

doi: 10.12452/j.fxcxb.25110801

磷酸三(2-氯乙基)酯的碳-氯稳定同位素分析方法 建立及应用

张艳婷^{1,2}, 曾艳红^{1,3*}, 榻倩茹^{1,2}, 钟音^{1,3}, 田彦宽^{1,3}, 高淑涛^{1,3},
罗孝俊^{1,3}, 彭平安^{1,3}, 麦碧娴^{1,3}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 先进环境装备与污染防治技术全国重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 101408; 3. 中国科学院广州地球化学研究所, 粤港澳环境污染过程
与控制联合实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 该研究引入二维稳定同位素分析方法, 旨在建立磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)的单体碳、氯同位素分析技术, 以揭示其厌氧微生物转化机理。通过优化提取与纯化流程, 实现了高回收率(96.3%)和低基质干扰, 气相色谱-同位素比值质谱(GC-IRMS)测定经前处理的样品中TCEP的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与标准品差异未超过0.5‰。基于气相色谱-四极杆质谱联用仪(GC-qMS)建立了TCEP的单体氯稳定同位素分析方法。通过优化分析条件, 确定在进样浓度5 mg/L、驻留时间50 ms、离子源电压300 V时, 可获得最佳信噪比, 氯同位素比值的标准偏差为0.000 11~0.000 28。将所建方法应用于TCEP厌氧微生物转化体系, 观察到显著的碳和氯同位素分馏, 表明C-Cl键断裂为转化过程的限速步骤。该方法为深入探究氯化有机磷酸酯的转化机理与环境行为提供了可靠技术支持。

关键词: 有机磷系阻燃剂; 稳定碳同位素; 稳定氯同位素; 二维同位素分析; 反应机理

中图分类号: O657.63; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)04-0836-07

Establishment and Application of Carbon-Chlorine Stable Isotope Analysis for Tris(2-chloroethyl) Phosphate

ZHANG Yan-ting^{1,2}, ZENG Yan-hong^{1,3*}, TA Qian-ru^{1,2}, ZHONG Yin^{1,3}, TIAN Yan-kuan^{1,3},
GAO Shu-tao^{1,3}, LUO Xiao-jun^{1,3}, PENG Ping-an^{1,3}, MAI Bi-xian^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Advanced Environmental Technology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China; 3. Guangdong-Hong Kong-Macao Joint Laboratory for Environmental Pollution and Control, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: This study introduces a dual element stable isotope analysis approach to establish compound-specific carbon and chlorine isotope analysis methods for tris(2-chloroethyl) phosphate(TCEP), aiming to elucidate its anaerobic microbial transformation mechanism. By optimizing the extraction and purification procedures, high recovery(96.3%) and low matrix interference were achieved, and the $\delta^{13}\text{C}$ values of TCEP in pretreated samples measured by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry(GC-IRMS) differed from those of the reference standard by no more than 0.5‰. A compound-specific chlorine stable isotope analysis method for TCEP was developed using gas chromatography-quadrupole mass spectrometry(GC-qMS). Through optimization of analytical conditions, optimal signal-to-noise ratios were obtained at TCEP concentrations of 5 mg/L, a dwell time of 50 ms, and an ion source voltage of 300 V, with standard deviations of chlorine isotope ratios ranging from 0.000 11 to 0.000 28. Application of the established method to an anaerobic microbial transformation system of TCEP revealed significant carbon and chlorine isotope fractionation, indicating that C-Cl bond cleavage is the rate-limiting step in the transformation process. This method provides a robust technical foundation for in-depth investigation of the transformation mechanisms and environ-

收稿日期: 2025-11-08; 修回日期: 2025-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(4227242); 广东省特支计划(2024TQ08A414); 广东省基础与应用基础研究重大项目(2023B0303000007)

* 通讯作者: 曾艳红, 博士, 副研究员, 研究方向: 单体稳定同位素分析及应用, E-mail: zengyh@gig.ac.cn

网络首发日期: 2026-02-11

mental behavior of chlorinated organophosphate esters.

Key words: organophosphate flame retardants; stable carbon isotope; stable chlorine isotope; dual element isotope analysis; reaction mechanism

磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)是一种典型的氯代有机磷酸酯(Cl-OPEs),被广泛用作阻燃剂和增塑剂^[1-2]。TCEP具有多种不良生物效应,包括神经毒性、内分泌干扰、生殖毒性和发育毒性^[3-4]。研究表明,微生物降解是TCEP在环境中最重要的转化途径之一^[5-7],解析其转化机理,对理解Cl-OPEs在环境中的行为及风险评估具有重要意义。TCEP在微生物转化过程中可能发生C—O键和C—Cl键等多种键的断裂^[5]。然而,传统产物分析仅能识别最终产物,无法明确键断裂的顺序与具体机理,从而限制了对其分子机理的深入理解。

稳定同位素分析技术(CSIA)通过测定目标化合物中元素的同位素组成变化,成为研究有机污染物转化机理的重要工具^[8]。近年来,二维同位素技术的应用进一步提高了机理判别能力,如通过同时分析碳与氯等元素的同位素分馏,可消除同位素掩盖现象,区分不同的反应路径,并确定反应限速步骤^[9-10]。该方法已被成功用于氯代乙烯^[11-12]、氯仿^[13]、六氯环己烷^[14]和多氯联苯^[15]等污染物的转化机理研究,为复杂环境体系中污染物的微生物转化提供了独特视角。

单体碳同位素分析是目前应用最广泛的同位素技术,其通常通过气相色谱仪(GC)经中间高温转化装置连接同位素比值质谱仪(IRMS)(简称为GC-IRMS)实现^[16]。通过GC-IRMS进行目标物的单体稳定碳同位素分析的关键在于保证样品较高的纯度和分离度,这是因为若样品中存在共溢出组分,会导致同位素信号叠加或偏移,从而显著影响 $\delta^{13}\text{C}$ 测定的准确性与重现性^[17-18]。Cl-OPEs的单体碳同位素分析主要集中在化学转化简单体系中^[19-20],而对于微生物转化以及实际环境中Cl-OPEs的稳定碳同位素分析需要考虑样品纯化,以去除杂质和降低基线。

单体氯同位素分析可通过GC-IRMS、气相色谱仪联合多通道接收电感耦合等离子体质谱仪(GC-MC-ICP MS)和气相色谱仪-四极杆质谱联用仪(GC-qMS)等仪器实现^[21-22]。基于IRMS测定单体氯同位素需对检测离子的法拉第杯进行特殊设置,因此该方法的适用范围很窄^[21]。GC-MC-ICP MS测定单体氯同位素可直接获得氯同位素比值,但该技术受到氯的低电离产率的影响,需要高质量分辨率($>10^4$)才能将 $^{36}\text{Ar-H}$ 与 ^{37}Cl 分离,且仪器成本较高,难以在实验室推广使用^[23-24]。与上述方法相比,GC-qMS能够以较低分析成本实现低检出限(1~10 ng),在几毫秒内扫描很宽的质量范围,同时提高灵敏度和分析速度,因此得到了广泛应用^[25-26],检测对象包括氯代烯烃^[26-27]、氯代烷烃^[28]、五氯苯酚^[27]、多氯联苯^[29]和含氯除草剂^[30]等。然而,目前针对Cl-OPEs的单体氯同位素分析方法尚未建立。Cl-OPEs在GC-qMS分析中易发生热分解且分子离子信号较弱^[31],稳定氯同位素测定还易受基线噪声、共洗脱物及浓度效应影响^[22],因此需针对具体目标物进行条件优化。

本研究旨在建立一种适用于TCEP的单体碳-氯稳定同位素分析方法,并将其应用于微生物转化体系中反应机理解析。通过优化微生物培养基样品的提取与纯化流程,有效降低了基质干扰并提高了目标物回收率,实现了单体碳同位素的准确测定。针对单体氯同位素分析,根据环境相关浓度设置了0.5~10 mg/L的浓度梯度,并对仪器参数进行了优化,以提高同位素比值测定的重现性和精确度。该方法可用于TCEP的微生物转化机理解析及环境过程评估。

1 实验部分

1.1 实验材料

目标物(TCEP)、进样内标(TCEP-D₁₂)和替代标准(磷酸三正丙酯(TNPP))均购自AccuStandard公司。溶剂:农残级正己烷(Hex)、甲基叔丁基醚(MTBE)、二氯甲烷(DCM)、乙酸乙酯(EtAc)和甲苯(TOL),均购自CNW Technologies GmbH公司。层析柱硅胶(80~100目)购于中国青岛海洋化学厂;氧化铝(100~200目)购自中国武汉化学试剂公司;弗罗里硅土(60~100目)购自Sigma-Aldrich(USA)公司;无水硫酸钠(分析纯)购自广州化学试剂厂。

1.2 前处理方法

对于目标物TCEP,选择环境中浓度较低且具有磷酸酯结构的TNPP作为定量分析的替代标准和单

体碳同位素分析的内标,选择和 TCEP 具有相同结构但质量数有差异的 TCEP-D₁₂ 作为定量分析的进样内标和单体氯同位素分析的内标。取样后,立即加入 5 μg TNPP,根据 TCEP 的极性(logK_{ow}=1.78)^[32],选择 DCM、MTBE/Hex(1:1)、EtAc 3 种溶剂,按照萃取液:样品量(体积比 2:1)的比例,重复萃取 3 次测试不同萃取液的回收率。样品经旋蒸和氮吹浓缩后加入 5 μg TCEP-D₁₂,以 TOL 作为溶剂,进行定量分析和单体氯同位素分析。

单体碳同位素分析前需对样品进行纯化以减少基质干扰。样品经过旋蒸浓缩至 1 mL 后,使用玻璃层析柱(长 40 cm,内径 1.0 cm,特氟龙活塞)填充不同的填料组合进行纯化,采用 Hex 湿法填柱。测试以下 2 种填料组合对样品的纯化效果及回收率:佛罗里硅土、氧化铝和中性硅胶(5 cm:10 cm:6 cm);中性硅胶和氧化铝(12 cm:6 cm),2 种填料最上层填充 2 cm 的无水硫酸钠除水。具体方案见表 1。所有流出液均通过旋蒸蒸发和氮吹进行浓缩,然后使用 GC-qMS 全扫描模式检查样品的纯化程度。确保样品纯化好后方可进行单体碳同位素分析。

1.3 仪器方法

采用 7890A GC-5975C qMS(Agilent Technologies 公司)对 TCEP 进行稳定氯同位素分析,该系统配备电子轰击离子源(EI)。色谱柱为 DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm,Agilent 公司),以脉冲不分流方式注入 1 μL 样品至仪器,流速为 1.2 mL/min。进样口、离子源和 MS 四极杆的温度分别为 290、250、150 °C。升温程序为:初始温度在 70 °C 保持 0 min,以 6 °C/min 增至 180 °C 并保持 0 min,然后以 3 °C/min 增至 230 °C 并保持 0 min,最后以 20 °C/min 增至 310 °C 并保持 10 min。以选择离子监测(SIM)模式完成定量和氯同位素分析,回收率内标 TNPP、氯同位素分析内标 TCEP-D₁₂ 以及目标物 TCEP 的扫描离子分别为 *m/z* 123 和 183、261 和 263、249 和 251。所有样品平行进样 8 次。

采用 GC-qMS 在 EI 源下以全扫描模式检测样品纯度后,采用 GC-IRMS(Thermo Fisher Scientific 公司)进行 TCEP 的单体碳稳定同位素分析,燃烧炉温度设置为 1 050 °C,色谱柱和升温程序与单体氯同位素分析方法一致。所有样品平行进样 3 次。

1.4 氯和碳稳定同位素计算

由于 TCEP 具有特殊的磷酸酯骨架,其含有氯的碎片离子以 *m/z* 249 和 251 为主(图 1A, TCEP 脱去 1 个 Cl 后的离子碎片),这对离子碎片是 TCEP 所有碎片离子中丰度最高的离子,因此选择分子离子法为氯同位素分析的计算方法,即基于丰度最高的两个分子离子的峰响应值计算该化合物的氯同位素比值。TCEP 中氯同位素比值(*R*)计算过程如公式(1)所示^[29]。

$$R = \frac{k}{n - k + 1} \times \frac{I_{(n, k)}}{I_{(n, k-1)}} \quad (1)$$

其中,*n* 表示氯原子数,有 *k* 个是 ³⁷Cl, *I* 为对应碎片离子的峰响应值。

氯或碳同位素富集因子($\epsilon_{\text{Cl/C}}$)采用瑞利方程计算(公式 2):

$$\ln\left(\frac{R_t}{R_0}\right) = \epsilon_{\text{Cl/C}} \times \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) \quad (2)$$

其中,*R* 为重同位素与轻同位素的比,*C* 为目标物的浓度,*t* 和 0 分别对应 *t* 和 0 时刻。

1.5 微生物转化 TCEP 实验

使用具有 TCEP 转化能力的厌氧混合微生物群落 8E 进行模拟降解(最初的富集过程见文献^[5]),以验证本方法的实用性,目标物质量浓度设置为 1.3 mg/L(即 4.7 μmol/L),取样时间点为 0、8、16、24、48 h,设置 2 组平行实验。向所有样品中加入 TNPP 和 TCEP-D₁₂ 作为对照,以确认分析过程不会导致化合物发生碳或氯同位素分馏。转化产物磷酸二(2-氯乙基)酯(BCEP)和乙烯的收集与分析方法参考此前研究^[5]。

1.6 数据分析

统计分析和绘图软件为 R 4.5.1 和 Origin 2024b。不同测试组的均值差异通过单因素方差分析(one-way ANOVA)进行检验。各组方差的齐性通过 Levene's 检验进行验证,在两两比较中,使用 Holm-Bonferroni 检验进行,显著性水平设定为 *p*<0.05。

2 结果与讨论

2.1 TCEP的单体碳同位素方法建立

2.1.1 样品的提取与纯化效果 为获得较高的目标物TCEP提取效率, 比较了二氯甲烷、甲基叔丁基醚/正己烷混合溶剂(1:1)、乙酸乙酯3种提取溶剂。结果显示, TCEP在3种溶剂中的回收率分别为 $85.5\% \pm 2.4\%$ 、 $96.3\% \pm 3.3\%$ 和 $86.4\% \pm 3.6\%$, 其中甲基叔丁基醚/正己烷混合溶剂表现出最高的提取效率和较好的重复性, 因而选为最佳提取溶剂。

为减少基质干扰并保证碳同位素分析的准确性, 进一步考察了不同复合柱及洗脱模式对样品纯化效果的影响。图1B~D显示了3种纯化方法在不同洗脱段的全扫描谱图。3种纯化方法均先使用30~40 mL正己烷除去背景干扰(极性小于OPEs的杂质)^[33]。在纯化方法1和方法2中, TNPP和TCEP的流出段主要在Hex淋洗液后的30 mL乙酸乙酯(表1), 但方法1中存在其他杂质与目标物共溢出(图1B), 因此在方法2的复合柱模式上细化流出段(即方法3), 减少溶剂浪费。在方法3中, 经过32 mL正己烷的淋洗, 再使用10 mL乙酸乙酯淋洗, TNPP和TCEP集中在随后10 mL的乙酸乙酯洗脱段(回收率分别为95.4%和92.6%, 表1)。综合而言, 使用纯化方法3可实现较高的回收率和良好的纯化效果(图1D), 且有机溶剂用量最少。

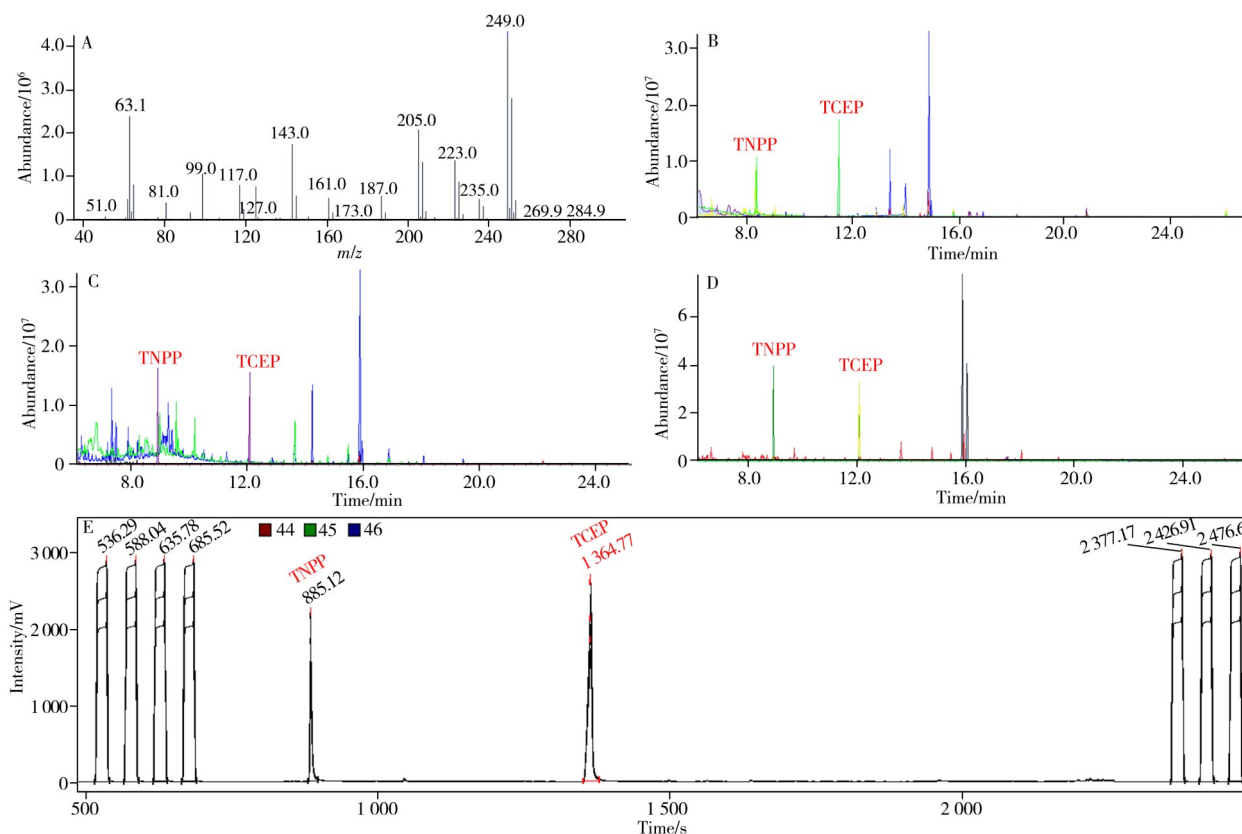


图1 TCEP的全扫描质谱图(A); 不同层析柱纯化方法的流出组分色谱图(B~D); 微生物降解样品中TNPP和TCEP的同位素测定谱图(E)

Fig. 1 Full-scan mass spectrum of TCEP(A); chromatograms of eluate fractions obtained using different chromatographic purification methods(B~D); isotope measurement spectra of TNPP and TCEP in the microbial degradation samples(E)

B: purification method 1; C: purification method 2; D: purification method 3

2.1.2 TCEP的稳定碳同位素准确测量 样品经提取和纯化后在GC-IRMS上表现出良好的分离度与峰对称性, 未观察到明显的背景噪声或共洗脱干扰(图1E), 且同位素的峰强度达到稳定检测要求(碳的进样量约25 ng)。为检验GC-IRMS测定 $\delta^{13}\text{C}$ 的准确性, 采用离线的元素分析仪-稳定同位素比值质谱仪(EA-IRMS, Flash 2000 EADelta V Plus IRMS, Thermo Fisher Scientific公司)测得TNPP和TCEP的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 $-26.39\% \pm 0.13\%$ 和 $-28.94\% \pm 0.01\%$, GC-IRMS在线测定实际样品中TNPP和TCEP的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 $-26.92\% \pm 0.01\%$ 和 $-29.38\% \pm 0.05\%$, 在线测定值与离线测定值无显著差异($< 0.5\%$)^[34]。同时GC-IRMS测定经前处理的样品与未经前处理的样品中TNPP和TCEP的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-26.63\% \pm 0.20\%$ 和

综合考虑各参数的交互影响, 确定氯同位素比值分析的最优条件为进样浓度 5 mg/L、驻留时间 50 ms、检测电压 300 V, 在后续微生物转化过程氯同位素的应用研究中使用该条件。

2.3 碳和氯同位素分析在 TCEP 厌氧微生物转化中的应用

使用厌氧微生物 8E 对 TCEP 进行转化, 结果显示 4.7 $\mu\text{mol/L}$ 的 TCEP 在 48 h 后降解率为 99%, 降解产物包括 BCEP 和乙烯, 整个过程保持较好的物质平衡 (98% \pm 2%, 图 3A)。以上产物的检出表明 TCEP 在微生物转化过程中发生了 C—O 和 C—Cl 键的断裂 (图 3A)。为探究 TCEP 转化过程中 C—O 和 C—Cl 键断裂的顺序, 即限速步骤, 进一步分析了其转化过程的碳-氯同位素组成。结果表明: 内标 TNPP 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-26.74\text{‰}\pm 0.13\text{‰}$) 和 TCEP-D₁₂ 的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 值 (0.32175 ± 0.00004) 在整个分析过程中未发生显著变化, 说明前处理及仪器分析过程不会导致 TCEP 发生显著的同位素变化; 降解 48 h 后, TCEP 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 $-29.72\text{‰}\pm 0.05\text{‰}$ 增至 $-24.25\text{‰}\pm 0.25\text{‰}$, TCEP 的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 值从 0.32258 ± 0.00004 增至 0.32419 ± 0.00007 , 发生了显著的碳和氯的同位素分馏。TCEP 的 $\varepsilon_{\text{C}} = -1.03\text{‰}\pm 0.06\text{‰}$ (图 3B), 与一些化学自由基转化中测到的 ε_{C} ($-1.6\text{‰}\pm 0.2\text{‰}$) 相当^[36]。TCEP 的 $\varepsilon_{\text{Cl}} = -0.90\text{‰}\pm 0.04\text{‰}$ (图 3B), 与前期研究发现氯同位素分馏程度小于碳同位素分馏现象一致^[8]。由于产物 BCEP 生成和 TCEP 转化存在较好的质量守恒, 并且转化过程 TCEP 发生了显著的碳和氯同位素分馏, 表明 TCEP 在厌氧微生物转化过程中 C—Cl 的断裂可能是限速步骤^[8,17]。

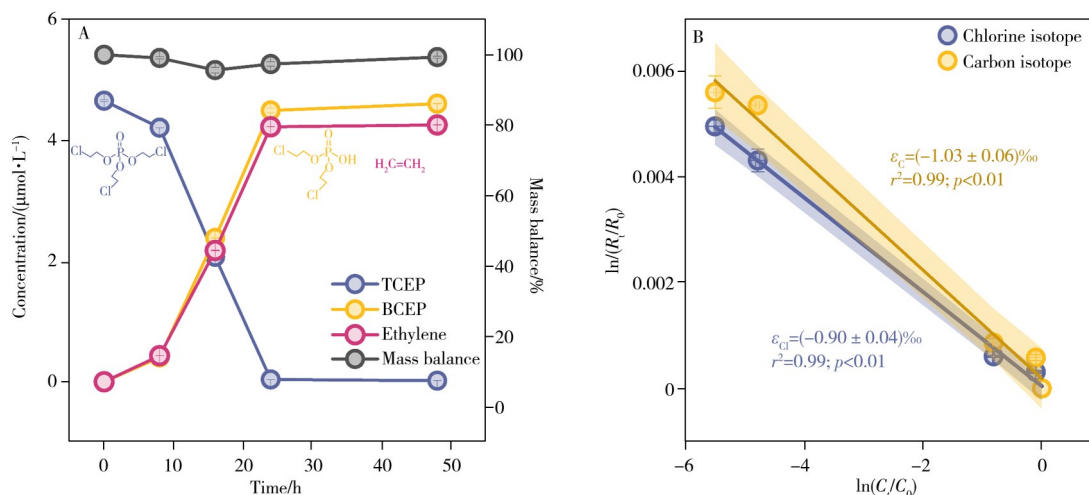


图3 厌氧微生物8E转化TCEP过程中底物和产物的浓度变化以及物质平衡(A), TCEP的碳和氯同位素富集因子(B)
Fig. 3 Changes in concentrations of the substrate and products, and mass balance(A), carbon and chlorine isotope enrichment factors of TCEP(B) during the process of converting anaerobic microbial strain 8E-mediated into TCEP

以上结果表明, 本研究建立的分析技术可以有效监测 TCEP 微生物转化过程的碳、氯同位素比值变化, 并得到相应的同位素富集因子等信息, 为 TCEP 微生物转化过程的机理解析提供了有效手段。然而, 由于缺乏已知氯同位素比值真实值的国际标准品, 无法将本研究所得的氯同位素数据校正到国际标准尺度, 所以无法进行不同研究氯同位素比值大小的比较, 在一定程度上限制了本方法的应用。

3 结论

本研究建立了针对 TCEP 的单体碳和氯稳定同位素分析方法。其中, 碳同位素分析方法主要通过优化样品前处理流程, 显著提高了目标物的回收率与纯度, 为复杂基质中 TCEP 的高精度 GC-IRMS 分析提供了参考。并使用 GC-qMS 低成本、快速地实现了 TCEP 的氯同位素分析, 当 TCEP 浓度控制在 5 mg/L、驻留时间设为 50 ms、离子源电压为 300 V 时, 可获得信噪比最佳、分辨率最优和精密度最高的氯同位素测定结果。同时, 将所建方法应用于 TCEP 的厌氧微生物转化研究中, 发现在 TCEP 厌氧转化过程中存在显著的碳和氯同位素分馏, 表明 C—Cl 键的断裂可能是转化过程的限速步骤。综上, 本研究建立的二维稳定同位素分析方法, 为解释 Cl-OPEs 在微生物转化过程中的反应机理提供了有力的技术手段。未来研究可侧重于将该方法应用于更复杂的实际环境样品中, 并进一步探索其在不同化学转化途径(如水解、光解)中的普适性。

参考文献:

- [1] Greaves A K, Letcher R J. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2017**, 98(1): 2–7.
- [2] Blum A, Behl M, Birnbaum L S, Diamond M L, Phillips A, Singla V, Sipes N S, Stapleton H M, Venier M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2019**, 6(11): 638–649.
- [3] Maddela N R, Venkateswarlu K, Megharaj M. *Environ. Sci.: Proc.*, **2020**, 22(9): 1809–1827.
- [4] Tian D D, Yu Y H, Yu Y Y, Lu L Z, Tong D F, Zhang W X, Zhang X Y, Shi W, Liu G X. *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 57(24): 9043–9054.
- [5] Zhu X F, Deng S F, Fang Y, Yang S, Zhong Y, Li D, Wang H L, Wu J H, Peng P A. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56(3): 1951–1962.
- [6] Zhou X Y, Liang Y, Ren G F, Zheng K W, Wu Y, Zeng X Y, Zhong Y, Yu Z Q, Peng P A. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(9): 5489–5497.
- [7] Liang Y, Zhou X Y, Wu Y D, Wu Y, Gao S T, Zeng X Y, Yu Z Q. *Water Res.*, **2022**, 218: 118464.
- [8] Elsner M, Zwank L, Hunkeler D, Schwarzenbach R P. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39(18): 6896–6916.
- [9] Chen G, Shouakar-Stash O, Phillips E, Justicia-Leon S D, Gilevska T, Sherwood L B, Mack E E, Seger E S, Löffler F E. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(15): 8607–8616.
- [10] Hofstetter T B, Schwarzenbach R P, Bernasconi S M. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42(21): 7737–7743.
- [11] Abe Y, Aravena R, Zopfi J, Shouakar-Stash O, Cox E, Roberts J D, Hunkeler D. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43(1): 101–107.
- [12] Wiegert C, Mandalakis M, Knowles T, Polymenakou P N, Aeppli C, Machackova J, Holmstrand H, Evershed R P, Pancost R D, Gustafsson O. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47(12): 6449–6456.
- [13] Torrento C, Palau J, Rodriguez-Fernandez D, Heckel B, Meyer A, Domenech C, Rosell M, Soler A, Elsner M, Hunkeler D. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(11): 6174–6184.
- [14] Liu Y Q, Kümmel S, Yao J, Nijenhuis I, Richnow H H. *Water Res.*, **2020**, 184: 116128.
- [15] Zhang Y T, Zeng Y H, Huang C C, Pan Z J, Jiang Y Y, Lu Q H, Wang S Q, Tian Y K, Gao S T, Luo X J. *Environ. Pollut.*, **2025**, 368: 125826.
- [16] Schmidt T C, Zwank L, Elsner M, Berg M, Meckenstock R U, Haderlein S B. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, 378(2): 283–300.
- [17] Elsner M, Jochmann M A, Hofstetter T B, Hunkeler D, Bernstein A, Schmidt T C, Schimmelmann A. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2012**, 403(9): 2471–2491.
- [18] Blessing M, Jochmann M A, Schmidt T C. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, 390(2): 591–603.
- [19] Wu L P, Chladkova B, Lechtenfeld O J, Lian S, Schindelka J, Herrmann H, Richnow H H. *Sci. Total Environ.*, **2018**, 615: 20–28.
- [20] Xiong J K, Guo Y, Chen S Y, Wang Z C, Li G Y, Gelman F, Wen M C, Gao Y P, An T C. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2025**, 13(3): 116223.
- [21] Cincinelli A, Pieri F, Zhang Y, Seed M, Jones K C. *Environ. Pollut.*, **2012**, 169: 112–127.
- [22] Bernstein A, Shouakar-Stash O, Ebert K, Laskov C, Hunkeler D, Jeannotat S, Sakaguchi-Soder K, Laaks J, Jochmann M A, Cretnik S, Jager J, Haderlein S B, Schmidt T C, Aravena R, Elsner M. *Anal. Chem.*, **2011**, 83(20): 7624–7634.
- [23] Van Acker M R M D, Shahar A, Young E D, Coleman M L. *Anal. Chem.*, **2006**, 78(13): 4663–4667.
- [24] Renpenning J, Horst A, Schmidt M, Gehre M. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2018**, 33(2): 314–321.
- [25] Sakaguchi-Söder K, Jager J, Grund H, Matthäus F, Schüth C. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2007**, 21(18): 3077–3084.
- [26] Jin B, Laskov C, Rolle M, Haderlein S B. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45(12): 5279–5286.
- [27] Aeppli C, Holmstrand H, Andersson P, Gustafsson O. *Anal. Chem.*, **2010**, 82(1): 420–426.
- [28] Heckel B, Rodriguez-Fernandez D, Torrento C, Meyer A, Palau J, Domenech C, Rosell M, Soler A, Hunkeler D, Elsner M. *Anal. Chem.*, **2017**, 89(6): 3411–3420.
- [29] Huang C C, Tian Y K, Zeng Y H, Ren Z H, Luo X J, Mai B X. *J. Chromatogr. A*, **2020**, 1634: 461715.
- [30] Ponsin V, Torrento C, Lihl C, Elsner M, Hunkeler D. *Anal. Chem.*, **2019**, 91(22): 14290–14298.
- [31] Tokumura M, Miyake Y, Wang Q, Nakayama H, Amagai T, Ogo S, Kume K, Kobayashi T, Takasu S, Ogawa K. *J. Environ. Sci.*, **2018**, 53(5): 475–481.
- [32] Zha D P, Li Y, Yang C M, Yao C. *Environ. Monit. Assess.*, **2018**, 190(4): 222.
- [33] Huang C C, Hong Z Y, Jun L X, He R Z, Hong L Q, Kuan T Y, Tao G S, Quan W S, Stuart H, Xian M B. *Water Res.*, **2020**, 182: 115977.
- [34] Werner R A, Brand W A. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2001**, 15(7): 501–519.
- [35] Fialkov A B, Steiner U, Lehotay S J, Amirav A. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2007**, 260(1): 31–48.
- [36] Liu J, Wei L Q, Zhang D, Tang L, Liu Y Q, Jing L Q, Liu J D, Yang S T. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 846: 157462.