



分析实验室
Chinese Journal of Analysis Laboratory
ISSN 1000-0720, CN 11-2017/TF

《分析实验室》网络首发论文

题目: 基于色谱技术的典型环境污染物快速检测研究新进展
作者: 张悦, 宋志花, 王艺晓, 齐骥, 王莉燕, 李桂生, 李金花, 陈令新
DOI: 10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2021.042204
收稿日期: 2021-04-21
网络首发日期: 2021-08-16
引用格式: 张悦, 宋志花, 王艺晓, 齐骥, 王莉燕, 李桂生, 李金花, 陈令新. 基于色谱技术的典型环境污染物快速检测研究新进展. 分析实验室.
<https://doi.org/10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2021.042204>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

DOI:10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2021.042204

基于色谱技术的典型环境污染物快速检测研究新进展

张悦^{1,2}, 宋志花^{*1}, 王艺晓^{2,4}, 齐骥², 王莉燕^{2,4}, 李桂生¹,

李金花^{2,3,4}, 陈令新^{2,3,4}

(1. 分子药理和药物评价教育部重点实验室, 新型制剂与生物技术药物研究山东省高校协同创新中心, 烟台大学药学院, 烟台 264005; 2. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境过程重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所, 海岸带环境工程技术研究与发展中心, 烟台 264003; 3. 中国科学院海洋大科学研究中心, 青岛 266071; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 对复杂环境介质中的典型污染物进行快速、精准甚至远程连续自动的检测, 是控制环境污染、确保环境和生态安全的重要前提。近年来, 基于色谱技术的典型环境污染物快速检测方法发展迅猛, 主要包括样品快速制备和目标物快速检测两方面。辅助萃取、快速液相萃取、QuEChERS 等样品前处理方法具有萃取效率高、溶剂消耗少、操作简便快速等优点。快速检测技术可在几秒到半小时内提供检测结果, 主要包括实验室和现场检测。本文综述了 2019 年以来基于色谱技术的典型环境污染物快速检测研究新进展。介绍了萃取技术和基于试验设计的样品快速制备, 实验室快速检测、便携仪器现场检测及遥感技术远程检测, 提出了色谱技术快速检测环境污染物面临的挑战和展望。

关键词: 环境污染物; 快速制备; 快速检测; 试验设计; 现场检测

中图分类号: R917; X502 **文献标识码:** J

Rapid detection of typical environmental pollutants based on chromatographic technologies

ZHANG Yue^{1,2}, SONG Zhihua^{*1}, WANG Yixiao^{2,4}, QI Ji², WANG Liyan^{2,4}, LI Guisheng¹,

收稿日期: 2021-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(21876199)、山东省自然科学基金(ZR2020KC032)、烟台市科技发展计划(2020MSGY112, 2020MSGY077)和药学国家级实验教学示范中心(烟台大学)资助。

作者简介: 张悦, 女(1997-), 硕士研究生。研究方向: 色谱技术在药残/环境污染物分析中的应用, 1194285320@qq.com

***通讯作者:** 宋志花, 女(1987-), 博士, 讲师。研究方向: 药物分析, zhihuasong08@yeah.net;

李金花, 女(1977-), 博士, 副研究员。研究方向: 环境分析化学, jhli@yic.ac.cn

LI Jinhua^{*2,3,4}, CHEN Lingxin^{2,3,4}

(1. Key Laboratory of Molecular Pharmacology and Drug Evaluation (Yantai University), Ministry of Education, Collaborative Innovation Center of Advanced Drug Delivery System and Biotech Drugs in Universities of Shandong, School of Pharmacy, Yantai University, Yantai 264005; 2. CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Shandong Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, Research Center for Coastal Environmental Engineering and Technology, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003; 3. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: At present, it is very important to detect typical pollutants in complex environmental matrices with rapidity, high precision and even remote continuous automation. This is an important prerequisite for controlling environmental pollution and ensuring environmental ecological security. In recent years, rapid analytical detection methods of environmental pollutants based on chromatographic technologies have been developed swiftly, mainly including rapid sample-preparation and rapid target-detection. Auxiliary extraction, rapid liquid phase extraction, QuEChERS and other sample pretreatment methods have the advantages of high extraction efficiency, low solvent consumption, easy and rapid operation, etc. Rapid detection techniques can provide results within several seconds to half an hour and mainly include laboratory and field testing. This paper mainly reviews recent research advances in rapid detection of typical environmental pollutants based on chromatographic technologies since 2019. Representative extraction techniques and rapid sample-preparation methods based on experimental design are summarized, and then rapid laboratory detection, portable-instrument on-site detection and remote-sensing technology detection are introduced. Finally, possible challenges and the prospects for rapid detection of environmental pollutants by chromatographic technologies are proposed.

Keywords: environmental pollutants; rapid preparation; rapid detection; experimental design; field detection

经济社会的飞速发展和人类活动的频繁影响，导致环境污染成为全球性重大问题。典型环境污染物，如空气中的悬浮颗粒物和挥发性有机化合物，水体中的有机磷农药、多环芳烃 (PAHs)、多氯联苯(PCBs)等，土壤中的重金属和农药残留等，是一类持久对人体有毒有害且

具有生物累积性的化学物质。环境污染对人类与各种生物已造成了严重危害，如致畸、致癌、致突变、神经毒性等^[1-3]。对复杂介质中含量低、危害大、种类多的典型环境污染物进行快速、精准甚至远程连续自动的检测，能够及时预警，为评估、控制和修复生态环境提供重要技术支撑。

目前，已发展各种色谱技术用于典型环境污染物的快速分离检测，可在短时间内得出检测结果。主要包括样品的快速制备和目标物的快速检测两大方面。样品的快速制备，是指采用微波辅助萃取(MAE)、超声波辅助萃取(UAE)、固相微萃取(SPME)、分散固相萃取(DSPE)等方法对样品进行前处理的过程，具有分离速度快、节约时间、操作简单、萃取效率高、不产生乳化现象等优点，不仅为后续检测工作排除干扰，而且能够富集待测物，利于痕量/超痕量污染物的检出。快速检测主要包括实验室检测法、利用便携仪器在现场检测的方法以及借助网络遥感技术的现场检测，这些快速检测方法提高了检测速度，也使环境污染的检测突破了时间和空间限制，为快检工作带来极大便利。本文主要综述了基于色谱技术的典型环境污染物的样品快速制备方法和快速检测方法在 2019—2021 年的最新研究和应用动态。

1 样品的快速制备

要保证检测的快速有效，需要在样品的制备阶段高效省时，因此保证目标污染物的有效提取富集极为重要。环境中的某些典型污染物尤其是放射性污染物、黄曲霉素等致癌物毒性大，但含量极低，因此对痕量污染物排除基质干扰并对其进行富集是准确检测的关键^[4]。样品的快速制备可利用微波、超声波、磁固相萃取(MSPE)、SPME、DSPE 等方法实现，用于 PAHs、PCBs、重金属等各种目标污染物的检测。

1.1 微波辅助萃取(MAE)

MAE 是目前著名的绿色提取技术，在样品前处理阶段采用 MAE，能够大大提高固体样品中被检测物在水溶液中的释放度、缩短萃取时间^[5]。MAE 具有提高目标检测物的选择性回收率、减少溶剂用量、能源/时间消耗等优点，已广泛用于环境、生物等样品的制备。

Yuan 等^[2]利用磁搅拌和 MAE，结合高效液相色谱-紫外/荧光检测(HPLC-UV/FLD)，快速检测环境空气中悬浮的 PM_{2.5} 中的 16 种 PAHs。选用对微波吸收强的乙腈仅用 4 mL 在微波磁力搅拌萃取器中直接萃取玻璃纤维过滤器捕获的 PM_{2.5} 中的 PAHs，萃取溶剂的体积为萃取器容量的 1/3，提取温度通常比提取溶剂的沸点高 20 °C 左右，提取时间仅为 6 min，微波辐射功率为 450 W 时提取效率最高。该方法快速、环保、准确，提取效率高，操作方便，所需溶剂量小，抗干扰能力强。本研究中，与索氏提取法、加速溶剂提取法和超声提取法相

比, MAE 的萃取回收率最高。MAE 简单、快速、自动化程度高,能满足大量样品预处理的需要。Wang 等^[6]采用 MAE 和盐析辅助液萃取(LLE)相结合的多维指纹图谱分析方法,建立了一种新的海豹参丸(FSGP)产品中非法掺杂物的分级筛选方法。

1.2 超声波辅助萃取(UAE)

UAE 是指利用超声波辐射压强产生的强烈空化效应、机械振动、扰动效应、高的加速度、乳化、扩散、击碎和搅拌作用等多级效应,增大物质分子运动频率和速度,增加溶剂穿透力,从而加速目标成分进入溶剂,促进提取进行的成熟萃取技术^[7]。UAE 操作简便,萃取效率高,并且环境友好、快速、经济。据文献报道,UAE 法提取的紫葡萄渣中生物活性物质提取物与传统提取法相比具有更强的抗氧化能力^[8]。该方法具有较高的性价比,是一种很有前途的前处理方法,广泛用于天然药物成分提取^[9]、食品检测、环境保护等领域。

Paris 等^[10]利用 UAE 溶剂萃取-微固相萃取方法与填充吸附法(UAE-MEPS),从固体植物性食物基质(以苹果为例)中提取 PAHs。采用基于聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物(PS-DVB)的吸附剂保留极性增强聚合物(HyperSep Retain polar-enhanced polymer, PEP)、6×200 μL 的 UAE 萃取剂和 50 μL 的二氯甲烷洗脱,结合 GC-MS 法成功测定苹果样品中痕量 PAHs。与顶空固相微萃取(HS-SPME)的每个样品 1h 或 UAE-固相萃取(UAE-SPE)的每个样品超过 1 h 相比,该法的样品制备时间缩短了一半(大约 35 min/个样品)。结合重复性试验($n=3$)和中间精度($n=9$)的相对标准偏差(RSD)在 1%~12%之间,检出限(LODs)为 0.04~0.13 μg/kg 湿重(w.w.)和定量限(LOQs)在 0.12~0.43 μg/kg w.w.之间。该 UAE-MEPS 法时间更短、溶剂消耗更少,这是 UAE-MEPS 首次用在固体样本上。Dias 等^[11]建立了超声波辅助分散液-液微萃取-高效液相色谱-荧光检测法(UA-DLLME-HPLC-FLD)测定氟喹诺酮类药物的方法,对海水和河水水样进行了恩诺沙星的富集检测。结果显示,LODs 为 0.11 μg/L, LOQs 为 0.36 μg/L。

1.3 快速液相萃取

快速液相萃取,是指利用样品中不同组分分配在两种不混溶的溶剂中溶解度或分配比的不同,来达到快速分离、提取或纯化的目的,包括 LLE^[12]、液相微萃取(LPME)^[13]、DLLME^[14-15]等。快速液相萃取技术具有操作简单、快捷、富集效果好等优点,多用于环境检测及药物研发领域。Chen 等^[13]开发了一种同时检测 3 种农药残留(多菌灵、甲基硫菌灵和吡虫啉)的方法,即基于超声辅助深共晶溶剂萃取(UA-DES-E)和 LLE 的联合预处理,然后使用 HPLC-UV 分离检测。采用单因素试验对萃取条件进行了优化,包括萃取量、萃取时间和 pH 值。该研究合成了不同类型的低共熔溶剂(Deep eutectic solvents, DESs),并比较了萃取溶剂的萃取效率,可得甘油-脯氨酸=9:4(GP-5)提取效率最高。在最优 UA-DES--HPLC 条件下,

线性范围为 0.1~10 $\mu\text{g/mL}$, 线性良好(R^2 均大于 0.999), LODs 为 0.05 $\mu\text{g/g}$, LOQs 为 0.1 $\mu\text{g/g}$, 在水果和蔬菜样品中的加标回收率在 85.7%~113.0% 之间。该方法灵敏度高, 而且简单快速、成本低。

Caleb 等^[16]将智能手机数字图像比色法(SDIC)结合悬浮有机液滴-DLLME(SFOD-DLLME)检测食盐中的碘酸盐离子。分别通过在酸性介质中与碘离子进行碘酸盐特异性的氧化还原反应和用 SFOD-DLLME 进行预浓缩, 提高了 SDIC 的选择性和灵敏度。检测时间只需 12 min, LODs 为 0.10 ng/g, LOQs 为 0.3 ng/g, RSD 为 3.6%, 回收率为 89.3%~109.3%。该法具有高择性和高灵敏度, 而且操作方便、快速, 在环境、生物和食品等多种基质中痕量目标物检测方面应用潜力巨大。

Turan 等^[17]建立了一种喷雾辅助细滴形成的 LPME 法同时萃取土壤中微量农药成分拌种咯、除草醚和恶唑禾草灵, 结合 GC-MS 检测。在最佳条件下, 得到 5.0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内的工作曲线, LODs 为 1.56~1.80 $\mu\text{g/L}$, LOQs 为 5.21~5.98 $\mu\text{g/L}$ 。对 3 种农药的检测能力较常规方法分别提高了 188.01, 176.96 和 517.14 倍, 对土壤样品中的回收率结果满意, 表明该方法灵敏、准确、适用。此外, 该方法节省时间, 操作简单, 减少了分散溶剂的使用, 因此在复杂环境样品分析中有良好应用前景。

1.4 QuEChERS

QuEChERS 方法是一类快速(Quick)、简便(Easy)、廉价(Cheap)、有效(Effective)、牢靠(Rugged)、安全(Safe)的样品前处理方法, 包括 DSPE^[18], MSPE^[19], SPME^[20]等模式。该方法回收率高、准确度高、提取效率高、溶剂使用量少、操作简便。QuEChERS 以其诸多优点取代了效率较低的传统提取方法多用于农残检测中, 现已广泛用于药品和 PAHs 等多种持久性有机污染物(POPs)的检测和检测, 包括二恶英、PCBs、全氟烷基物质和食品、生物和环境基质中的溴化阻燃剂等^[17]。图 1 为 QuEChERS 基本过程的示意图。

1.4.1 DSPE

DSPE 因吸附剂与检测物快速、充分接触, 可大大缩短萃取时间, 也最大程度地利用了吸附剂的吸附容量, 并且解决了传统 SPE 柱高压和吸附剂流失问题, 克服了沟道及堵塞效应^[21]。此外, DSPE 还具有无需装柱、操作简便、萃取时间短、萃取效率高、吸附剂用量少等优点。

Kim 等^[18]建立了一种基于 QuEChERS 的多残留农药检测提取方法。粉碎称重、提取分离、离心取上清液进行 DSPE(图 1)后, 进行仪器检测。Lou 等^[22]建立了一种石墨烯包覆聚苯乙烯-二乙烯基苯(G@PS-DVB)微球-超临界流体色谱(SFC)结合 DSPE 法, 快速检测工业废

水中 10 种致敏分散染料。致敏分散染料是一类具有毒性和诱变作用的环境污染物。采用该方法省时、绿色、对目标染料的检测精度高，重复性好。基于 G@PS-DVB 的 DSPE 法在分离和富集其他芳香族化合物方面具有广阔的应用前景。

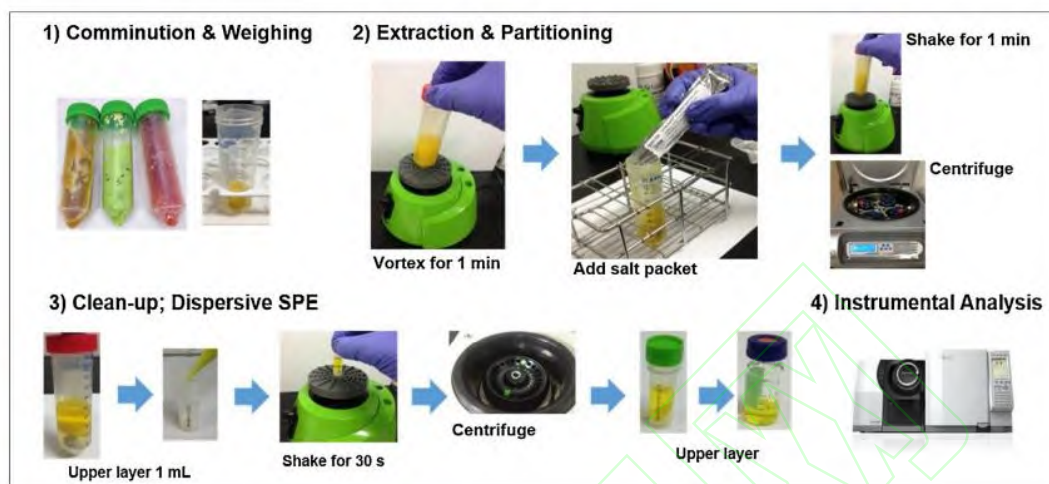


图 1 QuEChERS 过程的示意图^[18]

Fig. 1 Schematic illustration of the QuEChERS process^[18]

1.4.2 磁固相萃取 (MSPE)

MSPE 是以磁性或可磁化的材料作为吸附剂基质的一种样品前处理技术。如图 2，在 MSPE 过程中，磁吸附剂通常直接分散到样品溶液中^[19]。目标检测物被吸附在吸附剂上后使用放置的外部磁铁从样品溶液中分离出磁性吸附剂。再将检测物从吸附剂上洗脱下来进行进一步检测。MSPE 极大地简化了样品前处理过程，提高了萃取效率，还能节省人力、时间和成本。磁性吸附剂也可重复使用或回收。因此，MSPE 具有明显的简单性优势，同时还有利于防止二次污染，现已广泛用于环境污染检测等领域。

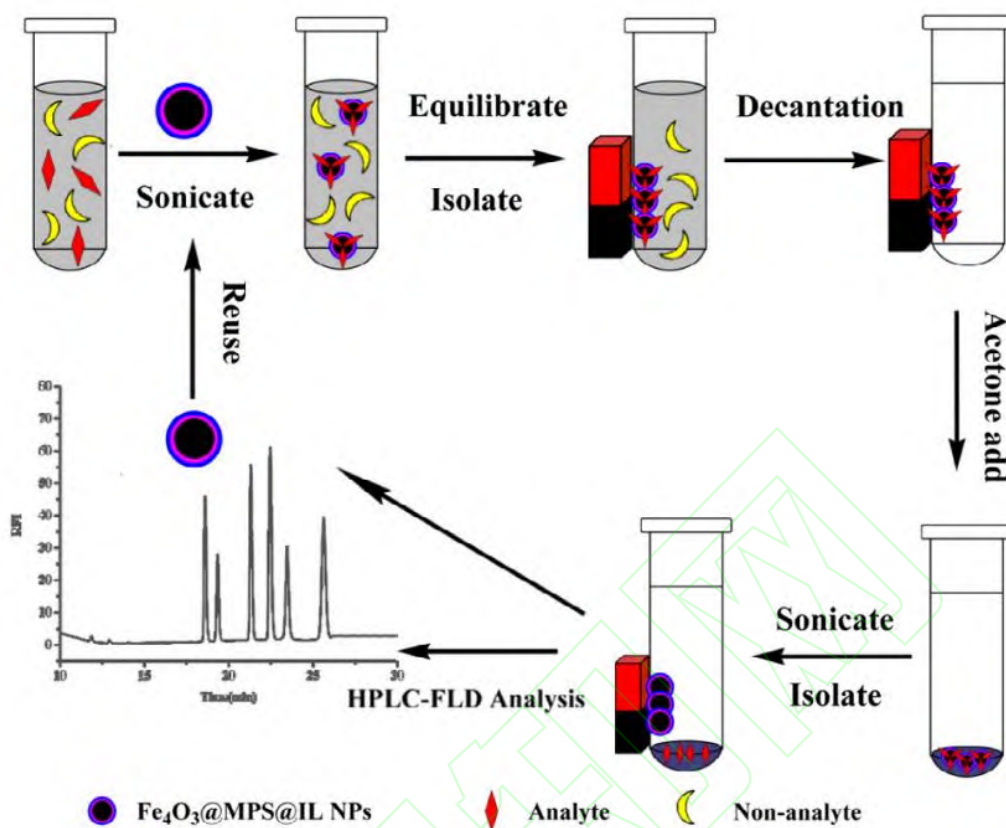


图2 磁固相萃取的操作流程^[19]

Fig. 2 MSPE procedure^[19]

Shi 等^[20]基于固定四氧化三铁@3-(三甲氧基硅基)丙基离子液体的纳米吸附剂，合成了甲基丙烯酸酯@离子液体磁性纳米颗粒($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MPS@IL NPs}$)，将其用于 MSPE 技术中。如图 2 所示，为 MSPE 的基本过程。该试验采用 MSPE 技术从咖啡和茶中富集提取 PAHs，然后采用高效液相色谱-荧光检测(HPLC-FLD)。试验选用了 7 种 PAHs 分别为菲、苯并(a)蒽、蒽、苯并(b)荧蒽、二苯并(a,h)蒽、苯并(a)芘、苯并(k)荧蒽作为目标检测物，以评价萃取性能。该吸附剂具有高效、可重复使用、环境友好等特点。MSPE-HPLC-FLD 方法提供了低的 LODs 为 0.1~10 ng/L，准确度高(RSD 为 1.8%~3.8%)。由于吸附剂与有机污染物之间形成了较强的 π - π 键和疏水相互作用，这种新型纳米吸附剂也可用于其他有机污染物的提取。

1.4.3 固相微萃取 (SPME)

SPME 采用涂有固定相的熔融石英纤维来吸附、富集样品中的待测物质，具有能在萃取的同时对检测物进行浓缩的特点，已成功应用到环境污染、食品和药物研发等领域中。Rasolzadeh 等^[21]建立了磁性纤维顶空固相微萃取(MF-HS-SPME)土壤中 PAHs 的方法。对

SPME 光纤施加磁场，使用永磁体，结合 GC-MS 对 7 种 PAHs 进行同时定量检测。图 3 为设计的用于萃取的 MF-HS-SPME 系统示意图，在线圈内安装了 SPME 支架(与铁芯接触)来磁化光纤。该方法提取时间仅需 15 min，动态范围较宽。

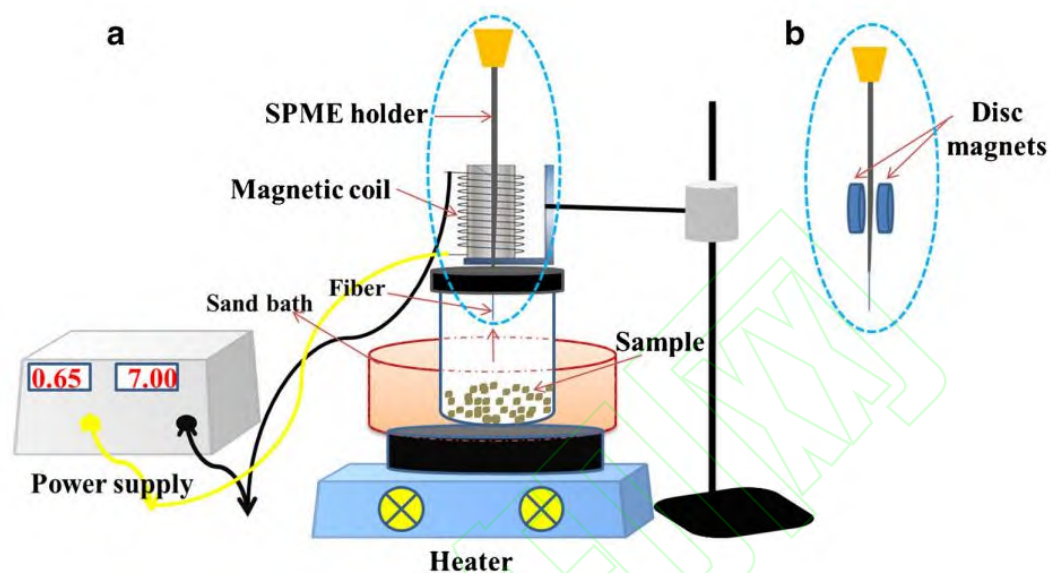


图 3 设计的 MF-HS-SPME 系统示意图：电磁铁(a)，一对永久圆盘磁铁^[20] (b)

Fig. 3 Schematic representation of the designed MF-HS-SPME system using an electromagnet(a), a pair of permanent disc magnets^[20] (b)

利用植被进行环境监测被认为是一种简单、经济有效的监测方法。针叶树的针叶作为被动采样器可以吸收空气中的污染物。Baroudi 等^[23]建立了一种基于 QuEChERS 法的针叶树针叶中 134 种农药、22 种 PCBs 和 16 种 PAHs 残留量的提取检测方法。该法包括使用乙腈(ACN)进行 SPME，然后同时加入伯仲胺(PSA)、石墨化炭黑(GCB)和 C18 颗粒等进行 DSPE。结合 HPLC-MS/MS 和 GC-MS/MS 分别检测提取物中的非挥发性和挥发性目标物。该方法成功用于黎巴嫩北部 15 个不同采样点针叶树样本，检测结果显示不同污染物仍然存在。该方法 LODs 低、回收率高、检测时间短、溶剂消耗少。

Zhang 等^[24]发展了一种基于 SPME 的简单、快速、无溶剂的样品制备方法，用于监测水中的环状挥发性甲基硅氧烷(cVMS)。MIL-101 是一种金属有机骨架(MOFs)材料，在不锈钢丝上涂上聚砜，以避免含有聚二甲基硅氧烷(PDMS)的商业纤维的背景污染。在优化条件下，MIL-101 纤维对 cVMS 具有良好的萃取能力，萃取效率可与商品化的 PDMS/DVB 纤维相媲美，成功用于废水中 cVMS 检测。Ma 等^[25]制备共价有机骨架(TpBD)粘结不锈钢丝，用作

SPME 光纤，用于萃取烤肉样品中 PAHs。

Hu 等^[26]开发了一种快速且高灵敏、基于 SPME 采样技术和便携式 GC-MS 的现场检测方法，用于检测广州猎德河水中的 PCBs, OCPs 和 PAHs 等 3 类 POPs。SPME 采用了自制的取样装置。先将塑料板固定在由便携式电钻旋转的铝棒的一端，然后将 3 根自制的 SPME 纤维固定在塑料板上，以 400 r/min 的转速直接在水中进行 20 min 的取样，随即将 SPME 纤维导入便携式 GC-MS 进样口。10 min 即可得到检测结果，与实验室 GC-MS 的比对结果一致，验证了该方法的可行性。这种现场快速采样技术可极大缩短采样时间，提高检测效率；同时，现场快检测方法不仅可以避免样品污染、样品瓶干扰、检测物在储存和运输过程中的损失，还可以避免时间延迟问题，确保了测量结果的准确、可靠。

1.5 基于计算机和试验设计的快速样品制备

采用计算机和试验设计方法，进行体系设计、条件优化和结果处理等，是实现快速检测的一个重要途径。优化试验设计方法包括正交试验法、优选法基础、因子设计法、一元和回归检测方法、正交多项式回归、均匀设计法、单纯形优化法、三次设计、稳定性设计、响应曲面试验设计及应用检测软件在数据检测中的应用等^[27]。试验设计与优化方法，都没能给出直观的图形，因而也不能凭直觉观察其最优化点，虽然能找出最优值，但难以直观地判别优化区域。因此，响应面检测法(也称响应曲面法)应运而生。响应曲面法相对于正交法，可以连续地对试验的各个水平进行检测，所得结果更加合理、可靠。

Fattahi 等^[28]利用离子印迹技术制备了一类新型的分级硅基印迹介孔聚合物，将其用于微固相萃取(μ SPE)同时选择性萃取镉和铅离子。采用 Box Behnken 设计(BBD)试验设计的响应曲面(RSM)进行了条件优化。确定该方法的最佳试验条件后，成功应用于河流水体和鱼类样品中 Cd(II)和 Pb(II)的检测。以棉毛为原料，采用酸催化水解法制备生物纳米晶纤维素(BNCC)。以 BNCC 和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)分别为硬模板和软模板，采用双模板法合成了分级二氧化硅(HS)。通过傅里叶红外光谱(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)和氮吸附-解吸等手段对其结构和官能团进行了表征。结果表明，制备的材料具有高比表面积的介孔结构，对 Cd(II)和 Pb(II)具有较高的吸附容量，Cd(II)和 Pb(II)的印迹因子分别为 11.90 和 12.69，说明离子印迹聚合物-分级硅基镉/铅印迹介孔聚合物(HS-Cd/Pb-IMPs)的吸收能力高于分级二氧化硅基非印迹介孔聚合物(HS-NMPs)。最后，利用 HS-Cd/Pb-IMPs 检测了河水和鱼类样品中的 Cd(II)和 Pb(II)。

Rostampour 等^[5]采用 MAE-DLLME 前处理，结合 GC-MS 同时检测面包样品中的 16 种 PAHs。该研究的试验设计采用基于四变量中心组合设计(CCD)的响应面法对影响

MAE-DLLME 效率的重要因素进行优化。以乙醇比(X1)、NaCl 用量(X2)、萃取溶剂体积(X3)和分散溶剂体积(X4)为最有效的独立因素多变量，将这 4 个因素(X1-X4)分别在 5 个水平上研究。如图 4 所示，组成的完整 24 阶乘设计，包括 16 个阶乘指向它们，增加 8 个轴向点和 6 个中心点，共 30 次随机色谱试验。以 16 种 PAHs 在内标上的峰面积作为对优化步骤的响应。采用方差检测评估模型的因素以及因素之间的相互作用。结果显示，选用四氯乙烯作为萃取溶剂、水解液中 KOH 与乙醇的比例为 60:40 时，得到最理想的结果。采用上述方法在最佳条件下，可得面包中 PAHs 的动态线性范围(DLR)为 1~200 ng/g、RSD 为 4%~8%、LODs 可达 0.1~0.3 ng/g、LOQs 为 0.3~1.0 ng/g，回收率为 85%~104%。这个模型与实际测得数据吻合度高达 99%。该方法具有简单、快速、溶剂消耗少、检测时间短、富集倍数高、灵敏度高、精密度好等优点，有望用于食品和环境等样品中 PAHs 的常规监测。

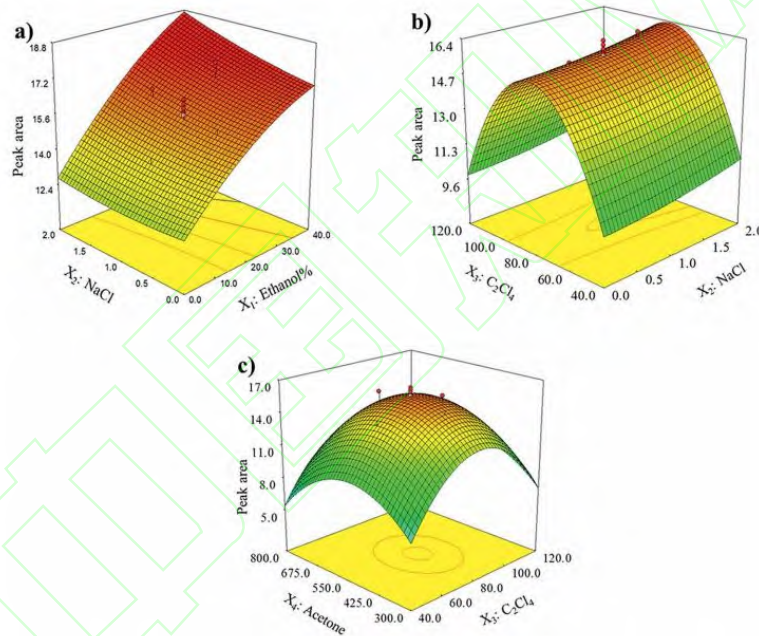


图 4 采用中心组合设计的三维绘图响应

(a)乙醇比与盐, (b)萃取溶剂体积与盐, (c)萃取溶剂体积与分散溶剂体积^[5]

Fig. 4 Response using the central composite design obtained by 3D plotting

(a) ethanol ratio vs. salt, (b) extraction solvent volume vs. salt, (c) extraction solvent volume vs. disperser solvent volume^[5]

2 快速检测

典型环境污染物快速检测方法，主要包括实验室检测和现场检测，此外网络遥感的使用进一步提高了现场检测的能力。

2.1 实验室检测

随着检测仪器的更新换代与检测技术的快速发展,实验室检测效率大幅提高,实现了典型环境污染物的实验室快速检测。例如,Gu 等^[29]发展了顶空气相色谱-离子迁移谱(HS-GC-IMS)和荧光光谱数据融合的方法,检测花生籽粒中黄曲霉菌污染情况。由于大规模贮藏农产品产生的霉菌毒素通常与有害真菌的含量有关,所以该法为间接检测霉菌毒素提供了思路。同时,HS-GC-IMS 法适用于花生样品的筛选,以防止受污染的原材料进入供应链。建立了潜在产房颤和非产房颤物种的 120 个鉴定模型样本,验证了 HS-GC-IMS 法的可行性与专属性,然后用 60 个单个真菌污染样本进行外部验证。该方法可以实现真正的全自动、低成本、高灵敏度检测。

何书海等^[30]建立了一种可以快速检测环境水样中农药成分草甘膦、氨甲基膦酸、草铵膦及乙烯利残留的超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法(UPLC-MS/MS)。水样经过滤或冷冻离心去除杂质后用 UPLC 进行梯度洗脱,在负离子模式下以多反应监测模式(MRM)进行检测。方法 LODs 为 0.05~0.09 $\mu\text{g/L}$,回收率分别为 76.3%~108%, 83.0%~107% 和 87.0%~105%,RSD 分别为 2.0%~12.3%, 2.4%~5.6% 和 2.7%~6.8%。使用该方法对海南省的 34 个水样进行了检测,其中 30 个饮用水源地水样中均未检出这 4 种农药,槟榔园附近 3 个水样均检出草甘膦和氨甲基膦酸,香蕉园附近的 1 个水样检出草铵膦和氨甲基膦酸。由此可见,该方法无需衍生化且具有操作简便、节省时间、灵敏度高、准确性好、重现性好等优点,仅需 10 min 即可完成环境水样中 4 种农残的同时检测。

王盛男等^[31]利用 GC 建立了从土壤中同时检测甲草胺、乙草胺和丁草胺的分析方法。采用丙酮-石油醚(2:1, v/v)为提取液,经弗罗里矽土固相萃取柱净化。结果显示,线性关系良好,6 个平行样品在 0.10, 0.50, 0.90 mg/kg 的添加水平回收率在 84.9%~101.0%之间,RSD 为 0.88%~4.3%。甲草胺、乙草胺和丁草胺的 LODs 分别为 300, 400 和 400 ng/kg, LOQs 分别为 3.3, 3.9 和 3.9 $\mu\text{g/kg}$ 。

胡贝贞等^[32]利用离子色谱-串联四极杆质谱(IC-MS)联用技术建立了工业废水中 Cr(IV)残留的检测方法。该方法采用弱阴离子交换(WAX)小柱富集水样中的 Cr(IV),用 AS20 柱分离、KOH 溶液为淋洗液洗脱,最后采用电喷雾电离负离子模式下 MRM 测定 Cr(IV)。结果表明,Cr(IV)在 1~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好(r^2 优于 0.9995),LODs 和 LOQs 分别为 0.3 和 1.0 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为 72.5%~94.0%,RSD 为 5.2%~8.6%。

Pajewska-Szmyt 等^[3]建立了一种可以快速跟踪母乳中的杂质的 GC-MS 结合 QuEChERS 方法。该方法的回收率为 96.5%~120.0%,RSD 为 3.4%~12.7%,保留时间低至 12~17 min。

对从生活在库亚维亚-波美拉尼亚地区的波兰哺乳期妇女收集的 31 份母乳样本检测后发现，检出的 3 种同源物的浓度(nos. 153, 138 和 180)和检测到的指标(Σ PCB)之间存在显著的正相关。证实了环境污染物可以进入人体，也存在于母乳中。结果表明，该方法前处理简单，检测时间短，且因其专属性好以及灵敏度高适合于大批量样品的快速检测。

2.2 现场检测

由于样品储存技术的巨大挑战，样品污染、检测物在储存和运输过程中的损失通常不可避免。因此，有必要开发快速的现场检测方法，不仅能克服样品的存储和转运等问题，而且解决了检测时间延迟问题、确保提供精准的测量结果。

2.2.1 便携式仪器

随着 GC-MS 联用技术的发展及其小型、便携仪器的开发，环境污染物的现场检测成为可能。现场方法学有可能以高灵敏度和通用性实现检测物的快速鉴定和定量检测。

石津旗等^[33]发展了能够同时检测环境空气中 7 种苯系物的现场检测方法。通过动态稀释仪将标准气体稀释至苏码罐，再经过气袋转移进便携式 GC-MS 联用仪检测。结果显示，该方法操作简单，能够定性、定量，体积小、方便移动，检测快速，稳定性好，适合现场检测。通过环境空气污染事故模拟演习，开展实际样品检测，并与实验室比对，发现 RSD 满足应急检测要求，提高了应急检测的准确度。Leary 等^[34]建立了一种利用便携式 GC-MS 仪用于军事用户在战区内识别有毒化学制剂的方法。该方法突破了传统实验室大型检测仪器的限制，能够快速、可靠的识别包括维埃克斯(VX)和诺维乔克在内的神经毒剂，在提高军事判断能力方面做出了巨大贡献。Ponce-Rodríguez 等^[35]首次将便携式纳米液相色谱仪(NanoLC)用于分析实际水样中的有机污染物。该试验以甲基黄嘌呤类药物中的咖啡因、茶碱和可可碱为目标分析物，LODs 为 2~10 ng/mL。将 NanoLC 应用在西班牙不同地点收集的 1 种海水、1 种自来水和 5 种河水样本的分析中。其中，海水和自来水样品中未检出，1 个河水样品中的咖啡因浓度接近 LODs，其他河水样品中的浓度低于 LODs。因此，该仪器适用于野外多种环境水体中痕量目标物的现场检测。

2.2.2 网络遥感技术

由于地域、时间等的限制，人们往往对正在发生的大型环境污染事件后知后觉。网络遥感技术，是指非接触、远距离探测目标物，并将其测得的数据通过网络处理从而监测目标物浓度。其中，可通过实时监测包括河流流域的重金属污染情况、海洋深处的海洋辐射污染情况、大气上空的卤代烃污染、室内室外颗粒物 PM_{2.5} 的污染等情况，实现远程检测和操控。栾坤祥等^[36]使用水下机器人在选定区域进行河段水样采集，紫外可见分光光度法结合光度仪

(UV-Vis)对重金属多组分微量元素浓度进行测试检测。该试验分别在河段的上、中、下游三个点采集了样品,针对水域中的 Zn, Cu, Cd, Pb 等 4 种重金属,在采集的样品中加入高灵敏的螯合显色试剂进行吸光度检测,利用卡尔曼滤波算法与仪器实现联机并检测数据,计算出系统中待测重金属元素的浓度。结果显示,该水域的中游地区无重金属污染,上游和下游地区重金属含量略高、受污染情况轻微。该方法采集检测的含量数据准确、可靠、真实可信。

Lee 等^[37]研制了一种对海洋辐射污染进行现场监测的系统。该系统将实时性现场伽玛能谱与便携式探测器的 CsI(Tl)晶体和 PIN 二极管由无人驾驶的水面飞行器携带,并用蒙特卡罗模拟方法估计了均匀点源及其检测性能分布。通过模拟、试验和现场测试,证实该方法操作性、可行性高,可用于原位海洋辐射监测。Kuypers 等^[38]利用自动吸收解吸系统-气相色谱-质谱仪(ADS-GC-MS)在南非开普点海域的海洋边界层对碘化甲酯(CH₃I)、溴型(CHBr₃)、二溴甲烷(CH₂Br₂)和甲基溴(CH₃Br)进行了高频原位测量。2017 年 1~11 月期间测得的结果显示,对受人为影响的海洋气团和清洁海洋气团,CHBr₃ 和 CH₂Br₂ 混合比例无统计学差异($P > 0.05$)。CH₃I 的混合比例具有很强的季节性变化,在南方夏秋月份比冬春月份含量更高。这是在开普点记录的第一次多卤烃测量,是迄今为止最长的时间序列。

Tryner 等^[39]开发了一种名为移动气溶胶参考采样器(MARS)的小型便携式颗粒物监测仪,能够实时检测颗粒物 PM_{2.5} 浓度的变化。该监测器配有一个常用的低成本传感器和一个主动过滤取样器采样。传感器实时检测颗粒物浓度的变化,而主动过滤取样器采集的样品便于实时数据的重量校正,并对收集的颗粒物进行后续成分检测,能够获知颗粒物来源和潜在毒性。针对使用过硫酸铵的实验室、美国亚利桑那州道路的灰尘、美国马里兰州盖瑟斯堡国家标准与技术研究所市区的颗粒物以及火柴烟雾,在实验室进行测试,并与小型便携式颗粒物监测仪的监测结果进行了比较。结果显示,不同房间收集的 PM_{2.5} 样品之间的成分差异与预期来源一致。

3 结论与展望

目前发展的基于色谱技术的环境污染物的快速制备和快速检测方法,很大程度上解决了检测效率问题,提高了灵敏度与准确度、降低了 LODs 与 LOQs,已经成为检测典型环境污染物的重要工具和手段。同时,色谱快检技术仍然面临诸多挑战,带来新的发展前景。例如,(1)样品前处理技术的自动化、器件化、微型化难度较大,需要继续加大研究力度。(2)某些痕量/超痕量污染物仍难检出,一方面需要提高前处理技术的除杂富集能力,例如,采用 SPE-DLLME 双富集;另一方面需要加强检测能力,例如,衍生化或在线富集技术的使用,或提高检测器的 LODs 与灵敏度。(3)快速检测技术对于新兴环境污染物的滞后问题,正在

引起重视也成为快检的新趋势。(4)不断提高处理大体积环境样品的能力、提高样品制备和检测的通量,是实现快检的关键。(5)加强计算机辅助优化、试验设计、网络遥感及人工智能、大数据等的使用,助力典型环境污染物的现场快速检测。(6)快速制备和检测方法如何标准化和产业化,以提高实际应用效果,仍然需要深入探索。

参考文献:

- [1] Chen L X, Wang Q N, Sun X Y. Marine environmental analysis and monitoring technology (1st Edition) [M]. Beijing: Science Press, 2018.
陈令新, 王巧宁, 孙西艳. 海洋环境分析监测技术, 第一版[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [2] Yuan X X, You F, Yong L, Yang C X, Zhu L, Hu B, Liu T. *Microchem J*, 2019, 144: 391.
- [3] Pajewska-Szmyt M, Sinkiewicz-Darol E, Bernatowicz-Lojko U, Kowalkowski T, Gadzala-Kopciuch R, Buszewski B. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2019, 26(30): 30988.
- [4] Arabi M, Ostovan A, Bagheri A R, Guo X T, Wang L Y, Li J H, Wang X Y, Li B W, Chen L X. *Trends Anal Chem*, 2020, 128: 115923.
- [5] Rostampour R, Kamalabadi M, Kamankesh M, Hadian Z, Jazaeri S, Mohammadi A, Zolgharnein J. *Anal Methods*, 2017, 9(44): 6246.
- [6] Wang K, Jin P Y, Pi J J, Xie X J, Zhang Y, Yue Z F, Mai X M, Fan H J, Zhang W. *J Pharm Biomed Anal*, 2020, 194: 113774.
- [7] Guo Q L, Lin W Q, Mou D R, Mao D B. *J Light Industry*, 2011, 26(5): 96.
郭青玲, 林文强, 牟定荣, 毛多斌. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2011, 26(5): 96.
- [8] Bruno R E, Misturini R L, Finger A, Perez C C T, Regina d S S M, Scaramal M G. *Food Chem*, 2021, 338: 128101.
- [9] Jiang Y, Wang S, Yu M, Wu D, Lei J, Li W W, He Y Q, Gang W. *ACS Omega*, 2020, 5(51): 33113.
- [10] Paris A, Gaillard J-L, Ledauphin J. *Food Anal Methods*, 2019, 12(10): 2194.
- [11] Dias R A S, Sousa E R, Silva G S, Silva La K, Freitas A S, Lima DLD, Sousa ÉM L. *Microchem J*, 2020, 160: 105633.
- [12] Trouve G, Ngo C, Almouallem W, Joyeux C, Dorge S, Michel J, Nouen D Le. *Polycycl Aromat Comp*, 2021:1880449.
- [13] Chen S, An Q, Sun H, Mao M Q. *Acta Chromatogr*, 2021, 33(1): 30.

- [14] Martin-Esteban A. TRAC-Trends Anal Chem, 2021, 138: 116236.
- [15] Ma S Y, Yang S X, Song Z H, Li J H, Shi Q C, You H Y, Liu H T, Min L, Chen L X. Analyst, 2020, 145: 1825.
- [16] Caleb J, Alshana U, Ertas N. Food Chem, 2021, 336: 127708.
- [17] Turan N B, Bakirdere S. Rapid Commun Mass Spectrom, 2021, 35(1): e8943.
- [18] Kim L, Lee D, Cho H K, Sung D C. Trends Environ Anal Chem, 2019, 22: e00063.
- [19] Li J H, Liu J Y, Lu W H. Electrophoresis, 2018, 39: 1763.
- [20] Shi Y T, Wu H, Wang C Q, Guo X Z, Du J L, Du L M. Food Chem, 2016, 199: 75.
- [21] Rasolzadeh F, Hashemi P. Mikrochim Acta, 2019, 186(7): 432.
- [22] Lou C, Wu C, Zhang K, Guo D D, Jiang L, Lu Y, Zhu Y. Chromatogr A, 2018, 1550: 45.
- [23] Baroudi F, Al-Alam J, Chimjarn S, Delhomme O, Fajloun Z, Millet M. Microchem J, 2020, 154: 104593.
- [24] Zhang L F, Jiang R F, Li W B, Muir D C G, Zeng E Y. Chemospher, 2020, 250: 126304.
- [25] Ma T T, Shen X F, Yang C, Qian L, Pang Y H, Yan X P. Talanta, 2019, 201: 413.
- [26] Hu Q, Liu S, Liu Y, Fang X A, Xu J Q, Chen X, Zhu F, Ouyang G F. Anal Chim Acta, 2019, 1050: 88.
- [27] He W, Xue W D, Tang B. (2nd Edition) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
何为, 薛卫东, 唐斌. 优化试验设计方法及数据分析. 第2版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [28] Fattahi M, Ezzatzadeh E, Jalilian R, Taheri A. J Hazard Mater, 2021, 403: 123716.
- [29] Gu S, Chen W, Wang Z H, Wang J. Postharvest Biol Tec, 2021, 171: 111361.
- [30] He S H, Cao X C, Wu H J, Li T Y, Zhang M S, Liang Y, Chen B J. Chinese J Chromatogr, 2019, 37(11):1179.
何书海, 曹小聪, 吴海军, 李腾崖, 张鸣珊, 梁焱, 陈表娟. 色谱, 2019, 37(11): 1179.
- [31] Wang S N, Wang Y, Qu Y C, Song W J, Zhao W Q, Chen Q, Yao R N, Rong D. J Chin Lab Anal, 2021, 40(1): 30.
王盛男, 王岩, 李雯雯, 曲颖超, 宋文静, 赵伟强, 陈琪, 娜日娜, 荣迪. 分析试验室, 2021, 40(1): 30-33.
- [32] Hu B Z, Song W H, Zhang H, Dong W H. J Clin Lab Anal, 2021, 1.
胡贝贞, 宋伟华, 蔡海江, 张昊, 董文洪. 分析试验室: 1-7.

- [33] Shi J Q. *Chemie Ingenieur Technik*, 2020, 34(8): 25.
- [34] Leary P E, Kammrath B W, Lattman K J, Beals G L. *Appl Spectrosc*, 2019, 73(8): 841.
- [35] Ponce-Rodríguez H D, Verdú-Andrés J, Herráez-Hernández R, Campíns-Falcó P J *Hazard Mater*, 2020, 747: 140966.
- [36] Luan K X, Ma X D. *Ship Sci Technol*, 2017, 39(16): 187.
栾坤祥, 马秀冬. *舰船科学技术*, 2017, 39(16): 187.
- [37] Lee S, Lee J S, Kim H S, Park J, Baek S, Song Y, Seo J M, Kim S M. *J Instrum*, 2020, 15(6): 06027.
- [38] Kuyper B, Lesch T, Labuschagne C, Martin D, Young D, Khan M A H, Williams A G, O'Doherty S, Michael T. *Atmospheric Environ*, 2019, 214: 116833.
- [39] Tryner J, Quinn C, Windom B C, Volckens J. *Environ Sci Process Impacts*, 2019, 21(8): 1403.