

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022052606

吴聿斌, 邹越, 周新策, 等. 室内空气有机磷酸酯的聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、低密度聚乙烯 (LDPE) 和聚氨酯海绵 (PUF) 被动采样对比[J]. 环境化学, 2023, 42(12): 4127-4134.

WU Yubin, ZOU Yue, ZHOU Xince, et al. Study on passive sampling of indoor air organophosphate esters using PDMS, LDPE and PUF[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (12): 4127-4134.

室内空气有机磷酸酯的聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、低密度聚乙烯 (LDPE) 和聚氨酯海绵 (PUF) 被动采样对比*

吴聿斌 邹越 周新策 张子豪 王琰**

(大连理工大学环境学院, 大连, 116024)

摘要 室内有机磷酸酯 (OPEs) 阻燃剂的污染日益严重, 但目前 OPEs 室内被动采样方法和采样速率研究缺乏. 本研究通过室内空气被动采样动力学实验, 对比了低密度聚乙烯 (LDPE)、聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、硅胶手环 (WB) 和聚氨酯海绵 (PUF) 的 4 种被动采样方法对室内空气 9 种典型 OPEs 的气态采样速率和采样效果. 4 种被动采样对 OPEs 的平均采样速率为: WB ($(5.4 \pm 4.3) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$) > PDMS ($(2.0 \pm 1.6) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$) > PUF ($(1.5 \pm 1.1) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$) \approx LDPE ($(1.3 \pm 1.5) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$). 4 种被动采样 OPEs 组成与主动采样气态和颗粒态 OPEs 的组成均存在明显差异, 说明被动采样受空气中细颗粒物的影响. LDPE 的采样速率最小, 但达到平衡时间较快, 约 20 d, 可用于短期采样; 而 WB, PDMS, PUF 达到平衡时间较长, 更适合中、长期采样.

关键词 有机磷酸酯, 被动采样, 室内空气, 采样速率.

Study on passive sampling of indoor air organophosphate esters using PDMS, LDPE and PUF

WU Yubin ZOU Yue ZHOU Xince ZHANG Zihao WANG Yan**

(School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian, 116024, China)

Abstract The indoor pollution of organophosphate esters (OPEs) flame retardants is becoming more and more serious. However, there is a lack of research on the passive sampling methods and rates of indoor OPEs. In this study, a sampling dynamics experiment was conducted for four passive sampling methods using low density polyethylene (LDPE), polydimethylsiloxane (PDMS), silicone wristband (WB) and polyurethane foam (PUF) to investigate their sampling rates and effects of nine typical OPEs in indoor air. The average passive sampling rates of OPEs for these four sampling methods were in the order: WB ($(5.4 \pm 4.3) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$) > PDMS ($(2.0 \pm 1.6) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$) > PUF ($(1.5 \pm 1.1) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$) \approx LDPE ($(1.3 \pm 1.5) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$). The compositions of OPEs for the four sampling methods were significantly different from that of both the gaseous and particle OPEs using active air sampling, which suggested that passive sampling may be influenced by the fine particles in the air. LDPE has the lowest sampling rate but fastest equilibrium time, i.e., ~ 20 d, thus can be used

2022年5月26日收稿(Received: May 26, 2022).

* 国家自然科学基金(21976023)和中央高校基本科研业务费(DUT22JC23)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21976023) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT22JC23).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: wangyandut@dlut.edu.cn

for a short-term sampling. WB, PDMS and PUF have relatively long equilibrium time, thus are suitable for a medium- to long-term sampling.

Keywords organophosphate esters, passive air sampling, indoor air, sampling rate.

近年来, 卤系阻燃剂由于持久性、生物毒性、生物富集性等缺点, 正逐渐被磷系阻燃剂和无机阻燃剂所取代. 有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)阻燃剂作为重要的有机磷系阻燃剂, 在世界范围内被广泛生产和使用. 我国是 OPEs 的生产和使用大国, 2013 年我国有机磷阻燃剂的年产量接近 31 万 t, 消费量占全球总消费量的 16%^[1]. OPEs 常用于室内建筑材料、家具、塑料和电子产品^[2]. OPEs 通常是以物理方式而非化学键合添加的, 因此极易因挥发和磨损释放到环境中, 增加室内 OPEs 的暴露风险^[3-4]. 研究显示, 灰尘^[5-6]、空气^[5-7]、土壤^[8-9]、水体^[7,9]、植物^[10]、动物^[10], 甚至人类的尿液^[11-13]、血液^[14-16]、头发^[17-19]、指甲^[19]等样品中含有较高浓度的 OPEs, 这表明 OPEs 在环境中无处不在. OPEs 作为新兴有机污染物, 具有多种生物毒性, 并且会生物富集^[20]. 如磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、三(1-氯-2-丙基)磷酸酯(TCIPP)和三(1, 3-二氯-2-丙基)磷酸酯(TDCIPP)被证明具有神经毒性和致癌性^[21]. TDCIPP 和 TCIPP 也与甲状腺激素和雌激素紊乱有关^[22-23]. 磷酸三苯酯(TPHP)已被证明可以诱导雌激素效应以及潜在的发育和神经毒性^[23-24], TCEP 也被欧盟列为 2 类致癌物^[8]. 目前研究发现, 室内环境中 OPEs 的浓度水平普遍是室外环境的数十至数千倍^[9,21]. 室内作为人们每天长时间生活和工作的场所, 极易因闭塞的空气流动和狭小的空间导致 OPEs 污染的积聚, 致使 OPEs 的人体暴露风险显著增加.

相较于主动采样, 被动采样具有轻捷简便、成本低廉、操作简单、无需电源等优势. 聚氨酯泡沫(PUF)被动采样器已被广泛用于各种半挥发性有机污染物(SVOCs)的室内空气采样研究^[25-26]. 聚二甲基硅氧烷(PDMS, 又称硅胶)薄片和胸牌可用作室内空气和个体的被动采样研究^[27-28]. 有学者利用硅胶手环(wristband, WB)作为个体被动采样器研究个体暴露, 发现其具有一定的时间和空间敏感性^[29]. 硅胶手环不会干扰参与者的活动, 还能够提供个体环境污染物物的时间加权平均浓度^[30]. 此外, 低密度聚乙烯(LDPE)也被用作多种阻燃剂的被动采样^[31-32]. LDPE、PUF、PDMS、WB 4 种被动采样材料无需过高的成本和复杂的技术, 能够在几周至几个月的时间内获得空气中 SVOCs 的平均浓度, 因此在研究室内空气 OPEs 上也具有良好的前景.

目前关于室内空气 OPEs 的被动采样研究相对较少, 且多集中在欧美国家. Saini 等利用全封闭和半封闭式 XAD-PUF(SIP)和 PUF 作为室内被动空气采样器, 对加拿大室内空气溴代阻燃剂和增塑剂进行被动采样研究, 发现 SIP 和 PUF 采样效率约为 $3.5 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ^[33]. Okeme 等还利用 PDMS 和 XAD-Pocket(苯乙烯-二乙烯基苯共聚物)对多伦多大学办公室气相和颗粒相 SVOCs 进行研究, 实验表明 PDMS 比 XAD-Pocket 具有更高的采样效率^[34]. Saini 等使用 PUF 和 XAD-4 树脂浸渍的 PUF 采集室内空气中的邻苯二甲酸酯(PAEs)和溴代阻燃剂(BFRs), 研究表明 PUF 更适合评估 BFRs 的室内空气浓度, 而 XAD-4-PUF 更适合评估 PAEs 的空气浓度^[33].

虽然已有少量研究^[33-34]利用被动采样技术考察了室内空气 OPEs 污染状况, 但仍非常有限, 且缺乏各种被动采样材料采样速率和采样效果的对比研究. 本研究利用 LDPE、PUF、WB、PDMS 4 种被动采样技术, 进行了室内空气 9 种典型 OPEs(表 1)的采样研究, 并利用主动采样对被动采样速率进行了校正, 通过分析 OPEs 的含量、组成及时间累积曲线, 对比了 4 种材料的采样速率和效果, 为准确研究室内空气 OPEs 污染状况和人体暴露提供技术支持.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

被动采样材料分别经丙酮、二氯甲烷索氏提取净化 72 h 后, 悬挂在同一室内距离地面 2 m 高处采样, 每个时间点设置 3 个平行; 同时利用 1 台低流量主动空气采样器同步 24 h 连续采集室内气态和颗粒态样品(流速 $4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$). PDMS 条带尺寸: $10 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 0.1 \text{ cm}$, LDPE 条带尺寸: $12.5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 0.005 \text{ cm}$, 采样时间为 0、5、10、20、30、40 d; 硅胶手环 WB 尺寸: $19.5 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$, 采样时间为

0、2、5、7、20、30、40 d. 被动 PUF 尺寸: ϕ 14 cm \times 1.2 cm, 采样时间为 0、20、40 d. 主动气态采样 PUF 尺寸: ϕ 2 cm \times 9 cm, 颗粒态采样玻璃滤膜 (GF/F) 尺寸: ϕ 4 cm (450 °C, 4 h).

1.2 样品前处理

(1) PDMS、WB 及 LDPE: PDMS、WB 样品无需清洗, 直接整片放入离心管, 加入 100 ng 回收率指示剂 (d_{12} -TCEP 和 d_{15} -TPHP) 平衡 2 h, 再加入 10 mL 乙酸乙酯, 摇床 120 r \cdot min $^{-1}$ 振荡提取 30 min, 重复 3 次. 萃取液合并后经硅胶柱 (1 g, 6 mL) 净化, 待上机检测. LDPE 萃取方法同上, 萃取溶剂为丙酮: 正己烷: 二氯甲烷=1:2:2 混合溶剂.

(2) 玻璃滤膜: 样品中加入回收率指示剂, 再加入丙酮: 正己烷: 二氯甲烷=1:2:2 混合溶剂, 超声萃取 20 min, 重复 3 次. 萃取液经硅胶柱净化, 待上机检测.

(3) PUF: 样品中加入回收率指示剂, 利用正己烷: 乙酸乙酯=1:1 的混合溶剂, 100 °C 加速溶剂萃取 5 min, 循环 2 次. 萃取液经硅胶柱净化, 待上机检测.

表 1 目标物及其缩写

Table 1 Target compounds and their abbreviations

CAS 号 CAS No.	英文名 English name	中文名 Chinese name	缩写 Abbreviation
126-71-6	Tri- <i>i</i> -propyl phosphate	磷酸三异丁酯	TIBP
126-73-8	Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	磷酸三正丁酯	TNBP
115-96-8	Tris(2-chloroethyl) phosphate	磷酸三(2-氯乙基)酯	TCEP
13674-84-5	Tris(2-chloro-isopropyl)phosphate	磷酸三(1-氯-2-丙基)酯	TCIPP
13674-87-8	Tris(2-chloro,1-chloromethy-ethyl) phosphate	磷酸三(1,3-二氯异丙)酯	TDCIPP
78-51-3	Tris(2-butoxyethyl)phosphate	磷酸三丁氧乙酯	TBOEP
115-86-6	Triphenyl phosphate	磷酸三苯酯	TPHP
791-28-6	Triphenylphosphine oxide	三苯基氧化磷	TPPO
1330-78-5	Tricresyl phosphate	磷酸三甲苯酯	TMPP

1.3 样品的检测

OPEs 的检测方法以气相色谱-质谱联用法为主^[35]. 本研究共分析了 9 种 OPEs 单体, 如表 1 所示. 利用 SH-RXI-5sil MS (30.0 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) 色谱柱分离、进样口温度为 280 °C, 载气为高纯 He, 流量 1.5 mL \cdot min $^{-1}$. 升温程序: 70 °C (保持 1 min), 以 15 °C \cdot min $^{-1}$ 升至 300 °C (保持 10 min). EI 源, SIM 模式, 离子源温度为 230 °C, 接口温度为 280 °C.

1.4 质量保证与质量控制

所有玻璃器皿均依次用洗液、自来水和去离子水冲洗、烘干, 并 450 °C 煅烧 4 h, 使用前用溶剂润洗 3 次^[36]. 实验流程中的质量控制措施包括程序空白、样品平行、添加回收率. 空白样品中仅检出痕量 TNBP 和 TCEP, 且均低于样品含量的 5%. d_{12} -TCEP 和 d_{15} -TPHP 回收率分别为: 70.2%—111% 和 71.5%—117%.

1.5 被动采样速率计算

利用主动采样测定的浓度校正被动采样的速率, 如下:

$$M_p = C_p \times V_p = C_a v_p \times t \times S$$

$$v_p = M_p / (C_a \times t \times S)$$

式中, M_p 为被动样品中待测物质量 (ng); C_a 和 C_p 分别为相同时间段主动和被动测得的待测物浓度 (ng \cdot m $^{-3}$), 且 $C_a=C_p$; V_p 为被动采样体积 (m 3); v_p 为被动采样速率 (m 3 \cdot d $^{-1}$ \cdot dm $^{-2}$); t 为采样天数 (d); S 为被动采样材料表面积 (dm 2).

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 OPEs 的含量及组成

主动采样显示室内空气 OPEs 的浓度随时间波动显著,可能与污染源以及通风有关.主动采样测得的气态 OPEs 总浓度 $8.00\text{--}12.65\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,平均浓度 $(9.35\pm 1.90)\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,颗粒态 OPEs 总浓度 $3.05\text{--}5.82\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,平均浓度 $(4.18\pm 1.56)\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.OPEs 单体在空气中的含量分布不均,含量较多的是 TCIPP、TCEP、TNBP.与 TCIPP、TNBP 和 TCEP 相比,室内空气中 TDCIPP、TPHP、TMPP 通常含量较低,除使用量较少外,可能还与其较低的蒸气压及较高的 K_{oa} 值有关^[37].

不同采样方式 OPEs 组成如图 1 所示.从图 1 可见,PDMS 和 WB 的 OPEs 组成十分相似,和 PUF 组成略有不同,与 LDPE 也存在明显差异,同时显著区别于主动测得的气态和颗粒态 OPEs 的组成.4 种被动采样 OPEs 均以 TCIPP 的含量最高(40%—70%),TCEP 和 TNBP 次之.空气中的 OPEs 包括气态和颗粒态两种状态^[6,9].主动 PUF(气态)中 TNBP 的组成在(40%—50%),TCEP、TCIPP 和 TBOEP 在(8%—20%);颗粒物中 TCEP 和 TBOEP 含量最高.四种被动采样材料中 OPE 的组成介于主动气态和颗粒态之间,说明被动采样除了采集气态 OPEs 外还可以采集到少量颗粒态 OPEs,特别是 LDPE 中低挥发性的 OPEs 组成更高.

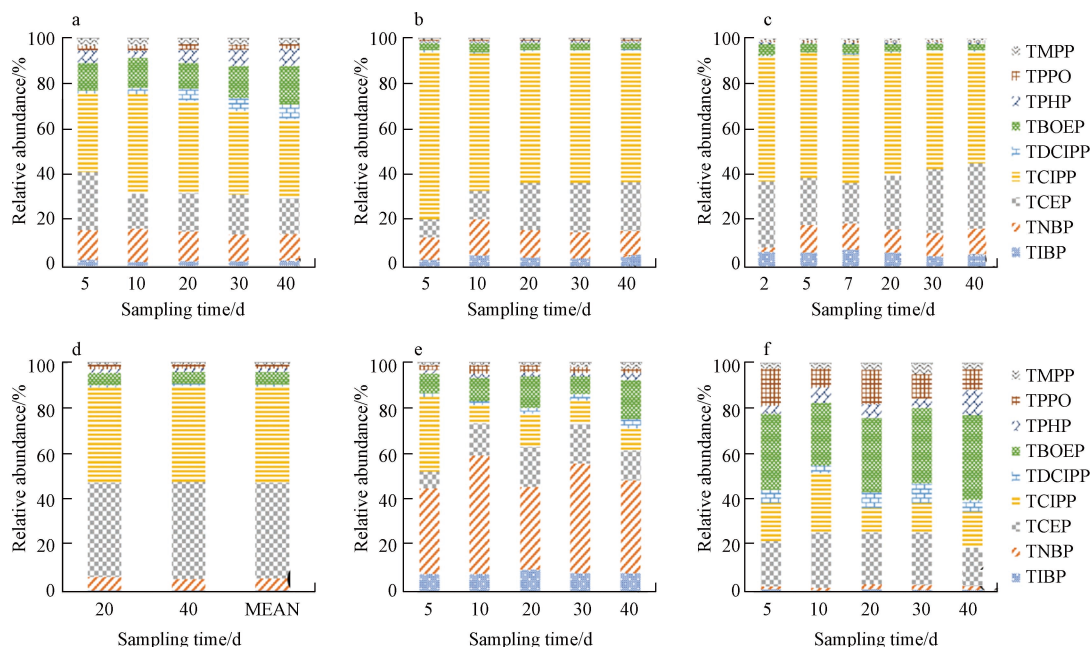


图 1 LDPE(a)、PDMS(b)、WB(c)、PUF(d)及主动气态(e)和颗粒物(f)中 OPEs 的组成

Fig.1 Compositions of OPEs in LDPE(a), PDMS(b), WB(c), PUF(d) and active gaseous(e) and particle(f) samples

2.2 OPEs 的被动富集曲线

LDPE、PDMS、WB、PUF 等 4 种被动采样材料上 OPEs 的单位面积(表面积)含量随着时间的增加而增加(图 2).以 TNBP、TCEP、TCIPP 和 TPHP 为例:LDPE 在采样 0—20 d OPEs 浓度呈线性增长,20 d 后 LDPE 对部分 OPEs(如 TCIPP 等)的吸附接近饱和,进入曲线增长期;PDMS、WB 及 PUF 在采样的 0—40 d 时,OPEs 含量均呈线性增长,说明 40 d 内未达到吸附饱和.研究结果表明以 LDPE 为采样介质,OPEs 的采样时间应在 20 d 以内;以 PDMS、WB 和 PUF 为 OPEs 的采样介质,采样时间可长达 40 d,甚至更长,适合作为中长期被动采样材料.相同时间内 LDPE 对 OPEs 的采样量显著低于 WB、PDMS、PUF,约为其它 3 种介质的十分之一.

Okeme 等^[27]利用 PDMS 胸牌作为被动采样器采集 SVOCs,发现 32 d 内每种化合物的采样都是线性的,与本研究结论相似.此外,Okeme 等^[30]还利用 PDMS 和 PUF 对加拿大室内阻燃剂和增塑剂的研究也发现 50 d 内所有化合物的吸附均是线性的,唯一的例外是 PUF 中 TPHP 为非线性吸附.

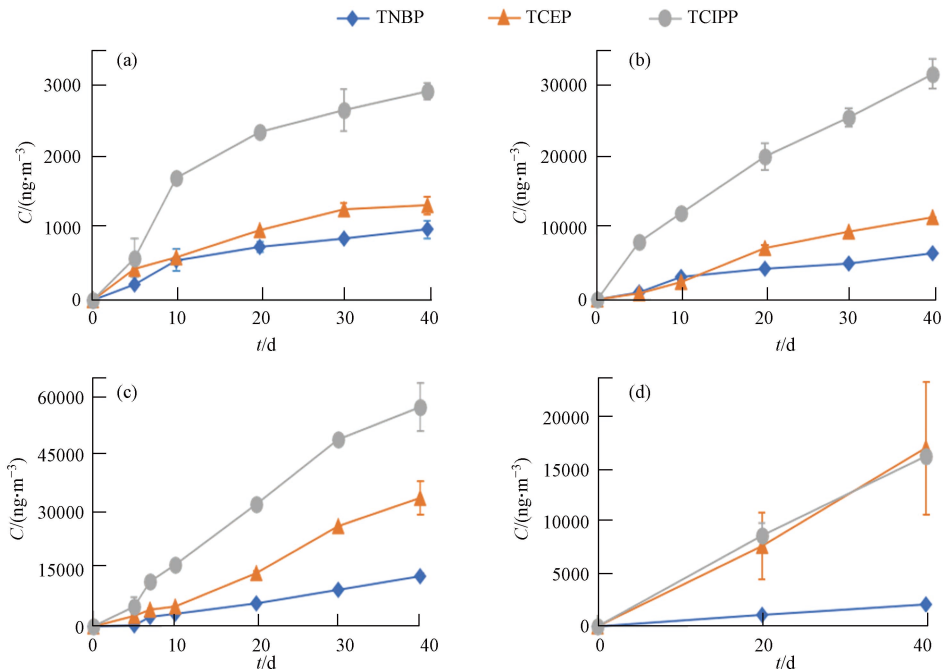


图2 LDPE(a)、PDMS(b)、WB(c)、PUF(d)中3种OPEs质量随时间变化规律

Fig.2 Temporal variations of 3 OPEs in the LDPE(a), PDMS(b), WB(c) and PUF(d)

2.3 被动采样速率对比

4种被动采样介质对OPEs的单位面积采样速率如图3所示。LDPE、PDMS、WB和PUF的平均采样速率分别为 $(1.3 \pm 1.5) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、 $(2.0 \pm 1.6) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、 $(5.4 \pm 4.3) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$ 和 $(1.5 \pm 1.1) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$ 。总体来看,采样速率为 $\text{WB} \gg \text{PDMS} > \text{PUF} \approx \text{LDPE}$ 。WB对OPEs的采样速率远大于其他介质,可能的原因包括材料性质和立体结构差异。虽然PDMS和硅胶手环都采用硅胶材质,但其工艺和外观存在区别。此外,PUF为圆盘状,水平放置,且有保护罩;LDPE、PDMS为片状,悬挂采样;WB为立体环状,悬挂采样。立体环状结构可能增加了WB表面与室内空气的接触量,从而一定程度上增大其采样速率。此外,污染物浓度、颗粒物浓度、温度和通风等都会影响被动采样速率。^[34,38-39]

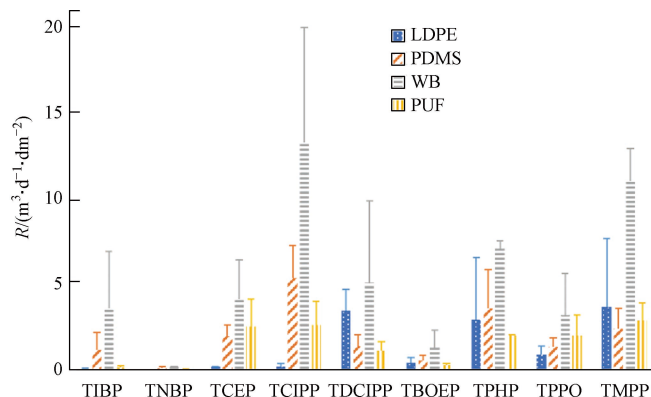


图3 LDPE、PDMS、WB、PUF四种被动采样方式对OPEs的采样速率

Fig.3 Sampling rates of OPEs based on four passive sampling methods using LDPE, PDMS, WB and PUF

Okeme等的研究显示,PDMS对室内邻苯二甲酸酯(PAEs)及溴代阻燃剂(BFRs)的采样速率为 $(0.8 \pm 0.4) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$ ^[34];PDMS和PUF对室内BFRs和OPEs的采样速率分别为 $(1.5 \pm 1.1) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、 $(0.90 \pm 0.60) \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{dm}^{-2}$ ^[30],与本实验结果接近。本研究中WB对于OPEs的采样速率远大于其他介质,PDMS的采样速率大于PUF。WB由于环状外形原因,可能截留更多颗粒物或降尘,导致其采样速率较大。LDPE对TDCIPP、TPHP和TMPP的采样效果较好,PUF和PDMS对TIBP、TNBP、TCEP和TCIPP的采样效果较好。

2.4 采样速率与 K_{oa} 的关系

化合物在气相和颗粒相上的分配与其 $\lg K_{oa}$ 相关. 本文考察了 4 种材料 OPEs 的采样速率与其 K_{oa} 的相关性(图 4). LDPE 的采样速率与 OPEs 的 K_{oa} 呈显著正相关($P < 0.01$). K_{oa} 越大, 化合物越容易吸附到颗粒物上. 由于 LDPE 采样容积较小, 其所采集的 OPEs 中, 颗粒态 OPEs 的占比相对较高. 这一结论与 LDPE 组成中高 K_{oa} 的 OPE 单体含量较高的结果一致. WB、PDMS 和 PUF 中 OPEs 的采样速率与其 K_{oa} 无显著相关, 说明 3 种材料可能不仅只吸附气态 OPEs. 研究表明, WB、PDMS、PUF 相比 LDPE 更适合作为室内气态 OPEs 的采样材料. 同时为了尽量防止颗粒物影响, 需增加防尘罩.

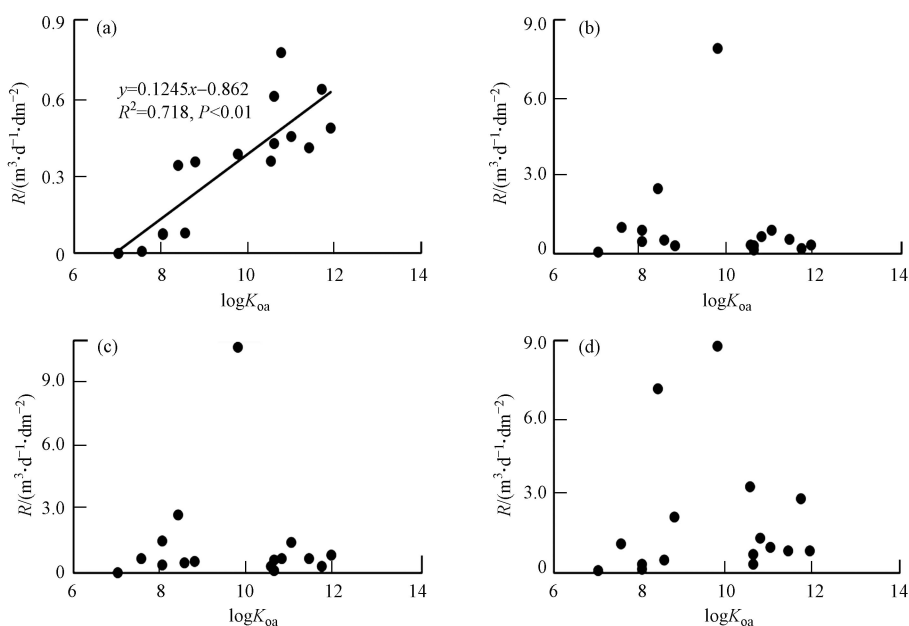


图 4 LDPE(a)、PDMS(b)、WB(c)、PUF(d)的 OPEs 的采样速率与其正辛醇空气分配系数相关性

Fig.4 Correlations between OPE sampling rates using LDPE(a), PDMS(b), WB(c), PUF(d) and their octanol-air partition coefficients

Wania 和 Shunthirasingham 研究显示 LDPE 的采样速率与化合物 K_{oa} 呈正相关关系^[40], 与本文一致. Okeme 等^[30] 对加拿大室内研究显示 PUF 和 PDMS 的采样速率均与化合物 K_{oa} 呈负相关, 与本研究存在差异, 这可能与两地空气中颗粒物污染状况不同有关.

3 结论(Conclusion)

(1) 室内空气中检测出较高浓度的 OPEs, 主要单体为 TCIPP、TCEP、TNBP.

(2) 4 种被动采样材料中 OPEs 的组成与主动气态 OPEs 组成存在较大差异, 介于气态和颗粒态 OPEs 组成之间, 说明被动采样会吸附空气中一定量的颗粒物.

(3) 不同材料 OPEs 的采样速率存在显著差异. LDPE 对 OPEs 的采样速率较小, 达到平衡时间最快, 适合短期采样; PUF、PDMS、WB 采样速率较大, 达到平衡时间较长, 适合中长期采样.

(4) 被动采样中颗粒物对浓度的影响不容忽视, 应加强对被动采样器的防尘研究.

参考文献 (References)

- [1] 张月. 国内外阻燃剂市场分析 [J]. *精细与专用化学品*, 2014, 22(8): 20-24.
ZHANG Y. Global market analysis of flame retardant [J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2014, 22(8): 20-24 (in Chinese).
- [2] LUO Y L, GUO W S, NGO H H, et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment [J]. *The Science of the Total Environment*, 2014, 473/474: 619-641.
- [3] 王晓伟, 刘富富, 阴永光. 有机磷酸酯阻燃剂污染现状与研究进展 [J]. *化学进展*, 2010, 22(10): 1983-1992.
WANG X W, LIU J F, YIN Y G. The pollution status and research progress on organophosphate ester flame retardants [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(10): 1983-1992 (in Chinese).

- [4] WEI G L, LI D Q, ZHUO M N, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex:1987)*, 2015, 196: 29-46.
- [5] XU F C, GIOVANOULIS G, van WAES S, et al. Comprehensive study of human external exposure to organophosphate flame retardants via air, dust, and hand wipes: The importance of sampling and assessment strategy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7752-7760.
- [6] 唐斌, 蔡凤珊, 王美欢, 等. 室内灰尘和空气中有机磷系阻燃剂和塑化剂的赋存、分配和暴露风险评估 [C]. 2020中国环境科学学会科学技术年会论文集(第一卷), 2020: 1078-1084.
TANG B, CAI F S, WANG M H, et al. Storage, distribution and exposure risk assessment of organophosphorus flame retardants and plasticizers in indoor dust and air [C]. *Proceedings of 2020 CSES Annual Conference on Environmental Science and Technology (Part I)*, 2020: 1078-1084(in Chinese).
- [7] 印红玲, 李世平, 叶芝祥, 等. 成都市大气PM_{2.5}中有机磷阻燃剂的污染水平及来源 [J]. *环境科学*, 2015, 36(10): 3566-3572.
YIN H L, LI S P, YE Z X, et al. Pollution level and sources of organic phosphorus esters in airborne PM_{2.5} in Chengdu city [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(10): 3566-3572(in Chinese).
- [8] ZHANG Z H, XU Y, WANG Y, et al. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants in the typical soil profiles of the Tibetan Plateau, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 807: 150519.
- [9] 张洛红, 朱钰, 李宗睿, 等. 有机磷酸酯污染现状及其生物富集和生物转化研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(8): 2355-2370.
ZHANG L H, ZHU Y, LI Z R, et al. Pollution status, bioaccumulation and biotransformation of organophosphate esters: A review [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(8): 2355-2370(in Chinese).
- [10] LI J H, ZHAO L M, LETCHER R J, et al. A review on organophosphate Ester (OPE) flame retardants and plasticizers in foodstuffs: Levels, distribution, human dietary exposure, and future directions [J]. *Environment International*, 2019, 127: 35-51.
- [11] BUTT C M, CONGLETON J, HOFFMAN K, et al. Metabolites of organophosphate flame retardants and 2-ethylhexyl tetrabromobenzoate in urine from paired mothers and toddlers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(17): 10432-10438.
- [12] HE C, TOMS L L, THAI P, et al. Urinary metabolites of organophosphate esters: Concentrations and age trends in Australian children [J]. *Environment International*, 2018, 111: 124-130.
- [13] BOYLE M, BUCKLEY J P, QUIRÓS-ALCALÁ L. Associations between urinary organophosphate ester metabolites and measures of adiposity among US children and adults: NHANES 2013-2014 [J]. *Environment International*, 2019, 127: 754-763.
- [14] GAO D T, YANG J, BEKELE T G, et al. Organophosphate esters in human serum in Bohai Bay, North China [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(3): 2721-2729.
- [15] HOU M M, SHI Y L, JIN Q, et al. Organophosphate esters and their metabolites in paired human whole blood, serum, and urine as biomarkers of exposure [J]. *Environment International*, 2020, 139: 105698.
- [16] WANG X L, LIU Q J, ZHONG W, et al. Estimating renal and hepatic clearance rates of organophosphate esters in humans: Impacts of intrinsic metabolism and binding affinity with plasma proteins [J]. *Environment International*, 2020, 134: 105321.
- [17] HE M J, LU J F, MA J Y, et al. Organophosphate esters and phthalate esters in human hair from rural and urban areas, Chongqing, China: Concentrations, composition profiles and sources in comparison to street dust [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 143-153.
- [18] KUCHARSKA A, CEQUIER E, THOMSEN C, et al. Assessment of human hair as an indicator of exposure to organophosphate flame retardants. Case study on a Norwegian mother-child cohort [J]. *Environment International*, 2015, 83: 50-57.
- [19] LIU L Y, HE K, HITES R A, et al. Hair and nails as noninvasive biomarkers of human exposure to brominated and organophosphate flame retardants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(6): 3065-3073.
- [20] 陈静怡, 胡华丽, 冯磊, 等. 有机磷酸酯阻燃剂生物毒性效应及生物降解的研究进展 [J]. *生物学教学*, 2020, 45(7): 2-4.
CHEN J Y, HU H L, FENG L, et al. Research Progress on biological toxicity and biodegradation of organic phosphate flame retardants [J]. *Biology Teaching*, 2020, 45(7): 2-4(in Chinese).
- [21] van der VEEN I, de BOER J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [22] BEKELE T G, ZHAO H X, WANG Q Z. Tissue distribution and bioaccumulation of organophosphate esters in wild marine fish from Laizhou Bay, North China: Implications of human exposure via fish consumption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123410.
- [23] ZHANG Q, LU M Y, DONG X W, et al. Potential estrogenic effects of phosphorus-containing flame retardants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(12): 6995-7001.
- [24] BEHL M, HSIEH J H, SHAFER T J, et al. Use of alternative assays to identify and prioritize organophosphorus flame retardants for potential developmental and neurotoxicity [J]. *Neurotoxicology and Teratology*, 2015, 52: 181-193.
- [25] TAO F, ABDALLAH M A, HARRAD S. Emerging and legacy flame retardants in UK indoor air and dust: Evidence for replacement of PBDEs by emerging flame retardants? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(23): 13052-13061.

- [26] VYKOUKALOVÁ M, VENIER M, VOJTA Š, et al. Organophosphate esters flame retardants in the indoor environment [J]. *Environment International*, 2017, 106: 97-104.
- [27] OKEME J O, NGUYEN L V, LORENZO M, et al. Polydimethylsiloxane (silicone rubber) brooch as a personal passive air sampler for semi-volatile organic compounds [J]. *Chemosphere*, 2018, 208: 1002-1007.
- [28] WANG S R, ROMANAK K A, STUBBINGS W A, et al. Silicone wristbands integrate dermal and inhalation exposures to semi-volatile organic compounds (SVOCs) [J]. *Environment International*, 2019, 132: 105104.
- [29] O'CONNELL S G, KINCL L D, ANDERSON K A. Silicone wristbands as personal passive samplers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(6): 3327-3335.
- [30] OKEME J O, YANG C Q, ABDOLLAHI A, et al. Passive air sampling of flame retardants and plasticizers in Canadian homes using PDMS, XAD-coated PDMS and PUF samplers [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239: 109-117.
- [31] 裴婕. 以低密度聚乙烯膜(LDPE)为吸附相的被动采样技术对新型卤代阻燃剂的LDPE-水平衡分配系数的应用[D]. 广州: 暨南大学, 2019.
- PEI J. Application of passive sampling technique with low-density polyethylene (LDPE) as sorbent phase for determining of LDPE-water partition coefficients for novel halogenated flame retardants [D]. Guangzhou: Jinan University, 2019(in Chinese).
- [32] 叶雪莹. PVC管材源微塑料中邻苯二甲酸酯的释放行为研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
- YE X Y. The release behavior of phthalates from PVC pipe microplastics [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020(in Chinese).
- [33] SAINI A, OKEME J O, GOOSEY E, et al. Calibration of two passive air samplers for monitoring phthalates and brominated flame-retardants in indoor air [J]. *Chemosphere*, 2015, 137: 166-173.
- [34] OKEME J O, SAINI A, YANG C Q, et al. Calibration of polydimethylsiloxane and XAD-Pocket passive air samplers (PAS) for measuring gas- and particle-phase SVOCs [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 143: 202-208.
- [35] 闫振飞, 廖伟, 冯承莲, 等. 典型有机磷酸酯阻燃剂分析方法研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(1): 94-108.
- YAN Z F, LIAO W, FENG C L, et al. Research progress on analysis methods of typical organophosphate esters(OPEs) flame retardants [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(1): 94-108(in Chinese).
- [36] 张文萍, 张振飞, 郭昌胜, 等. 环太湖河流及湖体中有机磷酸酯的污染特征和风险评估 [J]. *环境科学*, 2021, 42(4): 1801-1810.
- ZHANG W P, ZHANG Z F, GUO C S, et al. Pollution characteristics and risk assessment of organophosphate esters in rivers and water body around Taihu Lake [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4): 1801-1810(in Chinese).
- [37] WANG Y, YAO Y M, HAN X X, et al. Organophosphate di- and tri-esters in indoor and outdoor dust from China and its implications for human exposure [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 700: 134502.
- [38] PERSON C, HORNBUCKLE K C. Calculation of passive sampling rates from both native PCBs and deuration compounds in indoor and outdoor environments [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(7): 917-923.
- [39] BOHLIN P, AUDY O, ŠKRDLÍKOVÁ L, et al. Evaluation and guidelines for using polyurethane foam (PUF) passive air samplers in double-dome Chambers to assess semi-volatile organic compounds (SVOCs) in non-industrial indoor environments [J]. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 2014, 16(11): 2617-2626.
- [40] WANIA F, SHUNTHIRASINGHAM C. Passive air sampling for semi-volatile organic chemicals [J]. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 2020, 22(10): 1925-2002.