

气相色谱/质谱联用测定室内灰尘中邻苯二甲酸酯

陆晓梅¹, 张 绮², 张晓玲¹, 董海峰³, 张正东², 王炳玲^{2*}

(¹南京医科大学公共卫生学院卫生检验学系, ²职业医学与环境卫生学系, ³康达学院, 江苏 南京 210029)

[摘要] 目的:建立气相色谱/质谱联用测定室尘中 7 种常见邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PEs)的分析方法。方法:用吸尘器采集室尘,用正己烷超声提取室尘中的 PEs,浓缩后用正己烷定容至 0.2 ml,气相色谱/质谱仪分析测定。结果:7 种 PEs 22 min 内彼此完全分离,在 5~2 000 ng/ml 范围内线性关系良好,相关系数 r 均 > 0.998,相对标准偏差为 5.66%~18.03%,加标回收率为 87.73%~110.63%。结论:该方法测定室尘中 PEs 经济、快速、简便、灵敏,重现性好,符合大样本量室尘样品中 PEs 的测定要求。

[关键词] 气相色谱/质谱;室内灰尘;邻苯二甲酸酯

[中图分类号] R122.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-4368(2012)07-1038-05

Determination of phthalate esters in house dust by gas chromatography/mass spectrometry

LU Xiao-mei¹, ZHANG Qi², ZHANG Xiao-ling¹, DONG Hai-feng³, ZHANG Zheng-dong², WANG Bing-ling^{2*}

(¹Department of Hygienic Analysis and Detection, School of Public Health; ²Department of Occupational Medicine and Environmental Health, School of Public Health; ³Kangda College, NJMU, Nanjing 210029, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a simple method for determination of 7 phthalate esters (PEs) by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). **Methods:** Vacuum cleaner was used for gathering the house dust, and n-hexane was added and extraction was performed in an ultrasonic bath. The supernatant was concentrated and then added with n-hexane to 0.2 ml. PEs were determined by GC/MS. **Results:** Seven PEs had highly efficient separation within 22 minutes and showed good linearity within 5~2 000 ng/ml range with correlation coefficients all beyond 0.998. The relative standard deviations were 5.66%~18.03%, and the recoveries were 87.73%~110.63%. **Conclusion:** This method was a economic, fast, simple, sensitive and reproducible enough for settled-dust PEs measurements in house dust with large sample size.

[Key words] gas chromatography/mass spectrometry; house dust; phthalate esters

[Acta Univ Med Nanjing, 2012, 32(7): 1038-1042]

邻苯二甲酸酯类(phthalate esters, PEs)又称酞酸酯,是一类典型的半挥发性有机物(semi-volatile organic compounds, SVOCs),被广泛用于家庭材料、建筑用品,如聚氯乙烯薄膜、软管、人造革、儿童玩具,还可用作驱虫剂、化妆品、香味品和去污剂的生产原料。作为增塑剂的邻苯二甲酸酯,在塑料聚合物中,以氢键或范德华力连接,故结合力较弱,很容易从塑料中释出而挥发^[1],因此 PEs 在世界范围内

广泛分布。又因为其低挥发性和强吸附性,PEs 在室内降尘中大量分布。

人群资料表明,出生前 PEs 暴露水平与儿童智力和神经行为得分负相关^[2-3];小学生尿中 PEs 代谢产物水平与其智力呈负相关^[4]。PEs 能够影响成年男性及孕妇体内甲状腺激素的动态平衡^[5-6],而甲状腺激素在临床正常范围内的微小变化也能够引起学龄前儿童大脑功能的明显改变,引起认知能力降低、注意缺陷多动障碍^[7]。另有报道,室内灰尘中 PEs 水平与儿童哮喘和过敏性疾病有关联^[8-10]。Rudel 等^[11]综述 2008 年以前的报道发现,一般人群 SVOCs 的暴露主要来源于室内空气,而对于儿童尤其是婴幼儿则主要是室内降尘的经口途径。因此,

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(81072268);江苏省自然科学基金面上项目(BK2010535);江苏省博士后基金(1001017C);江苏高校优势学科建设工程资助项目

*通讯作者, E-mail: blwang@njmu.edu.cn

对于室内降尘中 PE_s 水平的了解具有重要现实意义。国外关于室内降尘中 PE_s 的暴露水平已有充分报道,而我国的相应研究则较少。

本研究旨在建立一种快速简便的室内灰尘中 PE_s 的检测方法。其中的 PE_s 除了美国环保局重点控制的污染物名单中的邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸苄基丁基酯(benzyl butyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(di-2-ethylhexyl phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯(dioctyl phthalate, DOP)等 6 种物质外,尚包括本课题组在预实验中发现的较高浓度存在的己二酸二(2-乙基)己酯(di-2-ethylhexyl adipate, DEHA)。

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 仪器

TraceGC ultra-Trace DSQ 气相色谱-质谱(gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)联用仪(美国 ThermoFisher Scientific 公司),电子轰击电离(EI)源,带分流及不分流进样口,自动进样器;DB-35MS 色谱柱(美国 Agilent Scientific Inc 公司),30 m × 0.250 mm, 0.25 μm; L550 台式低速大容量离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司);超声清洗仪(昆山超声仪器有限公司)。

1.1.2 试剂

7 种 PE_s 标准物质: DMP、DEP、DBP、DEHA、BBP、DEHP、DOP, 浓度均为 200 μg/ml, 购于美国 Accu Standard 公司。正己烷为色谱纯(德国 CNW 公司)。

1.2 方法

1.2.1 样品采集及处理

用配有纸质吸尘袋的真空吸尘器采集室内灰尘,转入预先清洗过的玻璃瓶中,用聚四氟乙烯胶带密封后,避光于-20℃冰箱保存。实验室分析前,称取 100 目过筛灰尘 50 mg 于 10 ml 具塞试管中,加入正己烷 3 ml,混旋,超声萃取 30 min,于离心机 44 000 r/min 离心 15 min,用玻璃注射器取上清液 2 ml 于试管中,离心浓缩至干,加入 0.2 ml 正己烷,充分溶解转移至玻璃内衬管中,装入仪器进样瓶,密封保存于-20℃冰箱中待测。

1.2.2 GC/MS 色谱条件

色谱条件:载气为氦气,流速 1 ml/min;进样口温

度为 280℃;柱温起始 100℃,保持 1 min,以 15℃/min 的速度升至 220℃,以 5℃/min 的速度升至 280℃,以 40℃/min 的速度升至 320℃,保持 8 min;进样体积 1 μl,不分流进样,不分流时间 0.5 min。

质谱条件:离子源温度 260℃,传输线温度 280℃;检测采用离子检测模式。各目标化合物所选择的定性及定量离子见表 1。

表 1 邻苯二甲酸酯检测选择用离子质量数

Table 1 The quantification and confirmation ions of 7 phthalate esters (m/z)

邻苯二甲酸酯类	定量离子	定性离子
DMP	163	163, 164, 194
DEP	149	149, 150, 177
DBP	149	149, 150, 104
DEHA	129	129, 112, 147
BBP	149	149, 91, 206
DEHP	149	149, 57, 167
DOP	149	149, 150, 279

1.2.3 PE_s 标准曲线配制

将 7 种邻苯二甲酸酯类等量混合,用正己烷稀释成浓度均为 5.0、10.0、50.0、100.0、200.0、500.0、1 000.0、2 000.0 ng/ml 标准系列,进样 1 μl 进行色谱测定,以浓度为横坐标(X),对应的峰面积为纵坐标(Y),绘制线性回归标准曲线。

1.2.4 回收率试验

将收集到的室内灰尘样品过 100 目筛,装在瓷坩埚中,放入马弗炉 800℃焙烧 1 h 后,保存在干燥器内作为空白样品。称取 50 mg 空白样品,分别加入 100 ng 7 种 PE_s,作为加标样。平行做 6 份加标样,按样品处理方法进行提取、分析,根据测出量与加入量之比求出样品的加标回收率。

1.2.5 方法精密度实验

称取 6 份空白样品,每份 50 mg,加入同一量的标准物质,按实验方法进行样品处理和测定,计算方法的相对标准偏差。

2 结果

2.1 线性关系的考察

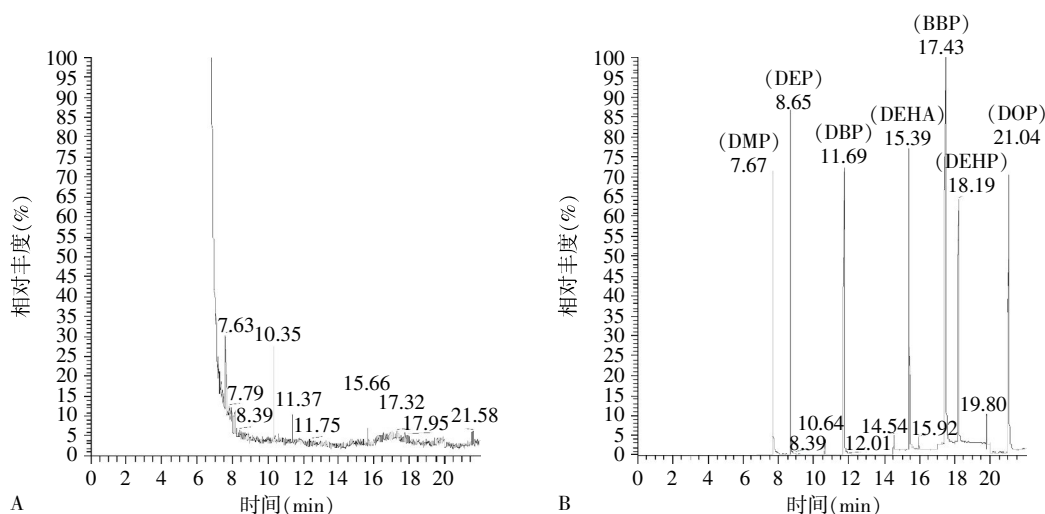
7 种 PE_s 物质测定浓度均在 5.0~2 000.0 ng/ml 范围内,线性关系良好,相关系数均在 0.998 以上(表 2)。试剂空白色谱图见图 1A, 200 ng/ml 标准物质色谱图见图 1B,图中标示的停留时间所对应的化学物质见表 2。

2.2 加标回收率试验结果

表 2 7 种邻苯二甲酸酯测定方法线性关系及回归系数

Table 2 The linear relation and correlation coefficients of 7 phthalate esters

邻苯二甲酸酯	保留时间(min)	线性方程	回归系数(r)
DMP	7.67	$Y=4.088X+117.044$	0.998 3
DEP	8.65	$Y=2.006X+55.555$	0.998 4
DBP	11.69	$Y=3.236.9X+42.638$	0.999 7
DEHA	15.39	$Y=1.366.2X-25.119$	0.999 5
BBP	17.43	$Y=1.239.8X-12.198$	0.999 5
DEHP	18.19	$Y=1.865.4X-11.370$	0.999 3
DOP	21.04	$Y=2.518.1X-53.591$	0.999 2



A: 试剂空白色谱图; B: 200 ng/ml 标准液色谱。

图 1 试剂空白与 200 ng/ml 标准液色谱图

Figure 1 Chromatogram of blank reagent and standard compounds

为评价方法的准确度,采用优化的分离和测定条件对 7 种 PEs 进行加标回收率实验。结果见表 3, 色谱图见图 2。

表 3 7 种邻苯二甲酸酯各加入 100 ng 于空白样品中的加标回收率

Table 3 The recoveries of adding 100 ng phthalate esters standard compounds ($n = 6$)

被测组分	测定平均值(ng)	回收率(%)
DMP	87.73	87.73
DEP	94.48	94.48
DBP	92.99	92.99
DEHA	93.96	93.96
BBP	89.51	89.51
DEHP	110.63	110.63
DOP	106.74	106.74

2.3 方法精密度实验

由表 4 可见,7 种邻苯二甲酸酯类化合物测定的相对标准偏差在 5.66%~18.03%。

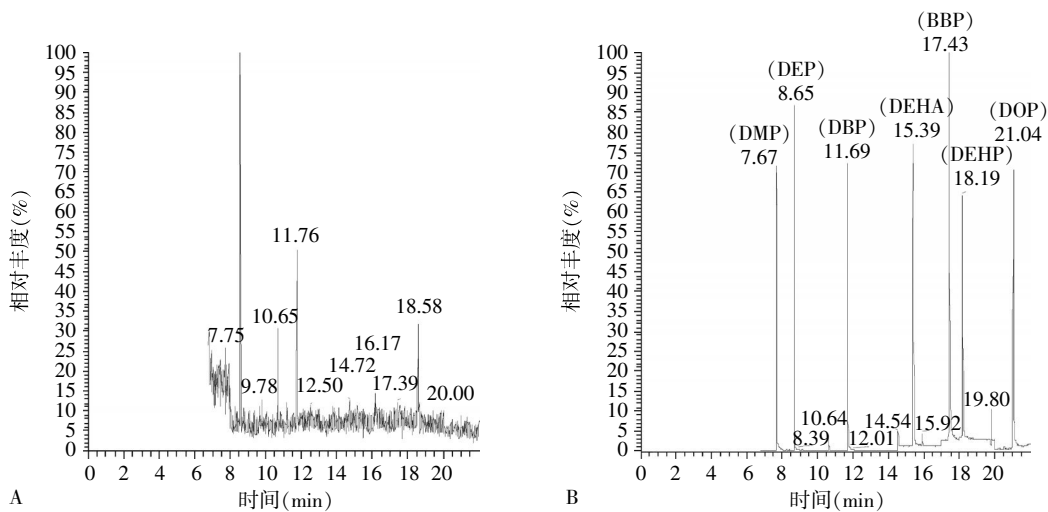
2.4 样品测定

用本法测定实际样品中的邻苯二甲酸酯,结果见表 5。

3 讨论

因各种室内降尘中邻苯二甲酸酯成分与含量复杂,在做加标回收率时,加标量难以确定。本实验采取将一混合样品放入马弗炉 800℃焙烧 1 h 预先挥发掉原样品中的有机物质作为空白样品,在空白样品中加入一定量的 PEs 标液进行回收率测定。因为空白样品的简单获得,可以不必采用同位素标记标准品的方法测定回收率,因此可以降低大样本量测试过程中加标回收所需费用。

室内灰尘的组分复杂,样品的预处理是非常重要的环节。文献中关于降尘中 PEs 的主要提取技术包括索氏萃取^[12-13]和超声萃取^[14],其中经典的索氏萃取费时费力不适合大样本量的前处理。因此本研究选取了简便易操作的超声萃取。经多次实验,持续 30 min 足够完成目标 PEs 的萃取,并且可批量处理样品,达到快速省时、节约溶剂的效果。更为重要



A:空白样品的色谱图;B:空白样品加入 100 ng 邻苯二甲酸酯类标物的色谱图。

图 2 空白样品加入 100 ng 邻苯二甲酸酯类标物的色谱图

Figure 2 Chromatogram of adding 100 ng PEs standard compounds in blank reagen

表 4 7 种邻苯二甲酸酯类同时测定精密度

Table 4 The deviations of 7 phthalate esters

(n = 6)

被测组分	测定值(ng)						相对标准偏差(%)
	1	2	3	4	5	6	
DMP	75.05	96.80	84.79	85.83	92.67	91.23	8.71
DEP	78.86	104.22	91.99	90.86	99.95	101.01	9.82
DBP	68.60	111.26	87.36	88.60	99.62	102.51	16.05
DEHA	83.91	95.41	85.69	83.32	107.87	107.57	12.26
BBP	81.15	90.63	84.94	86.62	97.27	96.44	7.22
DEHP	102.30	148.93	109.99	109.82	91.68	101.05	18.03
DOP	100.69	112.76	101.58	103.06	115.05	107.30	5.66

表 5 室尘样品中 7 种邻苯二甲酸酯含量测定

Table 5 The concentrations of 7 phthalate esters in house dust

样品中所含组分	样品 (ng/g)		
	样品 1	样品 2	样品 3
DMP	9.28	ND	78.16
DEP	275.70	135.98	247.28
DBP	33 444.27	49 028.76	370 676.47
DEHA	558.65	2 091.09	1 151.42
BBP	1 327.07	4 207.33	2 201.36
DEHP	142 853.42	672 541.84	331 111.90
DOP	328.20	897.89	747.31

ND:未检测到。

的是超声萃取能够避免其他萃取过程中用到的塑料连管,最大限度避免塑料制品的污染。

由于塑料制品的广泛使用,邻苯二甲酸酯无处不在,样品在预处理过程中非常容易受到污染。因此,在本实验中所用的玻璃器皿在使用前均要用高锰酸钾的浓硫酸溶液浸泡 12 h,再用超纯水冲洗干净,置于 200℃烘箱烘干。为了防止污染,整个实验过

程中都不能接触任何塑料制品(包括塑料的移液枪头),选用了量程为 2 ml 的玻璃注射器吸取上清液。所有操作中使用的 gloves 为不含 PEs 的丁腈手套。

本方法采用保留时间和定性离子双保险来定性 PEs。同时,大样本量分析时,保留时间会发生偏移,为了确保分析物质的准确性,在检测了一定的样本量后,应重新测定标准液,建立标准曲线。因此该方法能够准确定性和定量分析物质。同时,7 种化学物质在 22 min 内即全部分析完成,析出峰分离清楚无重叠。

通过文献查阅及对实际灰尘样品的分析可以发现,多数物质都在 $\mu\text{g/g}$ 级,DEHP 更是在 mg/g 级,而该方法在 5.0~2 000.0 ng/ml 范围内线性良好。因此该方法能够满足大样本量室尘样品中 PEs 的测定要求。

虽然文献报道了诸如气相色谱-火焰离子探测器^[10]和液相色谱串联质谱^[15]的分析方法,但是仍以 GC/MS 为主。邻苯二甲酸酯类沸点较高,不容易完

全气化,可能会在进样内衬管内吸附,影响测试的精密度和准确度,为克服上述问题,进样垫、内衬管应经常更换。

本研究建立的超声正己烷萃取、浓缩、正乙烷定容,GC/MS法同时测定室内灰尘中7种邻苯二甲酸酯的分析方法,操作简单,溶剂用量少,灵敏度高,定性、定量较准确,经试验证明能满足大批量室尘样品的测定要求。

[参考文献]

- [1] Rakkestad KE, Dye CJ, Yttri KE, et al. Phthalate levels in Norwegian indoor air related to particle size fraction [J]. *J Environ Monit*, 2007, 9(12): 1419-1425
- [2] Kim Y, Ha EH, Kim EJ, et al. Prenatal exposure to phthalates and infant development at 6 months: prospective Mothers and Children's Environmental Health (MOCEH) study [J]. *Environ Health Perspect*, 2011, 119(10): 1495-1500
- [3] Engel SM, Miodovnik A, Canfield RL, et al. Prenatal phthalate exposure is associated with childhood behavior and executive functioning [J]. *Environ Health Perspect*, 2010, 118(4): 565-571
- [4] Cho SC, Bhang SY, Hong YC, et al. Relationship between environmental phthalate exposure and the intelligence of school-age children [J]. *Environ Health Perspect*, 2010, 118(7): 1027-1032
- [5] Meeker JD, Ferguson KK. Relationship between urinary phthalate and bisphenol A concentrations and serum thyroid measures in US adults and adolescents from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2007-2008 [J]. *Environ Health Perspect*, 2011, 119(10): 1396-1402
- [6] Huang PC, Kuo PL, Guo YL, et al. Associations between urinary phthalate monoesters and thyroid hormones in pregnant women [J]. *Hum Reprod*, 2007, 22(10): 2715-2722
- [7] Alvarez-Pedrerol M, Ribas-Fito N, Torrent M, et al. TSH concentration within the normal range is associated with cognitive function and ADHD symptoms in healthy preschoolers [J]. *Clin Endocrinol (Oxf)*, 2007, 66(6): 890-898
- [8] Jaakkola JJ, Parise H, Kislitsin V, et al. Asthma, wheezing, and allergies in Russian school children in relation to new surface materials in the home [J]. *Am J Public Health*, 2004, 94(4): 560-562
- [9] Bornehag CG, Sundell J, Weschler CJ, et al. The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: a nested case-control study [J]. *Environ Health Perspect*, 2004, 112(14): 1393-1397
- [10] Kolarik B, Naydenov K, Larsson M, et al. The association between phthalates in dust and allergic diseases among Bulgarian children [J]. *Environ Health Perspect*, 2008, 116(1): 98-103
- [11] Rudel RA, Perovich LJ. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air [J]. *Atmos Environ*, 2009, 43(1): 170-181
- [12] Fromme H, Lahrz T, Piloty M, et al. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany) [J]. *Indoor Air*, 2004, 14(3): 188-195
- [13] Rudel RA, Camann DE, Spengler JD, et al. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(20): 4543-4553
- [14] Langer S, Weschler CJ, Fischer A, et al. Phthalate and PAH concentrations in dust collected from Danish homes and daycare centers [J]. *Atmos Environ*, 2010, 44(19): 2294-2301
- [15] Abb M, Heinrich T, Sorkau E, et al. Phthalates in house dust [J]. *Environ Int*, 2009, 35(6): 965-970

[收稿日期] 2012-03-12