

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021042304

曹笑语, 孔祥程, 陈仙仙, 等. 环境样品中 PAHs 衍生物的前处理及分析方法研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(8): 2662-2674.

CAO Xiaoyu, KONG Xiangcheng, CHEN Xianxian, et al. Research progress on pretreatment and analysis methods of polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives in environmental samples[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (8): 2662-2674.

## 环境样品中 PAHs 衍生物的前处理及分析方法研究进展\*

曹笑语<sup>1</sup> 孔祥程<sup>1</sup> 陈仙仙<sup>1</sup> 程心滢<sup>1</sup> 何欢<sup>1,2\*\*</sup> 李慧明<sup>1</sup>  
杨绍贵<sup>1</sup> 李时银<sup>1</sup>

(1. 南京师范大学环境学院, 南京, 210023; 2. 江苏省水土环境生态修复工程实验室, 南京, 210023)

**摘要** 多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) 衍生物主要是由木材、化石燃料、有机高分子化合物不完全燃烧以及母体 PAHs 在一定条件下转化产生, 是具有持久性有机污染物特征的一类污染物质. 与母体 PAHs 相比, 其赋存浓度虽然更低, 但具有较母体更高的毒性, 因此建立高效以及高灵敏度的 PAHs 衍生物前处理和分析方法具有重要的意义. 随着检测技术的飞速发展, 针对不同基质中各 PAHs 衍生物已经开发出一些较为可靠和新型的分析技术, 但尚未有系统且全面综述 PAHs 衍生物的前处理以及分析方法的工作. 本文综述了近年来环境样品 (水体、固体、生物体) 中 PAHs 衍生物的最新研究进展, 介绍了被广泛运用到实际样品中的前处理技术 (萃取、净化)、分析方法及其方法优化等方面的实例, 并且对现有技术的性能进行了比较, 提出了当前方法存在的缺陷, 最后对未来的研究方向进行了展望.

**关键词** PAHs 衍生物, 样品基质, 萃取, 净化, 分析方法.

## Research progress on pretreatment and analysis methods of polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives in environmental samples

CAO Xiaoyu<sup>1</sup> KONG Xiangcheng<sup>1</sup> CHEN Xianxian<sup>1</sup> CHENG Xinying<sup>1</sup>  
HE Huan<sup>1,2\*\*</sup> LI Huiming<sup>1</sup> YANG Shaogui<sup>1</sup> LI Shiyin<sup>1</sup>

(1. School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing, 210023, China; 2. Jiangsu Engineering Lab of Water and Soil Eco-remediation, Nanjing, 210023, China)

**Abstract** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) derivatives are mainly produced by incomplete combustion of wood, fossil fuels, organic polymer compounds and the conversion of parent PAHs under certain conditions, which is type of pollutant with persistent organic pollutants' (POPs) characteristics. Compared with the parent PAHs, although the concentration of the PAHs derivatives is lower, they have higher toxicity. Therefore, it is of great significance to establish efficient and sensitive PAHs derivatives pretreatment and analysis methods. With the rapid development of detection technology, some more reliable and new analytical techniques have been developed for various PAHs derivatives in different matrices, but there has not been a systematic and comprehensive review of the pretreatment and analysis methods of PAHs derivatives. This study

2021年4月23日收稿 (Received: April 23, 2021).

\* 国家自然科学基金 (41671493) 和中国科学院 B 类战略性先导科技专项 (XDB40020100) 资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (41671493) and the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (XDB40020100).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 025-85891755, Email: huanhe@njnu.edu.cn

reviews the developments of PAHs derivatives in environmental samples (water, solid, biological) studied in recent years, introduces examples of pre-processing (extraction, purification), analysis methods and optimization measures that are widely used in actual samples, and evaluates the performance of existing technologies. After comparing, put forward the shortcomings of the current method, and finally look forward to the future research direction.

**Keywords** PAHs derivatives, sample matrix, extraction, clean-up, analytical methods.

自从美国环保署将 16 种具有代表性的多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs)作为优先控制污染物<sup>[1]</sup>,人们开始逐渐重视环境中芳香烃类持久性有机污染物.目前,随着分析科学的发展及环境要求的提高,人们发现许多毒性更强的 PAHs 衍生物未受到足够的关注.这些衍生物和母体 PAHs 一样,广泛存在于人类环境中,虽然浓度更低,但具有更高的遗传毒性、致突变性和致癌性<sup>[2]</sup>,时刻威胁着人们的身体健康.例如大气中的硝基 PAHs 会引起染色体突变<sup>[3]</sup>,含氧 PAHs 易与人体中蛋白质结合,使细胞过早的凋亡<sup>[4]</sup>,与母体 PAHs 相比,其衍生物具有更高的生物毒性.因此有必要对环境中存在的 PAHs 衍生物进行检测和分析.

PAHs 衍生物主要包括硝基 PAHs(nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, NPAHs),羟基 PAHs(hydroxy polycyclic aromatic hydrocarbons, OH-PAHs),氧化 PAHs(oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons, OPAHs),羧基 PAHs(carboxylic polycyclic aromatic hydrocarbons, COOH-PAHs)以及一些含氯(Cl),硫(S)的杂环 PAHs 等<sup>[5]</sup>,这些衍生物可以存在于几乎所有的环境介质以及食物中,如在土壤、水体和大气颗粒物中都曾发现 PAHs 衍生物的踪影<sup>[2]</sup>.由于所处的环境基质不同,衍生物的性质和存在形式会有很大变化,对此相应的前处理和分析方法也会发生改变<sup>[6]</sup>.此外 PAHs 衍生物种类复杂,浓度一般的比母体 PAHs 低 1—2 个数量级,而之前的研究多以某一种单一衍生物为研究对象,缺乏对衍生物分析方法的全面研究<sup>[7]</sup>.

本文重点综述了近年来对不同基质中 PAHs 衍生物的前处理及分析方法,为发展更加精密高效的检测方法提供思路,并且对今后的研究趋势进行展望,以期 PAHs 衍生物的研究提供一定的参考.

## 1 水样的前处理方法(Pretreatment method of water sample)

PAHs 衍生物主要包含—OH, —S,—Cl, —NO<sub>2</sub> 基团,与母体 PAHs 相似,其在水体中主要呈现出 3 种状态,即吸附在固体颗粒物上,呈乳化状态或直接溶解于水体中<sup>[8]</sup>,先前对水体中 PAHs 衍生物的前处理研究都是基于液液萃取(Liquid-liquid extraction, LLE)和固相萃取以及相应的吸附柱富集技术开展的研究.

LLE 是利用 PAHs 衍生物在水溶液和有机溶剂中的分配系数不同从而将其从水体中萃取出来,虽然提取过程中会消耗大量的有机溶剂,但通常回收率和稳定性都能达到一定的要求.李贵洪等<sup>[9]</sup>在研究地下水中 3 种含氮 PAHs 衍生物和一种含氯衍生物时,将 LLE 和固相萃取(Solid-phase extraction, SPE)两种方法进行了一定优化并对比,结果显示对于不同极性的 PAHs 衍生物 LLE 有着更加稳定的萃取效果.此外,除了萃取溶剂的变化,水体性质的改变也可能影响到 PAHs 衍生物的回收率,Letzel 等<sup>[10]</sup>通过研究发现在水体中加入少量的氯化钠可以促使目标物向有机溶剂中转移,Wang 等<sup>[11]</sup>萃取 OH-PAHs 的实验也验证了这一结论,但李贵洪等<sup>[9]</sup>在实验过程中发现随着氯化钠加入,PAHs 及其含氮,氯衍生物的回收率并未有明显提高,其影响因素有待进一步的研究.基于 LLE 的原理,液液微萃取也受到很大的关注,液液微萃取能够将萃取与浓缩步骤相结合<sup>[12]</sup>,可有效提取低浓度的 PAHs 衍生物,相对 LLE 更加高效、环保.目前主要的液液微萃取模式有单滴液相萃取、分散液相微萃取和顶空液相微萃取等.

近些年 SPE 和固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)技术快速发展并得到普及.对于水体样品中,SPME 能够很好的消除干扰物质且节约了大量的有机溶液和萃取时间,但难点在于固相萃取柱的选择;SPME 是在 SPE 的基础上发展而来,但原理并不相同,其主要是利用待测物在固定相和水相之间的平衡分配,因而不能将待测物质完全萃取出来,但其能够将取样、萃取、浓缩和进样集于一体,测

定快速高效且克服了 SPE 回收率低, 吸附孔道易堵塞的缺点. 目前国内外关于 SPME 的研究, 主要集中在改进萃取条件(如萃取温度、萃取时间、盐效应和溶液的 pH)和涂层的优化及开发上, 由于 SPME 萃取的过程主要依赖于分析物在涂层和样品中的分配系数, 因此涂层材料是最为关键的影响要素. 例如 Kong 等<sup>[13-14]</sup>在利用 SPME 萃取水体中 NPAHs 时主要对其涂层进行了选择研究, 实验首先对比了 5 种不同商用纤维的萃取效率并对其他因素进行了优化, 最终研究表明 65  $\mu\text{m}$  的聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯(PDMS/DVB)纤维作涂层材料具有较高的提取效率, 此后对材料进一步改进, 通过溶剂热合成、搅拌和球磨方法合成自制出三种 ZIF-8 材料将其应用到提取水体中 NPAHs, 最后发现水热法合成的 ZIF-8 纤维提取能力较好.

液液萃取、固相萃取以及在两者基础上发展而来的液液微萃取和固相微萃取是目前水体中 PAHs 衍生物前处理的主要方法, 表 1 中总结了近年来采用不同前处理方法的研究.

表 1 近年来不同前处理方法处理水体中 PAHs 衍生物

分析物 Analytical substance	萃取方法 Extraction method	萃取条件 Extraction conditions	回收率 Recovery	文献 References
PAHs, NPAHs, Cl-PAHs	液液萃取	二氯甲烷溶剂萃取3次, 第1次萃取液体积50 mL, 第2、3次, 萃取液体积均为30 mL	60%—120%	[9]
OH-PAHs	液液微萃取	提取溶剂甲苯:环己烷(1:1)加入10% MSTFA, 样品溶液的离子强度调节至30% NaCl, pH=2, 搅拌速度350 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	82%—117%	[11]
NPAHs		甲醇为分散溶剂, 1-十二醇为提取溶剂, 温度35 $^{\circ}\text{C}$ , 混合液涡旋后3000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10 min, 并冰浴5 min取顶部的固化漂浮有机溶剂	95%—100%	[15]
NPAHs, OPAHs		水样温度35 $^{\circ}\text{C}$ , 丙酮为分散溶剂, 二氯甲烷为萃取溶剂, 涡旋后甲醇分散乳液, 干燥后用在乙腈中保存	95%—98%	[16]
Cl-PAHs	固相萃取	乙烯/二乙烯共聚物的为填料萃取柱, 流速2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 10 mL超纯水; 甲醇(4:1)清洗, 5 mL超纯水淋洗并低真空度抽干SPE柱, 用6 mL正己烷:二氯甲烷(4:1)洗脱	78%—106%	[17]
NPAHs		二氯甲烷、甲醇和蒸馏水(各20 mL)以100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度进行萃取. NPAHs用10 mL DCM以100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度进行洗脱. 将二氯甲烷溶液蒸发至干, 残留物溶解在乙腈中	90%—101%	[18]
NPAHs		以C18作为吸附剂, DCM为萃取溶剂进行固相萃取	71%—103%	[19]
PAHs, NPAHs	固相微萃取	ZIF-8SPME作涂层, 样品调节pH=6, 35 $^{\circ}\text{C}$ 萃取45 min, 萃取后SPME纤维进GC分析, 解吸温度260 $^{\circ}\text{C}$ , 解吸时间5 min	70%—105%	[13]
NPAHs		采用PDMS纤维直接萃取, 搅拌速度1250 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 提取时间45 min, 不另外加入NaCl	91%—102%	[20]
NPAHs		65 $\mu\text{m}$ PDMS/DVB纤维在55 $^{\circ}\text{C}$ 下直接萃取, 搅拌速度1150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 提取时间35 min	66%—112%	[14]

## 2 固体样品的前处理方法(Pretreatment method for solid samples)

迄今为止, 全球大多数国家仍未将 PAHs 衍生物列入环境质量标准中, 但国内外对于环境中 PAHs 衍生物的报道却显著增加, 主要集中于土壤<sup>[21]</sup>, 大气颗粒物<sup>[22]</sup> 以及灰尘<sup>[23]</sup> 等固体颗粒物中. 一方面在于这些固体颗粒物可容纳有机污染物相对其他基质中更为稳定, 另一方面在于它们的微小粒径使其拥有更大的比表面积<sup>[24]</sup>, 单位质量物质中可以赋存更多污染物且组分复杂. 因此在分析之前需要对颗粒物进行前处理, 从而去除干扰物质, 消除其对分析系统不利的组分<sup>[25]</sup>, 前处理主要包括了提取浓缩和净化两个步骤.

### 2.1 PAHs 衍生物的萃取方法

对于固体颗粒物过去常用的萃取方法有超声提取、索氏提取法和真空升华法, 这些传统方法广泛应用于 PAHs 的萃取<sup>[26]</sup>. 与 PAHs 相比其衍生物分子量偏大, 环境浓度更低导致其利用传统方法进行萃取回收率较低, 且这些方法需要消耗大量有机溶剂, 操作较为繁琐, 因此在大多数 PAHs 衍生物研究中采用了新型的提取方法或对传统方法进行了一定的改进.

近年来, 加压流体萃取(pressurized fluid extraction, PFE)和超临界流体萃取技术已经相对成熟. 其中 PFE 是在高温高压条件下, 利用有机溶剂进行萃取的自动化方法, 其优点在于有机溶剂用量少<sup>[27]</sup>,

对 PAHs 衍生物的回收率也较传统手工方法高. 而 SFE 主要是利用一种压力高于临界压力且温度也高于临界温度的流体与需要分离的物质相接触, 然后改变温度和压力, 使萃取物质在超流体中的溶解度发生改变, 从而实现物质分离, 且超临界流体无毒无污染还可循环使用<sup>[28]</sup>, Castells 等<sup>[29]</sup> 利用甲苯改良过的超临界流体 CO<sub>2</sub> 萃取大气颗粒物及气溶胶中极性较大的 PAHs 衍生物(主要包括硝基和氧化 PAHs), 与传统的超声萃取方式相比其富集效果更佳.

此外微波萃取(microwave assisted extraction, MAE)出现在一些报道中并取得了良好的效果. Walgraeve 等<sup>[30]</sup> 以二氯甲烷(dichloromethane, DCM)为萃取溶剂, 利用 MAE 提取大气颗粒物中的含氧 PAHs 并将其与传统提取方式进行了对比. Du 等<sup>[31]</sup> 也使用了微波加速提取系统, 用正己烷(*n*-hexane, HEX)和丙酮(acetone, ACE)作为溶剂同时提取了大气颗粒物中的 NPAHs 和 OPAHs, 取得较好的提取效果. 在 Barrado<sup>[32]</sup> 的实验中, 通过对比 MAE 与索氏提取法提取大气颗粒物中的 OH-PAHs 的效率, 结果也证实了微波提取操作简单, 提取效果更好. 但总的来看通过微波提取 PAHs 衍生物的数据仍然较少, 其提取潜力有待开发.

## 2.2 PAHs 衍生物的净化方法

固体颗粒物经过提取后其目标污染物和干扰物质一般会保存在有机溶剂中, 需通过净化步骤去除杂质. 常用的净化方法有 SPE<sup>[21, 33-35]</sup>、凝胶渗透色谱净化<sup>[36]</sup>、层析柱净化<sup>[37-38]</sup> 以及其相互结合形成的协同净化方式, 其中层析柱利用化合物在液相和固相之间分配的不同进行分离, 是最早利用且最为广泛使用的净化方式之一.

SPE 技术与传统 LLE 相比目标分析物的回收率较高且溶剂用量少<sup>[39]</sup>, 因而得到了广泛的运用. 其主要作用机理是利用吸附剂和洗脱溶剂的极性不同对目标物进行选择吸附和选择性洗脱以达到净化的目的, 因此决定净化效果好坏的主要因素在于吸附剂, 淋洗溶剂以及洗脱溶剂的选择. 国内外学者通过对 PAHs 衍生物物化性质的研究得出目前效果较好的吸附剂有 C<sub>18</sub>、佛罗里硅土、氨丙基, 中性氧化铝和二氧化硅等. 常用的洗脱溶剂按照其极性排序有 HEX、DCM、ACE、乙腈(acetonitrile, ACN)和甲醇(methanol, MeOH)等. 为了进一步提高洗脱的效果, 这些有机溶剂又可以以不同的比例进行混合使用, 因此针对不同的 PAHs 衍生物, SPE 所用的有机溶剂也会有较大差异. 例如 Guo 等<sup>[33]</sup> 利用 SPE 萃取含氧官能团物质时发现单纯的利用 Hex 或者极性较大的 MeOH 溶剂进行洗脱其效果都不佳, 但加入一定量的 DCM 后回收率会得到较大提高. 此外在对土壤颗粒中 OPAHs 进行萃取时, Pulleyblank<sup>[21]</sup> 使用氨丙基萃取柱并利用 DCM 进行洗脱, 发现极性较强的 DCM 溶剂的确可以提高 OPAHs 的回收率, 但当其用作唯一洗脱剂时, 会导致过早洗脱 NPAHs. 基于此, Han 等<sup>[34]</sup> 在研究底泥样品中 NPAHs, OH-PAHs, OPAHs 时将其目标物分两步洗脱, 即首先运用 HEX:DCM(1:1)洗脱 PAHs、NPAHs 以及 OPAHs, 接着再用 DCM 和 MeOH(1:1)来洗脱极性更大的 OH-PAHs, 从而实现目标物的分离; 与此类似 Cochran 等<sup>[35]</sup> 在研究大气颗粒物过程中对于微极性部分(NPAHs 等)采用了 DCM 进行洗脱, 而针对极性部分(醇类和 OPAHs)主要用 DCM 和极性溶剂(ACE、CH<sub>3</sub>OH 等)进行混合洗脱, 但具体比例还需根据情况调整, 这也表明固相萃取在分离不同目标衍生物时具有很大的提升空间. 目前, 进行前处理时, 萃取和净化方法对固体颗粒物样品中 PAHs 衍生物回收效率具有重要作用, 表 2 就近几年所采用的不同前处理方法进行了总结.

表 2 近年来不同前处理方法处理固体颗粒物中 PAHs 衍生物

Table 2 Recent pretreatment methods used to analyze polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in solid samples

样品基质 Sample matrix	分析物 Analytical substance	萃取方法 Extraction method	净化方法 Purification method	回收率 Recovery	文献 References
大气颗粒物	OPAHs, NPAHs	加速溶剂萃取	硅胶层析柱	40%—120%	[40]
	PAHs, NPAHs, OPAHs, OH-PAHs	索氏提取	固相萃取(NH <sub>2</sub> )	60%—100%	[35]
	NPAHs, OPAHs	索氏提取	硅胶和氧化铝层析柱	76%—104%	[41]
	OPAHs, NPAHs	微波提取	硅胶和氧化铝层析柱	83%—108%	[31]

续表 2

样品基质 Sample matrix	分析物 Analytical substance	萃取方法 Extraction method	净化方法 Purification method	回收率 Recovery	文献 References
土壤	OPAHs、OH-PAHs、 COOH-PAHs	超声提取	固相萃取(NH <sub>2</sub> 及Silica)	70%—150%	[21]
	OPAHs	加速溶剂萃取	硅胶层析柱	55%—114%	[42]
	Cl-PAHs	加速溶剂萃取	凝胶渗透色谱	64%—118%	[36]
城市灰尘	NPAHs、CPAHs、OH-PAHs	加速溶剂萃取	硅胶和氧化铝混合层析柱	80%—111%	[23]
	Cl-PAHs、Br-PAHs	索氏提取法	固相萃取(Silica)	39%—121%	[37—38]
室内灰尘	NPAHs、OPAHs	索氏提取法	硅胶和氧化铝混合层析柱	87%—112%	[43]
	Cl-PAHs	索氏提取法	固相萃取(活性炭混合硅胶)	60%—120%	[44]
底泥	NPAHs、OPAHs、OH-PAHs	加速溶剂萃取	固相萃取(NH <sub>2</sub> 及Alumina-N)	53%—114%	[34]

### 3 生物样品的前处理方法(Pre-treatment methods of biological samples)

生物体可以从其生活的环境(包括受污染的水相, 沉积物以及气溶胶)中摄入或者吸收 PAHs 衍生物, 且大多数生物不能通过自身的新陈代谢过程将这些有机污染物排出体外, 故会造成在其体内累积, 不仅会使生物本身健康受到影响, 还会由此进入食物链. 其中植物主要通过其叶片及根部吸收大气和土壤中的 PAHs 及衍生物并累积体内<sup>[45]</sup>, 对于环境中的芳香烃类污染物, 某些植物可以起到生物指示剂的作用<sup>[46]</sup>, 因此对生物体中 PAHs 及其衍生物的研究越来越引起人们的关注.

关于提取生物体中 PAHs 衍生物的研究主要集中在某些水生生物, 提取方法以化学法为主, 即将生物体制成颗粒状混合均匀, 后利用超声提取<sup>[47-49]</sup>、加速溶剂萃取<sup>[50-51]</sup>等方法并按固体颗粒物的方法进行提取, 最终其检出浓度也受到生长环境, 生物种类等多种因素影响. 例如贻贝作为一种众所周知的 POPs 累积者, 已被用于污染物监测的国际项目中<sup>[52]</sup>, Uno 等<sup>[47]</sup>对贻贝中的 NPAHs 进行了监测, 其前处理的主要流程包括: 取冻干均质后的贻贝软组织, 利用 DCM:MeOH(3:1)作为萃取溶剂超声提取, 将提取物溶于 Hex 中通过层析柱净化, 最后采用 ACE 和 Hex 混合溶剂洗脱 NPAHs, 最终贻贝中 NPAHs 的回收率达到了 75%—111%. 余刚等<sup>[48]</sup>在提取草鱼体内 NPAHs 时, 先用蒸馏水进行冲洗, 清除水体中污染物的干扰, 后将鱼体进行剪碎研磨成固体颗粒物混匀, 再以乙腈和石油醚作为萃取溶剂利用超声萃取和硅胶层析柱分离, 最终应用该方法提取 NPAHs 的回收率也能达到 82.1%—90.4%. 与之类似, Huang 等<sup>[49]</sup>将整个鱼体冷冻干燥并进行均质化, 利用 DCM:Hex(4:1)作为萃取溶剂超声提取 PAHs 及其硝基衍生物, 之后再通过弗罗里硅土柱进行固相萃取分离出目标化合物, 整个方法回收率达到了 77%—89%. 此外也有研究对生物体不同部位的 PAHs 衍生物进行检测, Bandowe 等<sup>[51]</sup>在调查鱼体中 PAHs 和 OPAHs 时将肌肉组织和肠道+腮组织进行分离, 分别采用加速溶剂萃取和固相萃取净化, 最终发现肠道和腮中 PAHs 及其衍生物浓度稍高于肌肉, 表明 OPAHs 在生物体不同部位的赋存浓度存在差异. 随着研究的深入, 血浆、血清、尿液、组织等生物样本中 PAHs 衍生物的检测成为重要的热点前沿, 一方面由于生物体体液及代谢物中的 PAHs 衍生物能够更直接反应其在现实生活中的暴露水平, 另一方面也在于血液及其他生物体体液中的 PAHs 衍生物含量远低于尿液和机体, 因此一般的前处理及分析方法很难进行灵敏、准确的测定. Zhang 等<sup>[53]</sup>在人体尿液中的 OH-PAHs 进行检测时, 为克服磁性固相萃取过程中填料不均匀, 不稳定, 易结块的问题, 制备了一种阳离子共价有机框架磁性纳米颗粒作为磁性 SPE 吸附剂, 使回收率稳定在 93.3%—121.3%. 但目前而言大多数方法在前处理中需要对生物体体液中的 PAHs 衍生物进行水解, 得到游离态的目标化合物, 不仅消耗时间, 而且检测限不够理想. 对此, Sun 等<sup>[54]</sup>在对 OH-PAHs 含量极低的血浆样品检测过程中, 通过合成一系列新型多通道稳定同位素衍生剂, 在提高检测灵敏度和准确性的同时大大降低了经济和时间成本, 后采用磁性分散 SPE 进行富集净化, 最终该方法测定 OH-PAHs 的回收率达到 91.7%—108.4%, 且检测限也能低至 0.1—0.5 pg·mL<sup>-1</sup>.

植物特别是蔬菜、水果等农产品中 PAHs 衍生物的检测和风险评估也逐渐受到广泛关注. 王丽等<sup>[55]</sup>对蔬菜中的卤代 PAHs(X-PAHs)进行了调查, 首先选用 Hex 作为萃取溶剂对冻干粉末化的样品进行超

声萃取,后利用 N-丙基乙二胺(PSA)和 C18 的混合物作为吸附剂进行了 SPE 净化,最终 11 种 X-PAHs 的回收率为 81.99%—109.77%,该前处理方法应用于玉米,大豆等其他植物基质中 X-PAHs 的萃取,回收率也能够达到 72.6%—119.7% 之间,均获得良好的效果.在检测植物中的 NPAHs 时,Deng 等<sup>[56]</sup>也提出了一种快速、简便、廉价、有效耐用和安全的前处理及分析方法,他们以蔬菜作为样本经过粉碎,ACN 为提取溶剂进行超声提取,PSA 为吸附剂固相萃取处理后,测得的 NPAHs 回收率能保持在 85% 以上.此外,相对于动物,植物经过有机溶剂提取后会掺杂较多的色素和大分子油脂成分,因此净化环节相对重要.通常采用的净化方法除了 SPE 和层析柱外,凝胶渗透色谱净化法能够按照溶质的空间结构大小进行分离,再对不同分段进行收集,可以有效去除样品中的大分子基质和小分子的干扰物<sup>[57]</sup>,因此在去除脂质和色素方面有较好的效果<sup>[58]</sup>.佟玲等<sup>[59]</sup>在提取农作物中 PAHs 时,以 DCM 为流动相,利用 GPC 去除玉米中的色素等干扰物,取得了较好的净化效果且能够适用于其他谷物的日常分析,但目前大多报道主要针对植物体中典型 PAHs 的前处理,其衍生物还需做进一步研究.

#### 4 PAHs 衍生物的检测方法(Detection method of PAHs derivatives)

检测 PAHs 衍生物的常用方法有气相色谱质谱法<sup>[6,34,60-61]</sup>(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、高效液相色谱法<sup>[62]</sup>(high performance liquid chromatography, HPLC)、液相色谱质谱法<sup>[34,63]</sup>(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)等一系列色谱分析方法,相对于传统的电化学分析方法<sup>[64]</sup>,其选择性和灵敏度更高,但由于 PAHs 衍生物种类繁多,针对不同类型衍生物的分析方法也存在一定差异且都需要进一步探究,下面就针对几种典型衍生物的分析方法进行论述.

##### 4.1 卤代 PAHs 的检测方法

国内外对于环境中 X-PAHs 常用的分析检测方法主要集中于气相色谱质谱法和液相色谱法.其中 GC-MS 是将气相色谱的高分辨率与质谱的高灵敏度相结合,在选择性离子检测(SIM)模式下能够削弱环境基质的干扰,从而对混合组分中 X-PAHs 定性定量分析<sup>[65]</sup>,是目前 X-PAHs 研究中运用最广泛的仪器分析方法.在 GC-MS 中根据质谱仪工作原理可以分为气相色谱-三重串联四极杆质谱联用仪和气相色谱-高分辨质谱法等,其鉴别能力、检测限和分析成本等也会有所差异.因此选择一种高效且实用的方法至关重要.例如 Horii 等<sup>[66-68]</sup>使用了气相色谱-高分辨率质谱法在 SIM 模式下对环境样品中 Br-PAHs 和 Cl-PAHs 进行了检测,对于单氯代至三氯代 PAHs 的浓度都能很好的检出. Ieda 等<sup>[69]</sup>首次通过二维气相色谱结合高分辨率飞行时间质谱对环境样品中 30 种氯/溴 PAHs 进行了监测,期间发现了 10 种新的高氯代 PAHs.整个分析系统不仅能对未知 X-PAHs 进行精确的质量测定和强有力的鉴定,而且能够在一次进样条件下同时检测 1000 多种卤素化合物,为以后的研究提供了很大的帮助.但是,二维气相色谱-飞行时间质谱仪价格昂贵,并不适用于常规检测.对此郑继三<sup>[44]</sup>和张晶华<sup>[17]</sup>利用一般低分辨率 GC-MS 联用在 SIM 模式下检测了 Cl-PAHs,其检出限分别达到 0.04—0.17 ng·g<sup>-1</sup> 和 0.013—0.592 ng·L<sup>-1</sup>,该方法实用性较强,分析成本低,但准确定量存在一定困难.介于上述 2 种 GC-MS 的优劣势,目前开发出一种气相色谱串联三重四极杆质谱联用方法,其主要通过对目标物中特征离子裂解生成子离子的二级质谱进行检测<sup>[60]</sup>,有着比气相色谱-高分辨率质谱法更便宜的硬件设施以及比一般 GC-MS 联用更高的灵敏度<sup>[61]</sup>,在对 X-PAHs 检测方面具有很大的发展潜力.

除了 GC-MS 外,也有研究采用液相色谱测定了环境中的 X-PAHs.王金成等<sup>[62]</sup>在测定自来水中 Cl-PAHs 时尝试采用了高效液相色谱-荧光检测技术.该方法首次对 6 种 Cl-PAHs 的荧光激发和荧光发射光谱进行了确定,其检出限达到了 0.3—0.5 ng·L<sup>-1</sup>,定量限为 1.1—16.7 ng·L<sup>-1</sup>.与之相似,李贵洪等<sup>[9]</sup>也利用了超高效液相色谱法(ultra-high performance liquid chromatography, UHPLC)对地下水中的 Cl-PAHs 进行检测.该方法以 ACN 和纯水为流动相,选用 ACQUITY UPLC BEH Shield RP18 色谱柱,检测效率比一般 HPLC 提高了一倍,因此可作为环境样品的批量检测方法.

##### 4.2 硝基 PAHs 的检测方法

与 X-PAHs 相类似,环境样品中 NPAHs 的分析也大多采用 GC-MS 和 HPLC 结合质谱或荧光色谱.

由于 NPAHs 易于挥发(沸点一般在 305—500 °C),故 GC 可将其很好的分离<sup>[12]</sup>. 目前常用于 NPAHs 分离的商用气相色谱柱主要包括了 DB-5MS, RTX-5SiMS, HP-5MS, DB-17MS 以及 CP-SIL19CB 等. 在色谱柱固定相选择方面, Bezabeh 等<sup>[70]</sup>对 5% 和 50% 的苯基甲基聚硅氧烷进行研究,利用 GC-MS 在负离子化学电离(negative ion chemical ionization, NICI)模式下对 NPAHs 进行了分离. 结果显示 50% 的苯基甲基聚硅氧烷作为固定相所测得的 NPAHs 种类更多,主要在于其能够更好的分离多种 NPAHs 异构体<sup>[71]</sup>,且分辨率也更高. 在检测系统选择方面, Castells 等<sup>[29]</sup>将气相色谱-电子检测捕获器和 GC-MS 对 NPAHs 的检测进行了对比,结果显示电子捕获器的检测结果往往偏高,并不适合 NPAHs 的分析. 目前 GC-MS 检测过程中,常用的离子源有电子电离(electron ionization, EI)和 NICI,其中 NICI 离子源可以捕获负电子形成负离子,在电离过程中受到的干扰少,灵敏度和信噪比高<sup>[72]</sup>. Han 等<sup>[34]</sup>在检测 NPAHs 时,发现使用 NICI 比 EI 的灵敏度高出两个数量级<sup>[34, 70]</sup>,且能够测出 EI 模式下无法测得的一些高分子量 NPAHs. 根据报道,当 NPAHs 赋存于吸附树脂<sup>[73]</sup>及河底沉积物<sup>[34]</sup>时,在 NICI 模式下进行检测,其定量限达到 0.002—0.067 ng·g<sup>-1</sup>,此外在其他基质中其检测限有可能更低<sup>[35, 74]</sup>. 因此在检测浓度较低的 NPAHs 时,GC-NICI-MS 被认为是最佳方法之一. 随着对检测技术的发展和要求的提高,一些新的 GC-MS 方法也不断提出. Tang 等<sup>[75]</sup>首次采用了一种以可调谐紫外飞秒激光为电离源的气相色谱结合多光子电离飞行时间质谱(GC/MPI/TOF-MS)对 NPAHs 进行检测,实验中发现当激光的脉冲能量较高时仪器灵敏度将进一步提高,可以很好抑制干扰物所产生的背景信号,可用于环境基质中 NPAHs 的痕量分析. 此外,大气压气相色谱与飞行时间质谱联用仪(APGC-MS/Q-TOF)<sup>[76]</sup>以及电子单色质谱法<sup>[77]</sup>也开始被尝试用于 NPAHs 的检测.

随着气相色谱的广泛应用,检测过程中发现某些 NPAHs 在高温下容易发生分解,且当其分子量大于 300 amu 时挥发性较低<sup>[78]</sup>,对此 GC 很难进行准确分析,对此 HPLC 受到一定青睐. 其中液相色谱荧光检测法灵敏度高、选择性好,很早之前就得到应用<sup>[79-82]</sup>. 但 NPAHs 本身并无明显的荧光信号,检测之前需通过铂或铈催化剂进行还原,在转化过程中催化剂的中毒或浸出会大大影响结果的准确度,该方法还需进一步改进,精密度有待提高. 与之类似,HPLC 结合紫外分光光度法也被用作 NPAHs 的检测<sup>[83]</sup>,但存在灵敏度较低、不确定影响多等缺陷. LC-MS 在一定程度上克服了上述的缺陷,其抗干扰能力强,即使定性离子未完全分离也能够准确定性定量,因此得到广泛运用. LC-MS 中常用的电离源有大气压光电离(APPI)、电喷雾电离(ESI)以及大气压化学电离(APCI)<sup>[84]</sup>,其中 APPI 相比其他两种更具潜力<sup>[63]</sup>. Lung 等<sup>[85]</sup>首次将 UHPLC-APPI-MS/MS 技术应用于 NPAHs 和 PAHs 的同时分析,其过程与使用 GC-NICI-MS 进行对比. 结果显示 UHPLC-APPI-MS/MS 不仅具有更低的检测限,其检测时间更是不到气质方法的一半,此外该方法也未出现强烈的基质效应,在环境研究中适应性好.

#### 4.3 含氧 PAHs 的检测方法

随着 OPAHs 在动物模型系统中毒理学作用的深入研究,人们也越来越关注它们在环境中的存在形态及赋存水平<sup>[86]</sup>. 目前来看,OPAHs 在环境中的浓度可与某些 PAHs 相当,比 NPAHs 高 1—2 个数量级,但其仪器分析方法仍相对缺乏,大多技术为 PAHs 及其他衍生物分析方法的优化,LC-MS 和 GC-MS 成为主流分析方法. 其中 GC-MS 在检测 OPAHs 时相对 LC-MS 检测限更低<sup>[6]</sup>,目标物的分离度更佳<sup>[87]</sup>,其使用也更加广泛. Connell 等<sup>[6]</sup>分别利用了 LC-APCI-MS 以及 GC-EI-MS 对 24 种 OPAHs 进行检测,结果显示两种方法都能成功对目标化合物进行定量分析. 但 GC/MS 优势更大,主要体现在其对异构体的分离强以及更加完善的标物参考库. 表 3 就近年来利用 GC-MS 和 LC-MS 方法检测环境中的 OPAHs 进行了总结.

表 3 近年来 OPAHs 的 GC-MS 和 LC-MS 检测方法

Table 3 GC/MS and LC/MS detection methods for OPAHs in recent years

样品基质	分析数量	检测方法	检测限	文献
Sample matrix	Analysis number	Detection method	Limit of detection	References
水体	24	GC-EI-MS, 色谱柱DB5-MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)	0.50—50.00 ng·mL <sup>-1</sup>	[6]

续表 3

样品基质 Sample matrix	分析数量 Analysis number	检测方法 Detection method	检测限 Limit of detection	文献 References
水体	24	LC-APCI-MS, 色谱柱phenyl(150 mm×3 mm×3 μm)	2.60—26.00 ng·mL <sup>-1</sup>	[6]
土壤颗粒	18	GC-EI-MS, 色谱柱HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)	0.10—1.60 ng·g <sup>-1</sup>	[88]
烟尘颗粒	9	超高效液相色谱大气压化学电离飞行时间质谱联用(UPLC- APCIToFMS), 色谱柱Waters Acquity UPLC BEH-C1 (100 mm×2.1 mm×1.7 μm)	10.00—1493.00 pg	[84]
生物组织, 沉积物及灰尘颗粒	9	GC-EI-MS, 色谱柱DB5-MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)	0.50—50.00 pg	[89]
	22	GC-EI-MS, 色谱柱DB5-MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)	0.20—27.00 ng·m <sup>-3</sup>	[86]
大气颗粒物	10	GC-NICI-MS, 色谱柱DB5-MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)	3.04—39.10 pg·m <sup>-3</sup>	[90]
	7	GC-EI-MS, 色谱柱Rxi-5-MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)	0.01 μg·L <sup>-1</sup>	[91]

#### 4.4 PAHs 衍生物的高通量筛查技术

环境介质中的 PAHs 衍生物种类繁多且具有不同的物理化学性质, 这对传统的分析技术提出了巨大的挑战, 当前的检测方法亟需更新升级. 高通量筛查技术主要包括可疑物筛查和非靶向识别, 其作为环境分析的热点方法开始逐步应用于 PAHs 衍生物的检测. 与高度依赖标准品的靶向分析相比, 高通量筛查技术不需要标准物质甚至不需要任何先验信息就可对有机物进行测定, 且工作效率高, 能快速进行全面筛查<sup>[92]</sup>. Avagyan 等<sup>[93-94]</sup>就大气颗粒物和木材燃烧过程中的有机物进行了可疑物筛查和非靶向识别, 首次在没有目标标准品的情况下, 通过对比产物离子质量分数、保留时间以及同位素分布特征等信息鉴定出多种 OH-PAHs. 目前可疑物筛查技术需建立在已知筛查清单的基础上, 而非靶向识别技术无需任何先验条件就可通过特征结构分析和离子分析来确定未知物质<sup>[95]</sup>, 与之相对应, 其鉴定过程更耗时耗力、筛查成功率更低且更具有挑战性. 总体来看, 高通量筛查技术在 PAHs 衍生物的检测方面仍处于发展阶段且有很大的上升潜力.

### 5 结论与展望(Conclusion and prospects)

PAHs 衍生物已广泛存在于各种环境基质中, 包括固体基质(大气颗粒物、土壤、沉积物)、水体以及生物体等. 作为一种持久性有机污染物, 他们在自然环境中很难得到有效降解(滞留时间长), 且可以通过食物链不断积累放大, 其研究的难度、污染的复杂性、严重性以及持久性远远高于常规污染物质, 因此加强 PAHs 衍生物的监测及分析工作有很大的意义. 本文就不同环境基质中 PAHs 衍生物的前处理过程进行了总结, 综述了不同衍生物(NPAHs、OPAHs、X-PAHs)的分析方法, 梳理并比较了当前使用较为广泛, 认可度较高的几种检测流程. 总体来说, 环境中的 PAHs 衍生物的研究还需进一步提高其广度和深度.

此外在文献调研过程中发现目前对于 PAHs 衍生物的研究大多侧重其理化性质, 来源以及赋存特点, 有关研究分析方法类的报道相对较少. 基于此, 作者认为今后应该加强以下 4 个方面的研究工作: (1)全面且系统的总结环境基质中可能存在的 PAHs 衍生物类型及理化性质, 判断是否存在尚未发现的新型 PAHs 衍生物, 为其检测研究提供科学依据. (2)调整并优化已知前处理方法和分析条件, 从而提高环境样品中提取分离 PAHs 衍生物的效率、降低仪器分析的检出限和定量限, 以提高方法的可信度. (3)对检测结果良好或相对成熟的方法向着无害化、成本低、效率高的目标进行改进, 以符合绿色环保理念. (4)发展新型的检测技术(包括高分辨质谱中靶向及高通量筛查技术)以满足样品中 μg·mL<sup>-1</sup>、ng·mL<sup>-1</sup> 甚至 pg·mL<sup>-1</sup> 级的痕量分析, 适应现代检测分析要求.

#### 参考文献 (References)

- [1] SHEN H Z, HUANG Y, WANG R, et al. Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6415-6424.
- [2] IDOWU O, SEMPLE K T, RAMADASS K, et al. Beyond the obvious: Environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environment International*, 2019, 123: 543-557.



- [ 3 ] ZHANG Y X, TAO S, SHEN H Z, et al. Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106( 50 ): 21063-21067.
- [ 4 ] BERKTAŞ B M, BIRCAN A. Effects of atmospheric sulphur dioxide and particulate matter concentrations on emergency room admissions due to asthma in Ankara [J]. *Tuberkuloz Ve Toraks*, 2003, 51(3): 231-238.
- [ 5 ] ACHTEN C, ANDERSSON J T. Overview of polycyclic aromatic compounds (PAC) [J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2015, 35(2/3/4): 177-186.
- [ 6 ] O'CONNELL S G, HAIGH T, WILSON G, et al. An analytical investigation of 24 oxygenated-PAHs (OPAHs) using liquid and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(27): 8885-8896.
- [ 7 ] 马涛, 孔继婕, 韩孟书, 等. 环境中硝基多环芳烃的污染现状及其毒性效应研究进展 [J]. *环境化学*, 2020, 39(9): 2430-2440.  
MA T, KONG J J, HAN M S, et al. Review on the pollution status and toxicity effects of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(9): 2430-2440(in Chinese).
- [ 8 ] 宋冠群, 林金明. 环境样品中多环芳烃的前处理技术 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25( 10 ): 1287-1296.  
SONG G Q, LIN J M. Sample pretreatment techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental matrix [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25( 10 ): 1287-1296(in Chinese).
- [ 9 ] 李贵洪, 郭峰, 饶竹, 等. 超高效液相色谱法同时分析地下水中的16种多环芳烃及4种衍生物 [J]. *环境化学*, 2017, 36(6): 1295-1303.  
LI G H, GUO F, RAO Z, et al. Simultaneous determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons and four derivatives in groundwater by ultra-high performance liquid chromatography [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(6): 1295-1303(in Chinese).
- [ 10 ] LETZEL T, PÖSCHL U, WISSIACK R, et al. Phenyl-modified reversed-phase liquid chromatography coupled to atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry: A universal method for the analysis of partially oxidized aromatic hydrocarbons [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(7): 1634-1645.
- [ 11 ] WANG X W, LI Y, CAI F S, et al. Fully automatic single-drop microextraction with one-step extraction and derivatization and its application for rapid analysis of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in seawaters [J]. *Talanta*, 2017, 164: 727-734.
- [ 12 ] SUN C J, QU L L, WU L, et al. Advances in analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in various matrices [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 127: 115878.
- [ 13 ] KONG J J, ZHU F X, HUANG W, et al. Sol-gel based metal-organic framework zeolite imidazolate framework-8 fibers for solid-phase microextraction of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1603: 92-101.
- [ 14 ] KONG J J, HAN M S, LIU Y, et al. Analysis of trace-level nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by solid-phase microextraction with gas chromatography and mass spectrometry [J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41( 12 ): 2681-2687.
- [ 15 ] GUIÑEZ M, MARTINEZ L D, FERNANDEZ L, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop and fluorescence detection for the determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 131: 1-8.
- [ 16 ] GUIÑEZ M, CANALES R, MARTINEZ L D, et al. Solvent-based de-emulsification dispersive liquid-liquid microextraction coupled with UPLC-MS/MS for the fast determination of ultratrace levels of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples [J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(8): 910-919.
- [ 17 ] 张晶华, 原文婷, 高占啟, 等. 固相萃取-气相色谱质谱法测定水体中氯代多环芳烃 [J]. *分析化学*, 2018, 46(10): 1604-1609.  
ZHANG J H, YUAN W T, GAO Z Q, et al. Determination of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water by solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46( 10 ): 1604-1609(in Chinese).
- [ 18 ] MURAHASHI T, ITO M, KIZU R, et al. Determination of nitroarenes in precipitation collected in Kanazawa, Japan [J]. *Water Research*, 2001, 35( 14 ): 3367-3372.
- [ 19 ] CHONDO Y, LI Y, MAKINO F, et al. Determination of selected nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in water samples [J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2013, 61( 12 ): 1276-1274.
- [ 20 ] MEKIKI D, KALOGERAKIS N, PSILLAKIS E. Application of solid-phase microextraction for the analysis of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in water [J]. *Chromatographia*, 2006, 63( 1/2 ): 85-89.
- [ 21 ] PULLEYBLANK C, KELLEHER B, CAMPO P, et al. Recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in contaminated soils using aminopropyl silica solid phase extraction [J]. *Chemosphere*, 2020, 258: 127314.
- [ 22 ] 张俊美. 山东典型地区PM2.5中无机元素、多环芳烃及其衍生物污染特征和氧化潜势 [D]. 济南: 山东大学, 2019.  
ZHANG J M. The pollution characteristics of inorganic elements, polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives, and oxidative potential of PM2.5 in Shandong Province [D]. Jinan: Shandong University, 2019(in Chinese).
- [ 23 ] GBEDDY G, EGODAWATTA P, GOONETILLEKE A, et al. Optimized simultaneous pressurized fluid extraction and in-cell clean-up,

- and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and nitro-, carbonyl-, hydroxy -PAHs in solid particles [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1125: 19-28.
- [24] EINAT F K, YOCHAI A, AMIR K, et al. Ultrafine particles in airways: a novel marker of COPD exacerbation risk and inflammatory status [J]. *International journal of chronic obstructive pulmonary disease*, 2019, 14: 739-740.
- [25] KONEN M E, JACOBS P M, BURRAS C L, et al. Equations for predicting soil organic carbon using loss - on - ignition for north central U. S. soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66(6): 1878-1881.
- [26] 王静. 杭州市空气中PAHs污染源及归宿研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.  
WANG J. Sources and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air of Hangzhou[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004(in Chinese).
- [27] 牟世芬, 刘勇建. 加速溶剂萃取的原理及应用 [J]. *现代科学仪器*, 2001(3): 18-20.  
MOU S F, LIU Y J. The principle and application of accelerated solvent extraction [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2001(3): 18-20(in Chinese).
- [28] 欧阳勋, 陈家玮, 张小岗. 超临界CO<sub>2</sub>流体萃取土壤中污染物的应用研究进展 [J]. *地质通报*, 2010, 29(11): 1655-1661.  
OUYANG X, CHEN J W, ZHANG X G. Advance in supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction of contaminants from soil [J]. *Geological Bulletin of China*, 2010, 29(11): 1655-1661(in Chinese).
- [29] CASTELLS P, SANTOS F J, GALCERAN M T. Development of a sequential supercritical fluid extraction method for the analysis of nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1010(2): 141-151.
- [30] WALGRAEVE C, DEMEESTERE K, DEWULF J, et al. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(15): 1831-1846.
- [31] DU W, CHEN Y C, SHEN G F, et al. Winter air pollution by and inhalation exposure to nitrated and oxygenated PAHs in rural Shanxi, North China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 187: 210-217.
- [32] BARRADO A I, GARCÍA S, BARRADO E, et al. PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs and hydroxy-PAHs in atmospheric aerosol samples: Correlations with season and with physical and chemical factors [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 49: 224-232.
- [33] GUO J H, LI Z N, SANDY A L, et al. Method development for simultaneous analyses of multiple legacy and emerging organic chemicals in sediments [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1370: 1-8.
- [34] HAN M S, KONG J J, YUAN J L, et al. Method development for simultaneous analyses of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro-, oxy-, hydroxy- derivatives in sediments [J]. *Talanta*, 2019, 205: 120128.
- [35] COCHRAN R E, DONGARI N, JEONG H, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy-, nitro-, and hydroxy-oxidation products [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 740: 93-103.
- [36] 原文婷, 高占啟, 孙成. 土壤中6种氯代多环芳烃测定方法的建立及应用 [J]. *环境监测与预警*, 2015, 7(6): 13-17,37.  
YUAN W T, GAO Z Q, SUN C. Method development and application for the determination of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2015, 7(6): 13-17,37(in Chinese).
- [37] CHEN H J, MA S T, YU Y X, et al. Seasonal profiles of atmospheric PAHs in an e-waste dismantling area and their associated health risk considering bioaccessible PAHs in the human lung [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 683: 371-379.
- [38] TANG J, MA S T, LIU R R, et al. The pollution profiles and human exposure risks of chlorinated and brominated PAHs in indoor dusts from e-waste dismantling workshops: Comparison of GC-MS, GC-MS/MS and GC × GC-MS/MS determination methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122573.
- [39] BERRUETA L A, GALLO B, VICENTE F. A review of solid phase extraction: Basic principles and new developments [J]. *Chromatographia*, 1995, 40(7/8): 474-483.
- [40] 魏崇, Benjamin A. Musa Bandowe, Hannah Meusel, 等. 同时测定大气中气态和颗粒态多环芳烃及其含氧/氮衍生物的新方法 [C]//十一届全国气溶胶会议暨第十届海峡两岸气溶胶技术研讨会论文集. 武汉, 2013.  
WEI C, BANDOWE B A M, MEUSEL H, et al. A new method for simultaneous determination of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen/nitrogen derivatives in the atmosphere[C]//10th Cross-strait Workshop for Aerosol Science and Technology, Wuhan, Hubei, China, 2013 (in Chinese).
- [41] LI Y Y, YANG L X, CHEN X F, et al. Indoor/outdoor relationships, sources and cancer risk assessment of NPAHs and OPAHs in PM<sub>2.5</sub> at urban and suburban hotels in Jinan, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 182: 325-334.
- [42] LUNDSTEDT S, BANDOWE B A M, WILCKE W, et al. First intercomparison study on the analysis of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) and nitrogen heterocyclic polycyclic aromatic compounds (N-PACs) in contaminated soil [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 57: 83-92.
- [43] YADAV I C, DEVI N L, SINGH V K, et al. Concentrations, sources and health risk of nitrated- and oxygenated-polycyclic aromatic hydrocarbon in urban indoor air and dust from four cities of Nepal [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 1013-1023.
- [44] 郑继三, 马静, YUICHI HORII, 等. 固相萃取/气相色谱质谱法测定灰尘中的氯代多环芳烃 [J]. *环境化学*, 2012, 31(7): 1101-

- 1107.
- ZHENG J S, MA J, HORII Y, et al. Determination of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in dust by solid-phase extract(SPE) and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(7): 1101-1107(in Chinese).
- [45] 何佳璘, 段永红. 农作物中多环芳烃污染的研究进展 [J]. *山西农业科学*, 2020, 48(7): 1152-1157,1170.
- HE J L, DUAN Y H. Research progress on polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in crops [J]. *Journal of Shanxi Agricultural Sciences*, 2020, 48(7): 1152-1157,1170(in Chinese).
- [46] MANOUSAKAS M, PAPAETHYMIU H, DIAPOULI E, et al. Assessment of PM<sub>2.5</sub> sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnostics [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 155-164.
- [47] UNO S, TANAKA H, MIKI S, et al. Bioaccumulation of nitroarenes in bivalves at Osaka Bay, Japan [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 63(5-12): 477-481.
- [48] 余刚, 徐晓白, 张雨元, 等. 硝基多环芳烃在鱼水系统中的归趋和生物浓缩因子的研究 [J]. *环境科学学报*, 1994, 14(1): 32-38.
- YU G, XU X B, ZHANG Y Y, et al. Fate and bioconcentration factor of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in laboratory fish-water system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1994, 14(1): 32-38(in Chinese).
- [49] HUANG L, CHERNYAK S M, BATTERMAN S A. PAHs, nitro-PAHs, hopanes, and steranes in lake trout from Lake Michigan [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(8): 1792-1801.
- [50] BANDOWE B A M, LEIMER S, MEUSEL H, et al. Plant diversity enhances the natural attenuation of polycyclic aromatic compounds (PAHs and oxygenated PAHs) in grassland soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2019, 129: 60-70.
- [51] BANDOWE B A M, BIGALKE M, BOAMAH L, et al. Polycyclic aromatic compounds (PAHs and oxygenated PAHs) and trace metals in fish species from Ghana (West Africa): Bioaccumulation and health risk assessment [J]. *Environment International*, 2014, 65: 135-146.
- [52] WETZEL D L, van VLEET E S. Accumulation and distribution of petroleum hydrocarbons found in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) in the canals of Venice, Italy [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48(9/10): 927-936.
- [53] ZHANG W F, ZHANG Y H, ZHANG G R, et al. Facile preparation of a cationic COF functionalized magnetic nanoparticle and its use for the determination of nine hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in smokers' urine [J]. *The Analyst*, 2019, 144(19): 5829-5841.
- [54] SUN L P, ZHU S Y, ZHENG Z J, et al. 9-Plex ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry determination of free hydroxyl polycyclic aromatic hydrocarbons in human plasma and urine [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1623: 461182.
- [55] 王丽. 农产品中多环芳烃及卤代多环芳烃残留的检测方法和应用[D]. 重庆: 西南大学, 2013.
- WANG L. Study on analysis methodology of polycyclic aromatic hydrocarbons and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbon residues in agricultural products and application[D]. Chongqing: Southwest University, 2013(in Chinese).
- [56] DENG K L, CHAN W. Development of a QuEChERS-based method for determination of carcinogenic 2-nitrofluorene and 1-nitropyrene in rice grains and vegetables: A comparative study with benzo[a]Pyrene [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(9): 1992-1999.
- [57] 马可婧, 张国祯, 李小燕. 弗罗里硅土净化和凝胶色谱净化在土壤苯并(a)芘测定中的应用 [J]. *环境监测管理与技术*, 2017, 29(2): 41-44.
- MA K J, ZHANG G Z, LI X Y. Application of florisil purification and GPC purification in determination of benzo(a) Pyrene in soil [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2017, 29(2): 41-44(in Chinese).
- [58] 傅红雪, 王峰, 陈万勤. 食用油中多环芳烃的研究进展 [J]. *食品工业*, 2020, 41(4): 272-276.
- FU H X, WANG F, CHEN W Q. Review on polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in edible oils [J]. *The Food Industry*, 2020, 41(4): 272-276(in Chinese).
- [59] 佟玲, 周瑞泽, 吴淑琪, 等. 加速溶剂提取凝胶渗透色谱净化气相色谱质谱快速测定玉米中多环芳烃 [J]. *分析化学*, 2009, 37(3): 357-362.
- TONG L, ZHOU R Z, WU S Q, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in corn using accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 37(3): 357-362(in Chinese).
- [60] ANDERSON K A, SZELEWSKI M J, WILSON G, et al. Modified ion source triple quadrupole mass spectrometer gas chromatograph for polycyclic aromatic hydrocarbon analyses [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1419: 89-98.
- [61] 莫李桂, 马盛韬, 李会茹, 等. 气相色谱/三重四极杆串联质谱法检测土壤中氯代多环芳烃和溴代多环芳烃 [J]. *分析化学*, 2013, 41(12): 1825-1830.
- MO L G, MA S T, LI H R, et al. Determination of chlorinated-and brominated-polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples by gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(12): 1825-

1830(in Chinese).

- [62] 王金成, 樊芸, 卢宪波, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定自来水中氯代多环芳烃和多环芳烃 [J]. *环境化学*, 2018, 37(9): 1987-1993.  
WANG J C, FAN Y, LU X B, et al. Solid-phase extraction combined with HPLC for the determination of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in tap water samples [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(9): 1987-1993(in Chinese).
- [63] ROBB D B, BLADES M W. State-of-the-art in atmospheric pressure photoionization for LC/MS [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 627(1): 34-49.
- [64] BAREK J, PUMERA M, MUCK A, et al. Polarographic and voltammetric determination of selected nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 393(1/2/3): 141-146.
- [65] 高占啟, 杨雪, 彭英. 新型有机污染物氯代多环芳烃分析方法及其污染现状研究进展 [J]. *环境化学*, 2016, 35(2): 287-296.  
GAO Z Q, YANG X, PENG Y. Analytical methods and pollution status of a new class of organic contaminants-chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(2): 287-296(in Chinese).
- [66] HORII Y, OHURA T, YAMASHITA N, et al. Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from industrial areas in Japan and the United States [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 57(4): 651-660.
- [67] HORII Y, OK G, OHURA T, et al. Occurrence and profiles of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in waste incinerators [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(6): 1904-1909.
- [68] OHURA T, FUJIMA S, AMAGAI T, et al. Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: Seasonal levels, gas-particle partitioning, and origin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(9): 3296-3302.
- [69] IEDA T, OCHIAI N, MIYAWAKI T, et al. Environmental analysis of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(21): 3224-3232.
- [70] BEZABEH D Z, BAMFORD H A, SCHANTZ M M, et al. Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate-related standard reference materials by using gas chromatography/mass spectrometry with negative ion chemical ionization [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 375(3): 381-388.
- [71] BAMFORD H A, BEZABEH D Z, SCHANTZ M M, et al. Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials [J]. *Chemosphere*, 2003, 50(5): 575-587.
- [72] 马丽新. 哈尔滨大气细颗粒物中PAHs及其衍生物污染特性与风险研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.  
MA L X. Pollution characteristics and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon and its derivatives in atmospheric fine particulate matter from Harbin[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019(in Chinese).
- [73] BONFANTI L, CARERI M, MANGIA A, et al. Simultaneous identification of different classes of hydrocarbons and determination of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons by means of particle beam liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 728(1/2): 359-369.
- [74] KAWANAKA Y, SAKAMOTO K, WANG N, et al. Simple and sensitive method for determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel exhaust particles by gas chromatography-negative ion chemical ionisation tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1163(1/2): 312-317.
- [75] TANG Y Y, IMASAKA T, YAMAMOTO S, et al. Multiphoton ionization mass spectrometry of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Talanta*, 2015, 140: 109-114.
- [76] DOMEÑO C, CANELLAS E, ALFARO P, et al. Atmospheric pressure gas chromatography with quadrupole time of flight mass spectrometry for simultaneous detection and quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in mosses [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1252: 146-154.
- [77] HAVEY C D, DANE A J, ABBAS-HAWKS C, et al. Detection of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in mainstream and sidestream tobacco smoke using electron monochromator-mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2009, 7(4): 331-336.
- [78] CAI S S, SYAGE J A, HANOLD K A, et al. Ultra performance liquid chromatography-Atmospheric pressure photoionization-tandem mass spectrometry for high-sensitivity and high-throughput analysis of US Environmental Protection Agency 16 priority pollutants polynuclear aromatic hydrocarbons [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(6): 2123-2128.
- [79] SCHLEMITZ S, PFANNHAUSER W. Analysis of nitro-PAHs in food matrices by on-line reduction and high performance liquid chromatography [J]. *Food Additives & Contaminants*, 1996, 13(8): 969-977.
- [80] DELHOMME O, HERCKES P, MILLET M. Determination of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols using HPLC fluorescence with a post-column derivatisation technique [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 389(6): 1953-1959.
- [81] KUO C T, CHEN H W, LIN S T. Trace determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons using liquid chromatography with

- on-line electrochemical reduction and fluorescence detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 482(2): 219-228.
- [82] AL-KINDY S M, MILLER J N. High-performance liquid chromatography determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by indirect fluorescence detection [J]. *Biomedical Chromatography*, 2009, 23(2): 166-169.
- [83] LAN S H, LAN H X, YANG D, et al. Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter in Dongguan [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(12): 7390-7399.
- [84] MIRIVEL G, RIFFAULT V, GALLOO J C. Simultaneous determination by ultra-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization time-of-flight mass spectrometry of nitrated and oxygenated PAHs found in air and soot particles [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397(1): 243-256.
- [85] LUNG S C C, LIU C H. Fast analysis of 29 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitro-PAHs with ultra-high performance liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-tandem mass spectrometry [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12992.
- [86] TIDWELL L G, BLAIR PAULIK L, ANDERSON K A. Air-water exchange of PAHs and OPAHs at a superfund mega-site [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 603/604: 676-686.
- [87] TORIBA A, HOMMA C, KITA M, et al. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbon quinones by gas chromatography-tandem mass spectrometry, following a one-pot reductive trimethylsilyl derivatization [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1459: 89-100.
- [88] BANDOWE B A, WILCKE W. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen-containing derivatives and metabolites in soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(4): 1349-1358.
- [89] LAYSHOCK J A, WILSON G, ANDERSON K A. Ketone and quinone-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in mussel tissue, sediment, urban dust, and diesel particulate matrices [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(11): 2450-2460.
- [90] 胡慧琳. 重庆城区大气中多环芳烃、含氧及含氮多环芳烃的污染特征与来源[D]. 重庆: 中国科学院大学(中国科学院重庆绿色智能技术研究院), 2019.
- HU H L. The characteristics and sources of atmospheric PAHs and their nitrated and oxygenated derivatives in an urban area of Chongqing[D]. Chongqing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019 (in Chinese).
- [91] 马英歌, 戴海夏, 李莉, 等. GC-MS/MS法测定PM<sub>2.5</sub>中的氧基多环芳烃含量 [J]. 环境化学, 2017, 36(8): 1883-1885.
- MA Y G, DAI H X, LI L, et al. Determination of oxygenous polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> using GC-MSMS [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(8): 1883-1885(in Chinese).
- [92] 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.
- [93] AVAGYAN R, WESTERHOLM R. Target and suspect screening of OH-PAHs in air particulates using liquid chromatography-orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2017, 165: 702-708.
- [94] AVAGYAN R, ÅBERG M, WESTERHOLM R. Suspect screening of OH-PAHs and non-target screening of other organic compounds in wood smoke particles using HR-Orbitrap-MS [J]. *Chemosphere*, 2016, 163: 313-321.
- [95] HOGENBOOM A C, van LEERDAM J A, de VOOGT P. Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography-hybrid linear ion trap Orbitrap mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(3): 510-519.