

## 分析测试

# 水中微量有机污染物的检测技术研究

辛卓含<sup>1,2,3</sup>, 魏俊富<sup>1,2,4\*</sup>, 王会才<sup>1,2,4</sup>, 孔志云<sup>1,2,3</sup>, 乔志<sup>5</sup>

- (1.天津工业大学省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室,天津 300387;  
2.天津工业大学天津市水质安全评价与保障技术工程中心,天津 300387;  
3.天津工业大学环境科学与工程学院,天津 300387; 4.天津工业大学化学与化工学院,天津 300387;  
5.内蒙古综合交通科学研究院有限责任公司,内蒙古 呼和浩特 010051)

**摘要:**概述了近年来水环境中微量有机污染物的检测方法,包括光谱学和色谱学技术、传感器技术、生物和免疫分析技术。各种检测方法提高了精度的同时也增加了复杂的预处理流程和大型仪器的使用,成为检测方法发展的制约因素。提出了快速检测技术和在线分析方法的发展趋势,在简化检测过程的同时保证检测的精度。

**关键词:**微量有机污染物;水环境;检测方法

中图分类号:X502

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)03-0221-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.03.048

## Research on technology to detect trace organic pollutants in water

XIN Zhuo-han<sup>1,2,3</sup>, WEI Jun-fu<sup>1,2,4\*</sup>, WANG Hui-cai<sup>1,2,4</sup>, KONG Zhi-yun<sup>1,2,3</sup>, QIAO Zhi<sup>5</sup>

- (1.State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2.Tianjin Engineering Center for Safety Evaluation of Water Quality & Safeguards Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3.School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 4.School of Chemistry and Chemical Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 5.Inner Mongolia Comprehensive Transportation Science Research Institute Co., Ltd., Hohhot 010051, China)

**Abstract:** The methods for detecting trace organic pollutants in water environment in recent years are summarized, including spectroscopy and chromatography technology, sensor technology, biological and immunological analysis technology. Various detection methods increase detection accuracy while increase the use of complex pretreatment processes and large instruments, which has become a constraint to the development of detection methods. The development trend of rapid detection technology and online analysis method is suggested that a simplified detection process shall be achieved in the premise of ensuring the detection accuracy.

**Key words:** trace organic pollutants; water environment; detection method

环境中的微量有机污染物种类繁多,常见的有多环芳香烃、持久性有机污染物、内分泌干扰物、有机农药等。微量有机污染物广泛存在于各类水体当中,以人工合成有机物为主,伴随着化学工业的发展而逐渐累积,如合成染料和杀虫剂等,在满足人们生活便利的同时,也在环境中逐渐累积,影响了生态结构、危害人类健康。因此,对于水中微量有机物的检测显得尤为重要。常用检测手段包括基于光谱色谱的检测技术以及生物免疫分析技术,前者的研究重点在于目标污染水体的预处理,配合不同检测器从而提高方法对污染物的检测精度,后者着重于靶向标记污染物的生物传感技术研究,本文中将对目前用于检测的手段进行综述比较,以为后期高效原位

检测方法的发展提供依据。

## 1 微量有机污染物的影响

传统的水处理技术研究已相对成熟,对常规污染物的去除效果良好,但研究集中于水中氮和磷的去除,在废水处理厂中,表面活性剂降解物、药物和极性杀虫剂等不同类型的污染物的去除效率是相当低的,去除效果很不理想<sup>[1]</sup>。微量有机污染物是水处理系统二级出水和现场污水处理系统出水<sup>[2]</sup>的首要污染物,难以被微生物降解,排放到环境中会对土壤和水体造成直接污染。

水中的微量有机污染物均具有不同程度的毒性,在人体内累积会造成各种急慢性疾病的发生,影

收稿日期:2019-04-23;修回日期:2019-12-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51678409);天津市科技计划项目(18PTSJJC00180,18ZXJMTG00120,16PTGCCX00070);天津市高等学校创新团队培养计划(TD13-5042)

作者简介:辛卓含(1994-),男,硕士生;魏俊富(1963-),男,博士,教授,研究方向为环境功能材料与检测,通讯联系人,junfuwei1963@163.com。

响人体内分泌健康。

人体长期接触并积累持久性有机污染物 (POPs), 特别是二噁英可能会引起代谢性疾病如糖尿病的发生<sup>[3]</sup>, 多数 POPs 甚至会有致癌性、致畸性、致突变性和免疫毒性。进入人体的农药会抑制人体胆碱酯酶的合成, 对于基因具有损伤作用, 致使人体更容易受到由这些损伤引起的疾病的影响<sup>[4]</sup>, 另外农药的暴露也会增加癌症和神经退行性疾病的风险<sup>[5]</sup>。在污水处理厂中, 由于水中抗生素的存在, 导致了致病微生物的抗药性增强<sup>[6]</sup>, 从而对环境造成危害。水体中的内分泌干扰物, 如雌激素和糖皮质激素对人类和生态系统健康有潜在影响<sup>[7]</sup>, 内分泌干扰物被人体摄入、积累从而干扰内分泌系统, 造成的影响包括神经性疾病、免疫疾病、生殖系统疾病以及癌症致病率的增加<sup>[8]</sup>。

微量有机污染物在水生环境中普遍存在, 主要来源于城市污水处理后的排放。其存在于水中对于人体的影响巨大, 同样也会对环境中的生物群造成生态影响 (如内分泌紊乱)<sup>[9]</sup>。有机污染物会造成区域淡水生物多样性和生态系统的损失, 对敏感鱼类、无脊椎动物或藻类物种造成急性致命和慢性长期影响。类固醇雌激素能够在低浓度存在时使水生脊椎动物中产生与生殖健康和种群健康相关的负面结果<sup>[10]</sup>, 通过对化学物质进行长期风险阈值监测, 研究发现农药、多环芳香烃等是造成化学危险的主要因素<sup>[11]</sup>。

除此之外, 伴随化学工艺的发展和各类有机物的混合, 水中的微量有机污染物不限于以上所提及的物质, 目前有 4 万多种有机化合物被认为是新出现的污染物<sup>[12]</sup>, 污染物长期浓度较低, 同样具有生物活性和水体环境稳定性, 对人类健康和生态环境造成严重威胁。

## 2 微量有机污染物的检测方法

微量有机污染物已经对人类健康和生态结构造成极大影响, 对于水环境中微量有机物的检测逐渐受到各界的重视。对于水中微量有机物的测定, 由于其含量甚微, 研究往往侧重于样品的预处理, 将目标成分从复杂基质中分离富集或标记成为研究的重点。将处理后的样品进行分析, 常采用色谱法、光谱法、传感器分析法和免疫生物分析法进行测定。

### 2.1 色谱分析技术

对于有机物检测, 气相色谱法和液相色谱法是最常用的手段, 配合不同的检测器来对样品进行检

测, 而色谱质谱联用技术同样应用广泛。固相微萃取技术是常用的样品预处理方法, 在萃取的同时能够富集样品中的待分析物, 常被作为色谱法中的预处理部分。随着技术的进步, 检测趋于更高的精度, 对于低浓度有机污染物的检测越来越成熟。Chen 等<sup>[13]</sup>利用此技术处理样品后, 采用高效液相色谱法配合荧光检测对水中苯并芘等 5 种多环芳香烃含量进行测定, 检测限为 26 ng/L, 提取效率均在 88% 以上。Huang 等<sup>[14]</sup>利用十六烷基三甲基溴化铵修饰的有序 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 富集多环芳香烃, 检测限为 0.026~0.820 μg/L。同样利用十六烷基三甲基溴化铵, Wang 等<sup>[15]</sup>利用其包覆 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子为基础, 建立了一种有效的固相萃取方法, 从天然水中提取痕量多环芳香烃, 检测限达到 0.4~10.3 ng/L。除此之外, Wei 等<sup>[16]</sup>使用超声辅助乳化技术微萃取样品, 在配备了电子捕获检测器的气相色谱仪中, 对水中有机氯农药进行分析, 检测限为 0.6~2.9 ng/L。Marjolaine 等<sup>[17]</sup>采用搅拌棒吸附萃取技术, 使用有荧光检测器的高效液相色谱仪对雨水中的 15 种多环芳香烃进行测定, 在优化测定条件以后检测限达到 0.2~1.5 ng/L。Rodil 团队<sup>[18]</sup>以超临界流体固相萃取样品, 再以气相色谱-质谱进行分析, 检测人工饲养海产品的多氯联苯、多溴联苯和多溴二苯醚。Onghena 等<sup>[19]</sup>将超高效液相色谱-串联质谱联用仪、毛细管液相色谱-质谱仪和高效液相色谱-串联质谱检测河水中 18 种全氟化合物, 将结果进行对比, 其中毛细管液相色谱-质谱仪的检测精度最高。

色谱技术是传统的有机物分析方法, 常与质谱联用, 对于环境中复杂水体中的微量有机物检测具有独特的优势, 检测限度理想。对于样品的预处理要求高, 需要精密仪器较多, 也成为了对于发展庞大样品处理的一个制约因素, 因此, 优化预处理过程和快速检测逐渐被重视起来, 成为色谱技术的一种发展趋势。

### 2.2 光谱分析技术

光谱法常用荧光光谱和表面增强拉曼光谱对微量有机物进行定量分析, 不同的是荧光光谱法多用于单一物质的测定, 对于有荧光特性的多环芳香烃检测较为灵敏。表面增强拉曼光谱尤其是在复杂体系中的定性定量分析具有一定优势。

Qu 等<sup>[20]</sup>利用 CdTe 量子点和环糊精相结合的超分子纳米感光剂, 提出一种多环芳香烃荧光分析方法。改变环糊精的数量来显示对不同多环芳香烃的荧光反应, 对菲和芘的检测限分别达到 94.3、13.1 ng/mL。

Wang 等<sup>[21]</sup>对环境中的低浓度石油进行检测和量化,提出了一种基于声学现象的低浓度油滴捕获和检测微流控系统,含有负声对比度因子的油滴向声压反节点运动,通过捕捉流经微流体通道的水样中的油滴,做进一步的分析。成功地将水中的油滴捕获并聚集在微流控制装置的圆形声场中,利用自定义的紧凑型荧光探测器对捕获的原油油滴进行自然荧光检测。Olivier 等<sup>[22]</sup>研究了一种基于金胶体单层的表面增强拉曼散射的底物合成方法。金纳米颗粒固定在硅烷化的石英基体上,表面的疏水性薄膜对吸附的分子有很强的拉曼散射增强作用。在人工海水中记录了萘和芘的光谱,对2种多环芳烃的检测限为10  $\mu\text{g/L}$ ,并且适用于现场环境分析。Jiang 等<sup>[23]</sup>将铜箔浸入  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{AgNO}_3$  溶液中制备银纳米粒子聚合物,对多环芳烃进行表面增强拉曼光谱检测。在连续激光照射下具有较大的时间稳定性,表明该衬底能够提供可靠的测量。在此基础上,对水溶液中多环芳烃进行了定量分析,检测的限制范围为5~500  $\mu\text{g/L}$ ,稳定性、重现性良好。

### 2.3 传感器分析技术

对于在水中溶解度很低的有机污染物,加上极微的含量,采用传感方式往往具有传统方式不具备的优势,基于电化学、光学和混合信号进行增强测量,尤其是电磁传感被越来越多地用于测定水中微量有机物。

Jose 等<sup>[24]</sup>采用纳米碳材料与障碍光谱技术相结合,开发了一种基于芘的自组装单分子层平台。相同芳香分子之间独特的超分子相互作用作为芘的高敏感选择性传感机制,为使用点对点阻抗传感器提供了基础,该传感器用于在超痕量水平测定水中多环芳香烃,对芘的检出限低至1.75~0.06  $\text{ng/L}$ 。Lin 等<sup>[25]</sup>使用的无线磁弹性传感装置,利用腐殖酸改性磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子作为放大信号标记,选择性吸附多环芳香烃,用传感器质量负载影响共振频率变化,对苯并芘和葱的检测有极高的响应性。Sun 等<sup>[26]</sup>使用聚多巴胺-普鲁士蓝-介孔碳纳米复合材料,构建一种电化学免疫传感器用于检测3-溴联苯,其构造增强了特定表面与材料的结合,优化了三维结构,改善了电化学反应,在目标物极低范围内有电流响应。

### 2.4 生物、免疫分析技术

生物免疫技术对复杂混合物进行分析时有高特异性、高灵敏度<sup>[27]</sup>,相对于色谱法等传统手段来说无需大量样品预处理并且操作简单成本低,将抗体

与目标物靶向结合,利用同位素标记等检测,可以实现有机物选择性检测。

Medinasanchez 等<sup>[28]</sup>对农药莠去津使用磁酶免疫法进行检测,微流控平台达到极低的检测限,基于1个合成芯片与2个集成硼掺杂金刚石电极:一个电极的表面覆盖铂纳米颗粒,另一个裸电极,用于通过阳极氧化进行降解,通过磁酶免疫分析法检测莠去津,自动化检测,易于批量生产。Yildirim 等<sup>[29]</sup>对水中内分泌干扰物进行检测,研究一种生物传感器用于检测17 $\beta$ -雌二醇,用光线传感器将其捕获,17 $\beta$ -雌二醇与荧光标记的DNA混合,由于17 $\beta$ -雌二醇的不同浓度导致荧光标记的DNA与传感器结合的信号变化,建立17 $\beta$ -雌二醇的定量曲线,检测限为0.6  $\text{ng/mL}$ 。Mauriz 等<sup>[30]</sup>监测水中持久性有机污染物,基于表面等离子体共振金薄层上形成免疫表面,建立一种可重复使用的免疫传感器,采用2种不同选择性的单克隆抗体进行免疫测定,检测下限分别达到15、31  $\text{ng/L}$ ,结果使用气相色谱-质谱法验证,相关系数达到0.995。免疫技术具有高度特异性,在检测精度方面备受青睐,是检测手段中较为准确的一种方法,适合在大量样品中选择性检测目标污染物,相比于色谱光谱法具有独特的优势。免疫法的关键在于抗体的制备,过程复杂精细,其靶向性特点决定了此方法不能广谱检测污染物。

## 3 结论与展望

污染水体处理后的再生水回用,极少涉及微量有机污染物的处理工艺,微量有机物的危害随时间推移逐渐显露,对于检测手段的发展和污水的深度处理尤其是微量有机污染物的去除显得更为重要。近年来,对于微量有机污染物的研究越来越受到重视,从检测方法到处理工艺均有不同程度的发展。使用物理化学方法与传感器相结合体现出更高的灵敏度,生物免疫技术的关键是建立有效的免疫测定机制,具有高度的特异性。

各类检测手段均能达到较高的检测要求,但目前的检测技术往往需要复杂的预处理并借助各类高精度仪器,影响了检测的时效性和便捷性,且对于检测人员的操作要求较高。因此快速检测技术和在线分析方法是日后发展的趋势,简化预处理流程,利用污染物天然特性或与目标物靶向结合进行快速富集,开发便携式检测设备利用光谱和传感器技术的高效性,能够在预富集后原位在线测定污染物浓度,将会提高检测的效率并保证准确性。

## 参考文献

- [1] Petrovic M, Gonzalez S, Barcelo D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water [J]. *Trends In Analytical Chemistry*, 2003, 22(10): 685-696.
- [2] Guyader M E, Warren L D, Green E, *et al.* Trace organic contaminant (TOC) mixtures in minnesota littoral zones; Effects of on-site wastewater treatment system (OWTS) proximity and biological impact [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 626: 1157-1166.
- [3] Vincenzo De Tata. Association of dioxin and other persistent organic pollutants (POPs) with diabetes; Epidemiological evidence and new mechanisms of beta cell dysfunction [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, 15(5): 7787-7811.
- [4] Carolina Hilgert Jacobsen-Pereira, Claudia Regina dos Santos, Flora Troina Maraslis, *et al.* Markers of genotoxicity and oxidative stress in farmers exposed to pesticides [J]. *Ecotox Environ Safe*, 2018, 148: 177-183.
- [5] Manviri Rani, Uma Shanker, Vidhisha Jassal. Recent strategies for removal and degradation of persistent & toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 190: 208-222.
- [6] Eric A Auerbach, Erin E Seyfried, Katherine D McMahon. Tetracycline resistance genes in activated sludge wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2007, 41(5): 1143-1151.
- [7] Frederic D L Leusch, Peta A Neale, Charlotte Arnal, *et al.* Analysis of endocrine activity in drinking water, surface water and treated wastewater from six countries [J]. *Water Research*, 2018, 139: 10-18.
- [8] Andrea C Gore, Chappell V A, Fenton S E, *et al.* Executive summary to EDC-2; The endocrine society's second scientific statement on endocrine-disrupting chemicals [J]. *Endocrine Reviews*, 2015, 36(6): 593-602.
- [9] Petrie B, Barden R, Kasprzyk-Hordern B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment; Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring [J]. *Water Research*, 2015, 72: 3-27.
- [10] Karen A Kidd, Paul J Blanchfield, Kenneth H Mills, *et al.* Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(21): 8897-8901.
- [11] Malaj E, von der Ohe P C, Grote M, *et al.* Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(26): 9549-9554.
- [12] Sun S N, Chen Y A, Lin Y J, *et al.* Occurrence, spatial distribution, and seasonal variation of emerging trace organic pollutants in source water for Shanghai, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 1-7.
- [13] Chen H W. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction and liquid chromatography [J]. *Analytical Sciences*, 2004, 20(10): 1383-1388.
- [14] Huang Y R, Zhou Q X, Xie G H. Development of micro-solid phase extraction with titanate nanotube array modified by cetyltrimethylammonium bromide for sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 193: 82-89.
- [15] Wang H, Zhao X L, Meng W, *et al.* Cetyltrimethylammonium bromide-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for analysis of 15 trace polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environments by ultraperformance, liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(15): 7667-7675.
- [16] Wei S Y, Leong M I, Li Y, *et al.* Development of liquid phase micro-extraction based on manual shaking and ultrasound-assisted emulsification method for analysis of organochlorine pesticides in aqueous samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(51): 9142-9148.
- [17] Marjolaine Bourdatdeschamps, Jeanjacques Daudin, Enrique Barriuso. An experimental design approach to optimise the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from rainfall water using stir bar sorptive extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1167(2): 143-153.
- [18] Rodil R, Carro A M, Lorenzo R A, *et al.* Selective extraction of trace levels of polychlorinated and polybrominated contaminants by supercritical fluid-solid-phase microextraction and determination by gas chromatography/mass spectrometry: Application to aquaculture fish feed and cultured marine species [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(7): 2259-2265.
- [19] Onghena Matthias, Moliner-Martinez Y, Picó Yolanda, *et al.* Analysis of 18 perfluorinated compounds in river waters; Comparison of high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and capillary liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1244: 88-97.
- [20] Qu Fenge, Li Haibing. Selective molecular recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons using CdTe quantum dots with cyclodextrin as supramolecular nano-sensitizers in water [J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2009, 135(2): 499-505.
- [21] Wang H, Liu Z Z, Kim S, *et al.* Microfluidic acoustophoretic force based low-concentration oil separation and detection from the environment [J]. *Lab on a Chip*, 2014, 14(5): 947-956.
- [22] Olivier Peron, Emmanuel Rinnert, Michel Lehaitre, *et al.* Detection of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds in artificial sea-water using surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Talanta*, 2009, 79(2): 199-204.
- [23] Jiang Xiaohong, Lai Yongchao, Yang Min, *et al.* Silver nanoparticle aggregates on copper foil for reliable quantitative SERS analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons with a portable Raman spectrometer [J]. *Analyst*, 2012, 137(17): 3995-4000.
- [24] Jose Antonio Moreno Munoz, Nuria Crivillers, Marta Mastorrent. Carbon-rich monolayers on ITO as highly sensitive platforms for detecting polycyclic aromatic hydrocarbons in water; The case of pyrene [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2017, 23(61): 15289-15293.
- [25] Lin Hailan, Chen Zhang, Lu Qingzhu, *et al.* A wireless and sensitive sensing detection of polycyclic aromatic hydrocarbons using humic acid-coated magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as signal-amplifying tags [J]. *Sensors and Actuators B; Chemical*, 2010, 146(1): 154-159.
- [26] Sun Zihong, Luo Zhigang, Gan Cuifen, *et al.* Electrochemical immunosensor based on hydrophilic polydopamine-coated prussian blue-mesoporous carbon for the rapid screening of 3-bromobiphenyl [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 59: 99-105.
- [27] Liu Shaoqin, Zheng Zhaozhu, Li Xinyu. Advances in pesticide biosensors; Current status, challenges, and future perspectives [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(1): 63-90.
- [28] Medinasanchez Mariana, Carmen C Mayorgamartinez, Watanabe Takeshi, *et al.* Microfluidic platform for environmental contaminants sensing and degradation based on boron-doped diamond electrodes [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 75: 365-374.
- [29] Yildirim Nimet, Long Feng, Gao Ce, *et al.* Aptamer-based optical biosensor for rapid and sensitive detection of 17 $\beta$ -estradiol in water samples [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6): 3288-3294.
- [30] Mauriz Elba, Calle A, Juan J Manclus, *et al.* Optical immunosensor for fast and sensitive detection of DDT and related compounds in river water samples [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, 22(7): 1410-1418. ■