

气候变暖背景下超大城市夏季PM_{2.5}中轮胎抗氧化剂及其醌类衍生物的组成与演变特征

蔡冬梅¹, 张润奇¹, 王茜^{1,2}, 韩孝宏¹, 木尼拉阿不都木太力甫¹, 宫先达^{3,4},
陈建民^{1*}

1. 复旦大学环境科学与工程系, 上海市大气颗粒物污染防治重点实验室, 上海 200438

2. 上海市环境监测中心, 上海 201611

3. 西湖大学工学院, 浙江省海岸带与资源重点实验室, 杭州 310030

4. 西湖高等研究院, 杭州 310030

* 联系人, E-mail: jmchen@fudan.edu.cn

2025-02-26 收稿, 2025-04-16 修回, 2025-08-06 接受, 2025-08-11 网络版发表

国家自然科学基金(22336001, 91843301, 91743202, 42505104)、国家大气污染防治科技攻关项目(DQGG202123)和上海市科学技术委员会科技计划项目(21DJ1202300)资助

摘要 对苯二胺类化合物(PPDs)作为轮胎抗氧化剂添加组分被广泛应用于延缓橡胶氧化, 近来发现其醌类衍生物(PPD-Qs)在多种环境介质中广泛存在且具有生物毒性, 被称为新污染物引起了高度关注. 目前, 针对该类新污染物在大气中分布及演变规律的研究较为匮乏. 本研究基于高效液相色谱-超高分辨率质谱技术, 发现了2018~2024年超大城市上海城区夏季大气细颗粒物中存在25种PPDs和PPD-Qs, 并重点研究了其中7种PPDs和6种PPD-Qs的分布特征、转化机制及影响因素. 结果表明, PPDs和PPD-Qs在上海大气颗粒物中普遍存在, 其浓度范围分别为45.7~1580 pg/m³和83.9~1130 pg/m³. PM_{2.5}中总PPDs(ΣPPDs)和总PPD-Qs(ΣPPD-Qs)的污染水平呈现显著的年际增长趋势. 随着逐年夏季热浪事件频发, *N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基-对苯二胺醌(6PPD-Q)与*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基-对苯二胺(6PPD)浓度比值显著增加, 温度和O₃在PPDs转化过程中发挥了重要作用, 其中温度通过直接(非光化学途径)和间接(提升O₃浓度)机制共同驱动PPDs的释放与转化, 而O₃则通过光化学氧化反应促进PPD-Qs的生成. 这些发现不仅加深了对PPDs及其衍生物在大气环境中行为的认识, 也为评估其环境风险和制定有效的污染防控策略提供了关键的科学依据.

关键词 大气PM_{2.5}, 对苯二胺类及其醌类衍生物, 分布特征, 长期演变规律, 转化机制, 热浪, 臭氧

对苯二胺类化合物(PPDs)是一类人工合成的抗氧化剂, 因其具有保护橡胶材料免受热降解、分解和臭氧开裂的能力而被广泛生产并应用于多种橡胶产品, 例如轮胎、传送带、软管和电缆等^[1~3]. 然而, 橡胶制品的大规模生产和使用导致大量PPDs及其转化产物排放到环境中. 其中, *N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基-对苯二胺(6PPD)是最常用的轮胎抗氧化剂, 仅2020年中国的

年产量就超过20万吨(<https://www.qianzhan.com/analyst/detail/220/>). PPDs及其降解产物已被证实广泛存在于城市径流^[4]、室内外灰尘^[5]、沉积物^[6]、空气颗粒物^[7]以及包括儿童和孕妇在内的敏感人群的尿液和血液中^[8,9], 这引发了对其潜在环境威胁及对人体健康影响的严重担忧^[1]. 例如, 6PPD对水生生物具有物种特异性毒性, 其对斑马鱼幼虫24 h的半数致死浓度为

引用格式: 蔡冬梅, 张润奇, 王茜, 等. 气候变暖背景下超大城市夏季PM_{2.5}中轮胎抗氧化剂及其醌类衍生物的组成与演变特征. 科学通报, 2026, 71: 2634–2650
Cai D, Zhang R, Wang Q, et al. Composition and evolution of tire antioxidants and their quinone derivatives in summer PM_{2.5} of a megacity under climate warming (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 2634–2650, doi: 10.1360/TB-2025-0208

308 $\mu\text{g/L}$ ^[10], 而 N,N' -二苯基-对苯二胺(DPPD)可显著延长雌性大鼠妊娠期并导致难产^[11]。此外, 接触橡胶制品中的 N -异丙基- N' -苯基-1,4-对苯二胺(IPPd)和 N -苯基- N' -环己基-对苯二胺(CPPD)还可引发过敏性接触性皮炎^[12]。

环境中的PPDs可经氧化转化为相应的醌类衍生物(PPD-Qs)^[13], PPD-Qs的环境浓度通常与其母体PPDs相当甚至更高, 而且对水生生物的急性毒性相较于其母体化合物更强^[14,15]。例如, 6PPD-Q对幼年银鲑的半数致死浓度(95 ng L^{-1})比6PPD(250 mg L^{-1})低三个数量级以上^[14]。此外, PPD-Qs还可引发氧化应激和DNA损伤^[16,17]。近期研究发现, 6PPD-Q及其他PPD-Qs作为新兴污染物, 已广泛存在于城市道路径流^[4]、土壤^[18]、室内外灰尘^[19], 在多个城市的大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样本中被频繁检出^[7,20]。值得注意的是, 部分PPD-Qs对 $\text{PM}_{2.5}$ 的氧化潜能也具有一定的贡献^[17]。因此, 通过大气颗粒物吸入PPD-Qs可能对人类产生潜在的健康风险。

目前, 大量研究已聚焦于 $\text{PM}_{2.5}$ 中多环芳烃(PAHs)和金属等传统污染物的健康风险, 揭示其可通过诱导氧化应激、DNA损伤及代谢功能障碍等机制对人体健康造成不良影响^[21,22]。在中国, 2015年 $\text{PM}_{2.5}$ 暴露分别与40.3%的中风死亡、23.9%的肺癌死亡及15.5%的全因死亡相关^[23]。然而, 毒理学研究中常采用的高浓度暴露条件往往与实际大气中污染物的低水平浓度存在较大差异。因此, 识别并分析 $\text{PM}_{2.5}$ 中新污染物的实际环境暴露水平, 对于科学评估其潜在健康影响具有重要意义。PPDs易于从车辆轮胎磨损颗粒中浸出^[7], 且在日光照射和高温条件下加速转化为其醌类衍生物^[24]。鉴于PPDs的大量使用(2009年消费量约10万吨)以及中国严峻的空气污染现状^[25], 深入研究高温季节 $\text{PM}_{2.5}$ 中PPDs及PPD-Qs的环境分布特征、转化机制与人群暴露风险具有重要的环境和公共健康意义。然而, 目前相关研究却相对匮乏。一方面, PPD-Qs在不同年份的浓度变化和组成特征可能存在显著差异^[26]; 另一方面, $\text{PM}_{2.5}$ 中可能存在尚未鉴别的PPD-Qs物种, 进一步增加了其环境行为解析及健康风险评估的复杂性与不确定性。

本研究以中国中东部的经济中心和重要交通枢纽城市——上海为研究区域。该市机动车保有量居全国前列, 交通源对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献尤为显著^[27], 为探究PPDs及PPD-Qs在大气中的环境行为提供了典型研究背景。上海夏季以高温湿热气候为特征, 近年来极端高温和

热浪事件频发(<http://data.cma.cn/en>)^[28,29]。这种高温环境不仅加速了大气化学反应, 还可能促进PPDs氧化生成其醌类衍生物^[24,30], 为研究高温条件下PPDs的转化规律及其在气候变化背景下的环境行为提供了理想条件。此外, 上海近年来臭氧污染问题日益突出^[31], 臭氧作为PPDs转化为PPD-Qs的关键氧化剂^[32], 其高浓度特性为深入探讨该反应机制及其对PPD-Qs生成的影响提供了重要基础。上海作为人口高度密集的超大城市, 其居民暴露于PPDs及PPD-Qs的潜在健康风险也日益引起关注^[14]。因此, 系统研究夏季高温污染时期上海城区大气颗粒物中PPDs及PPD-Qs的浓度分布特征及演变趋势, 将为评估人口暴露与健康风险提供重要的科学数据。本研究基于高效液相色谱-超高分辨率质谱技术, 首次系统地鉴别了2018~2024年上海城区夏季大气颗粒物中的25种PPDs及其醌类衍生物, 并重点分析了其中7种PPDs和6种PPD-Qs的浓度分布特征、转化机制及其主要影响因素(如温度和臭氧)。该研究结果为深入理解高温季节中PPDs及PPD-Qs在大气颗粒物中的环境行为提供了新视角, 同时为制定有效的交通源污染控制政策以及应对气候变化带来的环境挑战提供了科学依据。

1 实验

1.1 标准品和试剂

本研究测定的化合物包括7种PPDs和6种PPD-Qs(纯度95%~99%), 这些化合物包括 N -异丙基- N' -苯基-1,4-苯二胺(IPPd)、6PPD、 N -苯基- N' -环己基对苯二胺(CPPD)、 N,N' -二苯基对苯二胺(DPPD)和 N,N' -(对苯基)二对甲苯胺(DTPD)均购自麦克林(中国), N,N' -2-萘基对苯二胺(DNPD)和 N,N' -双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺(77PD)购自TCI(中国); PPD-Q衍生物, 包括 N -异丙基- N' -苯基-1,4-苯二胺醌(IPPd-Q)、6PPD-Q、CPPD-Q、DPPD-Q、DTPD-Q和77PD-Q, 均购自Scrbio(中国); 内标6PPD-Q- d_5 购自于安谱。本研究所用甲醇和乙腈均为HPLC级以上的溶剂(赛默飞, 中国)。目标分析物的缩写、全名和化学结构详见表S1。

1.2 $\text{PM}_{2.5}$ 样品收集和前处理

$\text{PM}_{2.5}$ 采样点设于上海市杨浦区复旦大学江湾校区环境科学楼顶超级监测站($31^{\circ}21'N$, $121^{\circ}31'E$), 距离地面高度约为25 m。该站点位于典型城市居民区, 周边主

要分布有交通干线、住宅小区和商业建筑,区域内无明显的工业污染源或大型固定排放源,具备典型的城市背景特征。作为长期空气质量监测平台,在有效测量空气质量方面,其环境属性能够较为客观地反映上海城区夏季大气污染物的整体水平及其演变趋势,在城市尺度污染特征研究中具有良好的代表性与研究适用性^[33,34]。为了研究高温热浪对气溶胶中PPD类抗氧化剂氧化形成PPD-Qs的影响,PM_{2.5}样本采集时间集中在2018~2024年夏季(2018年7月,样品个数(*N*)=24; 2019年7月, *N*=20; 2021年7~8月, *N*=24; 2022年7月, *N*=26; 2023年7~8月, *N*=22; 2024年7月, *N*=24),采样时间均为白天(07:00~18:30)和夜晚(19:00~06:30),以揭示PPD类抗氧化剂及其对应醌类化合物的昼夜污染模式。所有的环境PM_{2.5}样本均通过大容量采样器(TH-1000C, 天鸿, 中国)在1.05 m³/min的气流速率下,使用预烘烤过的石英滤膜(Whatman Inc., 英国)进行采集。此外,还同时采集了11.5 h的现场空白样本,通过关闭采样泵的方式进行。总共采集了来自杨浦站140个PM_{2.5}样本和6个现场空白样本。所有样本均存放于-20℃冰箱中,待进一步分析。在采样期间,O₃、NO、NO₂和气象参数均进行实时监测。

从PM_{2.5}采样膜上取出24 cm²,用3×3 mL的甲醇超声提取3次,每次持续30 min,然后用0.45 μm聚四氟乙烯(PTFE)滤头过滤以去除不溶性悬浮颗粒。将3次提取液组合在一起,用温和的氮气流将滤液吹至接近干燥的状态,最后将其分散在80 μL含内标200 ppb 6PPD-Q-d₅的甲醇溶液中定容,用6000 r/min转速离心10 min,取上清进行后续质谱分析。

1.3 UHPLC-Orbitrap MS分析和质谱数据分析

使用UHPLC-Orbitrap MS对提取物进行分析。电喷雾电离源为正电离模式(ESI⁺):毛细管温度320℃、辅助气流量10单位、鞘气流量35单位、吹扫气流量2单位以及喷雾电压3.0 kV。扫描范围 m/z 为60~900,在 m/z 200下质量分辨率为120000。分析物采用带有辅柱(HSS T3, 1.8 μm)的Acquity UPLC HSS T3柱(1.8 μm, 100 mm × 2.1 mm, Waters)色谱柱,流速为0.3 mL min⁻¹,柱温设置为40℃,进样体积为5 μL。流动相采用了二元梯度洗脱,流动相A为0.1%甲酸水溶液,流动相B为0.1%甲酸乙腈溶液,洗脱梯度设置如下:开始时B的浓度保持在10%,然后在2~25 min内线性增加至30%,在25~50 min内线性增加至90%,50~60 min内保持90%,最后在

60~61 min内下降至10%,平衡柱子9 min后进入下一个样。每隔3 d使用商用标准校准溶液Ultramark 1621(赛默飞, 德国)对Exploris 120质谱进行外部质量校准,校准液的 m/z 范围为74~1922。由于最终样品萃取物的体积很小(80 μL),不考虑重复分析,而是在第一次进样后的剩余样品溶液优先保存起来用于特定的怀疑分析,而不是系统地重复进样。所有的峰都达到了正常的高斯形状,用上述相同的方法提取和分析空白样品。

MS数据采用Xcalibur软件(Thermo Scientific, 德国)进行处理,包括特征分子提取、峰面积积分以及背景扣除,以实现目标物的鉴定和定量分析^[35]。在使用高分辨率质谱来分析大量化合物分子式的时候,通常使用肯德里克质量亏损图(Kendrick mass defect diagram, KMD图)来找出化合物之间的种类关系并对不同样品中的有机化合物种类进行对比分析^[36]。在本研究中,我们选择CH₂(14.01565)作为一个特定的基本单位,肯德里克质量(Kendrick mass, KM)值和KMD值可通过式(1)和(2)进行计算:

$$\text{KM}_{\text{CH}_2} = \text{mass} \times \frac{[\text{mass CH}_2]}{\text{mass CH}_2}, \quad (1)$$

$$\text{KMD}_{\text{CH}_2} = [\text{mass}] - \text{KM}_{\text{CH}_2}, \quad (2)$$

式中,中括号是指通过将质量四舍五入到最接近的整数而获得的公称质量,“mass”是根据高分辨率质谱检测到的 m/z 值计算得到的化合物的理论质量。经过计算,所有的仅相差不同CH₂数目的同系物具有相同的质量亏损,在KMD图上清晰地分布在同一水平线上,可以假设其具有相似的分子结构,从而减少需要分析和比较的有机化合物数量。

1.4 质量控制与保障

为了评估采样和预处理过程可能造成的污染,现场空白样品与大气颗粒样品用相同的方式运输、储存和提取。在空白样品中可检测到CPPD、6PPD、DPPD、DTPD、IPPD-Q和CPPD-Q的分析物,但其浓度均低于其各自定量水平的2%,用于背景水平被扣除。此外,为进一步排除实验室或仪器系统可能造成的污染,在每批样品处理过程中均同步进行了溶剂空白(即不含颗粒物的提取溶剂)分析,溶剂空白样品按照与实际样品相同的步骤进行提取、浓缩及LC-MS分析。结果显示,所有目标化合物在溶剂空白中均未检出,表明实验环境及仪器系统对样品污染的风险极低。为了评估方法回收率,在预烘烤石英滤膜中加标1 ng mL⁻¹目

标分析物($n=6$), 获得目标分析物的基质加标回收率范围为80%~113%, 标准偏差小于10%(表S1), 表明整个分析过程是准确且可重复的。在化学分析方法开发过程中, 我们对样品处理流程进行了系统优化, 以显著提高回收率。主要改进措施如下: ① 温和条件下提取: 采用甲醇为提取溶剂, 并在18°C下超声提取, 避免高温导致6PPD的热降解; ② 全程避光操作: 样品在提取、过滤和浓缩过程中均使用棕色玻璃器皿, 并在避光条件下操作, 以有效抑制光氧化反应; ③ 缩短处理时间与低温储存: 尽量缩短从萃取到分析的全过程时间, 并在分析前于-20°C下短时保存, 以减少空气暴露对降解的影响; ④ 使用温和的色谱流动相体系: 采用乙腈-水作为液相色谱流动相, 有助于保持6PPD的化学稳定性, 避免在极端pH或强极性条件下的降解。所有的PPDs和PPD-Qs用各自的校准曲线进行定量, 校准曲线的回归系数均高于0.99。不同分析物的方法检测限(LOD)和定量限(LOQ)的确定取决于它们在空白样品中的存在情况及其回收率, 对于在空白样品中检测到的分析物, LOD和LOQ值分别定义为空白标准偏差的3和10倍; 而对于在空白样品中未检测到的分析物, LOD和LOQ计算为基质中标准品最低可检测水平的信噪比的3倍和10倍。基质效应通过比较目标化合物在加标大气颗粒物基质与甲醇纯溶剂中相同浓度下的检测信号进行评估, 所得信号比值用于定量表征基质对化合物离子化效率的影响, 从而揭示分析过程中可能存在的信号抑制或增强效应。

1.5 暴露风险评估

人类通过环境空气吸入PPDs和PPD-Qs的每日摄入量(daily intake, DI, 以 $\text{ng}/(\text{kg}_{\text{bw}} \cdot \text{d})$ 计)采用以下公式进行估算:

$$\text{DI} = \frac{C_{\text{AP}} \times \text{IR} \times \text{ET} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}}, \quad (3)$$

其中, C_{AP} 为大气颗粒物中目标污染物的浓度(ng/m^3); IR和ET分别为空气颗粒物的日吸入速率(m^3/d)和日暴露时间(h/d); EF为暴露频率(d/y); ED为年暴露持续时间(y); BW和AT分别为人体体重(kg)和暴露期间的平均天数(d)。本研究基于不同年龄群体(儿童与成人)进行DI评估, 其中相关参数依据风险评估指南^[37,38]及相关研究设定^[7,39-41](表S2)。此外, 根据测定的污染物浓度, 模拟了两种暴露情景: 中位暴露情景(MES, 基于中值浓度)和高暴露(HES, 基于95%分位数浓度)。

2 结果与讨论

2.1 大气颗粒物中对苯二胺类及其醌类衍生物的组分识别

基于前人研究成果的综合梳理^[32,42]以及本研究初步的高分辨质谱分析结果, 首次系统性地鉴别了2018~2024年上海城区夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中25种PPDs和PPD-Qs的可疑筛选清单(图1(a)和表S1), 该清单涵盖了13种PPDs(IPPd、6PPD、CPPD、DPPD、DTPD、DNPd、77PD、7PPD、8PPD、33PD、44PD、88PD和CCPD)及其12种对应的PPD-Qs(IPPd-Q、6PPD-Q、CPPD-Q、DPPD-Q、DTPD-Q、77PD-Q、7PPD-Q、8PPD-Q、33PD-Q、44PD-Q、88PD-Q和CCPD-Q)。在13种潜在的PPDs中, 其中7种PPD抗氧化剂通过标准品确认, 另外6种可基于分子同系物(相差 CH_2)、保留时间和二级质谱来初步识别, 其中 $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (m/z 283.2169)和 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (m/z 297.2325)的 MS^2 模式为依次丢失烷基和苯环基形成更稳定的分子离子 $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2^+$ (m/z 107.0604), 与标准品6PPD具有相同的碎片离子 $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2^+$ (m/z 185.1073)和 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}^+$ (m/z 168.0808), 进而推测这2个化合物分别为7PPD和8PPD。对于 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (m/z 193.1699)、 $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (m/z 221.2012)和 $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_2$ (m/z 333.3264)化合物, 其 MS^2 模式表现为从化学结构两侧依次中性丢失烷基(C_3H_6 、 C_4H_8 和 C_8H_{16})得到 $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2^+$ (m/z 109.0760)碎片离子, 与标准品77PD的 MS^2 模式类似, 因此我们推测这三个化合物可能依次为33PD、44PD和88PD。依此类推, 对于大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中识别出的 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (m/z 273.2325)化合物, 其碎片离子为 $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_2^+$ (m/z 191.1543)和 $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2^+$ (m/z 109.0760), 表现为分子离子依次失去2个环己烷基, 可初步推测出 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2$ 可能是CCPD。

先前的研究利用碎片离子 $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}^+$ (m/z 170.0600)和 $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2^+$ (m/z 139.0502)以及 $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$ (199.0633 Da)和 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (138.0429 Da)中性丢失特征, 识别了空气颗粒物、表层土壤和轮胎中的9种PPD-Qs^[18]。在本研究中, 初步检测到可疑的12种PPD-Qs(图1(a))。通过先前研究报道、二级质谱(MS/MS)和标准物的匹配, 可进一步证实了醌类化合物的存在。PPD-Q化合物具有对苯二胺醌结构, 两个氨基位于对位, 与两个侧链取代基R1和R2相连。基于对苯二胺的取代官能团(R1和R2)和碎片模式, 可将其分为三类PPD-Qs, 包括第一类 $\text{R1} \neq \text{R2}$; 第二类 $\text{R1} = \text{R2}$ (R为苯环基); 第三类

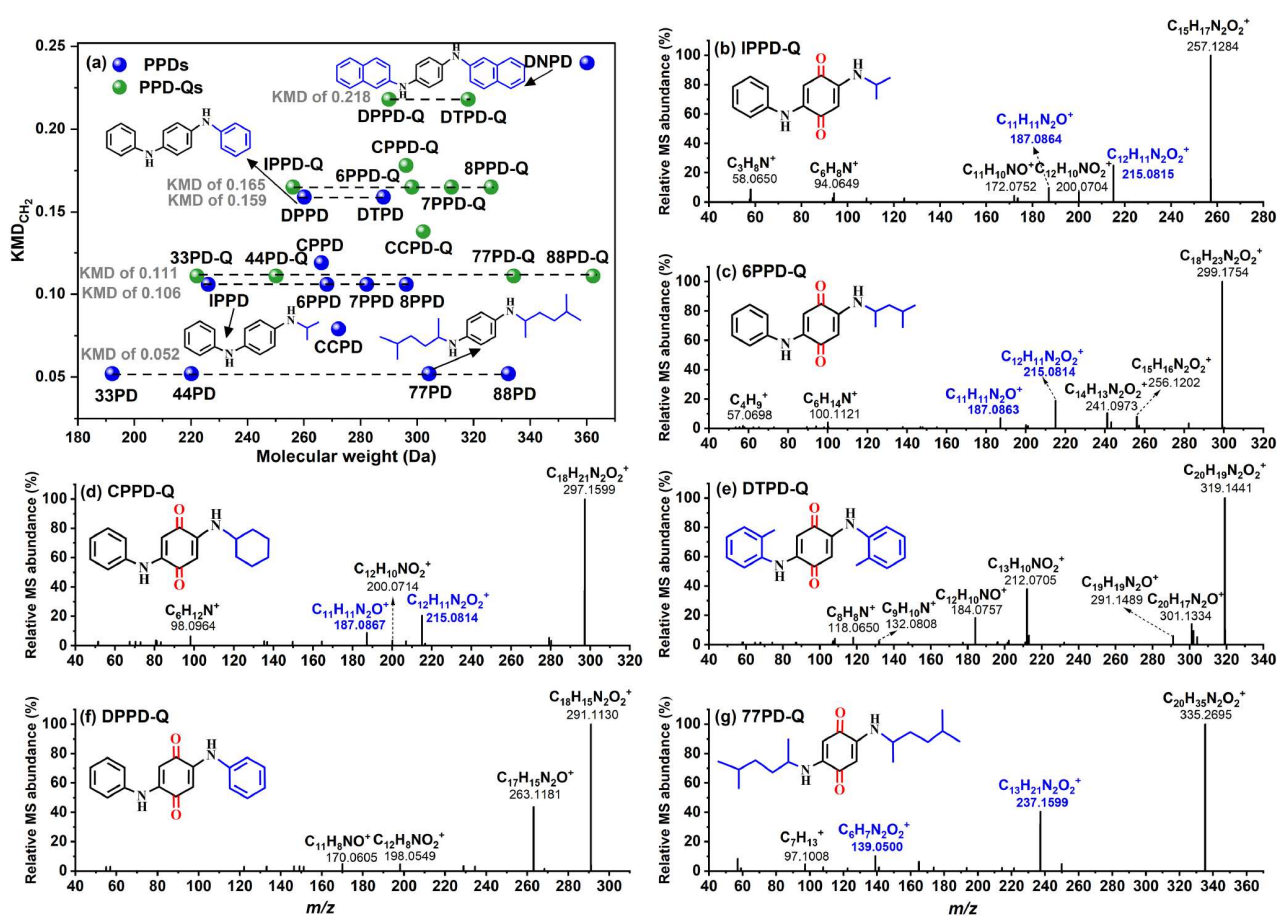


图 1 (网络版彩色)PM_{2.5}中检测到的PPDs和PPD-Qs的Kendrick质量缺陷图(a)以及MS/MS谱图(b~g). 已鉴定分子的KMD一致性以连线标注, 利用UHPLC-Orbitrap MS分析获取的IPPD-Q(b)、6PPD-Q(c)、CPPD-Q(d)、DTPD-Q(e)、DPPD-Q(f)和77PD-Q(g)的[M+H]⁺离子MS/MS谱图
Figure 1 (Color online) Kendrick mass defect diagram (a) and MS/MS spectra (b–g) of PPDs and PPD-Qs detected in PM_{2.5}. Consistencies in the KMD of identified molecules are marked with lines. MS/MS spectra of [M+H]⁺ ions of IPPD-Q (b), 6PPD-Q (c), CPPD-Q (d), DTPD-Q (e), DPPD-Q (f), and 77PD-Q (g) using UHPLC-Orbitrap MS analysis

R1=R2(R为烷基). 对于含有不同取代基的第一类PPD-Qs, 即IPPD-Q、6PPD-Q和CPPD-Q, 其特征碎片化规律如图1(b)~(d)所示, 可观察到它们的碎裂行为高度一致, 其特征为饱和脂肪族取代基和羰基的逐渐丢失, 即通过丢失它们各自的R2取代基团, 即IPPD-Q的异丙基、6PPD-Q的4-甲基戊烷-2-基和CPPD-Q的环己烷基, 具有共同碎片离子C₁₂H₁₁N₂O₂⁺(*m/z* 215.0815); 同时, 通过羰基(CO, 27.9949 Da)的中性丢失形成了特征碎片离子C₁₁H₁₁N₂O⁺(*m/z* 187.0864). 对于具有相同取代苯环基的第二类PPD醌, 即DPPD-Q和DTPD-Q, 它们的碎裂规律如图1(e)和(f)所示, 除了侧链取代基断裂(C₁₂H₈NO₂⁺, *m/z* 198.0549和C₁₃H₁₀NO₂⁺, *m/z* 212.0705)外, 苯醌结构的裂解表现为CO中性丢失

(C₁₇H₁₅N₂O⁺, *m/z* 263.1181和C₁₉H₁₉N₂O⁺, *m/z* 291.1489), 这可能是由于相对稳定的侧链芳香结构, 从而使中心醌部分的羰基成为初始裂解位点. 观察到DPPD-Q和DTPD-Q在中心苯醌羰基进一步碎裂, 分别产生C₁₁H₈NO⁺(*m/z* 170.0605)和C₁₂H₁₀NO⁺(*m/z* 184.0757)的碎片离子. 对于具有相同取代烷基的第三类PPD醌类, 即77PD-Q, 其碎裂模式如图1(g)所示, 77PD-Q两侧C₇H₁₄的连续丢失形成了C₁₃H₂₁N₂O₂⁺(*m/z* 237.1599)和C₆H₇N₂O₂⁺(*m/z* 139.0500), 同时, *m/z* 97.1008处的另一个碎片离子表明C₇H₁₃⁺的支链断裂. 基于以上三类PPD-Qs的碎片模式和分子元素组成特征(通式C_{1~40}H_{0~100}N₂O₂)^[14,18,41,42], 我们进一步筛选环境中潜在的12种PPD-Qs(表S1和图1(g)), 其中6种PPD-Qs

可根据标准品来进一步阐明和验证其化学结构和MS²碎片模式, 包括C₁₅H₁₆N₂O₂(IPPD-Q, m/z 257.1284, RT=32.89 min)、C₁₈H₁₂N₂O₂(6PPD-Q, m/z 299.1754, RT=41.02 min)、C₁₈H₂₀N₂O₂(CPPD-Q, m/z 297.1599, RT=39.77 min)、C₂₀H₁₈N₂O₂(DTPD-Q, m/z 319.1441, RT=40.8 min)、C₁₈H₁₄N₂O₂(DPPD-Q, m/z 291.1130, RT=37.72 min)和C₂₀H₃₄N₂O₂(77PD-Q, m/z 335.2695, RT=48.31 min)。

C₁₉H₂₄N₂O₂(m/z 313.1911)和C₂₀H₂₆N₂O₂(m/z 327.2067)的MS²特征性碎片离子为 m/z 215.0815和 m/z 187.0865, 这些与IPPD-Q、6PPD-Q和CPPD-Q的二级质谱特征一致。此外, KMD图显示了这些分子与IPPD-Q和6PPD-Q位于同一水平线上(图1(a)), 这些证据表明这些化合物属于6PPD-Q的同系物系列, 彼此之间通过一个CH₂基团有所不同。此外, 这一系列分子离子随着 m/z 的增大其保留时间(RT)也呈现出递增的趋势。考虑到较长的侧链烷基可能增加其疏水性, 因此在反相色谱柱中表现出较晚的保留时间, 推测这些离子是具有不同长度侧链的同源物。该假设通过其MS²碎片模式得到了验证, MS²碎片模式(表S1)中显示出清晰的中性损失, 分别为七碳(313.1911→215.0815; C₇H₁₄ 98.1092 Da)和八碳(327.2068→215.0813; C₈H₁₆ 112.1247 Da)烷基链的中性损失。此外, 还观察到相应的脂肪族胺离子C₇H₁₆N⁺(m/z 114.1277)和C₈H₁₈N⁺(m/z 128.1434)。这表明C₁₉H₂₄N₂O₂(m/z 313.1911)和C₂₀H₂₆N₂O₂(m/z 327.2067)分别是带有七碳和八碳烷基侧链的PPD-Qs。考虑到PPD-Q是PPD的臭氧氧化产物, 即反应式为([M]-O₂ + H₂)^[14,32], 因此, C₁₉H₂₄N₂O₂(m/z 313.1911)和C₂₀H₂₆N₂O₂(m/z 327.2067)可能是7PPD和8PPD醌类衍生物, 即7PPD-Q和8PPD-Q。7PPD-Q和8PPD-Q已被最近的研究报道是存在于大气颗粒物、轮胎和表层土壤的^[14], 本研究进一步证实了这类化合物在环境中的污染。

C₁₂H₁₈N₂O₂(m/z 223.1441)、C₁₄H₂₂N₂O₂(m/z 251.1754)和C₂₂H₃₈N₂O₂(m/z 363.3006)的MS²碎裂模式为分子离子依次连续中性丢失2个烷基链(C₃H₆、C₄H₈和C₈H₁₆)得到碎片离子C₆H₇N₂O₂⁺, 这些与77PD-Q的二级质谱特征一致, 这意味着他们可能具有类似于77PD-Q的对称烷基取代基。此外, KMD图显示了这些分子与77PD-Q位于同一水平线上, 表明这些化合物属于77PD-Q的同系物系列, 而且这一系列分子离子随着 m/z 的增大其保留时间(RT)也呈现出递增的趋势, 可推

断这些分子离子是具有不同长度侧链的同源物。因此, C₁₂H₁₈N₂O₂(m/z 223.1441)、C₁₄H₂₂N₂O₂(m/z 251.1754)和C₂₂H₃₈N₂O₂(m/z 363.3006)可能对应着33PD-Q、44PD-Q和88PD-Q。C₁₈H₂₆N₂O₂(m/z 303.2067)的碎裂离子为C₁₂H₁₇N₂O₂⁺和C₆H₇N₂O₂⁺, 表现为环己烷基的中性丢失(303.2067→221.1285; C₆H₁₀ 82.0782 Da), 可初步推断C₁₈H₂₆N₂O₂可能是CCPD-Q。

综上所述, 在上海夏季大气颗粒物样品中一共发现了25种PPDs和PPD-Qs, 为了提高这些化合物定量分析的准确性和真实性, 我们通过匹配7种PPDs和6种PPD-Qs标准品的保留时间和MS²碎片离子来定量大气颗粒物中的13种PPD抗氧化剂和醌类化合物, 具体浓度和检测频率(DF)汇总见表S3。本研究选取的7种PPDs和6种PPD-Qs为当前环境中检出频率较高、应用广泛的PPD类抗氧化剂及其典型氧化产物, 具有较强的代表性。具体选择依据主要包括: ① 环境分布广泛性: 所选PPDs(如6PPD、IPPD、DPPD和DTPD)作为轮胎与橡胶制品中的主要抗氧化剂, 且年产量较高^[43,44], 广泛存在于大气颗粒物、水体和沉积物中^[4,6,7], 在我国长三角地区PM_{2.5}中检出率高达43%~100%; ② 毒理效应显著性: 已有研究显示, 6PPD对水生生物具有物种特异性毒性, 其对斑马鱼幼虫24小时的半数致死浓度为308 μg/L^[10], DPPD暴露可显著延长雌性大鼠的妊娠期并导致难产^[11], 皮肤直接接触橡胶制品中的IPPD和CPPD可引发过敏性接触性皮炎^[12]; 6PPD-Q在10~100 ng/L时即可对斑马鱼幼体和银鲑等水生生物引发育毒性和急性致死效应^[10,14]; ③ 结构类型与转化路径代表性: 所选PPD-Qs涵盖了多种主要PPDs的典型氧化产物^[18,32,42], 能够较为全面地反映PPD类污染物在大气中的转化过程与环境行为特征。因此, 以上13种目标物可作为研究大气中PPD类抗氧化剂及其醌类衍生物环境行为和健康风险的重要代表化合物。

2.2 PPDs和PPD-Qs的浓度和组成

表S3展示了2018~2024年上海夏季期间PM_{2.5}中PPDs和PPD-Qs的定量分析结果。PPDs及PPD-Qs在样品中的检出频率高(DF ≥ 87%), 反映其在大气颗粒物中的广泛存在。这些高检出率可能归因于PPDs作为抗氧化剂在轮胎生产中的广泛使用, 中国年产量已超过1.00×10⁵吨^[25]。PM_{2.5}中总PPD类化合物(ΣPPDs)的浓度范围为45.7~1580 pg/m³, 中位数浓度为198.9 pg/m³, 而ΣPPD-Qs的浓度范围从83.9~1130 pg/m³, 甚至高于

同年份检测到的 Σ PPDs. 在PPDs中, IPPD是最主要的化合物, 所有样品中均有检出(中位数浓度为 114.3 pg/m^3), 其次是6PPD(46.7 pg/m^3). 这两种化合物共同贡献了总 Σ PPDs浓度的60%以上(图2(a)), 与近期研究结果一致^[26,32]. 其余PPDs浓度相对较低, 属次要贡献者. 本研究PM_{2.5}中 Σ PPDs的中位数浓度(198.9 pg/m^3)显著高于国内其他城市的历史报告值, 如香港(6.07 pg/m^3 , 全年)^[41]、太原(59.0 pg/m^3 , 全年)、南京(51.0 pg/m^3 , 秋冬春)、杭州(25.0 pg/m^3 , 秋冬春)^[7]、广州(pg/m^3 , 全年)^[7]和郑州(117 pg/m^3 , 冬季)^[26]. 上海相对较高的 Σ PPDs浓度可能归因于其交通枢纽地位和活跃的工业活动. 作为中国经济中心, 上海不仅人口密集、交通繁忙, 机动车保有量也位居全国前列, 且交通源对城市PM_{2.5}的贡献尤为显著^[27]. 值得注意的是, 本研究中 Σ PPDs的中位数浓度显著高于先前在上海全年样本中报道的浓度水平(27.0 pg/m^3)^[7], 这种差异很可能与采样季节的不同密切相关^[7]. 本研究样本采集时间集中于夏季, 而上海夏季以高温湿热为主要气候特征, 近年来极端高温和热浪事件频发^[28]. 已有研究表明, 夏季高温和热浪天气会显著增加居民使用机动车的频率, 从而导致道路上的橡胶轮胎磨损量增加, 进而加剧了PPD抗氧化剂的排放^[7,45,46]. 事实上, 橡胶轮胎磨损已被证实是PPDs在环境中释放的主要途径之一^[18,26,47]. 此外, 高温条件下的“热污染”效应可能加剧大气中污染物的积累, 导致PPDs及其衍生物在PM_{2.5}中的浓度上升. 因此, 季节性气候因素, 尤其是夏季的高温环境, 在PPDs的排放与大气浓度变化中起着关键作用. 同时, 高温条件亦可通过增强机动车排放强度及促进污染物的大气转化过程, 进一步加重交通源对城市空气质量的不利影响.

本研究中夏季PM_{2.5}样品中检测到的PPDs可能主要来源于机动车轮胎磨损释放. 一方面, 从化学品使用背景来看, PPDs是橡胶工业中常用的抗氧化剂, 尤其在轮胎制造中的应用量极大^[43,44], 而在其他工业产品或工艺中使用较少, 因此其在城市大气颗粒物中的检出具有较强的轮胎磨损源指示意义. 另一方面, 从空间分布特征来看, 已有研究发现, PPDs和PPD-Qs在靠近道路交通干线或隧道区域的环境浓度明显升高, 表现出典型的交通源分布特征^[39,48]. 例如, Jiang等人^[48]报道, 在两个城市隧道站点PM_{2.5}中PPDs和6PPD-Q的总浓度分别为城市背景点的3.83倍和8.73倍, 与轮胎磨损颗粒的空间分布趋势高度一致^[39]. 此外, 虽然本研究尚未采

用正交矩阵因子分解(positive matrix factorization, PMF)模型进行定量溯源, 但已有研究创新性地将PPDs作为机动车排放新型标志物引入PMF源解析模型中^[26], 结果显示PPDs在交通源因子中具有极高的因子载荷(如IPPD、CPPD、DPPD、DNPd和6PPD均超过80%), 而在燃煤、工业排放及二次气溶胶因子中未表现出显著富集特征, 进一步支持了PPDs作为交通源中轮胎磨损示踪物的科学合理性. 值得注意的是, 夏季高温和频发的热浪天气一方面加剧了橡胶轮胎材料的老化和物理磨损过程, 另一方面也显著提高了居民对空调等降温需求, 进而增加了私家车使用频率, 从而增强了轮胎颗粒的环境排放强度^[7,45,46]. 多项文献也已指出, 在非重工业城市环境中, 车辆橡胶轮胎磨损已被证实是大气PM_{2.5}中PPDs的主要来源之一^[7,39,49]. 综上, 结合化学品使用特征、空间分布模式、夏季高温影响因素及现有源解析研究结果, 可合理推断本研究中夏季大气PM_{2.5}中PPDs类化合物主要来源于轮胎磨损释放.

2018~2024年夏季PM_{2.5}中 Σ PPDs和 Σ PPD-Qs的污染水平呈现显著的年际变化(图2(c)和(d)). 其中, 6PPD作为主要PPD类化合物($DF = 100\%$), 其2019~2024年夏季的平均浓度分别为2018年的1.26倍、1.72倍、2.01倍、2.37倍和3.48倍(图2(e)). 单因素方差分析结果显示, 该年际增长趋势具有显著统计学意义($F=5.29$, $P=0.00018$), 表明6PPD在大气颗粒物中的累积水平持续上升. 该趋势与同期机动车保有量的持续增加密切相关. 近年来, 随着城市机动车数量的激增, 轮胎生产对6PPD的需求大幅上升, 进而增强了其通过轮胎磨损释放至环境中的排放通量, 从而导致其在大气中的浓度逐年增加^[26,50]. 为进一步验证PPDs年际变化与机动车发展的关联性, 本研究汇总了2018~2024年间上海市机动车保有量数据(表S4)(https://mp.weixin.qq.com/s/hj6yTZ1yM5_v7JHKpaRaIA). 结果显示, 夏季PM_{2.5}中 Σ PPDs和 Σ PPDs+ Σ PPD-Qs的中位浓度与同期机动车保有量呈显著正相关关系($R^2 = 0.89$ 和 0.95 ; 图S1), 表明二者存在较强的协同增长趋势, 进一步验证了交通活动对PPDs排放的驱动效应. 该结果亦与中国其他典型城市的研究结论一致, 即PPDs浓度随机动车数量增长而同步上升^[7], 佐证了交通源相关的轮胎磨损是PPDs的重要排放来源. 如图S2所示, PPDs与PM_{2.5}质量浓度之间虽呈统计学显著性($R=0.17$, $P<0.05$), 但相关性较弱, 实际关联程度有限. 值得注意的是, 尽管2018~2024年夏季PM_{2.5}浓度整体呈下降趋势, Σ PPDs

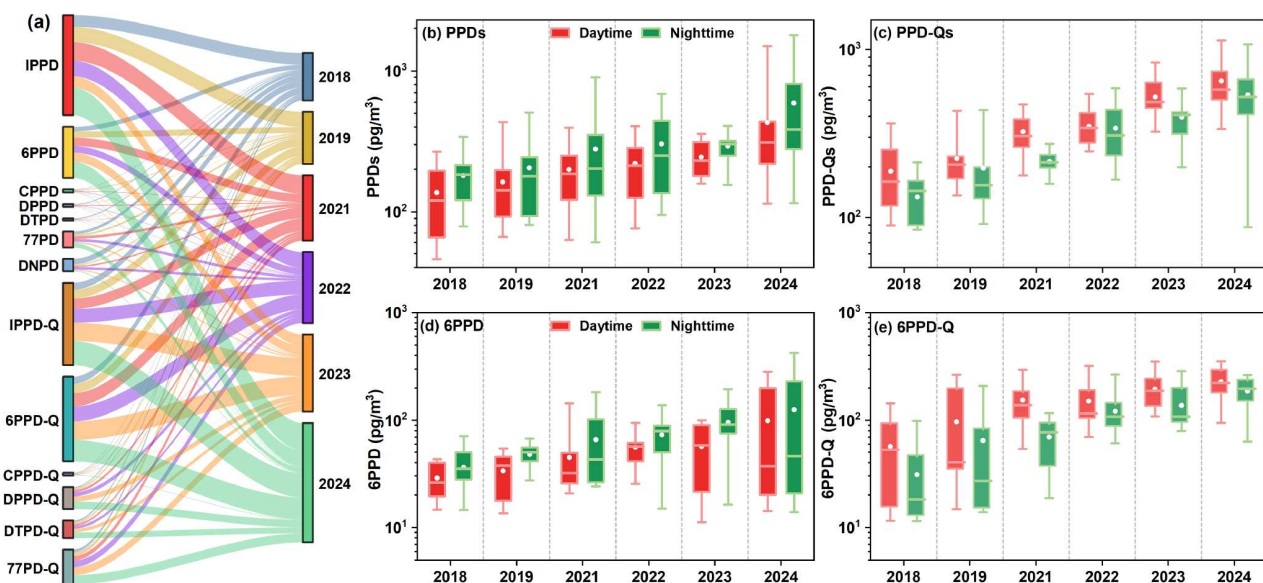


图2 (网络版彩色)上海2018~2024年夏季PPDs和PPD-Qs(a)的组成特征及PPDs(b)、PPD-Qs(c)、6PPD(d)和6PPD-Q(e)浓度的年际变化趋势。须线的边界范围对应第10和第90百分位数,箱体表示第25、第50(中位数)和第75百分位数,小圆点则表示平均值

Figure 2 (Color online) Composition profiles of PPDs and PPD-Qs (a), along with the interannual variations in the concentrations of PPDs (b), PPD-Qs (c), 6PPD (d), and 6PPD-Q (e) during the summers of 2018–2024 in Shanghai. The whisker plot boundaries are between the 10th and 90th percentiles, the box displays the 25th, 50th (median), and 75th percentiles, and the dots display the mean values

的绝对浓度却逐年升高,其相对比值 $[\sum \text{PPDs}]/\text{PM}_{2.5}$ 亦持续上升。这一变化特征表明,在传统 $\text{PM}_{2.5}$ 有效减排的背景下,PPDs作为新污染物在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的相对环境贡献正在不断增强。此外,随着机动车保有量逐年增加(表S4)以及上海夏季极端高温和热浪事件频发,不仅加剧了机动车轮胎的磨损速率和PPDs的释放潜力,而且也显著提高了居民对私家车的使用频率,使得轮胎磨损作为PPDs主要释放路径的重要性逐年凸显。 $[\text{PPDs}]/\text{PM}_{2.5}$ 比值的逐年升高不仅反映了非尾气源排放强度的增强,也进一步提示应关注颗粒物中新污染物的潜在环境与健康风险。

如前所述,IPPD和6PPD是 $\sum \text{PPDs}$ 的主要组分,其氧化产物IPPD-Q和6PPD-Q亦为 $\sum \text{PPD-Qs}$ 的主导成分,合计占比达69%(图2(a))。值得注意的是, $\sum \text{PPD-Qs}$ 的浓度范围(83.9~1130 pg/m^3)虽较 $\sum \text{PPDs}$ 更窄,但其中位数浓度更高且在大多数 $\text{PM}_{2.5}$ 样本中浓度更高。这一现象可能反映了PPDs在夏季高温和高臭氧等强氧化环境下的快速转化行为,从而促进其醌类产物在大气颗粒物中的累积^[24,32,51]。基于前人提出的“PPDs与其氧化产物浓度比值可作为评估大气臭氧老化程度的潜在指标”^[32,42],本研究推测PPDs和PPD-Qs的年际浓度变化

不仅受排放强度影响,还可能受到大气氧化能力变化的显著调控。其浓度比值的动态变化可能反映了不同年份夏季颗粒物的老化程度、大气污染特征的演变路径及其与区域臭氧污染间的耦合关系。6PPD-Q的浓度范围为11.5~352.5 pg/m^3 ,年际检测频率为100%,其中位数浓度较6PPD更高(6PPD-Q 108.2 pg/m^3 vs. 6PPD 46.7 pg/m^3),这表明大多数 $\text{PM}_{2.5}$ 样本中至少有一半的6PPD已被氧化为6PPD-Q,这可通过81%的样本中6PPD-Q与6PPD浓度比值($[\text{6PPD-Q}]/[\text{6PPD}]$)大于1来进一步证实。这与先前研究结果一致,即环境中的6PPD-Q主要源于橡胶磨损释放的6PPD经 O_3 氧化形成^[14,51]。这些结果表明6PPD氧化反应在大气颗粒物中普遍发生,且6PPD-Q作为氧化产物的积累不可忽视。Kruskal-Wallis H检验($P<0.01$)显示,6PPD-Q呈现出显著的年际增长趋势,其2019~2024年夏季的平均浓度分别为2018年的1.82倍、2.56倍、3.18倍、3.73倍和4.65倍(图2(e)),表明其逐渐成为重要环境污染物。进一步分析发现,白天 $[\text{6PPD-Q}]/[\text{6PPD}]$ 比值与臭氧浓度呈显著正相关($R=0.47$, $P<0.05$; 图3(d)),表明臭氧可能在6PPD的光氧化转化过程中起关键作用。尤其在长三角地区夏季高臭氧背景下,该区域6PPD的臭氧氧化反应可能更为活跃,

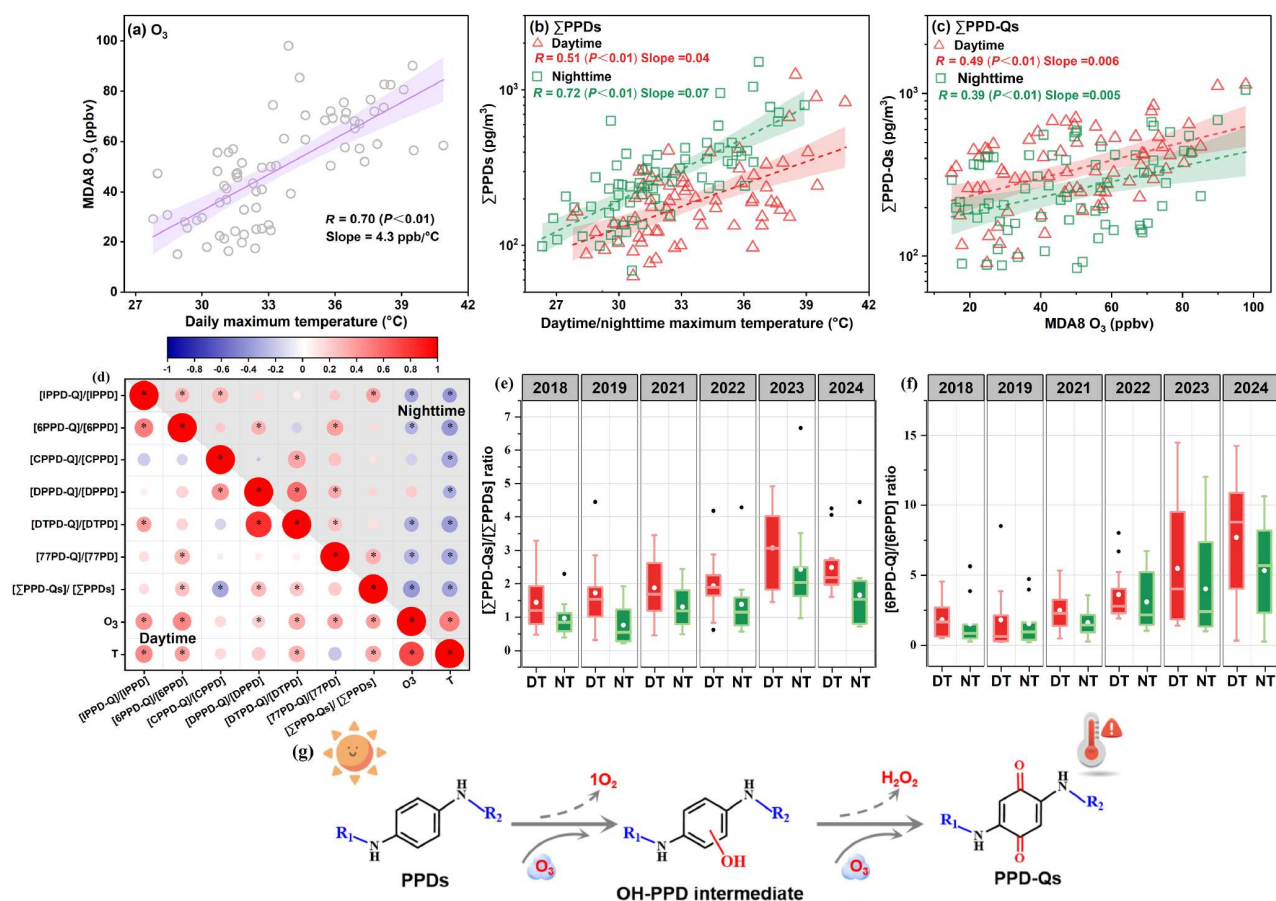


图 3 (网络版彩色)MDA8 O_3 浓度与温度变化对 $PM_{2.5}$ 中 Σ PPDs和 Σ PPD-Qs浓度及比值($[PPD-Qs]/[PPDs]$)分布特征的影响。(a) 2018~2024年夏季上海地区观测到的MDA8 O_3 浓度与温度(T)的关系;(b) 白天和夜间 Σ PPDs与 T 的相关性;(c) 白天和夜间 Σ PPD-Qs与MDA8 O_3 浓度的相关性;(d) 白天和夜间的 $[PPD-Qs]/[PPDs]$ 比值与 O_3/T 之间线性回归(R)热图,“*”表示 $P < 0.05$ 。(e, f) 2018~2024年夏季白天和夜间 $[PPD-Qs]/[PPDs]$ (e)和 $[6PPD-Q]/[6PPD]$ 比值(f)的年际变化趋势,须线的边界范围对应第10和第90百分位数,箱体表示第25、第50(中位数)和第75百分位数,小圆白点表示平均值,小圆黑点则表示异常值和极值。(g) 近期研究提出的PPDs转化PPD醌类化合物的反应路径^[3]

Figure 3 (Color online) Influence of MDA8 O_3 and ambient temperature on the distribution of Σ PPDs, Σ PPD-Qs, and their concentration ratio ($[PPD-Qs]/[PPDs]$) in $PM_{2.5}$. (a) Observed MDA8 O_3 level versus temperature during the summers of 2018–2024 in Shanghai. (b) Diurnal and nocturnal correlations between Σ PPDs and T . (c) Diurnal and nocturnal correlations between Σ PPD-Qs and MDA8 O_3 levels. (d) Heatmap of the linear regression (R) between the $[PPD-Qs]/[PPDs]$ ratios and O_3/T during daytime and nighttime. “*” indicates $P < 0.05$. (e, f) Interannual variation in the $[PPD-Qs]/[PPDs]$ (e) and $[6PPD-Q]/[6PPD]$ (f) ratios during daytime and nighttime in summer from 2018 to 2024. The whiskers represent the 10th and 90th percentiles; the boxes represent the 25th, 50th (median), and 75th percentiles; small white circles indicate the mean values; and small black dots indicate outliers and extreme values. (g) Screening of PPDs and PPD-derived quinones via a proposed transformation pathway^[3]

进而加剧6PPD-Q的生成与积累^[14]。这一结果与Wang等人在广州和太原夏季 $PM_{2.5}$ 中观察到的6PPD-Q浓度升高现象相一致^[39], 共同指向臭氧驱动下的二次转化过程在6PPD-Q环境赋存中的关键贡献。

综上所述, PPDs及其氧化产物PPD-Qs在大气颗粒物中的积累和转化是一个复杂的过程, 受到机动车辆排放、气象条件和区域污染源等多种因素的共同影响。随着大气污染物的氧化反应逐渐加剧, PPD-Qs作为PPDs的氧化衍生物, 将在未来的环境污染研究中成为

一个重要的关注点。因此, 未来的研究应更加深入地探讨PPDs及其衍生物在不同气候条件下的转化机制, 以及它们对空气质量和环境健康的长期影响。

2.3 PPDs转化为PPD-Qs的环境驱动因子

以往研究表明, 环境中6PPD-Q主要是通过臭氧(O_3)氧化橡胶磨损颗粒释放的PPDs形成的^[51,52]。当6PPD释放到环境中时, O_3 与6PPD的芳香环直接相互作用形成羟基化的6PPD中间体, 其进一步与 O_3 反应生成

6PPD对苯二酚,最终转化为6PPD-Q^[3](图3(g)). 在本研究中, PM_{2.5}中6PPD-Q与6PPD和O₃之间均呈显著正相关($R=0.53\sim0.67$, $P<0.05$)(图4), 表明6PPD-Q极可能来源于大气臭氧与6PPD的反应进一步支持了臭氧在6PPD转化为6PPD-Q过程中的关键作用. 类似地, 近期研究也指出, 大气PM_{2.5}中PPD-Qs大多数源自其母体PPDs在大气氧化条件下的转化^[39]. 本研究中, 除6PPD-Q外, 其他大多数PPD-Qs也与相应的母体PPDs和O₃呈正相关($R=0.32\sim0.65$, $P<0.05$), 进一步验证了该类污染物为“二次生成”的环境特征. 这些结果表明, 在O₃污染与PPDs排放共存的城市环境中, PPD-Qs具有较高的生成潜力. 尤其在夏季, 受高温和高O₃浓度的协同影响, PPD-Qs浓度可能显著升高, 这可能是夏季PPD-Qs浓度较高的主要原因之一^[39,53]. 同时, 本研究发现, 上海夏季PPDs的浓度分布表现为白天低于夜晚, 而PPD-Qs浓度则呈现白天高于夜晚(图2(b)和(c)), 进一步表明, 大气中PPD-Qs可能主要来源于母体PPDs的O₃氧化. 此外, 6种PPD-Qs之间存在显著的正相关性($R=0.29\sim0.96$, $P<0.05$; 图4). 已有研究指出, PPD-Qs作为轮胎添加剂PPDs的氧化产物, 主要通过紫外线照射、臭氧反应以及大气氧化等环境过程形成^[32,41,51,52]. 上述正相关结果进一步表明, 这些醌类污染物可能具有相

似的前体来源、转化路径或环境行为^[39,41], 从而暗示其在大气环境中的生成机制和迁移转化过程存在一定共性^[32].

为了深入探究温度和O₃对2018~2024年夏季大气中PPDs转化行为的影响, 本研究开展了PPDs、PPD-Qs以及[PPD-Qs]/[PPDs]比值与白天和夜间最高温度和O₃浓度之间的线性回归分析. 旨在揭示温度和臭氧浓度对PPD-Qs生成的直接与间接影响, 进而阐明PPDs在大气中转化为醌类衍生物的潜在机制. 研究结果显示, Σ PPDs浓度与温度呈显著正相关($R\geq0.51$, $P<0.01$, 图3(b)), 其中夜间相关性更为显著($R=0.72$), 表明夏季气温升高显著促进了PPDs的大气浓度积累, 尤其在光化学反应基本终止的夜晚, 温度对PPDs的影响尤为显著(图3(b)). 这一现象不仅与夜间较高的PPDs浓度(图2(b))有关, 还可能受到昼夜大气光化学过程差异的影响. 夜间光化学活性较弱, PPDs的氧化转化过程受限, 其大气浓度主要受热驱动挥发和轮胎磨损等初始排放过程控制. 因此, 夜间PPDs与PPDs-Qs总浓度(Σ PPDs+ Σ PPD-Qs)与温度间的相关性($R=0.66$, $P<0.01$; 图S3)与PPDs单独的相关性($R=0.72$, $P<0.01$; 图3(b))基本一致, 进一步表明夜间PPDs的温度响应特征主要由初始排放过程驱动, 而非其在大气中的二次转

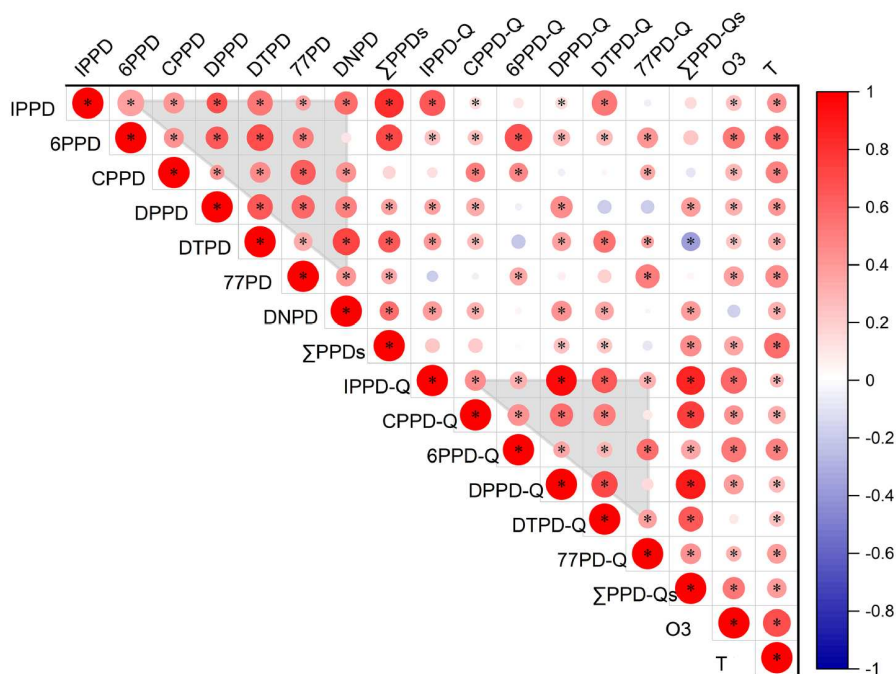


图4 (网络版彩色)2018~2024年夏季上海地区PPD-Qs、PPDs与O₃/T之间线性回归(R)热图. “*”表示相关性在0.05水平(双侧)显著
Figure 4 (Color online) Linear regression (R) heat map among PPD-Qs, PPDs, and O₃/T during the summers of 2018–2024 in Shanghai.
* Correlation is significant at 0.05 (2-tailed)

化行为所主导. 相比之下, 白天在强光照和较高 O_3 浓度条件下, 大气中氧化剂活性增强, 显著促进了PPDs向PPD-Qs的光化学转化, 从而削弱了PPDs与温度之间的直接关联性. 与此一致, 白天 $\sum PPDs + \sum PPD-Qs$ 与温度间的相关性($R=0.68$, $P<0.01$; 图S3)显著强于PPDs本身($R=0.51$, $P<0.01$; 图3(b)), 表明光化学氧化过程对白天PPDs环境响应关系具有重要调节作用. 综上, 夜间PPDs与温度的相关性更能反映其受温度驱动的非光化学排放机制, 而白天则受到更为复杂的大气光化学氧化过程的调控. 这一差异进一步表明, 温度可能通过非光化学途径(如物理挥发、排放增强)直接驱动PPDs释放. 此外, 夏季 O_3 浓度与温度呈现显著的正相关关系(图3(a)). 2018~2024年夏季期间, O_3 最大日均8 h平均浓度(maximum daily average 8 h, MDA8)随温度升高而增加, 温度每上升 $1^\circ C$, O_3 浓度平均增加约4.3 ppbv. 作为强氧化剂, O_3 与PPDs发生氧化反应生成PPD-Qs, 而温度升高通过提升 O_3 浓度间接加速了PPDs的化学转化过程. 值得注意的是, $\sum PPD-Qs$ 与 O_3 在白天的相关性显著强于夜晚(图3(c)), 表明PPD-Qs的生成可能主要依赖于 O_3 驱动的光化学转化过程. 尽管白天 $[\sum PPD-Qs]/[\sum PPDs]$ 与 O_3 的整体相关性较弱, 但 $[6PPD-Q]/[6PPD]$ 与 O_3 呈现显著正相关($R=0.47$, $P<0.05$; 图3(d)), 进一步支持了 O_3 在PPDs转化中的关键作用. 此外, 随着热浪事件的频发^[54], $[6PPD-Q]/[6PPD]$ 比值明显增加, 表明极端高温条件下PPDs向PPD-Qs的转化效率可能进一步提升.

总体而言, 城市 O_3 污染与温度密切相关, 热浪期间 O_3 浓度升高. 以上海为例, 热浪期间橡胶磨损释放的PPDs显著增加, 导致PPD-Qs浓度同步上升. 当温度从 $25^\circ C$ 升高到 $35^\circ C$ 时, 空气滞留效应和排放增加使得PPDs浓度增加约两倍(图3(b)). 此外, $[PPD-Qs]/[PPDs]$ 比值在白天大于夜晚(图3(e)), 表明光化学氧化(如紫外辐射、 O_3 光解等)对PPDs向PPD-Qs的转化具有重要贡献. 已有研究表明, 阳光暴露和高温均可促进PPDs向PPD-Qs的转化, 且阳光暴露的影响通常大于温度升高, 这些因素显著增强了轮胎橡胶废弃物的环境不稳定性^[24,32]. 近年来, 随着6PPD-Q引发的环境事件受到广泛关注, 关于PPD抗氧化剂及其转化产物在环境中的存在与风险的研究也日益增多^[14,17,39]. 在全球变暖背景下, 热浪频率的增加可能通过“温度- O_3 -PPDs”正反馈环路进一步加剧PPD-Qs污染. 因此, 亟需加强区域 O_3 与轮胎添加剂的协同管控, 以应对潜在的环境风险.

本研究的结果为理解PPDs及其转化产物在大气中的行为提供了科学依据, 同时也为应对热浪频发背景下的环境污染问题提供了重要参考. 未来研究需进一步量化温度与 O_3 在PPDs转化中的相对贡献, 并探索其在全球变暖背景下的长期变化趋势.

2.4 人体暴露健康风险评估

本研究中 $PM_{2.5}$ 样品中PPDs和PPD-Qs的中位数浓度虽普遍处于 pg/m^3 水平, 但已有毒理研究表明, 6PPD-Q与本研究检测浓度相当的范围内, 已足以引发水生生物的显著发育毒性及致死效应^[10,14]. 此外, 动物实验显示, DPPD和6PPD可在亚慢性暴露剂量下诱发肝脏毒性和生殖发育异常^[19,11], 而IPPD和CPPD亦被鉴定为接触性过敏原^[12]. 因此, 尽管其环境浓度较低, 但在长期频繁吸入情境下的累积效应仍可能对人类健康构成潜在风险^[55]. 鉴于PPD-Qs及其母体化合物在可吸入细颗粒物中的普遍存在, 系统评估其对人群的暴露情况至关重要. 本研究基于大气颗粒物中PPD-Qs及其母体化合物浓度数据和健康风险评估模型^[40,41], 对成人和儿童在中位暴露情景(MES)和高暴露情景(HES)下通过空气吸入途径对PPDs和PPD-Qs的每日摄入量(DI)进行了评估. 在不同暴露情景下, PPD-Qs的DI范围为 $1.76 \times 10^{-2} \sim 29.3 \times 10^{-2} \text{ ng}/(\text{kg}_{bw} \text{ d})$, 与其母体PPDs的DI($1.12 \times 10^{-2} \sim 46.5 \times 10^{-2} \text{ ng}/(\text{kg}_{bw} \text{ d})$)相当, 但在中位暴露情景下, PPD-Qs的DI值为 $8.31 \times 10^{-2} \text{ ng}/(\text{kg}_{bw} \text{ d})$, 略高于其母体化合物PPDs的DI($5.17 \times 10^{-2} \text{ ng}/(\text{kg}_{bw} \text{ d})$)(图5), 表明PPD衍生的醌类化合物可能构成重要但易被忽视的暴露来源. 这些暴露水平显著高于近期报道的香港 $PM_{2.5}$ 中PPDs和PPD-Qs的吸入DI值($<0.001 \text{ ng}/(\text{kg}_{bw} \text{ d})$), 这可能归因于香港空气颗粒物中这些污染物的环境浓度较低^[41]; 但低于广州和太原相应的DI值(PPD-Qs: $0.16 \sim 1.25 \text{ ng}/(\text{kg}_{bw} \text{ d})$; PPDs: $0.19 \sim 1.41 \text{ ng}/(\text{kg}_{bw} \text{ d})$)^[39]. 这一结果强调了区域性污染特征对人体暴露水平具有重要影响.

在中位暴露情景下, 成人和儿童的PPDs及PPD-Qs的总DI分别为 0.14 和 $0.11 \text{ ng}/(\text{kg}_{bw} \text{ d})$, 而在高暴露情景下, 这些值分别增加至 0.33 和 $0.26 \text{ ng}/(\text{kg}_{bw} \text{ d})$. 尽管成人的呼吸速率和日均暴露时间显著高于儿童, 但由于体重较大, 成人在两种暴露情景下的总DI与儿童相当. 本研究估算的PPDs及其醌类衍生物通过环境空气吸入的DI结果高于近期报道的相应化合物通过灰尘摄入途径的暴露剂量(MES: 成人 $7.40 \times 10^{-3} \text{ ng}/(\text{kg}_{bw} \text{ d})$ 和儿童

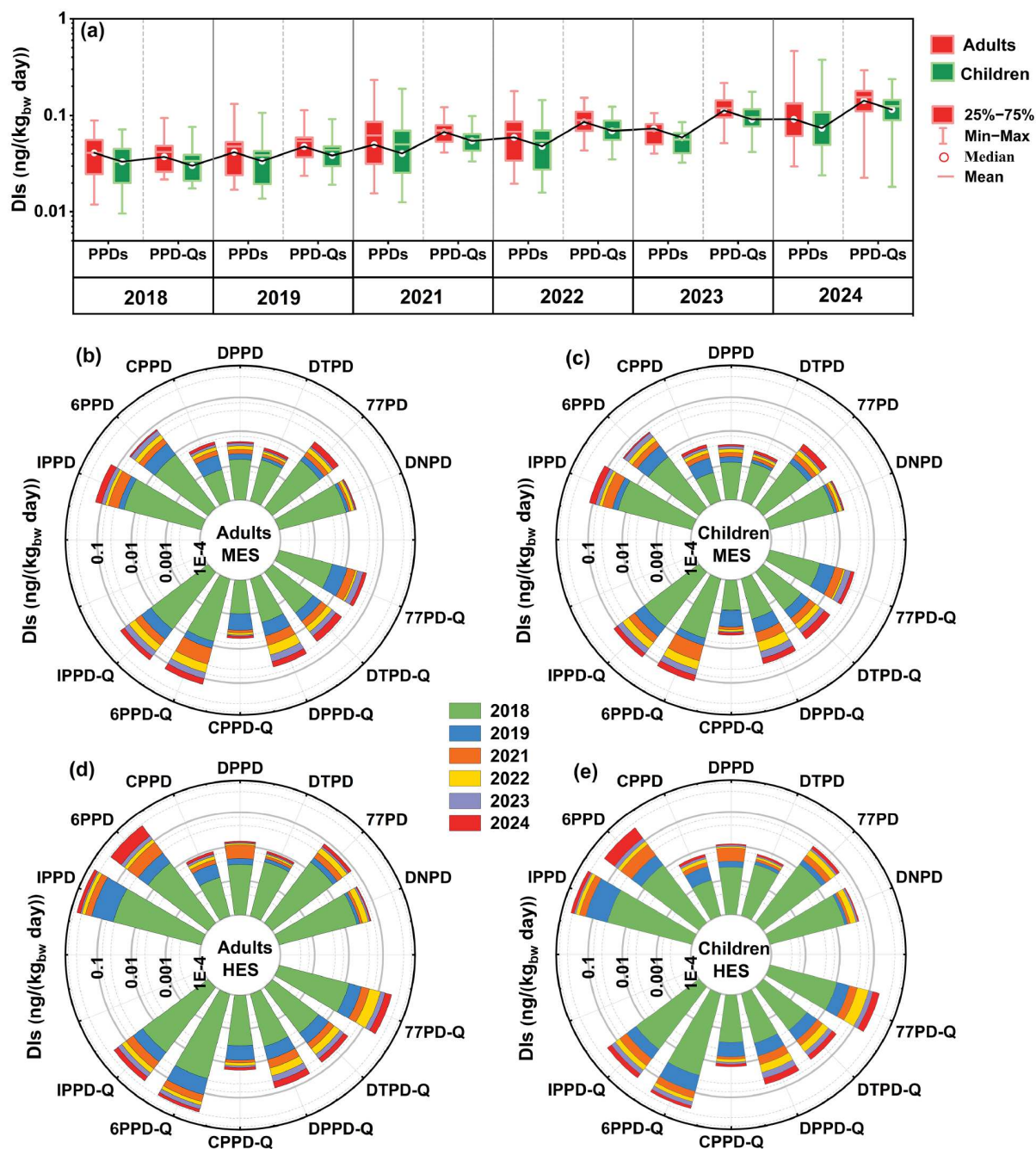


图5 (网络版彩色)上海市2018~2024年夏季 $PM_{2.5}$ 中 Σ PPDs和 Σ PPD-Qs的成人和儿童暴露估算DIs。(a)成人与儿童总体DIs估算值;(b,c)在中等暴露情景(MES)下,成人(b)和儿童(c)对PPDs和PPD-Qs的DIs对比评估;(d,e)在高暴露情景(HES)下,成人(d)和儿童(e)对PPDs和PPD-Qs的DIs对比评估

Figure 5 (Color online) Estimated DIs of Σ PPDs and Σ PPD-Qs in $PM_{2.5}$ for adults and children in Shanghai during the summers of 2018–2024. (a) Overall DIs for adults and children; (b, c) a comparative assessment of DIs for adults (b) and children (c) exposed to PPDs and PPD-Qs under the median exposure scenario (MES); (d, e) a comparative assessment of DIs for adults (d) and children (e) exposed to PPDs and PPD-Qs under the high exposure scenario (HES)

$5.59 \times 10^{-3} \text{ ng}/(\text{kg}_{\text{bw}} \text{ d})$; HES: 成人 $1.75 \times 10^{-2} \text{ ng}/(\text{kg}_{\text{bw}} \text{ d})$ 和儿童 $2.18 \times 10^{-2} \text{ ng}/(\text{kg}_{\text{bw}} \text{ d})$)^[56]。这一结果表明,环境空

气吸入和灰尘摄入均是PPDs及其衍生物的重要暴露途径,并可能共同影响人体健康。在2018~2024年期间的

两种暴露情景下, IPPD和6PPD的每日摄入量在 Σ PPDs的DI中占主导地位(图5(b)~(e)). 在中位暴露情景下, IPPD-Q和6PPD-Q对 Σ PPD-Qs的DI贡献最大;而在高暴露情景下, 77PD-Q的DI值与6PPD-Q和IPPD-Q相当, 表明77PD-Q在高污染环境中逐步成为关键的暴露源.

在2018~2024年期间, 成人和儿童对PPDs和PPD-Qs的总每日摄入量呈现出逐年递增的趋势. 在中位暴露情景下, 2019~2024年每年的DI值分别为2018年值的1.14、1.50、1.85、2.37和2.98倍(图5(a)). 这一递增趋势表明, 无论是成人还是儿童, 暴露于PPDs及其衍生物的程度逐年加重, 这一现象可能与污染物排放量、气候变化以及污染物积累等因素密切相关. 随着工业化进程的推进, 尤其是机动车排放量的增加, 环境中PPDs及其衍生物浓度不断升高, 这直接推动了暴露水平的加剧. 同时, 气候变化特别是高温和热浪等极端天气事件的频发, 可能进一步促进了污染物的生成、积累和传输. 高温条件可能增强污染物的反应性与迁移性, 导致其在空气中的浓度上升, 进而增加人体的吸入暴露. 因此, 这一递增趋势不仅反映了新污染物排放量增加的现实, 还揭示了气候变化对空气污染物浓度和分布的潜在影响. 未来的空气污染防治措施应当更加关注气候变化的因素, 尤其是在极端天气日益频繁的背景下, 应采取更加综合和灵活的应对策略以降低居民的暴露风险.

3 结论

本研究基于高效液相色谱-超高分辨率质谱技术, 系统性地鉴定了2018~2024年上海城区夏季大气颗粒物中的25种PPDs及其醌类衍生物, 重点分析了其中7种PPDs和6种PPD-Qs的浓度分布、转化机制及影响因素(如温度和臭氧), 结论如下.

(1) PPDs及PPD-Qs在PM_{2.5}中普遍存在(DF $\geq$ 87%), 浓度分别为45.7~1580 pg/m³和83.9~1130 pg/m³. Σ PPDs和 Σ PPD-Qs的污染水平呈现显著的年际增长趋势, 其

中, 6PPD和6PPD-Q作为主要PPD和PPD-Q类化合物, 其平均浓度在2019~2024年间分别为2018年的1.26~3.48倍和1.82~4.65倍.

(2) 大多数PPD-Qs与母体PPDs和O₃呈正相关($R=0.32\sim0.65$, $P<0.05$), 且PPD-Qs之间存在显著的正相关性($R=0.29\sim0.96$, $P<0.05$), 表明大多数PPD-Qs可能通过其母体化合物PPDs的臭氧化反应生成. Σ PPDs的浓度与温度显著正相关($R\geq0.51$, $P<0.01$), 夜间的相关性更强($R=0.72$, $P<0.01$). 夏季O₃浓度与温度显著的正相关, 且 Σ PPD-Qs与O₃在白天的相关性显著强于夜晚. 白天的[6PPD-Q]/[6PPD]与O₃显著正相关($R=0.47$, $P<0.01$), 这些结果表明温度和O₃共同驱动PPDs的转化, 其中温度通过直接(非光化学途径)和间接(提升O₃浓度)机制作用, O₃则通过光化学氧化促进PPD-Qs生成.

(3) 在2018~2024年期间, 成人和儿童对PPDs和PPD-Qs的总每日摄入量呈现出逐年递增的趋势. 在中位暴露情景下, 2019~2024年每年的DI值分别为2018年值的1.14倍、1.50倍、1.85倍、2.37倍和2.98倍. 这一递增趋势表明, 无论是成人还是儿童, 暴露于PPDs及其衍生物的程度逐年加重.

综上所述, 在全球变暖背景下, 热浪频率增加可能通过“温度-O₃-PPDs”正反馈环路加剧PPD-Qs污染. 鉴于6PPD-Q引发的环境事件日益受到关注, 亟需加强区域O₃与轮胎添加剂的协同管控, 以应对潜在的环境风险. 本研究的结果为理解PPDs及其转化产物在大气行为提供了科学依据, 并为应对热浪频发背景下的环境污染问题提供了重要参考. 未来研究需进一步量化温度与O₃在PPDs转化中的相对贡献机制, 并探索其长期变化趋势. 同时, 未来应拓展空间研究尺度, 通过增加采样点数量、覆盖不同功能区(如交通密集区、工业区和郊区背景点等), 从而更系统地揭示PPD类污染物的区域分布特征与差异性, 最终通过多点协同监测来提升研究结果的外推性和科学性, 为精准制定污染控制策略提供更坚实的理论与数据支持.

参考文献

- 1 Dai Q, Tan H, Zhang J, et al. A review of contaminations and health risks of *p*-phenylenediamine antioxidants and their derived novel quinones (in Chinese). *Environ Chem*, 2024, 43: 3207–3223 [戴情园, 谭弘李, 张婧, 等. 我国对苯二胺类抗氧化剂及其衍生醌类化合物污染现状与健康风险研究进展. *环境化学*, 2024, 43: 3207–3223]
- 2 Hough P, van der Aar N, Qiu Z. Compounding and mixing methodology for good performance of EPDM in tire sidewalls. *Tire Sci Tech*, 2020, 48: 2–21
- 3 Rossomme E, Hart-Cooper W M, Orts W J, et al. Computational studies of rubber ozonation explain the effectiveness of 6PPD as an antidegradant

- and the mechanism of its quinone formation. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 5216–5230
- 4 Johannessen C, Helm P, Metcalfe C D. Detection of selected tire wear compounds in urban receiving waters. *Environ Pollution*, 2021, 287: 117659
- 5 Zhang Y, Yan L, Wang L, et al. A nation-wide study for the occurrence of PPD antioxidants and 6PPD-quinone in road dusts of China. *Sci Total Environ*, 2024, 922: 171393
- 6 Wu Y, Venier M, Hites R A. Broad exposure of the North American environment to phenolic and amino antioxidants and to ultraviolet filters. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 9345–9355
- 7 Zhang Y, Xu C, Zhang W, et al. *p*-phenylenediamine antioxidants in PM_{2.5}: the underestimated urban air pollutants. *Environ Sci Technol*, 2021, 56: 6914–6921
- 8 Liang B, Ge J, Deng Q, et al. Occurrence of multiple classes of emerging synthetic antioxidants, including *p*-phenylenediamines, diphenylamines, naphthylamines, macromolecular hindered phenols, and organophosphites, in human milk: implications for infant exposure. *Environ Sci Technol Lett*, 2024, 11: 259–265
- 9 Mao W, Jin H, Guo R, et al. Occurrence of *p*-phenylenediamine antioxidants in human urine. *Sci Total Environ*, 2024, 914: 170045
- 10 Varshney S, Gora A H, Siriappagounder P, et al. Toxicological effects of 6PPD and 6PPD quinone in zebrafish larvae. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127623
- 11 Matsumoto M, Yamaguchi M, Yoshida Y, et al. An antioxidant, *N,N'*-diphenyl-*p*-phenylenediamine (DPPD), affects labor and delivery in rats: a 28-day repeated dose test and reproduction/developmental toxicity test. *Food Chem Toxicol*, 2013, 56: 290–296
- 12 Bacharewicz-Szczerbicka J, Reduta T, Pawłóś A, et al. Paraphenylenediamine and related chemicals as allergens responsible for allergic contact dermatitis. *Arch Med Sci*, 2021, 17: 714–723
- 13 Wang W, Cao G, Zhang J, et al. Recent applications of mass spectrometry in the analysis of transformation products of emerging contaminants in PM_{2.5}. *Anal Sci Adv*, 2023, 4: 49–59
- 14 Tian Z, Zhao H, Peter K T, et al. A ubiquitous tire rubber-derived chemical induces acute mortality in coho salmon. *Science*, 2021, 371: 185–189
- 15 Wang W, Chen Y, Fang J, et al. Toxicity of substituted *p*-phenylenediamine antioxidants and their derived novel quinones on aquatic bacterium: acute effects and mechanistic insights. *J Hazard Mater*, 2024, 469: 133900
- 16 Wu J, Cao G, Zhang F, et al. A new toxicity mechanism of *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine quinone: formation of DNA adducts in mammalian cells and aqueous organisms. *Sci Total Environ*, 2023, 866: 161373
- 17 Wang W, Cao G, Zhang J, et al. *p*-phenylenediamine-derived quinones as new contributors to the oxidative potential of fine particulate matter. *Environ Sci Technol Lett*, 2022, 9: 712–717
- 18 Wang W, Cao G, Zhang J, et al. Fragmentation pattern-based screening strategy combining diagnostic ion and neutral loss uncovered novel *para*-phenylenediamine quinone contaminants in the environment. *Environ Sci Technol*, 2024, 58: 5921–5931
- 19 Guo Z, Cheng Z, Zhang S, et al. Unexpected exposure risks to emerging aromatic amine antioxidants and *p*-phenylenediamine quinones to residents: evidence from external and internal exposure as well as hepatotoxicity evaluation. *Environ Health*, 2024, 2: 278–289
- 20 Tian L, Zhao S, Zhang R, et al. Tire wear chemicals in the urban atmosphere: significant contributions of tire wear particles to PM_{2.5}. *Environ Sci Technol*, 2024, 58: 16952
- 21 Danielsen P H, Loft S, Jacobsen N R, et al. Oxidative stress, inflammation, and DNA damage in rats after intratracheal instillation or oral exposure to ambient air and wood smoke particulate matter. *Toxicol Sci*, 2010, 118: 574–585
- 22 He Z, Zhang H, Song Y, et al. Exposure to ambient fine particulate matter impedes the function of spleen in the mouse metabolism of high-fat diet. *J Hazard Mater*, 2022, 423: 127129
- 23 Song C, He J, Wu L, et al. Health burden attributable to ambient PM_{2.5} in China. *Environ Pollution*, 2017, 223: 575–586
- 24 Weyrauch S, Seiwert B, Voll M, et al. Accelerated aging of tire and road wear particles by elevated temperature, artificial sunlight and mechanical stress — A laboratory study on particle properties, extractables and leachables. *Sci Total Environ*, 2023, 904: 166679
- 25 Lv Y. Analysis of technology progress and market demand of para-phenylenediamine rubber antioxidants (in Chinese). *China Rubber Sci Technol*, 2010, 21: 1–5 [吕咏梅. 对苯二胺类橡胶防老剂技术进展及市场需求分析. *橡胶科技市场*, 2010, 21: 1–5]
- 26 Jiang N, Hao X, Wang Z, et al. *p*-phenylenediamine antioxidants in PM_{2.5}: new markers for traffic in positive matrix factorization source apportionment. *J Hazard Mater*, 2024, 476: 135122
- 27 Wang S, Wang Q, Zhu S, et al. Hourly organic tracers-based source apportionment of PM_{2.5} before and during the Covid-19 lockdown in suburban Shanghai, China: insights into regional transport influences and response to urban emission reductions. *Atmos Environ*, 2022, 289: 119308
- 28 Chen F, Dong C, Zhang J, et al. Effects of heat waves on heat stroke in Shanghai, 2013–2023 (in Chinese). *J Environ Occup Med*, 2024, 41: 610–616 [陈非儿, 东春阳, 张江华, 等. 2013–2023年热浪对上海居民中暑的影响. *环境与职业医学*, 2024, 41: 610–616]
- 29 Zhu J, Feng Z, Chen L, et al. Current and future temperature-modified short-term effect of ozone on health burden in China (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2025, 70: 3629–3641 [朱佳, 冯子珈, 陈磊, 等. 温度修饰的臭氧短期暴露对我国当前及未来健康损害的影响. *科学通报*, 2025, 70:

- 3629–3641]
- 30 Zhang Y, Yao H, Jia S, et al. Advances in ozone and temperature interactions and their synergistic health effects (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2025, 70: 3584–3593 [张毅, 姚昊阳, 贾树愚, 等. 臭氧和温度交互作用及其协同健康影响研究进展. 科学通报, 2025, 70: 3584–3593]
 - 31 Wang W, Parrish D D, Wang S, et al. Long-term trend of ozone pollution in China during 2014–2020: distinct seasonal and spatial characteristics and ozone sensitivity. *Atmos Chem Phys*, 2022, 22: 8935–8949
 - 32 Zhao F, Yao J, Liu X, et al. Occurrence and oxidation kinetics of antioxidant *p*-phenylenediamines and their quinones in recycled rubber particles from artificial turf. *Environ Sci Technol Lett*, 2024, 11: 335–341
 - 33 Zhang M, Cai D, Lin J, et al. Molecular characterization of atmospheric organic aerosols in typical megacities in China. *npj Clim Atmos Sci*, 2024, 7: 230
 - 34 Cai D, Li C, Lin J, et al. Comparative study of atmospheric brown carbon at Shanghai and the East China Sea: molecular characterization and optical properties. *Sci Total Environ*, 2024, 941: 173782
 - 35 Cai D, Wang X, Chen J, et al. Molecular characterization of organosulfates in highly polluted atmosphere using ultra-high-resolution mass spectrometry. *JGR Atmos*, 2020, 125: e2019JD032253
 - 36 Kourtchev I, Fuller S, Aalto J, et al. Molecular composition of boreal forest aerosol from Hyytiälä, Finland, using ultrahigh resolution mass spectrometry. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 4069–4079
 - 37 U.S. Environmental Protection Agency. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual. Part F: Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment. 2019
 - 38 U.S. Environmental Protection Agency. Exposure Factors Handbook. Washington, DC: National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 2011
 - 39 Wang W, Cao G, Zhang J, et al. Beyond substituted *p*-phenylenediamine antioxidants: prevalence of their quinone derivatives in PM_{2.5}. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 10629–10637
 - 40 Shi J, Xu C, Xiang L, et al. Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphate: an unexpected abundant toxic pollutant found in PM_{2.5}. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 10570–10576
 - 41 Cao G, Wang W, Zhang J, et al. New evidence of rubber-derived quinones in water, air, and soil. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 4142–4150
 - 42 Zhao H N, Hu X, Gonzalez M, et al. Screening *p*-phenylenediamine antioxidants, their transformation products, and industrial chemical additives in crumb rubber and elastomeric consumer products. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 2779–2791
 - 43 Zhang Y J, Xu T T, Ye D M, et al. Widespread *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine quinone in size-fractionated atmospheric particles and dust of different indoor environments. *Environ Sci Technol Lett*, 2022, 9: 420–425
 - 44 Zeng L, Li Y, Sun Y, et al. Widespread occurrence and transport of *p*-phenylenediamines and their quinones in sediments across urban rivers, estuaries, coasts, and deep-sea regions. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 2393–2403
 - 45 Ban J, Shi W, Cui L, et al. Health-risk perception and its mediating effect on protective behavioral adaptation to heat waves. *Environ Res*, 2019, 172: 27–33
 - 46 Xing F, Huang H, Zhan Z, et al. Hourly associations between weather factors and traffic crashes: Non-linear and lag effects. *Anal Methods Accid R*, 2019, 24: 100109
 - 47 Wagner S, Hüffer T, Klöckner P, et al. Tire wear particles in the aquatic environment - A review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. *Water Res*, 2018, 139: 83–100
 - 48 Jiang N, Li M, Wang Z, et al. *P*-phenylenediamines (PPDs) and 6PPD-quinone in tunnel PM_{2.5}: from the perspective of characterization, emission factors, and health risks. *J Hazard Mater*, 2024, 480: 136269
 - 49 Abudumutailifu M, Li C, Xiong H, et al. Tire rubber-derived cyclic amines in urban ambient particulate matter in Shanghai. *ACS Earth Space Chem*, 2025, 9: 795–805
 - 50 Kole P J, Löhr A J, Van Belleghem F, et al. Wear and tear of tyres: a stealthy source of microplastics in the environment. *Int J Environ Res Public Health*, 2017, 14: 1265
 - 51 Cataldo F. A study on the reaction between *N*-substituted *p*-phenylenediamines and ozone: experimental results and theoretical aspects in relation to their antiozonant activity. *Eur Polym J*, 2002, 38: 885–893
 - 52 Zhu J, Guo R, Jiang S, et al. Occurrence of *p*-phenylenediamine antioxidants (PPDs) and PPDs-derived quinones in indoor dust. *Sci Total Environ*, 2024, 912: 169325
 - 53 Qin M, She Y, Wang M, et al. Increased urban ozone in heatwaves due to temperature-induced emissions of anthropogenic volatile organic compounds. *Nat Geosci*, 2025, 18: 50–56
 - 54 Li M, Huang X, Yan D, et al. Coping with the concurrent heatwaves and ozone extremes in China under a warming climate. *Sci Bull*, 2024, 69: 2938–2947
 - 55 Crouse D L, Peters P A, van Donkelaar A, et al. Risk of nonaccidental and cardiovascular mortality in relation to long-term exposure to low

concentrations of fine particulate matter: a Canadian national-level cohort study. *Environ Health Perspect*, 2012, 120: 708–714

56 Zhang S, Jin R, Liu W, et al. Widespread *p*-phenylenediamine derivatives in indoor and outdoor dust: occurrence, fate, and exposure. *Environ Sci Technol Lett*, 2024, 11: 1075–1081

补充材料

- 表S1 目标分析物的详细参数
- 表S2 用于估算人体暴露于PPDs及PPD-Qs的参数
- 表S3 2018~2024年夏季上海PM_{2.5}中PPD抗氧化剂及其醌类衍生物的检测频率(DF, %)和浓度(pg/m³)的数据统计(N=140)
- 表S4 上海2018~2024年机动车保有量
- 图S1 2018~2024年夏季上海机动车保有量与PM_{2.5}中ΣPPDs和ΣPPDs+ΣPPD-Qs中位浓度之间的线性回归关系
- 图S2 2018~2024年上海夏季ΣPPDs与PM_{2.5}间的线性回归关系以及[ΣPPDs]/PM_{2.5}比值的年际变化趋势
- 图S3 2018~2024年上海夏季ΣPPDs与ΣPPD-Qs的总浓度与白天/夜间最高温度的线性回归关系

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “气候变暖背景下超大城市夏季PM_{2.5}中轮胎抗氧化剂及其醌类衍生物的组成与演变特征”

Composition and evolution of tire antioxidants and their quinone derivatives in summer PM_{2.5} of a megacity under climate warming

Dongmei Cai¹, Runqi Zhang¹, Qian Wang^{1,2}, Xiaohong Han¹, Abudumutalifu Munira¹, Xianda Gong^{3,4} & Jianmin Chen^{1*}

¹ Shanghai Key Laboratory of Atmospheric Particle Pollution Prevention and Control, Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200438, China

² Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 201611, China

³ Zhejiang Provincial Key Laboratory of Coastal Zone and Resource Utilization, School of Engineering, Westlake University, Hangzhou 310030, China

⁴ Westlake Institute for Advanced Study, Hangzhou 310030, China

* Corresponding author, E-mail: jmchen@fudan.edu.cn

Substituted p-phenylenediamines (PPDs) are widely employed as antioxidant additives in rubber products, particularly in tire manufacturing, to delay oxidative degradation. However, increasing attention has been drawn to their transformation products—quinone derivatives of PPDs (PPD-Qs)—which have been detected in diverse environmental matrices, including urban runoff, road dust, snow, and atmospheric particles. PPD-Qs, especially 6PPD-quinone (6PPD-Q), exhibit significant toxicity for aquatic organisms and are now recognized as emerging contaminants of concern. Despite this growing awareness, research on the occurrence, evolution, and atmospheric transformation of PPDs and PPD-Qs remains limited, particularly under real-world meteorological conditions such as elevated temperature and oxidant levels.

Substituted p-phenylenediamines (PPDs) are widely employed as antioxidant additives in rubber products, particularly in tire manufacturing, to delay oxidative degradation. However, increasing attention has been drawn to their transformation products—quinone derivatives of PPDs (PPD-Qs)—which have been detected in diverse environmental matrices, including urban runoff, road dust, snow, and atmospheric particles. PPD-Qs, especially 6PPD-quinone (6PPD-Q), exhibit significant toxicity for aquatic organisms and are now recognized as emerging contaminants of concern. Despite this growing awareness, research on the occurrence, evolution, and atmospheric transformation of PPDs and PPD-Qs remains limited, particularly under real-world meteorological conditions such as elevated temperature and oxidant levels.

In this study, we systematically investigated the occurrence, chemical composition, transformation behaviour, and influencing factors of PPDs and PPD-Qs in fine particulate matter (PM_{2.5}) during the summer season (June–August) from 2018 to 2024 in urban Shanghai, which is a representative megacity in eastern China. Via the use of ultrahigh-performance liquid chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry (UHPLC-HRMS), we identified 25 PPD-related compounds in total. Among these, 7 parent PPDs and 6 corresponding PPD-Qs were selected for quantitative analysis. The concentrations of individual PPDs and PPD-Qs ranged from 45.7 to 1580 pg/m³ and 83.9 to 1130 pg/m³, respectively, indicating their widespread occurrence in urban atmospheric particles. Both the total concentration of PPDs (ΣPPDs) and that of PPD-Qs (ΣPPD-Qs) exhibited significant interannual increases over the study period. This trend was highly associated with the increasing frequency and intensity of summer heatwave events observed in recent years. Notably, the concentration ratio of 6PPD-Q to its parent compound 6PPD—used as an indicator of transformation degree—increased notably in years with more intense heatwaves, highlighting the temperature-sensitivity of oxidative pathways. Further analysis revealed that the ambient temperature and ozone (O₃) concentration play crucial roles in shaping the atmospheric behaviour of PPDs. Temperature acts through two pathways: (1) a direct nonphotochemical mechanism that promotes the release of PPDs from surfaces such as road dust or tires, and (2) an indirect mechanism that enhances O₃ formation, in turn accelerating the oxidation of PPDs into PPD-Qs. Moreover, O₃ contributes to transformation via classical photochemical oxidation reactions, particularly under intense solar radiation. This dual mechanism underscores the complex interplay between meteorological conditions and atmospheric chemical processes affecting PPD fate.

To further evaluate potential human exposure, we estimated the daily intake (DI) of PPDs and PPD-Qs via inhalation for both adults and children. From 2018 to 2024, the total DI of PPDs and PPD-Qs for both adults and children showed a clear year-by-year increasing trend. Under the median exposure scenario, the annual DI values from 2019 to 2024 were approximately 1.14, 1.50, 1.85, 2.37, and 2.98 times higher than that in 2018, respectively. These findings indicate that climate-related intensification of oxidative conditions is not only altering the chemical landscape of PM_{2.5} but is also driving an upward trend in human exposure to previously overlooked toxicants.

Our findings provide critical insights into the environmental behaviour of tire-derived PPDs and their transformation products under real-world atmospheric conditions. The persistent and increasing levels of PPD-Qs in PM_{2.5}, particularly during heatwaves, raise concerns regarding their potential risks to human health and ecosystems through inhalation and deposition pathways. This study also offers a systematic basis for environmental risk assessment and underscores the need for targeted regulatory strategies to monitor and mitigate emissions of tire-associated chemicals, especially within the contexts of climate change and urban air pollution control.

atmospheric PM_{2.5}, p-phenylenediamines and their quinone derivatives, distribution characteristics, long-term evolution trends, transformation mechanisms, heatwave, ozone

doi: [10.1360/TB-2025-0208](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0208)