

基于全二维气相色谱-飞行时间质谱分析室内 灰尘中邻苯二甲酸酯及其新型替代品

王林啸, 高珂*, 李建佳, 彭佳慧, 杨紫砚,
牙尔肯, 郑丛宜, 魏巍, 鲁理平, 程水源

(北京工业大学区域大气污染防治北京市重点实验室, 北京 100214)

摘要:建立了室内灰尘中 25 种传统邻苯二甲酸酯(PAEs)及 19 种新型替代品的全二维气相色谱-飞行时间质谱联用(GC×GC-TOF-MS)分析方法。灰尘样品经正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)溶液超声萃取 30 min 后,以 Rix-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)为一维柱,Rix-17Sil(1.39 m×0.25 mm×0.25 μm)为二维柱进行分离。在最佳实验条件下,可以实现快速、准确、灵敏的室内灰尘中 25 种传统 PAEs 和 19 种新型 PAEs 替代品的检测。44 种目标物在 1~500 μg/g 范围内呈现良好的线性关系,相关系数均在 0.99 以上,检出限(LOD)为 0.57~13.0 ng/g,在 1、10、50 μg/g 加标水平下,各待测化合物的回收率为 72.8%~125%,相对标准偏差为 1.29%~14.8%($n=3$)。将该方法应用于 40 份校园室内环境(教室、食堂、实验室、宿舍)灰尘中 PAEs 及其替代品的分析。结果显示,室内灰尘中 PAEs 及其替代品的总含量范围为 2.07~354 μg/g。其中,邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)是最主要的检出物,含量范围为 nd~158 μg/g,其次是 PAE 新型替代品对苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHTH),含量范围为 nd~117 μg/g。不同室内环境中 PAEs 及其替代品表现出显著的组分和含量差异,提示室内 PAEs 具有广泛的来源。该方法简单、快速,精密度、准确性和稳定性良好,并且能够同时检出多种 PAEs,适于室内灰尘中 PAEs 的含量测定,也可为未来室内多功能区 PAEs 的来源解析及风险评估提供技术参考。

关键词:全二维气相色谱-飞行时间质谱联用;邻苯二甲酸酯;室内灰尘;广谱筛查

中图分类号:O658

文献标识码:A

Analysis of phthalate esters and their novel alternatives in indoor dust using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry

WANG Linxiao, GAO Ke*, LI Jianjia, PENG Jiahui, YANG Ziyan, YA Erken,
ZHENG Congyi, WEI Wei, LU Liping, CHENG Shuiyuan

(Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, Beijing University of
Technology, Beijing 100214, China)

Abstract: A comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOF-MS) method was developed to analyze 25 traditional phthalate esters (PAEs) and 19 novel alternatives in indoor dust samples. PAEs are ubiquitous in indoor environments because they are widely used as plasticizers in a variety of consumer products, and potential health concerns have prompted the need for effective monitoring methods. In this study, dust samples were collected from various indoor settings in a university campus, including classrooms, cafeterias, laboratories, and dormitories, and were subsequently ultrasonically extracted with hexane-dichloromethane (1:1, v/v) solution for 30 min. This

收稿日期:2023-12-18

* 通讯联系人.E-mail:gaoke@bjut.edu.cn.

基金项目:国家自然科学基金(22206009);北京市自然科学基金(8232020).

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 22206009); Beijing Natural Science Foundation (No. 8232020).

method was chosen to maximize PAE recovery while minimizing potential interference from other compounds present in the dust matrix. Compounds were separated on a Rix-5MS column (30 m×0.25 mm×0.25 μm) as the first dimension, with a Rix-17Sil column (1.39 m×0.25 mm×0.25 μm) serving as the second dimension. The following temperature program was used: 60 °C for 1 min, then increasing to 220 °C at 20 °C/min, followed by a further increase to 290 °C at 5 °C/min, with the final temperature held for 8 min; this program was optimized to afford maximum target-compound resolution and sensitivity. The developed method rapidly, accurately, and sensitively detected the target PAEs and their alternatives under the optimal conditions, which included a carrier-gas flow rate of 1.4 mL/min, a modulation period of 4 s, and an injection-port temperature of 250 °C. The 44 target compounds exhibited highly linear calibration curves across a content range of 1–500 μg/g, with all correlation coefficients exceeding 0.99. The limits of detection (LODs) of the method were determined to lie between 0.57 and 13.0 ng/g, which reflects the high sensitivity of the developed approach. At spiked levels of 1, 10, and 50 μg/g, the recoveries of the analyzed compounds varied from 72.8% to 125%, with relative standard deviations ranging from 1.29% to 14.8% ($n=3$), which indicates that the method is highly precise and reliable. The developed method was used to analyze PAEs and their alternatives in 40 indoor dust samples, which revealed total contents of between 2.07 and 354 μg/g in dust samples. Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) emerged as the most frequently detected compound, with contents ranging from “not detected” (nd) to 158 μg/g. The novel alternative, bis(2-ethylhexy) terephthalate (DEHTH), was also detected, with levels ranging from nd to 117 μg/g. Notably, significant differences in the compositions and contents of the PAEs and their alternatives were observed across various indoor environments, which suggests that diverse sources and exposure pathways exist for these compounds, highlighting the necessity for ongoing PAE monitoring and risk assessment in various indoor settings. In conclusion, the developed GC×GC-TOF-MS method provides a powerful tool for comprehensively analyzing PAEs and their alternatives in indoor dust; it is well-suited for the routine monitoring of these compounds owing to its simplicity, rapidity, and robustness. These findings provide valuable insight for future research into the sources and health implications of PAEs in indoor environments, and ultimately support risk assessment and regulatory efforts.

Key words: comprehensive two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry (GC×GC-TOF-MS); phthalates (PAEs); indoor dust; broad spectrum screening

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)是一类普遍存在的塑料添加剂,被广泛用于玩具、清洁剂、个人护理用品(如指甲油、头发喷雾剂、香皂和洗发液)等产品中^[1-3]。由于PAEs与聚合物之间没有化学键合,因此很容易从日常产品中逸出^[4],并通过呼吸、皮肤吸收和摄入等暴露途径进入人

体^[5]。目前,PAEs已在人体血清、尿液和母乳中被广泛检出^[1,6,7]。PAEs暴露会导致多种不良反应,如内分泌干扰、生殖和神经毒性等^[8-12]。有研究指出,传统PAEs中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)暴露会对小鼠的学习、记忆和神经系统造成不利影响^[11]。由于对传统PAEs毒性作用的日

引用本文:王林啸,高珂,李建佳,彭佳慧,杨紫砚,牙尔肯,郑丛宜,魏巍,鲁理平,程水源. 基于全二维气相色谱-飞行时间质谱分析室内灰尘中邻苯二甲酸酯及其新型替代品. 色谱,2025,43(2):185–196.

WANG Linxiao, GAO Ke, LI Jianjia, PENG Jiahui, YANG Ziyang, YA Erken, ZHENG Congyi, WEI Wei, LU Liping, CHENG Shuiyuan. Analysis of phthalate esters and their novel alternatives in indoor dust using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(2): 185–196.

益关注,部分国家或地区开始限制或禁止传统 PAEs 的使用^[13,14],而作为替代品的新型 PAEs 正在世界范围内大量生产和使用。

二(2-乙基己基)对苯二甲酸二酯(DEHTP)、环己烷-1,2-二羧酸二异壬酯(DiNCH)和二(2-丙基辛基)邻苯二甲酸二酯(DPHP)是 DEHP 和邻苯二甲酸二异壬酯(DiNP)的3种主要替代品,2017年这些替代品在欧洲市场的生产量高达约100万吨^[15]。其他 PAEs 替代品如三聚酯、柠檬酸酯和己二酸酯等,也被广泛应用于社会生活的各个领域^[16]。目前,这些替代品已经陆续在室内灰尘、空气和颗粒物中被检测到^[17-20],其中室内灰尘是大量半挥发性和非挥发性物质的赋存基质,而 PAEs 类物质为主要检出组分^[21],不同国家和地区室内灰尘中均有不同程度的 PAEs 被检出^[5,15,20]。例如,乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)在中国、澳大利亚和美国的室内灰尘中检出率为100%,含量范围为0.05~62.5 $\mu\text{g/g}$,其潜在的暴露风险不容忽视。

虽然已有较多国内外研究报道了 PAEs 及其替代品在室内灰尘中的赋存特征及其潜在人体健康危害^[15,22-24],但是现有检测方法主要针对传统 PAEs,新型替代品存在检测方法空缺的问题,针对传统 PAEs 及其替代品同时检测的方法更加匮乏。尽管有研究者指出新型 PAEs 替代品对环境污染较少且没有健康危害^[25],但是越来越多的研究指出 PAEs 替代品具有与传统 PAEs 类似的内分泌干扰活性、生殖和发育毒性、细胞毒性、肝毒性和致癌性等^[26-29]。现代人90%以上的时间在室内度过^[30],PAEs 及其替代品在室内环境中的赋存特征及其人体健康风险已成为一个备受关注的问题。更加值得关注的是,某些传统 PAEs 及其替代品同时存在可能具有效应累积作用^[31],在实际样品中同时检测 PAEs 及其替代品,将有利于全面解析 PAEs 类物质的人体暴露风险。因此,亟需开发针对室内灰尘中传统 PAEs 及其替代品同时检测的广谱分析方法。

高效简便的前处理方法是实现广谱分析的重要前提。室内灰尘中有机污染物的分析通常需要利用提取技术进行目标化合物的溶剂提取,常见的方法包括索氏提取、超声辅助提取、加速溶剂提取和微波辅助提取^[32]。超声萃取是提取灰尘中 PAEs 及其替代品的常用方法,通过正己烷、二氯甲烷、丙酮等有机试剂的多次超声萃取,可以将灰尘样本中大部

分的 PAEs 及其替代品提取出来^[33-35],但是超声萃取需要注意萃取温度和萃取时间^[36],从而避免 PAEs 及其替代品的转化和损失。PAEs 及其替代品通常使用气相色谱-质谱法(GC-MS)进行检测^[37-39]。由于 PAEs 及其替代品具有相似的理化性质,同时检测几十种 PAEs 及其替代品将面临分离难题。相比于一维气相色谱,全二维气相色谱(GC×GC)采用调制器连接两个极性不同、分离机理不同的独立色谱柱来实现复杂待测物的正交分离,极大地提高了色谱的峰容量^[40]。而飞行时间质谱(TOF-MS)具有较高的采集频率,可满足 GC×GC 对扫描速率的要求,是目前 GC×GC 常用的高效检测器^[41]。Hurtado-Fernández 等^[42]利用 GC×GC-TOF-MS 对汽车灰尘中的半挥发性有机物进行非靶向筛查,成功检测到多环芳烃、氯化/溴化芳香族化合物、有机磷阻燃剂、PAEs、酚类、苯并三唑类等245种化合物,但该研究并没有对 PAEs 及其替代品进行精确的定性和定量分析。

本研究基于超声萃取和 GC×GC-TOF-MS 技术,通过优化超声萃取的时间和次数、GC×GC-TOF-MS 的进样口温度、离子源和传输线温度、升温程序、PAEs 及其替代品的前处理和色谱-质谱参数等进行了优化,建立了同时检测灰尘中25种 PAEs 及19种替代品的简单、快速、灵敏度高的分析方法,并应用于40个实际室内灰尘样本中44种目标物的研究。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Pegasus 4D GC×GC-TOF-MS (美国 LECO 公司)。25种 PAEs 及19种替代品的标准品(具体名称见表1,纯度 $\geq 98\%$)购自上海阿拉丁公司,5种同位素内标己二酸二(2-乙基己基)酯- D_8 (DEHA- D_8)、邻苯二甲酸二正庚酯- D_4 (DnHP- D_4)、邻苯二甲酸二乙酯- D_4 (DEP- D_4)、邻苯二甲酸二辛酯- D_4 (DnOP- D_4)、邻苯二甲酸二甲酯- D_4 (DMP- D_4)(具体名称见表1,纯度 $\geq 98\%$)均购自加拿大 TRC 公司,无水硫酸钠购自上海阿拉丁公司,二氯甲烷和正己烷(均为色谱纯)购自美国 Thermo Fisher 公司;Milli-Q 超纯水(18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 标准溶液配制

精确移取44种 PAEs 及其替代品混合标准母液,用正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)溶液稀释,配制

表 1 25 种 PAEs、19 种替代品和 5 种同位素内标的全称、缩写、分子式、特征离子和保留时间
Table 1 Full names, abbreviations, molecular formulas, characteristic ions, and retention times of the 25 phthalic acid esters (PAEs), 19 alternatives and five isotope internal standards

No.	Compound	Abbreviation	Formula	Characteristic ions (<i>m/z</i>)	Internal standard	Retention I /s	Retention II /s
PAEs							
1	di-2-ethylhexyl phthalate (邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯)	DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	149 [*] , 104, 57	DEHA-D ₈	1008	1.96
2	butyl benzyl phthalate (邻苯二甲酸丁苄酯)	BBzP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	149 [*] , 93, 65	DEP-D ₄	880	2.59
3	dibutyl phthalate (邻苯二甲酸二丁酯)	DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	149 [*] , 76, 41	DEP-D ₄	640	1.36
4	diisobutyl phthalate (邻苯二甲酸二异丁酯)	DiBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	149 [*] , 121, 65	DEP-D ₄	620	1.29
5	dicyclohexyl phthalate (邻苯二甲酸二环己酯)	DCHP	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	149 [*] , 93, 65	DEP-D ₄	1000	2.79
6	diethyl phthalate (邻苯二甲酸二乙酯)	DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	149, 93 [*] , 65	DEP-D ₄	520	1.03
7	dihexyl phthalate (邻苯二甲酸二己酯)	DHxP	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	149, 121 [*] , 76	DEP-D ₄	868	1.92
8	diisohexyl phthalate (邻苯二甲酸二异己酯)	DiHxP	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	149, 121 [*] , 76	DEP-D ₄	844	1.85
9	dimethyl phthalate (邻苯二甲酸二甲酯)	DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	163, 133 [*] , 77	DMP-D ₄	472	1.03
10	diisopropyl phthalate (邻苯二甲酸二异丙酯)	DiPrP	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	149 [*] , 43, 41	DMP-D ₄	544	1.03
11	di- <i>n</i> -propyl phthalate (邻苯二甲酸二正丙酯)	DPrP	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	149 [*] , 105, 76	DMP-D ₄	584	1.22
12	di- <i>n</i> -heptyl phthalate (邻苯二甲酸二正庚酯)	DnHP	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	149 [*] , 104, 57	DnOP-D ₄	948	1.98
13	diisoheptyl phthalate (邻苯二甲酸二异庚酯)	DiHP	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	149 [*] , 104, 57	DnOP-D ₄	964	2.01
14	di- <i>n</i> -octyl phthalate (邻苯二甲酸二正辛酯)	DnOP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	149, 93 [*] , 65	DnOP-D ₄	1184	1.91
15	dinonyl phthalate (邻苯二甲酸二壬酯)	DNP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	149, 104, 55 [*]	DnOP-D ₄	1144	2.18
16	diisononyl phthalate (邻苯二甲酸二异壬酯)	DiNP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	293, 149, 71 [*]	DEP-D ₄	1216	2.18
17	diundecyl phthalate (邻苯二甲酸二十二烷基酯)	DUP	C ₃₀ H ₅₀ O ₄	149 [*] , 121, 55	DEP-D ₄	1616	3.67
18	diallyl phthalate (邻苯二甲酸二烯丙酯)	DAIP	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	149, 132 [*] , 104	DnHP-D ₄	576	1.25
19	diamyl phthalate (邻苯二甲酸二戊酯)	DAmP	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	149, 104 [*] , 76	DnHP-D ₄	756	1.7
20	diisopentyl phthalate (邻苯二甲酸二异戊酯)	DiPeP	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	149, 104, 71 [*]	DnHP-D ₄	712	1.56
21	isobutylcyclohexyl phthalate (邻苯二甲酸异丁基环己酯)	iBCHP	C ₁₈ H ₂₄ O ₄	223 [*] , 150, 149	DnHP-D ₄	776	1.96
22	diphenyl phthalate (邻苯二甲酸二苯酯)	DPhP	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	225, 77 [*] , 65	DnHP-D ₄	1020	3.52
23	didecyl phthalate (邻苯二甲酸二异癸酯)	DiDP	C ₂₈ H ₄₈ O ₄	307, 149, 65 [*]	DEHA-D ₈	1192	1.95
24	diphenyl isophthalate (间苯二甲酸二苯酯)	DPiP	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	225, 104 [*] , 76	DnOP-D ₄	1136	3.35
25	dibenzyl phthalate (邻苯二甲酸二苄酯)	DBzP	C ₂₂ H ₁₈ O ₄	149, 91 [*] , 61	DEHA-D ₈	1176	3.91
PAE alternatives							
26	acetyl tri- <i>n</i> -butyl citrate (乙酰柠檬酸三丁酯)	ATBC	C ₂₀ H ₃₄ O ₈	185, 129 [*] , 57	DEHA-D ₈	812	1.65
27	bis(2-ethylhexyl) adipate (己二酸二(2-乙基己基)酯)	DEHA	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	129 [*] , 83, 55	DEHA-D ₈	900	1.51
28	diheptyl, <i>n</i> -nonyl adipate (己二酸庚基壬基酯)	DHeNoA	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	129 [*] , 111, 55	DEHA-D ₈	832	1.48
29	diisobutyl adipate (己二酸二异丁酯)	DiBA	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	129, 111 [*] , 57	DEHA-D ₈	548	0.91
30	diisodecyl adipate (己二酸二异癸烷基酯)	DiDeA	C ₂₆ H ₅₀ O ₄	129 [*] , 111, 57	DEHA-D ₈	1096	1.59
31	triocetyl trimellitate (偏苯三酸三辛酯)	TOTM	C ₃₃ H ₅₄ O ₆	305, 193 [*] , 57	DEHA-D ₈	1772	1.61
32	bis(2-ethylhexy) terephthalate (对苯二甲酸二(2-乙基己基)酯)	DEHTH	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	167, 149 [*] , 70	DEHA-D ₈	1108	1.98
33	bis(2-ethyl-1-hexyl) isophthalate (间苯二甲酸二异(2-乙基己基)酯)	BEHIP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	149, 112 [*] , 57	DEHA-D ₈	1152	1.86
34	tributyl trimellitate (偏苯三酸三丁酯)	TBTM	C ₂₁ H ₃₀ O ₆	249, 193, 165 [*]	DEHA-D ₈	1772	0.12
35	di(2-ethylhexyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate (二(2-乙基己基)环己烷-1,2-二羧酸酯)	1,2-DEHCH	C ₂₄ H ₄₄ O ₄	155 [*] , 71, 57	DEHA-D ₈	968	1.71
36	di(2-ethylhexyl) tetrahydropthalate (二(2-乙基己基)四氢邻苯二甲酸酯)	DEHT	C ₂₄ H ₄₂ O ₄	152 [*] , 124, 57	DEHA-D ₈	972	1.75
37	di-isodecyl 4-cyclohexene-1,2-dicarboxylate (4-环己烯-1,2-二羧酸二异癸酯)	DiDCH	C ₂₈ H ₅₀ O ₄	124, 85 [*] , 57	DEHA-D ₈	1228	1.91
38	di-methyl-isophthalate (间苯二甲酸二甲酯)	DMIP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	163 [*] , 77, 50	DEHA-D ₈	472	1.1
39	<i>n</i> -butyryl-tri-(<i>n</i> -hexyl)-citrate (正丁基柠檬酸三(正己基)酯)	BTHC	C ₂₈ H ₅₀ O ₈	157 [*] , 129, 71	DEHA-D ₈	1288	1.97
40	trimethyl citrate (柠檬酸三甲酯)	TMC	C ₉ H ₁₄ O ₇	143 [*] , 101, 59	DEHA-D ₈	468	1.03
41	tributyl citrate (柠檬酸三丁酯)	TBC	C ₁₈ H ₃₂ O ₇	129 [*] , 101, 57	DEHA-D ₈	772	1.59
42	triethyl citrate (柠檬酸三乙酯)	TEC	C ₁₂ H ₂₀ O ₇	157, 115 [*] , 87	DEHA-D ₈	540	1.01

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compound	Abbreviation	Formula	Characteristic ions (<i>m/z</i>)	Internal standard	Retention I /s	Retention II /s
43	dibutyl adipate (己二酸二丁酯)	DBA	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	129*, 111, 55	DEHA-D ₈	576	1.01
44	di-isononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate (环己烷-1,2-二羧酸二异壬酯)	DINCH	C ₂₆ H ₄₈ O ₄	155, 109*, 81	DEHA-D ₈	472	1.13
Internal standards							
45	bis(2-ethylhexyl) adipate-D ₈ (己二酸二(2-乙基己基)酯-D ₈)	DEHA-D ₈	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	137*, 83, 57		896	1.5
46	di- <i>n</i> -heptyl phthalate-D ₄ (邻苯二甲酸二正庚酯-D ₄)	DnHP-D ₄	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	153, 108*, 80		868	1.91
47	diethyl phthalate-D ₄ (邻苯二甲酸二乙酯-D ₄)	DEP-D ₄	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	153, 125*, 80		520	1.03
48	di- <i>n</i> -octyl phthalate-D ₄ (邻苯二甲酸二正辛酯-D ₄)	DnOP-D ₄	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	153*, 108, 55		1144	2.17
49	dimethyl phthalate-D ₄ (邻苯二甲酸二甲酯-D ₄)	DMP-D ₄	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	167, 137*, 81		468	1.07

Retention I: retention time of the 1st dimensional chromatography; Retention II: retention time of the 2nd dimensional chromatog-raphy; * quantitative ion.

含量为 1 000 μg/g 的混合标准溶液储备液。内标混合标准溶液用正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)溶液进行稀释,配制含量为 40 μg/g 的内标混合标准溶液。所有溶液均保存在-20 ℃冰箱中。

将 44 种 PAEs 及其替代品混合标准溶液用正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)溶液稀释,加入定量内标混合标准溶液,配制成含量分别为 1、5、10、50、100、200、500 μg/g 的混合标准溶液,其中内标含量为 20 μg/g。

1.3 样品采集和前处理

采用主动采样法,在吸尘器金属钢管头部套上尼龙采样袋,用吸尘器吸取北京市某高校校园环境中实验室(*n*=10)、宿舍(*n*=10)、教室(*n*=10)和食堂(*n*=10)地面的灰尘,采样后小心取下采样袋,用绳子封好口并用干净的铝箔纸将采样袋包裹好,放入自封袋内。采样前将采样袋用二氯甲烷和超纯水超声清洗 3 次,每次采样后用甲醇对金属钢管进行清洗,避免样品污染。随后,将采样袋中的灰尘用 150 目筛子过筛,并将过筛后的灰尘用铝箔包裹好,保存在-20 ℃冰箱中,待处理。

前处理方法参考文献[34]并进行了改进:称取 2 mg 灰尘于 15 mL 玻璃试管中,加入混合内标 40 ng,室温下静置 3 h。向试管中加入 2.5 mL 正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)溶液,涡旋 2 次,每次 1 min。然后,将试管放入水浴中超声萃取 30 min,每次超声后取上清液于玻璃试管,以 4 500 r/min 离心 6 min,离心后取上清。重复 3 次提取样品,合并后的上清液在氮气流下浓缩吹至近干,加入 200 μL 正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)溶液复溶并振荡。将溶液过 0.22 μm 有机滤膜,转移至 2 mL 进样瓶内,待

GC×GC-TOF MS 分析。

1.4 仪器分析

气相色谱参数:一维色谱柱为 Rxi-5MS 弱极性气相色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 Restek 公司),二维色谱柱为 Rxi-17Sil 中等极性气相色谱柱(1.39 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 Restek 公司)。进样口温度:250 ℃;进样量:1 μL;进样方式:不分流;载气:氦气;流速:1.4 mL/min。升温程序:初始温度为 60 ℃,保持 1 min,然后以 20 ℃/min 的速率升至 220 ℃,再以 5 ℃/min 的速率升至 290 ℃,保持 8 min。二维色谱柱的升温程序高于一维色谱柱 5 ℃,调制器保持在比二维色谱柱高 15 ℃,调制周期为 4 s。

质谱参数:离子化模式:电子轰击离子源(EI, 70 eV);离子源温度:250 ℃;传输线温度:280 ℃;溶剂延迟:4 min;采集模式:全扫描模式;扫描范围:*m/z* 40~580;采集速率:100 spectra/s。各化合物的特征离子、保留时间及内标信息见表 1。

1.5 方法验证、质量保证与质量控制

在整个样品处理过程中,避免使用塑料容器,减少本底污染。玻璃器皿在使用之前用超纯水和二氯甲烷超声清洗 3 次,然后在电热恒温鼓风干燥箱中于 300 ℃烘干 8 h。采用 1~500 μg/g 混合标准溶液和真实灰尘样品对建立的方法进行了线性关系、检出限(LOD)、准确度和精密度等方面的验证,并通过内标法定量来减小基质效应。回收率试验采用无水硫酸钠作为空白样品,并设置一组流程空白同时进行前处理和测定,每组实验设置 3 个平行样。根据流程空白和加标样品的测定数据计算不同前处理条件下的回收率。

1.6 数据处理

ChromaTOF 软件(版本 V4.2, 美国 LECO 公司)用于数据采集和处理。该软件可实现自动峰识别、背景扣除、自动基线校正、峰反卷积以及峰面积和体积测定。IBM SPSS 22.0 和 OriginPro 2023b 软件用于统计分析和数据可视化。采用 Kruskal-Wallis 方差分析和 Mann-Whitney 检验, 分析室内各个功能区的 PAEs 及其替代品的含量差异, $p < 0.05$ 被认为具有统计学意义。

2 结果与讨论

2.1 GC×GC-TOF-MS 方法的优化

2.1.1 升温程序的优化

为了保证 44 种目标物良好的分离效果, 对 GC×GC-TOF-MS 的升温程序进行了优化。大部分 PAEs 及其替代品均含有 10 个以上的碳原子, 多在 200 °C 以后出峰, 因此本实验选择初始柱温 60 °C 保持 1 min, 然后以较大的升温速率(10 °C/min)升至 200 °C, 再以 5 °C/min 的速率升至 250 °C, 保持 8 min。结果如图 1a 所示, 部分 PAEs 及其替代品未被检出, 且存在组分没有完全分离、二维补偿温度偏低的问题。我们通过调整一维色谱柱的升温程序以及调制器的补偿温度, 以增加高沸点 PAEs 及其替代品的解吸。同时调整二维色谱柱补偿温度, 以优

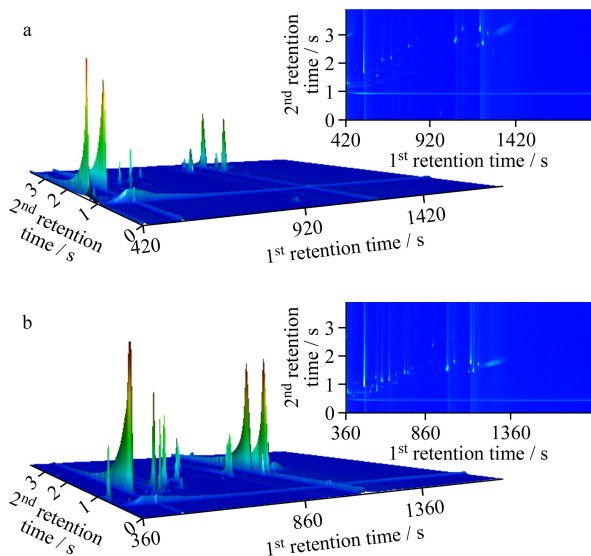


图 1 不同升温程序下 44 种目标物的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of the 44 target compounds with different temperature programs

a. 60 °C, held for 1 min, increased to 200 °C at 10 °C/min, increased to 250 °C at 5 °C/min, held for 8 min; b. 60 °C, held for 1 min, increased to 220 °C at 20 °C/min, increased to 290 °C at 5 °C/min, held for 8 min.

化二维保留时间。最终确定升温程序如下: 初始温度为 60 °C, 保持 1 min, 然后以 20 °C/min 的速率升至 220 °C, 再以 5 °C/min 的速率升至 290 °C, 保持 8 min。二维色谱柱补偿温度保持在比一维色谱柱高 5 °C, 调节器保持在比二维色谱柱高 15 °C。在此条件下, 各组分均被检出, 分离效果好, 有利于样品的定性定量分析(图 1b)。

2.1.2 调制周期的优化

调制周期是影响 PAEs 及其替代品在二维色谱上分离和信号强度的重要参数。调制周期的选择既要保证目标物在一维色谱柱上的分离效果, 又要充分发挥二维色谱柱进一步分离的作用。本实验考察了调制周期为 3、4 和 6 s 时对目标物的分离度和强度的影响, 最终选择调制周期为 4 s。如图 2 所示, 调制周期为 3 s 时, 各组分被分割在多个调制周期, 导致信号强度降低; 调制周期为 6 s 时, 由于降低了一维色谱柱流出峰的调制次数, 损失了一维色谱柱的分离度, 出现 PAEs 及其替代品组分共流出的现象; 调制周期为 4 s 时, 各组分分离效果好, 且二维

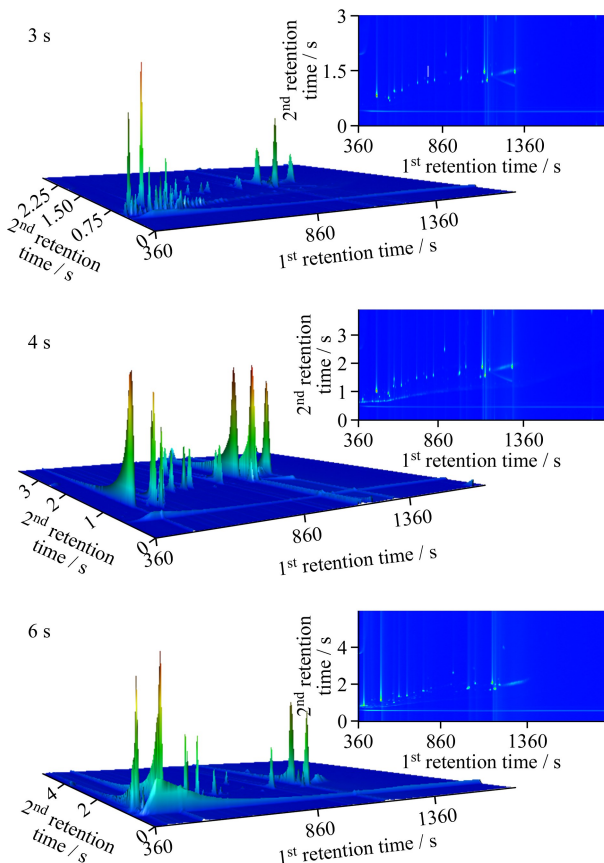


图 2 不同调制周期下 44 种目标物的色谱图

Fig. 2 Chromatograms of the 44 target compounds with different modulation periods

谱图轮廓清晰。

2.1.3 扫描范围的优化

为了保证谱图的完整性,提高分析的灵敏度和准确性,需要选择尽可能窄的质谱扫描范围。本研究选择 40 作为起始扫描质荷比,使 44 种目标物的碎片离子均能被扫描到。目标化合物中相对分子质量最大的为 TOTM,相对分子质量为 547,因此选择 580 作为扫描的最大质荷比。各化合物的特征离子色谱图见附图 S1 (<https://www.chrom-China.com>)。

2.2 前处理方法的优化

在超声萃取的过程中,超声萃取溶剂的选取和时间是影响萃取效率的一个重要因素^[36]。Guo 等^[21]采用丙酮-正己烷混合溶液作为萃取溶剂,但丙酮具有较强的毒性,且不易获取。本研究综合考虑目标物的萃取效果和实验可行性,选择二氯甲烷-正己烷(1:1, v/v)混合溶液作为萃取溶剂,得到了较好的萃取效果。

为了进一步优化灰尘样品的超声时间,比较了超声时间为 10、20、30、40、50 和 60 min 对 PAEs 及其替代品回收率(加标水平为 10 $\mu\text{g/g}$)的影响。如图 3 所示,当超声时间为 40、50 和 60 min 时,44 种目标物的回收率范围分别为 70.1%~132%、24%~

148% 和 11.2%~87.5%。结果显示,当超声时间过长时部分 PAEs 及其替代品的回收率变低。例如,超声时间为 60 min 时,DiNP、ATBC 和 DHeNoA 的回收率分别为 31.8%、36.5% 和 31.0%。回收率较差的原因可能是长时间的超声处理破坏了 PAEs 及其替代品的结构,或者在超声的过程中 PAEs 及其替代品发生了转化。而部分 PAEs 及其替代品表现出较好的回收率,如 DiDP 和 DiDeA 的回收率较好,这可能与其结构相对稳定有关。超声时间为 10、20 和 30 min 时,各化合物的回收率范围分别为 21.0%~80.1%、71.0%~129% 和 72.8%~123%。超声时间过短时 PAEs 及其替代品的回收率变低。例如,超声时间为 10 min 时,DiPeP 和 TEC 的回收率分别为 24.1% 和 22.0%,这可能是因为较短的超声时间无法将灰尘中的 PAEs 及其替代品萃取完全。超声时间为 30 min 时的回收率结果优于 20 min,且通过查阅的相关研究发现,超声萃取 30 min 是大部分研究采用的时间^[34,43,44]。因此,本研究将超声萃取的时间确定为 30 min,各化合物均具有较好的回收率,符合定性定量的分析要求。

与其他文献中的固相萃取法相比^[4,5,15],本研究采用的液液萃取前处理方法具有操作简单、快速、实验成本低的优势。

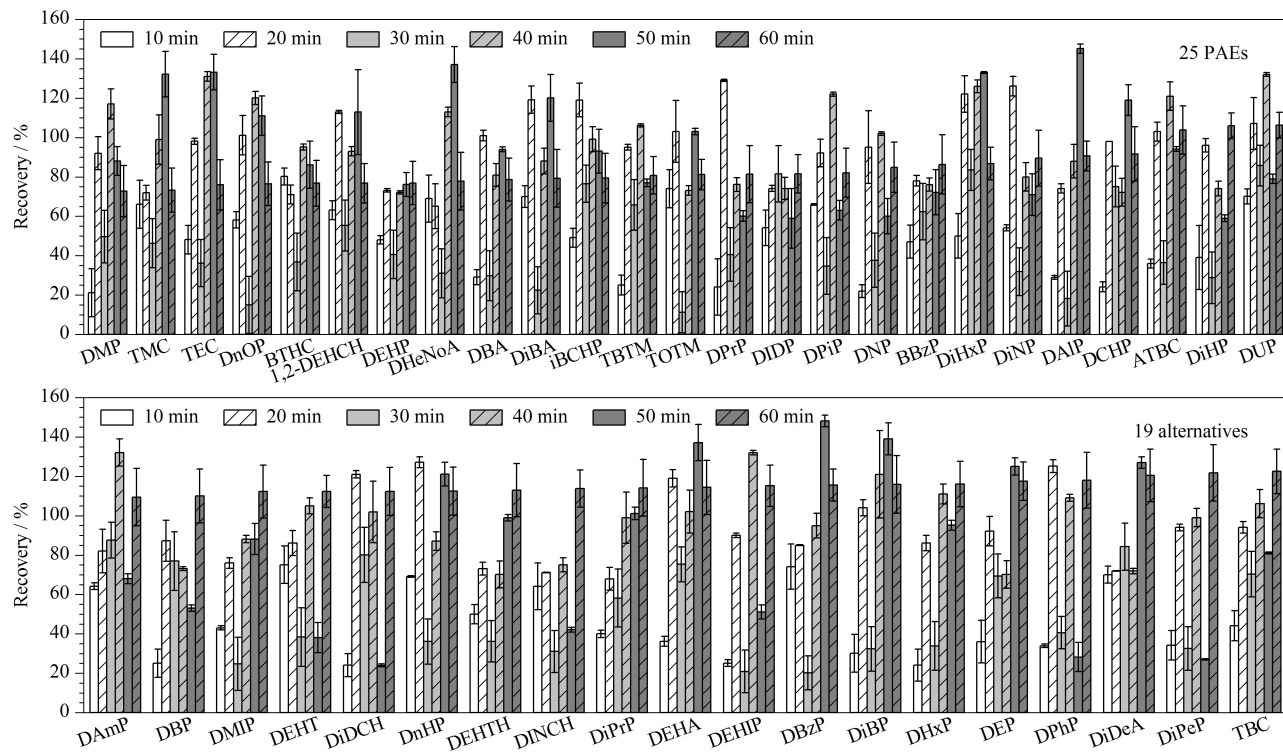


图 3 不同超声时间下 25 种 PAEs 和 19 种替代品的回收率(添加水平 10 $\mu\text{g/g}$, $n=3$)

Fig. 3 Recoveries of the 25 PAEs and 19 alternatives at different ultrasound times (spiked at 10 $\mu\text{g/g}$, $n=3$)

2.3 方法学考察

2.3.1 方法的线性关系和检出限

本研究基于建立的仪器方法,用含量范围为 1~500 $\mu\text{g/g}$ 的混合标准溶液,以目标物的含量 (x , $\mu\text{g/g}$) 为横坐标、定量离子的峰面积 (y) 为纵坐标

进行定量分析,得到了 44 种目标物标准曲线的线性拟合方程(附表 S1),方程相关系数均大于 0.99。无水硫酸钠样品中添加标准溶液,以信噪比(S/N) = 3 和 S/N =10 确定 LOD 和定量限(LOQ)为 0.57~13.0 ng/g 和 1.71~39.1 ng/g (表 2)。

表 2 1、10、50 $\mu\text{g/g}$ 加标水平下 44 种目标物的回收率和精密度及其检出限和定量限 ($n=3$)
Table 2 Recoveries and precisions of the 44 targets at 1, 10 and 50 $\mu\text{g/g}$ spiked levels and their limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) ($n=3$)

Compound	High (50 $\mu\text{g/g}$)		Medium (10 $\mu\text{g/g}$)		Low (1 $\mu\text{g/g}$)		LOD/ (ng/g)	LOQ/ (ng/g)
	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%		
DEHP	96.1	4.45	76.9	5.84	82.2	13.8	2.31	6.94
BBzP	97.3	11.1	86.3	1.96	108	14.6	2.76	8.29
DBP	99.1	14.9	110	6.19	108	10.5	3.24	9.72
DiBP	96.4	4.82	115	9.17	109	4.97	0.77	2.31
DCHP	97.6	11.4	91.7	9.12	108	6.49	5.69	17.1
DEP	92.2	4.85	117	5.67	125	6.08	1.80	5.42
DHxP	93.5	5.31	116	8.49	87.0	6.66	3.75	11.3
DiHxP	102	8.77	86.8	12.9	107	11.7	3.14	9.43
DMP	95.0	3.50	72.8	1.77	112	4.65	2.16	6.48
DiPrP	108	10.9	114	10.7	100	13.3	1.09	3.25
DPrP	109	8.02	81.4	3.79	77.4	1.74	0.81	2.43
DnHP	102	11.2	113	8.03	101	14.5	2.82	8.46
DiHP	96.1	14.7	106	5.85	107	11.7	7.11	21.3
DnOP	103	6.84	76.5	1.91	111	10.0	9.64	28.9
DNP	99.6	12.0	84.9	3.76	104	13.2	0.96	2.86
DiNP	91.6	7.28	89.5	7.14	88.3	11.1	11.3	33.8
DUP	103	6.58	106	3.30	102	4.14	4.53	13.6
DAIP	90.3	7.43	90.6	5.67	102	6.48	1.07	3.20
DAmP	99.5	4.56	109	8.56	98.7	14.0	0.60	1.79
DiPeP	93.7	2.99	121	4.10	125	6.08	1.06	3.18
iBCHP	99.3	9.82	79.4	1.98	82.0	6.37	2.12	6.35
DPhP	96.8	7.33	118	5.6	88.5	3.96	2.85	8.54
DIDP	95.6	1.68	81.5	12.0	102	7.27	13.0	39.1
DPiP	92.9	2.66	82.1	5.73	120	7.57	9.90	29.7
DBzP	97	6.23	115	6.14	109	12.1	0.57	1.71
ATBC	104	10.5	103	12.1	111	5.88	2.73	8.17
DEHA	104	12.1	114	9.68	109	4.97	4.64	13.9
DHeNoA	105	12.4	77.7	4.74	108	6.47	5.15	15.5
DiBA	102	14.0	79.3	4.83	83.9	10.0	1.47	4.41
DiDeA	107	7.92	120	9.09	112	4.65	0.57	1.71
TOTM	102	10.5	81.1	4.95	106	4.26	2.85	8.54
DEHTH	81.4	1.82	112	9.22	108	10.5	1.71	5.13
DEHIP	99.2	7.15	115	8.84	82.2	13.8	4.29	12.9
TBTM	95.4	4.49	80.8	1.29	84.5	9.74	2.70	8.09
1,2-DEHCH	94.9	5.96	76.8	6.13	117	1.54	2.78	8.33
DEHT	94.3	5.14	113	8.14	77.4	1.74	3.36	10.1
DiDCH	103	8.59	112	9.22	88.3	11.1	2.13	6.40
DMIP	95.1	7.64	112	7.52	103	4.14	4.54	13.6
BTHC	103	7.38	76.8	3.12	102	6.48	0.86	2.57
TMC	88.8	3.66	73.2	1.91	87.2	9.18	8.82	26.5
TBC	104	3.10	123	2.30	77.4	1.74	1.57	4.72
TEC	92.3	3.72	76.0	2.24	101	14.5	1.11	3.34
DBA	90.9	5.24	78.7	5.24	107	11.7	2.76	8.28
DINCH	95.2	5.84	113	6.26	125	6.08	3.33	9.98

2.3.2 方法的准确度和精密度

以不含目标物的无水硫酸钠进行加标回收率试验,添加水平为 1、10 和 50 μg/g,每个加标水平设置 3 个平行样品,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD)。结果如表 2 所示,25 种 PAEs 的平均回收率范围为 72.8%~125%,RSD 为 1.68%~14.8%(*n* = 3),19 种 PAEs 替代品的平均回收率范围为 73.2%~125%,RSD 为 1.29%~14.5%(*n* = 3)。

2.4 与其他方法的比较

表 3 列出了本方法与文献中其他方法在检测灰尘中 PAEs 及其替代品时 PAEs 及其替代品的数量和检出限的比较。与其他前处理采用液液萃取方法的文献相比(表 3),本方法的整体回收率为 72.8%~125%,RSD 为 1.29%~14.8%,明显优于 Tan

等^[20]和 Guo 等^[21]的方法,表明该方法的准确度和重复性均较为理想,符合实际样品的分析要求。部分文献采用的传统 GC-MS 仅对少量的 PAEs 及其替代品进行了分析^[4,5,15,37,45],而本方法采用的 GC×GC-TOF-MS 可以大幅提高 PAEs 及其替代品组分的分离,从而对 44 种目标物同时进行检测和分析,实现了对灰尘中 PAEs 及其替代品组分的广谱筛查。尽管 Tan 等^[20]采用 UPLC-MS 也可以实现对 45 种 PAEs 及其替代品组分的同时检测,但是从方法的灵敏度来看,本方法的检出限范围为 0.57~13.0 ng/g,明显优于 Tan 等的方法(1.50~110 ng/g)。此外,与其他方法相比,本方法的检出限明显低于 Deng 等^[5]和 Christia 等^[15]的方法,稍逊于 Başaran 等^[37]的方法。

表 3 本方法与其他分析方法测定室内灰尘中 PAEs 及其替代品的比较
Table 3 Comparison of this method and other analytical methods for the determination of PAEs and their alternatives in indoor dust

Analytical method	Number of PAEs and their alternatives	LODs/(ng/g)	Recoveries/%	RSDs/%	Ref.
SPE GC-MS	7	0.16–5.50	77.2–102	9.25–13.8	[4]
LLE GC-MS	12	0.01–0.10	71.3–116	3.44–9.32	[37]
SPE GC-MS	12	2.50–210	71.0–107	<15.0	[5]
LLE GC-MS/MS	9	0.10–0.80	80.0–121	<15.0	[45]
SPE GC-MS	21	100–2000	98.0–130	NA	[15]
LLE GC-MS	9	2.00–10.0	76.0–134	NA	[21]
LLE UPLC-MS	45	1.50–110	75.0–139	NA	[20]
LLE GC×GC-TOF-MS	44	0.57–13.0	72.8–125	1.29–14.8	this method

LLE; liquid-liquid extraction.

2.5 方法应用

应用本文建立的方法检测了北京市某高校校园室内灰尘样本(*n* = 40)中 44 种目标物的含量,其中 24 种物质的检出率大于 30%,被进一步分析与讨论。结果如表 4 和附表 S2 所示,传统 PAEs 中 DiBP 和 DEP 的检出率为 100%,这表明传统 PAEs 仍然在室内灰尘中分布广泛。替代品中检出率较高的为 DBA 和 TBC,检出率分别为 100%和 98%。在其他国家的室内灰尘中也发现了 TBC 等柠檬酸盐类增塑剂的广泛分布^[20]。这表明 PAE 替代品已成为增塑剂市场的重要组成部分。室内不同功能区灰尘样本中 PAEs 及其替代品的总含量范围为 2.07~354 μg/g,主要的传统 PAEs 是 DEHP,在实验室、宿舍、食堂和教室中 PAEs 及其替代品的占比分别为 27.4%、24.9%、26.0%和 29.5%。DEHP 作为一种常用增塑剂,不仅大量应用于电子电器产品的生产中,在其他家用产品中也有广泛的应用^[5]。这可能是造成 DEHP 在室内灰尘中大量赋存的原因。

DEHTH 是室内灰尘中主要的 PAEs 替代品,在实验室(0.09~108 μg/g)、宿舍(nd~117 μg/g)、食堂(nd~105 μg/g)和教室(nd~100 μg/g)中均具有较高的含量赋存(附表 S2)。在之前的研究中也发现了类似的规律^[5,46]。例如,从瑞典幼儿园收集的粉尘样本中,DEHTH 的第 95 百分位含量高达 1 500 μg/g^[47]。

为了更好地了解 PAEs 及其替代品在不同室内环境中的污染状况及潜在来源,我们对校园不同环境的 PAEs 及其替代品含量及组分差异进行了分析(图 4a),分析结果表明,教室中 DEHTH 的含量均显著高于其他室内环境(*p* < 0.05)。DEHTH 是 DEHP 的一种主要替代品,教室中 DEHTH 和 DEHP 均具有较高的赋存含量,可能来自于环境中的建筑材料和大量桌椅^[48]。与其他室内环境相似,宿舍环境中的 PAEs 及其替代品含量也表现出显著差异性。以传统的 PAEs 为例,DBP 在宿舍灰尘中的平均含量为 25.7 μg/g,显著高于 DBP 在其他环境中

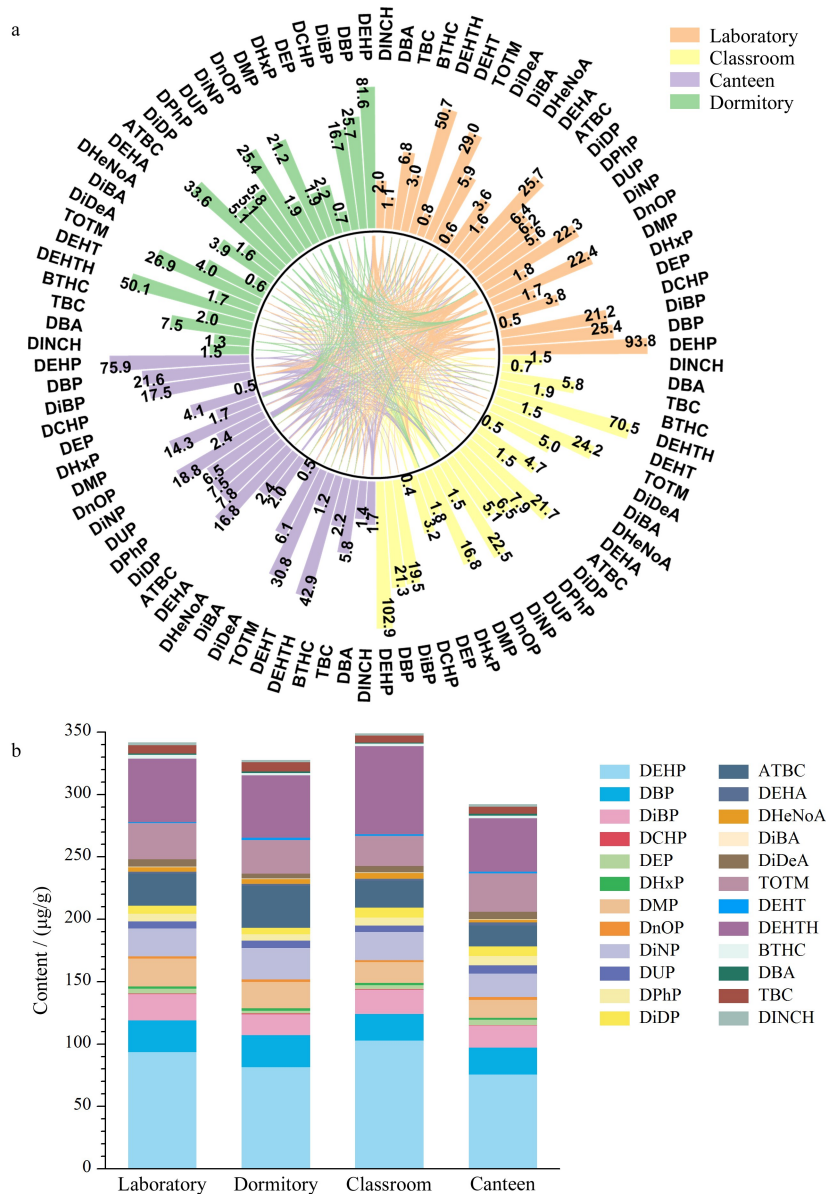


图 4 不同室内环境灰尘中主要 PAEs 及其替代品组分的 (a) 平均含量比较及 (b) 含量堆积图 ($n=10$)
Fig. 4 (a) Comparison of the average contents and (b) content accumulation map of major PAEs and their alternatives in indoor dust in different regions ($n=10$)

For figure a, the height of the columns represents the average content ($\mu\text{g/g}$) of each compound in the different regions, and the line between the columns represents a significant difference between the compounds in the two regions ($p<0.05$).

的赋存含量。先前的研究在个人护理产品中频繁检测到 DBP 的赋存(检出率为 46.3%)^[49],造成宿舍中 DBP 含量较高的原因可能是学生个人护理产品使用量较高^[50]。食堂是学生用餐的主要场所,这也意味着灰尘中的 PAEs 及其替代品可能更容易附着在食物上,进而通过手口暴露进入人体,因此分析食堂环境中 PAEs 及其替代品的赋存状况是十分必要的。除 DEHP 和 DEHTH 外,TOTM($30.8 \mu\text{g/g}$)是食堂环境中主要的 PAEs 替代品,且显著高于实验

室和教室环境。食堂环境中较高含量的 TOTM 可能来自于食品包装材料以及手套^[51]。

除了同一种室内环境中 PAEs 的含量水平存在差异外,同一种 PAE 或替代品的组成特征在不同区域也具有差异性(图 4b)。PAEs 替代品中除了占比较高的 DEHTH 外,ATBC 在教室(6.21%)和实验室(7.52%)环境中的占比较大。ATBC 作为一种柠檬酸盐类的增塑剂,主要用作功能性或可生物降解聚合物的单体以及洗涤剂或金属处理中的软水剂

或络合剂^[20]。导致教室和实验室中 ATBC 占比较高的原因可能是频繁地使用洗涤剂清洗地面、桌子、试管、玻璃容器等。相较于其他室内环境,TOTM 在食堂(10.5%)灰尘中的占比较高,这可能是来自于

食堂连接大量电缆的磨损损耗^[52]。相比之下,传统 PAEs 的分布在 4 个区域之间表现出较小的差异,主要以 DEHP 为主,其次是 DBP、DiBP 和 DiNP,在其他国家的室内灰尘中也发现了类似的规律^[20]。

表 4 室内灰尘中 PAEs 及其替代品的检出率、含量均值($n=10$)和各组分占比
Table 4 Detection frequencies (DFs), mean contents ($n=10$) and proportions of PAEs and their alternatives in indoor dust

Compound	Laboratory			Dormitory			Canteen			Classroom			Total		
	DF/ %	Mean/ ($\mu\text{g/g}$)	Proportion/ %	DF/ %	Mean/ ($\mu\text{g/g}$)	Proportion/ %	DF/ %	Mean/ ($\mu\text{g/g}$)	Proportion/ %	DF/ %	Mean/ ($\mu\text{g/g}$)	Proportion/ %	DF/ %	Mean/ ($\mu\text{g/g}$)	Proportion/ %
DEHP	100	93.8	27.4	80	81.6	24.9	100	75.9	26.0	70	103	29.5	88	354	27.0
DBP	90	25.4	7.42	80	25.7	7.86	100	21.6	7.38	100	21.3	6.11	93	94.0	7.17
DiBP	100	21.2	6.19	100	16.7	5.08	100	17.5	6.00	100	19.5	5.60	100	74.9	5.71
DCHP	90	0.52	0.15	80	0.69	0.21	100	0.45	0.15	60	0.44	0.13	83	2.11	0.16
DEP	100	3.75	1.10	100	2.19	0.67	100	4.13	1.41	100	3.17	0.91	100	13.2	1.01
DHxP	100	1.74	0.51	80	1.95	0.59	100	1.69	0.58	100	1.78	0.51	95	7.16	0.55
DMP	100	22.4	6.57	100	21.2	6.46	100	14.3	4.90	100	16.8	4.81	100	74.7	5.70
DnOP	100	1.76	0.51	100	1.86	0.57	80	2.35	0.80	100	1.51	0.43	95	7.49	0.57
DiNP	70	22.3	6.52	80	25.4	7.74	100	18.8	6.44	60	22.5	6.46	78	89.0	6.79
DUP	100	5.56	1.63	80	5.76	1.76	100	6.47	2.21	70	5.08	1.46	88	22.9	1.74
DPhP	80	6.23	1.82	80	5.12	1.56	70	7.52	2.57	60	6.48	1.86	73	25.4	1.93
DiDP	60	6.38	1.87	100	5.14	1.57	100	7.77	2.66	70	7.94	2.27	83	27.2	2.08
ATBC	100	25.7	7.52	100	33.6	10.3	80	16.8	5.74	100	21.7	6.21	95	97.8	7.46
DEHA	90	1.56	0.46	100	1.59	0.49	100	2.40	0.82	100	1.52	0.43	98	7.06	0.54
DHeNoA	100	3.62	1.06	70	3.87	1.18	100	2.05	0.70	60	4.66	1.34	83	14.2	1.08
DiBA	100	0.59	0.17	80	0.55	0.17	90	0.46	0.16	100	0.47	0.13	93	2.07	0.16
DiDeA	100	5.89	1.72	70	3.99	1.22	100	6.10	2.09	90	4.98	1.43	90	21.0	1.60
TOTM	100	29.0	8.49	100	26.9	8.20	100	30.8	10.5	60	24.2	6.92	90	111	8.46
DEHT	100	0.78	0.23	80	1.69	0.52	100	1.21	0.41	90	1.50	0.43	93	5.18	0.40
DEHTH	100	50.7	14.8	80	50.1	15.3	90	42.9	14.7	60	70.5	20.2	93	214	16.34
BTHC	90	3.02	0.88	60	1.96	0.60	70	2.15	0.74	40	1.94	0.56	65	9.07	0.69
TBC	100	6.82	1.99	100	7.47	2.28	90	5.80	1.99	100	5.84	1.67	98	25.9	1.98
DBA	100	1.07	0.31	100	1.27	0.39	100	1.40	0.48	100	0.72	0.21	100	4.46	0.34
DINCH	100	2.02	0.59	80	1.47	0.45	100	1.72	0.59	60	1.49	0.43	85	6.69	0.51

3 结论

本研究基于超声萃取和 GC×GC-TOF-MS,建立了一种快速、准确、操作简便的方法,可同时分析室内灰尘中 44 种目标物。本方法具有较高的准确度、精密度和较低的检出限,为室内灰尘中 PAEs 及其替代品的检测提供了方法,同时为今后识别室内不同功能区中 PAEs 的来源以及评估室内 PAEs 的健康风险提供了技术支撑。

参考文献:

[1] Pagoni A, Arvaniti O S, Kalantzi O-I. Environ Res, 2022, 212: 113194

[2] Souza J M O, Souza M C O, Rocha B A, et al. Sci Total Environ, 2022, 828: 154486

[3] Alp A C, Yerlikaya P. Eur Food Res Technol, 2020, 246 (3): 425

[4] Hua L, Guo S, Xu J, et al. Sci Total Environ, 2022, 845: 157251

[5] Deng M, Han X, Ge J, et al. J Hazard Mater, 2021, 413:

125322

[6] Zheng Y, Li L, Cheng H, et al. Environ Sci Pollut Res, 2022, 29(56): 85547

[7] Deng M, Liang X, Du B, et al. Environ Sci Technol Lett, 2021, 8(8): 705

[8] Engel S M, Patisaul H B, Brody C, et al. Am J Public Health, 2021, 111(4): 687

[9] Dong R, Wu Y, Chen J, et al. Chemosphere, 2019, 226: 351

[10] Wang Y, Qian H. Healthcare, 2021, 9(5): 603

[11] Feng W, Liu Y, Ding Y, et al. Arch Toxicol, 2020, 94(4): 1279

[12] Ma Y-B, Manzoor R, Jia P-P, et al. Environ Pollut, 2021, 289: 117944

[13] Monti M, Fasano M, Palandri L, et al. Eur J Public Health, 2022, 32: 131226

[14] Eichler C M A, Cohen Hubal E A, Little J C. Environ Sci Technol, 2019, 53(23): 13583

[15] Christia C, Poma G, Harrad S, et al. Environ Res, 2019, 171: 204

[16] Bui T T, Giovanoulis G, Cousins A P, et al. Sci Total Environ, 2016, 541: 451

[17] Shi Y, Zhao L, Zhu H, et al. J Hazard Mater, 2023, 459: 132271

- [18] Efsa Panel on Food Contact Materials E, Aids P, Silano V, et al. *EFSA Journal*, 2020, 18(1): e05973
- [19] Huo C-Y, Li W-L, Liu L-Y, et al. *Sci Total Environ*, 2023, 863: 160852
- [20] Tan H, Yang L, Liang X, et al. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(9): 3634
- [21] Guo Y, Kannan K. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(8): 3788
- [22] Liu W, Sun Y, Liu N, et al. *Indoor Air*, 2022, 32(4): e13030
- [23] Bu S, Wang Y, Wang H, et al. *Build Environ*, 2020, 177: 106853
- [24] Huang J, Wang X, Guo J, et al. *Indoor Air*, 2022, 32(11): e13176
- [25] Xu H, Musi B, Wang Z, et al. *Regul Toxicol Pharmacol*, 2019, 104: 50
- [26] Sheikh I A, Beg M A. *Reprod Toxicol*, 2019, 83: 46
- [27] Campioli E, Lau M, Papadopoulos V. *Environ Res*, 2019, 179: 108773
- [28] Kambia N K, Séverin I, Farce A, et al. *J Appl Toxicol*, 2019, 39(7): 1043
- [29] Vasconcelos A L, Silva M J, Louro H. *J Toxicol Environ Health Sci, Part A*, 2019, 82(9): 526
- [30] Zhou X, Lian J, Cheng Y, et al. *Environ Res*, 2021, 194: 110681
- [31] Weng X, Zhu Q, Liao C, et al. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(22): 8189
- [32] Gunathilake T M S U, Ching Y C, Kadokami K. *Environ Geochem Health*, 2022, 44(3): 677
- [33] Ye D-M, Yang H, Xu T-T, et al. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(26): 9744
- [34] Bi C, Wang X, Li H, et al. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(1): 341
- [35] Song Z, Shi M, Ren X, et al. *J Hazard Mater*, 2023, 459: 132202
- [36] Min K, Weng X, Long P, et al. *Talanta*, 2021, 231: 122359
- [37] Başaran B, Soyulu G N, Yilmaz Civan M. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27(2): 1808
- [38] Zhang J, Sun C, Lu R, et al. *Environ Res*, 2021, 200: 111760
- [39] Ma J-K, Wei S-L, Tang Q, et al. *LWT*, 2022, 153: 112426
- [40] Dallüge J, Beens J, Brinkman U A T. *J Chromatogr A*, 2003, 1000(1): 69
- [41] Stefanuto P-H, Smolinska A, Focant J-F. *TrAC-Trends Anal Chem*, 2021, 139: 116251
- [42] Hurtado-Fernández E, Velázquez-Gómez M, Lacorte S, et al. *J Hazard Mater*, 2021, 411: 125058
- [43] Hantzidakis E, Giagkou M, Sakellaris I, et al. *Atmosphere*, 2023, 14: 418
- [44] Al_Qasbi N N, Al-Thaiban H, Helaleh M I H. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 26: 421
- [45] Zhu Q, Jia J, Zhang K, et al. *Sci Total Environ*, 2019, 652: 1187
- [46] Zhang Y, Li J, Su G. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(20): 13961
- [47] Larsson K, Lindh C H, Jönsson B A G, et al. *Environ Int*, 2017, 102: 114
- [48] Abdi S, Sobhanardakani S, Lorestani B, et al. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, 28(43): 61151
- [49] Liu R, Mabury S A. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(22): 13440
- [50] Bao J, Wang M, Ning X, et al. *J Toxicol Environ Health Sci, Part A*, 2015, 78(5): 325
- [51] De Anda-Flores Y B, Córdón-Cardona B A, González-León A, et al. *Food Packag Shelf Life*, 2021, 29: 100684
- [52] Murawski A, Schmied-Tobies M I H, Rucic E, et al. *Environ Res*, 2021, 192: 110345