

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024061802

CSTR:32061.14.hjhx.2024061802

赵艺洁, 刘国瑞, 郑明辉. 环境有机污染物的气相色谱/高分辨质谱分析[J]. 环境化学, 2024, 43(11): 3579-3589.

ZHAO Yijie, LIU Guorui, ZHENG Minghui. Environmental analysis of organic pollutants by gas chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (11): 3579-3589.

环境有机污染物的气相色谱/高分辨质谱分析 *

赵艺洁^{1,2} 刘国瑞^{1,2,3} ** 郑明辉^{1,2,3}

(1. 国科大杭州高等研究院, 环境学院, 杭州, 310024; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085; 3. 中国科学院大学, 资源与环境学院, 北京, 101408)

摘 要 工业生产和人类生活活动导致大量化学品进入环境, 进入环境的化学品会发生迁移转化等环境行为, 对生态环境和人类健康造成潜在危害. 环境污染物数量众多且包含大量未知化合物, 传统的分析仪器受其分辨率和扫描速率的限制, 不能满足对环境污染物全面筛查的需要. 气相色谱-飞行时间质谱 (GC-QTOF MS) 和气相色谱-轨道离子阱质谱 (GC-Orbitrap MS) 拥有更高的分辨率及更高的灵敏度, 已在环境分析领域发挥重要作用. 本文对环境分析中基于 GC-QTOF MS 和 GC-Orbitrap MS 的研究进行了总结, 归纳了基于 GC-QTOF MS 和 GC-Orbitrap MS 分析的常用样品前处理方法, 探讨了 GC-QTOF MS 和 GC-Orbitrap MS 在不同环境基质中有机污染物靶向筛查、可疑化合物筛查以及非靶向筛查中的应用, 有助于为环境基质中新污染物的识别和量化研究提供参考.

关键词 环境分析, 高分辨质谱, 气相色谱/四极杆-飞行时间质谱, 气相色谱-静电场轨道阱质谱, 污染物筛查.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Environmental analysis of organic pollutants by gas chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry

ZHAO Yijie^{1,2} LIU Guorui^{1,2,3} ** ZHENG Minghui^{1,2,3}

(1. School of Environment, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou, 310024, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 3. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 101408, China)

Abstract The extensive manufacturing and use of chemicals by human beings makes numerous chemicals ubiquitous in the environment. Many environmental behaviors of a variety of chemicals such as migration and transformation may occur in the environment, posing a threat to the ecology and human health. Due to the large number of environmental pollutants and the large number of unknown compounds, as well as the limits of low resolution and low scanning rate of traditional analytical instruments, traditional analytical techniques cannot meet the requirements for comprehensive screening of environmental organic pollutants. High resolution mass spectrometry, such as gas chromatography combined with Time-of-Flight mass spectrometry (GC-QTOF MS) and gas chromatography Orbitrap mass spectrometry (GC-Orbitrap MS), display higher resolution and

2024 年 6 月 18 日收稿 (Received: June 18, 2024).

* 中国科学院战略性先导科技专项 (XDB0750400) 资助.

Supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDB0750400).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 010-62849356, E-mail: grliu@rcees.ac.cn

higher sensitivity than that of traditional analytical instruments. They have played important roles in the field of environmental analysis. This review summarizes the research progress of environmental analysis of organic pollutants based on GC-QTOF MS and GC-Orbitrap MS. This review summarizes the pre-treatment methods based on GC-QTOF MS and GC-Orbitrap MS for the analysis of different environmental samples. Their applications in target analysis, suspect screening analysis and non-targeted analysis from the perspective of different environmental matrices were discussed. This study is helpful for future research on identification and quantifications of emerging contaminants in environment.

Keywords environmental analysis, high-resolution mass spectrometry, GC-QTOF MS, GC-Orbitrap MS, pollutant screening.

化学品在制造业、消费品、食品、建材、家具和各种工农业生产中的广泛使用,使数量庞大的化学品进入环境,可能成为潜在的环境污染物,对生态系统和人类福祉构成威胁^[1-2].对多种多样的化学品在各种环境介质中的赋存特征进行全面分析,是进一步研究其迁移转化、评估其健康风险与制订污染物控制策略的基础.目前,各种复杂环境介质中有害化学物质的分析检测是环境学科研究的热点领域,大量研究集中于建立针对不同环境样品,不同污染物种类的筛查确证方法,用于实际样品中污染物的定性和定量分析.

质谱法是检测环境基质和食品样本中许多低含量有机污染物的重要分析方法^[3].传统的分析仪器将低分辨质谱与色谱联用,如气相色谱-质谱联用(GC-MS).GC-MS已在环境样品中已知污染物的精确定量的研究中得到大量应用,具有令人满意的灵敏度和选择性.但在分析复杂环境样本中的有机污染物时,可能遇到更大的挑战^[4].首先,环境分析样本中的有机污染物数量众多,且浓度通常较低,其物理化学性质也可能存在很大差异^[4-6].另外,环境基质具有高复杂性,其中包含大量未知化合物,以及由进入环境的原始污染物降解和转化而生成数量众多的潜在有机污染物^[5-6].筛查与识别其中的未知污染物,对质谱的分辨率要求更高,而传统分析仪器的分辨率和扫描速率较低,无法满足未知化合物的鉴定要求.

当前的质谱技术发展迅速,对复杂样品中痕量物质准确识别和量化需求的不断扩大激发和促进了高分辨质谱(high-resolution mass spectrometry, HRMS)技术的发展^[7].HRMS的分辨率通常 > 20000 且质量精度 $< 5 \times 10^{-6}$,因其高分辨率、高质量扫描范围等优点日益得到研究人员的关注,四极杆串联飞行时间质谱(QTOF MS)和静电场轨道阱质谱(Orbitrap MS)是最常用的两种高分辨质谱仪器^[8].QTOF MS和Orbitrap MS质量分析仪在对分析物进行鉴定时可以提供高分辨率 and 高质量精度的数据^[9],扫描速度快,单次运行即可以实现目标化合物靶向筛查,可疑化合物筛查以及非目标化合物筛查^[10].GC-HRMS联用技术在环境分析领域被广泛用于鉴定环境介质样品,例如水、大气、土壤和植物^[11]等中的农药残留,各种环境基质,如空气、土壤和水体中的新污染物的识别^[12-14],以及动物样本和消费品中持久性有机污染物的赋存特征等方面^[15-16],是开展未知环境污染物非靶标筛查的有力工具.

之前的综述重点关注的是高分辨质谱技术在环境领域的应用,主要集中于介绍高分辨质谱的靶向筛查,可疑化合物筛查以及非目标化合物筛查的原理与工作流程,而对环境分析中基于GC-HRMS联用技术的综述较少^[17-19].本文总结了环境分析中基于GC-QTOF MS和GC-Orbitrap MS的研究,主要从不同样本种类的角度进行讨论,包括生物样本、土壤样本、气体样本、水体样本及其他样本等,总结了基于GC-QTOF MS和GC-Orbitrap MS针对不同样本进行分析时的常用前处理方法,有助于未来在更多环境基质和消费品等样本中开展污染物识别,为未来的研究者提供参考.

1 环境分析中的 GC-HRMS(GC-HRMS in environmental analysis)

1.1 样品前处理

样品前处理是对各类环境样本中的有机污染物进行分析的必要步骤.样品前处理是在仪器分析之前对样品进行目标物提取、净化和富集的过程,不仅可以分离目标组分,还能排除样品中的干扰组分,

对于微量污染物, 还起到富集浓缩的功能. 样品前处理方法可分为物理法和化学法两大类, 其中物理法包括过滤、离心、蒸馏、溶剂萃取等, 化学法包含沉淀、络合等. 在环境分析领域, 常用的样品前处理技术包括索氏提取技术、固相萃取技术 (solid-phase extraction, SPE)、固相微萃取技术 (solid-phase microextraction, SPME)、QuEChERS 技术 (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe)、加压流体萃取 (pressurized liquid extraction, PLE) 等.

索氏提取是一种经典的样品前处理方法, 一直以来都在环境分析中占据重要地位. 索氏提取技术就是基于溶剂回流和虹吸, 使被测物质被持续萃取的一种提取方法^[20], 可以依据目标化合物的特性选用不同的溶剂系统, 长时间的提取可以保证目标化合物的回收率, 并且适用于样品量较大的情况. 相应的, 索氏提取技术用时长, 溶剂用量大, 无法满足样品较小情况下的分析要求^[21]. SPE 是利用固体吸附剂吸附目标分析物, 之后用洗脱液洗脱或者利用热解吸分离并富集目标分析物的一种萃取方法, 突出特点是易于操作并且成本投入较低^[22]. SPE 能够很好地消除干扰物质并且节约有机溶剂和萃取时间, 但固相萃取柱难以选择, SPME 是在 SPE 基础上优化得到的一种前处理方法, 集取样、萃取、浓缩和进样于一体, 提取的分析物能够直接进入检测设备, 提取效率得到提升, 也克服了 SPE 回收率低的缺点^[23-24]. SPME 萃取技术依赖于分析物在涂层和样品中的分配系数, 因此有研究重点关注涂层材料的优化和开发^[23]. QuEChERS 技术是一种快速、简单、廉价、高效、耐用且安全的前处理方法, 利用吸附剂填料吸附基质中的杂质以实现净化. 与经典萃取方法相比, QuEChERS 技术消耗的样品量和溶剂少, 提取效率高, 回收率和分析性能好^[25]. PLE 是一种在高压条件下, 利用有机溶剂进行萃取的自动化方法, 其优势在于有机溶剂使用量相对较小, 萃取过程耗时短, 同时也提高了样品的回收率^[26]. 由于 PLE 是一个高温高压的萃取过程, 所以要特别注意待测组分, 尤其是热不稳定的分析物是否会分解^[20].

1.2 仪器分析

气相色谱是以 He、N₂、Ar、H₂ 等惰性气体为流动相的一种分离技术, 适合分析非极性、半极性和挥发性化合物. 样品经过前处理后, 气相色谱可以将样本中的待测组分与杂质再次进行分离, 同时将目标化合物输送至质谱检测器. 色谱与质谱的工作条件差别较大, 通过离子源可以实现两种环境的切换. 离子源的功能是将待测物电离使其成为离子, 并将离子汇聚成具有一定能量和形状的离子束. 质谱中常用的离子源有电子轰击离子源 (EI)、化学电离源 (CI)、快速原子轰击源 (FAB)、电喷雾电离源 (ESI)、大气压化学电离源 (APCI)、基质辅助激光解析电离源 (MALDI)、电感耦合等离子体电离源 (ICP) 等. 除离子源外, 质谱仪的分析系统还包括质量分析器和质量检测器两个重要部分. 质量分析器是一种依据不同方式将离子源产生的离子按质荷比大小分开并排列成谱的仪器, 包括飞行时间质量分析器 (TOF)、傅里叶变换离子回旋共振质量分析器 (FT-ICR)、四极杆质量分析器 (Q)、轨道离子阱质量分析器 (Orbitrap) 等. 质量检测器则可以将质量分析器分离的离子流转换为可测量的信号, 检测或计数具有特定质荷比的离子. GC-TOF MS 技术的准确度和灵敏度低, 但与四极杆联用的 GC-QTOF MS 则能够达到高质量精度的识别, 其与 GC-Orbitrap MS 是目前 GC-HRMS 在环境分析领域的两种最常见的技术^[27].

1.3 数据处理

GC-HRMS 分析会产生大量信息, 数据处理是分析质量检测器收集到的谱图信息以实现污染物识别与结构鉴定的关键. 有相应标准品为参考的目标化合物分析依靠质谱峰和色谱保留时间即可实现目标化合物的定量分析和结构鉴别. 在可疑化合物分析中, 工作软件可以将检测器收集到的信息做解卷积处理, 同时去除背景干扰, 识别出可能存在的单个化合物, 选择特征离子并使用离子碎片预测工具与数据库匹配以实现化合物的结构确认^[28]. 非目标化合物分析首先要识别潜在的污染物分子, 筛选方法包括扣除空白信号、设置一定的信噪比, 控制色谱峰的峰形等, 在此基础上, 可依据公开数据库或自建数据库比对数据, 筛选出潜在的污染物分子^[29]. 一些包含特殊结构的污染物可能碎裂为某些具有质量数特征和离子特征的碎片, 也可作为识别依据^[29]. 识别潜在污染物分子后, 要对化合物结构进行鉴定, 可根据软件生成分子式或使用“七项黄金法则”进行初步推断, 结构确认则要进行质谱数据库和化学数据库匹配, 并且配合人工检验完成化合物结构的最终确认^[29]. 为评估 GC-HRMS 系统的鉴定结果是否可靠, 可参考 Charbonnet 等提出的置信等级评价方法^[30].

2 生物体中有机污染物的筛查 (Screening for organic pollutants in living organism)

2.1 植物样本中有机污染物的筛查

农药在减少虫害造成的作物损失上起到重要作用,但滥用农药会引发严重的环境污染,干扰人类的正常生活^[31]. GC-QTOF MS 是最有效的农药残留检测仪器之一,其与 QuEChERS 方法结合已在不同植物体内的农药残留筛查与识别的研究中被普遍使用(表 1). GC-QTOF MS 可采用全扫描模式测定设定的质量范围内的所有物质,一次实验得到的数据可以开展多次分析以获得更多信息,检测化合物范围远远高于其他传统质量分析仪^[32]. 对比 GC-MS/MS 与 GC-QTOF MS 在水果、蔬菜中农药多残留检测方面的优劣,发现 GC-QTOF MS 在快速、高通量筛查和农药残留鉴别以及非目标化合物检测方面的表现更为突出^[33]. 通过对超市购买的苹果、黄瓜、生菜、番茄、辣椒和胡萝卜,以及田间残留实验地块获取的葡萄、橘子、草莓和花椰菜中的农残开展研究,评价与大气压化学电离源(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)耦合的 GC-QTOF MS 在果蔬农药残留检测中的应用效果,结果显示在样品中加入一定浓度的农药混合液强化样品,可以提高农药的鉴定比例^[34].

表 1 对植物样本中的有机污染物进行筛查的前处理方法

Table 1 Pre-treatment method for screening organic pollutants in plant samples

植物种类 Plant type	污染物种类 Pollutant type	前处理方法 Pre-treatment method	参考文献 References
苹果、梨、番茄、黄瓜、卷心菜	15种有机磷农药测定	QuEChERS	[11]
苹果、芹菜、梨、桃子、甘蓝、番茄	152种可疑农药筛查	SPE	[36]
鲜/干辣椒	244种可疑农药筛查	QuEChERS	[37]
烟草	209种可疑农药筛查	mini-SPE	[39]
党参	482种可疑农药筛查	自动QuEChERS	[40]
水稻	21种可疑OPFRs筛查	QuEChERS	[41]

有研究对大气压气相色谱电离源(APGC)与电子轰击电离源(EI)进行了比较,以评估 GC-QTOF MS 测定常见果蔬中的有机磷农药的方法,发现 APGC 对所有分析物的灵敏度提高了 1.0—8.2 倍^[11],而在另一个类似的研究中,APGC 的灵敏度与 EI 相比提高了约 7—305 倍^[35],表明 APGC-QTOF MS 可用于果蔬样品中有机磷农药的常规定量分析. 李晓颖等^[36]利用 GC-QTOF MS 建立了常见果蔬中 152 种农药的准确鉴定方法,对苹果、芹菜、梨、桃子、甘蓝、番茄 6 种果蔬共 24 个样品中的农药残留进行检测,发现毒死蜱的检出率较高,占 68.8%,还检出了部分国家全面禁止使用的药物,如芹菜中检出的 β -六氯环己烷(beta-HCH)等. 曹琦等^[37]根据自建的 244 种农药残留的精确质量数据库及谱图库,对市售 12 个鲜辣椒样品和 14 个干辣椒样品进行农药的筛查和人工鉴定,在 9 个鲜辣椒样品和 3 个干辣椒样品中共筛查出 8 种农药^[37]. 借助建立的基质匹配标准曲线对这 8 种农药进行定量,结果显示,鲜辣椒和干辣椒中都检出的苯醚甲环唑(difenoconazole)浓度在定量限(LOQ)以上,且浓度均未超过其在 GB 2763—2019《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》中所规定的最高残留限量^[37]. 其余 7 种农药的含量均低于 LOQ,但经人工考察目标物峰型、离子相对丰度等信息后可实现确证^[37].

农药不仅用于水果蔬菜,也用于经济作物烟草的种植与保存过程,烟草是农药用量最高的作物之一. 研究表明,香烟烟雾中也存在农药,使主动吸烟者与被动吸烟者都暴露在烟草烟雾中的农药残留^[38]. 有研究利用 GC-QTOF MS 结合微型固相萃取法分析中国 3 个主要烟草种植区的 7 份烟草样本,在其中 5 份样本中共检测到 7 种农药,浓度均低于 CORESTA(国际烟草研究合作中心)设定的烟草农药指导性残留限量^[39]. 党参作为一种经济作物,可广泛代替人参使用,且其使用者大多患有疾病或身体虚弱,建立党参中农药残留的分析方法有助于评估其健康风险,也为其他中药材的农药残留检测提供了思路^[29]. Chang 等^[40]建立了 GC-QTOF MS 和 LC-QTOF MS 联合自动 QuEChERS 技术检测党参中 482 种农药残留的方法,并利用该方法对 50 批党参进行分析,结果在 38 批党参中检测到了 18 种农药,其中 4,4'-DDE 和亚胺硫磷(phorate-sulfoxide)被 2020 年版《中华人民共和国药典(四部)》规定为不可检出,其他农药仍缺失有效的分析依据.

除果蔬和经济作物外,也有研究利用 QuEChERS 技术结合 GC-QTOF MS 建立了能够一次性分析

水稻中 21 种有机磷阻燃剂(OPFRs)的高通量分析策略,对影响因素进行一系列优化后,方法定量限范围达到 $0.05\text{--}1.07\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,用该方法分析中国不同地区的 6 份水稻样品,共检出 14 种 OPFRs,浓度在 $0.05\text{--}10.43\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其中磷酸三甲酯(TMP)和磷酸三(3,5-二甲基苯基)酯(T35DMPP)的检出频率较高^[41].

2.2 动物及人体内有机污染物的筛查

一些传粉昆虫的物种多样性以及数量能够作为监测生态环境变化、评价环境污染情况的生物指示物^[42]. Gómez-ramos 等^[43]应用 GC-QTOF MS 和 GC-Orbitrap MS 对成蜂样本进行未知污染物非靶向筛查,发现了包括多环芳烃、邻苯二甲酸盐、合成麝香和蜜蜂的兽药残留物在内的气相色谱适宜的污染物,证明除兽药外,多环芳烃等环境污染物也会迁移到蜜蜂体内,可能对蜜蜂存在潜在影响^[43]. 鱼类可以直接从水中或通过饮食积累水中的有害化合物,被普遍应用于反映水生环境污染水平的生物监测指标^[44]. 有研究采用 GC-Orbitrap MS 测定斯里兰卡市售不同品种金枪鱼组织中的多环芳烃(PAHs)与卤代多环芳烃(HPAHs)含量,发现所有样本中 PAHs 的浓度都高于 HPAHs,可能是由于 HPAHs 的可用性较低^[16]. 氯化石蜡(CPs)是存在于整个水生食物网的持久性有机污染物,有研究团队在 2014—2017 年 4 年间收集了德国 122 条养殖鲑鱼和 11 条野生鲑鱼,采用 GC-Orbitrap MS 测定鲑鱼中的短链氯化石蜡(SCCPs)和中链氯化石蜡(MCCPs),发现 SCCPs 和 MCCPs 的浓度范围分布广泛,超过 3 个数量级,且 MCCPs 的平均浓度通常高于 SCCPs^[45].

基于 GC-HRMS 分析有机物在人体不同组织内的积累情况的研究主要聚焦在母婴之间. 大量研究证明,由于中国是生产和使用 CPs 的大国,普通人群可能面临着较高的外暴露和内暴露水平^[46]. Wang 等^[46]利用 GC-QTOF MS 对一家医院的 4 个胎盘样本进行分析,在 3 个样本中都发现了 SCCPs,浓度区间在 $436.4\text{--}781.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$,其中含 7、8 氯的 SCCPs 是最主要的同系物. 该研究团队在 2016 年从河南某医院采集了 54 份人体胎盘样本,并利用 GC-QTOF MS 分析胎盘中 CPs 的分布与形态特征,在 54 份样本中均检测到了 SCCPs,在其中 38 份样本中检测到了 MCCPs^[47].

农药的过量使用可能在一定程度上影响新生儿的健康. 有研究建立了 GC-QTOF MS 检测母体和脐带血中农药残留的方法,并成功在一个产妇的胎盘和脐带血中筛查出 6 种农药残留,包括 4 种有机氯农药,五氯苯(Pentachlorobenzene)、六氯苯(Hexachlorobenzene)、反式氯丹(trans-chlordane)、对氯苯基乙烯(*p,p'*-DDE),以及联苯(biphenyl)、磷酸三苯酯(triphenylphosphate)^[48].

3 环境介质中有机污染物的筛查(Screening for organic pollutants in environmental media)

3.1 土壤样本中有机污染物的筛查

目前,利用 GC-QTOF MS 和 GC-Orbitrap MS 筛查土壤样本中污染物的研究多采用 PLE 为前处理方法,且更多针对的是污染场地土壤样本,而对没有直接工业污染或其他污染历史的土壤研究相对较少(表 2). 目标分析方法在以往关于土壤中有机氯化物的研究中往往忽略了母体化合物降解或转化而来的未知产物,一项研究利用 GC-QTOF MS 非靶标筛查方法对弃用的农药生产地块中被忽视的有机氯化物进行检测,便于进一步评估土壤中在监管范围以外或存在一定环境影响的化合物^[49]. 该研究通过目标物分析发现,双对氯苯基三氯乙烷(DDT)及其降解产物二氯二苯二氯乙烯(DDE)和二氯二苯二氯乙烷(DDD)是该历史污染区域的主要污染物,结合非靶标筛查结果发现的多种 DDT 结构类似物,可以推测 DDT 的降解转化途径,为进一步研究有机氯农药在环境中的环境行为提供了思路^[49].

有研究利用 GC-Orbitrap MS 非靶向分析和 GC-MS 靶向分析结合体外生物测定法对瑞典某历史工业污染土壤中的多环芳香族化合物(PACs)进行表征,目标分析确定了 78 种 PACs 的存在,在此基础上,进一步的非靶向分析作为补充,可以识别目标化合物清单之外的高生物活性的未知化合物,根据分析结果,初步确定了一个包含 12 种物质的、可以被考虑纳入未来常规筛查研究的化合物列表,有助于开展未来污染场地土壤的风险评估^[12]. 另有研究利用 PLE 提取某化学工业园土壤中的有机污染物,使用 GC-QTOF MS 全扫描模式对提取液进行非靶标筛查,基于高分辨质谱数据库的可疑物筛查共识别出 96 种化合物,包括 25 种农药、21 种 PAHs 及 11 种多环芳烃衍生物,基于 Unknowns Analysis 软件的未知物分析识别出了约 60 种有机污染物,包括高分辨质谱数据库之外的更多高环数和多基团取代多环芳烃类物质^[50]. 未来可开展对更多类型土壤样品的有机污染物筛查工作,摸清更大范围地域的土壤

污染情况,为以后的深入研究和风险管控提供依据.

表 2 筛查不同环境介质/样本中有机污染物的前处理方法

Table 2 Pre-treatment method for screening organic pollutants in different environmental media or samples			
环境介质/样本	污染物种类	前处理方法	参考文献
Environmental medium/sample	Pollutant type	Pre-treatment method	References
土壤	废弃农药生产厂土壤	有机氯化物及其转化产物	PLE
	某历史工业场地土壤	多环芳香族化合物	PLE
	某化学工业园土壤	有机污染物	PLE
气体	重污染过程大气PM _{2.5}	有机污染物	PLE
	北京冬季雾霾期大气	有机污染物	索氏提取
	固体废物焚烧烟道气	有机污染物	索氏提取
	冶金厂周围大气	HPAHs及其他有机污染物	PLE
水体	积雪	多氯联苯	SPE
	城市污水处理厂	PAHs及其他有机污染物	HS-SPME
	地表水体	农药	SPE
其他	口罩	挥发性化合物	直接顶空进样
	奶粉	PAHs及HPAHs	PLE
	牙胶	有害化学物质	模拟唾液提取
	飞灰	有机污染物	索氏提取

3.2 气体样本中有机污染物的筛查

筛查大气细颗粒物中的有机污染物有助于解析大气细颗粒物的来源,为全面掌握大气污染来源及特征提供支持^[51].有研究基于 GC-QTOF MS 对重污染过程期间的大气 PM_{2.5} 样本进行有机物分析,共识别出 182 种有机化合物,以多环芳烃、多环芳烃衍生物、芳香酯、脂肪酸酯、烷醇等为主,研究结果说明了 GC-QTOF MS 在大气细颗粒物有机物的定性筛查及半定量方面的优势,可为污染源废气及颗粒物中有机物的筛查提供技术支撑^[51].武姿辰等^[52]基于 GC-QTOF MS 对北京市冬季雾霾期大气中的有机污染物进行了非靶标筛查,其中,可疑物筛查共识别出了以多环芳烃及其衍生物、邻苯二甲酸酯、有机磷酸酯、氯苯和有机合成中间体为主的 78 种化合物,未知物筛查识别出 61 种物质,包括多环芳烃及其衍生物、增塑剂、有机合成中间体等.该研究也对识别出的特征污染物进行了半定量分析,识别出的有机污染物总浓度为 288 ng·m⁻³,研究结果体现了 GC-QTOF MS 在非靶标筛查中的优势^[52].

除了识别备受关注的二噁英和多环芳烃,对工业污染源周围环境中的其他有机污染物成分也进行全面分析,有助于进一步研究排放源对周围环境的潜在影响^[53].Yang 等^[53]采用 GC-QTOF MS 对冶金厂周围大气中的有机污染物进行非靶向筛查,对多氯萘等 38 种 HPAHs 进行目标分析,目标多环芳烃的浓度范围为 0.12—101.2 pg·m⁻³,非目标分析共鉴定出 146 种芳香烃和 41 种脂肪烃,其中,在非目标分析识别出的 16 种优先控制多环芳烃中,荧蒹含量较高^[53].

垃圾焚烧是对固体废物进行减量化和资源化的重要措施,但焚烧过程会释放多种环境污染物,目标化合物分析不能全面识别其释放的潜在有害物质,而非目标化合物分析可以作为补充,弥补目标化合物分析的不足.有研究采用傅里叶变换离子回旋共振质谱法(FT-ICR-MS)和 GC-QTOF MS 技术,对城市生活垃圾焚烧、医疗垃圾焚烧与水泥窑协同处置的飞灰及烟囱气样本中的有机物进行非目标分析,通过 GC-QTOF MS,分别在城市生活垃圾焚烧、医疗垃圾焚烧和水泥窑协同处理的飞灰样本中识别出 283、179、210 种化合物,烟道气样本中识别出 289、298、232 种化合物,在飞灰和烟气样本中识别出的化合物主要是芳环或联苯结构上的羧酸酯类、酚类、醇类和酮类化合物及其衍生物^[13].

3.3 各类水体样本中有机污染物的筛查

目前,Orbitrap 分析仪与液相色谱结合用于监测水中有有机化合物的方法已经比较成熟,但与气相色谱结合并应用于水体样本分析的研究相对较少^[14].有研究使用顶空固相微萃取与 GC-Orbitrap MS 结合,对西班牙某几家城市污水处理厂废水中的有机污染物进行分析,非靶标筛查识别出了 PCBs、

PBDEs 和杀虫剂等多种有机物质, 废水中的污染物大多数是调味剂和家用产品成分^[14]。

有研究基于 GC-QTOF MS 分析我国东北典型地区积雪中的多氯联苯 (PCBs), 检测到积雪中 PCBs 的主要组成为五、六氯联苯, PCB81、128、126 和 169 是含量较高的 PCB 单体^[54]。采用 GC-QTOF MS 和 LC-QTOF MS 两种互补技术分析样本, 可以筛查出大量极性和挥发性不同的化合物, 一项研究调查了巴西某地溪流样本中的农药, 共检测出 52 种农药和 6 种代谢物^[55]。

4 其他环境样本中的有机污染物分析 (Screening for organic pollutants in other samples)

新冠疫情爆发后, 口罩的使用量剧增。公民公共卫生安全意识的提升可能使疫情后口罩的使用量仍保持在较高的水平, 而口罩是和人体接触密切的防护工具, 检测其中存在的未知化学品有助于评估口罩可能带来的潜在危害。有研究利用 GC-Orbitrap MS 建立非靶向分析方法快速鉴定 60 份医用口罩中的未知挥发性化学物质, 共检出 9 类 69 种物质, 在医用防护口罩、成人医用外科口罩和一次性医用口罩、儿童医用外科口罩和一次性医用口罩中, 成人和儿童一次性医用口罩中检出的化学物质相对较多, 且儿童口罩中检测到的物质多于成人口罩^[15]。口罩中的 12 种高风险挥发性化合物中, 有一些被认为具有致癌性, 如环氧乙烷^[15]。

人类动物源性食品中含有 PAHs 及 HPAHs, 所以它们在乳制品中的赋存也可能对人体健康产生威胁^[56]。有研究采用 GC-Orbitrap MS 对斯里兰卡和日本的牛奶及奶粉样品中的 PAHs 与 HPAHs 进行分析, 共发现 75 个目标化合物中的 53 个, 其中卤化茈、氯代茈、溴化茈和氯代茈并 [a] 茈是主要的 HPAHs 同系物^[56]。斯里兰卡奶粉样品中 C1PAHs 含量最高, 其次是 BrPAHs, 而日本奶粉中的母体 PAHs 含量要高出几个数量级^[56]。

牙胶主要由硅胶制成, 是 1 岁以下婴幼儿的特殊玩具, 牙胶中的有害物质若通过口腔接触转移到婴幼儿体内, 可能存在一定健康风险, 除了法规规定的物质, 牙胶中的未知化合物也可能威胁婴幼儿健康, 检测和识别其中的未知物质对牙胶的安全生产具有指导意义^[57]。一项研究基于 GC-Orbitrap MS 对牙胶中可能通过唾液迁移到婴儿体内的未知化合物进行非靶向鉴定, 共在 10 个牙胶玩具中鉴定出了 28 种物质, 其中苯酚、N-甲基苯胺、1,6-二氧杂环十二烷-7,12-二酮和环己酮的检出率相对较高^[57]。筛查出的 28 种物质中包括一些存在健康风险但尚未得到相应法规重视的物质^[57], 如环境污染物邻苯二甲酸二甲酯、N-甲基苯胺和 N-甲基甲酰胺^[58-59], 具有内分泌干扰效应的苯甲酸异丁酯^[57]。

铁矿石烧结和再生有色金属冶炼等多种工业热过程释放的飞灰是有毒污染物的重要载体, 有研究建立了一种 GC-Orbitrap MS 方法, 可应用于工业热处理过程产生的飞灰样品中有机污染物的筛查, 并对铁矿烧结厂, 再生铜、铝、铅冶炼厂和水泥窑飞灰样品的可疑物筛查和未知物进行分析, 共在不同来源的飞灰提取物中确定了 96 种有机化学品, 再生铜冶炼厂飞灰样本所含的有机化合物质量高于其他 4 个行业, 污染物质量浓度最低、种类最少的是水泥窑飞灰样品^[60]。再生铝冶炼厂飞灰样品中多环芳烃含量占主导地位, 卤代多环芳烃主要存在于再生铜冶炼厂的飞灰样品中^[60]。

GC-QTOF MS 在分析环境样品中的 CPs 方面具有许多优点, 可同时分析复杂环境样品中的 SCCPs 和 MCCPs, 消除 CPs 的自干扰并减少基质干扰^[61]。有研究基于 GC-QTOF MS 或 GC-Orbitrap MS 对同一场地不同基质中的氯化石蜡进行鉴定, 与从快餐店购买的食物中的 MCCPs 和有机膜样品中的 MCCPs 相比, 基于 XAD 的空气样本中检测到的 MCCPs 浓度相对较低^[61]。

5 结论与展望 (Conclusion and prospect)

HRMS 的发展使针对不同样品的目标化合物靶向筛查、可疑化合物筛查以及非目标化合物筛查成为现实。本文总结了环境分析中基于 GC-QTOF MS 和 GC-Orbitrap MS 技术的研究。在生物样本中的有机物筛查方面, GC-QTOF MS 常与 QuEChERS 前处理方法结合, 用以分析各类植物样本中的农药残留。一些研究应用 GC-QTOF MS 或 GC-Orbitrap MS 对能够反映环境状况的生物指标进行了监测, 有助于评价差异化暴露方式下的污染物可能对人体产生的不良影响。基于 GC-HRMS 分析有机物在人体不同组织内的积累情况的研究主要聚焦在母婴之间, 利用 GC-QTOF MS 对胎盘样本中的氯化石蜡、母体和脐带血中的农药残留进行了分析, 有助于调查污染物在母婴之间的转移情况。未来可基于 GC-

HRMS 对不同地区以及各类职业群体的胎盘、母体血液和脐带血样本进行分析,以研究污染物在母婴之间的转化和代谢,并探究地区和职业的影响。

GC-QTOF MS 和 GC-Orbitrap MS 用于筛查不同类型土壤、气体和水体样本中的有机污染物时,可以对环境介质中的污染物进行更为全面的识别,有助于掌握目标地区的污染情况、探究污染物的迁移转化路径。利用 GC-QTOF MS 和 GC-Orbitrap MS 在对土壤和气体介质中的污染物进行筛查时,常用的前处理技术包括 PLE 和索氏提取等。但 HRMS 与气相色谱结合用于分析水体污染物的研究相对 LC-HRMS 较少,采用的前处理技术是 SPE 或 SPME。未来可开发基于 GC-HRMS 筛查水体中环境污染物方法,探究适宜的前处理技术及仪器分析条件,为全面识别环境水体或特殊水域中的有机化合物提供方法支持。其次,可利用 LC-HRMS 与 GC-HRMS 同时分析环境样本,实现对极性和挥发性不同的更多化合物的筛查^[54]。

GC-HRMS 也被大量用于检测口罩、奶粉、飞灰及婴幼儿牙胶玩具等其他环境样本中的有害化学物质,前处理方法根据样本性质的不同存在差异,需要具体选择。GC-HRMS 在各种样品中的广泛使用体现了其在污染物筛查方面的显著优势,在不同环境介质或样品中的污染物筛查方面有巨大的应用潜力。也有一些研究基于 GC-QTOF MS 或 GC-Orbitrap MS 对不同环境样品中的同种污染物进行分析,以探究该类污染物在不同介质中的赋存差异,提示未来的研究可以利用 GC-HRMS 技术对同一场地的不同环境介质或样品中的污染物进行监测,分析污染物可能的迁移转化路径和浓度分布特征,有利于进一步评估污染物的环境风险。

参考文献 (References)

- [1] NURMI J, PELLINEN J, RANTALAINEN A L. Critical evaluation of screening techniques for emerging environmental contaminants based on accurate mass measurements with time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 47(3): 303-312.
- [2] MANZ K E, FEERICK A, BRAUN J M, et al. Non-targeted analysis (NTA) and suspect screening analysis (SSA): A review of examining the chemical exposome[J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2023, 33(4): 524-536.
- [3] TURNIPSEED S B. Analysis of chemical contaminants in fish using high resolution mass spectrometry—A review[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2024, 42: e00227.
- [4] ACEÑA J, STAMPACHIACCHIERE S, PÉREZ S, et al. Advances in liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry for quantitative and qualitative environmental analysis[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(21): 6289-6299.
- [5] HERNÁNDEZ F, SANCHO J V, IBÁÑEZ M, et al. Current use of high-resolution mass spectrometry in the environmental sciences[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 403(5): 1251-1264.
- [6] SIMONNET-LAPRADE C, BAYEN S, BIZEC B L, et al. Data analysis strategies for the characterization of chemical contaminant mixtures. Fish as a case study[J]. *Environment International*, 2021, 155: 106610.
- [7] ELIUK S, MAKAROV A. Evolution of orbitrap mass spectrometry instrumentation[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2015, 8: 61-80.
- [8] ZARROUK E, LENSKI M, BRUNO C, et al. High-resolution mass spectrometry: Theoretical and technological aspects[J]. *Toxicologie Analytique et Clinique*, 2022, 34(1): 3-18.
- [9] HECHT E S, SCIGELOVA M, ELIUK S, et al. Fundamentals and advances of orbitrap mass spectrometry[M]. New York: John Wiley & Sons, 2019: 1-40.
- [10] BLETSOU A A, JEON J, HOLLENDER J, et al. Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 66: 32-44.
- [11] CHENG Z P, DONG F S, XU J, et al. Simultaneous determination of organophosphorus pesticides in fruits and vegetables using atmospheric pressure gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2017, 231: 365-373.
- [12] TITALEY I A, LAM M M, BÜLOW R, et al. Characterization of polycyclic aromatic compounds in historically contaminated soil by targeted and non-targeted chemical analysis combined with *in vitro* bioassay[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 289: 117910.
- [13] LI C, YANG L L, WU J J, et al. Identification of emerging organic pollutants from solid waste incinerations by FT-ICR-MS and GC/Q-TOF-MS and their potential toxicities[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 428: 128220.
- [14] 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.
- [15] LIU Y H, WANG Z J, WANG W, et al. Non-targeted analysis of unknown volatile chemicals in medical masks[J]. *Environment*

- [International](#), 2022, 161: 107122.
- [16] WICKRAMA-ARACHCHIGE A U K, HIRABAYASHI T, IMAI Y, et al. Accumulation of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons by different tuna species, determined by high-resolution gas chromatography Orbitrap mass spectrometry[J]. [Environmental Pollution](#), 2020, 256: 113487.
- [17] 邝江濛, 郭藤, 徐牛生, 等. 静电场轨道阱超高分辨质谱在新污染物分析中的应用 [J]. 中国环境监测, 2023, 39(增刊 1): 97-104.
- KUANG J M, GUO T, XU N S, et al. Application of orbitrap ultra-high resolution mass spectrometry on the analysis of emerging contaminants[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2023, 39(Sup 1): 97-104 (in Chinese).
- [18] 梁梦园, 范德玲, 古文, 等. 环境介质中有机污染物非靶向筛查技术研究进展 [J]. 环境监控与预警, 2020, 12(5): 14-20.
- LIANG M Y, FAN D L, GU W, et al. Research development of non-targeted screening techniques for pollutants in environmental media[J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2020, 12(5): 14-20 (in Chinese).
- [19] 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).
- [20] 房丽萍, 邱赫男, 王伟, 等. 土壤和沉积物中多环芳烃分析技术研究进展 [J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(9): 1339-1346.
- FANG L P, QIU H N, WANG W, et al. Advances of researches on analytical techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and sediment[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B (Chemical Analysis))*, 2015, 51(9): 1339-1346 (in Chinese).
- [21] 唐会智, 宋冬梅. 加速溶剂萃取-QuEChERS-气相色谱质谱联用法测定土壤中增塑剂 [J]. 分析测试技术与仪器, 2023, 29(1): 105-110.
- TANG H Z, SONG D M. Detection of plasticizers in soil by accelerated solvent extraction QuEChERS-gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2023, 29(1): 105-110 (in Chinese).
- [22] 孟凡生, 王业耀, 陈晶. 我国水环境有机物分析前处理技术 [J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(4): 15-18.
- MENG F S, WANG Y Y, CHEN J. Pretreatment techniques for organic pollutants analysis of water environment in China[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2010, 22(4): 15-18 (in Chinese).
- [23] 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 X Y, KONG X C, CHEN X X, 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 (in Chinese).
- [24] 许姗姗. 水体中痕量有机污染物的前处理及检测方法分析 [J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(7): 107-109.
- XU S S. Analysis of pretreatment and detection methods of trace organic pollutants in water[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2022, 40(7): 107-109 (in Chinese).
- [25] PERESTRELO R, SILVA P, PORTO-FIGUEIRA P, et al. QuEChERS - Fundamentals, relevant improvements, applications and future trends[J]. [Analytica Chimica Acta](#), 2019, 1070: 1-28.
- [26] 牟世芬. 加速溶剂萃取的原理及应用 [J]. 环境化学, 2001, 20(3): 299-300.
- (MOU/MU) S F. Principle and application of accelerated solvent extraction[J]. *Environmental Chemistry*, 2001, 20(3): 299-300 (in Chinese).
- [27] 魏宇, 陈倩羽, 孟维坤, 等. 高分辨质谱在环境科学领域应用综述 [J]. 环境监控与预警, 2022, 14(5): 18-26.
- WEI Y, CHEN Q Y, MENG W K, et al. Application of high-resolution mass spectrometry in the field of environmental science: A critical review[J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2022, 14(5): 18-26 (in Chinese).
- [28] 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 B G, YU Y J, XIANG M D, 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).
- [29] 钱慧敏, 刘艳娜, 姚林林, 等. 非靶标技术在新污染物识别中的应用 [J]. 环境化学, 2024, 43(2): 363-376.
- QIAN H M, LIU Y N, YAO L L, et al. Recent advances in nontarget discovery of emerging pollutants in the environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(2): 363-376 (in Chinese).
- [30] CHARBONNET J A, McDONOUGH C A, XIAO F, et al. Communicating confidence of per- and polyfluoroalkyl substance identification *via* high-resolution mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022, 9(6): 473-481.
- [31] LEONG W H, TEH S Y, HOSSAIN M M, et al. Application, monitoring and adverse effects in pesticide use: The importance of reinforcement of Good Agricultural Practices (GAPs)[J]. [Journal of Environmental Management](#), 2020, 260: 109987.
- [32] 李晓颖, 张红医, 范春林, 等. 气相色谱-飞行时间质谱在化合物鉴定方面的应用进展 [J]. 化学通报, 2014, 77(2): 123-130.
- LI X Y, ZHANG H Y, FAN C L, et al. Progress in applications of gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry for identification of compounds[J]. *Chemistry*, 2014, 77(2): 123-130 (in Chinese).

- [33] 曹新悦, 庞国芳, 金铃和, 等. 气相色谱-四极杆-飞行时间质谱和气相色谱-串联质谱对水果、蔬菜中 208 种农药残留筛查确证能力的对比 [J]. *色谱*, 2015, 33(4): 389-396.
- CAO X Y, PANG G F, JIN L H, et al. Comparison of the performances of gas chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry in rapid screening and confirmation of 208 pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, 33(4): 389-396 (in Chinese).
- [34] PORTOLÉS T, MOL J G J, SANCHO J V, et al. Validation of a qualitative screening method for pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography quadrupole-time of flight mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 838: 76-85.
- [35] CHENG Z P, DONG F S, XU J, et al. Atmospheric pressure gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry for simultaneous determination of fifteen organochlorine pesticides in soil and water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1435: 115-124.
- [36] 李晓颖, 张红医, 常巧英, 等. 气相色谱-四极杆飞行时间质谱准确鉴定常见水果蔬菜中的农药残留 [J]. *色谱*, 2014, 32(3): 268-277.
- LI X Y, ZHANG H Y, CHANG Q Y, et al. Identification of pesticide residues in common fruits and vegetables by gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(3): 268-277 (in Chinese).
- [37] 曹琦, 张亚珍, 朱正伟, 等. 气相色谱-四极杆/飞行时间质谱筛查确证辣椒中 244 种农药残留及其代谢物 [J]. *色谱*, 2021, 39(5): 494-509.
- CAO Q, ZHANG Y Z, ZHU Z W, et al. Screening and confirmation of 244 pesticide residues in chilli by gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2021, 39(5): 494-509 (in Chinese).
- [38] LÓPEZ DÁVILA E, HOUBRAKEN M, de ROP J, et al. Pesticides residues in tobacco smoke: Risk assessment study [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, 192(9): 615.
- [39] BIE R, ZHANG J G, WANG Y B, et al. Analysis of multiclass pesticide residues in tobacco by gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry combined with mini solid-phase extraction [J]. *Separations*, 2022, 9(5): 104.
- [40] CHANG Q Y, GE L J, LI J, et al. Automated QuEChERS for the determination of 482 pesticide residues in *Radix Codonopsis* by GC-Q-TOF/MS and LC-Q-TOF/MS [J]. *Analytical Methods*, 2021, 13(46): 5660-5669.
- [41] YANG J S, ZHOU X, LI X Q, et al. Simultaneous determination of 21 organophosphorus flame retardants in rice by gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2023, 253: 124103.
- [42] KEVAN P G. Pollinators as bioindicators of the state of the environment: Species, activity and diversity [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 1999, 74(1/2/3): 373-393.
- [43] GÓMEZ-RAMOS M M, UCLES S, FERRER C, et al. Exploration of environmental contaminants in honeybees using GC-TOF-MS and GC-Orbitrap-MS [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 647: 232-244.
- [44] LANFRANCHI A L, MENONE M L, MIGLIORANZA K S B, et al. Striped weakfish (*Cynoscion guatucupa*): A biomonitor of organochlorine pesticides in estuarine and near-coastal zones [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, 52(1): 74-80.
- [45] KRÄTSCHMER K, SCHÄCHTELE A, MALISCH R, et al. Chlorinated paraffins (CPs) in salmon sold in southern Germany: Concentrations, homologue patterns and relation to other persistent organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 630-637.
- [46] WANG Y, GAO W, WU J, et al. Development of matrix solid-phase dispersion method for the extraction of short-chain chlorinated paraffins in human placenta [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 62: 154-162.
- [47] WANG Y, GAO W, WANG Y W, et al. Distribution and pattern profiles of chlorinated paraffins in human placenta of Henan Province, China [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5(1): 9-13.
- [48] FAN R J, ZHANG F, WANG H Y, et al. Reliable screening of pesticide residues in maternal and umbilical cord sera by gas chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry [J]. *Science China Chemistry*, 2014, 57(5): 669-677.
- [49] 黄帝. 污染场地土壤中半挥发性有机污染物的非靶标筛查研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2022.
- HUANG D. Non-target screening of semi-volatile organic pollutants in contaminated soils [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2022 (in Chinese).
- [50] 朱超飞, 武姿辰, 杨文龙, 等. 土壤中有有机污染物的气相色谱-四极杆飞行时间质谱非靶标筛查 [J]. *环境化学*, 2021, 40(2): 662-664.
- ZHU C F, WU Z C, YANG W L, et al. Non-target screening of organic pollutants in soil based on GC-QTOF/MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(2): 662-664 (in Chinese).
- [51] 蔡美全, 丁萌萌, 常森, 等. GC-QTOF/MS 对大气细颗粒物中有机物的筛查 [J]. *环境化学*, 2023, 42(11): 4047-4050.
- CAI M Q, DING M M, CHANG M, et al. Screening analysis of organic compounds in ambient fine particulate matter by gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(11): 4047-4050 (in Chinese).
- [52] 武姿辰, 朱超飞, 李晓秀, 等. 基于 GC-QTOF/MS 的大气中有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 Z C, ZHU C F, LI X X, 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 (in Chinese).
- [53] 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): 96.
- [54] 郝琳瑶, 步小敏, 牟臻, 等. 基于气相色谱-四极杆串联飞行时间质谱联用法测定积雪中 28 种多氯联苯 [J]. *冰川冻土*, 2023, 45(1): 267-276.
- HAO L Y, BU X M, MU Z, et al. Determination of 28 kinds of polychlorinated biphenyls in snow based on gas chromatography-quadrupole tandem time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2023, 45(1): 267-276 (in Chinese).
- [55] DELLA-FLORA A, WIELENS BECKER R, FREDERIGI BENASSI S, et al. Comprehensive investigation of pesticides in Brazilian surface water by high resolution mass spectrometry screening and gas chromatography-mass spectrometry quantitative analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 669: 248-257.
- [56] GOSWAMI P, WICKRAMA-ARACHCHIGE A U K, YAMADA M, et al. Presence of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in milk powder and the consequence to human health[J]. *Toxics*, 2022, 10(10): 621.
- [57] LIU Y H, TONG L L, SI N P, et al. Non-targeted identification of unknown chemical hazardous substances in infant teether toys by gas chromatography-Orbitrap high resolution mass spectrometry[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 224: 112676.
- [58] CONG B L, LIU C, WANG L J, et al. The impact on antioxidant enzyme activity and related gene expression following adult zebrafish (*Danio rerio*) exposure to dimethyl phthalate[J]. *Animals*, 2020, 10(4): 717.
- [59] AZIM S A. Photo-degradation and emission characteristics of benzidine in halomethane solvents[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2000, 56(1): 127-132.
- [60] YANG L L, WANG S, PENG X, et al. Gas chromatography-Orbitrap mass spectrometry screening of organic chemicals in fly ash samples from industrial sources and implications for understanding the formation mechanisms of unintentional persistent organic pollutants[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 664: 107-115.
- [61] GAO W, WU J, WANG Y W, et al. Quantification of short- and medium-chain chlorinated paraffins in environmental samples by gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1452: 98-106.