

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.19.012

黄河下游浅型水库有机物的高分辨质谱筛查分析

顿咪娜, 宋艳, 王兰, 王明泉, 贾瑞宝
(山东省城市供排水水质监测中心, 山东 济南 250021)

摘要: 为全面了解黄河下游浅型水库水体中有机物的污染特征,采用固相萃取技术对黄河下游3座浅型水库水样进行富集,通过高分辨气相色谱-质谱法对水样中有机物进行非靶向筛查,并对水体中有机物的可能污染来源进行分析。同时对比分析了丰水期和枯水期的水库水质特征差异。结果表明,3座水库枯水期有机物种类高于丰水期,这可能与水库水量、气温及水力滞留等因素有关,枯水期有机物检出数量分别为202、263及242种,其中烷烃类、酯类及有机酸类物质检出比例较高。3座水库水体中35种有机物被普遍检出,其中二氯苯、菲和阿特拉津被检出且响应强度较高,表明该地区水库水质污染与化工及农业生产明显相关。

关键词: 浅型水库; 有机物; 高分辨气相色谱-质谱; 非靶向筛查; 黄河下游

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)19-0080-08

High-resolution Mass Spectrometry-based Screening and Analysis of Organic Matters in Shallow Reservoirs Located in Lower Reaches of the Yellow River

DUN Mi-na, SONG Yan, WANG Lan, WANG Ming-quan, JIA Rui-bao
(Shandong Province City Water Supply and Drainage Water Quality Monitoring Center, Jinan 250021, China)

Abstract: Solid-phase extraction was applied to concentrate organic matters from water samples collected at three shallow reservoirs to comprehensively investigate the pollution characteristics of organic matters in the water of shallow reservoirs located in the lower reaches of the Yellow River. Subsequently, high-resolution gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was utilized for non-targeted screening of organic matters in the samples, followed by an analysis of potential pollution sources contributing to organic contamination in the reservoir waters. Meanwhile, the variations in water quality characteristics of the reservoir between the wet season and the dry season were systematically compared and analyzed. The diversity of organic matters observed during the dry season in the three reservoirs was higher than that recorded during the wet season. This variation may be attributed to factors such as water volume, temperature, and hydraulic retention time within the reservoirs. The number of organic matter types detected during the dry season was 202, 263, and 242, respectively, with relatively high detection rates of alkanes, esters, and organic acids. 35 types of organic matters were commonly detected in the water bodies of three reservoirs. Among them, dichlorobenzene, phenanthrene, and atrazine were identified with relatively high response intensities, suggesting that the water quality pollution in these reservoirs was closely associated with chemical and agricultural activities.

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC3200802-03)

通信作者: 贾瑞宝 E-mail: jiaruibao68@126.com

Key words: shallow reservoir; organic matter; high-resolution gas chromatography-mass spectrometry; non-targeted screening; lower reaches of the Yellow River

随着经济和社会的快速发展,大量的化学品被生产使用并进入水环境中,包括新发现的一些在环境中广泛存在的产物,如全氟化合物、药物及个人护理品、表面活性剂等^[1-3],地表及地下水中检测到的污染物造成环境水体水质的变化,对水生态安全及人体健康构成一定威胁^[4-5]。由于水环境中有机物种类繁多,不同种类化学品性质存在较大差异,传统的靶向分析方法仅能针对特定关注的目标化合物进行识别分析,然后通过购买明确的标准品配制混合标准样品进行定量分析^[6-7]。该方法对水体中庞杂的有机物进行定量分析困难较大,同时随着环境学科对水质研究领域的深入分析,需要更加全面分析水质中大量复杂污染物的成分组成,传统的靶向分析法难以实现水体中大量未知污染物的快速全面识别分析^[8-9]。且传统质谱检测技术由于其分辨率和质量准确度较低,抗基体干扰能力较弱,在基体较为复杂水质的分析过程中,容易产生假阳性结果^[10-11]。高分辨质谱非靶向筛查技术无需购买众多的参考标准品,将色谱的分离能力与质谱的超高分辨率相结合,在无标准品的情况下通过测定化合物的精确质量数,并结合数据库中的化合物特征离子,辅助化合物的保留时间等主要信息,能够快速筛查识别水体中的污染物,对水质的预警及污染物的来源分析具有重要意义^[12]。

目前环境污染物筛查主要研究方向为筛查方法和污染物定性识别,多为水中抗生素类、农药除草剂和杀虫剂等具体类别污染物的靶向筛查分析^[13-17]。靶向筛查分析主要通过建立目标物筛查体系,有针对性地对清单内的污染物进行筛查识别。非靶向筛查技术能够对环境中的未知污染物不进行清单限制的无区分筛查识别^[18]。济南市地处黄河下游地区,水库水位较低,蓄水量较少,多属浅型水库,水库水体对污染物的稀释扩散能力低,自净能力较差。

笔者通过优化水中污染物的固相萃取前处理技术,应用Trace finder软件解卷积处理,与高分辨质谱数据库进行比对分析,同时结合典型物质标准样品确证进行污染物的定性识别,建立了高分辨气

相色谱-质谱法的可疑物非靶向筛查方法。同时将该筛查方法应用于浅型水库水体有机物的筛查及识别,分析水体中潜在的有机物种类特征及水库污染物的可能污染来源,旨在为水库水体的污染防治提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

试验仪器包括Thermo Q Exactive GC 静电场轨道阱高分辨质谱仪(附带Trace finder操作与分析软件,美国Thermo Fisher公司)、固相萃取仪(SPE 06plus,睿科公司)、氮吹仪(DC-24,上海安谱试验科技股份有限公司)、固相萃取柱HLB(500 mg/6 mL, waters)、C₁₈固相萃取柱(500 mg/6 mL, 岛津公司)。试验试剂包括甲醇、二氯甲烷、正己烷(色谱纯,美国默克),以及氯化钠及无水硫酸钠(分析纯,国药);Milli-Q超纯水系统(美国Reatek公司);0.45 μm玻璃纤维滤膜(美国Milipore公司)。标准溶液均购自生态环境部环境标准样品研究所。

1.2 样品采集

以黄河下游地区山东省济南市的3座水库为研究对象,对3座水库分别进行丰水期和枯水期采样。丰水期采样时间为8月份,枯水期采样时间为12月份。在水面下0~0.5 m处采集表层水样,采样量为4 L。样品采集在具塞磨口棕色玻璃容器中,于4℃下冷藏避光保存,采集后运输至实验室尽快进行前处理并测定相关指标。

1.3 样品前处理

取2 L水样,用0.45 μm滤膜过滤,以去除样品中的悬浮颗粒物及其他较大颗粒物。过滤后调节水样pH至5~6。采用HLB和C₁₈串联固相萃取柱,依次用10 mL二氯甲烷、甲醇和超纯水活化萃取柱,水样富集流速为8~10 mL/min。富集后用10 mL纯水淋洗萃取柱,抽真空,并用氮气干燥40 min萃取柱,分别用二氯甲烷及乙酸乙酯顺序洗脱萃取柱,洗脱剂用量均为10 mL。合并洗脱液,氮吹浓缩至近干,并用二氯甲烷定容至1 mL,上机分析。空白样品采用超纯水替代水样样品,前处理过程与水样样品完全一致。

1.4 仪器条件

气相色谱条件:载气为氦气,载气流速为1.0 mL/min;进样量为1 μ L,不分流进样;进样口温度为270 $^{\circ}$ C;柱温初始温度为40 $^{\circ}$ C,保持2 min,以10 $^{\circ}$ C/min升至280 $^{\circ}$ C,保持5 min。色谱柱为TG-5SIL,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m。

质谱条件:离子源为电子轰击电离EI源;电子能量为70 eV;离子源温度为260 $^{\circ}$ C;传输线温度为260 $^{\circ}$ C;扫描模式采用Full MS全离子扫描,扫描范围为50~650(m/z);质谱分辨率为 6×10^5 ;自动增益控制为 1×10^6 ;强度阈值为 6×10^5 。

1.5 数据处理

在优化仪器条件下,对样品进行 m/z 为50~650质量数范围内全离子扫描,获取样品质谱图。通过Trace finder软件对获取的质谱图进行解卷积处理后,进行未知物的非靶向定性识别。未知物筛查采用NIST标准谱库进行匹配检索,该谱库涵盖的有机化合物种类齐全,谱库内包含物质的精确质量数和离子比率,可实现未知化合物的识别匹配并标记样品匹配度。筛选后软件按照化合物与标准谱库物质离子匹配度进行排列,匹配结果显示化合物名称、保留时间、分子结构式、CAS号等信息,从谱库匹配结果中筛选峰强度大于600 000、与谱库匹配度大于750且在全程序空白中未检出的化合物。

2 结果与讨论

2.1 样品萃取条件优化

采用固相萃取法进行水样的富集浓缩。方法中优化了活化及洗脱试剂的种类及用量。同时筛选了固相萃取柱类型。由于地表水样品中化合物种类较多,化学性质存在差异,无法选取具体目标物进行条件优化,因此选取了对化合物富集适普性较广的HLB及 C_{18} 填料的固相萃取柱,对比了两种填料的固相萃取柱和两种萃取柱串联方式的萃取效果。

采用以上三种固相萃取柱富集浓缩2 L水库水样品和空白样品,结合有机物的富集识别种类及响应强度,选择在空白样品中加入1,2-二氯苯、菲和阿特拉津标准物质,分别考察三种类型萃取柱的富集萃取效果,确证方法测定的准确度,测定结果见表1。可以看出,HLB固相萃取柱和 C_{18} 固相萃取柱串联富集后识别有机物数量为196种,在3种类型

萃取柱中最多,其次为HLB固相萃取柱(167种), C_{18} 固相萃取柱富集识别未知物为151种,相对其他两种萃取柱较少。不同类型萃取柱对这3种物质的富集效果差异可能与不同物质的性质差别有关。 C_{18} 萃取柱主要为硅胶键合,HLB萃取柱为聚合物基质。1,2-二氯苯极性较小,挥发性较强, C_{18} 萃取柱中键合的 C_{18} 官能团提供了非极性的主作用力,3种萃取柱的富集效果排序为 C_{18} 萃取柱>HLB和 C_{18} 串联固相萃取柱>HLB萃取柱。菲属于多环芳烃类物质,多环芳烃是以非极性、中性分子形式存在的一类持久性污染物,菲的回收测定结果显示, C_{18} 萃取柱富集效果明显优于HLB萃取柱,HLB和 C_{18} 串联固相萃取柱的萃取效果与单独 C_{18} 萃取柱的萃取效果差异较小。3种萃取柱对阿特拉津的富集测定结果显示,HLB萃取柱>HLB和 C_{18} 串联固相萃取柱> C_{18} 萃取柱,以上结果表明,HLB萃取柱的聚合物基质相比 C_{18} 萃取柱的硅胶键合作用更有利于样品中阿特拉津的富集。

表1 不同固相萃取柱的富集效果

Tab.1 Extraction efficiency of different solid-phase extraction columns

项目	化合物种类/种	1,2-二氯苯回收率/%	菲回收率/%	阿特拉津回收率/%
HLB和 C_{18} 串联	196	87.1	85.3	93.6
HLB	167	83.6	67.8	96.1
C_{18}	151	89.2	82.7	87.7

采用HLB和 C_{18} 串联固相萃取柱萃取三种标准样品的回收率均大于80%,且Trace finder软件对空白样品中3种标准物质的解卷积筛查定性结果与实际一致,确认了该筛查方法定性和定量结果的准确性。从样品中未知物的识别数量及空白样品3种物质的回收率考虑,选取HLB和 C_{18} 串联固相萃取柱前处理效果更优。

2.2 水库水体中有机化合物种类

对3座水库枯水期有机化合物进行筛查分析,水库1检出有机化合物13类共202种,其中农药类2种,苯系物及氯苯类12种、酯类21种、多环芳烃类12种、酮类10种、醇类13种、烷烃类66种、烯烃类21种、醛类2种、胺类2种、醚类1种、有机酸类28种、杂环类12种。水库2检出有机物12类共263种,其中农药类5种、苯系物及氯苯类16种、酯类38

种、多环芳烃类 4 种、酮类 16 种、醇类 16 种、烷烃类 51 种、烯烃类 53 种、醛类 3 种、胺类 11 种、有机酸类 29 种、杂环类 21 种。水库 3 检出有机物 13 类共 242 种,其中农药类 4 种、苯系物及氯苯类 19 种、酯类 48 种、多环芳烃类 3 种、酮类 19 种、醇类 20 种、烷烃类 55 种、烯烃类 13 种、醛类 1 种、胺类 9 种、醚类 2 种、有机酸类 26 种、杂环类 23 种。

3 座水库的有机化合物中挥发性有机物主要包括苯系物及氯苯类、烃类等,半挥发性有机物主要为多环芳烃类、农药类、酯类、酮类和醇类等。水库 2 有机化合物中未筛查出醚类物质,其他物质类别与水库 1 和 3 相同。水库 2 检出的有机物种类最多,为 263 种,其次为水库 3,检出有机物 242 种,水库 1 污染物种类最少,为 202 种。水库水体中检出的有机物种类在一定程度上反映出该水库水体受污染程度^[19],水库 2 和水库 3 检出的有机物种类较多,其中水库 2 污染物种类最多,水质最复杂。

3 座水库检出的有机物比例如图 1 所示。可以看出,3 座水库水体中有机物比例存在差异性。水库 1 水体中烷烃类有机物占比最高,为 32.67%;其次为有机酸类物质,占比为 13.86%;烯烃类和酯类占比较高,分别为 10.40% 和 10.40%。水库 2 烯烃类物质占比最高,为 20.15%;其次为烷烃类物质,占比为 19.39%;酯类和有机酸类占比较高,分别为 14.45% 和 11.03%。水库 3 烷烃类有机物占比最高,为 22.73%;其次为酯类,占比为 19.83%;有机酸类和杂环类的占比分别为 10.74% 和 9.50%。3 座水库烷烃类、酯类、有机酸类占比均较高,表明这 3 种物质在水库中是普遍存在的。水库 1 和水库 2 烯烃类占比较高,其中水库 2 烯烃类是水体中污染物种类比例最高的物质。相比水库 1 和水库 2,水库 3 中烯烃类比例略低,为 5.37%。

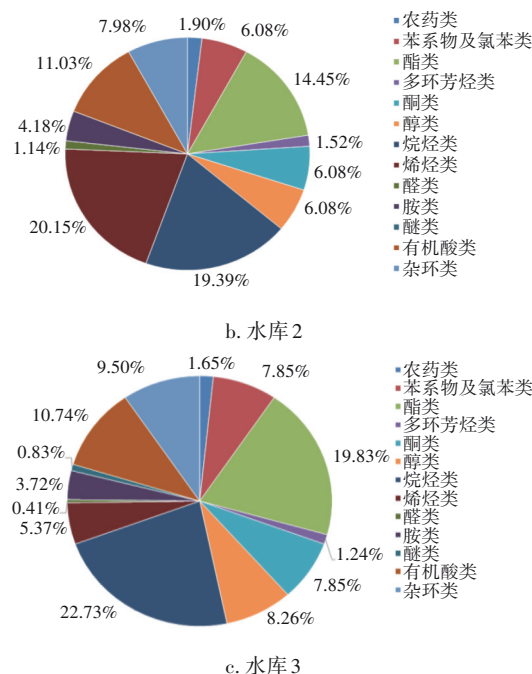
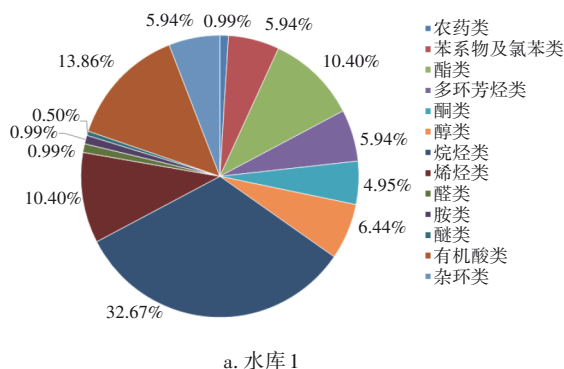


图 1 3 座水库检出的有机物比例

Fig.1 Proportion of organic matters detected in three reservoirs

烷烃类有机物通常可用作有机溶剂及局部用药物气雾剂的抛射剂等,水体中这类物质的污染源可能为动植物残体或石油烃等^[20]。烯烃类物质可用作萃取剂、杀菌剂、干洗剂和冷冻剂等。酯类为聚乙烯塑料的增塑剂和软化剂以及润滑剂的添加剂等,在日常生活品中被大量使用;而且酯类属于持久性强难降解物质,所以在环境水体中检出率较高。有机酸类物质可作为有机合成、工农业生产和医药工业原料等,有些有机酸则是动植物代谢的中间产物。3 座水库水体中烷烃类、酯类及有机酸类有机化合物比例较高,表明水库水体受生活、化工和医药污染影响较大。醇类和酮类主要用作个人护理品添加剂等,例如化妆品、洗发水及香皂等的香精^[19]。醛类可应用于有机合成,同时醛类和醇类等还可添加至鱼饲料中以增加其奶香味^[21]。胺类作为重要的化工原料,已广泛应用于印染、橡胶、纺织、造纸、塑料等化学工业领域。醚类主要作为有机溶剂及化工中间体等。水库水体中检出的杂环类物质主要包括吡啶、噻唑及吡嗪类物质,这些物质常用作助染剂、医药中间体及消毒剂的原料等。醚类及杂环类物质大多具有味道,对水体的感官性状造成不良影响。3 座水库有机物检出种类的数量差异与水库的地理位置和周围的生产生活方

式关系较为密切,水库2和水库3距离黄河支流较近,水库2中烯烃类污染物种类较多,表明该水库受周围医药及化工行业影响较大。水库3酯类数量较多可能与该地区居民生活污染关系较为密切。关注并控制水库周边化工及生活点源的污染输入对水库水质的防治具有重要意义。

3座水库中共同检出的污染物包含多环芳烃类、苯系物及氯苯类、农药类、烷烃类、烯烃类、酯类、杂环类、醇类、酮类、胺类及有机酸类共11类35种有机化合物。其中多环芳烃类包括1,4-二甲基萘、1,6-二甲基萘、菲、蒽、芘及蒽共6种有机化合物。苯系物及氯苯类包含对二甲苯、1,2-二氯苯、1,2,3-三氯苯和1,2,4,5-四氯苯4种有机化合物。农药类包括阿特拉津和脱乙基莠去津2种。烷烃类包含2-甲基丁烷、4,4-二甲基庚烷、正十六烷、环戊烷及二氯甲烷共5种。烯烃类包含1,1-二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯3种有机化合物。酯类包括邻苯二甲酸二丁酯、柠檬酸三丁酯、邻苯二甲酸二乙酯及邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯4种化合物。杂环类共有苯并噻唑及吡啶2种有机化合物。共同检出的醇类物质有3种,包括雪松醇、苯氧乙醇和十二烷醇。酮类包含己二烯-1-酮、二苯甲酮及2,6,6-三甲基-1,4-环己二酮3种。胺类为N,N-二丁基甲酰胺和己内酰胺2种,有机酸类为正癸酸1种。多环芳烃类、农药类和苯系物氯苯类有机物共同被检出且响应强度较高,尤其氯苯类中的1,2-二氯苯和1,3-二氯苯,多环芳烃中的菲及农药阿特拉津等响应强度最高。二氯苯是重要的有机合成原料,其主要应用于染料、医药和农药中间体等,由于其使用量较大,水库水中该有机物检出率较高。多环芳烃物质中低环的菲检出频率高,菲的产生可能与物质燃料的燃烧有关。阿特拉津作为除草剂应用于农业种植过程中,主要用于玉米和高粱等农作物。阿特拉津性质稳定,在环境中降解较慢,残效期较长,在地表水和田间的半衰期分别为105~7 200和16~1 174 d。同时阿特拉津具有良好的溶解性,农田使用后容易通过地表径流、淋溶和渗透等途径进入水体污染水环境^[22-23]。黄河下游山东地区大面积种植农作物,农药使用量较大,残余的阿特拉津随地表径流等进入水库水体,造成水库水体污染。氯苯类、农药、邻苯二甲酸酯类及多环芳烃类物质等有机物均属于内分泌干扰物^[19]。内分泌干扰物能够

干扰人类和动物的内分泌系统,导致其生殖功能下降及生长发育异常等,还可能有致癌、致畸、致突变的“三致”作用,对生态环境及生物体健康产生危害,近年来引起了广泛关注。

ECOSAR用作研究分子或原子的基本结构、自身的理化性质及其在环境中与生态毒理学之间定量构效关系的相关规律,通过对分子结构的描述,建立起化学结构与生物活性相关性的模型,可以估计和预测产物的毒性、致癌性等相关性质,作为一种有效的毒性评估软件被应用于有机物生态毒性评估^[19,24-25]。利用ECOSAR软件对3座水库中共同检出的有机物毒性进行评价,结果显示,1,2,4,5-四氯苯、1,1-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、蒽、芘、阿特拉津和脱乙基莠去津等有机化合物毒性较强。按照前述仪器工作条件和样品前处理方法测定以上10种化合物不同浓度的标准溶液系列,以响应峰面积和对应的质量浓度分别为纵坐标和横坐标,绘制校准曲线。检测7个平行空白加标样品,加标浓度为约3倍信噪比(S/N)质量浓度的3~5倍,计算测定标准偏差(s)和定量限(3.143s)。分别配制质量浓度为5倍定量限的7个平行水库水加标样品,计算测定结果的回收率和精密度(RSD)。测定结果见表2。

表2 有机物定量参数

Tab.2 Quantitative parameters of organic matters

项 目	定量限/ (ng·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
1,2,4,5-四氯苯	5.0	83.1	5.1
1,1-二氯乙烯	10.0	73.8	6.8
三氯乙烯	10.0	78.9	7.7
四氯乙烯	8.0	83.6	5.9
邻苯二甲酸二丁酯	10.0	90.1	8.9
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	10.0	86.7	6.6
蒽	1.0	80.2	4.3
芘	0.5	68.1	5.9
阿特拉津	0.1	93.6	3.6
脱乙基莠去津	0.1	91.8	3.1

由表2可以看出,农药中阿特拉津和脱乙基莠去津定量限较低(0.1 ng/L),回收率和精密度测定结果较好。多环芳烃类物质芘的回收率为60%~70%,略低于其他化合物,但方法的精密度较好,测

定干扰较小。邻苯二甲酸二丁酯测定的精密度略差,这可能与固相萃取过程中存在酯类干扰有关。

2.3 不同时期水体中化合物的差异

在丰水期和枯水期分别进行采样,有机物种类数量见表3。

表3 丰水期和枯水期水库水体有机物种类的数量
Tab.3 Quantities of species of organic matters in reservoir water bodies during wet season and dry season

项 目	水库1		水库2		水库3	
	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期
农药类	1	2	4	5	4	4
苯系物及氯苯类	12	12	10	16	10	19
酯类	12	21	19	38	13	48
多环芳烃类	4	12	8	4	6	3
酮类	4	10	9	16	9	19
醇类	7	13	14	16	23	20
烷烃类	41	66	66	51	77	55
烯烃类	19	21	18	53	14	13
醛类	1	2	3	3	3	1
胺类	6	2	10	11	13	9
醚类	—	1	1	—	1	2
有机酸类	43	28	39	29	30	26
杂环类	12	12	15	21	13	23
合计	162	202	216	263	216	242

由表3可以看出,水库1丰水期有机物种类为162种,枯水期为202种,枯水期比丰水期多40种;水库2丰水期有机物种类为216种,枯水期为263种,增加47种;水库3丰水期有机物种类为216种,与水库2有机物种类一致,枯水期为242种,增加26种。3座水库有机物种类数量在丰水期与枯水期趋势呈现一致性,均为丰水期低于枯水期。其中水库2和水库3的苯系物及氯苯类、酯类、酮类和醇类枯水期污染物种类数量较多。水库1枯水期的酯类、多环芳烃类、酮类、醇类和烷烃类等污染物种类数量较丰水期增加较为明显。这可能是由于丰水期北方降雨量较大,水库库容增多,水体中有机物浓度经稀释扩散后检出量减少^[19]。另外,8月份丰水期北方气温较高,水体中部分挥发性较强的有机物随水体蒸发逃逸至上层空间。而枯水期水库水量较少,且水体流速较缓,污染物容易沉积滞留在水体中,造成水体中有机物种类的数量较多。

3 结论

① 优化并建立了水中有有机物的高分辨气相色谱-质谱筛查方法。应用Trace finder软件解卷积处理,与高分辨质谱数据库进行比对分析,同时结合典型物质标准样品确证进行污染物的定性识别。采用该筛查方法对黄河下游3座浅型水库有机物进行了非靶向筛查。3座水库枯水期检出有机化合物种类数量分别为202、263及242种。不同水库有机物种类数量存在差异,这与水库周围的工农业生产及生活排污等关系密切。

② 3座水库中烷烃类、酯类及有机酸类物质检出比例较高。3座水库中共同检出的污染物包含35种,多环芳烃类、农药类、苯系物及氯苯类有机物普遍被检出且响应强度较高,其中氯苯类中的二氯苯、多环芳烃类中的菲和农药阿特拉津响应强度最高,为该地区水库水质的典型污染特征。应加强其污染源点源污染控制,减少水库的污染输入。

③ 枯水期水库有机化合物种类数量高于丰水期,这可能与黄河下游地区水库不同时期蓄水量差异、气温及水力滞留等因素有关。

参考文献:

- [1] 张蓓蓓,胡冠九,赵永刚,等. 在线固相萃取-液相色谱-四极杆/飞行时间质谱法快速筛查水体中60种有机毒物[J]. 环境化学, 2018, 37(10): 2159-2170.
ZHANG Beibei, HU Guanjie, ZHAO Yonggang, et al. Rapid screening and confirmation of 60 organic contaminants in water by online solid phase extraction and liquid chromatography-quadrupole/time-of-flight mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(10): 2159-2170(in Chinese).
- [2] MONTES-GRAJALES D, FENNIX-AGUDELO M, MIRANDA-CASTRO W. Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: a review [J]. Science of the Total Environment, 2017, 595: 601-614.
- [3] WANG Z Y, MENG B, ZHANG W, et al. Multi-target risk assessment of potentially toxic elements in farmland soil based on the environment-ecological-health effect [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15(6): 1101-1115.
- [4] 封梦娟,张芹,宋宁慧,等. 长江南京段水源水中抗生素的赋存特征与风险评估[J]. 环境科学, 2019, 40

- (12): 5286-5293.
- FENG Mengjuan, ZHANG Qin, SONG Ninghui, *et al.* Occurrence characteristics and risk assessment of antibiotics in source water of the Nanjing reach of the Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2019, 40 (12): 5286-5293(in Chinese).
- [5] GORITO A M, RIBEIRO A R, ALMEIDA C M R, *et al.* A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 428-443.
- [6] 钱玉立, 耿金菊, 于清森, 等. 污水中新兴污染物的非靶向筛查研究进展[J]. *工业水处理*, 2021, 41 (6): 48-57.
- QIAN Yuli, GENG Jinju, YU Qingmiao, *et al.* Research progress of identification of emerging contaminants in wastewater using non-target screening [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41 (6): 48-57 (in Chinese).
- [7] 刘崇万, 朱晓华, 徐志华, 等. 江苏典型稻虾及稻蟹共作系统中除草剂残留非靶向动态筛查及污染特征[J]. *生态与农村环境学报*, 2022, 38(7): 933-943.
- LIU Chongwan, ZHU Xiaohua, XU Zhihua, *et al.* Dynamic non-target analysis and occurrence of herbicides residues in rice-crayfish and rice-crab co-culture systems in Jiangsu Province [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2022, 38(7): 933-943 (in Chinese).
- [8] 林必桂, 于云江, 向明灯, 等. 基于气相/液相色谱-高分辨率质谱联用技术的非目标化合物分析方法研究进展[J]. *环境化学*, 2016, 35(3): 466-476.
- LIN Bigui, YU Yunjiang, XIANG Mingdeng, *et al.* Advances in non-target analytical methods based on high-resolution mass spectrometry coupled to gas liquid chromatography [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35 (3): 466-476(in Chinese).
- [9] 刘昕宇, 李逸, 张荧, 等. 受污染水体中未知药物和个人护理品的筛查和定量分析[J]. *环境化学*, 2016, 35 (5): 1098-1101.
- LIU Xinyu, LI Yi, ZHANG Ying, *et al.* Screening and quantitative analysis of unknown drugs and personal care products in polluted water [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(5): 1098-1101(in Chinese).
- [10] DEEB A A, STEPHAN S, SCHMITZ O J, *et al.* Suspect screening of micropollutants and their transformation products in advanced wastewater treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 601/602: 1247-1253.
- [11] WOOD T P, PREEZ C D, STEENKAMP A, *et al.* Database-driven screening of South African surface water and the targeted detection of pharmaceuticals using liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 453-462.
- [12] 仇宝进, 项玮, 李莹. 水环境中典型药品和个人护理品检测与去除工艺研究进展[J]. *环境科技*, 2016, 29 (6): 70-75.
- QIU Baojin, XIANG Wei, LI Ying. A review on detection and removal processes of typical pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in aqueous environment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 29(6): 70-75(in Chinese).
- [13] 褚莹倩, 刘水琳, 齐欣, 等. 大连地区水库中116种药物与个人护理品的高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱筛查与测定分析[J]. *环境化学*, 2021, 40(10): 3066-3081.
- CHU Yingqian, LIU Shuilin, QI Xin, *et al.* Screening and determination of 116 pharmaceuticals and personal care products in reservoirs in Dalian area by high performance liquid chromatography-quadrupole/field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40 (10): 3066-3081 (in Chinese).
- [14] 吕琛山. 高分辨质谱法高通量筛查黄河中新型污染物[D]. 太原: 山西医科大学, 2022.
- LÜ Chenshan. High-throughput Screening of Emerging Pollutants in the Yellow River by High Resolution Mass Spectrometry [D]. Taiyuan: Shanxi Medical University, 2022(in Chinese).
- [15] 李玉静, 陈志冉, 王雪平. 高效液相色谱法快速筛查环境水体中16种氟喹诺酮类抗生素及质谱确证[J]. *现代化工*, 2018, 38(9): 237-241.
- LI Yujing, CHEN Zhiran, WANG Xueping. Rapid determination of 16 fluoroquinolones in environmental water by high performance liquid chromatography and their verification by mass spectrometry [J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38 (9): 237-241 (in Chinese).
- [16] 王守英. 高压液相色谱-高分辨质谱快速筛查养殖环境及水产品中农药残留的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020.

- WANG Shouying. Research on Rapid Screening of Pesticide Residues in Aquaculture Environment and Aquatic Products by High Performance Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020 (in Chinese).
- [17] 朱峰, 吉文亮, 阮丽萍, 等. 高效液相色谱-质谱联用法同时检测水体中13种 β -内酰胺类药物残留[J]. 色谱, 2016, 34(3): 299-305.
- ZHU Feng, JI Wenliang, RUAN Liping, *et al.* Simultaneous determination of 13 β -lactam residues in water by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(3): 299-305 (in Chinese).
- [18] WANDA E M M, NYONI H, MAMBA B B, *et al.* Occurrence of emerging micropollutants in water systems in Gauteng, Mpumalanga, and North West Provinces, South Africa [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, 14(1): 79.
- [19] 周秀花. 永定河流域表层水体中有机污染物筛查及潜在风险研究 [D]. 武汉: 中南民族大学, 2019.
- ZHOU Xiuhua. Screening and Risk Assessment of Organic Pollutants in Surface Waters from Yongding River Basin, China [D]. Wuhan: South-Central University for Nationalities, 2019 (in Chinese).
- [20] 张博超, 董慧峪, 段书乐, 等. 基于全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC $\times$ GC-TOFMS)技术对长江下游水源水中未知有机物的高通量筛查[J]. 环境工程学报, 2022, 16(11): 3763-3771.
- ZHANG Bochao, DONG Huiyu, DUAN Shule, *et al.* High-throughput screening of unknown organics in water body of water sources in the lower reaches of the Yangtze River by GC $\times$ GC-TOFMS [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(11): 3763-3771 (in Chinese).
- [21] 朱卫红, 曹光兰, 李莹, 等. 图们江流域河流生态系统健康评价[J]. 生态学报, 2014, 34(14): 3969-3977.
- ZHU Weihong, CAO Guanglan, LI Ying, *et al.* Research on the health assessment of river ecosystem in the area of Tumen River Basin [J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(14): 3969-3977 (in Chinese).
- [22] 朱涛. 河北某典型水域水中有机污染物筛查与特征分析 [D]. 北京: 中国地质科学院, 2019.
- ZHU Tao. Screening and Characteristic Analysis of Organic Contaminants in a Typical Shallow Lake of Hebei Province [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2019 (in Chinese).
- [23] 徐明华, 胡冠九, 高占啟, 等. 骆马湖地区水体、沉积物中农药筛查和分布特征[J]. 环境监控与预警, 2022, 14(5): 143-151.
- XU Minghua, HU Guanjiu, GAO Zhanqi, *et al.* Screening and distribution characteristics of pesticides in water and sediments of Luoma Lake area [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2022, 14(5): 143-151 (in Chinese).
- [24] 陈洁洁, 范勇杰, 杨婧, 等. 基于Guassian, Multiwfn及ECOSAR的氮磷系阻燃剂在UV/PDS体系中的降解路径及产物毒性预测研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42(12): 39-48.
- CHEN Jiejie, FAN Yongjie, YANG Jing, *et al.* Degradation pathway and product toxicity prediction of nitrogen phosphorus flame retardants in UV/PDS system based on Guassian, Multiwfn and ECOSAR [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(12): 39-48 (in Chinese).
- [25] 黄鹏程, 许泽平, 郭雨欣, 等. 紫外/二氯异氰尿酸盐体系对水中抗病毒药物降解路径及降解产物毒性分析[J]. 环境化学, 2024, 43(6): 2058-2068.
- HUANG Pengcheng, XU Zeping, GUO Yuxin, *et al.* Analysis of degradation pathways and toxicity of degradation products of antiviral drugs in water by UV/dichloroisocyanurate process [J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(6): 2058-2068 (in Chinese).

作者简介: 顿咪娜(1983-), 女, 河南许昌人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为水质检测与污染控制。

E-mail: dxiaomi@163.com

收稿日期: 2024-07-16

修回日期: 2024-09-01

(编辑: 任莹莹)