

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021051304

武姿辰, 朱超飞, 李晓秀, 等. 基于 GC-QTOF/MS 的大气中有机污染物的非靶标筛查及半定量分析[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3698-3705.

WU Zichen, ZHU Chaofei, LI Xiaoxiu, et al. Non-target screening and semi-quantitative analysis of organic pollutants in the atmosphere based on GC-QTOF/MS[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (12): 3698-3705.

基于 GC-QTOF/MS 的大气中有机污染物的 非靶标筛查及半定量分析 *

武姿辰¹ 朱超飞^{2**} 李晓秀^{1**} 董 亮² 杜 兵² 王雯雯³ 吕美玲³

(1. 资源环境与旅游学院, 首都师范大学, 北京, 100048; 2. 国家环境保护二噁英污染控制重点实验室, 国家环境分析测试中心, 生态环境部环境发展中心, 北京, 100029; 3. 安捷伦科技有限公司, 北京, 100102)

摘 要 本文借助气相色谱-四极杆飞行时间质谱仪 (GC-QTOF/MS) 开展了大气中有机污染物的非靶标筛查, 并对识别出的特征污染物进行半定量分析. 基于高分辨质谱数据库和 NIST 质谱数据库的匹配, 样品中共识别出 139 种污染物, 主要以多环芳烃 (PAHs) 及其衍生物、邻苯二甲酸酯 (PAEs) 为主; 除此之外, 还识别出多种尚未受到监管的杂环类化合物, 例如苯并噻唑、四甲基哌啶酮、1-甲基-2 吡咯烷酮、氧杂蒽等. 识别出的有机污染物半定量浓度为 $288 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中大气常规监测的 16 种 PAHs 的浓度是 $18.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 仅占总浓度的 6.28%. PAEs 的浓度为 $44.6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 的浓度最高 ($14.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$). 以含氮、氧、硫为主的杂环化合物浓度是 $47.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中苯并噻唑浓度最高, 为 $9.51 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; 其次是 1-甲基-2 吡咯烷酮、四甲基哌啶酮、尼古丁和二苯并呋喃, 浓度分别为 9.22、8.78、5.11、4.15 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 本研究展示了高分辨质谱技术在未知物识别中的优势, 并对识别出的特征污染物进行了半定量分析, 其结果能够为后期污染物的风险评估提供借鉴意义.

关键词 大气, 非靶标筛查, 气相色谱-四极杆飞行时间质谱, 半定量分析..

Non-target screening and semi-quantitative analysis of organic pollutants in the atmosphere based on GC-QTOF/MS

WU Zichen¹ ZHU Chaofei^{2**} LI Xiaoxiu^{1**} DONG Liang² DU Bing²
WANG Wenwen³ LV Meiling³

(1. College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing, 100048, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Dioxin Pollution Control, National Research Center for Environmental Analysis and Measurement, Environmental Development Center of the Ministry of Ecology and Environment, Beijing, 100029, China; 3. Agilent Technologies (China) Ltd., Inc., Beijing, 100102, China)

Abstract In this paper, non-target screening of organic pollutants in the atmosphere sample was carried out by gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (GC-QTOF/MS) and the identified characteristic pollutants were semi-quantitatively analyzed. Based on high resolution mass spectrometry and NIST mass spectrometry database, 139 pollutants were identified, mainly by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives, phthalic acid esters

2021 年 5 月 13 日收稿 (Received: May 13, 2021).

* 国家重点研发项目 (2018YFC1315104) 资助.

Supported by National Key Scientific Research Project (2018YFC1315104).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 010-84665748, E-mail: cfzhu@cneac.com; Tel: 010-68903209, E-mail: lixiaoxiu0548@sina.com

(PAEs). In addition, a variety of unregulated heterocyclic compounds were also found, such as benzothiazole, tetramethylpiperidinone, 1-methyl-2-pyrrolidone, xanthene and so on. The semi-quantitative concentration of these organic pollutants was $288 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, in which the concentration of 16 routinely monitored PAHs was $18.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, only accounting for 6.28% of the total concentration. The concentration of PAEs was $44.6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, and the concentration of DBP was the highest ($14.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$). The concentration of heterocyclic compounds mainly containing nitrogen, oxygen and sulfur was $47.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, in which the concentration of benzothiazole was the highest ($9.51 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), followed by 1-methyl-2-pyrrolidone, tetramethylpiperidone, nicotine and dibenzofuran, with concentrations of 9.22, 8.78, 5.11 and $4.15 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. In this study, the advantages of high resolution mass spectrometry in unknown screening were demonstrated, and the semi-quantitative analysis of identified potential characteristic pollutants in the atmosphere was conducted. The results were benefited for the risk management and control of potential pollutants in the future.

Keywords atmosphere, non-target screening, gas chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry, semi-quantitative analysis.

大气环境中存在着大量人类活动所产生的有机污染物^[1-2], 例如多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、有机氯农药(OCPs)等, 这些污染物会对人体健康产生一定的危害. 目前, 国内外的研究主要聚焦于大气中典型污染物的浓度水平、变化特征及来源解析等方面. 例如, Mina 等^[3]检测到地中海东部大气中 PAHs、PCBs 以及 OCPs 的浓度分别为 11—18、77—93、77—140 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$; Miglioranza 等^[4]报道了阿根廷巴塔哥尼亚大气中 PCBs 及多溴二苯醚(PBDEs)的浓度分别为 25 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 1.9 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$; Vuong 等^[5]发现韩国大气中氯代多环芳烃及溴代多环芳烃的平均浓度分别为 18.3 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 13.2 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$. 然而大气中存在许多潜在的有机污染物, 单纯的基于指定目标化合物的定量分析, 无法识别出大气中潜在的有毒有害污染物, 而这些物质有可能对人类以及生态环境造成更严重的威胁^[6-9]. 因此如何从复杂的环境样品中快速准确筛查出有毒有害污染物是当前亟待解决的问题.

近年来, 随着有机高分辨质谱仪器的发展, 尤其是飞行时间质谱(TOF)和轨道阱(Orbitrap)的广泛应用, 为环境样品中潜在污染物的识别提供了技术支持^[10-14]. 已有大量文献报道了土壤、废水中污染物的非靶标筛查研究, 例如 Domínguez 等^[15]采用 GC-Orbitrap/MS 对废水中有机污染物进行非靶标筛查, 识别出 PCBs、PBDEs 和杀虫剂等多种有机物; Backe 等^[16]使用 LC-QTOF/MS 识别出再生水中 82 种化合物, 包括 2-甲硫基-1,3-苯并噻唑、柠檬酸三丁酯和乙酰柠檬酸三丁基等新兴污染物; Wang 等^[17]利用 GC-QTOF/MS 识别出北京某污水处理厂废水中 52 种可疑污染物, 主要包括药物、医药中间体和阻燃剂等. 此外, 利用相关技术对大气中污染物的非靶标筛查工作也已开展, 但相对较少, 如 Mazur 等^[18]以雪样本间接评估大气中酚类、邻苯二甲酸酯(PAEs)和亚硝胺等污染物; Cheng 等^[19]利用 GC-QTOF/MS 筛选出北京 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中 17 种甲基硅氧烷和 18 种苯基甲基硅氧烷; Zhang 等^[20]使用 GC-QTOF/MS 非靶标筛选出了大气中滴滴伊、六氯苯(HCB)和 PBDEs 等 105 种持久性有机污染物; Yang 等^[21]利用 GC-QTOF/MS 筛查出某冶金厂附近大气中的 PAHs、烷基化及杂环多环芳烃衍生物等 187 种有机污染物. 因此, 加强该技术在大气污染物筛查方面的应用对解析空气中的特征污染物具有重要意义.

本文采集了北京冬季雾霾期间的单一大气样品, 利用气相色谱-四极杆飞行时间质谱(GC-QTOF/MS)对大气中的有机污染物进行非靶标筛查, 并开展半定量分析, 目的是识别出可能存在的一些新型或潜在的有毒有害污染物, 为后期准确定量分析方法的建立和环境风险评估提供技术支撑.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

本文在北京市北四环某建筑物的楼顶采集冬季雾霾天气的单一样品, 通过主动式大气采样器(SIBATA HV-700F)同时收集气态和颗粒态样品, 设置流量 $700 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 采集时间 24 h. 采样之前, 聚氨

酯泡沫(PUF)先用加速溶剂萃取仪(DIONEX ASE 300)空提清洗,玻璃纤维滤膜(GFF)在 450℃ 灼烧 4 h. 采集好的样品用铝箔纸包裹好后放入冰箱冷冻保存,等待分析.

1.2 试剂及耗材

实验中用到的丙酮、二氯甲烷、正己烷均为农残级,购买于 Honeywell(Morristown, NJ)公司. 3 种同位素标准物质氘菲(Phenanthrene-D10)、苝(Pyrene-D10)和苊(Phenacene-D12)从 AccuStandard Inc.(New Haven, CT, USA)公司购买.

1.3 样品前处理

将 PUF 与 GFF 放入萃取池中,用丙酮/正己烷(V/V, 1 : 1)提取,温度为 100℃,压力为 1500 psi,预热平衡时间 5 min,静态萃取时间 8 min,静态萃取循环 2 次. 收集到的提取液使用旋转蒸发仪浓缩至 1—2 mL,再加入 10 mL 正己烷氮吹至 1 mL,过 0.22 μm 的滤膜后转移至进样小瓶,并加入 3 种 PAHs 的同位素标准物质,上机分析.

1.4 仪器分析

样品由气相色谱-四极杆飞行时间高分辨质谱仪(Agilent 7890B, 7250 GC-QTOF/MS)分析,色谱条件: Agilent 7890B, 串联 2 根 HP-5MS UI(15 m×0.25 mm ID×0.25 μm)色谱柱,流量分别为 1.0 mL·min⁻¹ 和 1.2 mL·min⁻¹,不分流进样,进样体积为 1 μL,升温程序从 60℃ 开始保持 1 min, 40℃·min⁻¹ 升至 120℃,再以 5℃·min⁻¹ 的速率升至 310℃;载气为氦气. 质谱条件: Agilent 7250, 采用电子电离(EI)模式采集数据,离子源温度是 280℃,四极杆温度是 150℃,扫描速度为 5 spectra·s⁻¹,溶剂延迟 3 min,质量扫描范围为 45—550 amu.

1.5 数据解析

测试数据通过两种方式进行解析,其一是基于高分辨质谱数据库进行可疑物筛查,其二是基于 NIST 数据库进行未知物的定性. 本文涉及的高分辨质谱数据库包含 1200 多种化合物,主要为 PAHs 及其衍生物、PCBs、农药等. 依据欧盟健康与食品安全总署发布的《食品饲料中农药残留分析的质量控制和方法确认指导文件》(SANTE/12682/2019)^[22] 设置筛查参数如下: 至少存在 2 个匹配的精确质量数离子,质量准确度偏差小于 5×10⁻⁶,保留时间偏差小于 0.15 min,匹配得分大于 75%. 对于 NIST 数据库的解析结果,通过匹配得分、保留指数、精确质量数偏差、质谱图和基峰与次基峰的比值等信息进行确证. 后文识别出的化合物均扣除了实验室空白的干扰.

基于添加的 3 种同位素标准物质的绝对量,根据未知物与其靠近的标准物质的峰面积之比进行单点校准,得到半定量浓度.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 可疑物筛查结果

通过高分辨质谱数据库对样品进行可疑物筛查,共识别出 78 种化合物,以 PAHs、多环芳烃衍生物、PAEs、有机磷酸酯(OPEs)、氯苯及有机合成中间体等为主,其比例见图 1. PAHs 类物质中,除了 16 种 EPA 优先控制的 PAHs 之外,还识别出苝、苯并[j]荧蒽、4H-环戊[DEF]菲等. 多环芳烃衍生物以甲基取代为主,例如 1-甲基萘、1,4-二甲基萘、2,3,5-三甲基萘、7-甲基苯并[a]蒽等. 此外,识别出的典型杂环类化合物有苯并吡啶、二苯并呋喃、苯并噻唑等,见表 1.

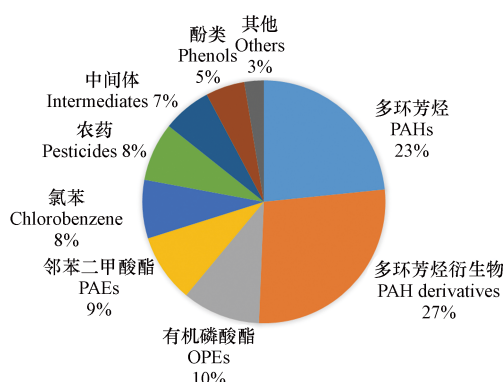
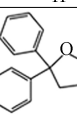


图 1 样品的可疑物筛查结果
Fig.1 Screening results for suspicious items
in the sample

表 1 样品中识别出的杂环化合物及其半定量浓度

Table 1 Heterocyclic compounds identified in the sample and semi-quantitative concentration

类别 Species	分子式结构 Structure	中文名称 Name	CAS号 CAS number	分子式 Formula	分子式结构 Structure	保留时间/min Retention time	半定量浓度/(ng·m ⁻³) Semi-quantitative concentration
吡啶类		苯并吡啶	91-22-5	C ₉ H ₇ N		6.50	0.38
		1-甲基异喹啉	1721-93-3	C ₁₀ H ₉ N		7.69	1.14
		2,5-二甲基吡啶	589-93-5	C ₇ H ₉ N		3.38	0.87
		2,4,6-三甲基吡啶	108-75-8	C ₈ H ₁₁ N		3.71	1.57
		尼古丁	54-11-5	C ₁₀ H ₁₄ N ₂		7.78	5.11
噻唑类		苯并噻唑	95-16-9	C ₇ H ₅ NS		6.04	9.51
		2-甲基苯并噻唑	615-22-5	C ₈ H ₇ NS ₂		12.4	0.63
		异噻唑啉酮	26172-55-4	C ₄ H ₄ ClNOS		5.95	0.14
吡喃类		氧杂蒽	92-83-1	C ₁₃ H ₁₀ O		13.1	2.06
		1,8-萘二甲酸酐	81-84-5	C ₁₂ H ₆ O ₃		20.8	0.02
		2-苯并呋喃酮	87-41-2	C ₈ H ₆ O ₂		7.79	0.40
噻吩类		二苯并噻吩	132-65-0	C ₁₂ H ₈ S		15.4	0.49
		2,7-二甲基苯并噻吩	31317-19-8	C ₁₄ H ₁₂ S		19.3	0.19
呋喃类		二苯并呋喃	132-64-9	C ₁₂ H ₈ O		10.8	4.15
		二氢猕猴桃内酯	17092-92-1	C ₁₁ H ₁₆ O ₂		11.1	0.89
吡咯类		1-甲基-2吡咯烷酮	872-50-4	C ₅ H ₉ NO		4.01	9.22
		邻苯二甲酰亚胺	85-41-6	C ₈ H ₅ NO ₂		9.67	0.23
哌啶类		四甲基哌啶酮	826-36-8	C ₉ H ₁₇ NO		4.77	8.78
三唑类		1,2-二氢-3H-1,2,4-三氮唑-3-酮	930-33-6	C ₂ H ₃ N ₃ O		4.18	1.41
嘧啶类		1-甲基尿嘧啶	696-11-7	C ₅ H ₈ N ₂ O ₂		3.33	0.14
异恶唑类		双苯恶唑酸	209866-92-2	C ₁₆ H ₁₃ NO ₃		12.9	0.57

PAEs 包括邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)及邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)等 10 种. 作为一类常见的增塑剂, 它们暴露于环境中会对人类健康产生不利的影响, 例如引发生殖发育毒性及肾脏和肝脏的异常^[23]. DBP 是最常见的聚氯乙烯增塑剂, 耐久性较差, 具有生殖毒性、神经毒性及免疫毒性^[24–26]. 而 DIBP 由于毒性相对较小, 现在已逐渐被用作 DBP 的替代品^[27]. 此外, 在样品中共识别出磷酸三丁酯(TBP)、磷酸三(2-氯丙基)酯(TCPP)、磷酸三苯酯(TPP)等 8 种 OPEs. OPEs 兼具阻燃剂与增塑剂的功能, 其中 TPP 被认为是无卤环保型阻燃剂, 可用来替代其他的阻燃剂.

除以上物质之外, 样品中还识别出敌敌畏、毒死蜱、六氯丁二烯、双苯恶唑酸、尼古丁、2,6-二异丙基萘、生物芘呋菊酯等物质. 其中六氯丁二烯已被列入世界卫生组织国际癌症研究机构颁布的致癌物清单中^[28], 其环境风险值得关注.

样品中识别出大量 PAHs 的衍生物, 通过提取精确质量数质谱图, 能够观察到样品中是否存在其他数据库之外的同分异构体或类似物. 图 2 展示不同数量的甲基取代萘的精确质量数色谱图, 可以看出样品中包括全部的 1 个甲基取代的萘(1-甲基萘和 2-甲基萘). 2 个甲基取代的萘有几十种, 本文涉及的高分辨质谱数据库中仅包含 8 种, 样品中初步识别出 5 种, 但在其他位置的色谱峰表明可能存在其他的同分异构体, 需要借助更多信息或标准物质加以确证. 3 个甲基取代的萘存在相同的情况, 经过质谱图的匹配、保留指数等参数, 初步确定出 H 和 I 处的物质为高分辨质谱数据库之外的可疑物 1,4,6-三甲基萘和 2,3,6-三甲基萘. 这些信息为后期更多污染物的识别和数据库的扩展提供了有力指导.

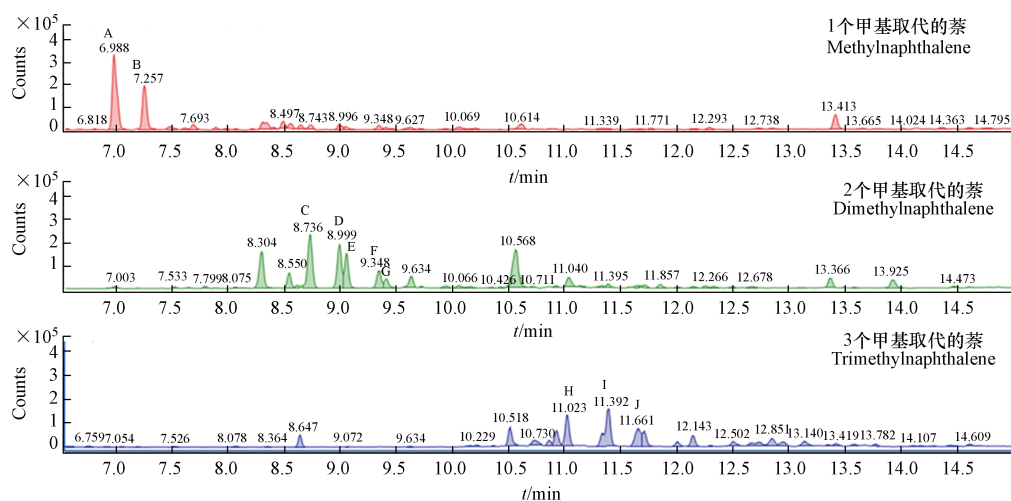


图 2 样品中已识别出的甲基萘色谱图

(A: 2-甲基萘; B: 1-甲基萘; C: 2,6-二甲基萘、2,7-二甲基萘; D: 1,3-二甲基萘; E: 1,6-二甲基萘; F: 1,4-二甲基萘; G: 1,5-二甲基萘; H: 1,4,6-三甲基萘; I: 2,3,6-三甲基萘; J: 2,3,5-三甲基萘)

Fig.2 Methylnaphthalene chromatogram identified in the sample

(A: 2-methylnaphthalene, B: 1-methylnaphthalene, C: 2,6-dimethylnaphthalene/2,7-dimethylnaphthalene, D: 1,3-dimethylnaphthalene, E: 1,6-dimethylnaphthalene, F: 1,4-dimethylnaphthalene, G: 1,5-dimethylnaphthalene, H: 1,4,6-trimethylnaphthalene, I: 2,3,6-trimethylnaphthalene, J: 2,3,5-trimethylnaphthalene)

2.2 未知物筛查结果

依据高分辨数据库的筛查只能识别出样品中包含于数据库中的有机污染物, 对于数据库之外的污染物需要借助其他工具去分析. 将总离子流图解卷积得到的化合物信息与 NIST 质谱数据库进行对比, 共识别出 139 种典型污染物, 其中有 61 种物质在高分辨质谱数据库之外. 这些物质包括 PAHs 及其衍生物、增塑剂、有机合成中间体等, 以及环戊烯 [cd] 芘、二苯并 [cd,jk] 芘、9-芴酮、1-甲氨基蒽醌、四甲基哌啶酮、2,6-二叔丁基-4-硝基苯酚等典型的污染物.

表 1 列举了大气样品中识别出的吡啶类、噻唑类、噻吩类、呋喃类、吡喃类、哌啶类、嘧啶类及吡咯类等 10 类杂环有机污染物. 吡啶类识别出了 5 种, 以甲基取代为主, 从 1 个甲基到 3 个甲基均有发现. 噻唑类识别出 3 种, 其中 2-甲硫基苯并噻唑是一种有机硫农药杀菌剂, 会对水体环境造成一定的危

害. 呋喃类识别出二苯并呋喃和二氢猕猴桃内酯,前者会通过呼吸等途径造成基因突变、畸形等危害^[29],并能够进一步氯化生成多氯二苯并呋喃.

2.3 半定量分析

污染物的环境风险与浓度直接相关,本文通过添加 3 种同位素标准物质,基于峰面积之比对大气样品中识别出的有机污染物进行半定量分析. 识别出的有机物总浓度为 288 ng·m⁻³,其中表 1 列出的杂环化合物最高(47.9 ng·m⁻³),占到总浓度的 16.6%. 具体的杂环化合物半定量浓度见表 1,其中浓度最高的为噻唑类(10.3 ng·m⁻³),占总杂环化合物的 21.5%,其次是吡咯类(9.45 ng·m⁻³),吡啶类(9.07 ng·m⁻³)及哌啶类(8.78 ng·m⁻³),分别占总杂环化合物的 19.7%、18.9% 和 18.3%. 对于单个污染物,浓度最高的为苯并噻唑(9.51 ng·m⁻³);其次是 1-甲基-2 吡咯烷酮、四甲基哌啶酮、尼古丁和二苯并呋喃,浓度分别为 9.22、8.78、5.11、4.15 ng·m⁻³.

PAEs 半定量浓度为 44.7 ng·m⁻³, 占总浓度的 15.5%, 其中浓度最高的为 DBP(14.8 ng·m⁻³), 其次是 DMP 和 DIBP, 浓度分别为 9.58 ng·m⁻³ 和 8.68 ng·m⁻³, 三者分别占 ΣPAEs 浓度的 33.1%、21.5% 和 19.4%. OPEs 的半定量浓度为 1.07 ng·m⁻³, 占总有机物浓度的 0.4%, 其中磷酸三辛酯(TOP)浓度最高(0.44 ng·m⁻³), 占 ΣOPEs 浓度的 40.7%, 本文报道的浓度与京津冀大气颗粒物中 ΣOPEs 的年平均浓度(0.36—1.07)ng·m⁻³^[30] 水平一致.

对于识别出的 22 种 PAHs, 半定量浓度为 20.7 ng·m⁻³, 占有机物总浓度的 7.2%. 常规监测的 16 种 PAHs 总浓度为 18.1 ng·m⁻³, 该浓度低于文献报道的北京市春节期间 Σ₁₆PAHs 浓度(147—157)ng·m⁻³^[31], 略高于奥运会期间 Σ₁₆PAHs 浓度(4.8±2.7)ng·m⁻³^[32].

甲基多环芳烃衍生物(MPAHs)的浓度为 10.9 ng·m⁻³, 占多环芳烃衍生物类的 59.8%, 同时约是 Σ₂₂PAHs 浓度的一半, 与文献报道的越南及印度街道灰尘中比例一致(35.5%—67.3%)^[33], 因此它们的浓度水平不容忽视. 除了 MPAHs 之外, 9-芴酮的浓度为 2.47 ng·m⁻³, 与其母体芴的浓度水平相当(2.28 ng·m⁻³), 但因羰基官能团的存在使它具有更强的极性与毒性, 较低的饱和蒸气压也使它更容易与细颗粒物结合^[34], 从而进入人体肺部等器官中, 造成更大的危害^[35].

除此之外, 其它部分特征污染物的浓度见图 3, N,N-二丁基甲酰胺的半定量浓度最高(12.5 ng·m⁻³), 其次为乙二醇乙醚、二苯砒、肉豆蔻酸异丙酯及 2,6-二叔丁基苯醌, 半定量浓度分别为 11.5、7.57、4.39、3.47 ng·m⁻³.

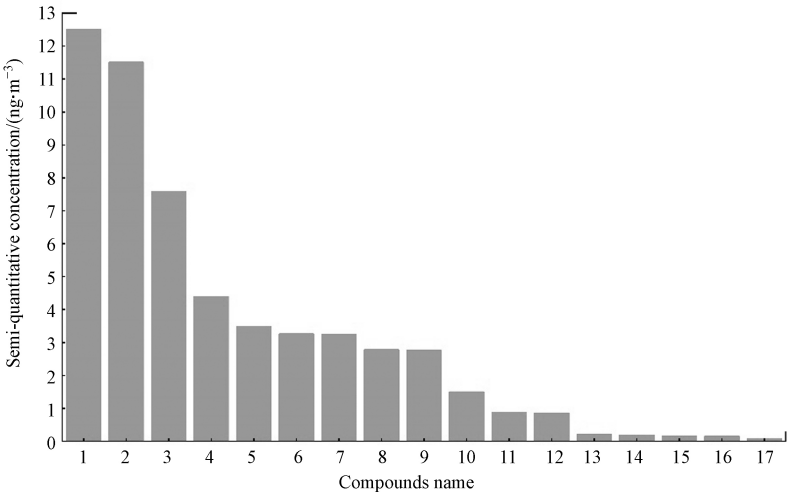


图 3 样品中部分特征污染物的半定量浓度

(1—17 分别代表 N,N-二丁基甲酰胺、乙二醇乙醚、二苯砒、肉豆蔻酸异丙酯、2,6-二叔丁基苯醌、2-乙基己醇、乙二醇丁醚醋酸酯、二苯甲酮、醋酸(Z)-11-十四烯酯、角鲨烯、水杨酸正己酯、甲基丙烯酸酐、甲苯-2,4-二异氰酸酯、敌敌畏、避蚊胺、异佛尔酮、二苯醚)

Fig.3 Semi-quantitative concentration of some characteristic pollutants in the sample

(1—17 represent N,N-dibutylformamide, 2-ethoxyethanol, diphenyl sulfone, isopropyl myristate, 2,6-ditertbutylp-benzoquinone, 2-ethylhexanol, 2-butoxyethyl acetate, benzophenone, (Z)-11-tetradecen-1-olacetate, squalene, n-hexyl salicylate, methacrylic anhydride, 2,4-toluene diisocyanate, dichlorvos, diethyltoluamide, isophorone, diphenyl ether respectively.)

综上所述,大气常规监测的 16 种 PAHs 的浓度($18.1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)仅占总浓度的 6.28%,且样品中还有着大量其他没有识别出的污染物,因此仅仅对有限数量的指定目标物进行分析,将会低估污染天气条件下的大气环境风险。

3 结论(Conclusion)

本研究借助 GC-QTOF/MS 对大气样品中的有机污染物进行非靶标筛查,并对识别出的特征污染物进行半定量分析。样品中共识别出 139 种有机污染物,这些污染物以 PAHs 及其衍生物、PAEs 为主,此外还包括多种尚未列入监管清单的杂环类化合物,如四甲基哌啶酮、1-甲基异喹啉、1-甲基-2 吡咯烷酮、2-甲硫基苯并噻唑等。由半定量结果显示识别出的有机污染物总浓度为 $288 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,是大气常规监测的 16 种 PAHs 浓度的 15 倍($18.1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$),而杂环化合物与 PAEs 的浓度最高,分别是 $47.9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $44.7 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,占总浓度的 16.6% 和 15.5%。通过对大气样品进行非靶标筛查及半定量分析,体现了高分辨质谱技术在未知污染物识别与解析过程中的优势,为今后大气中有机污染物的解析提供了有力的技术支持。大气中潜在的污染物种类繁多,对于样品中存在的更多可疑污染物,后期将通过低能量 EI、二级质谱、液相色谱-高分辨质谱等手段以及利用标准物质加以确证,从而更加全面地获取大气中潜在污染物的信息。

参考文献 (References)

- [1] GOLDSTEIN A H, GALBALLY I E. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(5): 1514-1521.
- [2] NOZIÈRE B, KALBERER M, CLAEYS M, et al. The molecular identification of organic compounds in the atmosphere: State of the art and challenges [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(10): 3919-3983.
- [3] IAKOVIDES M, APOSTOLAKI M, STEPHANOU E G. PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the atmosphere of Eastern Mediterranean: Investigation of their occurrence, sources and gas-particle partitioning in relation to air mass transport pathways [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 244: 117931.
- [4] MIGLIORANZA K S B, ONDARZA P M, COSTA P G, et al. Spatial and temporal distribution of persistent organic pollutants and current use pesticides in the atmosphere of Argentinean *Patagonia* [J]. *Chemosphere*, 2021, 266: 129015.
- [5] VUONG Q T, THANG P Q, NGUYEN T N T, et al. Seasonal variation and gas/particle partitioning of atmospheric halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and the effects of meteorological conditions in Ulsan, South Korea [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114592.
- [6] ARAKI A, SAITO I, KANAZAWA A, et al. Phosphorus flame retardants in indoor dust and their relation to asthma and allergies of inhabitants [J]. *Indoor Air*, 2014, 24(1): 3-15.
- [7] JAROSIEWICZ M, DUCHNOWICZ P, WŁUKA A, et al. Evaluation of the effect of brominated flame retardants on hemoglobin oxidation and hemolysis in human erythrocytes [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2017, 109: 264-271.
- [8] ZHANG Y, ZHENG X B, WEI L F, et al. The distribution and accumulation of phosphate flame retardants (PFRs) in water environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 630: 164-170.
- [9] HOLLENDER J, SCHYMANSKI E L, SINGER H P, et al. Nontarget screening with high resolution mass spectrometry in the environment: Ready to go? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(20): 11505-11512.
- [10] 毛佳迪, 于南洋, 于红霞, 等. 环境中有机污染物的高通量筛查技术研究进展 [J]. *环境化学*, 2020, 39(1): 156-165.
MAO J D, YU N Y, YU H X, et al. Research process of the high-throughput screening for identification of environmental organic pollutants [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(1): 156-165 (in Chinese).
- [11] PENG H, CHEN C L, CANTIN J, et al. Untargeted screening and distribution of organo-iodine compounds in sediments from lake Michigan and the Arctic Ocean [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(18): 10097-10105.
- [12] MACARRON R, BANKS M N, BOJANIC D, et al. Impact of high-throughput screening in biomedical research [J]. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2011, 10(3): 188-195.
- [13] PENG H, CHEN C L, CANTIN J, et al. Untargeted screening and distribution of organo-bromine compounds in sediments of lake Michigan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(1): 321-330.
- [14] ZHANG F, WANG H Y, ZHANG L, et al. Suspected-target pesticide screening using gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry with high resolution deconvolution and retention index/mass spectrum library [J]. *Talanta*, 2014, 128: 156-163.
- [15] DOMÍNGUEZ I, ARREBOLA F J, MARTÍNEZ VIDAL J L, et al. Assessment of wastewater pollution by gas chromatography and

- high resolution Orbitrap mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1619: 460964.
- [16] BACKE W J. Suspect and non-target screening of reuse water by large-volume injection liquid chromatography and quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2021, 266: 128961.
- [17] WANG Y J, GAO W, WANG Y W, et al. Suspect screening analysis of the occurrence and removal of micropollutants by GC-QTOF MS during wastewater treatment processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 376: 153-159.
- [18] MAZUR D M, DETENCHUK E A, SOSNOVA A A, et al. GC-HRMS with complementary ionization techniques for target and non-target screening for chemical exposure: Expanding the insights of the air pollution markers in Moscow snow [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 761: 144506.
- [19] CHENG Z, QIU X H, SHI X D, et al. Identification of organosiloxanes in ambient fine particulate matters using an untargeted strategy via gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 271: 116128.
- [20] ZHANG X M, SAINI A, HAO C Y, et al. Passive air sampling and nontargeted analysis for screening POP-like chemicals in the atmosphere: Opportunities and challenges [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 132: 116052.
- [21] YANG L L, WU J J, ZHENG M H, et al. Non-target screening of organic pollutants and target analysis of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere around metallurgical plants by high-resolution GC/Q-TOF-MS [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2020, 32(1): 1-14.
- [22] EU. SANTE/12682/2019 Method Validation & Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food & Feed[S]. 2019.
- [23] FUJII M, SHINOHARA N, LIM A, et al. A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(39/40): 5495-5504.
- [24] WANG X Q, HAN B, WU P F, et al. Dibutyl phthalate induces allergic airway inflammation in rats via inhibition of the Nrf2/TSLP/JAK1 pathway [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115564.
- [25] CHEN H, CHEN K, QIU X C, et al. The reproductive toxicity and potential mechanisms of combined exposure to dibutyl phthalate and diisobutyl phthalate in male zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Chemosphere*, 2020, 258: 127238.
- [26] CHENG J J, WAN Q, GE J, et al. Major factors dominating the fate of dibutyl phthalate in agricultural soils [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 183: 109569.
- [27] YOST E E, EULING S Y, WEAVER J A, et al. Hazards of diisobutyl phthalate (DIBP) exposure: A systematic review of animal toxicology studies [J]. *Environment International*, 2019, 125: 579-594.
- [28] 王尧天, 张海燕, 史建波, 等. 六氯丁二烯分析方法研究进展 [J]. *色谱*, 2021, 39(1): 46-56.
- WANG Y T, ZHANG H Y, SHI J B, et al. Research progress on analytical methods for the determination of hexachlorobutadiene [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2021, 39(1): 46-56 (in Chinese).
- [29] LIU Y L, HU H Y, ZANAROLI G, et al. A *Pseudomonas* sp. strain uniquely degrades PAHs and heterocyclic derivatives via lateral dioxygenation pathways [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123956.
- [30] ZHANG W W, WANG P, ZHU Y, et al. Occurrence and human exposure assessment of organophosphate esters in atmospheric PM_{2.5} in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 206: 111399.
- [31] 董小艳, 王琼, 杨一兵, 等. 2017年春节期间北京市城区和郊区大气PM_{2.5}及其中多环芳烃的污染特征 [J]. *环境化学*, 2018, 37(10): 2191-2198.
- DONG X Y, WANG Q, YANG Y B, et al. Characterization of ambient PM_{2.5} and PAHs during 2017 Spring Festival in urban and suburb areas of Beijing [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(10): 2191-2198 (in Chinese).
- [32] WU Y, YANG L, ZHENG X, et al. Characterization and source apportionment of particulate PAHs in the roadside environment in Beijing [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470/471: 76-83.
- [33] TUYEN L H, TUE N M, TAKAHASHI S, et al. Methylated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust from Vietnam and India: Occurrence, distribution and *in vitro* toxicity evaluation [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 194: 272-280.
- [34] LUI K H, BANDOWE B A M, HO S S H, et al. Characterization of chemical components and bioreactivity of fine particulate matter (PM_{2.5}) during incense burning [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 213: 524-532.
- [35] BANDOWE B A M, MEUSEL H, HUANG R J, et al. PM_{2.5}-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 473/474: 77-87.