

超高效液相色谱-高分辨质谱非靶向筛查化妆品中 新型全氟和多氟烷基化合物

李欣玲^{1,3} 杨涛^{1,3} 梁文耀² 谭建华^{*2} 彭先芝¹

¹(中国科学院广州地球化学研究所, 先进环境装备与污染防治技术全国重点实验室, 广州 510640)

²(广州质量监督检测研究院, 广州 511447) ³(中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 化妆品是全氟和多氟烷基化合物(PFASs)人体暴露的重要来源之一,通过皮肤直接接触影响人体健康。本研究采用超高效液相色谱-串联四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱(UHPLC-Q-Orbitrap HRMS),根据肯德里克质量缺陷(KMD)理论,建立了化妆品中PFASs的非靶向筛查方法。样品经过超声萃取后,采用UHPLC-Q-Orbitrap HRMS进行分析,选择一级全扫描(Full MS)和数据依赖的二级子离子扫描模式(dd MS²)获取质谱数据。通过建立PFASs化学品库,采用自建的R语言模块进行数据处理。样品保留KMD值在0.85~1或0~0.15范围内的质谱峰,进行库内和库外匹配;当满足KMD值偏差(δ_{KMD})<0.001且CF₂质量误差(δ_{MS})<15 ppm(10^{-6})时,则认为其为潜在的PFASs同系物。根据母离子、二级碎片(MS²)以及保留时间(RT)与自建PFASs化学品库中PFASs的匹配程度,将筛选出的潜在PFASs分为5级置信度(CL1~CL5)。采用此方法在13种市场在售化妆品和8种化妆品原料中筛查出15类CL3及以上置信度的PFASs,包括全氟丁醇、氢代全氟烷基磺酸和氯代全氟烷基磺酸等,浓度范围为1.9~98.1 ng/g。本研究建立的非靶向筛查技术能够简单便捷地筛查化妆品中的PFASs及其同系物,为管控化妆品中添加的PFASs提供了技术支撑。

关键词 全氟和多氟烷基物质; 化妆品; 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱; 肯德里克质量缺陷; 非靶向筛查

全氟和多氟烷基物质(PFASs)是一类氢原子全部或部分被氟原子取代的有机合成化合物^[1],具有优异的疏水疏油性和热稳定性等特性^[2-3],广泛应用于化妆品^[4-5]、纺织品^[6]、食品包装^[7]以及水成膜泡沫灭火剂^[8]等消费品和工业产品中,通常用作表面活性剂、乳化剂和成膜剂等。由于PFASs具有持久性、生物累积性和毒性^[9],如果被释放到环境中很难被降解,威胁生态系统安全和人体健康^[10-11]。一些长链PFASs,如全氟辛酸(PFOA)和全氟辛酸磺酸(PFOS)等,已被列为持久性有机污染物,在许多国家被限制生产和使用^[12-13]。同时,一些新型和短链的PFASs不断出现,作为长链的替代品以满足市场需求,导致环境中的PFASs成分更加复杂^[14-15]。

近年来,欧盟、美国及其它国家/地区相继出台了针对PFASs的限制措施。2024年12月,欧盟理事会正式通过《包装和包装废弃物法规》(PPWR),限制在食品包装中使用PFASs^[16]。自2025年起,美国明尼苏达州在化妆品和清洁产品等11类产品中禁止故意添加PFASs^[17]。新西兰环境保护署也宣布,自2026年12月31日起,将全面禁止进口和生产含有PFASs的化妆品^[18]。根据经济合作与发展组织(OECD)对PFASs的定义,在PubChem数据库中有700多万种化合物可归类为PAFSs^[19],这给研究人员带来了巨大的挑战。目前,对环境中PFASs的检测方法主要有酶联免疫吸附分析法(ELISA)^[20]、电化学传感器法^[21]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[22]以及液相色谱-质谱联用法(LC-MS/MS)^[23]等,然而这些研究主要集中在靶向分析方法,难以涵盖所有的PFASs。得益于高分辨质谱(HRMS)技术的发展,在缺乏标准物质的情况下,非靶向分析可通过HRMS获得精确的质谱数据,利用特征离子碎片搜索^[24]和肯德里

2024-08-19 收稿; 2025-03-01 接受

中国科学院广州地球化学研究所先进环境装备与污染防治技术全国重点实验室开放课题项目(No. SKLOG2024-01)和广州市NQi-质量安全科技协同创新中心项目(No. 2023B04J0407)资助。

* E-mail: tanjianhua0734@aliyun.com

克质量缺陷分析(KMD)^[25]等方法,借助计算模拟筛查和识别环境介质中未知新污染物包括 PFASs,已在污水、污泥等介质中筛查出数百种具有新型结构的 PFASs 及其同系物,如全氟醚羧酸、卤代 PFASs 和全氟烷基磺酸酯等^[26-29]。

随着人们生活水平不断提高,化妆品市场快速发展,化妆品中 PFASs 的使用也引起了广泛关注。近年来,在美国、瑞典、日本和韩国等国的化妆品中已经检测出多种 PFASs^[30-34],如 Bälán 等^[34]确定了美国在售化妆品中报告的 50 种 PFASs 成分,其中,剃须膏和凝胶、头发护理产品、面部清洁剂、防晒产品、乳液和保湿霜中 PFASs 的含量占总 PFASs 含量的 90%以上。Schultes 等^[32]在瑞典市场的化妆品中检测到全氟庚酸(PFHpA)、全氟己酸(PFHxA)和全氟烷基磷酸酯(PAPs)等 PFASs。Harris 等^[30]通过靶向和可疑筛查,确认化妆品和个人护理产品中含有多种 PFASs,包括 PFOA、PFOS、PFHxA 和多氟烷基磷酸酯等,其中,检出的多氟烷基磷酸酯的含量高达 1080 $\mu\text{g/g}$ 。然而,目前化妆品中 PFASs 的研究主要集中在传统的 PFASs,如全氟烷基羧酸(PFCAs)、全氟烷基磺酸(PFSAs)和 PAPs 等,而关于化妆品中其它新型 PFASs 的检测研究鲜见报道。

本研究采用超高效液相色谱(UHPLC)-四极杆/静电场轨道阱(Q-Orbitrap)HRMS,利用 KMD 策略,结合自建的 R 程序模块,构建了化妆品中 PFASs 的非靶向筛查方法。通过二级质谱(MS^2)和数据库匹配,对筛选出的 PFASs 进行置信水平(CL)分级,并进行定量和半定量分析。本方法可用于筛查识别化妆品中新型 PFASs,为化妆品的生产和使用规范管理提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Vanquish 超高效液相色谱-Q-Exactive 四极杆静电场轨道离子阱高分辨质谱联用系统(美国赛默飞世尔科技公司); CPA225D 分析天平(德国赛多利斯集团公司); IKA MS3 旋涡振荡器(德国艾卡公司); KQ-250DV 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); 3K15 高速离心机(德国西格玛公司); BF-2000 型氮气吹扫浓缩仪(八方世纪科技有限公司)。

含 15 种 PFASs 标准物质的混合溶液,纯度大于 98%,包括全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一酸(PFUDA)、全氟丁烷磺酸钾(L-PFBS)、全氟戊烷磺酸钠(L-PFPeS)、全氟己烷磺酸钠(L-PFHxS)、全氟庚烷磺酸钠(L-PFHpS)、全氟辛烷磺酸钠(L-PFOS)、全氟壬烷磺酸钠(L-PFNS)、全氟癸烷磺酸钠(L-PFDS)和全氟十二烷磺酸钠(L-PFDoS),以及 13 种同位素标记内标混合溶液(MPFAC-MXA),包括 $^{13}\text{C}_4$ -全氟丁酸(MPFBA)、 $^{13}\text{C}_5$ -全氟戊酸(M5PFPeA)、 $^{13}\text{C}_5$ -全氟己酸(M5PFHxA)、 $^{13}\text{C}_4$ -全氟庚酸(M4PHpA)、 $^{13}\text{C}_8$ -全氟辛酸(M8PFOA)、 $^{13}\text{C}_9$ -全氟壬酸(M9PFNA)、 $^{13}\text{C}_6$ -全氟癸酸(M6PFDA)、 $^{13}\text{C}_7$ -全氟十一酸(M7PFUDA)、 $^{13}\text{C}_2$ -全氟十二酸(MPFDoS)、 $^{13}\text{C}_2$ -全氟十四酸(M2PFTeDA)、 $^{13}\text{C}_3$ -全氟丁烷磺酸(M3PFBS)、 $^{13}\text{C}_2$ -全氟己烷磺酸(M3PFHxS)和 $^{13}\text{C}_8$ -全氟辛烷磺酸(M8PFOS),纯度大于 98%。上述溶液均购自加拿大惠灵顿实验室公司。甲醇(质谱纯,德国默克公司); NaOH(分析纯)、HCl(优级纯)和氨水(分析纯)(广州化学试剂厂); 甲基叔丁基醚(色谱纯,瑞典欧普森公司); 500 mg 石墨化碳黑(CNWBOND Carbon-GCB)固相萃取小柱(上海安谱科学仪器有限公司)。实验用水为美国 Millipore 公司的超纯水系统制备的超纯水(18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 样品

13 种化妆品购于广州市本地某市场,包括 6 种防晒类、3 种粉底类、2 种美白类和 2 种润肤类化妆品;另从广州市某企业获得 8 种化妆品原料。所有样品均在常温下密封保存。

1.3 化妆品中 PFASs 的萃取

化妆品中 PFASs 的萃取参考文献^[30]的方法并略做改进。将 0.1 g 样品置于 15 mL 聚丙烯离心管中,加入 50 μL 100 ng/mL 混合同位素内标溶液,再加入 5 mL 甲醇和 0.5 mL 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液,涡旋振荡 5 min,超声辅助提取 30 min;以 8000 r/min 离心 10 min,上清液转移到洁净的离心管中;在剩余的样品中加入 5 mL 甲醇,采用上述相同的程序进行提取,合并提取液,并加入 50 μL 2 mol/L 的 HCl,氮吹

至 1 mL; 采用 CNWBOND Carbon-GCB SPE 柱(500 mg)进一步净化样品,以 10 mL 含 5% NH_4OH 的 MTBE-MeOH(90:10, V/V)溶液洗脱,洗脱液在高纯 N_2 气流下蒸发至干后,以甲醇溶解定容至 500 μL 。

1.4 UHPLC-Q-Orbitrap HRMS 分析

1.4.1 液相色谱条件

Hypersil Gold C_{18} 柱(50 mm \times 2.1 mm, 1.9 μm); 流动相 A 为 0.01%甲酸溶液,流动相 B 为乙腈。梯度洗脱: 0~0.5 min, 10% B; 0.5~6.5 min, 10%~95% B; 6.5~7.5 min, 95% B; 7.5~8.0 min, 95%~100%; 8.0~11.5 min, 100% B; 11.5~12.0 min, 100%~10% B。柱温 35 $^\circ\text{C}$, 流速 0.3 mL/min, 进样量为 3 μL 。

1.4.2 质谱条件

电喷雾离子源(HESI),采用负离子检测模式;喷雾电压 3.0 kV,毛细管温度 320 $^\circ\text{C}$;辅助气(N_2)流速 12 arb,温度 350 $^\circ\text{C}$;鞘气(N_2)流速 45 arb;质谱数据获取模式为一级全扫描(Full scan)加数据依赖(DDA)的二级子离子扫描模式(dd- MS^2),质量扫描范围为 m/z 100~1500,一级质谱全扫描的分辨率为 70000, dd- MS^2 分辨率为 17500,四极杆隔离窗口为 m/z 1.6,设置 3 个归一化碰撞能量(NCE)为 30、60 和 90 eV。最小自动增益控制目标值(AGC target)设为 8.0×10^3 ,动态背景扣除(Dynamic exclusion)设为 6.0 s。

1.5 PFASs 化学品库的建立

PFASs 化学品库包括上述 15 种 PFASs 标准品,开放化学品数据库 MS-DIAL(<https://systemsomicslab.github.io/compms/msdial/main.html>)获取的 6936 种 PFASs 以及 Compound Discoverer 3.3 软件内嵌数据库中的 238 种 PFASs。

1.6 非靶向筛查方法的建立

筛查流程如图 1 所示。从 HRMS 获取 raw 格式的数据文件,用 MZConvert 转化为 mzXML 格式后,导入自建的 R 筛查模块,进行以下数据分析:使用 R 语言中的“xcms”包进行峰提取,仅保留信噪比(S/N) ≥ 3 且峰强 $\geq 1.0\times 10^5$ 的色谱峰。由于 PFASs 分子组成中大多存在结构单元 CF_2 (49.99681 Da),故使用 KMD 公式将国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)定义的质量转换为 Kendrick 质量^[35],且仅保留 KMD 值为 0.85~1 和 0~0.15 的质谱峰^[36]。同时计算 PFASs 化学品库中 PFASs 的 KMD 值,其值在选取的 KMD 范围之内。将样品的 KMD 值与 PFASs 化学品库中 PFASs 的 KMD 值进行对比,对相同或相似的 KMD 值进行类别分配,并计算潜在同系物母离子与 PFASs 化学品库中相应化合物母离子的 CF_2 质量误差($\delta\text{MS}_{s,d}$)。当满足 KMD 值偏差(δ_{KMD}) < 0.001 且 $\delta\text{MS}_{s,d} < 15$ ppm(10^{-6})时,则认为筛查出的母离子为该类 PFASs 的潜在同系物。对于没有匹配 PFASs 化学品库中的 KMD 值,若存在两个及两个以上的母离子满足 $\delta\text{KMD} < 0.001$ 且 $\delta\text{MS}_{i,j} < 15$ ppm 条件,则推断其为潜在的 PFASs 同系物。PFASs 同系物的色谱保留时间(RT)随其质荷比(m/z)的增大而增加^[37],符合此趋势的母离子即归于同系物候选之列。使用 Xcalibur 对潜在的 PFASs 同系物进行分子式分配,设置通用分子式为 $\text{C}_{1-50}\text{H}_{0-50}\text{O}_{0-10}\text{N}_{0-2}\text{P}_{0-2}\text{S}_{0-2}\text{Cl}_{0-2}\text{F}_{1-60}$,环和双键当量(RDBEs)为 0~5^[8], $\delta_{\text{MS}} \leq 5$ ppm。根据所得的化学式,在自建 PFASs 化学品库、PubChem 以及 ChemSpider 等开放化学品库中进行搜索。

将筛选出的 PFASs 按照文献^[38]的方法进行 CL 分级。MS、 MS^2 以及 RT 均与标准品匹配的 PFASs 为 CL1; 有 MS 和 MS^2 的可能结构,通过诊断碎片可推出其确切结构,或与可疑物数据库匹配的 PFASs 为 CL2; 有 MS 和 MS^2 的可能结构,且可以得出其初步结构的化合物为 CL3; 只有分子式但是结构尚且不能确定的化合物为 CL4; 无分子式但满足非靶向筛查条件的潜在同系物为 CL5(图 1)。

1.7 定量与半定量分析

对 15 种 CL1 级的 PFASs 采用同位素内标校正法进行定量分析;对筛查出的 CL2 和 CL3 级 PFASs 采用与其碳链、结构等相似的 PFASs 标准品校正曲线进行半定量分析,即对于具有羧酸或磺酸基团的化合物,假设其与相同或相近碳链数的 PFASs 标准品具有相同的摩尔响应,进行半定量分析;而对于其它结构的化合物,采用与已有标样最相近的碳链数作为该化合物的半定量标准^[39]。

1.8 质量保证与质量控制(QA/QC)

每次进样前,使用质量校准液校正高分辨质谱。所有容器在使用前均采用超纯水和甲醇润洗 3 次以上。每批样品设置程序空白和溶剂空白样品,以检查潜在的污染。每个样品设置重复样,保留 $S/N \geq 3$ 且

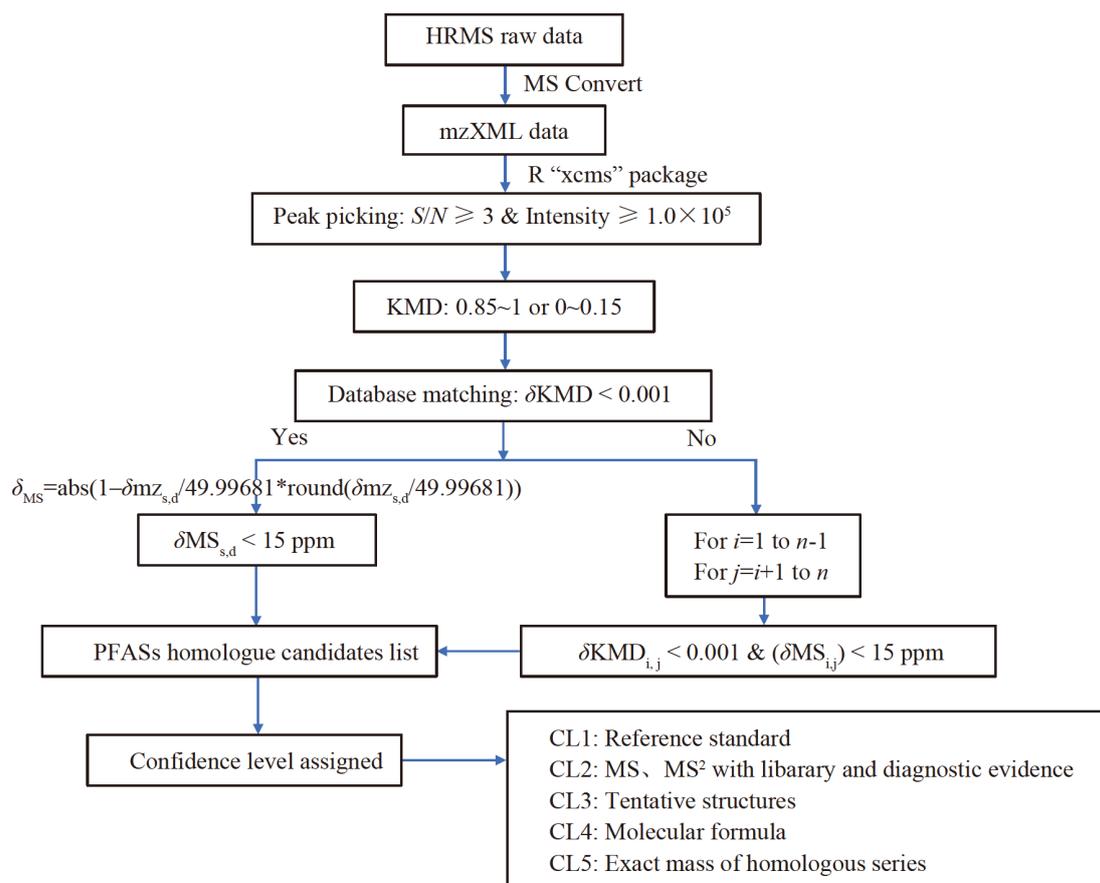


图1 化妆品中全氟和多氟烷基化合物(PFASs)非靶向筛查流程

Fig.1 Workflow for nontarget screening and identification of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in cosmetic products

强度 $>10^5$ 的峰,进行 KMD 分析。将 3 个浓度水平的 PFASs 标准品加入化妆品样品中,测定加标回收率,检验萃取效率。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

采用 Full MS/dd MS² 扫描模式在 ESI⁻ 条件下进行质谱分析并采集数据,即通过 Full scan 选取强度最高的 5 个母离子进行 MS² 扫描。为了提高 PFASs 在质谱中的灵敏度和响应值,优化了气体流速、气压和 NCE 等质谱参数。设置辅助气和鞘气流速分别为 12 和 45 arb、喷雾电压为 3.0 kV,获得响应高和峰形较好的色谱图。为了更准确评估质谱图的信息,设置 NCE 值为 30、60 和 90 eV, AGC 值为 8.0×10^3 ,使样品的离子化效率达到最佳状态,获得更尽可能多的二级碎片离子。采用上述参数采集 15 种 PFASs 标准品的质谱数据。如表 1 所示,15 种目标 PFASs 的质量偏差均小于 0.88 ppm,表明 HRMS 的准确度高,可以实现 PFASs 的精确鉴定,满足非靶向筛查需求。

2.2 方法的性能

使用甲醇配制系列 PFASs 混合标准溶液,通过同位素内标校正进行定量分析,以标准物质和同位素内标的质谱响应比值为纵坐标,进行线性回归分析,结果如表 2 所示。15 种 PFASs 分别在 0.1~10 ng/mL 和 1~50 ng/mL 浓度范围内线性关系良好,线性相关系数(R^2)均大于 0.998。分别按照信噪比(S/N)3 倍和 10 倍确定方法检出限(LOD)和定量限(LOQ),其中, PFCAs 的 LOD 和 LOQ 分别为 0.3 和 1.0 ng/g, PFASs 的 LOD 和 LOQ 分别为 0.06 和 0.20 ng/g。在化妆品中添加浓度水平为 1、2 和 10 ng/g 的 PFASs 混合标准溶液进行测定,每个浓度水平重复 3 次。由图 2 可知,15 种 PFASs 的加标回收率为 $72.1\% \pm 10.2\%$ ~

表 1 15 种 PFASs 标准品的质谱信息

Table 1 Mass spectrometric information of 15 kinds of PFASs standards

化合物 Compound	分子式 Chemical formula	保留时间 Retention time/ min	理论质荷比 Theoretical (<i>m/z</i>)	实测质荷比 Experimental (<i>m/z</i>)	质量偏差 Mass deviation (10 ⁻⁶)
全氟戊酸 PFPeA	C ₅ HF ₉ O ₂	4.25	262.9760	262.9762	0.62
全氟丁烷磺酸 PFBS	C ₄ HF ₉ O ₃ S	5.14	298.9430	298.9430	0.20
全氟己酸 PFHxA	C ₆ HF ₁₁ O ₂	4.96	312.9728	312.9731	0.85
全氟戊烷磺酸 PFPeS	C ₅ HF ₁₁ O ₃ S	5.83	348.9398	348.9399	0.15
全氟庚酸 PFHpA	C ₇ HF ₁₃ O ₂	5.63	362.9696	362.9699	0.88
全氟己烷磺酸 PFHxS	C ₆ HF ₁₃ O ₃ S	6.49	398.9366	398.9367	0.19
全氟辛酸 PFOA	C ₈ HF ₁₅ O ₂	6.27	412.9664	412.9667	0.69
全氟庚烷磺酸 PFHpS	C ₇ HF ₁₅ O ₃ S	7.04	448.9334	448.9336	0.33
全氟壬酸 PFNA	C ₉ HF ₁₇ O ₂	6.92	462.9632	462.9636	0.77
全氟辛烷磺酸 PFOS	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	7.45	498.9302	498.9305	0.47
全氟癸酸 PFDA	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	7.49	512.9600	512.9601	0.20
全氟壬烷磺酸 PFNS	C ₉ HF ₁₉ O ₃ S	7.77	548.9270	548.9272	0.30
全氟十一酸 PFUDA	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	7.90	562.9568	562.9570	0.22
全氟癸烷磺酸 PFDS	C ₁₀ HF ₂₁ O ₃ S	7.95	598.9238	598.9238	-0.10
全氟十二烷磺酸 PFDoS	C ₁₂ HF ₂₅ O ₃ S	8.30	698.9174	698.9174	-0.03

注(Note): PFPeA: 全氟戊酸(Perfluoro-n-pentanoic acid); PFBS: 全氟丁烷磺酸(Perfluoro-1-butananesulfonic acid); PFHxA: 全氟己酸(Perfluoro-n-hexanoic acid); PFPeS: 全氟戊烷磺酸(Perfluoro-1-pentanesulfonic acid); PFHpA: 全氟庚酸(Perfluoro-n-heptanoic acid); PFHxS: 全氟己烷磺酸(Perfluoro-1-hexanesulfonic acid); PFOA: 全氟辛酸(Perfluoro-n-octanoic acid); PFHpS: 全氟庚烷磺酸(Perfluoro-1-heptanesulfonic acid); PFNA: 全氟壬酸(Perfluoro-nonanoic acid); PFOS: 全氟辛烷磺酸(Perfluoro-1-octanesulfonic acid); PFDA: 全氟癸酸(Perfluoro-n-decanoic acid); PFNS: 全氟壬烷磺酸(Perfluoro-1-nonanesulfonic acid); PFUDA: 全氟十一酸(Perfluoro-n-undecanoic acid); PFDS: 全氟癸烷磺酸(Perfluoro-1-decanesulfonic acid); PFDoS: 全氟十二烷磺酸(Perfluoro-1-dodecanesulfonic acid)。

149.1% ± 5.5%, 与文献报道的结果相当^[11,15,24]。

2.3 化妆品和原料中 PFASs 的非靶向筛查

由图 3A 可见,潜在的 PFASs 同系物的 KMD 值在 0~0.15 和 0.85~1 之间,且同系物在图中几乎处于同一水平线上。以氢代全氟烷基磺酸为例(图 3B),其 KMD 在同一水平线上,且随着碳数(*n*)增加,RT 呈逐步增长趋势,因此可视其为 PFASs 同系物^[25]。

以全扫描条件下 RT=4.37 min 时母离子 *m/z* 280.9525(C₄HF₈SO₃⁻)为例,其 MS² 图谱(图 3C)中含二级碎片离子 *m/z* 79.9561(SO₃⁻)、98.9545(SO₃F⁻)、130.9914(C₃F₅)和 180.9892(C₄F₇),说明该结构具有磺酸基团,同时满足含重复单元 CF₂ 的 PFASs 的断链规则,为潜在的 PFASs。此外,还含有碎片离子 *m/z* 260.9485(C₄F₇SO₃⁻)与母离子(*m/z* 280.9525),二者的质量差为 20.0066 Da,表明可能存在 HF 中性丢失。因此,该结构可能存在 H 取代,属于氢代全氟烷基磺酸。然而,由于无法确定 H 取代的具体位置,这一类同系物被归为 CL3。此结果与 Wang 等^[28]的研究基本一致。

在多个样品中检测出全氟丁醇,其 MS² 图谱中具有碎片离子 *m/z* 168.9885(C₃F₇)和 84.9895(COF₃) (图 3D),表明全氟丁醇是官能团为 OH 的一类 PFASs,且与数据库一致,因此该化合物被鉴定为 CL2。Wang 等^[40]在氟化工制造园区的废水研究中也发现了全氟丁醇。

总之,在扣除空白、加合物和同位素峰之后,从化妆品及原料样品中共筛查出 193 个可疑质谱峰。对潜在母离子进行分子式分配和 MS² 解析,共筛查出 15 类、43 种 CL3 及以上级别的 PFASs(表 3),包括 1 种 CL2 级别 PFAS 和 42 种 CL3 级 PFASs。另有 113 个可疑峰通过分子式分配原则,被归为 CL4(电子版文后支持信息表 S1),剩余 37 个母离子仅满足同系物质量和保留时间关系以及 KMD 分析,故被列为 CL5(电子版文后支持信息表 S2)。

表 2 15 种 PFASs 的线性范围、线性回归方程和线性相关系数

Table 2 Linear ranges, linear equations and correlation coefficients of 15 kinds of PFASs

化合物 Compound	线性范围 Linear range/ (ng/mL)	线性回归方程 Linear regression equation	线性相关系数 Correlation coefficient (R^2)	对应内标 Corresponding internal standard
全氟丁烷磺酸 PFBS	0.1~10	$y = 0.1193x + 0.0061$	0.9995	M3PFBS
全氟戊烷磺酸 PFPeS	0.1~10	$y = 0.1037x - 0.0013$	0.9997	M3PFHxS
全氟己烷磺酸 PFHxS	0.1~10	$y = 0.0996x + 0.0008$	0.9999	M3PFHxS
全氟庚烷磺酸 PFHpS	0.1~10	$y = 0.0935x + 0.0014$	0.9993	M8PFOS
全氟辛烷磺酸 PFOS	0.1~10	$y = 0.1141x - 0.0054$	0.9999	M8PFOS
全氟壬烷磺酸 PFNS	0.1~10	$y = 0.0796x + 0.0133$	0.9993	M8PFOS
全氟癸烷磺酸 PFDS	0.1~10	$y = 0.2255x - 0.0363$	0.9992	M8PFOS
全氟十二烷磺酸 PFDoS	0.1~10	$y = 0.0805x + 0.0032$	0.9994	M8PFOS
全氟戊酸 PFPeA	1~50	$y = 0.1255x + 0.0435$	0.9981	M5PFPeA
全氟己酸 PFHxA	1~50	$y = 0.0858x + 0.0342$	0.9993	M5PFHxA
全氟庚酸 PFHpA	1~50	$y = 0.1348x - 0.0103$	0.9995	M4PFHpA
全氟辛酸 PFOA	1~50	$y = 0.1142x + 0.0496$	0.9990	M8PFOA
全氟壬酸 PFNA	1~50	$y = 0.0977x + 0.0115$	0.9992	M9PFNA
全氟癸酸 PFDA	1~50	$y = 0.0713x + 0.0404$	0.9992	M6PFDA
全氟十一酸 PFUdA	1~50	$y = 0.1372x - 0.0047$	0.9998	M7PFUdA

注(Note): M3PFBS: $^{13}\text{C}_3$ -全氟丁烷磺酸(Sodium perfluoro-1-[2,3,4- $^{13}\text{C}_3$]butanesulfonate); M3PFHxS: $^{13}\text{C}_3$ -全氟己烷磺酸(Sodium perfluoro-1-[1,2,3- $^{13}\text{C}_3$]hexanesulfonate); M8PFOS: $^{13}\text{C}_8$ -全氟辛烷磺酸(Sodium perfluoro-1-[$^{13}\text{C}_8$]octanesulfonate); M5PFPeA: $^{13}\text{C}_5$ -全氟戊酸(Perfluoro- n -[$^{13}\text{C}_5$]pentanoic acid); M4PFHpA: $^{13}\text{C}_4$ -全氟庚酸(Perfluoro- n -[1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$] heptanoic acid); M8PFOA: $^{13}\text{C}_8$ -全氟辛酸(Perfluoro- n -[$^{13}\text{C}_8$]octanoic acid); M9PFNA: $^{13}\text{C}_9$ -全氟壬酸(Perfluoro- n -[$^{13}\text{C}_9$]nonanoic acid); M6PFDA: $^{13}\text{C}_6$ -全氟癸酸(Perfluoro- n -[1,2,3,4,5,6- $^{13}\text{C}_6$]decanoic acid); M7PFUdA: $^{13}\text{C}_7$ -全氟十一烷酸(Perfluoro- n -[1,2,3,4,5,6,7- $^{13}\text{C}_7$]undecanoic acid)。

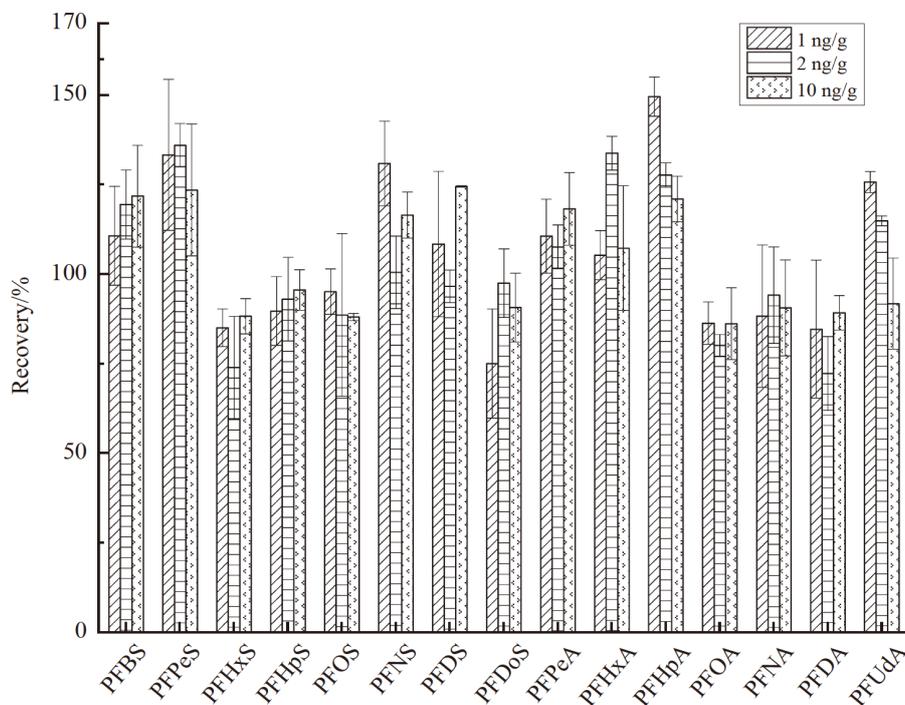


图 2 15 种 PFASs 的加标回收率和标准偏差(SDs)

Fig.2 Recoveries and standard deviations (SDs) of 15 kinds of PFASs

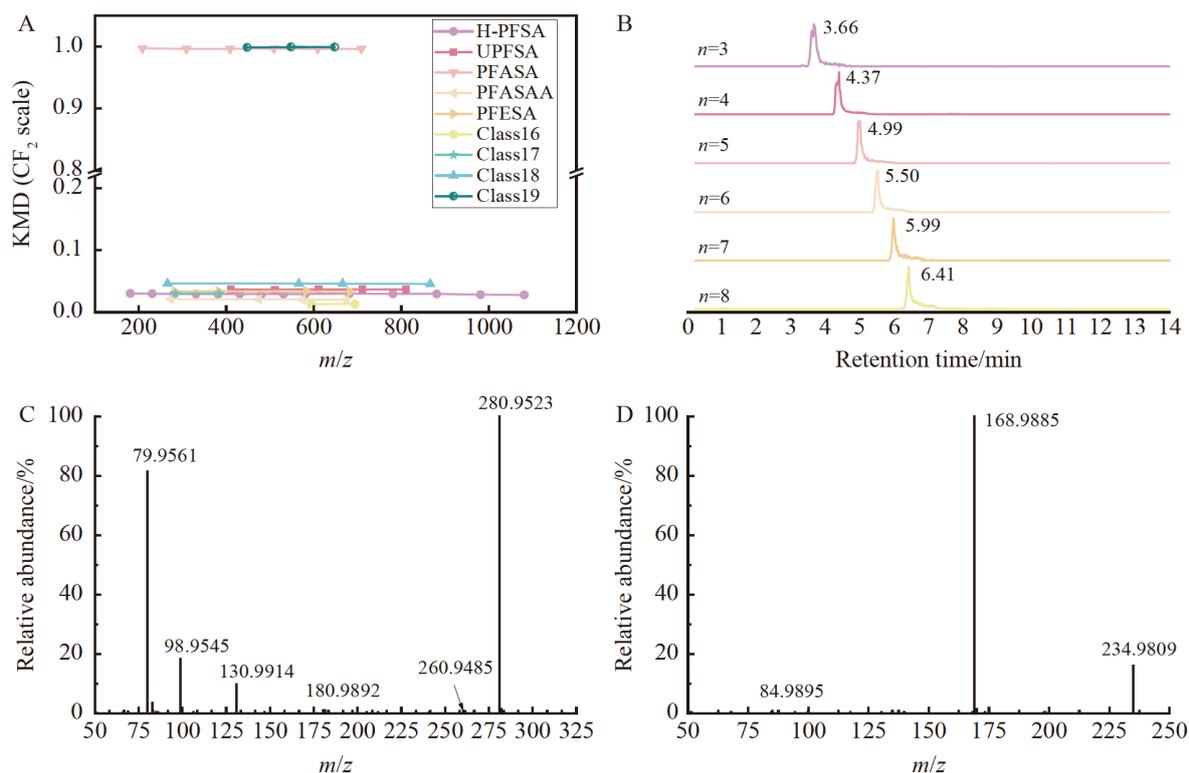


图3 (A) 潜在 PFASs 同系物的肯德里克质量缺陷图; (B) 氢代全氟烷基磺酸同系物之间的保留时间和碳数关系图; (C) 氢代丁烷磺酸的二级质谱图; (D) 全氟丁醇的二级质谱图

Fig.3 (A) Kendrick mass defect plot of potential PFASs homologues; (B) Plot of relationship between retention time and carbon number of hydrido perfluoroalkyl sulfonic acid homologues; (C) MS/MS spectra of hydrobutane sulfonic acid; (D) MS/MS spectra of perfluorobutanol

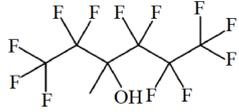
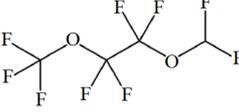
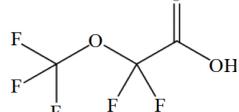
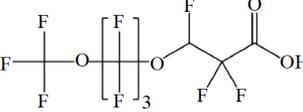
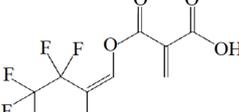
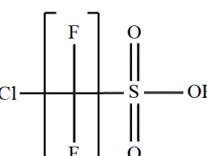
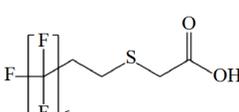
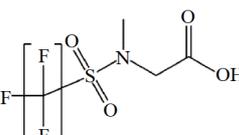
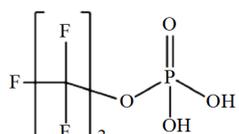
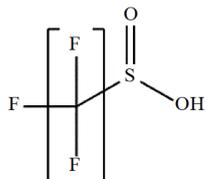
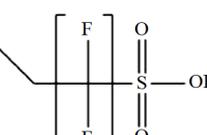
H-PFSA: 氢代全氟烷基磺酸(Hydrido perfluoroalkyl sulfonic acid); UPFSA: 不饱和全氟烷基磺酸(Unsaturated perfluoroalkyl sulfonic acid); PFASA: 多氟烷基磺酸(Polyfluoroalkyl sulfonic acid); PFASAA: 多氟烷基磺酰胺乙酸(Polyfluoroalkyl sulfonamide acetic acid); PFESA: 全氟烷基亚磺酸(Perfluoroalkyl sulfinic acid)

表3 化妆品和原料中 CL3 或以上 PFASs 的结构和半定量浓度

Table 3 Structure and semi-quantified concentrations of PFASs with CL3 or above in cosmetics and ingredients

化合物名称 Name	结构 Structure	化学式 Formula	浓度 ^a Concentration/ (ng/g)	置信度 Confidence level
全氟丁醇 Perfluoroalkyl alcohol		C_4HF_9O	15.8~1740.0	2
氢代全氟烷基磺酸 H-PFSA		$(CF_2)_mH_2O_3S$	33677.4	3
不饱和全氟烷基磺酸 UPFSA		$C_2F_3(CF_2)_nO_3S$	2190.1	3

续表3 (Continued to Table 3)

化合物名称 Name	结构 Structure	化学式 Formula	浓度 ^a Concentration/ (ng/g)	置信度 Confidence level
1,1,1,2,2,4,4,5,5,6,6-十二氟-3-甲基己烷-3-醇 1,1,1,2,2,4,4,5,5,6,6-Dodecafluoro-3-methylhexan-3-ol		C ₇ H ₄ F ₁₂ O	98.1	3
1-(二氟甲氧基)-1,1,2,2-四氟-2-(三氟甲氧基)乙烷 1-(Difluoromethoxy)-1,1,2,2-tetrafluoro-2-(trifluoromethoxy)ethane		C ₄ HF ₉ O ₂	50.5	3
2,2-二氟-2-(三氟甲氧基)乙酸 2,2-Difluoro-2-(trifluoromethoxy)acetic acid		C ₃ HF ₅ O ₃	33.1	3
2,2,3-三氟-3-(1,1,2,2,3,3-六氟-3-(三氟甲氧基)丙氧基)丙酸 2,2,3-Trifluoro-3-(1,1,2,2,3,3-hexafluoro-3-(trifluoromethoxy)propoxy)propanoic acid		C ₇ H ₂ F ₁₂ O ₄	360.6	3
(E)-2-((2,3,3,4,4,4-六氟丁基-1-烯-1-氧基)羰基)丙烯酸 (E)-2-(((2,3,3,4,4,4-Hexafluorobut-1-en-1-yl)oxy)carbonyl)acrylic acid		C ₈ H ₄ F ₆ O ₄	5.6~16.6	3
5-氯-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-十氟戊烷-1-磺酸 5-Chloro-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-decafluoropentane-1-sulfonic acid		C ₅ HClF ₁₀ O ₃ S	18.9	3
2-((3,3,4,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十三氟辛基)硫代乙酸 2-((3,3,4,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Tridecafluorooctyl)thio)acetic acid		C ₁₀ H ₇ F ₁₃ O ₂ S	1.9~2.1	3
N-甲基-N-(全氟戊基)磺酰基甘氨酸 N-Methyl-N-((perfluoropentyl)sulfonyl)glycine		C ₈ H ₆ F ₁₁ NO ₄ S	22.5~79.8	3
全氟丙基磷酸二氢酯 Perfluoropropyl dihydrogen phosphate		C ₃ H ₂ F ₇ O ₄ P	57.2	3
全氟烷基亚磺酸 Perfluoroalkyl sulfinic acid		(CF ₂) _p HO ₂ S	1186.8	3
多氟烷基磺酸 Polyfluoroalkyl sulfonic acids		C ₂ H ₆ (CF ₂) _q O ₃ S	3575.9	3

续表3 (Continued to Table 3)

化合物名称 Name	结构 Structure	化学式 Formula	浓度 ^a Concentration/ (ng/g)	置信度 Confidence level
多氟烷基磺酰胺乙酸 Polyfluoroalkyl sulfonamide acetic acids		$(CF_2)_kC_2F_5H_3O_4NS$	29.1	3

注(Note): a, 若某类 PFASs 仅在单个样品中检出, 显示该样品的具体浓度 (If PFASs is detected only in one sample, the specific concentration of that sample will be displayed); 若在多个样品中检出, 则用浓度范围表示 (If it is detected in some samples, the concentration range will be indicated)。m=2-10, 12, 14, 16, 18, 20; n=5, 7, 9, 11, 13; p=4, 6, 10, 12; q=2, 4, 6, 8, 10, 12; k=0, 4, 8, 6。

2.4 化妆品和原料中 PFASs 的分布

15 类 CL2 和 CL3 级 PFASs 半定量分析结果 (图 4) 表明, 原料中 PFASs 种类最多且含量最高, 包括氢代全氟烷基磺酸、多氟烷基磺酸和多氟烷基磺酰胺乙酸等 8 类 PFASs, 半定量浓度为 29.1~33677.4 ng/g。多数化妆品样品中仅检测出一种 PFAS, 其浓度介于 1.9~98.1 ng/g 之间, 平均浓度为 30.5 ng/g。粉底类和防晒类化妆品中的 PFASs 种类多于其它类化妆品, 其中, 1,1,1,2,2,4,4,5,5,6,6-十二氟-3-甲基己烷-3-醇在

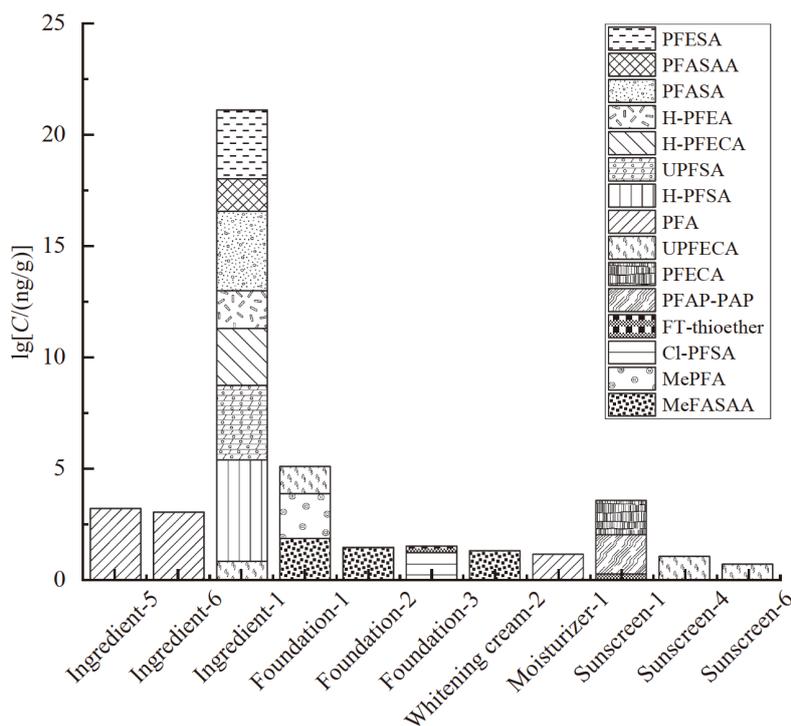


图4 化妆品和原料中 PFASs 的分类和浓度

Fig.4 Classification and concentrations of PFASs in cosmetics and ingredients

H-PFEA: 1-(二氟甲氧基)-1,1,2,2-四氟-2-(三氟甲氧基)乙烷 (1-(Difluoromethoxy)-1,1,2,2-tetrafluoro-2-(trifluoromethoxy) ethane); H-PFECA: 2,2,3-三氟-3-(1,1,2,2,3,3-六氟-3-(三氟甲氧基)丙氧基)丙酸 (2,2,3-Trifluoro-3-(1,1,2,2,3,3-hexafluoro-3-(trifluoromethoxy)propoxy)propanoic acid); PFA: 全氟丁醇 (Perfluoroalkyl alcohol); UPFECA: (E)-2-(((2,3,3,4,4,4-六氟丁基-1-烯-1-氧基)羰基)丙烯酸 ((E)-2-(((2,3,3,4,4,4-Hexafluorobut-1-en-1-yl)oxy)carbonyl)acrylic acid); PFECA: 2,2-二氟-2-(三氟甲氧基)乙酸 (2,2-Difluoro-2-(trifluoromethoxy)acetic acid); PFAP-PAP: 全氟丙基磷酸二氢酯 (Perfluoropropyl dihydrogen phosphate); FT-thioether: 2-(((3,3,4,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十三氟辛基)硫代)乙酸 (2-(((3,3,4,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Tridecafluorooctyl)thio)acetic acid); Cl-PFSA: 5-氯-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟戊烷-1-磺酸 (5-Chloro-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decafluoropentane-1-sulfonic acid); MePFA: 1,1,2,2,2,4,4,5,5,6,6-十二氟-3-甲基己烷-3-醇 (1,1,2,2,4,4,5,5,6,6,6-Dodecafluoro-3-methylhexan-3-ol); MeFASAA: N-甲基-N-(全氟戊基)磺酰基)甘氨酸 (N-Methyl-N-((perfluoropentyl)sulfonyl)glycine)

粉底类化妆品中的浓度最高,为 98.1 ng/g; (E)-2-((2,3,3,4,4,4-六氟丁基-1-烯-1-氧基)羰基)丙烯酸检出频率(19%)最高,在防晒和粉底类化妆品中均存在,浓度为 5.6~16.6 ng/g。

3 结论

本研究基于 UHPLC-HRMS,通过自建的 R 数据处理模块,结合 KMD 建立了化妆品中新型 PFASs 的非靶向筛查方法。采用本方法在市售化妆品产品及原料中共筛查出 193 种 PFASs 及可疑物,其中,CL3 及以上的 PFASs 有 15 类,共 43 种,包括全氟丁醇、氢代全氟烷基磺酸和氯代全氟烷基磺酸等。半定量分析结果表明,化妆品中 PFASs 为 1.9~98.1 ng/g,粉底类和防晒类化妆品中的 PFASs 种类和浓度均高于其它类化妆品。本方法可用于快速筛查化妆品中的 PFASs,为化妆品 PFASs 添加管控提供科学依据。

References

- [1] BUCK R C, FRANKLIN J, BERGER U, CONDER J M, COUSINS I T, DE VOOGT P, JENSEN A A, KANNAN K, MABURY S A, VAN LEEUWEN S P. *Integr. Environ. Assess. Manage.*, 2011, 7(4): 513-541.
- [2] HOLMQUIST H, SCHELLENBERGER S, VAN DER VEEN I, PETERS G M, LEONARDS P E G, COUSINS I T. *Environ. Int.*, 2016, 91: 251-264.
- [3] XIAO F, SASI P C, YAO B, KUBÁTOVÁ A, GOLOVKO S A, GOLOVKO M Y, SOLI D. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2020, 7(5): 343-350.
- [4] TANG C, LIANG W, XIA Z, YE J, LIANG H, CAI J, TAN J, XIE Q. *Anal. Methods*, 2023, 15(48): 6727-6737.
- [5] CÉLINE C, CATHERINE B, ROMANE C, LAURENCE C. *Food Chem. Toxicol.*, 2024, 187: 114625.
- [6] XIAO S, LIU T, HU L X, YANG B, YING G G. *Sci. Total Environ.*, 2024, 927: 171876.
- [7] STROSKI K M, SAPOZHNIKOVA Y, TAYLOR R B, HARRON A. *Chemosphere*, 2024, 360: 142436.
- [8] BARZEN-HANSON K A, ROBERTS S C, CHOYKE S, OETJEN K, MCALEES A, RIDDELL N, MCCRINDLE R, FERGUSON P L, HIGGINS C P, FIELD J A. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, 51(4): 2047-2057.
- [9] WANG Z, DEWITT J C, HIGGINS C P, COUSINS I T. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, 51(5): 2508-2518.
- [10] LIN X, XING Y, CHEN H, ZHOU Y, ZHANG X, LIU P, LI J, LEE H K, HUANG Z. *Environ. Pollut.*, 2023, 338: 122685.
- [11] CHEN X, LV Z, YANG Y, YANG R, SHAN G, ZHU L. *Environ. Sci. Technol.*, 2024, 58(1): 150-159.
- [12] European Chemicals Agency (ECHA). List of Substances Subject to POPs Regulation. 2020 Website: <https://echa.europa.eu/list-of-substances-subject-to-pops-regulation> (accessed Feb, 12, 2025).
- [13] Stockholm Convention. Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS) under the Stockholm Convention. 2009 Website: <https://www.pops.int/Implementation/IndustrialPOPs/PerfluorooctaneSulfonicAcidPFOS/tabid/5222/Default.aspx> (accessed Feb, 12, 2025).
- [14] LI Y, FENG X, ZHOU J, ZHU L. *Water Res.*, 2020, 168: 115145.
- [15] GHORBANI GORJI S, GÓMEZ RAMOS M J, DEWAPRIYA P, SCHULZE B, MACKIE R, NGUYEN T M H, HIGGINS C P, BOWLES K, MUELLER J F, THOMAS K V, KASERZON S L. *Environ. Sci. Technol.*, 2024, 58(3): 1690-1699.
- [16] European Parliament and Council. Regulation (EU) 2025/40 on Packaging and Packaging Waste. 2024 Website: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2025/40/oj/eng> (accessed Feb, 12, 2025).
- [17] Minnesota Government. HF 2310A Conference Committee Report-93rd Legislature (2023-2024). 2023 Website: https://www.revisor.mn.gov/bills/text.php?number=HF2310&version=A&session=ls93&session_year=2023&session_number=0&type=ccr (accessed Feb, 12, 2025).
- [18] New Zealand Environmental Protection Authority. Updates to the Cosmetic Products Group Standard. 2024 Website: <https://www.epa.govt.nz/public-consultations/decided/updates-to-the-cosmetic-products-group-standard/> (accessed Feb, 12, 2025).
- [19] SCHYMANSKI E L, ZHANG J, THIESSEN P A, CHIRSIR P, KONDIC T, BOLTON E E. *Environ. Sci. Technol.*, 2023, 57(44): 16918-16928.
- [20] CENNAMO N, ZENI L, TORTORA P, REGONESI M E, GIUSTI A, STAIANO M, D'AURIA S, VARRIALE A. *Talanta*, 2018, 178: 955-961.
- [21] RYU H, LI B, DE GUISE S, MCCUTCHEON J, LEI Y. *J. Hazard. Mater.*, 2021, 408: 124437.
- [22] GUZMÁN M M, CLEMENTINI C, PÉREZ-CÁRCELES M D, REJÓN S J, CASCONA A, MARTELLINI T, GUERRANTI C, CINCINELLI A. *Sci. Total Environ.*, 2016, 544: 595-600.

- [23] ANDROULAKAKIS A, ALYGIZAKIS N, GKOTSIS G, NIKA M C, NIKOLOPOULOU V, BIZANI E, CHADWICK E, CINCINELLI A, CLASSEN D, DANIELSSON S, DEKKER R W R J, DUKE G, GLOWACKA N, JANSMAN H A H, KRONE O, MARTELLINI T, MOVALLI P, PERSSON S, ROOS A, O'ROURKE E, SIEBERT U, TREU G, VAN DEN BRINK N W, WALKER L A, DEAVILLE R, SLOBODNIK J, THOMAIDIS N S. *Chemosphere*, 2022, 287: 131775.
- [24] FENG C, LIN Y, LE S, JI J, CHEN Y, WANG G, XIAO P, ZHAO Y, LU D. *Environ. Sci. Technol.*, 2024, 58(10): 4737-4750.
- [25] MUNOZ G, MICHAUD A M, LIU M, VO DUY S, MONTENACH D, RESSEGUIER C, WATTEAU F, SAPPIN-DIDIER V, FEDER F, MORVAN T, HOUOT S, DESROSIERS M, LIU J, SAUVÉ S. *Environ. Sci. Technol.*, 2022, 56(10): 6056-6068.
- [26] YAO J, SHENG N, GUO Y, YEUNG L W Y, DAI J, PAN Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2022, 56(12): 7986-7996.
- [27] JACOB P, BARZEN-HANSON K A, HELBLING D E. *Environ. Sci. Technol.*, 2021, 55(4): 2346-2356.
- [28] WANG X, YU N, QIAN Y, SHI W, ZHANG X, GENG J, YU H, WEI S. *Water Res.*, 2020, 183: 115989.
- [29] TANG C M, ZHU Y Z, LIANG Y T, ZENG Y H, PENG X Z, MAI B X, XU J L, HUANG Q G, LIN H. *Environ. Sci. Technol.*, 2023, 57(3): 1378-1390.
- [30] HARRIS K J, MUNOZ G, WOO V, SAUVÉ S, RAND A A. *Environ. Sci. Technol.*, 2022, 56(20): 14594-14604.
- [31] SARDAR S W, CHOI Y, PARK N, JEON J. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2019, 16(24): 5075.
- [32] SCHULTES L, VESTERGREN R, VOLKOVA K, WESTBERG E, JACOBSON T, BENSKIN J P. *Environ. Sci. Process Impacts*, 2018, 20(12): 1680-1690.
- [33] FUJII Y, HARADA K H, KOIZUMI A. *Chemosphere*, 2013, 93(3): 538-544.
- [34] BĀLAN S A, BRUTON T A, HARRIS K, HAYES L, LEONETTI C P, MATHRANI V C, NOBLE A E, PHELPS D S C. *Environ. Sci. Technol.*, 2024, 58(27): 12101-12112.
- [35] HUGHEY C A, HENDRICKSON C L, RODGERS R P, MARSHALL A G, QIAN K. *Anal. Chem.*, 2001, 73(19): 4676-4681.
- [36] WANG Y Q, HU L X, LIU T, ZHAO J H, YANG Y Y, LIU Y S, YING G G. *Environ. Int.*, 2022, 163: 107219.
- [37] STRYNAR M, DAGNINO S, MCMAHEN R, LIANG S, LINDSTROM A, ANDERSEN E, MCMILLAN L, THURMAN M, FERRER I, BALL C. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49(19): 11622-11630.
- [38] SCHYMANSKI E L, JEON J, GULDE R, FENNER K, RUFF M, SINGER H P, HOLLENDER J. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(4): 2097-2098.
- [39] LIU Y N, QIAN M L, MA X X, ZHU L Y, MARTIN J W. *Environ. Sci. Technol.*, 2018, 52(10): 5830-5840.
- [40] WANG Y, YU N Y, ZHU X B, GUO H W, JIANG J G, WANG X B, SHI W, WU J, YU H, WEI S. *Environ. Sci. Technol.*, 2018, 52(19): 11007-11016.

Nontarget Screening and Identification of Novel Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Cosmetics Using Ultra-High Performance Liquid Chromatography-High-Resolution Mass Spectrometry

LI Xin-Ling^{1,3}, YANG Tao^{1,3}, LIANG Wen-Yao², TAN Jian-Hua^{*2}, PENG Xian-Zhi¹

¹(State Key Laboratory of Advanced Environmental Technology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

²(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 511447, China)

³(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Cosmetics may be an important source of human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs), posing risks to human health. In this study, a nontarget screening method for PFASs in cosmetics was developed using ultra-high performance liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry (UHPLC-Q-Orbitrap HRMS) based on the Kendrick mass defect (KMD). The sample was extracted by ultrasonic assisted extraction prior to being analyzed by UHPLC-Q-Orbitrap HRMS. Acquisition of HRMS data was achieved in both full scan and data-dependent (Full MS/dd MS²) mode. The data collected by HRMS were imported into an in-lab built R script for processing. Samples retained the mass spectra peaks with KMD values in the range of 0.85–1 or 0–0.15 for in- and out-of-library matching; when KMD deviation (δ_{KMD}) < 0.001 and CF₂ mass error (δ_{MS}) < 15 ppm, it was considered as a potential PFASs homologues. According to matches of parent ions (MS), fragment ions (MS²) and retention time (RT) with the in-house built PFASs database, the screened and identified potential PFASs were categorized to 5 confidence levels (CL1-CL5). A total of 15 kinds of PFASs homologues with confidence level of CL3 and above were screened from 13 cosmetics products and 8 cosmetic raw materials, including perfluoroalkyl alcohol, hydroperfluoroalkyl sulfonic acid, chloroperfluoroalkyl sulfonic acid, etc. with concentrations ranging from 1.9 ng/g to 98.1 ng/g. The nontarget screening method could be used to screen and identify PFASs homologues feasibly and therefore provided data basis for management and control of PFASs addition in cosmetics.

Keywords Per- and polyfluoroalkyl substances; Cosmetics; Ultra-high performance liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry; Kendrick mass defect; Nontarget screening

(Received 2024-08-19; accepted 2025-03-01)

Supported by the Open Fund of State Key Laboratory of Advanced Environmental Technology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (No. SKLOG2024-01) and the Collaborative Innovation Center Project for NQI-Quality Safety of Guangzhou (No. 2023B04J0407).