家处于并跑水平，亟待完善已取得的研究成果，本标准在制订过程中将充分考虑这一情况，以保证制订出具有一定前瞻性的标准。

(4) 参考国内外同类标准

在标准制订过程中，对国内外相关标准及研究成果进行分析研究，但不照搬国外标准，而是充分汲取其先进经验。

(5) 阶段性原则

任何标准都不是一成不变的，应随着技术的进步不断完善，定期对标准进行修订。

5 主要技术内容说明

5.1 层次框架

本技术规范由 7 部分组成，包括：

- 1 范围
- 2 规范性引用文件
- 3 术语和定义
- 4 工作程序
- 5 技术要求
- 6 质量控制
- 7 监测报告编制

5.2 技术要点

5.2.1 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。

5.2.2 规范性引用文件

本准主要引用了以下 8 个规范性文件，具体引用内容如下：

编号	文件号	规范性引用文件	引用内容
1	GB/T 16126	生物监测质量保证规范	样品采集和前处理
2	GA/T 169	法医学物证检材的提取、保存与送检	样品采集和前处理
3	HJ 630	环境监测质量管理技术导则	样品采集与样品分析
4	HJ 839	环境与健康现场调查技术规范 横断面调查	监测人数的确定
5	HJ 875	环境污染人群暴露评估技术指南	暴露量评估部分
6	SF/T 0111	法医临床检验规范	样品采集与样品分析
7	GA/T 1634-209	毒品检验 气相色谱和气相色谱-质谱法	样品采集与样品分析
8	DB 35/T 2014	生物检材中毒品及其代谢物分析操作规程	样品采集与样品分析

5.2.3 术语和定义

GB/T 16126 与 HJ875 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。此外，本标准还规定

了3个术语和定义，主要如下：

(1) 内源暴露 **Internal exposure**: 指通过摄入、吸入、吸收等方式进入并赋存于体内的污染物。改自日本环境省《提供辐射对健康影响的基本信息的小册子》内部和外部暴露 [教育部] (env.go.jp)。原文为：“Conversely, internal exposure is caused (i) when a person has a meal and takes in radioactive materials in the food or drink (ingestion); (ii) when a person breathes in radioactive materials in the air (inhalation); (iii) when radioactive materials are absorbed through the skin (percutaneous absorption); (iv) when radioactive materials enter the body from a wound (wound contamination); and (v) when radiopharmaceuticals containing radioactive materials are administered for the purpose of medical treatment.”。译文为：“相反，内照射是由以下情况引起的：(i)当一个人吃饭时，在食物或饮料中摄入放射性物质（摄取）；(ii)当一个人吸入空气中的放射性物质（吸入）；(iii)当放射性物质通过皮肤吸收（经皮吸收）；(iv)当放射性物质从伤口进入身体（伤口污染）；以及(v)当为医疗目的而服用含有放射性物质的放射性药物时”。

相比于内源性暴露 **endogenous exposures**，内源性暴露，通常是中间代谢或生物合成的产物，其水平通过积极的代谢和/或排泄途径维持。由于这里的外源暴露大部分指污染物进入人体后，经血液循环最终富集于头发的部分，较少涉及代谢/生物合成，因此这里使用 **Internal exposure** 以与内源性暴露进行区分。

(2) 外源暴露 **External exposure**: 指接收来自地面或空气等环境存在的污染物。引自日本环境省《提供辐射对健康影响的基本信息的小册子》内部和外部暴露 [教育部] (env.go.jp)。原文为：“External exposure means to receive radiation that comes from radioactive materials existing on the ground or in the air, or attached to clothes or the surface of the body”。译文为：“外源暴露是指接受来自地面或空气中存在的、或附着在衣服或身体表面的放射性物质的辐射”。

为了与“**Internal exposure**”形成成对定义因此这里使用“**External exposure**”作为定义。

(3) 化学质量平衡模型 参考自环境空气颗粒物来源解析 化学质量平衡（CMB）模型计算技术指南（征求意见稿）。

5.2.4 工作程序

本标准主要参考《生物监测质量保证规范》（GB/T 16126）、《环境污染人群暴露评估技术指南》（HJ 875），确定头发有机污染物监测与内暴露评估的程序。本标准将头发有机污染物监测与内暴露评估技术划分为样品采集、样品分析、内暴露量评估和不确定性分析四个相互联系的部分。

5.2.5 样品采集

在样本采集前，应根据研究的内容，制定详细的样本采集方案，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。

本标准参考《生物监测质量保证规范》（GB/T 16126）“4.采样人群”中的相关规定，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。同时，应要求监测对象于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，以免对监测结果造成干扰。

监测人数确定方法和程序参考《环境与健康现场调查技术规范 横断面调查》（HJ

839-2017)“7.2.2.2 调查人群的选择”部分内容进行要求,以保证抽样人群的代表性。同时,为满足统计学要求,参考 GB/T 16126 相关规定,要求监测的人数不宜小于 50 人。

问卷调查部分内容参考 HJ 839 “7.2.2.3”进行要求。

头发样品采集方式参考 GB/T 16126,并结合研究团队前期研究进行要求。枕部区域的头发生长速率差异最小,因此应从枕部区域、贴近头皮处采集头发样品。研究团队基于距离头皮不同长度的分段头发样品中有机氯农药、多氯联苯、得克隆和多溴联苯醚等有机污染物暴露特征的研究结果,通过模型拟合,获得能够代表 90%内源暴露有机污染物的头发分度长度最大约为距离头皮端 1.5 cm;同时,考虑分析头发中不同类型有机污染物对样品量的需求,参考《生物监测质量保证规范》(GB/T 16126)中的方法,本标准推荐采集枕部 2 cm 内的头发样品,以反映近期人体有机污染物暴露特征。为确保头发中有机污染物,特别是二噁英(PCDD/Fs)等超痕量有机污染物,能够有效检出,并留存足够的样品以备复检或作为平行样,参照《毒品检验 气相色谱和气相色谱-质谱法》(GA/T 1634-209)相关要求,规定采集的头发样品量不宜少于 1.0 g。

5.2.6 样品分析

(1) 头发清洗

头发样品清洗方法参考《Polychlorinated biphenyls in human hair at an e-waste site in China: Composition profiles and chiral signatures in comparison to dust》、《Simultaneous analysis of typical halogenated endocrine disrupting chemicals and metal(loid)s in human hair》等研究论文,基于扫描电镜观察,分别比较了超纯水和不同有机溶剂的清洗效果。经过 Milli-Q 超纯水在 40 °C 摇床振荡清洗两次后的头发在扫描电镜下的表层形态如图 1 所示。与未经过清洗的头发相比,经过 Milli-Q 超纯水清洗的头发表层的污染物明显被去除,并且头发发干的角质层也很完整,发干的表层结构没有明显的被破坏的痕迹。

利用 10%的洗发水清洗后,三个重复样品中有两个样品的发干的表层还有明显的污染物残留,头发表层的污染物去除并不彻底。将本次结果和试验流程,与用 Milli-Q 超纯水清洗试验对比分析后发现,表层污染物去除不彻底的原因可能是振荡清洗的时间较短,头发表层污染物没有完全脱离。但是,考虑到洗发水中的化学成份可能会萃取出头发生物结构内所含有的污染物,本次试验未延长使用洗发水清洗的时间。

使用丙酮、正己烷和正己烷/二氯甲烷的混合液为清洗溶剂处理后的头发表层的污染物的去除效果与利用 Milli-Q 超纯水清洗试验的效果一样,发干表层的污染物完全去除,又能维持发干的角质层完整。但是,在使用二氯甲烷作为清洗溶剂时,三个处理中有一个处理的头发发干在扫描电镜观察下可见表层结构明显被破坏,从而有可能导致皮脂层内部所含物质向外释放,从而影响研究结果。因此,二氯甲烷不宜作为头发的清洗溶剂。

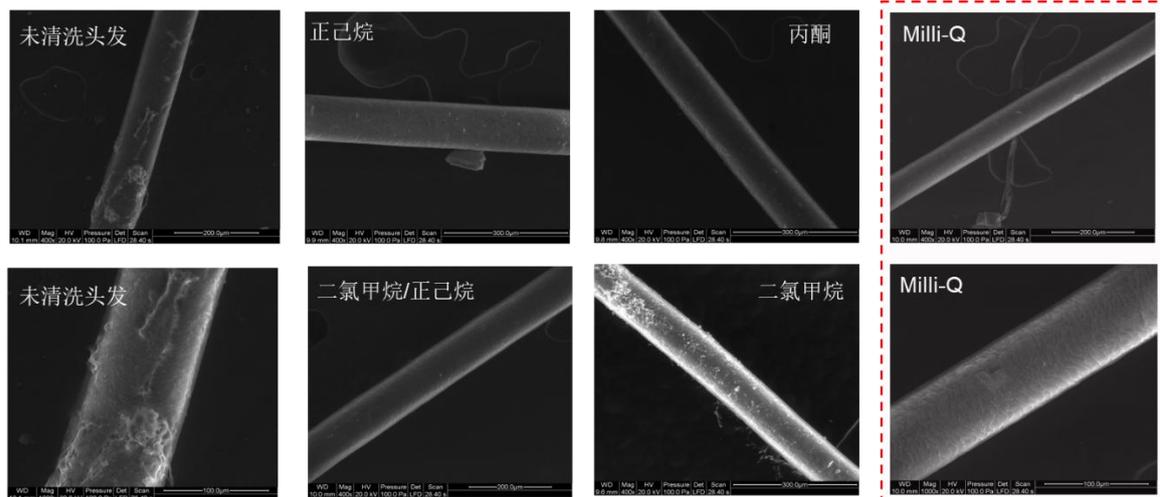


图 1 未清洗及采用不同方式清洗后头发表层形态

在选择头发清洗方式时，一般有如下几个原则：第一，外层的污染物经过清洗后被完全除掉。这些污染物所占头发的表面积较大，其中目标污染物的浓度较高，明显会影响最终的分析结果。另外，通过观察发现，这层污染物与头发并不是化学的结合，会比较容易清除；第二，清洗过程中，所使用的溶剂不能渗入头发内部，否则会影响头发中生物来源污染物的浓度；第三，清洗方法使用的溶剂应容易被去除，不致影响头发的重量和质量。本研究通过对比不同溶剂和清洗方式对头发表层污染物的去除效果，最后发现利用 Milli-Q 超纯水在 40 °C 下清洗头发是最佳的去除头发表层吸附的污染物的方式。虽然利用有机溶剂清洗外层吸附污染物的效果也较好，但是，有机溶剂可能会萃取出头发表层生物结构中本身含有的有机污染物。因此，在测定头发中有机污染物的试验中，不推荐使用有机溶剂清洗头发。

(2) 样品制备

根据监测的目标有机污染物不同，头发样品制备可分别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。

对有机磷酸酯 (OPEs)、邻苯二甲酸酯 (PAEs)，以及二噁英 (PCDD/Fs)、有机氯农药 (OCPs)、多氯联苯 (PCBs)、得克隆 (DPs)、多溴联苯醚 (PBDEs) 和六溴环十二烷 (HBCDs) 等持久性有机污染物 (POPs)，因其在酸性条件下稳定，通常采用浓硝酸 (HNO₃) /过氧化氢 (H₂O₂) 混合溶液消解头发样品，经有机溶剂萃取、固相萃取净化后，使用气相色谱-质谱或液相色谱-质谱进行分析。相关方法参考《Analysis of polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecanes, and legacy and emerging phosphorus flame retardants in human hair》、《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》、《Hair and nails as noninvasive biomarkers of human exposure to brominated and organophosphate flame retardants》以及《PCDD/Fs in paired hair and serum of workers from a municipal solid waste incinerator plant in south China: Concentrations, correlations, and source identification》等研究论文。

对多环芳烃 (PAHs) 及其羟基化代谢物 (OH-PAHs) 等不耐酸性、但在碱性条件下相对稳定的有机污染物, 可采用氢氧化钠 (NaOH) 水溶液消解头发样品; 相关方法参考《Determination of hydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in human hair by gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry》等研究论文。而对于全氟或多氟化合物 (PFASs) 以及双酚 A (BPA) 及其类似物等有机污染物, 因其既不耐强酸又不耐强碱的特性, 可参考《Development of extraction methods for the analysis of perfluorinated compounds in human hair and nail by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry》和《Exposure assessment to parabens, bisphenol a and perfluoroalkyl compounds in children, women and men by hair analysis》等研究论文, 使用球磨仪将清洗后的头发样品研磨成粉状或簇状, 并充分混匀后采用有机溶剂直接萃取目标化合物。

5.2.7 内暴露量评估

头发中有机污染物的内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:

(1) 生物标志物分析法

有机污染物的生物标志物普遍为其进入人体后的生物转化产物, 其在灰尘、空气等环境介质中的含量相对较低甚至难以检出。因此, 头发中的生物标志物可用于直接反映人体有机污染物的暴露量, 可参考《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》等报道的相关方法。

(2) 手性特征分析法

参考《Polychlorinated biphenyls in human hair at an e-waste site in China: Composition profiles and chiral signatures in comparison to dust》相关方法, 基于“仅生物过程才能够改变手性化合物的对映体分数 (EF)”的前提, 利用 Chirasil-Dex 和 BGB-172 色谱柱首次在人体头发和血液样品中成功拆分出 PCB95、PCB132 和 PCB183 的手性对映异构体, 进而分析配对的头发和血液样品, 以及大气和灰尘等环境介质中手性 PCBs 的对映异构体组成分数 (EF), 结合二元混合模型, 估算获得外源暴露对头发中 PCBs 贡献超过 50%。

(3) 代谢产物比值分析法

参考研究论文《Levels and sources of brominated flame retardants in human hair from urban, e-waste, and rural areas in South China》和 Dichloro-diphenyl-trichloroethanes (DDTs) in human hair and serum in rural and urban areas in South China》等报道的相关方法, 利用 DDTs 的生物代谢特征, 即 DDT/DDE 的比值在头发纤维组织结构中固定不变的特征, 建立二元混合模型对头发中 DDTs 的来源进行定量计算, 结果表明, 头发中 DDT 的内源贡献为 88%, 外源为 12%。

(4) 同系物组成分析法

参考研究论文《Levels and sources of brominated flame retardants in human hair from urban, e-waste, and rural areas in South China》、Dichloro-diphenyl-trichloroethanes (DDTs) in human hair and serum in rural and urban areas in South China》和 PCDD/Fs in paired hair and serum of workers from a municipal solid waste incinerator plant in South China: Concentrations,

correlations, and source identification》等报道的相关方法，通过分析头发与其内（如血液等）、外暴露源（如灰尘、空气等）中 PBDEs 和 PCDD/Fs 等有机污染物的组成特征差异，结合化学平衡模型，获得头发中 PCBs 来源于室内空气、灰尘和血液的比例分别为 64 %、9%和 27%；低溴代 PBDEs 来源于室内空气、灰尘和血液的比例分别为 12%、40%与 48%；而垃圾焚烧厂工人头发中 PCDD/Fs 来源于烟气、飞灰和血液的比例分别为 61%、2%与 37%。

5.2.8 不确定性分析

由于知识的不足、数据的不完整或者信息的不一致等，造成的监测和评估结果偏性称为不确定性。它贯穿于整个过程，主要由客观存在的差异性（如人群内部各个体本身的异质性或多样性）、已有认知的不完全性（如现有科学知识的不足）、监测和评估方法本身（如模型的有效性）的误差等导致，将直接或间接引起评估结果的模糊与不稳定性问题。

对头发有机污染物监测与内暴露评估技术规范全过程的不确定性因素进行综合分析，说明监测和评估过程哪些方面充分依据、哪些方面由于可利用资料有限或对生物转化机理了解不多而存在不足之处，对监测和内暴露评估各个阶段的判断和总的结论的可信度予以评价，并作为监测报告的正式内容记录在案，称为不确定性分析。进行不确定性分析，一方面是为了更好的应对或降低监测和评估中的不确定性，使结果更加科学；另一方面是为了提供监测和评估的全面信息，提供给环境管理者或决策者相对准确的信息，从而更容易被管理者和公众接受。目前，对监测和评估过程不确定性的描述并没有统一模式，但是在进行监测和评估的过程中，必须对可能存在的不确定性进行分析，包含：头发样品采集、运输、保存、分析和内暴露量评估过程中存在哪些不确定性，这些不确定性是如何产生的，对监测和评估结果造成何种影响。

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，由于评估过程所用数据大都是各项监测结果的平均值或单一测量值，对于监测人群而言，这些参数存在一定的变异特征与概率分布，可通过蒙特卡洛模拟法和模型参数敏感性分析等方法进行不确定性分析。

6 对实施本标准的建议

本技术规范为现阶段指导性技术规范。建议标准发布实施后，根据标准实施情况适时对本标准进行修订，同步加强相关科学研究。