

李彧博. 污水处理厂中新污染物的非靶向分析及风险筛查[J]. 净水技术, 2025, 44(6): 100-107,124.

LI Y B. Non-targeted analysis and risk screening for emerging contaminants in WWTPs[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(6): 100-107, 124.

污水处理厂中新污染物的非靶向分析及风险筛查

李彧博*

(上海市市政工程设计研究总院<集团>有限公司,上海 200092)

摘要 【目的】 城镇污水处理厂作为新污染物的重要源和汇,是控制新污染物排放的关键屏障。污水处理过程中新污染物经多种途径生成转化产物,种类繁多且结构复杂,使传统靶向分析难以满足检测需求。当前非靶向分析技术快速发展,但面临着从庞杂数据中锁定关注物质的挑战。【方法】 研究应用高分辨率串联质谱的非靶向分析方法,从提取的分子特征中筛查出具有环境和健康风险的新污染物。并基于质谱相似性构建分子网络,识别新污染物的转化产物。【结果】 在上海某大型污水处理厂采集了6组样品,即总进水、预处理出水、初沉池出水、生反池出水、深度处理出水和总出水。经测试分析,从污水处理厂全部样品中共提取出1 262个正极分子特征和2 078个负极分子特征。在过滤、识别和人工检查后,共有710个分子特征被初步识别为化合物。通过危害性数据筛查,在具有较高结构检索分数的化合物中有5种化合物被标记危险性符号,这5种物质为植物鞘氨醇、3-甲基-2-氧丁酸、邻苯二酚、间甲基苯酚和尼古丁。进一步将新污染物作为中心节点构建分子网络,实现已知和未知转化产物的高效识别。【结论】 研究通过非靶向分析工作流程在污水中筛查出了高风险新污染物,并对其潜在的多种转化产物进行探究,将为后续新污染物治理工作提供技术支撑和数据参考。

关键词 新污染物 污水处理厂(WWTP) 非靶向分析 环境风险 分子网络

中图分类号: TU992 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2025)06-0100-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.06.012

Non-Targeted Analysis and Risk Screening for Emerging Contaminants in WWTPs

LI Yubo*

(Shanghai Municipal Engineering Design Institute <Group> Co., Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract [Objective] As an important source and sink of emerging contaminants, municipal wastewater treatment plants (WWTPs) are a key barrier to controlling the discharge of emerging contaminants. Emerging contaminants in the wastewater treatment process generate transformation products through a variety of pathways, which are diverse and structurally complex, making it difficult for traditional targeted analysis to meet the detection requirements. The current non-targeted analysis technology is rapidly developing, but faces the challenge of targeting substances of interest from the huge amount of data. [Methods] In this study, the non-targeted analysis method of high-resolution tandem mass spectrometry was applied to screen emerging contaminants with environmental and health risks from the extracted molecular features. By reflecting the similarity between mass spectra, molecular networks had shown innovative applications in identifying transformation products. [Results] Six sets of samples were collected from a large-scale WWTP in Shanghai, i. e., total influent, pretreatment effluent, primary sedimentation tank effluent, bioreactor effluent, advanced treatment effluent and total effluent. A total of 1 262 positive molecular features and 2 078 negative molecular features were extracted from all the samples of the WWTP. After filtering, identifying and manually checking the molecular features, a total of 710 molecular features were tentatively identified as compounds. Through the hazard data screening, five compounds were labeled with danger signs among the compounds with high structural search scores, and these five substances were phytosphingosine, 3-methyl-2-oxobutanoic acid, pyrocatechol, m-cresol, and nicotine. The high-risk contaminants were further used as central nodes to construct molecular networks for

[收稿日期] 2024-11-06

[基金项目] 上海城投水务科研项目(KY.PS.23.003);上海市“科技创新行动计划”项目(23DZ1203504);上海市“超级博士后”激励计划(2022494)

[通信作者] 李彧博(1992—),男,博士研究生,研究方向新污染物的非靶向分析及高效去除技术,E-mail:liyubo@smedi.com。

high-efficiency identification of known and unknown transformation products. [**Conclusion**] This paper identifies high-risk emerging contaminants in wastewater through a non-targeted analysis workflow and explores their potential diverse transformation products, which will provide technical support and data references for the subsequent management of emerging contaminants.

Keywords emerging contaminants wastewater treatment plant (WWTP) non-targeted analysis environmental risk molecular network

新污染物是指新近发现或被关注,对生态环境或人体健康存在风险,尚未纳入管理或现有管理措施不足以有效防控其风险的污染物。作为水污染防治的新领域,新污染物受到各方关注的同时给城镇污水处理带来诸多挑战。现有污水处理工艺适用于去除氮、磷、溶解性有机物等传统污染物,难以有效去除污水中低浓度、难降解、高毒性的新污染物^[1-3]。研究^[4]表明,活性污泥法对多种新污染物的去除率相对较低,甚至出现了“负去除”现象,原因主要在于新污染物的母体化合物与代谢产物发生了转化。新污染物及其转化产物种类繁多、结构复杂,常规靶向分析难以满足新时代需求。随着高分辨质谱技术发展,非靶向分析(non-targeted analysis, NTA)逐渐成为新污染物分析的重要手段。然而,NTA获取的质谱信息复杂、数据量大,如何快速精准筛选出关注物质是当前面临的重要挑战。

在暴露组学研究中,首次出现了NTA的技术思路。在暴露组研究领域中,将生物从出生以来暴露接触的几千种物质作为主要研究对象,涉及海量的识别检测工作^[5]。目前,美国《有毒物质控制法》清单中大约有40 000种经常使用的化合物登记在册,其中仅有350种被美国《健康和营养调查计划》列为常规监测物^[6]。2项数据对比得出,针对于少量化合物的靶向分析远远无法满足现实生活中生物所面对的庞大化合物数量,因此迫切需要一种高通量、高精度的NTA方法。随着高灵敏度和高分辨率质谱技术的不断迭代升级,NTA方法在近期得到了强大的检测手段支撑。

NTA通过对卷积的质谱数据进行深度解析,并基于质谱数据库对结构进行识别,从而实现混合物中化合物的定性和定量分析,已在环境领域成功助力新污染物治理工作的开展^[7-9]。通常来说,NTA获取的质谱数据使用非数据依赖型采集(data-independent acquisition, DIA)模式采集,即数据采集时仅关注一定质荷比范围内的母离子(又称为前体离子),将其全部打碎后获取碎片的二级质谱信息。

因此,获取的质谱数据量巨大,且为卷积的二级质谱,即碎片离子可能来自多个母离子,与母离子的配对关系不清晰。NTA技术基于一系列成熟的算法,通过分析归一化点积、碎片离子相关性和色谱峰形等特征,实现了质谱数据的解卷积过程。解卷积完成后,可以对匹配后的一级质谱和二级质谱进行化合物结构识别,相应的软件通过匹配算法计算出与样品DIA质谱最匹配的结构。NTA研究中使用的质谱分析软件可以处理主要仪器生产商,包括Waters、Agilent、Bruker等^[10]。结构识别方面,目前有许多大型标样数据库,例如mzCloud、MassBank、METLIN、MoNA、CFM-ID、MetFrag、MAGMa等。

目前对于污水处理厂中新污染物的研究主要集中于几类典型污染物,如抗生素和持久性污染物等。实际上,由于污水来源复杂,仍有大量存在环境和健康风险的新污染物未被有效识别分析。本研究通过结合一套高效的NTA工作流程和已有毒性数据库,筛选污水中新污染物,并引入分子网络技术用于识别与新污染物具有结构相似性的化合物,揭示污水处理复杂过程背后的新污染物迁变规律。

1 材料与方法

1.1 试验材料及仪器

本研究用到的主要试剂包括乙腈、甲酸和纯水等,均为色谱级纯度,购自安捷伦科技有限公司。测试样品的仪器为四级杆飞行时间质谱仪(安捷伦6540 Q-TOF/MS)。污水样品采集自上海某大型污水处理厂的总进水、预处理出水、初沉池出水、生反池出水、深度处理出水和总出水,共计6个点位。采样时使用500 mL玻璃瓶,每个点位分别采集2瓶样品带回实验室。测试样品时,设置纯水作为空白样,污水样品作为子样,3 mL等量混合了0.5 mL子样的混合样作为质控样。上述样品均设置平行样品,使用0.22 μm 滤膜过滤后储存在4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中待后续分析。

1.2 质谱分析

样品分析使用超高效液相色谱仪串联高分辨率

质谱仪(UPLC-Q-TOF/MS)进行。进样量为 20 μL , 进样顺序为每 1 针质控样后进 5 针子样。流动相在正极模式为乙腈与 0.1% 甲酸(溶液 A) + H_2O 与 0.1% 甲酸(溶液 B), 负极模式为乙腈(溶液 A) + H_2O 与 1 mmol/L NH_4F (溶液 B), 流速为 0.3 mL/min。使用电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)在正、负模式下采集质谱信息, 质量精确度小于 5 mg/L, 扫描速率为每秒生成 2 张质谱图。使用全扫描离子模式获取一级质谱信息, 采集范围质荷比(m/z)为 100~1 500。使用全离子模式获取二级质谱信息, 碰撞能量分别为 10、20 eV 和 40 eV, 采集频率为 2 GHz。

1.3 NTA 工作流程

本研究使用的 NTA 方法^[11]在团队之前开发的基础上进行了优化调整, 工作流程如图 1 所示。首先, 使用开源软件 Mass Spectrometry-Data Independent Analysis version 4.60 (MS-DIAL) 对卷积的质谱数据进行处理, 该软件通过内置算法将碎片离子与母离子峰重新匹配^[12]。解卷积后的质谱信息以分子特征形式表示, 每个分子特征包含一级质谱信息、二级质谱信息和保留时间信息。MS-DIAL 软件的核心参数如下: 一级质谱的质量偏差为 0.015 Da; 二级质谱的质量偏差为 0.025 Da; 解卷积步骤的 Sigma 值为 0.5; 分子特征信号强度在子样中最高值的 3 倍低于背景样中平均值, 则扣除该分子特征。质量偏差设置采用了软件中的默认值, 解卷积 Sigma 值设置为中间值, 与其他非靶向研究中采用的设置保持一致^[13-14]。经过峰对齐和人工对提取离子色谱图中的峰形完整性进行检查后, 全部分子特征文件从 MS-DIAL 中输出。然后使用 MS-CleanR 对冗余及假阳性的分子特征进行过滤, 该 R

软件包(R version 4.4.1)通过将一定保留时间范围内出现的分子特征形成簇, 然后提取由独特信号产生的最可能的母体特征^[15]。核心设置为将最大质量差设定为 0.005 Da, 最大保留时间差为 0.025 min。考虑到强度最大和关联度最高的分子特征, 每个聚类只保留 2 个分子特征, 其余则被过滤。

之后使用开源软件 MS-FINDER version 3.60^[16]对过滤后的分子特征进行识别并推测结构式。MS-FINDER 的参数设置为: 一级质谱和二级质谱的偏差分别为 5 mg/L 和 10 mg/L; 分子式匹配时选择的元素包括碳、氢、氧、氮、磷、硫、氟、氯、溴; 在进行结构匹配时使用软件内置的数据库, 包括 HMDB、DrugBank、FooDB、STOFF、T3DB 等。为保证识别结果的准确性, 质量偏差设置采用了软件中的最低默认值。此外, 在本地数据库无法匹配结构式时, 会扩展使用 PubChem 网站(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)中的模拟计算质谱数据, 以尽可能推断出每个分子特征的结构式。MS-FINDER 会输出每个分子特征的识别结果, 结果中对应多个可能的结构式, 并依据匹配分数的高低排列。MS-FINDER 中内置的质谱数据库共包含 354 440 种结构式, 并可链接至模拟计算的质谱数据库(包含 643 307 种结构式)和 PubChem 网站的质谱数据库(包含超过 1.1 亿种结构式)。

最后, 使用爬虫爬取 PubChem 网站中环境和健康风险信息, 检索对象为每个分子特征对应的检索分数最高的结构式。PubChem 网站中会提供物质的危害性信息, 以及全球化学品统一分类和标签制度(globally harmonized system, GHS)的危害代码, 并将这些 GHS 危害码根据严重程度分类为“危险”和“警告”。



图 1 NTA 工作流程

Fig. 1 Workflow of NTA

1.4 数据分析

本研究对过滤后分子特征之间的结构相关性进行了全面分析。主要使用 MetGem version 1.5.2^[17]

对正、负极模式下获取的分子特征绘制分子网络图, MetGem 软件核心参数设置为: 判断二级质谱相似性的 cosine 最低值设置为 0.7; m/z 偏差为 0.02; 分

子特征的质量最低值为 50 Thomson (Th, 一种质荷比计量单位)。使用 SPSS 24.0 对数据进行统计分析, 计算分子网络中相互连接的分子特征信号强度变化的相关性, 以斯皮尔曼相关系数表示, 显著性水平设置为 0.05。

2 结果和讨论

2.1 NTA 结果

通过 MS-DIAL 软件的分子特征提取后, 从污水处理厂进出水及各单体出水中共提取出 1 262 个正极分子特征和 2 078 个负极分子特征。污水处理工艺包含较长的过程, 涉及诸多的生物化学反应, 污染物会发生一系列的迁移转化, 可能不会被完全去除。在总进水、预处理出水、初沉池出水、生反池出水、深度处理出水 and 总出水中分别识别出 1 730、1 773、1 777、1 529、1 486 个和 1 498 个分子特征。从总体趋势来看, 总进水中分子特征数量较为庞大, 经过预处理和初沉池处理后, 分子特征数量变化幅度不大。但在生反池出水中, 分子特征数量发生了明显减少, 之后的深度处理和总出水的数量并未发生明显变化。

扣除背景后, 正、负极分子特征数量分别减少至 1 070、1 286 个。将正极和负极模式的分子特征文件输入至 MS-CleanR 后, 根据设定的条件对冗余的分子特征过滤, 从而将正、负极分子特征数量分别减少至 858、1 023 个。然后将过滤后的分子特征导入 MS-FINDER 进行结构识别, 共有 1 420 个分子特征被初步识别为化合物。最后, 人工检查上述分子特征的识别结果, 满足要求的分子特征数量共为 710 个。在定性识别结果中, 对应的化合物种类繁多, 包括药物、化工原料、代谢产物等, 反映出污水组成成分的复杂性。最高检索分数大于 6.0 分的共有 40 个分子特征, 表 1 罗列了部分检索分数较高的分子特征。在 PubChem 网站数据库中显示其中 5 种带有危险性标记, 即化合物 GHS 危害码所对应的环境或健康风险较高。这 5 种化合物的用途及危害性信息如下。

初步识别到的植物鞘氨醇 (CAS 号: 554-62-1) 是一种磷脂, 可用于皮肤调理及作为护发素中成分, 这种化合物对水生生物具有较强毒性。研究人员^[18]近期在印度的 1 座污水处理厂中检出了植物鞘氨醇, 并指出其并非经常检出的药品与个人护理

用品, 是一种新型的具有较高风险的有机污染物。3-甲基-2-氧丁酸 (CAS 号: 759-05-7) 也是一种初步识别到的具有高风险的化合物, 是大肠杆菌中泛酸的前体, 经试验发现具有较强的腐蚀性。邻苯二酚 (CAS 号: 120-80-9) 是一种用途广泛的化学品, 包括作为照相显影剂、毛皮染料显影剂、橡胶和润滑油中抗氧化剂的中间体、聚合抑制剂, 以及在药物合成中的应用, 这种化合物具有急性毒性, 并且具有致癌性。间甲基苯酚 (CAS 号: 108-39-4) 主要用于制造合成树脂, 也可用作消毒剂、杀菌剂和工业溶剂, 该化合物被发现对于水生生物具有长期危害性。尼古丁 (CAS 号: 54-11-5), 可用于医药及用作杀虫剂等, 对于水生生物具有急性毒性和长期毒性。

污水中新污染物筛查的相关研究也报道了多种物质的检出。城镇污水处理厂收集了来自生活、生产的多源污水, 成为了新污染物聚集、迁移及转化的重要场所。污水中典型的新污染物包括抗生素、药品和个人护理品、内分泌干扰物以及其他类型。作为使用量最高的一类物质, 抗生素被大量应用于医疗卫生和畜禽养殖行业, 文献^[19]报道了在污水处理厂中检出抗生素。另一类相关文献^[20]中经常报道的为药品和个人护理品, 主要包括兴奋剂类药物、止痛药、消炎药等。本研究也在污水中检出了蜜环菌毒素、对-聚伞花素等药物, 部分具有大于 6 分的检索分数。此外, 也发现了大量的药物具有较低的检索分数, 但其结构需进行进一步确证。其他类型新污染物包括生产领域中使用或产生的多种人工合成化合物, 如工业生产中的表面活性剂、染色工艺中的染料、农业生产中的农药等。在本研究识别结果中发现了大量的有机化工原料及中间产物, 如庚二酸、二丙酮醇、邻苯二酚等, 这些物质主要来源于污水处理厂服务范围内的工业企业。

2.2 分子网络解析

随着分子网络技术的日趋成熟, 越来越多的质谱解析研究将其应用于展示分子特征之间的相互关系^[21-23]。分子网络中的节点即代表分子特征, 经过结构相似性计算, 具有相互关系的节点会被连接起来, 形成一个群组。群组内的节点具有相似裂解方式的二级质谱, 相似的碎片表明其可能作为对方的转化产物^[24]。MetGem 软件可用来绘制样品的分子网络图, 呈现出分子特征之间的结构相似性, 并用来进一步推断可能的相互转化关系。

表 1 高检索分数的初步识别化合物清单
Tab. 1 List of Tentatively Identified Compounds with High Searching Scores

序号	平均实测(m/z)	加合物	平均保留时间/min	推断分子式	推断化合物	检索分数
1	300.289 52	[M+H] ⁺	6.114	C ₁₈ H ₃₇ NO ₂	植物鞘氨醇	7.0
2	318.300 54	[M+H] ⁺	6.094	C ₁₈ H ₃₉ NO ₃	鞘氨醇	6.8
3	115.076 58	[M-H] ⁻	5.249	C ₆ H ₁₂ O ₂	二丙酮醇	6.7
4	161.080 28	[M+H] ⁺	5.340	C ₇ H ₁₂ O ₄	庚二酸	6.6
5	437.193 45	[M+Na] ⁺	7.590	C ₂₄ H ₃₀ O ₆	蜜环菌壬素	6.5
6	135.116 76	[M+H] ⁺	5.390	C ₁₀ H ₁₄	对-聚伞花素	6.4
7	132.065 46	[M+H] ⁺	2.833	C ₅ H ₉ NO ₃	4-羟脯氨酸	6.4
8	274.201 17	[M+H] ⁺	5.552	C ₁₄ H ₂₇ NO ₄	庚酰-L-肉碱	6.3
9	297.243 23	[M-H] ⁻	8.642	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	蓖麻油酸	6.3
10	383.352 48	[M-H] ⁻	8.641	C ₂₄ H ₄₈ O ₃	羟基二十四烷酸	6.3
11	162.112 21	[M+H] ⁺	2.492	C ₇ H ₁₅ NO ₃	左旋肉碱	6.3
12	118.086 35	[M+H] ⁺	2.713	C ₅ H ₁₁ NO ₂	L-缬氨酸	6.3
13	591.318 18	[M+H] ⁺	5.548	C ₃₃ H ₄₂ N ₄ O ₆	D-尿胆素原	6.2
14	199.097 99	[M-H] ⁻	5.342	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	安息香酸 A	6.2
15	130.087 05	[M-H] ⁻	5.277	C ₆ H ₁₃ NO ₂	L-异亮氨酸	6.2
16	117.054 27	[M+H] ⁺	5.341	C ₅ H ₈ O ₃	3-甲基-2-氧丁酸	6.2
17	167.034 88	[M-H] ⁻	5.347	C ₈ H ₈ O ₄	香草酸	6.2
18	101.059 56	[M+H] ⁺	3.125	C ₅ H ₈ O ₂	戊二醛	6.2
19	109.029 73	[M-H] ⁻	5.260	C ₆ H ₆ O ₂	邻苯二酚	6.2
20	113.059 66	[M+H] ⁺	7.293	C ₆ H ₈ O ₂	2,4-二甲基-2H-咪唑-5-酮	6.2

如图 2 所示,污水样品的 638 个正极分子特征所对应的节点,形成了 69 个群组以及 161 个单独节点。其中,分子特征数量较多的群组(>30 个节点)共有 4 个,最大的群组中包含 93 个分子特征。在该组中,Pos-737(代表 ESI+模式下检出的分子特征序号)被初步识别为植物鞘氨醇,具有较强的环境毒性。共有 10 个分子特征与 Pos-737 相连,表明这些分子特征的结构与其具有相似性。在定性识别软件中查看 11 个分子特征的一级和二级质谱后发现,他们有一些一致的碎片离子,包括 m/z 为 70.065 67 的二烷基胺和 m/z 为 88.075 65 的氨基醇等。

如图 3 所示,植物鞘氨醇在污水处理厂的各单体中信号强度值呈现出先减小再增大的趋势。在初沉池出水中最低,为总进水的一半,之后在生反池出水中大幅上升,最后在总出水中的信号强度进一步上升。Pos-607 的变化趋势与 Pos-737 植物鞘氨醇相似,信号强度在初沉池中最低,接着在后

续单体的出水中逐步上升。具有相似波动趋势的还有 Pos-671,自总进水至总出水中信号强度值在累积增大。Pos-607 和 Pos-671 的 m/z 分别为 262.237 98 和 290.269 01,但尚未识别出对应的结构,今后的研究需通过其他分析手段来进一步识别结构。经统计方法计算,与 Pos-737 相连的 8 个分子特征信号强度变化与其均没有显著相关性。Pos-762 与 Pos-963 的斯皮尔曼相关系数为负值,其余均为正值。

在负极模式下,污水样品的 782 个分子特征形成了 66 个群组和 113 个单独的节点。负极模式中,间甲基苯酚具有较高的环境风险,对应的分子特征序号为 Neg-67。共有 6 个分子特征与其相连, m/z 为 92.025 54 的苯酚碎片是这些分子特征中最常见的一种碎片结构。Neg-677 被初步识别为 2-氨基苯甲酸,Neg-532 被初步识别为肉桂酸乙酯,Neg-820 被初步识别为水杨酸叶醇酯(CAS 号:65405-77-8),

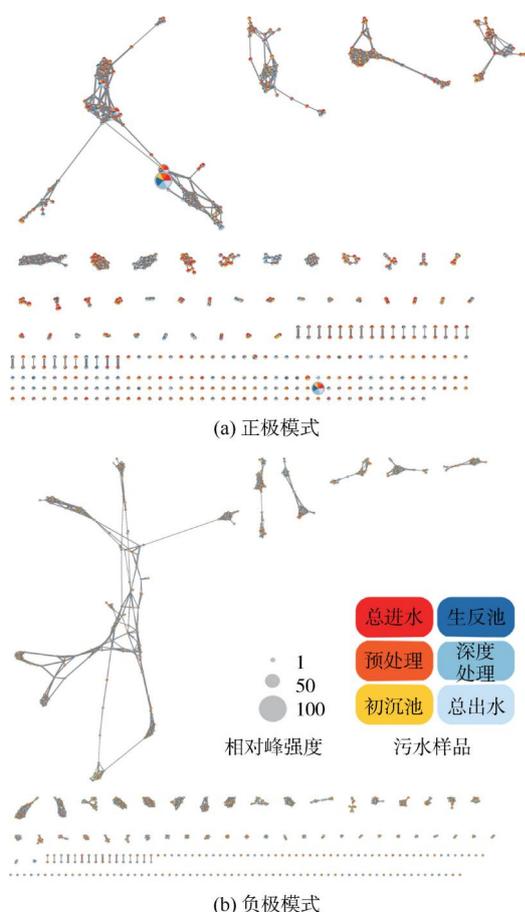


图2 污水样品分子网络

Fig. 2 Molecular Network of Wastewater Samples

广泛用于日化香精。

如图4所示,间甲基苯酚的信号强度也呈现出了波动性变化,在生反池出水中的强度出现了大幅提升,并且其余4个与其相连的分子特征也出现了信号强度的上升。相反,Neg-677和Neg-820则在生反池出水中出现了强度的下降,查看对应的结构信息后发现,这2种分子特征的 m/z 分别为197.02783和219.10246。间甲基苯酚属于酚类物质,其微生物代谢机理与芳香烃化合物一致。在好氧条件下,羟基被引入苯环的邻位或对位。由于间甲基苯酚的苯环上只有一个羟基,代谢后形成的中心代谢产物应为二羟基酚类化合物,包括邻苯二酚、原儿茶酸和龙胆酸^[25]。分子网络技术可用于进一步挖掘间甲基苯酚的转化产物。与Neg-67相连的6个分子特征中,Neg-1187在污水处理厂不同环节的信号强度变化与其呈现显著正相关,经计算斯皮尔曼相关系数为0.829($p < 0.05$)。Neg-1187被初步识别为一种人体代谢产物(CAS号:162613-65-2),具有多环结构,其与间甲基苯酚的转化反应有待进一步研究。此外,Neg-677的信号强度变化与Neg-67表现出负相关,但不具有显著性。

需要说明的是,在NTA研究中不同化合物的浓度不能由信号强度来直接比较。主要由于不同化合

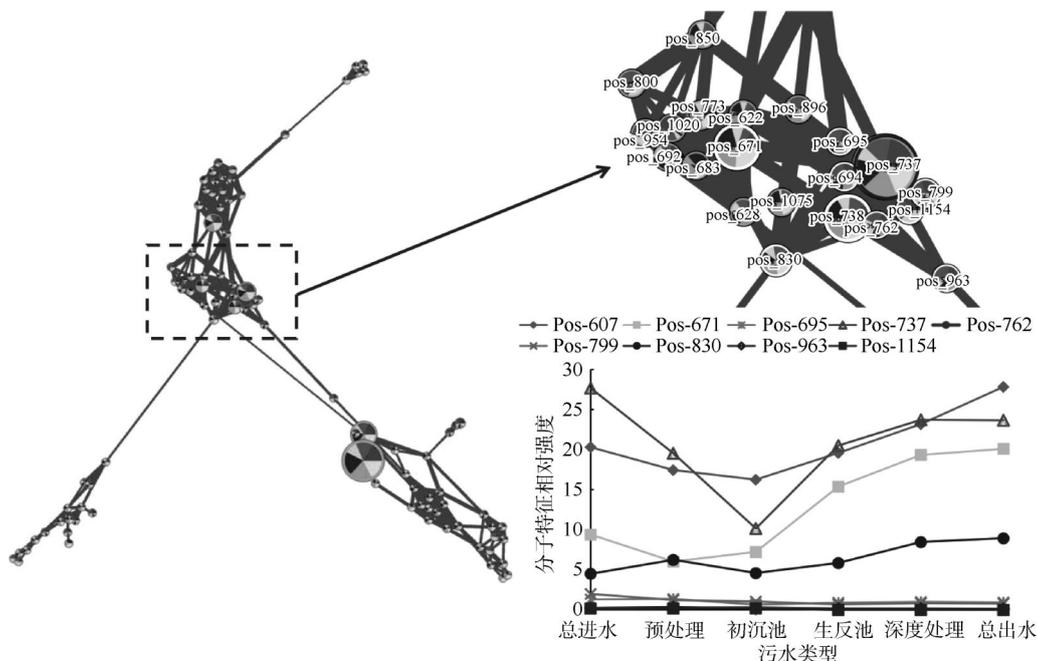


图3 Pos-737(植物鞘氨醇)为中心的分子网络及信号强度变化

Fig. 3 Pos-737 (Phytosphingosine) Centered Molecular Network and Variation in Signal Intensity

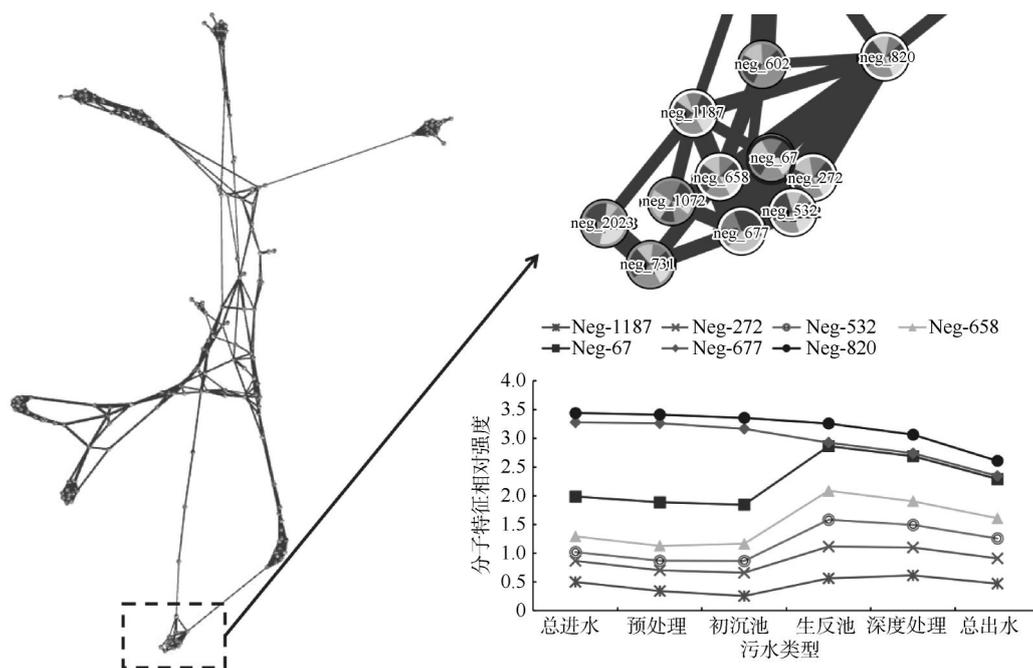


图4 Neg-67(间甲基苯酚)为中心的分子网络及信号强度变化

Fig. 4 Neg-67 (m-Cresol) Centered Molecular Network and Variation in Signal Intensity

物在质谱中的离子化效率和响应不同,即使结构相似的化合物也可能具有完全不同的离子化效率^[26-27]。因此,上述结构相似物的实际浓度还需要进一步通过试验来获取,或通过算法模型将信号强度转化为实际浓度^[28-30]。

3 结论

(1)本研究建立了一套基于 NTA 技术的快速识别筛查具有环境和健康风险物的工作流程,将其应用于分析污水处理厂各单体样品,成功筛查出了药物、化工原料、代谢产物等 710 种化合物。整个工作流程使用了 R 程序包对冗余的分子特征进行了过滤,提高了识别效率。

(2)基于 PubChem 网站中提供的环境和健康风险相关数据,爬取本研究检出化合物的危害性信息,并筛选出其中标记危险符号的化合物。结果表明,在检索分数大于 6.0 的化合物中,有 5 种化合物具有较高风险,即植物鞘氨醇、3-甲基-2-氧丁酸、邻苯二酚、间甲基苯酚和尼古丁。其中,植物鞘氨醇的相关监测和毒性研究目前较少,今后研究应重点关注其赋存状况与危害效应。

(3)本研究应用分子网络技术,分别解析了正、负极模式下分子特征之间的结构相似性,重点探究了分子网络中与高风险化合物相连的分子特征。这

些化合物随污水处理过程发生了浓度变化,与其相连的分子特征可能作为转化产物发生了一定的浓度变化,并在污水处理厂中发生迁移。在总出水中仍有疑似转化产物未被完全去除,需要更多的检测手段来解析筛查出的高风险化合物及其转化产物的结构与浓度。

参考文献

- [1] 张立,贺珊珊,镇祥华,等. 污水厂新兴有机污染物去除工艺及展望[J]. 环境工程, 2024, 42(7): 15-24.
ZHANG L, HE S S, ZHEN X H, et al. Organic emerging contaminants removal process in wastewater treatment plants and prospect[J]. Environmental Engineering, 2024, 42(7): 15-24.
- [2] 张强,张静,孔殿超,等. 新污染物在污水处理厂中的赋存及去除现状研究[J]. 山东化工, 2024, 53(15): 264-268.
ZHANG Q, ZHANG J, KONG D C, et al. Research on the occurrence and removal status of emerging contaminants in wastewater treatment plants[J]. Shandong Chemical Industry, 2024, 53(15): 264-268.
- [3] 封涛涛,王斌,李江,等. 城镇污水厂新污染物赋存特征及去除技术研究进展[J]. 科技导报, 2024, 42(11): 36-46.
FENG T T, WANG B, LI J, et al. Research progress on occurrence characteristics and removal technologies of emerging contaminants in urban sewage treatment plants[J]. Science & Technology Review, 2024, 42(11): 36-46.

- [4] 郑兴灿, 张昱, 贲伟伟, 等. 城镇污水微量新污染物赋存特征与全过程控制技术研究[J]. 给水排水, 2022, 58(6): 26-34.
ZHENG X C, ZHANG Y, BEN W W, et al. Occurrence and control approaches of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants [J]. Water & Wastewater Engineering, 2022, 58(6): 26-34.
- [5] 由蕾, 孙国皓, 于迪, 等. 基于色谱-质谱联用的暴露组学分析方法和研究范式的新进展[J]. 色谱, 2024, 42(2): 109-119.
YOU L, SUN G H, YU D, et al. New advances in exposomics-analysis methods and research paradigms based on chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(2): 109-119.
- [6] ABRAHAMSSON D, WANG A L, JIANG T, et al. A comprehensive non-targeted analysis study of the prenatal exposome [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(15): 10542-10557.
- [7] 王雪, 鲍佳, 刘洋, 等. 辽宁省饮用水 PFASs 靶向与非靶向分析及风险评估[J]. 环境化学, 2024, 43(11): 3733-3745.
WANG X, BAO J, LIU Y, et al. Target and non-target analysis of PFASs and related risk assessment in drinking water of Liaoning Province [J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(11): 3733-3745.
- [8] 赵曦, 韦斯. 环境样品新污染物非靶向识别结果中定量检测因子优选指标体系研究[J]. 环境工程, 2024, 42(7): 81-87.
ZHAO X, WEI S. Development of an evaluation system for ranking quantitative detection list from nontarget screening of emerging pollutants in environmental samples[J]. Environmental Engineering, 2024, 42(7): 81-87.
- [9] 许衍, 王学兵, 于南洋, 等. 长江江苏段新污染物非靶向识别研究[J]. 质谱学报, 2023, 44(2): 267-276.
XU K, WANG X B, YU N Y, et al. Nontarget screening of emerging contaminants in jiangsu section of Yangtze River[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2023, 44(2): 267-276.
- [10] TSUGAWA H, IKEDA K, TAKAHASHI M, et al. A lipidome atlas in MS-DIAL 4[J]. Nature Biotechnology, 2020, 38(10): 1159-1163.
- [11] LI Y, LU Z, ABRAHAMSSON D P, et al. Non-targeted analysis for organic components of microplastic leachates[J]. Science of the Total Environment, 2021, 186: 151598. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151598.
- [12] TSUGAWA H, CAJKA T, KIND T, et al. MS-DIAL: Data-independent MS/MS deconvolution for comprehensive metabolome analysis[J]. Nat Methods, 2015, 12(6): 523-526.
- [13] WANG A, ABRAHAMSSON D, JIANG T, et al. Suspect screening, prioritization, and confirmation of environmental chemicals in maternal-newborn pairs from San Francisco [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(8): 5037-5049.
- [14] ABRAHAMSSON D, WANG A, JIANG T, et al. A comprehensive non-targeted analysis study of the prenatal exposome[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(15): 10542-10557.
- [15] FRAISIER-VANNIER O, CHERVIN J, CABANAC G, et al. MS-CleanR: A feature-filtering workflow for untargeted LC-MS based metabolomics [J]. Chemical Analysis, 2020, 92(14): 9971-9981.
- [16] TSUGAWA H, KIND T, NAKABAYASHI R, et al. Hydrogen rearrangement rules; Computational MS/MS fragmentation and structure elucidation using MS-FINDER software [J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(16): 7946-7958.
- [17] OLIVON F, ELIE N, GRELLIER G, et al. MetGem software for the generation of molecular networks based on the t-SNE algorithm [J]. Chemical Analysis, 2018, 90(23): 13900-13908.
- [18] KUMAR M, SILORI R, MAZUMDER P, et al. Screening of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) along wastewater treatment system equipped with root zone treatment: A potential model for domestic waste leachate management [J]. Journal of Environmental Management, 2023, 335: 117494. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.117494.
- [19] 李雨浓, 温东辉. 污水处理厂尾水排放对受纳水域微生物群落的影响[J]. 环境工程, 2024, 42(9): 167-179.
LI Y N, WEN D H. Impacts of wastewater treatment plants effluent on microbial community of receiving water bodies [J]. Environmental Engineering, 2024, 42(9): 167-179.
- [20] 肖思华. 广州城区污水处理厂出水典型新污染物分布特征及其污染控制技术研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2023.
XIAO S H. Research on emerging contaminant distribution characteristics in the effluents from municipal wastewater treatment plants in Guangzhou City and their removal technologies [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2023.
- [21] 谈晓梅, 张雨薇, 焦昭钰, 等. 基于分子网络技术识别新污染物及其转化产物的研究进展[J]. 色谱, 2025, 43(1): 33-42.
TAN X M, ZHANG Y W, JIAO Z Y, et al. Advances in molecular networking technology for discovering emerging contaminants and transformation products [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(1): 33-42.
- [22] 王雷, 董金旭, 王一凯, 等. 基于 UPLC-Orbitrap-MS/MS 技术联合 GNPS 分子网络快速分析黑果腺肋花楸果实成分[J]. 质谱学报, 2024, 45(6): 874-883.

(下转第 124 页)

- Beijing; China Architecture Publishing & Media.
- [10] TSENG L, ROBINSON A, ZHANG X, et al. Identification of preferential paths of fossil carbon within water resource recovery facilities via radiocarbon analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(22): 12166-12178.
- [11] 何秋杭, 陈奕彤, 乔金岩, 等. 基于月排放数据的北京3座区级污水处理厂年碳排放特征[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(9): 2827-2840.
- HE Q H, CHEN Y T, QIAO J Y, et al. Characterization of annual carbon emissions of three district-level wastewater treatment plants in Beijing based on monthly emission data[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17(9): 2827-2840.
- [12] 尹亚云, 蒲文鹏, 陈永娟, 等. 污水处理厂化学除磷精确控制系统研究——以山东某污水处理厂为例[J]. *四川环境*, 2021, 40(1): 228-232.
- YIN Y Y, PU W P, CHEN Y J, et al. Study on the precise control system of chemical phosphorus removal in wastewater treatment plant—Taking a wastewater treatment plant in Shandong Province as an example [J]. *Sichuan Environment*, 2021, 40(1): 228-232.
- [13] 吴宇行, 王晓东, 陈宁, 等. 典型城镇污水处理厂碳源智能投加控制生产性试验[J]. *环境工程*, 2022, 40(6): 212-218.
- WU Y H, WANG X D, CHEN N, et al. Full-scale study of an intelligent carbon dosing control system in a typical urban wastewater treatment plant [J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(6): 212-218.
- [14] 杨庆, 王亚鑫, 曹效鑫, 等. 污水处理碳中和运行技术研究进展[J]. *北京工业大学学报*, 2022, 48(3): 292-305.
- YANG Q, WANG Y X, CAO X X, et al. Research progress of carbon neutrality operation technology in sewage treatment [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2022, 48(3): 292-305.
- [15] 李旺霞. “双碳”背景下污水处理行业降碳减排路径研究[J]. *资源节约与环保*, 2024(10): 13-16.
- LI W X. Research on the path of carbon reduction and emission reduction in sewage treatment industry under the background of "dual carbon". *Resources Economization & Environmental Protection*, 2024(10): 13-16.
- [16] 秦波. 上海市某污水厂再生水利用途径探究及效益分析[J]. *净水技术*, 2022, 41(s1): 144-148.
- QIN B. Research and benefit analysis of reclaimed water utilization at a sewage plant in Shanghai City [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(s1): 144-148.

(上接第107页)

- WANG L, DONG J X, WANG Y K, et al. Rapid identification of constituents of aronia melanocarpa (Michx.) eliott fruit by UPLC-Qbitrap-MS/MS and GNPS molecular network [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2024, 45(6): 874-883.
- [23] 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(s1): 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(s1): 97-104.
- [24] GAUGLITZ J M, ACEVES C M, AKSENOV A A, et al. Untargeted mass spectrometry-based metabolomics approach unveils molecular changes in raw and processed foods and beverages [J]. *Food Chemistry*, 2020, 302: 125290. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125290.
- [25] 阮华珍. 间甲酚降解菌的筛选及其代谢机理的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.
- RUAN H Z. Screening of *m*-cresol degrading bacteria and identification of its metabolic mechanism [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2020.
- [26] KRUIVE A. Strategies for drawing quantitative conclusions from nontargeted liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(7): 4691-4699.
- [27] 魏娟娟, 孙江晖, 尹伊颜, 等. 基于电喷雾质谱的反应监测研究进展[J]. *质谱学报*, 2021, 42(5): 755-771.
- WEI J J, SUN J H, YIN Y Y, et al. Recent developments on reaction monitoring by electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42(5): 755-771.
- [28] ABRAHAMSSON D P, PARK J S, SINGH R R, et al. Applications of machine learning to in silico quantification of chemicals without analytical standards[J]. *Journal of Chemical Information Modeling*, 2020, 60(6): 2718-2727.
- [29] LI Y, LU Z, ZHANG X, et al. Non-targeted analysis based on quantitative prediction and toxicity assessment for emerging contaminants in tire particle leachates [J]. *Environmental Research*, 2024, 243: 117806. DOI: 10.1016/j.envres.2023.117806.
- [30] 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 Y L, GENG J J, YU Q M, et al. Research progress of identification of emerging contaminants in wastewater using non-target screening[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(6): 48-57.