

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023122803 CSTR:32061.14.hjhx.2023122803

杨娟娟,廖其龙,张释义,等.职业暴露人群居住环境和工作场所灰尘中阻燃剂的赋存特征及暴露风险评估[J].环境化学,2025,44(4): 1292-1309.

YANG Juanjuan, LIAO Qilong, ZHANG Shiyi, et al. Occurrence characteristics of flame retardants in household dust and workplace dust in occupationally exposed people and exposure risk assessment[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (4): 1292-1309.

职业暴露人群居住环境和工作场所灰尘中阻燃剂的 赋存特征及暴露风险评估*

杨娟娟^{1,2} 廖其龙² 张释义^{2,3,4} 黄璐璐^{1,2} 蔡凤珊² 秦瑞欣^{2,3,4} 谢 春¹ 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,贵阳,561113;2.生态环境部华南环境科学研究所,国家环境保护环境污染健康风险评价重点实验室,广州,510655;3.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,广州,510640;4.中国科学院大学,北京,100049)

摘 要 家庭作坊式的电子垃圾拆解方式使工人同时面临工作场所和居住环境中阻燃剂(flame retardants, FRs)的双重暴露风险, 然而, 对于此类拆解工人长期暴露于 FRs 及其健康风险的研究仍鲜 有报道.本研究招募了从事电子垃圾拆解活动超过2年的志愿者,在2022年5月至2023年6月期间,每 隔 3 个月采集居住环境和工作场所的灰尘,分析了灰尘中有机磷阻燃剂 (organophosphorus flame retardants, OPFRs)、新型磷系阻燃剂(emerging PFRs, ePFRs)和多溴联苯醚(polybrominated diphenylethers, PBDEs)的污染特征和季节变化规律.考虑灰尘摄入和皮肤接触这2种暴露途径,评价了 灰尘中 FRs 对成人和幼儿的健康风险.结果表明, \sum_{10} OPFRs、 \sum_{3} ePFRs 和 \sum_{8} PBDEs 在居住环境灰尘中的 总浓度分别为 64.3—20800 ng·g⁻¹(中值 3210 ng·g⁻¹)、 330—230000 ng·g⁻¹(中值 14000 ng·g⁻¹)和 ND--14700 ng·g⁻¹(中值 761 ng·g⁻¹),在工作场所灰尘中的总浓度分别为 2414--159000 ng·g⁻¹(中值 7210 ng·g⁻¹)、 47.2 — 187000 ng·g⁻¹(中值 27900 ng·g⁻¹) 和 ND — 84100 ng·g⁻¹(中值 2410 ng·g⁻¹). TPHP、BDP和 BDE209 均是居住环境和工作场所的灰尘中含量最高的 FRs. 居住环境灰尘中 \sum_{21} FRs 的总 浓度在 2022 年 5 月—2023 年 6 月期间总体波动较为稳定,工作场所灰尘中∑21FRs 的总浓度则呈现 1-3月(初春)较高,9-12月(秋季-初冬)、6-8月(盛夏)和4-6月(暮春初夏)期间较低的季 节变化.成人和幼儿通过居住环境的灰尘摄入和皮肤接触的 FRs 总日均暴露量分别为 188 ng·kg⁻¹·d⁻¹、 1560 ng·kg⁻¹·d⁻¹, 成人通过工作场所的灰尘摄入和皮肤接触的 FRs 总日均暴露量为 210 ng·kg⁻¹·d⁻¹, FRs 对幼儿和成人的健康风险均在可接受范围内. 本研究凸显了电子垃圾拆解对 FRs 的潜在健康风险的 影响,并强调在这种环境中采取适当的安全措施以保护工人的重要性. 关键词 阻燃剂,居住环境灰尘,工作场所灰尘,季节变化,健康风险.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Occurrence characteristics of flame retardants in household dust and workplace dust in occupationally exposed people and exposure risk assessment

YANG Juanjuan^{1,2}LIAO Qilong²ZHANG Shiyi^{2,3,4}HUANG Lulu^{1,2}CAI Fengshan²QIN Ruixin^{2,3,4}XIE Chun¹ZHENG Jing^{1,2 **}

Supported by the National Natural Science Foundation of China (42077404) and Outstanding Youth Foundation (42222711).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 020-85559609, E-mail: zhengjing@scies.org

²⁰²³ 年 12 月 18 日收稿(Received: December 18, 2023).

^{*} 国家自然科学基金(42077404)和国家自然科学基金优秀青年基金(42222711)资助.

1293

(1. School of Public Health, The key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control, Ministry of Education, Guizhou Medical University, Guiyang, 561113, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou, 510655, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract In small family-run workshops, workers are exposed to the dual risk of flame retardant (FRs) in both their workplace and household during the dismantling of electronic waste (e-waste). However, there is a lack of research on the long-term exposure and health risks associated with FRs for these workers. This study aims to address this gap by recruiting volunteers with over2 years of experience in e-waste dismantling and collecting dust samples from their household and workplace every three months from May 2022 to June 2023. The pollution characteristics and seasonal patterns of organophosphorus flame retardants (OPFRs), emerging PFRs (ePFRs), and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the dust were analyzed. The health risks of FRs were evaluated by considering ingestion and dermal contact. The results revealed that the total concentrations of \sum_{10} OPFRs, \sum_{3} ePFRs, and \sum_{8} PBDEs in household dust ranged from 64.3—20800 ng·g⁻¹ (median: 3210 ng·g⁻¹), 330-230000 ng·g⁻¹ (median: 14000 ng·g⁻¹), and ND (not detected)-14700 ng·g⁻¹ (median: 761 ng·g⁻¹), respectively. In the workplace, the total concentrations were 2414— 159000 $ng \cdot g^{-1}$ (median: 7210 $ng \cdot g^{-1}$), 47.2 — 187000 $ng \cdot g^{-1}$ (median: 27900 $ng \cdot g^{-1}$), and ND — 84100 ng·g⁻¹ (median: 2410 ng·g⁻¹), respectively. Among the FRs, TPHP, BDP, and BDE209 were the most abundant in both the household and workplace dust. The total concentration of \sum_{21} FRs in household dust showed a stable fluctuation throughout the study period, while in workplace dust, the concentration was higher during January — March (early spring) and lower during September — December (autumn-early winter), June-August (high summer), and April-June (late springearly summer). The total average daily exposure to FRs from dust ingestion and dermal contact was found to be 188 $ng \cdot g^{-1} \cdot d^{-1}$ and 1560 $ng \cdot g^{-1} \cdot d^{-1}$ for adults and toddlers, respectively, in the household dust. In the workplace, the average daily exposure for adults was 210 $ng \cdot g^{-1} \cdot d^{-1}$. These levels were within the acceptable range for the risk of FRs to adults and toddlers. Overall, this study highlights the potential health risks associated with FR exposure in e-waste dismantling workshops and emphasizes the importance of implementing proper safety measures to protect workers in such environments.

Keywords flame retardants, household dust, workplace dust, seasonal change, health risk.

电子废弃物又称电子垃圾(electronic and electrical waste, e-waste),是指废弃的、不再使用的电气和 电子设备及其组件^[1].中国是全球电子垃圾产量增长最快的国家之一,预测到 2030年,中国将产生 2840万吨电子垃圾^[2].目前,中国正规电子垃圾回收企业仅处理了电子垃圾总量的近 25%,意味着大多 数电子垃圾仍然通过非正规途径回收^[3].广东省清远市龙塘镇是全国最大的电子垃圾拆解聚集地之 一^[4],据统计,龙塘镇的电子垃圾年拆解量约为 300万吨^[5],其中轻电子垃圾(移动电话、录像机和电路 板)和重电子垃圾(电机和变压器)是家庭作坊式电子垃圾拆解的主要类型^[6].在该地区,家庭作坊式的 电子垃圾处理活动通常在工人的后院进行,有时甚至在客厅进行.这种粗糙的作业方式包括露天焚 烧、酸碱浸泡、加热、切屑熔化和手工拆卸等^[7],使当地居民和工人持续高暴露于有毒有害物质.目前, 许多研究报告了该地区家庭作坊式的当地居民,尤其是电子垃圾拆解工人居住环境中阻燃剂(flame retardants, FRs)的暴露水平,例如,唐斌等人报道了清远龙塘家庭作坊式的居住环境灰尘中有机磷阻燃 剂(organophosphorus flame retardants, OPFRs)和新型磷系阻燃剂(emerging PFRs, ePFRs)的污染特征和 人体暴露评估^[5];周颖等分别采集了电子垃圾拆解区域和居住环境的灰尘样品,描述了多溴联苯醚 (polybrominated diphenylethers, PBDEs)和 OPFRs 的浓度水平及健康风险^[8],但以往对于长期采样和实际暴露参数收集(如体重、室内外的活动时长)等方面的研究仍然有限.

目前,电子垃圾主要包括电子元器件(如电池、电容、电阻等)以及电子产品塑料外壳、印刷线路 板和温度转换器等材料^[9].在电子垃圾拆解过程中,会产生大量的有毒有害物质,尤其是 PBDEs、 OPFRs和 ePFRs为代表的 FRs^[10]. PBDEs主要包括五溴联苯醚、八溴联苯醚和十溴联苯醚等 3 种商用 工业品^[11].其中,五溴联苯醚常被用于绝缘泡沫塑料、印刷电路板、电缆片及传送带^[12];八溴联苯醚主 要用于电子电器外壳,尤其是显示器和打印机等设备^[13];十溴联苯醚通常用于制造阻燃塑料,如电子和 家用电器设备外壳以及耐火电缆等^[14]. OPFRs常作为增塑剂添加在电子塑料外壳上,以阻燃作用添加 于电线电缆,并且以玻璃纤维增强树脂为主添加在印刷线路板和显示器中^[15].由于 ePFRs 与工程塑料 的相容性较好,在阻燃和增塑方面具有优势,因此间苯二酚双(磷酸二苯酯)(resorcinol bis(diphenly phosphate), RDP)和双酚 A 双(磷酸二苯酯)(bisphenol A-bis(diphenly phosphate), BDP)一般被添加在 电子电器中,如电脑、手机和电视机等^[16].这些 FRs主要是通过添加方式而非化学键合方式加入到材 料中,因此很容易在暴力拆解中浸出,并通过挥发和磨损释放到周围环境中^[17].已有研究发现电子垃圾 拆解场地的饮用水、灰尘和空气中 OPFRs 和 PBDEs 的检出浓度高于普通地区^[18],在人体头发和指甲 中的暴露水平均高于普通地区的居民^[19-20].此外, ePFRs在使用过程中对环境和人体健康造成的威胁 不可忽视,然而,目前仅有少部分研究报道^[5].

大量动物实验和流行病调查证明 FRs 具有潜在内分泌干扰毒性、致癌性、免疫系统毒性和神经毒性^[21-22].电子垃圾回收是居住环境中 FRs 的一个重要污染来源^[23-24].在电子垃圾拆解过程中,由于小规模的分散处理和家庭作坊式处理,污染物集中释放,给居民和工人的健康带来较大风险^[15].家庭作坊式的电子垃圾拆解方式使工人同时面临居住环境和工作场所 FRs 双重暴露风险.然而,针对此类拆解工人的 FRs 长期暴露和健康风险评估报道较少.最近在对非正规电子垃圾回收职业暴露人群的研究中,大部分数据仅包括单次暴露情况,并且对于暴露评估的参数大多基于文献查找的人群平均数,未对人群实际作业模式进行长期暴露评估.灰尘被认为是半挥发性有机化合物的理想储存库^[25],能够指示长达3个月甚至更长时间的污染物暴露水平,可用作长期跟踪调查的指示材料^[26].因此,本研究旨在招募清远市龙塘镇家庭式电子垃圾拆解作坊的志愿者,采集一年时间内的(5月、8月、12月和次年3月和6月)居住环境灰尘和工作场地灰尘,分析灰尘样品中 FRs 的浓度和成分特征及其随时间变化的趋势,从而全面评估其对人体的暴露和健康风险,为控制电子垃圾拆解工人的健康风险提供数据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验仪器

QTRAP 6500+三重四极杆液质联用质谱仪、高效液相色谱-质谱联用仪(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS(AB SCIEX,新加坡), Kinetex EVO-C18 100A 液相色谱柱(2.1 mm×100 mm, 5 μ m)(菲罗门,美国), Agilent 7890B 气相色谱仪、Agilent 5977A 质 谱仪、DB-5HT 毛细管色谱柱(15 m×0.250 mm, 0.20 μ m)、气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS)(安捷伦,美国), 2600TH 超声机(上海安谱实验科技,中国), 离心机 (Sigma,德国), 涡旋振荡器(特朗纳,美国), Milli-Q 超纯水系统(Merck,德国), 氮吹仪(柏林河西路,美国). 1.2 试剂及材料

目标化合物基本信息见表 1. 目标化合物标准品: OPFRs标准品(TCEP、TCPP、TDCPP、TCP、TPHP、TEP、TEHP、EHDPP、TNBP、TBOEP)、ePFRs标准品(BDP、RDP、V6)PBDEs标准品(BDE28、BDE47、BDE99、BDE100、BDE153、BDE154、BDE183、BDE209)购自 AccuStandard 公司(美国). 内标化合物标准品(internal standards, ISs): OPFRs和 ePFRs内标(d₁₅-TPHP、d₁₂-TCEP、d₁₈-TCPP、d₁₅-TDCPP)、PBDEs内标(BDE118、BDE128、¹³C₁₂-BDE209)购自 Cambridge Isotope Laboratorie 公司(美国).

回收率指示物标准品(recovery standards, RSs): OPFRs 和 ePFRs 回标(d₂₇-TnBP)、PBDEs 回标 (BDE77、BDE181)购自 AccuStandard 公司(美国).

		· · · · · ·							
	中文全称 Full name in Chinese	英文全称 Full name in English	简称 Abbreviation	CAS	分子量 Molecular weight	分子式 Molecular Formula	辛醇- 水分配 系数 ^[27-29] lg K _{ow}	辛醇- 空气分配 系数 ^[27-29] lg K _{oa}	蒸气压"/ (mm Hg) Vapor pressure
	磷酸三(2-氯乙基)酯	Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	115-96-8	285.4	C ₆ H ₁₂ C ₁₃ O ₄ P	1.44	7.60	1.1×10 ⁻⁴
	磷酸三(2-氯丙基)酯	Tris(chloro-2-propyl) phosphate) ТСРР	6145-73-9	327.5	$C_9H_{18}C_{13}O_4P$	2.59	8.50	1.9×10 ⁻⁶
	三(1,3-二氯-2-丙基) 磷酸酯	Tris(1,3-dichloro-2- propyl)phosphate	TDCPP	13674-87-8	430.8	$C_9H_{15}C_{16}O_4P$	3.80	10.62	7.4×10 ⁻⁸
	磷酸三甲苯酯	Tricresyl phosphate	TCP	1330-78-5	368.3	$\mathrm{C}_{21}\mathrm{H}_{21}\mathrm{O}_{4}\mathrm{P}$	5.48	11.37	0.03
	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	TPHP	115-86-6	326.2	$C_{18}H_{15}O_4P$	4.59	10.50	1.2×10^{-6}
OPFRs	磷酸三丙酯	Triethyl phosphate	TEP	78-40-0	182.1	$C_6H_{15}O_4P$	0.80	9.63	0.29
	磷酸三(2-乙基己基) 酯	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	78-42-2	434.6	$C_{24}H_{51}O_4P$	4.22	11.90	2.0×10 ⁻⁶
	磷酸三丁酯	Tri-N-butyl	TNBP	126-73-8	266.3	$\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{27}\mathrm{O}_{4}\mathrm{P}$	4.00	7.70	1.1×10^{-3}
	磷酸三(2-丁氧乙基) 酯	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	TBOEP	78-51-3	398.4	$C_{18}H_{39}O_7P$	3.65	13.06	2.1×10 ⁻⁷
	2-乙基己基二苯基磷 酸酯	2-ethylhexyl diphenyl phosphate	l EHDPP	1241-94-7	362.4	C ₂₀ H ₂₇ O ₄ P	5.73	11.30	6.5×10 ⁻⁷
	间苯二酚双(磷酸二 苯酯)	Resorcinol bis(diphenyl phosphate)	RDP	57583-54-7	574.4	$C_{30}H_{24}O_8P_2$	7.41	18.33	2.1×10 ⁻⁸
PER	双酚A 双(磷酸二苯 酯)	Bisphenol A- bis(diphenyl phosphate)	BDP	5945-33-5	692.6	$C_{39}H_{34}O_8P_2$	4.50	13.00	9.0×10 ⁻⁶
ePFRs	2,2-双(氯甲基)丙烷- 1,3-二基四(2-氯乙 基)双磷酸酯	2,2- bis(chloromethyl)- propane-1,3- diyltetrakis(2- chloroethyl) biphosphate	V6	38051-10-4	582.9	C ₁₃ H ₂₄ Cl ₆ O ₈ P	2 1.90	15.51	1.2×10 ⁻¹⁴
	2,4,4'-三溴联苯醚	2,4,4'- Tribromodiphenyl ether	BDE28	41318-75-6	406.8	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	5.98	8.71—9.99	2.19×10 ⁻³
	2,2',4,4'-四溴联苯醚	2,2',4,4'- Tetrabromodiphenyl ether	BDE47	5436-43-1	485.7	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	6.55	9.43—11.13	1.86×10 ⁻⁴
	2,2',4,4',5-五溴联苯 醚	2,2',4,4',5- Pentabromodiphenyl ether	BDE99	60348-60-9	564.6	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	7.13	10.26—11.85	1.76×10 ⁻⁴
PBDEs	2,2',4,4',6-五溴联苯 醚	2,2',4,4',6- Pentabromodiphenyl ether	BDE100	189084-64-8	564.6	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	6.86	9.99—11.76	2.86×10 ⁻⁵
	2,2',4,4',5,5'-六溴联 苯醚	2,2',4,4',5,5'- Hexabromodiphenyl ether	BDE153	68631-49-2	643.5	$C_{12}H_4Br_6O$	7.62	10.53—12.32	2.09×10 ⁻⁶
	2,2',4,4',5,6'-六溴联 苯醚	2,2',4,4',5,6'- Hexabromodiphenyl ether	BDE154	207122-15-4	643.5	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	7.39	10.79—12.46	3.80×10 ⁻⁶
	2,2',3,4,4',5',6'-七溴 联苯醚	2,2',3,4,4',5',6- Heptabromodiphenyl ether	BDE183	207122-16-5	724.4	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	8.27	10.98—11.96	4.68×10 ⁻⁷
	十溴联苯醚	Decabromodiphenyl	BDE209	1163-19-5	959.1	C ₁₂ Br ₁₀ O	10.00	_	4.63×10 ⁻⁶

表1 目标化合物的基本理化信息 Table 1 Physicochemical characteristics of target compounds

试剂:正己烷(*n*-Hex)、丙酮(ACE)、甲苯(TOL)、乙酸乙酯(EtAC)、异辛烷(ISO)、甲醇(MeOH) 均为色谱纯,购自上海安谱实验科技公司(中国),MeOH 购自默克公司(德国)

材料:100 目不锈钢筛(锐信生化科技,中国),称量纸(上海伯奥生物科技,中国),Supelco Florisil[®] ENVI 固相萃取柱(SPE, 500 mg, 3 mL)(Supelco,美国),1mL 无菌连针注射器,10/15 mL 玻璃旋盖离心 管和亲水 PTFE 针式滤器(0.45 mm,上海安谱实验科技,中国),10 mL 玻璃旋盖离心管(目盛付,日本),

巴斯德吸管(Witeg Labortechnik GmbH,德国).

1.3 样品采集

本研究在广东省清远市龙塘镇陆续招募从业年限超过 2 年的电子垃圾拆解活动的志愿者,于 2022 年 5 月至 2023 年 6 月,每隔 3 个月采集 1 次灰尘样品,共采集到 41 份工作场所灰尘和与之配对 的 41 份居住环境的灰尘,另外还采集了 46 份居住环境的灰尘,样品的采样信息见表 2. 灰尘采样方法 基于之前的研究^[29-30],简述如下:使用干净的软毛刷和小塑料簸箕收集居住场所里桌面和柜顶等摆设 表面的灰尘,使用配套尘袋的吸尘器收集地面灰尘,采样时需避开厨房、卫生间等存在较多生活垃圾 的区域;工作场所灰尘采集以庭院作为家庭作坊式电子拆解场所的降尘,采样时应避开阴雨天气. 工作 场所形似长方体,采用等距采样法,以工作台为中心样方,向两边扩展 1—3 个等距样方,按样品需要在 等距样方前 1 m 范围内使用软毛刷进行采样. 每次采样后均更换软毛刷,并用清水或肥皂水清洗吸尘 器的连接处,替换尘袋,以避免交叉污染. 每份灰尘样品重约 2—5 g,用锡箔纸将其包裹后放入密封袋 并编号. 在实验室里,所有样品过 100 目(150 µm 孔径)不锈钢筛后,再次用干净的锡箔纸将其包裹,于 -20 ℃冰箱保存,直到进行化学分析. 所有参与者需填写调查问卷,包括姓名、年龄、工作年限、工作 环境、生活环境、生活习惯(睡眠时长、每天在室内外活动时长)等,并均获得书面知情同意.

	Table 2 In	formation on dust sample coll	lection	
	匹配相	羊品/份	非匹配样品/份	
采样时间	Matching	g samples	Non-Matchingsamples	合计
Sampling time	居住环境灰尘	工作场所灰尘	居住环境灰尘	Total
	Household dust	Workplace dust	Household dust	
2022年5月	8	8	4	20
2022年8月	8	8	4	20
2022年12月	8	8	7	23
2023年3月	8	8	16	32
2023年6月	9	9	15	33
合计	41	41	46	128

表 2 灰尘样品的采样信息

1.4 灰尘前处理方法

灰尘中目标化合物的实验室检测方法参考之前的研究^[21], 简述如下: 称取 20 mg 灰尘至干净的 10 mL 玻璃离心管中, 加入 20 μL PBDEs(BDE118/128, 1000 ng·mL⁻¹; ¹³C₁₂-BDE209, 500 ng·mL⁻¹)、 30 μLOPFRs 的内标 (d_{15} -TPHP、 d_{12} -TCEP、 d_{18} -TCPP、 d_{15} -TDCPP, 1000 ng·mL⁻¹), 然后加入 2.5 mL *n*-Hex 和 ACE(3:1, *V/V*)混合溶液及 0.5 mLTOL, 以 1000 r·min⁻¹ 涡旋振荡 1 min, 静置过夜; 样品超声 5 min 后, 以 3000 r·min⁻¹ 的转速离心 3 min, 将萃取液转移至 10 mL 玻璃管中; 重复以上萃取步骤 2 次, 并将萃取液合并、氮吹至近干, 再重新溶解于 1 mL *n*-Hex 中. 随后, 采用 Florisil® ENVI SPE 柱净化目标化合物: 预先用 4 mL ACE、6 mL EtAC 和 6 mL *n*-Hex 依次清洗 SPE 柱; 上样后, 组分 1 用 8 mL HEX/DCM(*V*:*V*, 1:1)洗脱 PBDEs 于 10 mL 的玻璃离心管; 组分 2 用 10 mL EtAC 和 3 mL ACE 洗脱 OPFRs 于 15 mL 的玻璃离心管. 将洗脱液氮吹近干后, 组分 1 用 80 μL ISO 复溶, 加入 20 μL PBDEs 的 回标(BDE77、BDE181, 500 ng·mL⁻¹)定容至 100 μL, 涡旋 30 s 后, 转移至白色进样瓶, 用 GC-MS 分析 PBDEs; 组分 2 用 270 μL MeOH 复溶, 并加入 30 μL OPFRs 的回标(d_{27} -TnBP, 1000 ng·mL⁻¹)定容至 300 μL, 涡旋 30 s, 采用亲水 PTFE 针式滤器(0.45 μm)过滤, 转移滤液至白色进样瓶, 用 HPLC-MS/MS 检测 OPFRs 及 ePFRs.

1.5 仪器分析

OPFRs、ePFRs 和 PBDEs 的 仪 器 分 析 参 考 文 献 中 报 道 的 方 法^[29], 采 用 HPLC-MS/MS 分 析 OPFRs 和 ePFRs, 使用 Kinetex EVO-C18 100A 液相色谱柱(2.1 mm×100 mm, 5 μm)分离, 流动相为甲醇 (A)和 0.01 mol·L⁻¹乙酸铵溶液(B). 洗脱梯度: 初始 35% A, 保持 0.1 min; 0.1—9 min, 上升至 95% A;

9—13 min, 上升至 100% A, 保持 1 min; 14—15 min, 下降至 35% A; 15—18 min, 保持 35% A. 流速设 为 0.35 mL·min⁻¹, 进样量 5 µL, 柱温 40 ℃.

采用 GC-MS 分析样品中的 PBDEs, 电离源为负电化学离子源(negative chemical ionization, NCI), 采用 DB-5HT 毛细管色谱柱(15 m×0.250 mm, 0.20 µm)进行分离. 升温程序设为: 初始温度 110 ℃, 保 持 5 min, 以 20 ℃·min⁻¹ 升温至 200 ℃, 保持 4.5 min, 最后以 10 ℃·min⁻¹ 升温至 310 ℃, 保持 15 min. 采 用不分流进样, 进样体积为 1 µL. 目标化合物及内标的质谱信息见表 3.

	Table 3	Mass spectrometry in	nformation for target con	npounds and standards	
化合物	简称	保留时间/min Retention time	初级离子(m/z)	次级离子(m/z)	碰撞能/eV
Compounds	TCEP	5 03	287	63 1	41 1
	ТСРР	6.76	327	99.0	29.8
	TDCPP	7.73	431	99.0	42.0
	ТСР	9.32	369	91.1	54.1
	TPHP	8.29	327	77.0	59.4
OPFRs	TEP	3.46	183	127	16.7
	TEHP	10.1	435	99.0	16.7
	TNBP	7.73	267	99.0	21.1
	TBOEP	8.45	399	199	18.3
	EHDPP	9.16	363	251	9.38
	RDP	10.6	592	575	15.0
ePFRs	BDP	11.7	710	367	40.0
	V6	8.56	583	235	53.0
	BDE28	10.4		79.0(81.0)	
	BDE47	13.0		79.0(81.0)	
	BDE99	16.5		79.0(81.0)	
BDDEc	BDE100	15.8		79.0(81.0)	
PBDES	BDE153	18.8		79.0(81.0)	
	BDE154	18.1		79.0(81.0)	
	BDE183	20.7		79.0(81.0)	
	BDE209	26.9		489(487)	
	d ₁₅ -TPHP	8.21	341	82.1	58.1
	d ₁₂ -TCEP	4.98	297	102	35.9
	d ₁₈ -TCPP	6.68	345	102	30.7
内标化合物(ISs)	d ₁₅ -TDCPP	7.65	446 102		35.7
	BDE118	17.0		79.0(81.0)	
	BDE128	20.5		79.0(81.0)	
	¹³ C ₁₂ -BDE209	26.5		495(493)	
同收索地示师	d ₂₇ -TnBP	7.65	293	101	24.4
凹收平插小初 (RSs)	BDE77	14.4		79.0(81.0)	
	BDE181	21.8		79.0(81.0)	

表3 目标化合物及内标的质谱信息

1.6 质量控制与保证

使用马弗炉(450 ℃,4h)焙烧所需的玻璃器皿,以消除潜在污染.试验流程的质量控制措施包括流 程空白和基质加标,以保证分析方法的可靠性.与样品的实验室检测方法一致,分析 3 个空白加标样 品、3个基质加标样品(基质为灰尘混合样品). OPFRs、ePFRs 和 PBDEs 的目标物质回收率分别为 68.7%—111%、80.0%—101% 和 85.8%—106%,方法精密度采用相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)评估,均小于 20%. 实验过程中,每8个灰尘样品增加1个溶剂空白样品(n=5),以评估 前处理流程的实验室环境污染状况. 空白样品中,TCEP、TCPP、TDCPP、TPHP、TEP、TNBP、TBOEP、 EHDPP、TEHP、BDE153 和 BDE209 均有少量检出. 灰尘样品中目标物的浓度需减去空白样品中的平 均浓度. OPFRs、ePFRs 和 PBDEs 分别采用 12、9、9个标曲点的校正曲线对目标化合物进行定量,标准 曲线回归方程相关性系数均为 $r\geq0.995$. 方法定量限(limit of quantification, LOQ)和方法检出限(limit of detection, LOD)分别为空白样品中目标化合物浓度的均值加 10倍或 3 倍标准差;空白未检出时, LOQ 或 LOD 定义为 10倍或者 3 倍信噪比. OPFRs、ePFRs 和 PBDEs 的 LOQ 范围分别为 1.38×10⁻³— 133 ng·g⁻¹、6.80×10⁻³—0.0174 ng·g⁻¹和 0.0156—26.8 ng·g⁻¹. 空白和基质样品中的各数据指标见表 4.

	表 4 空白和基质样品中各 FRs 的加标回收率、相对标准差、方法定量限和方法检出限	
Table 4	Spiked recoveries rates, relative standard deviation (RSD), limit of quantification (LOD), and limit of detection	on

		(LOQ) for each FRs in	blank and matri	x samples		
		空白	加标	基质	加标		
化合物	简称 _	Spiked	blanks	Spiked matrices		检出限/(ng·g ⁻¹)	定量限/(ng·g ⁻¹)
Compounds	Abbreviation	回收率/%	相对标准差/%	回收率/%	相对标准差/%	LOD	LOQ
		Recovery rate	RSD	Recovery rate	RSD		
	TCEP	95.9	10.2	103	8.21	7.29	21.9
	TCPP	91.1	8.94	82.3	2.95	20.0	60.0
	TDCPP	99.8	9.39	101	4.32	24.8	74.5
	TCP	74.9	5.31	89.7	5.12	6.90×10^{-4}	1.38×10 ⁻³
ODED	TPHP	58.5	8.80	73.6	5.95	44.3	133
OPFRS	TEP	62.3	11.3	68.7	8.77	17.3	51.8
	TEHP	68.2	8.32	85.4	6.25	18.6	55.9
	TNBP	103	9.37	104	5.47	21.0	63.0
	TBOEP	112	4.15	111	18.3	4.36	13.1
	EHDPP	90.3	8.21	94.4	4.22	17.2	51.6
	RDP	82.7	2.02	80.0	6.16	8.11×10 ⁻⁴	2.43×10 ⁻³
ePFRs	BDP	75.2	3.43	95.2	6.70	2.26×10 ⁻³	6.80×10 ⁻³
	V6	98.1	6.27	101	5.36	5.79×10 ⁻³	0.0174
	BDE28	98.5	4.24	98.8	4.25	5.20×10 ⁻³	0.0156
	BDE47	102	5.18	98.3	5.06	0.142	0.412
	BDE99	116	3.95	106	4.43	0.247	0.712
PPPE	BDE100	100	5.08	102	3.01	0.0193	0.0571
PBDEs	BDE153	98.5	4.23	98.3	3.28	2.24	6.71
	BDE154	67.7	5.46	96.3	6.21	0.211	0.638
	BDE183	84.0	19.1	103	1.16	0.193	0.576
	BDE209	94.4	1.36	85.8	13.4	8.94	26.8

1.7 统计分析

使用 IBM SPSS 26 对检出率(detection frequency, DF)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 LOD/2. 经对数转换后的物质浓度进行主成分分析; 对呈非正态分布的数据, 采用 Mann-Whitney 检验方法分析工作场所和居住环境灰尘中目标化合物的浓度水平差异, 对于呈正 态分布的数据, 则采用单向方差分析或配对 T 检验; 采用 Kruskal-Wallis.H 方法分析成人和幼儿经摄入 和皮肤接触暴露的差异. 此外, 通过 Spearman 秩相关分析工作场所和居住环境灰尘中目标化合物浓度 之间的相关性. 1.8 暴露评估和健康风险评估

本研究为细化摄入量估算,通过问卷调查获取志愿者的体重及每日室内活动时长和做工时长,分别计算志愿者在居住环境和工作场所中通过灰尘摄入、皮肤接触的日均暴露量.

对于 DF>50% 的目标化合物,参照唐等人的暴露评估模型^[29],使用式(1)—(2)评价成人和幼儿(0—2岁,在卧室睡眠时间长,未在工作场所活动^[10])在居住环境和工作场所中经灰尘摄入(式(1))、皮肤接触(式(2))的日平均暴露剂量(average daily dose, ADD)(ng·kg⁻¹·d⁻¹).

$$ADD_{ing} = C_{dust} \times IngR \times EF/BW$$
(1)

式中, ADD_{ing} 为通过灰尘摄入的污染物的量(ng·kg⁻¹·d⁻¹); C_{dust} 为居住环境或工作场所灰尘中目标化合物的检出浓度(ng·g⁻¹); IngR 为灰尘日摄入率(成人: 30 mg·d⁻¹, 幼儿: 60 mg·d⁻¹)^[22,31]; EF 为一天暴露频率通过问卷获取志愿者分别在居住环境和工作场所的暴露率(h·d⁻¹); BW 为体重(实际测量体重).

$$ADD_{der} = C_{dust} \times DA \times SA \times AF \times EF/BW$$
⁽²⁾

式中, ADD_{der} 为通过皮肤接触的污染物的量(ng·kg⁻¹·d⁻¹); DA 为附着在皮肤表面的灰尘量(成人: 0.01 mg·cm⁻², 幼儿: 0.04 mg·cm⁻²)^[32]; SA 为暴露的体表面积(成人: 4615 cm², 幼儿: 2564 cm²)^[32]; AF 为 皮肤对污染物的吸收系数, 无量纲, AF 值^[29, 33] 如下: TPHP、TEHP、EHDPP、TCP 均为 0.219, TCEP 为 0.283, TCPP 为 0.274, TDCPP 为 0.127, TNBP、TEP、BDP、RDP、V6 为 0.222. EF 和 BW 与式(1)相同.

$$ADD = ADD_{ing} + ADD_{der}$$
(3)

式中, ADD 为经灰尘摄入、皮肤接触的总日均暴露剂量(ng·kg⁻¹·d⁻¹). 在居住环境中, 分别计算成人和 幼儿的总日均暴露量; 在工作场所中, 计算成人的总日均暴露量.

人体健康风险系数(hazard quotient, HQ)评估模型见式(4)

$$HQ = ADD/RfD$$
(4)

$$HI = \sum HQ$$
(5)

式中, HQ 为非致癌风险熵, 无量纲, 表示目标化合物的非致癌风险, 以加和作用计算总风险熵, 即风险指数—HI; RfD 为某种暴露途径下每日最高允许摄入的参考剂量(reference dose, RfD, ng·kg⁻¹·d⁻¹); 评价标准^[34]: HI<1, 表示暴露人群不存在非致癌健康风险; HI>1, 表示暴露人群存在一定程度非致癌健康风险.

2 结果和讨论(Results and discussion)

2.1 灰尘样品中 FRs 的浓度和组成

灰尘样品的浓度如表 5 所示. 在居住环境灰尘中, ∑₁₀OPFRs 的总浓度范围为 64.3—20800 ng·g⁻¹, 中值为 3210 ng·g⁻¹, ∑₃ePFRs 的总浓度范围为 330—230000 ng·g⁻¹, 中值为 14000 ng·g⁻¹, ∑₈PBDEs 的含量范围为 ND—14700 ng·g⁻¹, 中值为 761 ng·g⁻¹. 除 TBOEP(DF=6%)的 DF 较低以外, 其余 OPFRs 化合物的 DF 均在 50% 以上. 3 种 ePFRs 的 DF 也均在 50% 以上, 其中 BDP 和 RDP 均在所有样品中检出.除 BDE153(DF=55.2%)、BDE209(DF=97.7%)外, 其余 6 种 PBDE 单体的 DF 均低于 50%. 在工作场所灰尘中, ∑₁₀OPFRs 的含量范围为 2414—159000 ng·g⁻¹, 中值为 7210 ng·g⁻¹, ∑₃ePFRs 的总浓度范围为 47.2—187000 ng·g⁻¹, 中值为 27900 ng·g⁻¹, ∑₈PBDEs 的浓度范围为 ND—84100 ng·g⁻¹, 中值为 2410 ng·g⁻¹. 21 种 FRs 中,除 TBOEP(DF=13.5%)、BDE99(DF=43.9%)、BDE100(DF=17.1%)和 BDE154(DF=48.8%)外, 其余化合物的 DF 均大于 50%, 其中 TCEP、TCP、TCP、TPHP、BDP 的 DF 高达 100%.

在居住环境和工作场所灰尘中 OPFRs 的含量均高于 PBDEs(Mann-WhitneyU 检验, P<0.01),由于 PBDEs 在全球市场逐步被淘汰和限用, OPFRs 作为其替代品逐渐商业化,添加于各种商品及电子产品中,成为主要的 FRs 类污染物^[35-36].此外, ePFRs 中 RDP 和 BDP 的浓度均高于传统 OPFRs(Mann-Whitney U 检验, P<0.01),表明 ePFRs 虽然出现的时间相对较短,但其已被广泛应用在各类电子产品中^[16],对人类健康的影响值得引起关注^[33,37].

	I able	5 DF and C	concentration of F	ks in nousenoid c	lust and work	place dust	
			居住环境灰尘	2		工作场所灰尘	2
化合物	简称		Household dus	st		Workplace du	st
Compounds	Abbreviation	检出率/%	中值/(ng·g ⁻¹)	范围/(ng·g ⁻¹)	检出率/%	中值/(ng·g ⁻¹)	范围/(ng·g ⁻¹)
		DF	Median	Range	DF	Median	Range
	TCEP	98.9	234	ND—3710	100	561	178—10600
	ТСРР	100	488	34.7—8400	100	782	127—14300
	TDCPP	77.0	149	ND-19300	89.2	264	ND-155000
	TCP	100	135	17.4—3100	100	300	28.1—5650
	TPHP	98.9	1270	ND—5040	100	2960	728—58800
OPFRs	TEP	72.4	108	ND—503	86.5	179	ND—1890
	TEHP	87.4	143	ND-12600	86.5	353	ND—9400
	TNBP	50.6	21.8	ND—125	64.9	26.0	ND—1790
	TBOEP	6.90	ND	ND-458	13.5	ND	ND-4110
	EHDPP	62.1	71.6	ND—1600	70.3	109	ND-7400
	$\sum_{10} OPFRs$	75.4	3210	64.3—20800	81.1	7210	2414—159000
	RDP	100	840	4.83—14500	97.6	1180	ND—8860
oDEDa	BDP	100	13500	323—227000	100	25200	47.2—182000
errks	V6	51.7	1.65	ND—355	90.2	36.7	ND—1000
	\sum_{3} ePFRs	84.0	14000	330-230000	95.9	27900	47.2—187000
	BDE28	41.4	ND	ND—33.3	78.1	6.08	ND—105
	BDE47	42.5	ND	ND-350	82.9	26.0	ND—147
	BDE99	49.4	ND	ND—132	43.9	ND	ND-280
	BDE100	34.5	ND	ND-71.0	17.1	ND	ND—75.3
PBDEs	BDE153	55.2	13.8	ND-150	82.9	47.4	ND—355
	BDE154	29.9	ND	ND—335	48.8	ND	ND-69.4
	BDE183	44.8	ND	ND-365	73.2	88.4	ND-459
	BDE209	97.7	750	ND-13300	92.7	2250	ND-82600
	Σ _• PBDEs	49.4	761	ND-14700	64 9	2410	ND-84100

表5 居住环境灰尘和工作场所灰尘中 FRs 的检出率和浓度

ble 5 DF and concentration of FRs in household dust and workplace du

灰尘样品的组成特征如图 1 所示. 在居住环境的灰尘中, 占比最高的是 BDP(70.4%±18.7%), 其次是 TPHP(8.85%±7.04%)、RDP(6.19%±5.37%)、TCPP(3.58%±5.00%), 占了总浓度的 85% 以上. 在工作场所的灰尘中, BDP(61.0%±27.5%)、TPHP(15.9%±12.8%)、TDCPP(5.46%±3.12%)、RDP(4.13%±3.39%)、TCPP(3.52%±3.12%)、TCEP(2.63%±2.68%)是占比较高的化合物. TPHP 作为不饱和聚酯树脂和聚氯乙烯常用的增塑剂, 主要用于提高建筑材料、电子电器、塑料、家装饰品、纺织品等材料的性能, 商业化较为广泛^{138]}. 以往的研究也报道了 TPHP 是电子垃圾拆解回收车间灰尘中的首要 OPFRs (46.9%)^[15,23]. BDP 是 ePFRs 总浓度贡献比最高的化合物,其广泛应用于电子电器设备及其外壳中, 具有较强的阻燃性和增塑性^[16]. BDE209(87.0%±18.7%)和 BDE153(84.7%±25.4%)是居住环境和工作场所的灰尘样品中主要的 PBDEs. BDE209 被广泛检出的可能原因是全球市场上 Deca-BDE 的禁用时间短, 且我国的 BDE209 尚未被完全禁止使用^[39].

PCA 结果(图 2)显示,工作场所灰尘和居住环境灰尘没有明显分为两组,结合居住环境和工作场所的灰尘中大致相同的 FRs 组成特征(图 1),说明居住环境灰尘在一定程度上受到来自庭院的工作场所灰尘的影响.然而,配对工作场所和居住环境的灰尘样品之间不存在显著的正相关性关系(图 3),室外环境因素的不稳定性是主要原因之一.OPFRs、ePFRs 和 PBDEs 作为 FRs 广泛添加在建筑材料、家居产品和电子设备中,由于居住环境具有较为封闭、空气流通性差等特征,导致污染物在释放过程中逐渐累积在灰尘中^[40-41],因此,居住环境的灰尘是 FRs 的集聚点^[42].本研究对象的居住环境灰尘中 FRs 不仅来源于居住环境中电子设备、家具和装饰材料的释放,还受到庭院电子垃圾拆解活动的影响,即通过气流交换、大气沉降等途径从室外进入居住环境中^[42],因此,本研究居住环境灰尘中 FRs 的浓

度远高于南京(中值 3120 ng·g⁻¹)^[43]、广州(中值 5260 ng·g⁻¹)^[29]、德国(中值 386 ng·g⁻¹)^[44]和葡萄牙(中 值 340 ng·g⁻¹)^[45]等国家地区普通家庭居住环境的灰尘浓度.



图 1 居住环境灰尘和工作场所灰尘中 OPFRs、ePFRs(a)和 PBDEs(b)的组成分布 **Fig.1** Composition of OPFRs, ePFRs (a) and PBDEs (b) in household dust and workplace dust



图 2 基于 log₁₀ 变换的居住环境灰尘和工作场所灰尘中 FRs 浓度的主成分分析(PCA)
 Fig.2 Principal component analysis (PCA) of FRs concentration inin household dust and workplace dust based on log₁₀ transformation



Fig.3 Correlation thermograms of FRs in household dust and workplace dust

2.2 FRs 浓度水平的季节变化

为了研究居住环境和工作场所的灰尘在不同季节上的差异变化,本研究对拆解工人进行了一年的 跟踪调查,并采集了 2022 年 5 月、2022 年 8 月、2022 年 12 月、2023 年 3 月和 2023 年 6 月的灰尘,根 据季节时间划分为 3—5 月(暮春初夏)、6—8 月(盛夏)、9—12 月(秋季-初冬),1—3 月(初春), 4—6 月(暮春初夏)^[42].居住环境和工作场所的灰尘中Σ₂₁FRs 总浓度的时间变化趋势如图 4 所示.





居住环境灰尘中, \sum_{21} FRs 的总浓度在 2022 年 5 月—2023 年 6 月期间总体波动较为稳定; 工作场 所灰尘则呈现 1—3 月(初春)较高, 9—12 月(秋季-初冬)、6—8 月(盛夏)和 4—6 月(暮春初夏)期间较 低的季节变化(图 4). 许多研究指出, 灰尘可以反映出长达 3 个月甚至更久的污染物暴露水平, 居住环 境灰尘中 \sum_{21} FRs 浓度的季节性变化不显著^[46-48], 与本研究的结果一致. 但从整体上看, 工作场所中 \sum_{21} FRs 的季节变化特征比居住环境中的明显, 表明工作场所中 \sum_{21} FRs 的浓度变化除了与温度有关外, 还受到气象、植被、地形和城市化状况等环境因素的影响^[42], 并且灰尘样品的采样点来源于农村地区, 工作场所中的灰尘未进行定期打扫, 更易受到户外环境因素的影响. 此外, 2023 年工作场所灰尘中 \sum_{21} FRs 的浓度远高于 2022 年的, 高达 10⁵ 数量级(图 4), 这可能与疫情有关. 在 2022 年疫情管控期间, 各企业停工停产、交通运输管制^[49-50], 电子垃圾数量和拆解活动大量减少, 导致灰尘中 FRs 浓度在短 期内逐步下降. 在 2023 年疫情解封期间, 各行业复工复产^[51], 导致电子垃圾数量增加, 工人的工作量和 强度也大大增强, 进而导致 2023 年工作场所灰尘中 FRs 的浓度大幅度上升.

通过计算居住环境和工作场所灰尘中 FRs 的浓度比值,以"HD/WD=1"为指标,分析每户家庭及各 个 FRs 在季节上的浓度差异.结果表明,在一年的时间里,工作场所灰尘中 TCEP、TPHP、TEHP、V6、 BDE209 的浓度高于居住环境(HD/WD<1,图 5),特别是 TPHP 和 BDE209,这两种单体是本研究检出 最高的两种 FRs,也是以往电子垃圾拆解回收车间灰尘中的最主要的 FRs^[15,23],说明电子垃圾拆解活动 是这些 FRs 在工作场所灰尘中的主要来源.此外,各个 FRs 的季节变化还与自身的理化性质相关.研究 表明,较低 K_{oa} 的物质,如 TCEP(lgK_{oa}=7.6,25 ℃)和 TNBP(lgK_{oa}=7.7,25 ℃),更易以气态形式存在于 大气环境中.而在冬季状态下,虽然低温减少了 FRs 的挥发量,但也能增加这类化合物的 K_{oa}值,从而 增强其在灰尘上的富集能力^[52],并且考虑到冬季大气沉降的增加,工作环境中 FRs 的污染源更多,它们 在与大气颗粒物结合后,可通过大气沉降将其他来源的 FRs 带到工作灰尘中^[53-55].

此外,每户家庭的季节变化趋势也有所不同(图 6).在2022年5月至2023年6月期间,1号家庭的居住环境灰尘均高于工作场所的灰尘(HD/WD>1);6号家庭在2022年5月的居住环境灰尘高于工作场所的灰尘(HD/WD>1),2022年8月至2023年6月的工作场所灰尘高于居住环境灰尘(HD/WD<1);7、8号家庭的工作场所灰尘均高于居住环境灰尘(HD/WD<1).1号家庭的电子垃圾拆解地点与居住环境仅一门之隔,门窗均是半开状态.因此,在做工时,工作场所的灰尘随着气体的流通进入居住环境,经过长时间的累积,FRs的浓度升高,导致了居住环境灰尘浓度高于工作场所灰尘.

4期









2.3 健康风险评估

灰尘中 DF>50% 的 FRs, 按式(1)—(3), 评估其在居住和工作场所灰尘中成人和幼儿经灰尘摄入 (ADD_{ingestion})和皮肤接触(ADD_{dermal})等两种途径的日平均摄入量(表 6)及其潜在健康风险(表 7).

	TADIC O F	and AD ingestion and AD	D dermal 101 the tai	geteu compounds	lig kg u)	
	工作场	所灰尘				
答: 4		Househo	old dust		Workpl	ace dust
	成	认	幼	儿	成	人
Abbreviation _	A	dult	Tod	ldler	Ad	lult
	ADD _{ing}	ADD _{der}	ADD _{ing}	ADD _{der}	ADD ing	ADD _{der}
TCEP	2.18	0.780	19.9	1.07	2.46	1.07
ТСРР	3.75	1.43	41.6	1.58	3.75	1.58
TDCPP	1.27	0.350	12.7	0.240	1.21	0.240
TCP	1.17	0.410	11.5	0.450	1.33	0.450
TPHP	11.2	3.66	108	4.89	14.5	4.89
TEP	0.840	0.280	9.19	0.270	0.780	0.270
TEHP	1.10	0.440	12.1	0.504	1.50	0.577
TNBP	0.160	0.0472	1.86	0.0420	0.120	0.0470
EHDPP	0.630	0.210	6.10	0.140	0.420	0.140
RDP	7.57	2.40	71.5	1.87	5.46	1.87
BDP	107	34.8	1150	39.3	115	39.3
V6	0.0161	2.54×10 ⁻³	0.140	0.0623	0.180	0.0631
BDE153	0.120	—	1.17	_	0.170	—
BDE209	5.73	_	63.8	_	10.3	_
ADD total	143	44.8	15100	50.4	157	50.4
ADD	1	88	15	60	21	10

表 6 目标化合物经摄入、皮肤的日均暴露剂量 $(ng \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1})$

Table 6 ADD _{ingestion} and ADD _{dermal} for the targeted compounds($ng \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$)

表 7 目标化合物的参考剂量(RfD)和健康风险评价

Table 7 Reference dose values for the targeted compounds and health risk assessment	
---	--

		居住环	境灰尘	工作场所灰尘	
简称	$PfD/(ng_k kg^{-1}, d^{-1}) =$	Househ	old dust	Workplace dust	
Abbreviation	KID/(lig kg u)	成人	幼儿	成人	
		Adult	Toddler	Adult	
TCEP	7.00×10 ^{3 [29]}	4.23×10 ⁻⁴	3.79×10 ⁻³	5.05×10^{-4}	
ТСРР	1.00×10 ^{4 [29]}	5.18×10 ⁻⁴	5.33×10 ⁻³	5.32×10 ⁻⁴	
TDCPP	2.00×10 ^{4 [29]}	8.06×10 ⁻⁵	7.18×10^{-4}	7.25×10 ⁻⁵	
ТСР	1.30×10 ^{3 [56]}	1.22×10 ⁻³	1.16×10 ⁻²	1.37×10 ⁻³	
TPHP	7.00×10 ^{4 [56]}	2.12×10 ⁻⁴	1.92×10 ⁻³	2.77×10^{-4}	
TEP	1.30×10 ^{5 [57]}	8.67×10^{-6}	8.79×10 ⁻⁵	8.05×10^{-6}	
TEHP	1.00×10 ⁵ ^[29]	1.54×10 ⁻⁵	1.53×10 ⁻⁴	2.00×10 ⁻⁵	
TNBP	1.00×10 ^{4 [29]}	2.06×10 ⁻⁵	2.18×10 ⁻⁴	1.55×10 ⁻⁵	
EHDPP	6.00×10 ^{2 [57]}	1.38×10 ⁻³	1.20×10^{-2}	9.36×10 ⁻⁴	
RDP	—	—	_	—	
BDP	—	—	—	—	
V6	—	_	_	—	
BDE153	2.00×10 ^{2 [29]}	5.78×10 ⁻⁴	5.86×10 ⁻³	8.74×10^{-4}	
BDE209	7.00×10 ^{3 [29]}	8.19×10 ⁻⁴	9.11×10 ⁻³	1.47×10 ⁻³	
HI		5.27×10 ⁻³	5.09×10 ⁻²	6.08×10 ⁻³	

1305

成人和幼儿在居住环境灰尘的 FRs 总日均暴露量分别为 188 ng·kg⁻¹·d⁻¹ 和 1560 ng·kg⁻¹·d⁻¹, 成人在 工作场所灰尘的 FRs 总日均暴露量为 210 ng·kg⁻¹·d⁻¹, 所有 ADD 均低于 RfD, 表明人体暴露于这类化 合物下的风险较低. 在居住和工作场所的灰尘环境下, 成人的 ADD 无差异(*P*>0.05, 图 7), 这与本研究 工作场所灰尘中污染物浓度较高有关. 在居住环境的灰尘中, 幼儿的暴露水平显著高于成人(*P*<0.05, 图 7), 可能的原因有两方面: 一方面与参照的暴露评估模型和人群暴露参数有关, 对于幼儿, 经手-口 摄入途径的日暴露剂量 ADD_{ingestion} 需要除以较低的体重, 通过皮肤接触的 ADD_{dermal} 需乘较大的身体 表面积再除以体重; 另一方面可能与儿童的身高和行为习惯有关, 比如经常在离地面较近的空间活 动、频繁的手口活动(如吸吮手指、啃咬玩具等)、在爬行过程中频繁接触地面灰尘等^[21,58]. 通过对比两 种暴露途径, 成人和幼儿的 ADD_{ingestion} 均高于 ADD_{dermal}(*P*<0.01, 表 6), 表明灰尘摄入是人体的主要暴 露途径. 此外, 对日平均暴露量(ADD)与研究对象的工作年限和年龄进行相关性分析(图 8), 发现年龄 与 ADD 不存在显著线性相关关系(*P*>0.05), 工作年限与 ADD 存在弱相关关系(*r*=0.434, *P*<0.05), 表明 工人的工作年限对其暴露水平存在一定的影响, 也进一步建议工人在长期的工作状态下采取有效的防 护措施减少经灰尘摄入的暴露风险.



图 7 居住环境灰尘和工作场所灰尘中成人、幼儿的 FRs 日均暴露剂量





在不同季节中,居住环境的灰尘 ADD 大小(中值)分别为: ADD_{Dec.2022}> ADD_{Jun.2023}>ADD_{Aug.2022}> ADD_{Mar.2023}> ADD_{Mar.2023}> ADD_{Mar.2023}> ADD_{Mar.2023}> ADD_{Mar.2023}> ADD_{Mar.2023}> ADD_{Mar.2023}> ADD_{Mar.2023}> ADD_{Mar.2023}> ADD_{Aug.2022}. 无论是居住环境灰尘还是工作场所灰尘,每个季节的总 ADD 差 异均无显著性(*P*>0.05,图 9). 居住环境灰尘表现出冬季(2022 年 12 月) ADD 较高, 初夏(2022 年 5 月) 最低, 但总体上呈现稳定趋势, 与灰尘中 FRs 的浓度变化相一致. 同样, 在工作场所灰尘中, ADD 最高 的是初春季节, 与工作场所灰尘的 FRs 总浓度变化也是一致的, 说明 ADD 的变化与灰尘浓度密切相 关, 并容易受到环境因素(温度、湿度、大气沉降等环境行为)的影响.



图 9 居住环境灰尘和工作场所灰尘中 FRs 的日均暴露剂量的季节变化 Fig.9 Seasonal variations in average daily exposure doses of FRs in household dust and workplace dust

居住环境下,成人和幼儿的总危险熵分别为 5.27×10⁻³、5.09×10⁻²;工作环境下,成人的总危险熵为 6.08×10⁻³,对总危险熵贡献最大的化合物是 TCP、TPHP、EHDPP 和 BDE209(表 7). 尽管幼儿的总危险 熵是成人的近 10 倍,但两者的总危险熵均在 1 以下,根据 HI 的评价标准表示,通过灰尘摄入和皮肤接 触进入人体的这类污染物的非致癌风险均在可接受范围内.由于缺乏 ePFRs 的 RfD 值,无法计算某暴 露途径下的风险指数,因此,本文只对传统 OPFRs 和 PBDEs 进行了健康风险评价,这可能远低估了 FRs 的真实暴露风险.除了灰尘暴露,FRs 还可通过空气、食物和饮水等途径进入人体^[53],因此需进一步的研究来全面评估 FRs 的潜在暴露和健康风险.

3 结论(Conclusion)

(1)以家庭作坊式做工的电子垃圾拆解的家庭,在居住环境和工作场所灰尘中3类FRs的含量大 小为∑3ePFRs>∑10OPFRs>∑8PBDEs.工作场所灰尘中FRs含量显著高于居住环境,表明电子垃圾拆解 是FRs 潜在的污染来源.

(2)居住环境灰尘中, ∑₂₁FRs 的总浓度在 2022 年 5 月—2023 年 6 月期间总体波动较为稳定; 工作 场所灰尘则呈现 1—3 月(初春)较高, 9—12 月(秋季-初冬)、6—8 月(盛夏)和 4—6 月(暮春初夏)期间 较低.

(3)通过灰尘摄入和皮肤接触的所有 FRs 的 ADD 值均低于参考剂量(RfD),表明清远工人及其家 人暴露于 FRs 的健康风险较低;在居住环境灰尘暴露下,幼儿的暴露水平显著高于成人的,并且幼儿 经过手-口摄入途径更为明显.

本研究采用灰尘作为电子垃圾拆解工人 FRs 的暴露指示材料,通过连续采集和检测家庭作坊式的 居住环境和工作场所的灰尘样品,提供了 FRs 浓度及组成随时间变化的基础数据,初步评估了相关职 业暴露人群在居住和工作场所 FRs 的双重暴露风险.然而,本研究由于 ePFRs 风险评估参数的限制以 及仅通过灰尘评估 FRs 的暴露风险,可能低估了 FRs 的真实暴露水平,因此,未来需要收集更多的人 口学信息,细化目标 FRs 的风险评估参数,并结合不同环境介质和暴露模型,以进一步全面评估职业 人群的 FRs 长期暴露风险.

参考文献 (References)

^[1] AKRAM R, NATASHA, FAHAD S, et al. Trends of electronic waste pollution and its impact on the global environment and ecosystem[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(17): 16923-16938.

[2] ZENG X L, GONG R Y, CHEN W Q, et al. Uncovering the recycling potential of "new" WEEE in China[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(3): 1347-1358.

1307

- [3] ZHANG M T, SHI J H, MENG Y B, et al. Occupational exposure characteristics and health risk of PBDEs at different domestic e-waste recycling workshops in China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 174: 532-539.
- 【4】张钦凯, 王炜. 清远市电子废弃物拆解行业现状与对策研究 [J]. 中国资源综合利用, 2014, 32(10): 39-41.
 ZHANG Q K, WANG W. The current situation and countermeasures of electronic waste dismantling industry in Qingyuan [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2014, 32(10): 39-41 (in Chinese).
- [5] TANG B, CHRISTIA C, LUO X J, et al. Changes in levels of legacy and emerging organophosphorus flame retardants and plasticizers in indoor dust from a former e-waste recycling area in South China: 2013-2017[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(22): 33295-33304.
- [6] ZENG Y H, TANG B, LUO X J, et al. Organohalogen pollutants in surface particulates from workshop floors of four major e-waste recycling sites in China and implications for emission lists [J]. The Science of the Total Environment, 2016, 569/570: 982-989.
- [7] LEUNG A O W. Environmental contamination and health effects due to e-waste recycling[M]// Electronic Waste Management and Treatment Technology, 2019: 335-362.
- [8] ZHOU Y, LI Z R, ZHU Y, et al. Legacy and alternative flame retardants in indoor dust from e-waste industrial parks and adjacent residential houses in South China: Variations, sources, and health implications[J]. The Science of the Total Environment, 2022, 845: 157307.
- [9] PATIL R A, RAMAKRISHNA S. A comprehensive analysis of e-waste legislation worldwide[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(13): 14412-14431.
- [10] 韦旭.电子废弃物拆解厂区室内环境中有机阻燃剂的污染特征、来源及职业健康风险评价 [D].上海:上海第二工业大学, 2022.

WEI X. Pollution Characteristics, sources and Occupational Health Risk Assessment of Organic Flame Retardants in Indoor Environment of Electronic Waste Dismantling Plant[D]. Shanghai: Shanghai Polytechnic University, 2022 (in Chinese).

- [11] 郑永立. 电子垃圾拆解区大气颗粒物中 PBDEs 和 PCBs 的污染特征和健康风险研究 [D]. 武汉: 长江大学, 2023.
 ZHENGY L. Pollution characteristics and health risk of Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and Polychlorinated biphenyls (PCBs) in atmospheric particles of E-waste dismantling areas[D]. Wuhan: Yangtze University, 2023 (in Chinese).
- [12] DASO A P, FATOKI O S, ODENDAAL J P, et al. A review on sources of brominated flame retardants and routes of human exposure with emphasis on polybrominated diphenyl ethers [J]. Environmental Reviews, 2010, 18: 239-254.
- [13] McGRATH T J, BALL A S, CLARKE B O. Critical review of soil contamination by polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and novel brominated flame retardants (NBFRs);concentrations, sources and congener profiles[J]. Environmental Pollution, 2017, 230: 741-757.
- [14] 王京. 多溴联苯醚 (PBDEs) 的健康风险及对斑马鱼肠道毒性效应研究 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2022.
 WANG J. Research on the Health Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Their Toxic Effects on the Intestinal Tract of Zebrafish[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2022 (in Chinese).
- [15] 万千.电子废弃物拆解车间重金属和有机磷阻燃剂的分布特征及风险评价 [D]. 上海:上海第二工业大学, 2021.
 WAN Q. Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals and Organophosphate Flame Retardants in Indoor Dust from E-waste Dismantling Workshops [D]. Shanghai: Shanghai Polytechnic University, 2021 (in Chinese).
- [16] 胡世明. 工程塑料阻燃体系市场发展概况 [J]. 精细与专用化学品, 2021, 29(7): 1-8.
 HU S M. Market development of flame retardant system for engineering plastics [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2021, 29(7): 1-8 (in Chinese).
- [17] 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, 2015, 196: 29-46.
- [18] CRONE B C, SPETH T F, WAHMAN D G, et al. Occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in source water and their treatment in drinking water[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2019, 49(24): 2359-2396.
- [19] CHEN Y, CAO Z G, COVACI A, et al. Novel and legacy flame retardants in paired human fingernails and indoor dust samples[J]. Environment International, 2019, 133(Pt B): 105227.
- [20] 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.
- [21] 侯燕, 唐斌, 蔡凤珊, 等. 广州市居民家庭室内灰尘中传统和新型阻燃剂与塑化剂的污染特征及健康风险评估 [J]. 环境科 学学报, 2022, 42(7): 106-122.

HOU Y, TANG B, CAI F S, et al. Legacy and novel flame retardants and plasticizers in indoor dust from residents' homes in Guangzhou: Pollution status and human exposure assessment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(7): 106-122 (in Chinese).

[22] CHRISTIA C, POMA G, HARRAD S, et al. Occurrence of legacy and alternative plasticizers in indoor dust from various EU countries

and implications for human exposure via dust ingestion and dermal absorption [J]. Environmental Research, 2019, 171: 204-212.

- [23] ZHENG X B, XU F C, CHEN K H, et al. Flame retardants and organochlorines in indoor dust from several e-waste recycling sites in South China: Composition variations and implications for human exposure [J]. Environment International, 2015, 78: 1-7.
- [24] HE C T, ZHENG J, QIAO L, et al. Occurrence of organophosphorus flame retardants in indoor dust in multiple microenvironments of Southern China and implications for human exposure [J]. Chemosphere, 2015, 133: 47-52.
- [25] CAO Z G, XU F C, COVACI A, et al. Distribution patterns of brominated, chlorinated, and phosphorus flame retardants with particle size in indoor and outdoor dust and implications for human exposure[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(15): 8839-8846.
- [26] ZHENG X B, QIAO L, COVACI A, et al. Brominated and phosphate flame retardants (FRs) in indoor dust from different microenvironments: Implications for human exposure via dust ingestion and dermal contact[J]. Chemosphere, 2017, 184: 185-191.
- [27] van der VEEN I, de BOER J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. Chemosphere, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [28] VYKOUKALOVÁ M, VENIER M, VOJTA Š, et al. Organophosphate esters flame retardants in the indoor environment[J]. Environment International, 2017, 106: 97-104.
- [29] 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.
- [30] 熊仕茂. 电子废物拆解工人头发中四种有机阻燃剂的暴露水平与累积特征研究 [D]. 贵阳: 贵州医科大学, 2021.
 XIONG S M. Exposure levels and accumulation characteristics of four classes of organic flame retardants in hair of e-waste dismantling workers [D]. Guiyang: Guizhou Medical University, 2021 (in Chinese).
- [31] KANG Y, MAN Y B, CHEUNG K C, et al. Risk assessment of human exposure to bioaccessible phthalate esters via indoor dust around the Pearl River Delta[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(15): 8422-8430.
- [32] ABDALLAH M A E, PAWAR G, HARRAD S. Evaluation of *in vitro vs. in vivo* methods for assessment of dermal absorption of organic flame retardants: A review[J]. Environment International, 2015, 74: 13-22.
- [33] CHRISTIA C, POMA G, BESIS A, et al. Legacy and emerging organophosphorus flame retardants in car dust from Greece: Implications for human exposure[J]. Chemosphere, 2018, 196: 231-239.
- [34] 吴志远,张丽娜,夏天翔,等. 基于土壤重金属及 PAHs 来源的人体健康风险定量评价:以北京某工业污染场地为例 [J]. 环境科学, 2020, 41(9): 4180-4196.
 WU Z Y, ZHANG L N, XIA T X, et al. Quantitative assessment of human health risks based on soil heavy metals and PAHs sources: Take a polluted industrial site of Beijing As an example[J]. Environmental Science, 2020, 41(9): 4180-4196 (in Chinese).
- [35] LUONGO G, ÖSTMAN C. Organophosphate and phthalate esters in settled dust from apartment buildings in Stockholm[J]. Indoor Air, 2016, 26(3): 414-425.
- [36] CHEN M Q, JIANG J Y, GAN Z W, et al. Grain size distribution and exposure evaluation of organophosphorus and brominated flame retardants in indoor and outdoor dust and PM₁₀ from Chengdu, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365: 280-288.
- [37] TAN H L, CHEN D, PENG C F, et al. Novel and traditional organophosphate esters in house dust from South China: Association with hand wipes and exposure estimation [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(19): 11017-11026.
- [38] ALI N, EQANI S A M A S, ISMAIL I M I, et al. Brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust of Jeddah, Kingdom of Saudi Arabia: Implications for human exposure[J]. The Science of the Total Environment, 2016, 569/570: 269-277.
- [39] 杨俊花,孙诗谣,孙玲伟,等. 持久性有机污染物多溴联苯醚的生殖毒性研究进展 [J]. 上海农业学报, 2021, 37(3): 127-133.
 YANG J H, SUN S Y, SUN L W, et al. Research progress on reproductive toxicity of polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) as one group of persistent organic pollutants [J]. Acta Agriculturae Shanghai, 2021, 37(3): 127-133 (in Chinese).
- [40] BUTTE W, HEINZOW B. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2002, 175: 1-46.
- [41] TAO F, ABDALLAH M A E, 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.
- [42] 曹治国.室内灰尘中典型有机阻燃剂的时空和粒径分布特征 [D].北京:清华大学, 2014.
 CAO Z G. Spatial, temporal and particle-size variations of selected organic flame retardants in indoor dust[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014. (in Chinese).
- [43] HE R W, LI Y Z, XIANG P, et al. Organophosphorus flame retardants and phthalate esters in indoor dust from different microenvironments: Bioaccessibility and risk assessment [J]. Chemosphere, 2016, 150: 528-535.
- [44] FROMME H, KÖRNER W, SHAHIN N, et al. Human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDE), as evidenced by data from a duplicate diet study, indoor air, house dust, and biomonitoring in Germany [J]. Environment International, 2009, 35(8): 1125-1135.
- [45] COELHO S D, SOUSA A C A, ISOBE T, et al. Brominated, chlorinated and phosphate organic contaminants in house dust from Portugal[J]. The Science of the Total Environment, 2016, 569/570: 442-449.

[46] 曹治国,王萌萌,王小颖,等. 办公室地面灰尘中 PAHs 污染的时间变化规律及人体健康风险 [J]. 生态毒理学报, 2018, 13(3): 209-219.
 CAO Z G, WANG M M, WANG X Y, et al. Time variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in floor dust from office and

corresponding human health risks[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(3): 209-219 (in Chinese).

- [47] 侯敏敏.室内有机阻燃剂的污染特征、来源与人体暴露 [D].大连:大连理工大学, 2018.
 HOU M M. Pollution characteristics, sources and human exposure of indoor organic flame retardants [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018 (in Chinese).
- [48] QI J, WANG X L, FAN L, et al. Levels, distribution, childhood exposure assessment, and influencing factors of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust from nine cities in China[J]. The Science of the Total Environment, 2023, 874: 162612.
- [49] 周德荣, 蒋琳, 孙季韵婷, 等. 2021年南京市新冠疫情期间大气污染物变化特征及来源解析 [J]. 大气科学学报, 2023, 46(5): 694-702.

ZHOU D R, JIANG L, SUN J, et al. Variation characteristics and source analysis of air pollutants during the COVID-19 pandemic in Nanjing in 2021[J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2023, 46(5): 694-702 (in Chinese).

- [50] 孟德友,蔡河章,王宏.泉州市 2017—2021 年大气污染特征及新冠疫情的影响 [J].环境科学与技术, 2023, 46(8): 66-76. MENG D Y, CAI H Z, WANG H. Characteristics of air pollution during 2017-2021 in Quanzhou city and impacts of COVID-19[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 46(8): 66-76 (in Chinese).
- [51] 兰砥中, 韩振超, 黄茜, 等. 新冠疫情期间深圳市空气质量变化分析 [J]. 环境生态学, 2023(10): 139-144.
 LAN D Z, HAN Z C, HUANG Q, et al. Discussion on air quality change in Shenzhen during the COVID-19 epidemic[J].
 Environmental Ecology, 2023(10): 139-144 (in Chinese).
- [52] 白露,吕鲲,史亚利,等.北京市运动场灰尘中有机磷酸酯的季节差异和人体暴露研究[J].科学通报,2022,67(22):2594-2604.

BAI L, LYU K, SHI Y L, et al. Seasonal differences of organophosphate flame retardants(OPEs)in dust from plastic sports courts in Beijing, China, and implications for human exposure[J]. Chinese Science Bulletin, 2022, 67(22): 2594-2604 (in Chinese).

- [53] PANG L, YANG H Q, PANG R, et al. Occurrence, distribution, and risk assessment of organophosphate esters in urban street dust in the central province of Henan, China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(27): 27862-27871.
- [54] LUO Q, SHAN Y, MUHAMMAD A, et al. Levels, distribution, and sources of organophosphate flame retardants and plasticizers in urban soils of Shenyang, China [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(31): 31752-31761.
- [55] 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.
- [56] LI W H, SHI Y L, GAO L H, et al. Occurrence, distribution and risk of organophosphate esters in urban road dust in Beijing, China[J]. Environmental Pollution, 2018, 241: 566-575.
- [57] ZHAO L M, ZHANG Y Y, DENG Y R, et al. Traditional and emerging organophosphate esters (OPEs) in indoor dust of Nanjing, Eastern China: Occurrence, human exposure, and risk assessment[J]. The Science of the Total Environment, 2020, 712: 136494.
- [58] 孙瑜.室内环境中磷系阻燃剂污染特征及健康风险分析 [D].哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2018. SUN Y. Pollution characteristics and health risk analysis of phosphorus flame retardants in indoor environment[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018 (in Chinese).