李 丽,赵祖兰,黄璐璐,等.血液与头发中 PFAS 暴露特征及关联性研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(12):6996-7007.
Li L, Zhao Z L, Huang L L, et al. Exposure characteristics and associations of per- and polyfluoroalkyl substances in paired blood and hair Samples [J]. China Environmental Science, 2025,45(12):6996-7007.

血液与头发中 PFAS 暴露特征及关联性研究

李 丽[1,2],赵祖兰[1,2],黄璐璐[1,2],曹 雪[2,3],秦瑞欣[2,4,5],张释义[2,4,5],谢 春[1],廖其龙[2],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,贵州 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,生态环境部环境污染健康风险评价重点实验室,广东 广州 510655；3.广西医科大学公共卫生学院卫生毒理学教研室,广西 南宁 530021；4.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,广东 广州 510640；5.中国科学院大学,北京 100049)

摘要：本文以 24 名电子垃圾拆解女工为研究对象,通过间隔 3 个月的两次血液和头发配对采样,分析了血液和头发中 PFAS 的浓度水平、组成特征及关联性,并评估了该职业人群的暴露特征及头发作为非侵入性生物标志物的可行性.结果显示,女工血清中共检测到 27 种 PFAS,总浓度范围为 42.8~228ng/mL,中值为 108ng/mL;头发中共检测到 13 种 PFAS,总浓度范围为 2.92~37.1ng/g,中值为 6.53ng/g;全氟辛酸(PFOA)是血清与头发中含量最高的 PFAS,占比分别为 47.0%和 39.5%.在同一采样时间节点,配对血清与头发样本中 PFOA、全氟壬酸(PFNA)、全氟十一酸(PFUdA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、6:2 氯代全氟醚磺酸(6:2Cl-PFESA)呈剂量依赖性相关,当上述 PFAS 血清浓度分别处于第 75 百分位数时,与血清浓度处于第 10 百分位数相比,头发中浓度分别上升 299.88%、522.14%、166.98%、276.97%和 323.34%个标准差,暂未观察到头发中 PFAS 浓度与采样节点前 3 个月血清 PFAS 浓度之间的关联.Spearman 和 Mann-Whitney U 分析表明工作年限和工作场所对 PFAS 浓度无显著影响.本研究揭示了头发在表征 PFAS 人体内负荷的价值,为 PFAS 环境暴露风险评估和非侵入性监测方法的开发提供了科学依据.

关键词：全氟和多氟烷基化合物(PFAS)；电子垃圾拆解；职业暴露；生物监测材料
中图分类号：X503.1 **文献识别码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)12-6996-12

Exposure characteristics and associations of per- and polyfluoroalkyl substances in paired blood and hair samples. LI Li[1,2], ZHAO Zu-lan[1,2], HUANG Lu-lu[1,2], CAO Xue[2,3], QIN Rui-xin[2,4,5], ZHANG Shi-yi[2,4,5], XIE Chun[1], LIAO Qi-long[2], ZHENG Jing[1,2*] (1.Key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control, Ministry of Education, Guizhou Medical University, Guiyang 561113, China；2.The Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Research Center of Emerging Contaminants, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510655, China；3.Department of Toxicology, School of Public Health, Guangxi Medical University, Nanning 530021, China；4.State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China；5.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *China Environmental Science*, 2025,45(12)：6996~7007

Abstract：Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are typical emerging contaminants with persistence, bioaccumulation, and toxicity (PBT) properties. Female e-waste dismantling workers are at heightened risk because of their occupational activities. To characterize exposure patterns and explore the potential of hair as a non-invasive biomarker, we longitudinally evaluated 24 female workers via two sampling rounds separated by three months. Serum and hair samples were analyzed for PFAS concentrations, compositional profiles, and inter-matrix correlations. Twenty-seven PFAS were quantified in serum (median total concentration: 108ng/mL; range: 42.8~228ng/mL), while thirteen PFAS were detected in hair (median total concentration: 6.53ng/g; range: 2.92~37.1ng/g). Perfluorooctanoic acid (PFOA) dominated both matrices, accounting for 47.0% of total PFAS in serum and 39.5% in hair. Positively dose-dependent relationships were observed between contemporaneous serum and hair concentrations for PFOA, perfluorononanoic acid (PFNA), perfluoroundecanoic acid (PFUdA), perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), and 6:2 chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonate (6:2Cl-PFESA). When serum levels increased from the 10th to the 75th percentile, corresponding

收稿日期：2025-05-27
基金项目：国家自然科学基金优秀青年基金资助项目(42222711);国家自然科学基金青年科学基金资助项目(42407593)
* 责任作者, 研究员, zhengjing@scies.org

hair concentrations rose by 299.88%, 522.14%, 166.98%, 276.97% and 323.34%, respectively. In contrast, no significant associations were found between current hair PFAS levels and serum levels measured three months earlier. Employment duration and workplace type did not significantly influence PFAS burdens. These results validate hair as a practical, non-invasive matrix for PFAS exposure assessment and provide critical evidence for environmental health risk evaluation in this high-exposure occupational group.

Key words：per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)；e-waste dismantling；occupational exposure；biomonitoring materials

全氟和多氟烷基化合物(PFAS)是一类由碳原子和氟原子组成的人工合成有机化合物.因其独特的耐水、耐油和耐腐蚀特性,PFAS 被广泛应用于工业和消费品领域,如涂料、泡沫、防水材料、清洁剂和食品包装等[1].全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)是其中两种最具代表性的化合物,其全球生产和使用量巨大,伴随生产使用过程释放到环境中难以降解,在水、土壤和空气等环境介质中持续存在[2],是人类生物样本中最常检测到的两种 PFAS[3-4].PFAS 的血清半衰期为 2.7~5.3a[5],并逐渐在生物体肝脏等组织中积累[6],能对人体健康产生多种负面影响,如生殖毒性、免疫抑制、肝损伤和癌症[7].鉴于其持久性和生物蓄积性,PFAS 已被国际社会高度关注.2009 年和 2019 年,PFOS 和 PFOA 先后被《斯德哥尔摩公约》列为持久性有机污染物[4].我国也于 2019 年发布公告,禁止 PFOS 及其盐类除可接受用途外的生产、流通、使用和进出口[8],并于 2023 年全面禁止 PFOA 及其盐类的生产、使用和进出口[9].

电子垃圾拆解是一个全球性环境健康问题,尤其在发展中国家,如中国广东贵屿等地,形成了大规模的电子垃圾拆解产业群[10].在该行业中,工人往往缺乏充分防护,直接通过手工方式拆解电子废弃物,导致其持续接触多种持久性有机污染物(POPs)[11].电子设备中广泛使用的防水防油涂层、半导体材料和阻燃剂等可能含有 PFAS 或其前体物质[12],而在拆解过程中,这些物质可能通过热解或机械破碎释放到工作环境中,从而显著增加工人的职业暴露风险[13].研究显示[14],电子垃圾拆解车间的灰尘及工人手部擦拭样本中的 PFAS 中值浓度显著高于家庭环境,表明该职业群体存在较高的 PFAS 暴露水平.此外,电子垃圾拆解区老年居民的血清 PFAS 浓度也显著高于普通人群[15],进一步证实电子垃圾拆解工人是 PFAS 暴露的高风险人群.值得注意的是,PFAS 的潜在暴露风险并非仅存在于职业暴露场景,女性在 PFAS 暴露中面临更高风险.有研究指出[16],PFAS 具有内分泌干扰活性,可能通过影响雌激素代谢等途径,增加乳腺癌风险.此外,孕期 PFAS 暴露会对胎儿和儿童 DNA 甲基化产生影响,进而可能对其生长发育和长期健康造成危害[17].电子垃圾拆解女工作为特殊职业群体,其 PFAS 暴露问题尤其值得关注,但目前针对该群体的 PFAS 暴露特征研究仍较为缺乏.

普通人群对 PFAS 的暴露主要通过三种途径:膳食摄入、吸入接触和皮肤吸收[18].在 PFAS 暴露评估研究中,血液 PFAS 浓度能较好地反映近期暴露水平,是目前人体 PFAS 暴露研究的主要生物指示物之一[19].然而,由于血液采集属于侵入性操作和反映的暴露窗口时间较短,在职业健康监测和大规模人群研究中存在一定局限性[20].头发具有采样简便、储存运输方便、可反映较长时间窗口内暴露情况等优势,作为一种非侵入性生物样本,近年来在环境污染物暴露评估中的应用逐渐受到关注[21].理论上,PFAS 可通过血液循环进入毛囊,并随着头发生长而保留在头发基质中[22],还可以通过外部灰尘、皮脂、汗液等产生附着[23],因此头发 PFAS 含量可能提供不同于血液的暴露信息.然而,目前关于电子垃圾拆解工人头发与血液中 PFAS 浓度关联性的研究证据仍然有限,同一个人的两种生物基质之间的赋存特征,以及头发能否反映 PFAS 既往体内暴露水平,均尚不明确.

因此,本研究旨在初步探讨电子垃圾拆解女工血液和头发中 PFAS 的暴露特征及其关联性.通过分析职业女工血液和头发中多种 PFAS 的浓度水平和组成特征,探讨头发与血液中 PFAS 浓度的相关性,评估头发作为暴露生物标志物的可行性.研究结果将为电子垃圾拆解女工 PFAS 暴露风险评估提供科学数据,同时为开发以头发为非侵入式监测材料的方法奠定理论基础.

1　材料与方法

1.1　仪器与材料

仪器:高效液相色谱-质谱联用仪(UPLC-MS/

MS,AB SCIEX API 4000,美国;Shimadzu,日本);ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱(3.0mm×100mm,1.8−Micron)(Agilent,美国);氮吹仪(Organomation,美国);涡旋振荡器(Scientific Industries,美国);冷冻干燥机(SP Scientific,美国);冷冻混合球磨仪 MM400(RETSCH,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:15mL 离心管(Corning,美国);巴斯德吸管(WitegLabortechnik GmbH,德国);称量纸(上海伯奥生物科技,中国);1.5mL 棕色进样瓶(上海安谱实验科技,中国).色谱纯甲醇(MeOH)、正己烷(HEX)、二氯甲烷(DCM)、乙腈(ACN)、乙酸乙酯(EtAC)、甲基叔丁基醚(MTBE)、4−丁基硫酸氢氨(TBAS)和丙酮(ACE);碳 18(C18)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)和碳酸钠(Na_2CO_3)均购自上海安谱实验科技(中国).

1.2 标准品

31 种目标及 9 种内标化合物的基本信息及仪器分析参数详细信息见表 1, 目标化合物按官能团、新型及替代品分为全氟羧酸类(PFCAs)、全氟磺酸类(PFSAs)、磺酰胺类及其他衍生物和新型 PFAS(替代品及衍生物), PFAS 目标及内标化合物标准品(≥99%以上)均购自天津阿尔塔.

表 1 目标全氟和多氟烷基化合物(PFAS)及内标标准品信息

Table 1 Target per− and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and internal standards

类型	化合物	中文全称	英文全称	分子式	CAS 号	分子量	母离子质荷比 (*m*/*z*)	子离子质荷比 (*m*/*z*)
全氟羧酸类(PFCAs)	PFBA	全氟丁酸	Perfluorobutanoic acid	$C_4HF_7O_2$	375−22−4	214.04	213	169
	PFPeA	全氟戊酸	Perfluoropentanoic acid	$C_5HF_9O_2$	2706−90−3	264.05	263	219
	PFHxA	全氟己酸	Perfluorohexanoic acid	$C_6HF_{11}O_2$	307−24−4	314.05	313	269
	PFHpA	全氟庚酸	Perfluoroheptanoic acid	$C_7HF_{13}O_2$	375−85−9	364.06	363	319
	PFOA	全氟辛酸	Perfluorooctanoic acid	$C_8HF_{15}O_2$	335−67−1	414.07	413	369
	PFNA	全氟壬酸	Perfluorononanoic acid	$C_9HF_{17}O_2$	375−95−1	464.08	463	419
	PFDA	全氟癸酸	Perfluorodecanoic acid	$C_{10}HF_{19}O_2$	335−76−2	514.09	513	469
	PFUdA	全氟十一酸	Perfluoroundecanoic acid	$C_{11}HF_{21}O_2$	2058−94−8	564.1	563	519
	PFDoA	全氟十二酸	Perfluorododecanoic acid	$C_{12}HF_{23}O_2$	307−55−1	614.11	613	569
	PFTrDA	全氟十三酸	Perfluorotridecanoic acid	$C_{13}HF_{25}O_2$	72629−94−8	664.12	663	619
	PFTeDA	全氟十四酸	Perfluorotetradecanoic acid	$C_{14}HF_{27}O_2$	376−06−7	714.13	713	669
	PFHxDA	全氟十六酸	Perfluorohexadecanoic acid	$C_{16}HF_{31}O_2$	67905−19−5	814.15	813	769
	PFODA	全氟十八酸	Perfluorooctadecanoic acid	$C_{18}HF_{35}O_2$	16517−11−6	914.17	913	869
全氟磺酸类(PFSAs)	PFBS	全氟丁烷磺酸	Perfluorobutanesulfonic acid	$C_4HF_9O_3S$	375−73−5	300.11	299	99
	PFHxS	全氟己烷磺酸	Perfluorohexanesulfonic acid	$C_6HF_{13}O_3S$	355−46−4	400.12	399	99
	PFOS	全氟辛烷磺酸	Perfluorooctanesulfonic acid	$C_8HF_{17}O_3S$	1763−23−1	500.13	499	99
	PFDS	全氟癸烷磺酸	Perfluorodecanesulfonic acid	$C_{10}HF_{21}O_3S$	335−77−3	600.15	599	99
磺酰胺类及其他衍生物	PFOSA	全氟辛烷磺酰胺	Perfluorooctanesulfonamide	$C_8H_2F_{17}NO_2S$	754−91−6	499.14	498.2	78.2
	4:2FTSA	4:2 氟调聚磺酸	4:2Fluorotelomer sulfonic acid	$C_6H_4F_9SO_3$	757124−72−4	328.15	327	307
	6:2FTSA	6:2 氟调聚磺酸	6:2Fluorotelomer sulfonic acid	$C_8H_4F_{13}SO_3$	27619−97−2	428.17	427	407
	8:2FTSA	8:2 氟调聚磺酸	8:2Fluorotelomer sulfonic acid	$C_{10}H_4F_{17}SO_3$	39108−34−4	528.19	527	507
	10:2FTSA	10:2 氟调聚磺酸	10:2Fluorotelomer sulfonic acid	$C_{12}H_4F_{21}SO_3$	120616−60−0	628.21	627	81
	6:2Cl−PFESA	6:2 氯代全氟醚磺酸	6:2Chlorinated polyfluoroether sulfonic acid	$C_8H_2ClF_{16}KO_4S$	73606−19−6	428.64	531	351
	8:2Cl−PFESA	8:2 氯代全氟醚磺酸	8:2Chlorinated polyfluoroether sulfonic acid	$C_{10}H_2ClF_{20}KO_4S$	83329−89−9	672.7	631	451
新型 PFAS(替代品及衍生物)	HFPO−DA	六氟环氧丙烷二聚酸	Hexafluoropropylene oxide dimer acid	$C_6HF_{11}O_5$	13252−13−6	330.05	285	169
	HFPO−TA	六氟环氧丙烷三聚酸	Hexafluoropropylene oxide trimer acid	$C_9HF_{17}O_4$	13252−14−7	496.07	185	119
	NaDONA	4,8−二氧杂−3H−全氟壬酸钠	Sodium dodecafluoro−3H−4,8−dioxanonanoate	$C_7F_{13}NaO_4$	919005−14−4	428.07	377	251
	PFNOBS	全氟壬烯氧基苯磺酸钠	Sodium perfluorononyloxybenzenesulfonate	$C_{15}H_4F_{19}NaO_4S$	87−56−8	664.21	603	172

续表 1

类型	化合物	中文全称	英文全称	分子式	CAS 号	分子量	母离子质荷比 (*m*/*z*)	子离子质荷比 (*m*/*z*)
	6:2diPAP	6:2 二聚氟调聚醇磷酸酯	6:2Fluorotelomer phosphate diester	$C_{16}H_9F_{26}O_5P$	57677−95−9	790.17	789	97
	8:2diPAP	8:2 二聚氟调聚醇磷酸酯	8:2Fluorotelomer phosphate diester	$C_{20}H_9F_{34}O_4P$	678−41−1	990.2	988.8	96.7
	PFECHS	全氟−4−乙基环己烷磺酸钾盐	Perfluoro−4−ethylcyclohexanesulphonic acid potassium salt	$C_8H_2F_{15}KO_3S$	335−24−0	502.24	461	381
内标化合物	$^{13}C_4$−PFBA	全氟丁酸−$^{13}C_4$	Perfluoro−n−[1,2,3,4−$^{13}C_4$]butanoic acid	$C_4HF_7O_2$ ($^{13}C_4$)	1017281−29−6	218.04	217	172
	$^{13}C_2$−PFHxA	全氟己酸−$^{13}C_2$	Perfluoro−n−[1,2−$^{13}C_2$]hexanoic acid	$C_6HF_{11}O_2$ ($^{13}C_2$)	960315−47−3	316.05	315	270
	$^{13}C_4$−PFOA	全氟辛酸−$^{13}C_4$	Perfluoro−n−[1,2,3,4−$^{13}C_4$]octanoic acid	$C_8HF_{15}O_2$ ($^{13}C_4$)	960315−48−4	418.07	416.9	371.9
	$^{13}C_5$−PFNA	全氟壬酸−$^{13}C_5$	Perfluoro−n−[1,2,3,4,5−$^{13}C_5$]nonanoic acid	$C_9HF_{17}O_2$ ($^{13}C_5$)	960315−49−5	469.08	468.01	423.01
	$^{13}C_2$−PFDA	全氟癸酸−$^{13}C_2$	Perfluoro−n−[1,2−$^{13}C_2$]decanoic acid	$C_{10}HF_{19}O_2$ ($^{13}C_2$)	960315−50−8	516.09	515.1	470
	$^{13}C_2$−PFUdA	全氟十一酸−$^{13}C_2$	Perfluoro−n−[1,2−$^{13}C_2$]undecanoic acid	$C_{11}HF_{21}O_2$ ($^{13}C_2$)	960315−51−9	566.1	565.05	520
	$^{13}C_2$−PFDoA	全氟十二酸−$^{13}C_2$	Perfluoro−n−[1,2−$^{13}C_2$]dodecanoic acid	$C_{12}HF_{23}O_2$ ($^{13}C_2$)	960315−52−0	616.11	615	570
	$^{18}O_2$-PFHxS	全氟己基磺酸钠−$^{18}O_2$	Sodium perfluoro−1−[$^{18}O_2$]hexanesulfonate	$C_6HF_{12}NaO_3S$ ($^{18}O_2$)	1585941−14−5	404.12	402.94	84.01
	$^{13}C_4$-PFOS	全氟辛烷磺酸钠−$^{13}C_4$	Sodium perfluoro−1−[1,2,3,4−$^{13}C_4$]octanesulfonate	$C_8HF_{16}NaO_3S$ ($^{13}C_4$)	960315−53−1	504.13	502.9	80

1.3　样品采集

本研究于 2023 年 3 月在广东省清远市龙塘镇开展,招募了从事电子垃圾拆解活动年限超过 2a,未对头发进行过染、烫处理的女性工人 24 名.头发样品采集过程严格规范:使用经 DCM 及 HEX 清洗的不锈钢剪刀,贴近志愿者头皮处采集,每份样品重量均超过 3g.采集后的头发样品用锡箔纸包裹并编号,随后装入密实袋,在室温、干燥、避光条件下储存.血液样品由专业护士采集,经高速离心后分离血清,保存于−80℃冰箱中.2023 年 6 月,研究团队对所有研究对象进行了随访采样.通过问卷收集了志愿者的基本特征,包括年龄、体质指数(BMI)、就业场所、工作年限、防护措施、锻炼、吸烟及饮酒情况等.纳入研究时志愿女工人群平均年龄为(48.1±10.3)岁,BMI 平均值为(23.1±2.91) kg/m^2,平均工作年限(14.6±6.76) a.在生活及工作习惯方面,仅 5 人有锻炼习惯,吸烟和饮酒者各 2 人,比例均较低;就业场所以工厂为主,占 66.7%(16 人),家庭作坊式占 33.3%(8 人),91.7%的人群(22 人)在工作中采取了防护措施.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,并仔细阅读和签署了知情同意书.

1.4　样品前处理

1.4.1　头发前处理　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[24].头发的生长速度通常为 1~1.5cm/月[25],实验选取近头皮端的 4cm 发段作为样品,先向其中加入超纯水,置于 40℃摇床中振荡 1h,清洗两遍,去除表面附着的污染物;冷冻干燥后研磨成粉末备用.称取 0.1g 头发样品于干净离心管中,加入 1mL EtAC 及 20μL PFAS 的同位素内标混合液($^{13}C_4$-PFBA、$^{13}C_2$-PFHxA、$^{13}C_4$-PFOA、$^{13}C_5$-PFNA、$^{13}C_2$-PFDA、$^{13}C_2$-PFUdA、$^{13}C_2$-PFDoA、$^{18}O_2$-PFHxS、$^{13}C_4$-PFOS,100ng/mL),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,在温和氮气流速下进一步浓缩,复溶于 200μL 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 PFAS.

1.4.2　血清前处理　血清样品中目标化合物的分析前处理参考谢琳娜等建立的离子对萃取法[26],取 200μL 血浆样品到离心管,添加 20 μL PFAS 的同位素内标混合液($^{13}C_2$-PFUdA、$^{13}C_2$-PFHxA、$^{13}C_4$-PFOA、$^{13}C_2$-PFDA、$^{13}C_4$-PFBA、$^{13}C_5$-PFNA、$^{13}C_2$-PFDoA、$^{18}O_2$-PFHxS、$^{13}C_4$-PFOS, 100ng/mL)后,分别加入 1mL 0.5mmol/L 的 TBAS 和 2mL 0.25mmol/L 的 Na_2CO_3 水溶液,加入 5mL MTBE,震

荡涡旋 5min,震荡混匀后,在 4000r/min 的条件下离心 5min,离心后取下层澄清液于新的离心管中,用 MTBE 萃取 3 次,合并澄清液.将澄清液缓和氮吹至近干,MeOH 并定容至 200 μL,供 LC-MS/MS 分析.

1.5 仪器分析

采用 AB SCIEX API 4000LC-MS/MS 系统对 PFAS 进行分析,离子源为电喷雾电离源负离子模式(ESI-),质谱采用多反应监测扫描(MRM);流动相为 2mmol/L 的乙酸铵溶液(A)和 MEOH(B),总洗脱时间 15min,流速为 300 μL/min,进样量 5 μL,柱温 40℃.梯度洗脱程序:0~1min,20%B;1~8min,20%~100%B;8~10.4min,100%B;10.4~10.5min,100%~20%B;10.5~15min,20%B.化合物质谱信息详见表 1,参考课题组前期建立的方法[24].

1.6 质量控制与保证

使用程序空白、基质加标进行质量控制.对于方法质量控制,进样每日注入一个标准溶液,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≥0.995.血清样品加标基质的平均回收率范围为 70.0%~104.0%,相对标准偏差(RSD)<20%.头发样品加标基质的平均回收率范围为 70.0%~152.2%,RSD<25%.检出限(LOD)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,LOD 定义为 10(S/N=10)的信噪比[27].表 2 总结了化合物的 LOD.

表 2 血清(ng/mL)和头发(ng/g)中 PFAS 的检出率(%)和浓度范围

Table 2 Detection frequencies (%) and concentration ranges (ng/mL for serum; ng/g for hair) of PFAS

	化合物	检出限	检出率(%)	中值	范围
血清	PFOA	0.096	100.0	13.2	0.68~187
	PFOS	0.024	100.0	1.07	0.06~41.6
	PFNA	0.023	100.0	3.12	0.64~93.0
	PFUdA	0.019	97.8	3.99	<LOD~117
	6:2Cl-PFESA	0.035	69.6	0.73	<LOD~4.87
	PFDA	0.027	67.4	1.14	<LOD~10.6
	PFHxS	0.021	58.7	0.75	<LOD~7.12
	PFHpA	0.277	56.5	0.56	<LOD~9.51
	PFHxDA	0.023	52.2	6.08	<LOD~99.5
	HFPO-TA	0.007	50.0	0.05	<LOD~4.46
	PFPeA	0.021	45.7	<LOD	<LOD~0.95
	NaDONA	0.011	41.3	<LOD	<LOD~8.71
	PFTeDA	0.013	34.8	<LOD	<LOD~3.23
	PFBS	0.005	30.4	<LOD	<LOD~2.74
	PFTrDA	0.024	30.4	<LOD	<LOD~6.46
	8:2FTSA	0.001	28.3	<LOD	<LOD~5.60
	PFDoA	0.031	26.1	<LOD	<LOD~12.7
	4:2FTSA	0.003	21.7	<LOD	<LOD~0.06
	PFECHS	0.002	21.7	<LOD	<LOD~1.77
	PFODA	0.044	21.7	<LOD	<LOD~4.56
	PFOSA	0.008	19.6	<LOD	<LOD~6.05
	8:2Cl-PFESA	0.001	17.4	<LOD	<LOD~0.57
	PFHxA	0.021	15.2	<LOD	<LOD~2.07
	6:2FTSA	0.153	15.2	<LOD	<LOD~1.04
	PFDS	0.139	10.9	<LOD	<LOD~1.83
	HFPO-DA	0.004	8.7	<LOD	<LOD~0.15
	PFNOBS	0.682	6.5	<LOD	<LOD~0.814
	Σ_{27}PFAS	-	-	108	42.8~228
头发	PFDS	0.069	100.0	0.71	0.22~1.93
	6:2diPAP	0.023	100.0	0.67	0.22~2.02
	PFOA	0.242	95.8	2.16	<LOD~24.4
	PFBA	0.019	75.0	0.44	<LOD~0.82
	PFUdA	0.013	75.0	0.25	<LOD~1.43
	PFOS	0.072	64.6	0.59	<LOD~4.95
	PFNA	0.012	58.3	0.54	<LOD~1.81
	6:2Cl-PFESA	0.034	50.0	0.04	<LOD~1.09
	4:2FTSA	0.029	45.8	<LOD	<LOD~0.82
	PFHxA	0.630	37.5	<LOD	<LOD~2.55
	PFPeA	0.783	35.4	<LOD	<LOD~1.89
	PFDA	0.015	25.0	<LOD	<LOD~1.26
	PFHpA	1.384	16.7	<LOD	<LOD~2.82
	Σ_{13}PFAS	-	-	6.53	2.92~37.1

1.7 统计分析

使用 R 4.4.1 软件进行作图及统计分析,采用“plotirx”包对血清与头发中 PFAS 的组成特征进行分析.对血清与头发中检出率(DF)均大于 50%的化合物进行统计分析,对浓度低于 LOD 的化合物赋值为 $LOQ/\sqrt{2}$,对 3 月份、6 月份对应志愿者的血清 PFAS 浓度进行平均;分别将同期采集血清与头发配对样品,3 月采集血清与 6 月采集头发,3、6 月平均血清浓度与 6 月头发 PFAS 浓度分别经对数转换及标准化后用“rms”包纳入限制性立方样条(RCS),经年龄、BMI、锻炼、吸烟、饮酒、工作场所、工作年限以及防护措施协变量矫正后进行分析.估计值为 exp(回归系数)-1,表示为血清污染物浓度每变化一个单位头发污染物浓度改变的标准差,探讨血清和头发中污染物浓度在不同时间的相关性以及

头发中暴露浓度的滞后效应.组间差异分析包括,采用 Spearman 秩相关检验分析血清/头发 PFAS 浓度与工作年限关联性;工作场所差异;用 Mann−Whitney U 检验,按工作场所分组比较 PFAS 浓度.所有统计学检验均采用双侧检验,显著性阈值设为 $\alpha = 0.05$.

2　结果和讨论

2.1　血清和头发中 PFAS 的浓度水平和组成特征

血清和头发中 PFAS 的浓度如表 2 所示.血清中有 27 种 PFAS 检出,Σ_{27}PFAS 的总浓度范围为 42.8~228ng/mL,中值为 108ng/mL,共有 10 种的 PFAS 大于等于 50%,PFOA、PFOS、PFNA 检出率为 100%,其中值分别为 13.2、1.07 和 3.12ng/mL,高于 You 等[28]报道的中国 15 个地区普通人群 PFOA 浓度(中值 3.26ng/mL),PFNA 浓度(中值 0.87ng/mL),低于该文献报道 PFOS 浓度(中值 4.89ng/mL);PFOA 浓度高于北美地区报道[29]的结果(中值 6.10ng/mL),低于该文献报道 PFOS 浓度(中值 11.6ng/mL).本研究发现检测到的 PFOA 浓度高于 PFOS 浓度,这与多数文献报道的血清中 PFOS> PFOA 的结果[28-30]相反.这种差异可能源于不同地区的环境暴露特征差异,考虑到 PFOS 自 2002 年开始逐步受限并被淘汰,并于 2009 年列入斯德哥尔摩公约,而 PFOA 直到 2019 年才被列入该公约[13].在针对广东地区城市、工业区和电子垃圾拆解区的对比研究[31]中发现,仅电子垃圾拆解区的灰尘中 PFOA 浓度高于 PFOS.此外,Liao 等[32]和 Liu 等[33]分别对我国广西和浙江地区 PFAS 暴露的研究也显示,血液样本中 PFOA 浓度高于 PFOS.

头发中有 13 种 PFAS 检出,Σ_{13}PFAS 的总浓度范围为 2.92~37.1ng/g,中值为 6.53ng/g,共有 8 种的 PFAS 大于等于 50%,其中 PFOA 和 PFOS 是主要检出的化合物,中值分别为 2.16 和 0.59ng/g,高于中国深圳[34]、印度[35]等地人群水平,可能与电子拆解作业特殊的暴露有关[10].

血清和头发样本中 PFAS 的组成特征如图 1 所示.血清样本中 PFAS 以 PFOA 为主(47.0%),其次是 PFHxDA(17.8%)、PFNA(9.1%)、PFUdA(8.5%)和 PFOS(4.8%),这 5 种化合物占总浓度的 85%以上.头发样本中虽然同样以 PFOA 占比最高(39.5%),但其次要成分与血清存在差异,依次为 PFOS(10.4%)、PFDS(9.2%)、6:2diPAP(8.5%)和 PFNA(6.1%).PFOA 在两种生物基质中的优势分布表明该物质在电子拆解环境中的暴露更突出[36].血清与头发组成 PFAS 的差异可能源于多因素作用,首先,基质特性差异显著,血清中的蛋白质主要为白蛋白[37],而头发主要为角蛋白[38],白蛋白、角蛋白与 PFAS 的结合特性不同[39];其次,不同 PFAS 的理化性质(如碳链长度、亲脂性等)影响其在生物基质中的分布,长链 PFAS 更易与血清蛋白结合[39],而头发对亲脂性较强的 PFAS 具有更高的富集能力[23];此外,人体对 PFAS 的吸收、代谢、分布等生理过程[20],以及暴露途径和行为习惯的差异也会产生影响[40].Piva 等[41]对意大利人群的研究证实,头发 PFAS 暴露特征谱与个体暴露特征密切相关.6:2diPAP 这一新型 PFAS 在头发中的相对丰度(8.53%)显著高于其在血清中的水平,这一现象提示尽管这类化合物投入使用时间较短,但已在环境[42]和人体[43]中达到一定累积水平,其潜在的生物累积效应和健康风险[44]需要引起重视.

血清样本中 PFAS 的 Spearman 相关性分析如图 2(a)所示,PFHpA 与 PFNA(r=0.83)、PFUdA(r=0.81)、PFHxDA(r=0.77)呈强正相关(r>0.7),表明这些长链 PFAS 在血液内蓄积的结合机制[45]或来源相似[34].PFHpA 与 PFOA(r=−0.69)、6:2Cl−PFESA (r= −0.73)呈显著负相关,C7 和 C8 其在吸收、转运或代谢过程中可能存在拮抗作用[46],可能是 PFHpA 在环境中浓度远低于 PFOA.同时,PFOA 与 PFOS(r=0.74)及 PFOS 替代品 6:2Cl-PFESA(r=0.85)呈强正相关(r>0.7),提示二者具有同源暴露途径或相似代谢动力学特征[47-48].PFDA 和 PFHxS 与多数化合物相关性较弱(r<0.5),反映可能部分 PFAS 的暴露模式不同[4].

头发样本中 PFAS 的 Spearman 相关性分析如图 2(b)所示,6:2Cl−PFESA 与传统 PFAS(PFOS、PFOA)呈强正相关(r>0.7),与血清结果相似,表明新型 PFAS 与传统污染物可能共享环境来源或暴露途径.PFOS 与 PFNA 呈显著负相关(r=−0.67),PFDS 与 6:2diPAP 呈强正相关(r=0.72),提示不同 PFAS 与头发中内源性物质角蛋白、鞘脂等结合的特性[38]或环境来源相似可能不同[49].PFBA 与 PFNA 呈中等正相关(r= 0.50),但与 PFOA、PFOS 等长链 PFAS 呈负相关,可

能因其短碳链结构导致的代谢速率快、蓄积位点差异等特性[50-52]有关.

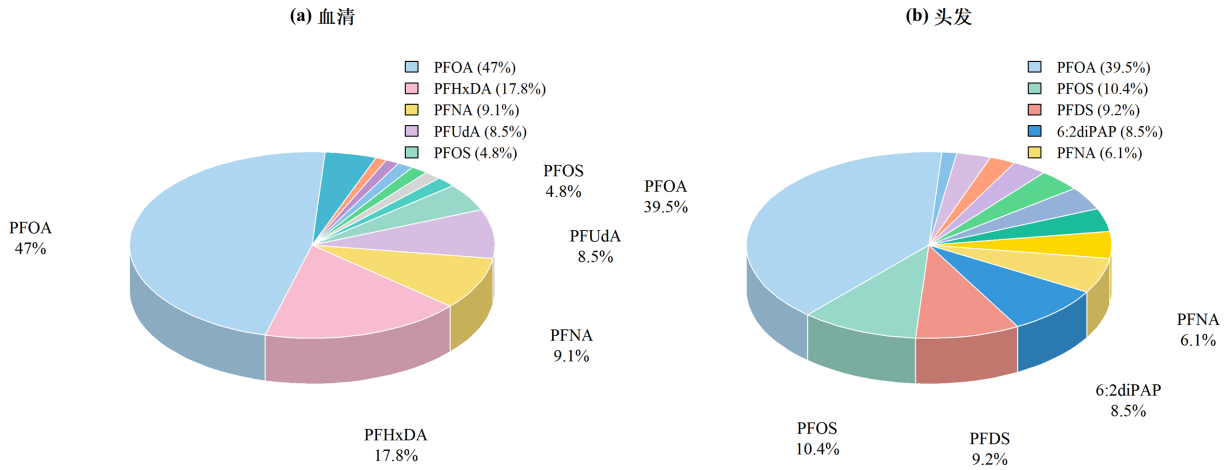


图 1 血清和头发中 PFAS 的组成特征

Fig.1 Composition characteristics of PFAS in serum and hair

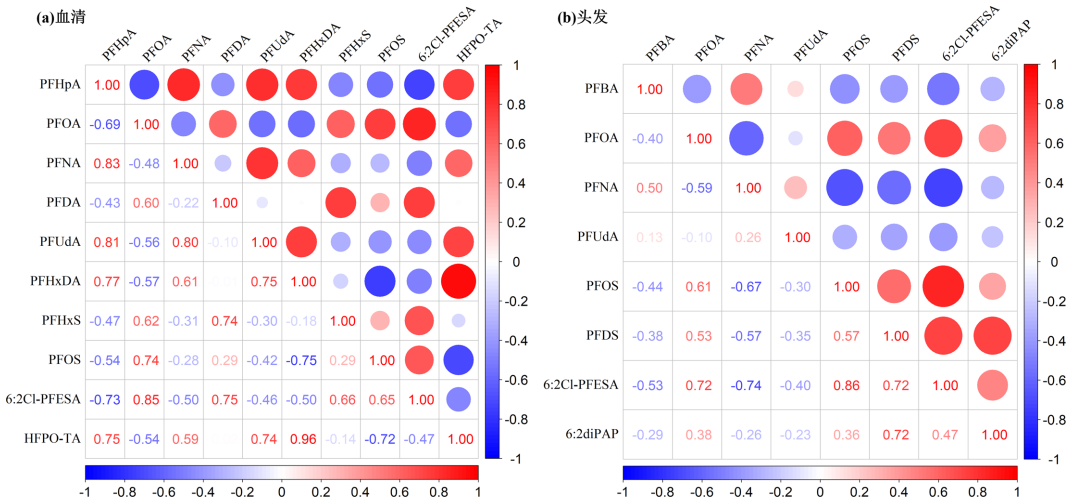


图 2 血清与头发中 PFAS Spearman 相关性对比分析

Fig.2 Comparison of Spearman correlations among PFAS in serum and hair

6:2Cl−PFESA 与 PFOS 在血清(r=0.65)和头发(r=0.86)中均呈正相关,但头发中相关性更强,可能由于头发更易富集环境暴露的 PFAS[53];以及头发中 PFDS 与 6:2diPAP 的强相关(r=0.72),在血清中没有观察到这种关联性,可能由于 6:2diPAP 在体内可能快速代谢为 PFHxA 等短链产物[54],而 PFDS 代谢较慢[52],血清中的代谢干扰作用,可能掩盖 PFAS 原始前体物间的关联;相比之下,头发一方面可通过累积效应保留更稳定的 PFAS 比例,另一方面或能更灵敏地捕捉粉尘、护发产品等共同外部暴露信号)[55],但也因此更易受到外暴露因素的干扰.

2.2 血清与头发中 PFAS 的关联分析

同期采集血清与头发配对样品 PFAS 浓度关联分析结果如图 3 所示.血清与头发中 PFNA、PFUdA 和 6:2Cl−PFESA 的浓度呈现显著正相关.具体来说,血清 PFNA、PFUdA 和 6:2Cl−PFESA 浓度分别处于第 50 百分位数时,与其处于第 10 百分位数相比,头发 PFNA、PFUdA 和 6:2Cl−PFESA 浓度分别上升 169.12%(78.96%,304.31%)、119.68%(26.74%,280.76%)、133.26%(28.27%,324.19%)个标准差.血清与头发中 PFOA、PFOS 的相关性呈现出显著的暴露水平依赖性,头发中 PFAS 浓度与血清浓度呈“S”型关系,血清浓度较低时,头发 PFAS 浓度随血清浓度升高而降低;而当血清浓度达到较高水平时,头发

PFAS 浓度与血清浓度转为正相关.血清 PFOA、PFOS 处于第 25 百分位数时,与其处于第 10 百分位数相比,头发 PFOA、PFOS 浓度降低,变化幅度分别为 −18.05% (−33.10%,0.30%) 、 −31.41%(−42.88%, −17.63%)个标准差;而当血清 PFOA、PFOS 处于第 75 百分位数时,与其处于第 10 百分位数相比,头发中 PFOA 、PFOS 浓度分别上升 299.88%(113.19%, 649.32%)、276.97%(139.41%,493.58%)个标准差.

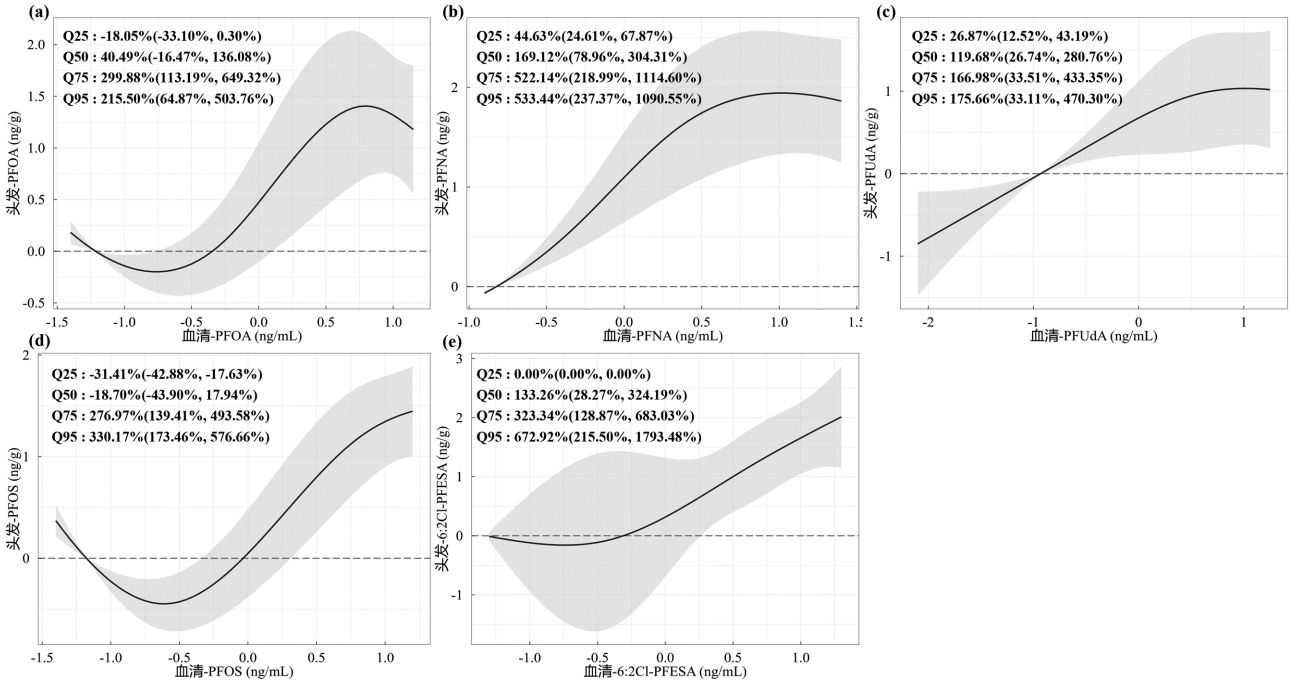


图 3　同期采集血清–头发配对样品中 PFAS 的 RCS 关联

Fig.3　RCS association of PFAS in concurrently collected serum–hair pairs

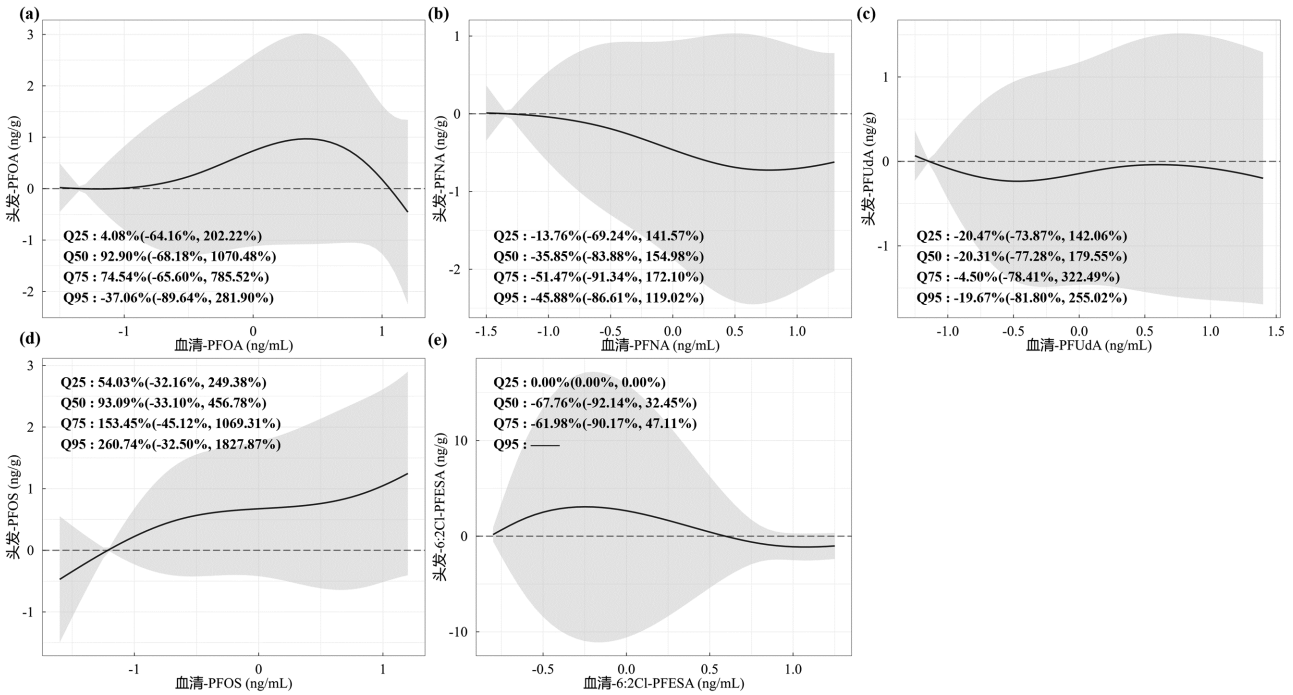


图 4　采样 3 个月前血清−头发配对样品 PFAS 的 RCS 关联

Fig.4　RCS association of PFAS in 3−month lagged serum–hair pairs

如图4所示,尚未观察到头发PFAS浓度与其采样3个月前的血清中PFAS的显著关联.尽管置信区间较宽,但随血清相应PFAS浓度升高,头发中PFOA浓度呈先上升后下降趋势,PFNA浓度下降,PFOS浓度上升,而PFUdA和6:2Cl−PFESA的变化趋势不明显.

头发PFAS浓度与既往3个月血清PFAS平均浓度的相关性如图5所示.其中,配对血清与头发中的PFOA呈显著负相关,血清PFOA处于第25、50、75百分位数时,与血清PFOA处于第10百分位数相比,头发PFOA浓度分别降低76.61%(−92.06%, −31.06%)、92.22%(−98.85%,−47.59%)、92.84%(−98.90%,−53.28%)个标准差.此外,随着血清浓度升高,PFNA浓度呈下降而PFOS和6:2Cl−PFESA浓度呈先下降后上升趋势,PFUdA和的变化趋势不明显.

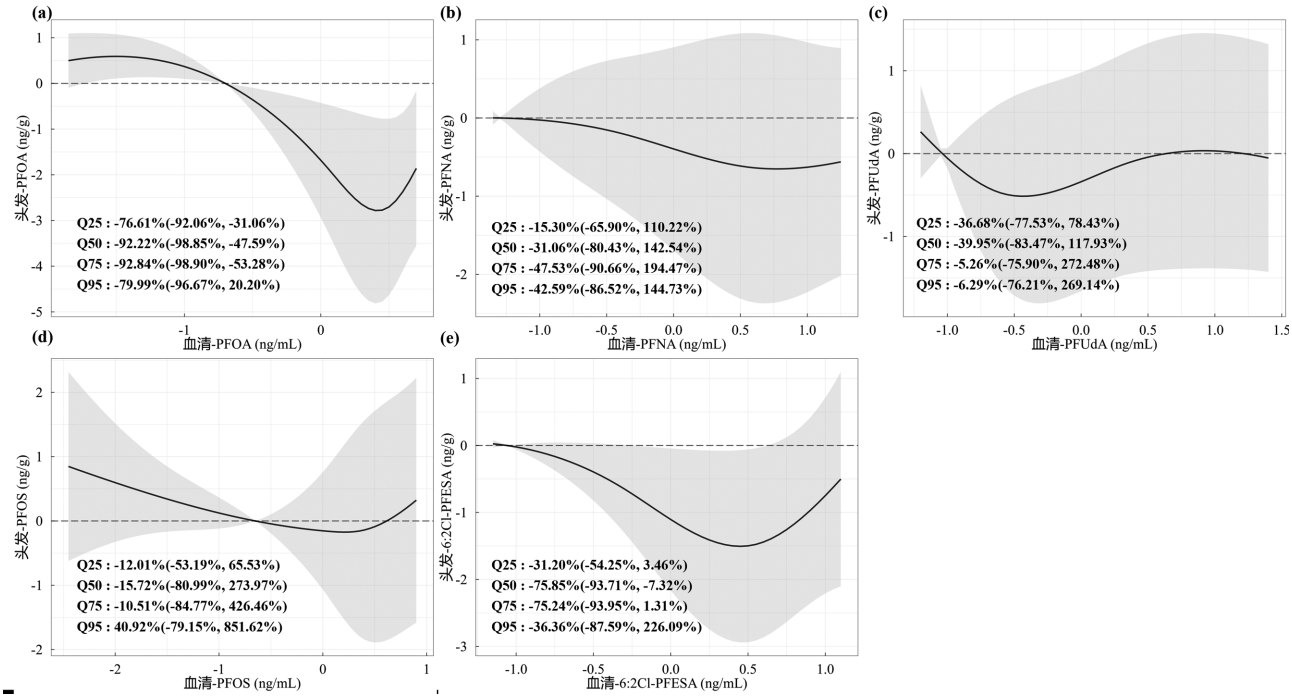


图5 既往3个月平均血清PFAS水平与头发PFAS的RCS关联

Fig.5 RCS association of 3−month mean serum PFAS with hair levels

PFAS在不同采样时间间隔下血清与头发中呈现复杂的关联模式.同期采样结果显示,在较高暴露水平下,血清与头发中PFAS浓度均呈现显著正相关.目前关于PFAS血清与头发配对的研究较为有限,Kim等[52]对韩国儿童和成人的血清、尿液及头发配对样本进行研究,未观察到大多数全氟烷基酸(PFAA)在血清与头发间的相关性;Li等[58]的研究报道了血清与头发中PFOS的显著正相关,但未观察到PFOA的关联性.但其他卤代有机污染物血清与头发中的关联报道较多,如Li等[56]在华南某垃圾焚烧厂工人配对血清和头发样品中发现另一类氯代有机污染物多氯代二苯并−对−二噁英和多氯代二苯并呋喃(PCDD/Fs),报道了血清与头发样品中污染物浓度成正相关关系,Lin等[57]在电子垃圾拆解工人的多溴联苯醚和溴苯酚暴露研究中也发现血液、头发配对样品有正相关关系.在血清中PFOA与PFOS浓度处于较低水平时,二者与头发浓度呈现负相关性.这可能是因为环境中PFOA和PFOS的浓度相对较高[13],当血液中的浓度较低时,外部因素的干扰作用超过了内暴露的影响,从而导致了这种负相关的结果.Kim等[52]也观察到血清和头发之间PFOA浓度呈弱负相关,并认为该结果与水和鱼类的摄入率相关.本研究结果表明,头发样本可能对高浓度PFAS暴露具有更灵敏的响应特性,更容易区分高暴露人群和低暴露人群[57].头发PFAS浓度与其采样3个月前的血清PFAS浓度分析结果显示两者相关性普遍不显著;头发PFAS浓度与既往3个月血清PFAS平均浓度的相关性仅PFOA呈现了显著负相关性,这可能与PFAS在体内的动态代谢过程有关[20],PFAS的半衰期较长[5],血液中的浓度随时间变化更迅

速[58],头发采样同期血清与采样前 3 个月血清中的 PFAS 浓度存在差异,因此平均水平没有很好地反映既往 3 个月真实内负荷,而头发的生长周期较长,PFAS 暴露信息存在一定的滞后性[19],且随时间延长受到的外界干扰增加[59],导致两者在长间隔采样时难以建立稳定关联.此外,缺乏对应的环境样品暴露评估、样本量较小等可能是本文没有探索到更多关联性的原因.

本研究为 PFAS 环境暴露风险的非侵入性监测技术开发提供了依据,未来研究需扩大样本量,增加随访次数,纳入不同职业人群对比,验证头发监测的适用性;结合环境介质解析暴露途径,并深入探究 PFAS 在头发中的富集机制.

2.3　职业因素对 PFAS 分布及关联性的影响

表 3　职业因素与 PFAS 的相关性

Table 3　Associations between occupational factors and PFAS in serum and hair

	化合物	相关系数(工作年限)	*P* 值(工作年限)	*Z* 值(工作场所)	*P* 值(工作场所)
血清	6:2Cl−PFESA	0.085	0.565	−0.825	0.410
	HFPO−TA	0.061	0.680	−0.602	0.547
	PFDA	0.079	0.595	−0.861	0.389
	PFHpA	0.01	0.944	−0.253	0.800
	PFHxDA	0.063	0.670	−0.503	0.615
	PFHxS	0.101	0.494	−1.097	0.273
	PFNA	−0.094	0.525	−1.039	0.299
	PFOA	0.095	0.523	−0.809	0.418
	PFOS	−0.013	0.928	−0.514	0.607
	PFUdA	−0.016	0.915	−0.678	0.498
头发	6:2Cl−PFESA	0.003	0.984	−0.444	0.657
	6:2diPAP	−0.055	0.710	−1.302	0.193
	PFBA	0.088	0.554	−0.254	0.800
	PFDS	0.026	0.859	−0.263	0.793
	PFNA	0.016	0.912	−1.045	0.296
	PFOA	−0.095	0.521	−0.919	0.358
	PFOS	0.162	0.270	−0.503	0.615
	PFUdA	0.076	0.609	−0.772	0.440

Spearman 相关分析显示,血清及头发中 PFAS 与工作年限均无显著相关性(P>0.05,表 3);Mann–Whitney U 检验亦未发现工厂与家庭作坊女工在血清或头发 PFAS 浓度上存在显著差异(P>0.05,表 3),提示本研究人群缺乏明显的组间差异.Fu 等[60]在中国氟化工人 5a 随访结果显示,PFOA 血清浓度与累积工龄呈显著正相关;另一个职业暴露队列[61]结果表明,暴露年限每增加一个单位,PFOS 几何均值升高 26%.在本研究中未发现这类趋势,可能与研究人群平均工作年限长、随访时间较短及样本量较小等因素有关.工作年限是否对该人群 PFAS 负荷产生累积影响,以及工作场所环境对暴露水平的直接作用,仍需更大样本的长期随访验证.

本研究为 PFAS 环境暴露风险的非侵入性监测技术开发提供了依据,未来研究需扩大样本量,增加随访次数,纳入不同职业人群对比,验证头发监测的适用性;结合环境介质解析暴露途径;并深入探究 PFAS 在头发中的富集机制.

3　结论

3.1　PFAS 在电子垃圾拆解女工血清和头发中广泛检出,血清 PFAS 总浓度中值为 108ng/mL;头发 PFAS 总浓度中值为 6.53ng/g,血清与头发中 PFOA 均占比最高,分别占比为 47.0%,39.5%.

3.2　同一时间节点下,配对血清与头发样本中 PFOA、PFNA、PFUdA、PFOS 和 6:2Cl−PFESA 呈剂量依赖性相关,尚未观察到的头发与采样前 3 个月血清之间的相关性.

3.3　Spearman 和 Mann−Whitney U 分析表明工作年限和工作场所对 PFAS 浓度无显著影响(P>0.05).基于头发回溯既往血清中 PFAS 浓度还需要进一步研究.

参考文献:

[1] Cao Y X, Ng C. Absorption, distribution, and toxicity of per− and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the brain: A review [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2021,23(11):1623−1640.

[2] Ojo A F, Peng C, Ng J C. Assessing the human health risks of per− and polyfluoroalkyl substances: A need for greater focus on their interactions as mixtures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,407:124863.

[3] Soheimi S, Rahman A A, Abd Latip N, et al. Understanding the impact of perfluorinated compounds on cardiovascular diseases and their risk factors: a meta-analysis study [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2021,18(16),8345.

[4] Sunderland E M, Hu X, 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 and Environmental Epidemiology, 2019,29(2):131−147.

[5] Li Y, Fletcher T, Mucs D, et al. Half-lives of PFOS, PFHxS and PFOA after end of exposure to contaminated drinking water [J]. Occupational and Environmental Medicine, 2018,75(1):46−51.

[6] Rosato I, Bonato T, Fletcher T, et al. Estimation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) half-lives in human studies: a systematic review and meta−analysis [J]. Environmental Research, 2024,242:117743.

[7] 陈 绩,李 彤,吴限好,等.全氟和多氟烷基化合物暴露特征与健康效应研究进展 [J]. 环境与职业医学, 2023,40(8):958-964.
Chen J, Li T, Wu X H, et al. Review on exposure characteristics and health effects of per- and poly-fluoroalkyl substances [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicin, 2023,40(8):958-964.

[8] 王晓岚.多部门联合发文:禁止生产、流通、使用和进出口林丹等农药 [J]. 现代农药, 2019,18(2):44.
Wang X L. Multi - department jointly issued a document: banning the production, circulation, use, and import and export of pesticides such as lindane [J]. Modern Agrochemicals, 2019,18(2):44.

[9] 重点管控新污染物清单(2023 年版) [J]. 中华人民共和国国务院公报, 2023,(5):19-24.
List of new pollutants subject to key control (2023 Edition) [J]. Gazette of the State Council of the People's Republic of China, 2023,(5):19-24.

[10] 傅建捷,王亚韡,周麟佳,等.我国典型电子垃圾拆解地持久性有毒化学污染物污染现状 [J]. 化学进展, 2011,23(8):1755-1768.
Fu J J, Wang Y W, Zhou L J, et al. Pollution status and perspectives of persistent toxic substances in e-waste dismantling area in China [J]. Pogress in Chemistry, 2011,23(8):1755-1768.

[11] 严 骁,李淑圆,王美欢,等.电子垃圾拆解工人的肝功能和肾功能健康状况及影响因素分析:以清远市龙塘镇为例 [J]. 环境科学, 2018, 39(2):953-960.
Yan X, Li S Y, Wang M H, et al. Liver and kidney function of e-waste dismantling workers and potential influencing factors [J]. Environmental Science, 2018,39(2):953-960.

[12] Glüge J, Scheringer M, Cousins I T, et al. An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2020,22(12):2345-2373.

[13] Tansel B. PFAS use in electronic products and exposure risks during handling and processing of e-waste: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2022,316:115291.

[14] Zhao L, Cheng Z, Zhu H, et al. Electronic-waste-associated pollution of per- and polyfluoroalkyl substances: Environmental occurrence and human exposure [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,451: 131204.

[15] Zhang T, Zhang B, Bai X Y, et al. Health status of elderly people piving 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.

[16] Chang C J, Ish J L, Chang V C, et al. Exposure to per- and polyfluoroalkyl substances and breast cancer risk: a systematic review and meta-analysis of epidemiologic studies [J]. American Journal of Epidemiology, 2024,193(8):1182-1196.

[17] Liu Y, Eliot M N, Papandonatos G D, et al. Gestational perfluoroalkyl substance exposure and DNA methylation at birth and 12years of age: a longitudinal epigenome-wide association study [J]. Environmental Health Perspectives, 2022,130(3):37005.

[18] DeLuca N M, Minucci J M, Mullikin A, et al. Human exposure pathways to poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from indoor media: A systematic review [J]. Environment International, 2022,162: 107149.

[19] 江建明,李敏杰,叶 铖,等.全氟和多氟烷基物质在人体生物样本中的检测方法与暴露水平研究进展 [J]. 环境化学, 2024,43(9):2881-2896.
Jiang J M, Ye M J, Ye C, et al. Pogress in the determination methods and exposure levels of per-and polyfluoroalkyl substancesin human biological samples [J]. Environmental Chemistry, 2024,43(9):2881-2896.

[20] India-Aldana S, Yao M Z, Midya V, et al. PFAS exposures and the human metabolome: a systematic review of epidemiological studies [J]. Current Pollution Reports, 2023,9(3):510-568.

[21] 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.

[22] 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.

[23] 于云江,郑 晶,罗伟镪,等.头发作为环境污染物人体暴露生物检测材料的研究进展 [J]. 科学通报, 2023,68(16):2070-2085.
Yun Y J, Zheng J, Luo W K, et al. Hair as a biomonitoring tool of human exposure to environmental pollutants: a review [J]. Chinese Science Bulletin, 2023,68(16):2070-2085.

[24] 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 X 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.

[25] Koch S L, Tridico S R, Bernard B A, et al. The biology of human hair: A multidisciplinary review [J]. American Journal of Human Biology, 2020,32(2):e23316.

[26] 谢琳娜,张海婧,侯沙沙,等.人血清中 18 种全氟烷烃化合物 UPLC-MS/MS 的测定 [J]. 环境卫生学杂志, 2019,9(5):494-501.
Xie L N, Zhang H J, Hou S S, et al. Determination of 18 perfluoroalkyl substances in human serum by UPLC-MS/MS [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2019,9(5):494-501.

[27] 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.

[28] You L, Kou J, Wang M D, et al. An exposome atlas of serum reveals the risk of chronic diseases in the Chinese population [J]. Nature Communications, 2024,15(1):2268.

[29] Hall S M, Zhang S R, Tait G H, et al. PFAS levels in paired drinking water and serum samples collected from an exposed community in Central North Carolina [J]. Science of the Total Environment, 2023,895:165091.

[30] Wu M, Sun R, Wang M, et al. Analysis of perfluorinated compounds in human serum from the general population in Shanghai by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) [J]. Chemosphere, 2017,168:100-105.

[31] Zhang B, He Y, Huang Y, et al. Novel and legacy poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in indoor dust from urban, industrial, and e-waste dismantling areas: The emergence of PFAS alternatives in China [J]. Environmental Pollution, 2020,263:114461.

[32] Liao Q, Tang P, Pan D X, et al. Association of serum per- and polyfluoroalkyl substances and gestational anemia during different trimesters in Zhuang ethnic pregnancy women of Guangxi, China [J]. Chemosphere, 2022,309:136798.

[33] Liu D, Tang B, Nie S, et al. Distribution of per- and poly-fluoroalkyl substances and their precursors in human blood [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,441:129908.

[34] Wang Y X, Zhong Y X, Li J G, et al. Occurrence of perfluoroalkyl substances in matched human serum, urine, hair and nail [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018,67:191-197.

[35] 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.

[36] Xu F P, Chen D, Liu X T, et al. Emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in house dust from South China: Contamination status and human exposure assessment [J]. Environmental Research, 2021,192:110243.

[37] Mishra V, Heath R J. Structural and biochemical features of human serum albumin essential for eukaryotic cell culture [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2021,22(16):8411.

[38] Huang L L, Liao Q L, Yang J J, et al. Quantitative associations of polluting chemicals and endogenous biomolecules in hair: an observational perspective from a population-based study [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2024,11(6):518−525.

[39] Alesio J L, Slitt A, Bothun G D. Critical new insights into the binding of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) to albumin protein [J]. Chemosphere, 2022,287:131979.

[40] 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 L L,Tang B, Liao Q L, 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.

[41] 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.

[42] Jeon H, Shin M, Kim W, et al. Family-based exposure assessment of legacy and alternative poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) by multiple pathways [J]. Science of The Total Environment, 2025,969: 178735.

[43] Poothong S, Thomsen C, Padilla-Sanchez J A, et al. Distribution of novel and well-known poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in human serum, plasma, and whole blood [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(22):13388−13396.

[44] Chen M, Guo T, He K, et al. Biotransformation and bioconcentration of 6:2and 8:2polyfluoroalkyl phosphate diesters in common carp (Cyprinus carpio): Underestimated ecological risks [J]. Science of the Total Environment, 2019,656:201−208.

[45] 吴雨晴.传统 PFASs 及其替代品与血清白蛋白结合机制及影响研究 [D]. 沈阳:沈阳工业大学, 2024.
Wu Y Q. Binding mechanisms and effects of legacy PFASs and their alternatives on serum albumin [D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2024.

[46] Ojo A F, Peng C, Ng J C. Combined effects and toxicological interactions of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances mixtures in human liver cells (HepG2) [J]. Environmental Pollution, 2020,263: 114182.

[47] Vestergren R, Cousins I T, Trudel D, et al. Estimating the contribution of precursor compounds in consumer exposure to PFOS and PFOA [J]. Chemosphere, 2008,73(10):1617−1624.

[48] 郝丽丽,张　磊,宁钧宇,等. PFOS 与 PFOA 的毒性效应及其在我国普通人群中的内暴露研究进展 [J]. 中国食品卫生杂志, 2022,34(5): 1112−1121.
Hao L L, Zhang L, Ning J Y, et al. Toxic effects of PFOS/PFOA and their internal exposure in Chinese general population [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2022,34(5):1112−1121.

[49] Alesio J. Protein pairing and lipid linking: physicochemical properties of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) influence their unteractions with macromolecules [D]. Kingston:University of Rhode Island, 2022.

[50] Labine L M, Pereira E, Kleywegt S, et al. Sublethal Exposure of per- and polyfluoroalkyl substances of varying chain length and polar functionality results in distinct metabolic responses in daphnia magna [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2023,42(1):242−256.

[51] Peng L, Xu W, Zeng Q H, et al. Exposure to perfluoroalkyl substances in waste recycling workers: Distributions in paired human serum and urine [J]. Environment International, 2022,158:106963.

[52] Kim D, Lee J, Oh J. Perfluoroalkyl acids in paired serum, urine, and hair samples: Correlations with demographic factors and dietary habits [J]. Environmental Pollution, 2019,248:175−182.

[53] 李钰涛,黄　语,唐　冲,等.中国人人体血清中多氟和全氟烷基化合物及其与血清生化指标的关联性研究 [J]. 生态毒理学报, 2024, 19(3):36−48.
Li Y T, Huang Y, Tang C, et al. Research on relationship between traditional/emerging per/polyfluoroalkyl substances in Chinese serum and human bodyfunction indicators [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2024,19(3):36−48.

[54] Rand A A, Mabury S A. Protein binding associated with exposure to fluorotelomer alcohols (FTOHs) and polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) in rats [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48 (4):2421−2429.

[55] Kucharska A, Covaci A, Vanermen G, et al. Non-invasive biomonitoring for PFRs and PSDEs: New insights in analysis of human hair externally exposed to selected flame retardants [J]. Science of the Total Environment, 2015,505:1062−1071.

[56] Li M, Tang B, Zheng J, et al. PCDD/Fs in paired hair and serum of workers from a municipal solid waste incinerator plant in South China: Concentrations, correlations, and source identification [J]. Environment International, 2020,144:106064.

[57] Lin M Q, Ma S T, Tang J, et al. Polybrominated diphenyl ethers and bromophenols in paired serum, hair, and urine samples of e-waste dismantlers: insights into hair as an indicator of endogenous exposure [J]. Science of the Total Environment, 2023,871:161980.

[58] Li J, Guo F, Wang Y, et al. Can nail, hair and urine be used for biomonitoring of human exposure to perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid? [J]. Environment International, 2013,53:47−52.

[59] 杨娟娟.电子废弃物拆解家庭作坊工人头发中塑化剂的暴露特征及健康风险研究 [D]. 贵阳:贵州医科大学, 2024.
Yang J J. Characteristics of plasticizers exposure and health risks inthe hair of e-waste disassembly home workshop workers [D]. Guiyang: Guizhou Medical University, 2024.

[60] Fu J J, Gao Y, Cui L, et al. Occurrence, temporal trends, and half-lives of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in occupational workers in China [J]. Scientific Reports, 2016,6:38039.

[61] Tanner E M, Bloom M S, Wu Q, et al. Occupational exposure to perfluoroalkyl substances and serum levels of perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in an aging population from upstate New York: a retrospective cohort study [J]. International Archives of Occupational and Environmental Health, 2018,91(2):145−154.

作者简介：李　丽(1999−),女,贵州遵义人,贵州医科大学硕士研究生,研究方向为环境与健康.发表论文 5 篇.1347016269@qq.com.