

**TỐI ƯU HÓA QUY TRÌNH CHIẾT TÁCH CHẤT CHỐNG CHÁY CƠ PHÔT PHO
Ở MẪU BỤI TRONG NHÀ VÀ PHÂN TÍCH
TRÊN SẮC KÍ KHÍ KẾT NỐI KHỐI PHỔ (GC/EI-MS)**

Đến tòa soạn 7-1-2020

Lê Trường Giang

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Trịnh Thu Hà

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Hoàng Thị Tuệ Minh

Học Viện Kỹ thuật Quân sự

Dương Thị Hạnh

Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa Học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

**OPTIMIZATION OF THE EXTRACTION METHOD FOR ORGANOPHOSPHATE
FLAME RETARDANTS IN INDOOR DUST AND ANALYSIS ON A GAS
CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY (GC/MS)**

The widespread use of organophosphate flame retardants in commercial and industrial products has led to their increased presence in the environment. The aim of this study is to optimize the extraction and analytical procedure for simultaneous determination of 15 organophosphate flame retardants (OPFRs) in air particle sample. The determination and quantification of OPFRs in air particle samples were performed using gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) with selected ion monitoring (SIM). OPFRs in air particle sample were extracted by ultrasonic extraction with dichloromethane in dark, followed by purification using florisil solid phase extraction (SPE) column and determination by GC/MS-SIM. The results show that this pre-treatment method is simple, quick, effective and less solvent consumption. The recoveries of OPFRs were from 88,2% to 104%, with relative standard deviation of below 4,14%. This method showed a good precision and accuracy in the determination of OPFRs in air particle samples. The method was then successfully applied for determination of organophosphate flame retardants (OPFRs) in indoor air particle samples collected in Thanh Xuan District - Hanoi.

1. MỞ ĐẦU

Chất chống cháy cơ phốt pho là các hợp chất mà nguyên tử hydro của axit photphoric được thay thế bằng các nhóm thế hiđrocacbon khác nhau như aryl, ankyl và ankyl clo hóa. Các hợp chất này có tác dụng ức chế hóa học đối với quá trình đốt cháy và có xu hướng giảm tính dễ cháy của các sản phẩm có chứa chúng. Các hợp chất OPFRs đã được sử dụng rộng rãi từ những năm

1970 trong một loạt các sản phẩm như làm chất phụ gia trong các sản phẩm như nhựa, bọt polyurethane, vật liệu xây dựng, đồ nội thất, dệt may, các thiết bị điện, điện tử [1, 2]... Trong những năm gần đây, việc sản xuất và sử dụng các OPFRs đã tăng lên đáng kể do khả năng chống cháy tuyệt vời của chúng và việc cấm sử dụng các polybrominated diphenylethers trên thế giới [3]. Theo số liệu đã công bố năm 2013,

OPFRs được sử dụng trong hoạt động công nghiệp và đời sống tăng lên 620.000 tấn, chiếm 30% tổng khối lượng các chất chống cháy được sử dụng trên toàn cầu [4]. Việc sử dụng rộng rãi các hợp chất này trong các sản phẩm tiêu dùng đã dẫn đến sự phát tán và tích lũy của chúng trong môi trường gây nên sự phơi nhiễm cho con người và có nguy cơ ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người như ảnh hưởng gan, tuyến giáp, rối loạn nội tiết, suy giảm hệ miễn dịch, độc tính sinh sản, ung thư và tác dụng phụ trên sự phát triển của thai nhi, trẻ sơ sinh và chức năng thần kinh [7,8,9].

Hầu hết các OPFRs đều là những hợp chất hữu cơ bán bay hơi, chúng chủ yếu được sử dụng làm chất phụ gia không liên kết hóa học với các chất nền nên chúng dễ dàng thoát ra khỏi các sản phẩm thông qua sự bay hơi, mài mòn và hòa tan trong suốt quá trình sử dụng [5]. Theo thời gian, các chất chống cháy này tích tụ trong không khí và bụi trong nhà [10].

Trong cuộc sống hiện đại ngày nay, phần lớn hoạt động của con người diễn ra trong nhà (theo nghiên cứu của Cục Bảo vệ Môi trường Mỹ, con người dùng khoảng 80-90% thời gian cho hoạt động trong nhà) do đó sẽ tiếp xúc nhiều với chất gây ô nhiễm trong nhà hơn là những chất ô nhiễm ngoài trời. Nhiều nghiên cứu cũng đã chỉ ra rằng, hàm lượng các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường trong nhà cao hơn môi trường ngoài trời [10]. Vì vậy, việc phân tích xác định hàm lượng các hợp chất OPFRs trong các mẫu bụi không khí trong nhà là hết sức cần thiết để đánh giá sự phơi nhiễm cũng như ảnh hưởng của các hợp chất này đối với sức khỏe con người và đưa ra các biện pháp để kiểm soát sự ô nhiễm bởi các hợp chất đó.

Hiện nay, trên thế giới đã có một số công trình nghiên cứu về các phương pháp chiết tách và phân tích các OPFRs trong mẫu bụi không khí như phương pháp chiết Soxhlet, chiết siêu âm hay chiết dung môi áp lực cao [11,12,13]. Tuy nhiên, ở Việt Nam hầu như chưa có nghiên cứu chuyên sâu nào về phương pháp phân tích

OPFRs trong các mẫu bụi không khí trong nhà. Do đó, việc nghiên cứu xây dựng một quy trình chiết tách và phân tích để xác định hàm lượng các chất OPFRs trong mẫu bụi không khí sao cho hiệu quả, có độ chính xác cao nhưng đơn giản, nhanh chóng, tiết kiệm dung môi và phù hợp với điều kiện nghiên cứu ở Việt Nam là hết sức cần thiết.

Với mục tiêu đó, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu tối ưu hóa quy trình chiết siêu âm để xác định hàm lượng 15 chất OPFRs trong mẫu bụi không khí bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC-MS). Từ đó, áp dụng để xác định và định lượng các OPFRs trong một số mẫu bụi trong nhà ở quận Thanh Xuân - Hà Nội.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Hỗn hợp 15 chất chuẩn gốc OPFRs: Trietyl photphat (TEP); Tributyl photphat (TBP); Tri(2-clo etyl) photphat (TCEP); Tris(1-clo-2-propyl) photphat (TCPP, hỗn hợp 3 đồng phân); Dibutyl phenyl photphat (DBPP); Tris(1,3-diclo-2-propyl) photphat (TDCPP); Triphenyl photphat (TPP); Tri(2-butoxyetyl) photphat (TBEP); 2 - Etyl hexyl diphenyl photphat (EHDP); Tri(2-etylhexyl) photphat (TEHP); Tri(2-metylphenyl) photphat (TOCP); Tri(3-metylphenyl) photphat (TMCP); Tri(4-metylphenyl) photphat (TPCP) thuộc loại tinh khiết hóa học, nồng độ 1 mg/L được mua của AccuStandard (New Haven, CT, USA). Dung dịch chất nội chuẩn hexametyl benzen (HMB, 99.5%) được mua của Ehrenstofer-Schäfer Bgm-Schlosser. Dung dịch chất chuẩn đồng hành: d15-TEP (99.1%), d27-TNBP (98%), d15-TPHP (98%), and d12-TCEP (98%) thuộc loại tinh khiết hóa học, nồng độ 1000 mg/L được mua của Sigma. Các dung dịch làm việc nồng độ 100 ng/mL và 200 ng/mL được pha từ dung dịch chuẩn gốc với dung môi hexan. Các dung môi diclometan (DCM); axeton (Ace); hexan (Hex); etyl axetat (EtAc) đều thuộc loại tinh khiết (>99,98%) dùng cho HPLC và GC/MS của Merck với độ tinh khiết > 99,5% của Merck.

Cột chiết pha rắn florisil (500 mg/3 mL) của Supelco.

2.2. Chuẩn bị mẫu thử nghiệm và chiết mẫu

2.2.1. Chuẩn bị mẫu thử nghiệm

Cân chính xác khoảng 1 g mẫu bụi, kích thước hạt ≤ 250 μm không chứa các chất chống cháy photpho. Trộn các chất chống cháy cơ photpho vào trong mẫu bụi bằng cách: 0,1 g bụi trộn với 20 mL axeton thành dạng dung dịch bụi, thêm 1mL hỗn hợp OPFRs có nồng độ mỗi chất 200 ng/mL và trộn đều bằng máy lắc vortex, sau đó để bay hơi trong 12 giờ trong tủ hút để bay hết dung môi. Sau đó nghiền mịn và trộn với phần 0,9 g bụi còn lại để được 1 g bụi có nồng độ ban đầu của mỗi chất chống cháy là 200 ng/g khối lượng khô. Bảo quản trong tủ lạnh sâu ở -20°C đến khi phân tích.

2.2.2. Quy trình chiết tách và làm sạch các OPFRs trong mẫu bụi

Cân chính xác khoảng 0,1 g mẫu bụi đưa vào ống ly tâm màu nâu thể tích 50 mL. Thêm 100 μL hỗn hợp các chất chuẩn đồng hành (d15-TEP, d12-TCEP, d27-TNBP, và d15-TPHP) nồng độ 250 ng/mL vào mẫu, thêm 20 mL dung môi/ hỗn hợp dung môi cần khảo sát vào ống ly tâm, lắc vortex 2x1 phút, chiết siêu âm 10 phút. Sau đó, mẫu được ly tâm 10 phút (2000 vòng/phút). Dịch chiết được thu vào bình quả lê thể tích 50 mL. Quy trình chiết này được lặp lại thêm hai lần nữa với thể tích dung môi sử dụng cho mỗi lần là 15 mL. Tất cả dịch chiết được cô quay chân không khoảng 1 mL, thổi khô bởi khí nitơ, hòa tan cạn bằng 1 mL hexan. Sau đó được làm sạch qua cột florisil (500 mg/ 3 mL) đã hoạt hóa bằng 6 mL hexan. Các OPFRs sau khi được rửa giải ra khỏi cột, cô cạn bởi khí nitơ, hòa tan trong 100 μL iso-octan, thêm chất nội chuẩn và phân tích trên thiết bị GC/MS với chế độ SIM.

2.3. Lựa chọn dung môi chiết

Các dung môi và hỗn hợp dung môi khác nhau như DCM, hỗn hợp Hex: DCM (1:1), hỗn hợp Hex: Ace (3:1), hỗn hợp Hex: Ace (1:1), đã được khảo sát nhằm lựa chọn dung môi phù hợp cho việc chiết tách các hợp chất OPFRs trong mẫu bụi.

2.4. Lựa chọn cột chiết để làm sạch

Chiết pha rắn là một trong những kỹ thuật quan trọng thường được sử dụng khi làm sạch dịch chiết. Để làm sạch dịch chiết và loại bỏ các chất gây nhiễu, có thể sử dụng cột chiết pha rắn với các chất hấp phụ trung tính như florisil và alumina. Alumina có khả năng loại bỏ nhiều nền mẫu nhiều hơn, nhưng TPP có thể bị hấp phụ vào nó. Do đó, trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng cột chiết pha rắn florisil để làm sạch và loại bỏ nhiễu nền mẫu trước khi phân tích OPFRs trên GC/MS.

2.5. Điều kiện phân tích OPFRs trên thiết bị GC/MS

Các hợp chất OPFRs được phân tích trên thiết bị sắc ký khí khối phổ GC/MS (Agilent 6890 GC kết nối với Agilent 5973 MS với nguồn ion hóa EI). Việc phân tách các chất phân tích được thực hiện trên cột sắc ký mao quản DB-5 (dài 30 m, đường kính trong 0,25 mm, bề dày pha tĩnh 0,25 μm). Mẫu được bơm vào cột theo chế độ không chia dòng. Chương trình nhiệt cột được thiết lập như sau: nhiệt độ ban đầu 70°C (giữ trong 1 phút), sau đó tăng lên 210°C với tốc độ $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, tiếp tục tăng lên 270°C với tốc độ $5^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, cuối cùng tăng đến 310°C với tốc độ $5^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ và chạy đẳng nhiệt ở nhiệt độ 310°C trong 10 phút. Heli tinh khiết được sử dụng làm khí mang với tốc độ dòng 1 mL/phút. Phân tích khối phổ được thực hiện ở chế độ chọn lọc ion (SIM). Nhiệt độ cổng bơm, nguồn ion và detector lần lượt là 250°C ; 250°C và 310°C .

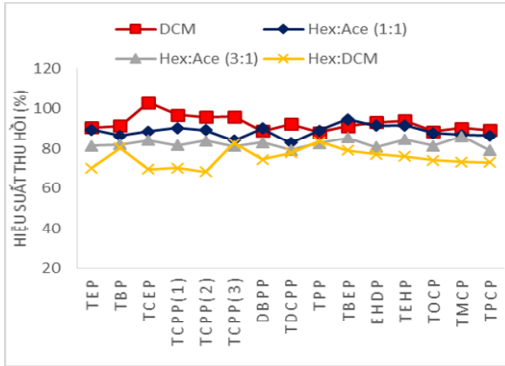
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát hiệu quả chiết tách OPFRs bằng các dung môi khác nhau

Độ phân cực của dung môi chiết có ảnh hưởng tới hiệu suất chiết của các OPFRs trong mẫu bụi. Việc lựa chọn dung môi chiết phải thỏa mãn điều kiện hòa tan tốt chất cần phân tích nhưng hạn chế chiết theo quá nhiều tạp chất để quá trình làm sạch sau khi chiết đơn giản, dễ dàng thao tác. Do đó, chúng tôi lựa chọn những dung môi, hỗn hợp dung môi phân cực vừa hay ít phân cực như DCM, hỗn hợp Hex:

DCM (1:1), hỗn hợp Hex: Ace (3:1) và hỗn hợp Hex: Ace (1:1) để khảo sát.

Hiệu suất thu hồi của 15 OPFRs khi sử dụng dung môi hay hỗn hợp dung môi chiết khác nhau được thể hiện trong hình 1.



Hình 1. Đồ thị so sánh hiệu suất thu hồi của 15 OPFRs khi sử dụng dung môi chiết tách khác nhau

Kết quả khảo sát cho thấy, khi sử dụng DCM hay hỗn hợp Hex: Ace (3:1) và hỗn hợp Hex: Ace (1:1) đều cho hiệu quả chiết tốt với hiệu suất thu hồi đa số các OPFRs đạt trên 80%. Tuy nhiên, hiệu suất thu hồi các OPFRs khi sử dụng DCM làm dung môi chiết đều cao hơn chút (đặc biệt là với các hợp chất OPFRs có chứa clo), đạt từ 88,5% đến 103,1%. Việc sử dụng môi DCM làm dung môi chiết cho hiệu suất thu hồi cao đồng thời hạn chế được ảnh hưởng của nhiều chất gây nhiễu có trong nền mẫu. Do đó, trong nghiên cứu này chúng tôi lựa chọn DCM làm dung môi chiết tách các OPFRs trong mẫu bụi bằng phương pháp chiết siêu âm.

3.2. Lựa chọn dung môi rửa giải qua cột chiết

Sau khi lựa chọn được cột chiết pha rắn với chất hấp phụ florisol để làm sạch, tiến hành khảo sát lựa chọn dung môi rửa giải các OPFRs ra khỏi cột với các hệ dung môi Hex: DCM (1:1), Hex : Ace (1:1) và EtAc với các thể tích rửa giải lần lượt là 6, 8, 10, 12 và 14 mL. Kết quả khảo sát cho thấy, khi dùng EtAc thì hiệu suất rửa giải thu được cao nhất và ổn định nhất. Thể tích EtAc cần dùng để rửa giải hoàn toàn các OPFRs ra khỏi cột florisol 500 mg là 10 mL.

3.3. Đánh giá phương pháp phân tích

Sau khi khảo sát lựa chọn được dung môi chiết và các điều kiện chiết thích hợp, tiến hành kiểm tra độ đúng, độ lặp lại của phương pháp chiết siêu âm và đánh giá phương pháp phân tích bằng cách phân tích lặp 5 mẫu bụi thêm chuẩn ở nồng độ 200 ng/g (đã chuẩn bị ở mục 2.2). Các mẫu được chiết 3 lần với dung môi DCM (20 ml, 15 ml và 15 ml cho mỗi lần chiết). Hai mẫu trắng được làm song song với 5 mẫu thêm chuẩn để loại trừ sự nhiễm bẩn trong quá trình chiết và phân tích.

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của các OPFRs trong mẫu bụi lần lượt dao động từ 0,48 ng/g đến 5,94 ng/g và từ 1,58 ng/g đến 19,6 ng/g. Hiệu suất thu hồi trung bình của 15 OPFRs nằm trong khoảng từ 84,4% đến 104,0% (hình 1) với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) nằm trong khoảng từ 1,55% đến 6,87%. Như vậy, phương pháp phân tích có độ đúng và độ lặp lại cao, đảm bảo độ chính xác, đáp ứng nhu cầu chiết tách và xác định đồng thời hàm lượng các OPFRs trong mẫu bụi.

Phương pháp siêu âm chiết tách các OPFRs từ mẫu bụi với dung môi DCM là phương pháp chiết tách nhanh, gọn, các bước chiết tách được tối giản do đó tránh được sự nhiễm bẩn và tiết kiệm thời gian, nhân lực, chi phí. Phương pháp này cho hiệu suất thu hồi cao và độ lặp lại tốt.

3.4. Kết quả phân tích các OPFRs trong mẫu bụi trong nhà tại Hà Nội

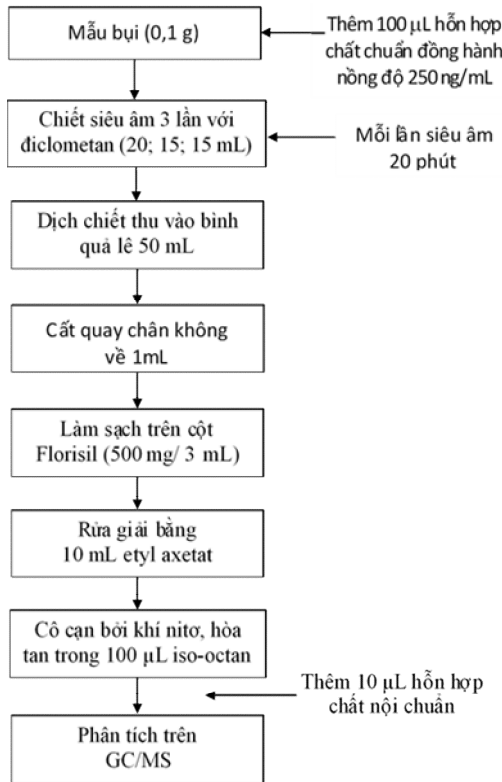
3.4.1. Thu thập mẫu

Hai mẫu bụi trong nhà được thu thập vào tháng 5 năm 2019 tại một số hộ gia đình ở khu chung cư thuộc khu vực quận Thanh Xuân. Các mẫu bụi lắng trong nhà được lấy ở các vị trí: cánh quạt trần, quạt đứng, màng chắn bụi ở điều hòa, nóc tủ, bụi dưới gầm bàn, gầm sofa, gầm giường. Mẫu bụi được lấy bằng máy hút bụi. Sau khi lấy, các mẫu được sàng qua rây inox kích thước 250µm và được bọc kín trong giấy nhôm, cho vào túi zip PVC, bảo quản ở -20°C đến khi phân tích.

Việc phân tích xác định hàm lượng các OPFR trong mẫu bụi được thực hiện theo phương pháp chiết siêu âm đã được tối ưu hóa theo quy trình được thể hiện ở hình 2.

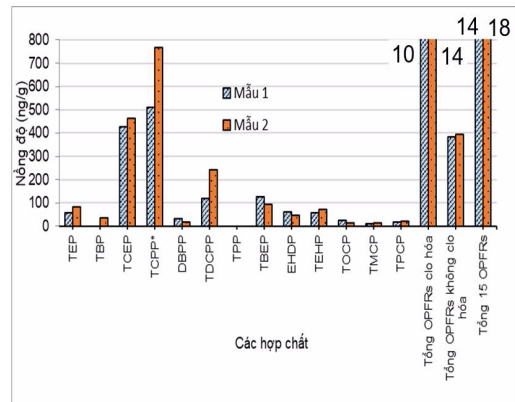
3.4.2. Kết quả phân tích mẫu bụi

Kết quả phân tích hai mẫu bụi trong nhà ở quận Thanh xuân (Bảng 2) cho thấy, các OPFRs hầu hết được phát hiện trong cả hai mẫu bụi trong nhà ngoại trừ TPP. Tổng nồng độ các OPFRs xác định được trong hai mẫu bụi trong nhà lần lượt là 1442 ng/g và 1868 ng/g.



Hình 2. Quy trình chiết tách và phân tích 15 OPFRs trong mẫu bụi bằng phương pháp siêu âm

Trong số các OPFRs được phát hiện, TCPP được phát hiện nhiều nhất trong cả 2 mẫu với nồng độ lần lượt là 512 ng/g và 768 ng/g, tiếp theo là TCEP với nồng độ lần lượt là 427 ng/g và 463 ng/g. TCEP và TCPP đều thuộc nhóm phát phát clo hóa, được ghi nhận là hợp chất có khả năng gây ung thư [12, 13]. Kết quả cũng cho thấy hàm lượng các OPFRs clo hóa (TCEP, TCPP*, TDCPP) chiếm ưu thế trong hai mẫu bụi trong nhà với tổng nồng độ lần lượt là 1057 ng/g và 1472 ng/g tương ứng với 73,3% và 78,8% trong tổng số các OPFRs được phát hiện.



Hình 2. Kết quả phân tích các OPFRs trong hai mẫu bụi trong nhà (TCPP*: tổng 3 đồng phân của TCPP; Tổng OPFRs clo hóa: gồm (TCEP, TCPP* và TDCPP); Tổng OPFRs không clo hóa: gồm (TEP, TBP, DBPP, TPP, TBEP, EHDP, TEHP, TOCP, TMCP & TOCP)

Hàm lượng các OPFRs không clo hóa (gồm ankyl phot phát và aryl phot phát như TEP, TBP, DBPP, TPP, TBEP, EHDP, TEHP, TOCP, TMCP và TOCP) thấp hơn, chiếm 385 ng/g và 396 ng/g tương ứng với 26,7% và 21,2% trong tổng số các OPFRs được phát hiện.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tối ưu được quy trình chiết tách các OPFRs trong mẫu bụi bằng phương pháp chiết siêu âm sử dụng dung môi diclometan. Phương pháp chiết tách nhanh, đơn giản, hiệu quả, không tổn dung môi và tiết kiệm chi phí. Các bước chiết tách và làm sạch đã được giảm thiểu và đơn giản hóa do đó tránh được sự nhiễm bẩn. Phương pháp cho hiệu suất thu hồi của 15 OPFRs khá cao, đạt từ 84,4% đến 104,0% và độ lặp lại tốt với độ lệch chuẩn nằm trong khoảng từ 1,55% đến 6,87%.

Phương pháp đã được áp dụng thành công để phân tích các OPFRs trong hai mẫu bụi được thu thập tại khu chung cư thuộc quận Thanh Xuân. Kết quả phân tích sơ bộ cho thấy hầu hết các OPFRs đều hiện diện trong các mẫu bụi, ngoại trừ TPP. Tổng nồng độ các OPFRs xác định được trong hai mẫu bụi trong nhà khá cao, lần lượt là 1442 ng/g và 1868 ng/g. Trong đó, TCEP và TCPP là các OPFRs clo hóa với độc tính cao chiếm thành phần chính trong các mẫu phân tích. Tuy nhiên, để có một bức tranh tổng

thể về sự phân bố của các hợp chất OPFRs trong bụi không khí cũng như các tác động của chúng tới sức khỏe con người, cần thực hiện các nghiên cứu chuyên sâu về OPFRs trong tương lai.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam theo đề tài mã số “TĐPCCC.02/18-20”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. W.H.O. (2000) *Flame Retardants: Tris(2-butoxyethyl) Phosphate, Tris(2-ethylhexyl) Phosphate and Tetrakis(hydroxymethyl) Phosphonium Salts*. p. 218.
2. W.H.O (1998) *Flame Retardants: Tris(chloropropyl) Phosphate and Tris(2-chloroethyl) Phosphate*. Environmental Health Criteria 209, Geneva, Switzerland.
3. Reports R.I.C.M.R. (2014) *Global and China Flame Retardant Industry Report*. p. 115.
4. Jones-Otazo en H.A., et al. (2005) *Is House Dust the Missing Exposure Pathway for PBDEs? An Analysis of the Urban Fate and Human Exposure to PBDEs*. Environmental Science & Technology, vol. 39(14), p. 5121-5130.
5. Van der Veen, I., de Boer en J.. (2012) *Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis*. Chemosphere 88, p 1119 – 1153.
6. Ivana K., Kubwabo C., Foster W. G.. (2016) *Quantitative determination of nine urinary metabolites of organophosphate flame retardants using solid phase extraction and ultra performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS)*. Journal of Chromatography B, vol. 1014, p.24-30.
7. Andresen J. và Bester K.. (2006) *Elimination of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in drinking water purification*. Water Research, Vol. 40, p. 621-629.
8. Ding J., Shen X., Liu W., Covaci A. và Yang F.. (2015) *Occurrence and risk assessment of organophosphate esters in drinking water from Eastern China*. Science of the Total Environment, vol. 538, p. 959-965.
9. Toms L.-M. L., Bartkow M. E., Symons R. và Mueller J. F.. (2009) *Assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in samples collected from indoor environments in South East Queensland, Australia*. Chemosphere, vol. 76, p. 173-178.
10. Wilson N., Chuang J.C., Lyn. C.. (2001) *Levels of persistent organic pollutants in several child day care centers*. J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol, vol. 11, p. 449 - 458.
11. Zhou L. và Püttmann W.. (2019) *Distributions of organophosphate flame retardants (OPFRs) in three dust size fractions from homes and building material markets*. Environmental Pollution, vol. 245, p. 343-352.
12. Cao D., Kun L., Wei G., Jie F., Jing W., Jianjie F., Yawei W. và Guibin J.. (2019) *Presence and human exposure assessment of organophosphate flame retardants (OPEs) in indoor dust and air in Beijing, China*. Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 169, p. 383-391.
13. Zeng X., Yang W., Zhiyang L., Shutao G. và Zhiqiang Y.. (2017) *Occurrence and Distribution of Organophosphate Ester Flame Retardants in Indoor Dust and Their Potential Health Exposure Risk*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 9999, p. 1-8.