

化学品与环境

编者按:世界环境日(World Environment Day)的意义在于提醒全世界注意地球状况和人类活动对环境的危害,强调保护和改善人类环境的重要性。世界环境日为每年的6月5日,它反映了世界各国人民对环境问题的认识和态度,表达了人类对美好环境的向往和追求。

为加深读者对环境保护的认识,树立环保理念,提高环保意识,本刊策划了化学品与环境专栏,本栏目共收录了3篇文章,主要涉及土壤污染物检测、含铅废水修复技术、高放废液中钚的萃取分离等方面。

磁性固相萃取技术在土壤污染物检测中的应用研究进展

王泽岚¹,李瑞雪^{*1},李谦¹,吴明¹,朱捷¹,孟哲²

(1.宁夏回族自治区食品检测研究院(国家市场监督管理总局重点实验室(枸杞和葡萄酒质量安全)),宁夏 银川 750001;

2.宁夏大学 化学化工学院 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室,宁夏 银川 750021)

摘要:近年来,各种污染物通过多种途径进入土壤环境中并积累,对土壤环境质量、食品安全和人体健康产生极大的危害。土壤基质较为复杂,采用高效、选择性好、灵敏度高、便捷简单的前处理技术对土壤中的污染物进行分析检测尤为重要。磁性固相萃取技术作为一种新型的前处理方法,与传统前处理技术相比具有多种优势。随着磁性纳米材料的兴起,根据土壤中污染物的不同,通过对磁性纳米粒子进行功能化修饰可以得到不同吸附性能的吸附材料,从而对土壤中的各种污染物进行选择性的吸附。梳理了土壤中存在的主要污染物、传统的前处理技术、磁性固相萃取技术简介及优势,详细阐述了磁性固相萃取技术在土壤污染物分析检测中的应用研究进展,为磁性固相萃取技术在土壤污染物实际检测应用中提供参考。

关键词:土壤;磁性固相萃取技术;污染物残留;分析检测;样品前处理

中图分类号:S132 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)06-0053-10

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0789

Research Progress on the Application of Magnetic Solid-phase Extraction Technology in Soil Pollutant Detection WANG Ze-lan¹, LI Rui-xue^{*1}, LI Qian¹, WU Ming¹, ZHU Jie¹, MENG Zhe²(1.Ningxia Food Testing and Research Institute (Key Laboratory of Quality Safety of Chinese Wolfberry and Wine for State Market Regulation), Yinchuan 750001, China; 2.State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, College of Chemistry, Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In recent years, various pollutants have entered the soil environment through various ways and accumulated, posing a great threat to soil environmental quality, food safety, and human health. The soil matrix is relatively complex, and it is particularly important to use efficient, selective, and convenient pre-treatment techniques to analyze and detect pollutants in the soil. Magnetic solid-phase extraction technology, as a new pre-treatment method, has multiple advantages compared to traditional pre-treatment techniques. With the rise of magnetic nanomaterials, according to the different pollutants in the soil, functional modification of magnetic nanoparticles can obtain adsorption materials with different adsorption properties, thereby selectively adsorbing various pollutants in the soil. The article summarized the main present pollutants in the soil, traditional pre-treatment technologies, brief

收稿日期:2023-12-06;网络首发日期:2024-03-28

基金项目:宁夏自然科学基金项目(2022AAC03718);2021年区科技厅重点研发项目(2021BEG03026)。

作者简介:王泽岚(1994-),女,宁夏中宁人,硕士,工程师,主要研究方向为色谱质谱检测和分析。

通讯作者:李瑞雪, E-mail: nsj_lrx@163.com。

引用本文:王泽岚,李瑞雪,李谦,等.磁性固相萃取技术在土壤污染物检测中的应用研究进展[J].化学试剂,2024,46(6):53-62。

introduction and advantages of magnetic solid-phase extraction technology, and elaborated on the application research progress of magnetic solid-phase extraction technology in soil pollutant analysis and detection, providing reference for the practical application of magnetic solid-phase extraction technology in soil pollutant detection.

Key words: soil; magnetic solid-phase extraction technology; pollutant residues; analysis and detection; sample pretreatment

1 土壤中污染物的种类及危害

土壤是地球上最宝贵的自然资源之一,是人类赖以生存和发展的物质基础。粮食安全、水安全、能源安全、气候变化、生物多样性等与土壤密切相关,土壤是各种生态系统服务的核心^[1]。然而,随着社会经济的迅猛发展,工业化、城市化、现代化进程加快,土壤污染问题也日趋严重,对食品安全、土壤环境质量和人体健康产生极大的危害。土壤污染物主要分为化学污染物、物理污染物、生物污染物、放射性污染物及其他新兴污染物,其中常见的污染物有重金属、有机农药、放射性元素、有害微生物、新兴污染物等。

1.1 重金属

土壤中的重金属主要有镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、铜(Cu)、铅(Pb)、锌(Zn)和镍(Ni)。2014年环境保护部发布了《全国土壤污染状况调查公报》,公报中显示我国有16.1%点位的土壤污染程度超标,其中无机污染物超标点位占82.8%,土壤中Cd、Ni、As、Cu、Hg 5种重金属的超标率分别为7.0%、4.8%、2.7%、2.1%、1.6%^[2]。土壤中的重金属污染通常是自然和人为双重因素的影响,一方面源自岩石风化的母岩中重金属的量^[3]。火山爆发、森林火灾等自然因素也会使重金属漂浮在空气中,最终以大气沉降的方式进入土壤。另一方面,采矿、冶金、纺织、垃圾处理等人为因素,也会使大气、水体中的重金属迁移转化到土壤中,造成土壤中重金属污染。这些土壤中的重金属不仅会影响地面植物体,对植物产生毒害作用,导致植物生长缓慢、产量降低、植物体内重金属积累等现象^[4],增加了粮食的安全风险,还会进一步通过食物链累积,严重威胁到人们的身体安全。进入人体的重金属只有一小部分可以被代谢出体外,有些重金属即使在低浓度下也会对人体造成严重的损害,如致癌、致突变、致畸等^[5]。

1.2 有机农药

农药是农业上广泛用于防止病虫害及调节植物生长的化学药剂,是当前农业生产中不可缺少的一种生产资料。使用农药可以迅速有效地控制住病虫害的侵扰,生产成本低防治效果好,大大减

少了作物的损失,提高了农作物的产量。尽管喷洒农药在一定程度上提高了作物的产量,然而每年施用的农药,施用于田间的农药只有10%~20%的施用量作用于目标农作物表面,大部分都洒落在土壤或漂浮在大气中^[6,7]。土壤中的农药残留会干扰生物多样性和土壤特性,广泛密集的使用农药加剧了土壤污染,导致土壤酸化、土壤养分减少、土壤结构板结、土壤生物种类及数量减少^[8]。农药在土壤中存在期很长,农药低的溶解度和高的结构稳定性极大地限制了其在土壤中的降解。农作物除了通过茎、叶、种子等部位进行病虫害防治,还会通过对土壤中存在的农药进行吸收,积累在作物体内^[9]。农药残留对人体危害巨大,可造成人的肝、肾和神经系统损伤,可致急性、慢性中毒。土壤污染中常见的有机农药种类有杀虫剂类、除草剂类、杀菌剂类等^[10-12]。

1.3 放射性元素

土壤的放射性污染包括天然放射性源和人为放射性源^[13]。土壤中天然放射性源是自然产物中⁴⁰K、²³⁸U、²²⁶Ra、²³²Th等元素经过放射性衰变,在衰变过程中产生的一系列放射性子体而广泛分布于土壤环境中。天然放射性元素内外照射剂量非常低,不会影响人的正常生产生活。土壤中的人为放射性源主要来自于大气层核试验产生的放射性落下灰,处置不当的工业生产和医疗等产生放射性同位素的单位机构,含铀矿物、石油、天然气、煤、泥炭及某些矿砂等开采冶炼过程中释放出的放射性废弃物^[14]。¹³⁷Cs、⁹⁰Sr是土壤环境中最危险的放射性物质,会对人体造成极大的危害,如致畸、致癌、致突变,大剂量照射时会造成生物和人的死亡。长期低剂量土壤放射性辐射会危害食品安全,降低土壤肥效及土壤对有毒物质的净化功能^[15,16]。

1.4 新兴污染物

新兴污染物主要包括全氟化合物、内分泌干扰物、药品和个人护理品、微塑料等^[17]。新兴污染物通常具有多种生物毒性,具有较强的生物持久性和生物富集等特性。其来源广泛,对生态环境及人体健康构成严重危害。全氟化合物会

随着食物链进入到人体,对人类生殖系统和神经系统造成毒害^[18]。环境内分泌干扰物包括双酚 A、多溴联苯醚类、烷基酚类、邻苯二甲酸酯等,会对人体的正常生理代谢产生干扰^[19]。药品和个人护理品具有生物累积性,会通过食物链放大进入人体从而产生危害,会引发人体过敏反应,对人体产生致癌作用^[20]。微塑料是指直径<5 mm 的塑料颗粒,常见的微塑料有聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等,微塑料会通过食物链进入不同层次动植物体内,最终经过传递进入人体。新兴污染物已通过多种途径进入土壤并在土壤环境中积累,对土壤生态系统和人类健康造成了潜在的危害^[21]。

2 土壤中污染物的分析检测技术

土壤污染具有隐蔽性、潜伏性、长期性和滞后性。土壤污染与大气污染、水污染等污染问题相比,土壤污染一般不易察觉,从土壤污染问题出现到产生严重后果往往滞后较长时间。因此,及时对土壤中污染物进行分析检测不但可以及时发现问题,而且通过检测所得的数据对于农业生产是至关重要的。土壤基质较为复杂,在进行土壤样品分析时,前处理方法及检测方法通常有以下几种。

2.1 预处理方法

土壤样品预处理主要是提取和净化两个环节。常见的提取和净化方法有振荡提取、超声波辅助萃取法、索氏提取法、固相萃取法、基质固相分散萃取法、加速溶剂萃取法等,这些传统的预处理方法在土壤样品的分析检测中已有应用。

2.1.1 振荡提取法

振荡提取法是在土壤样品中加入适当的提取试剂并进行涡旋振荡,使得土壤中的目标污染物充分溶解在溶剂中。振荡提取法简单易操作,提取效果较好,但是较多使用有机试剂,不利于环保。

2.1.2 超声波辅助萃取法

超声波辅助萃取法是在土壤样品中加入适当的提取试剂,利用超声波对液体施加负压时产生空化、扰动、击碎等作用,加速目标物进入溶剂,从而对目标物进行萃取。该方法提取效率高,简单易操作,但是也会较多使用有机试剂。

2.1.3 索氏提取法

索氏提取法是将样品置于回流装置中,加入

提取液进行浸润和加热,从而提取出样品中的目标污染物。该方法可以保证土壤样品与溶剂充分接触,但是会耗费较多有机试剂,耗时较长,在实际应用中很难快速的获得检测结果。

2.1.4 固相萃取法

固相萃取法是通过固体吸附剂吸附土壤样品中目标污染物的一种方法,在杂质分离后再加入洗脱液对目标物进行洗脱富集。固相萃取法能有效的将目标物与干扰组分分离,不需要过多有机试剂。但是不能处理大量样品,固相萃取柱重复使用性低,样品过柱流速、洗脱液流速、淋洗液强度等都会对实验结果产生影响,操作耗时较长。

2.1.5 基质固相分散萃取法

基质固相分散萃取法是将样品吸附在 C18、C8 键的固定相,用不同极性的溶剂洗脱样品。该方法可以从固体或半固体样品中提取出目标化合物,减少了有机溶剂使用量,但是需要根据样品性质选择合适的固相分散剂和洗脱剂,操作条件严格,对设备的依赖程度高。

2.1.6 加速溶剂萃取法

加速溶剂萃取法选择合适的溶剂,通过提高萃取溶剂的温度(50~200 ℃)和压力(10.3~20.6 MPa)来提高萃取效率的一种方法。加速溶剂萃取法具有萃取溶剂用量少、速度快以及萃取效率高的优点。但是该方法对设备的要求高,高温高压条件下可能会使目标化合物分解,影响分析结果。

2.2 检测方法

样品前处理技术至关重要,不同分析仪器原理不同,对样品前处理的要求也不同。常见的用于土壤中污染物检测的方法有液相色谱法、气相色谱法、液相色谱-质谱法、气相色谱-质谱法等。

2.2.1 色谱法

色谱法是试样中各组分在色谱分离柱中的固定相和流动相间不断进行分配的过程。色谱法根据流动相的不同又分为气相色谱法和液相色谱法。色谱法能够进行高效的化合物分离和定量分析,具有分离效率高、灵敏度高、分析速度快、应用范围广的特点。试样经过色谱柱的分离进入到检测器,常见的检测器包括荧光检测器、紫外检测器、氢火焰离子化检测器、电子捕获检测器等。

气相色谱法(GC)通常用于沸点低于 400 ℃ 的各种有机或无机试样的分析。气相色谱法分析的样品应具有可挥发性且热稳定性好,GC 能直接

分析的样品应该是气体或液体,若是固体样品应溶解在适当的溶剂中或通过特殊的进样技术进行分析。在土壤样品分析检测中,气相色谱法主要用于作物、土壤残留的有机磷、有机氯、氨基甲酸酯以及拟除虫菊酯类农药检测。液相色谱法(HPLC)通常用于高沸点、热稳定性差、相对分子量较大的有机物定量或定性分析,如氨基甲酸酯杀虫剂、草甘膦除草剂、多环芳烃类化合物、联苯胺类化合物、酚类和醛酮类化合物等。采用 HPLC 分析的样品要求纯度高、溶解性好、浓度应该在适当的范围内,若配备紫外检测器,应确保样品具有紫外吸收。

2.2.2 质谱法

质谱法在土壤污染物的检测中具有广泛的应用。质谱分析法是将分子电离成分子离子和碎片离子,利用不同离子在电场或磁场的运动行为不同,按照离子的质荷比(m/z)分开进行定性、定量分析的一种方法。质谱法通常与气相色谱或液相色谱联用,气相色谱或液相色谱是分离系统,而质谱是检测系统。气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱法能检测出 400~500 种蔬菜、水果、土壤中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类农药及其他有机污染物。

气相色谱-质谱法联用(GC-MS)综合了气相色谱和质谱的特性,先采用气相色谱使样品中复杂的化学组分得到分离,不同组分随着载气流出色谱柱,进入到离子源进行离子化,把离子按质荷比分开得到质谱图,通过质谱图得到样品定性定量结果。此方法可在较短的时间内对多组分混合物进行分析,具有检测灵敏度高和分离效果好的优点。采用 GC-MS 分析检测的样品,应该在色谱柱的工作温度范围内能够完全气化,样品可挥发、热稳定性好。

气相色谱三重四级杆质谱联用仪(GC-MS/MS)通过使用四级杆串联质谱进行目标分析物的定性和定量分析,首先离子源将经色谱柱分离出的化合物使用电子轰击或化学电离进行离子化,离子化后的化合物被引入四级杆质量分析器中,通过调节四级杆中的偏压和交变电场的频率,只有指定范围内 m/z 的离子可以穿过四级杆。GC-MS/MS 能对目标物进行更高灵敏度、高选择性的分析检测,对痕量化合物准确定量,可用于复杂样品的分析,可以通过离子碎片提供更详细的信息,已广泛应用于环境、食品、医药等领域的研究和分

析检测。

液相色谱-质谱法联用(LC-MS)结合了液相色谱有效分离热不稳定性及高沸点化合物的分离能力与质谱仪组分的鉴定能力,通常用于不挥发性化合物、极性化合物、热不稳定性、大分子量化合物等的分析测定。此方法具有高分离能力、高灵敏度、低检测限、应用范围更广,可分析复杂有机混合物,已广泛用于药品分析、食品分析、环境分析等领域。为获得更好的分析检测结果,在进行 LC-MS 前,样品需要完全溶解并去除杂质,若使用缓冲体系需要用易挥发性缓冲剂。

液相色谱三重四级杆质谱联用仪(LC-MS/MS)是一种高分辨率的分析仪器,样品分离后的化合物从液相色谱中进入质谱检测系统,首先经过 ESI 源或 APCI 电离源获得离子,四级杆质量分析器根据离子的质荷比将它们分离,同一时间内只允许一种质荷比的离子通过四级杆,通过改变四级杆的电压,可以选择不同的目标离子。三重四级杆液质联用仪具有更高的灵敏度、更好的分辨率和更广泛的分析范围,在环境分析、药物代谢研究、生物分析等领域广泛应用。

2.2.3 光谱法

光谱法可以快速准确地检测土壤中存在的各种有机或无机化合物,在土壤污染物的检测中具有广泛的应用。通过紫外-可见吸收光谱法可以检测土壤中的无机物质,如重金属离子的定性和定量分析。荧光光谱法可以检测土壤中的有机物质,如对多环芳烃等的定性定量分析。采用光谱法进行检测的样品需要能够在合适的溶剂中溶解,溶解度的选择应适宜,样品稳定,样品浓度应在仪器的检测范围内。

3 磁性固相萃取技术

3.1 磁性固相萃取技术的简介

磁性固相萃取(MSPE)是将具有磁性的材料作为吸附剂对目标分析物进行分离富集的一种前处理方法。该技术结合了磁性分离和固相萃取的特点,是 21 世纪分离富集领域的革命性技术,在样品预处理方面具有重要的应用价值。在 MSPE 过程中,磁性固相萃取材料加入到样品溶液中,待目标分析物吸附到材料表面,施加外部磁场弃去杂质溶液,后加入适当的洗脱液,再通过外部磁场转移洗脱液,进行测定。图 1 为磁性固相萃取法测定土壤中农药的示意图。

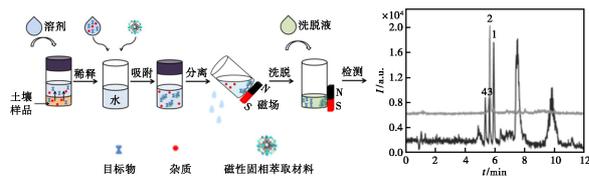


图 1 磁性固相萃取法测定土壤中农药的过程示意图

Fig.1 Schematic representation of the procedure for determination of pesticides in soil using magnetic solid-phase extraction

3.2 磁性固相萃取技术的优点

磁性固相萃取技术与传统前处理技术相比具有多种优势。磁性固相吸附材料通常是纳米级材料,比表面积更大,使用较少用量的吸附剂在较短的时间内就可以吸附到目标物质。MSPE 使用外部磁场即可实现相互分离,操作简单省时,特别是与传统的固相萃取相比,避免了耗时的离心、上样、柱堵塞等过程。此外,磁性吸附剂可以根据目标物的不同,对磁性吸附剂进行功能化修饰,在使用后对吸附材料进行清洗,可以循环使用。磁性固相萃取技术已广泛应用于食品安全^[22-24]、环境监测^[25-27]、生物医药^[28-30]等领域。

3.3 磁性固相萃取材料及其吸附原理

磁性材料是磁性固相萃取技术的关键,根据目标化合物的性质设计出不同功能化的磁性固相萃取材料,从而达到从复杂基质中选择性吸附目标化合物的目的。随着新材料的迅速发展,多种磁性材料被合成制备,常见的有磁性金属有机骨架材料、磁性碳纳米材料、磁性分子印迹聚合物纳米材料、磁性纳米复合材料等。

3.3.1 磁性金属有机骨架材料

金属有机骨架材料是由金属离子或离子簇与有机配体通过配位键自组装形成的一种具有周期性网状结构的晶体材料,具有比表面积大、超高的孔隙率、孔结构可调节、可功能化修饰等多种优势^[31],现已成为在分离富集、催化、药物传递、超级电容等领域极具前景的杂化材料^[32]。由于金属有机骨架材料的功能化可修饰性,其与目标分析物之间的相互作用机制也有所不同,如疏水性作用、静电作用、氢键、 π -配合及孔径拓展等^[33]。

3.3.2 磁性碳纳米材料

磁性碳纳米材料中以磁性石墨烯、磁性石墨烯衍生物、磁性碳纳米管等在样品的前处理领域得到了广泛的关注。石墨烯是碳的同素异形体,是由无数个 sp^2 杂化相连的碳原子紧密排列呈二

维蜂窝状结构,这些独特的结构使得石墨烯具有优异的导电性能、光学性能、带隙可调的电学特性、超大的比表面积及良好的生物相容性,被认为是一种未来革命性的材料^[34]。氧化石墨烯是一种重要的石墨烯衍生物,其表面存在大量的含氧官能团,如羟基(—OH)、环氧基[—C(O)C—]、羰基(—C=O)、羧基(—COOH)、酯基(—COO—)等^[35],这些含氧官能团的存在能够有效增强氧化石墨烯在溶剂中的分散性和反应活性,并且这些含氧官能团易与含氨基、羧基、异氰酸酯基等基团的目标化合物发生反应,还可以通过氢键、 π - π 键等与目标化合物实现非共价键结合^[36,37]。碳纳米管可以看做由单层或多层石墨烯片层卷曲形成^[38],具有与石墨烯类似的优异性能,如比表面积大、热稳定性好、丰富的 π - π 共轭体系等,除此之外还具有独特的中空管状结构^[39],对有机化合物具有高亲和力和较大的吸附容量。根据目标分析物的性质,将碳纳米材料赋予磁性并进行适当改性,得到的磁性碳纳米材料对复杂基质的分离富集具有重要意义。

3.3.3 磁性分子印迹聚合物纳米材料

分子印迹聚合物即根据待测物质(模板分子)的不同,模板分子与聚合物单体形成多重结合位点并被记忆,去除模板分子后,可制备出对模板专一识别的聚合物。分子印迹聚合物具有制备成本低、机械强度高、热稳定性强、耐酸碱能力好等优点^[40],能够从复杂基质中特异性结合目标分子。磁性分子印迹聚合物纳米材料作为随着磁性固相萃取技术发展起来的一种新型功能化材料,具有磁性材料的超顺磁性和分子印迹聚合物高选择性的双重优点^[41]。

3.3.4 磁性纳米复合材料

随着磁性固相萃取技术的快速发展,对磁性固相萃取材料的综合性能提出了更高的要求与挑战。研究制备多种优异性能协同作用的磁性纳米复合材料已经成为一种趋势。磁性纳米复合材料具有两种及以上吸附材料的优异性能,在复杂基质中能提高对目标分析物的选择性和吸附效率,吸附材料的稳定性也会得到改善^[42,43]。

3.4 磁性固相萃取技术在土壤污染物残留检测中的应用

3.4.1 重金属

磁性固相萃取技术已应用于土壤中重金属污染物的富集。Bagheri 等^[44]制备了一种新型磁性

金属有机骨架 (MOF) 材料 [(Fe_3O_4 -Pyridine) / $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$], 结合火焰原子吸收光谱法用于土壤等样品中 Pd(II) 的快速吸附和检测, 该方法具有高的灵敏度和选择性, 对环境友好, 吸附容量大。Liu 等^[45] 采用改性的纳米 Fe_3O_4 颗粒 (Fe_3O_4 -DES) 作为吸附剂, 并通过电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定土壤等环境样品中的铜和铅, 该方法线性范围宽, 检出限低, 吸附能力强, 富集因子大。Tadjarodi 等^[46] 制备了异硫氰酸苯酯功能化的核壳纳米粒子 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$), 采用响应面法分别对影响吸附过程和脱附过程的因素进行优化, 成功对土壤、水等样品中痕量的 Cd(II) 和 Pb(II) 离子进行快速吸附, Cd(II) 和 Pb(II) 离子的 LOD 分别为 0.05 和 0.9 ng/mL, 吸附容量分别为 179 和 156 mg/g, 吸附性能好, 吸附速度快。Xie 等^[47] 制备了新型磁性离子印迹聚合物 (DMIP) 用于土壤和食品中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的分离和分析, DMIP 表现出大的吸附容量, 高的选择性, 可以实现快速吸附并具有良好的重复使用性能。He 等^[48] 制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{GMA-S-SH}$ 磁性纳米颗粒, 通过与高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用, 建立了一种磁性固相萃取土壤、农田水等样品中痕量 Hg^{2+} 的检测方法, 由于功能基团的高亲和力, 该磁性纳米颗粒对 Hg^{2+} 表现出优异的吸附性能, 加标样品回收率为 84.3% ~ 116%。Taghizadeh 等^[49] 制备了一种新型磁性 MOF 纳米复合材料并成功应用于土壤等样品中痕量 Cd(II)、Pb(II)、Zn(II)、Ni(II) 4 种重金属离子的快速提取, 采用 Box-Behnken 响应面试验设计对吸附过程和解吸过程中的主要因素进行优化, 4 种离子的 LOD 为 0.12 ~ 1.2 ng/mL, 吸附量为 98 ~ 206 mg/g。Wang 等^[50] 制备了一种花状磁性二硫化钼纳米复合材料 ($\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) 用于土壤和废水样品中 Pb(II) 和 Hg(II) 的吸附和去除, $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料易于分离, 选择性好, 可重复使用, 在 5 次吸附-解析循环后仍表现出良好的吸附性能。虽然已有一些磁性固相萃取技术应用于土壤样品中重金属污染物的研究, 但多数还是对水样或食品等样品中重金属污染物的研究^[51-55]。

3.4.2 有机农药

磁性固相萃取技术已广泛应用于土壤中痕量有机农药的吸附。金晶等^[56] 基于磁性固相萃取技术, 采用超高效液相色谱质谱法进行定性定量

分析, 建立了土壤中 4 种苯脲类除草剂的前处理方法, 该方法检出限低, 灵敏度高, 4 种苯脲类除草剂的回收率为 72.7% ~ 94.4%, 适用于土壤中痕量苯脲类物质的测定。Gubin 等^[57] 制备了离子液体修饰的磁性纳米颗粒, 建立了一种 MSPE-GC-MS 方法用于测定土壤、水、海底沉积物中的 2,4-D 丁酯及其代谢产物, 各目标物质回收率均可达到 92% 以上, 该方法应用于土壤样品中, 2,4-D 和 2,4-DB 的 LOD 为 10 ng/kg, 4-CP 和 2,4-DCP 的 LOD 为 10 ~ 15 ng/kg。Oller-Ruiz 等^[58] 制备了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ 聚吡咯磁性纳米离子, 使用三重四级杆串联质谱法对土壤中 6 种氯代苯氧酸类除草剂进行测定分析, 平均回收率为 80% ~ 117%, 日间相对标准偏差为 6.3% ~ 14%。He 等^[59] 制备了一种新型氨基功能化磁性骨架复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2@ \text{MIL-101}(\text{Cr})$, 采用微波辅助磁性固相萃取结合气相色谱-电子捕获检测器建立了土壤样品中 8 种有机氯农药的检测方法, 回收率为 71.2 ~ 102.4%, 该方法检出限低, 灵敏度高, 基质干扰少, 可以在短时间内从复杂基质中提取分析物。Phosiri 等^[60] 以氯化胆碱和蔗糖为原料, 合成了一种磁性层状双氢氧化物复合材料 ($\text{MIH}@ \text{Mg}/\text{Al LDH-NADES}$), 用于吸附环境样品中的有机氯农药, 该方法萃取时间短, 溶剂用量少, 线性范围宽, 检出限和定量限低, 精密度高, 回收率为 88.8% ~ 104.1%, 适用于土壤等环境样品中有机氯农药的分析检测。Wang 等^[61] 建立了一种基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \beta\text{-CD-LB}$ 与气相色谱-四级杆-飞行时间质谱联用检测土壤样品中 9 种有机氯农药的方法, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \beta\text{-CD-LB}$ 可以选择性提取土壤样品中 9 种有机氯农药, 与传统分析方法相比, 该方法简便快速, 线性范围宽, 检出限低, 重复性好, 平均回收率可达 78% ~ 107%。Zhao 等^[62] 首次制备了氨基修饰的磁性多壁碳纳米管 (m-MWCNTs-NH_2), 磁性固相萃取-液相色谱-串联质谱法吸附水、土壤和河流沉积物中 18 种农药残留物, 各目标物质回收率为 80.3% ~ 105.9%, 定量限在液体基质中 < 2.04 ng/L, 在固体基质中 < 0.50 ng/g, 该方法具有操作简单、快速、富集因子高等优点。

3.4.3 新兴污染物

周婵媛等^[63] 采用原位反应法制备了管内填充磁性碳纳米管 (IF-MCNTs), 建立了管内填充磁性碳纳米管/磁性固相萃取-气相色谱/质谱法

(IF-MCNTs/MSPE-GC/MS)测定土壤和水藻样品中7种多环芳烃的分析方法,所制备的IF-MCNTs能够有效富集萘(NAP)、蒽(ANE)、茚(FLU)、菲(PHE)、荧蒽(FLA)、芘(PYR)和苯并荧蒽(B(b)FL),方法线性范围为5.0~500 ng/L,检出限为1.7~3.1 ng/L,实际环境样品中7种PAHs加标回收率为73.5%~97.2%。Li等^[64]制备了MOF-1210(Zr/Cu)-MNP磁性纳米粒子,结合高效液相色谱法用于土壤样品中二苯甲酮的分析检测,该方法线性范围为0.1~300.0 ng/mL,重现性好,RSD≤3.60%,LOD为0.01~0.02 ng/mL,成功应用于土壤样品中二苯甲酮的提取和检测,回收率为87.6%~113.8%。Gamonchuang等^[65]采用不同的氨基聚合物对混合氢氧化铁(MIHs)进行改性,结果表明聚苯二胺改性的混合氢氧化铁(MIH@PPDA)对苯酚表现出良好的吸附性能,在土壤样品中,所有苯酚残留物的回收率为78.2%~130.1%,RSD低于10.8%。Li等^[66]制备了还原氧化石墨烯/ZnFe₂O₄(rGO/ZnFe₂O₄)复合材料磁性固相萃取雌激素,该方法线性范围为0.05~500 ng/mL,在土壤样品中,4种雌激素的回收率均可达到78.56%以上。Pasanen等^[67]制备了一种磁性多孔纳米复合材料(nano-Fe@ZIF-8)同时快速富集微塑料和塑料衍生的内分泌干扰物,在最佳条件下该材料能够在5 min内去除≥98%的高浓度(25 mg/L)聚苯乙烯微球,去除≥94%的双酚A(1 mg/L)和4-叔丁基苯酚(1 mg/L),显示出优异的吸附性能。

4 展望

磁性固相萃取技术对土壤中污染物的分析检测,国内外已有相关研究报道,并取得了一些成果,但目前对于土壤中的重金属、酚类物质、放射性元素等研究尚有限。针对已有的研究成果,未来的研究可着眼于以下几个方面:

4.1 构建新型具有选择性的磁性吸附材料。土壤中的污染物种类繁多,且大多数污染物在土壤中的浓度相对较小。今后可根据污染物的性质,通过对磁性纳米粒子进行功能化修饰,选择性吸附土壤中痕量的污染物质,为土壤中污染物的检测及风险评估治理提供可靠准确的支撑。

4.2 加强磁性吸附材料在土壤污染物中的应用研究。土壤基质较为复杂,目前已有大量磁性固相萃取技术在水环境样品中的应用研究,但在土

壤环境样品中的应用研究还相对较少,今后可以选择吸附性能优异的磁性吸附材料,对土壤基质进行分析检测研究。

4.3 加强磁性固相萃取技术对土壤中重金属、酚类物质、放射性元素的分析检测研究。目前土壤中的污染物大多数研究成果都聚焦在对农药的分析检测,土壤中的重金属、酚类物质、放射性元素也是主要的污染物。今后可以加强对土壤中重金属残留、酚类物质、放射性元素的分析检测研究。

4.4 加强磁性固相萃取技术对土壤中新兴污染物的分析检测研究。目前磁性固相萃取技术应用于土壤污染物分析检测的研究成果大多是在传统土壤污染物的分析检测方面,针对各类新兴污染物分析检测的应用研究还较少。土壤环境中新兴污染物的种类繁多、浓度较低,且土壤基质又比较复杂,传统检测手段对于新兴污染物在土壤中的分离和检测存在一定的局限性,磁性固相萃取技术对于土壤中新兴污染物的分离和提取具有优势,为准确量化土壤中微量和痕量的新兴污染物提供了可能。今后可以加强磁性固相萃取技术对土壤中新兴污染物的分析检测研究,为新兴污染物的风险评估及治理提供更准确的依据。

参考文献:

- [1]陈能场,何小霞.土壤健康:中国粮食安全之根[J].资源与环境,2022,3:94-100.
- [2]环境保护部和国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[J].资源与人居环境,2014,4:26-27.
- [3]GUAGLIARDI I,ZUZOLO D,ALBANESE S, et al.Uranium, thorium and potassium insights on Campania region (Italy) soils: Sources patterns based on compositional data analysis and fractal model [J]. *J. Geochem. Explor.*, 2020, **212**: 106-508.
- [4]CHEN Y G, HE X L S, HUANG J H, et al. Impacts of heavy metals and medicinal crops on ecological systems, environmental pollution, cultivation, and production processes in China [J]. *Ecotox. Environ. Safe.*, 2021, **219**: 112-336.
- [5]MAHAR A, WANG P, ALI A, et al. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review [J]. *Ecotox. Environ. Safe.*, 2016, **126**: 111-121.
- [6]朱霞萍,王勇,安艳,等.环境样中有机磷农药残留检

- 测前处理技术研究进展[J].中国测试,2021,**47**(9):52-60.
- [7]邢献予.土壤农药污染的危害及修复技术[J].现代农村科技,2022,**4**:99-100.
- [8]王哲,屠春宝,王如月,等.农业土壤环境污染及修复研究进展[J].农业与技术,2023,**43**(19):94-99.
- [9]王俊伟,周春江,杨建国,等.农药残留在环境中的行为过程、危害及治理措施[J].农药科学与管理,2018,**39**(2):30-34.
- [10]祁慧鹂,朱国繁,王鑫伟,等.农药污染土壤生物刺激修复技术研究进展[J].土壤,2021,**53**(2):221-228.
- [11]张娜娜,姜博,邢奕,等.有机磷农药污染土壤的微生物降解研究进展[J].土壤,2018,**50**(4):645-655.
- [12]朱国繁,应蓉蓉,叶茂,等.我国农药生产场地污染土壤修复技术研究进展[J].土壤通报,2021,**52**(2):462-473.
- [13]杨云波,李永玲.土壤放射性污染来源及修复工艺综述[J].区域治理,2020,**2**:162-164.
- [14]汪媛媛,郑刘根,吴盾,等.小尺度矸石堆场及其周边土壤中放射性元素特征分析及风险评价[J].环境化学,2022,**41**(11):3 640-3 649.
- [15]LI Z L, HE Y F, SONNE C, et al. A strategy for bioremediation of nuclear contaminants in the environment[J]. *Environ. Pollut.*, 2023, **319**:120 964.
- [16]YAN L J, LE Q, SONNE C, et al. Phytoremediation of radionuclides in soil, sediments and water[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, **407**:124 771.
- [17]吕小明.典型新兴环境污染物的研究进展[J].中国环境监测,2012,**28**(4):118-123.
- [18]夏慧,敖俊杰,袁涛.室内灰尘中全氟化合物的污染状况与人体暴露水平评估[J].生态毒理学报,2016,**11**(2):223-230.
- [19]HOWSE G L, BOVILL R A, STEPHENS P J, et al. Synthesis and antibacterial profiles of targeted triclosan derivatives[J]. *Euro. J. Med. Chem.*, 2019, **162**:51-58.
- [20]AHMED S, NING J, CHENG G, et al. Receptor-based screening assays for the detection of antibiotics residues—A review[J]. *Talanta*, 2017, **166**:176-186.
- [21]张大定,厉萌萌,朱汉青,等.土壤环境中新污染物治理的研究进展及展望[J].广东化工,2023,**50**(3):126-134.
- [22]ZHAO J, LI Z Y, CHENG T, et al. Synthesis of magnetic covalent organic framework composites for effective extraction of benzimidazole fungicides from food samples[J]. *Microchem. J.*, 2023, **195**:109 419.
- [23]YANG X S, ZHAO J, MA T T, et al. Magnetic covalent organic framework for effective solid-phase extraction and HPLC determination of ochratoxin A in food[J]. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2023, **179**:114 639.
- [24]FU Q, XUA Z Z, SUN X, et al. Recent advance and applications of covalent organic frameworks based on magnetic solid-phase extraction technology for food safety analysis[J]. *Trends Anal. Chem.*, 2023, **162**:117 054.
- [25]DUO H X, YUE J Y, ZHANG X D, et al. Magnetic solid phase extraction based on metal organic framework for pharmaceutical analysis from food, environmental and biological media[J]. *Microchem. J.*, 2024, **196**:109 557.
- [26]ALI N, RIEAD M M H, BILAL M, et al. Adsorptive remediation of environmental pollutants using magnetic hybrid materials as platform adsorbents[J]. *Chemosphere*, 2021, **284**:131 279.
- [27]SONG F, MA L, GAO L, et al. Green preparation of magnetic pyrene-based hyper-cross-linked polymer using dual-purpose ferric chloride reagent for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from natural water bodies[J]. *J. Chromatogr. A*, 2023, **1 711**:464 462.
- [28]ZHOU D B, HAN F, DING L, et al. Magnetic C₆₀ nanospheres based solid-phase extraction coupled with isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in Chinese herbal medicines[J]. *J. Chromatogr. B*, 2020, **1 144**:122 076.
- [29]GUO W J, SHI Z S, ZHANG J, et al. Analysis of aristolochic acid I in mouse serum and tissues by using magnetic solid-phase extraction and UHPLC-MS/MS[J]. *Talanta*, 2021, **235**:122 774.
- [30]ZHANG X H, XU H Y, ZHOU C Y, et al. Magnetic solid phase extraction followed by in-situ derivatization with core-shell structured magnetic graphene oxide nanocomposite for the accurate quantification of free testosterone and free androstenedione in human serum[J]. *J. Chromatogr. B*, 2022, **1 196**:123 188.
- [31]YAGHI O M, LI G M, LI H L. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1995, **378**:703-706.
- [32]MAYA F, CABELLO C P, FRIZZARIN R M, et al. Magnetic solid-phase extraction using metal-organic frameworks (MOFs) and their derived carbons[J]. *Trends Anal. Chem.*, 2017, **90**:142-152.
- [33]HASAN Z, JHUNG S H. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions[J]. *J.*

- Hazard. Mater.*, 2015, **283**:329-339.
- [34] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, **306**:666-669.
- [35] GAO W, ALEMANY L B, CI L, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide [J]. *Nat. Chem.*, 2009, **1**(5):403-408.
- [36] 林源为, 郭雪峰. 石墨烯表面化学修饰及其功能调控 [J]. *化学学报*, 2014, **72**:277-288.
- [37] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性 [J]. *化学学报*, 2016, **74**:789-799.
- [38] 旷文祝, 杨洋, 罗红霞, 等. 碳纳米管原生手性电化学传感器应用研究进展 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(6):69-77.
- [39] 陈点, 吕仕铭, 汪羽翎. 非共价键化学修饰碳纳米管的分散及其机理 [J]. *材料导报*, 2023, **37**(17):22 040 300-22 040 318.
- [40] 赵广丽, 张悦, 孙大妮, 等. 分子印迹技术用于抗生素残留检测的研究进展 [J]. *化学试剂*, 2022, **44**(9):1 350-1 359.
- [41] ZHOU T Y, DING L, CHE G B, et al. Recent advances and trends of molecularly imprinted polymers for specific recognition in aqueous matrix: Preparation and application in sample pretreatment [J]. *Trends Anal. Chem.*, 2019, **114**:11-28.
- [42] LI W K, CHEN J, ZHANG H X, et al. Selective determination of aromatic acids by new magnetic hydroxylated MWCNTs and MOFs based composite [J]. *Talanta*, 2017, **168**:136-145.
- [43] ZHAO X Y, CHEN L G, LI B. Magnetic molecular imprinting polymers based on three-dimensional (3D) graphene-carbon nanotube hybrid composites for analysis of melamine in milk powder [J]. *Food Chem.*, 2018, **255**:226-234.
- [44] BAGHERI A, TAGHIZADEH M, BEHBAHANI M, et al. Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework (MOF) as a novel sorbent, and its optimization by experimental design methodology for determination of palladium in environmental samples [J]. *Talanta*, 2012, **99**:132-139.
- [45] LIU Q, HUANG X Y, LIANG P. Preconcentration of copper and lead using deep eutectic solvent modified magnetic nanoparticles and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *Atom. Spectrosc.*, 2020, **41**(1):36-42.
- [46] TADJARODI A, ABBASZADEH A, TAGHIZADEH M, et al. Solid phase extraction of Cd(II) and Pb(II) ions based on a novel functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ core-shell nanoparticles with the aid of multivariate optimization methodology [J]. *Mater. Sci. Eng. C*, 2015, **49**:416-421.
- [47] XIE C S, HUANG X J, WEI S L, et al. Novel dual-template magnetic ion imprinted polymer for separation and analysis of Cd²⁺ and Pb²⁺ in soil and food [J]. *J. Clean. Product.*, 2020, **262**:121 387.
- [48] HE Y F, HE M, NAN K, et al. Magnetic solid-phase extraction using sulfur-containing functional magnetic polymer for high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometric speciation of mercury in environmental samples [J]. *J. Chromatogr. A*, 2019, **1 595**:19-27.
- [49] TAGHIZADEH M, ASGHARINEZHAD A A, POOLADI M, et al. A novel magnetic metal organic framework nanocomposite for extraction and preconcentration of heavy metal ions, and its optimization via experimental design methodology [J]. *Microchim. Acta*, 2013, **180**:1 073-1 084.
- [50] WANG Z W, ZHANG J, WEN T, et al. Highly effective remediation of Pb(II) and Hg(II) contaminated wastewater and soil by flower-like magnetic MoS₂ nanohybrid [J]. *Sci. Total Environ.*, 2020, **699**:134 341.
- [51] WANG Y, LIN K, LIU Y, et al. Nanocomposites of functionalized metal organic frameworks and magnetic graphene oxide for selective adsorption and efficient determination of Lead(II) [J]. *J. Solid State Chem.*, 2022, **313**:123 300.
- [52] SHAN X Y, ZHANG L, YE H P, et al. Magnetic solid phase extraction of lead ion from water samples with humic acid modified magnetic nanoparticles prior to its flame atomic absorption spectrometric detection [J]. *Microchem. J.*, 2022, **179**:107 417.
- [53] ZHOU D B, XIAO Y B, HAN F, et al. Magnetic solid-phase extraction based on sulfur-functionalized magnetic metal-organic frameworks for the determination of methylmercury and inorganic mercury in water and fish samples [J]. *J. Chromatogr. A*, 2021, **1 654**:462 465.
- [54] MOLAEI K, BAGHERI H, ASGHARINEZHAD A A, et al. SiO₂-coated magnetic graphene oxide modified with polypyrrole-polythiophene: A novel and efficient nanocomposite for solid phase extraction of trace amounts of heavy metals [J]. *Talanta*, 2017, **167**:607-616.
- [55] OZDEMIR S, YALÇIN M S, KILINÇ E, et al. A fungal functionalized magnetized solid phase extractor for pre-

- concentrations of Pb(II), Mn(II), and Co(II) from real samples [J]. *Food Chem.*, 2023, **413**: 135-608.
- [56] 金晶, 顾海东, 高仕谦, 等. 超声提取-磁性固相萃取-UHPLC-MS/MS 测定土壤中 4 种苯脲类除草剂 [J]. *分析试验室*, 2017, **36**(1): 87-91.
- [57] GUBIN A, SUKHANOV P, KUSHNIR A, et al. Ionic-liquid-modified magnetite nanoparticles for MSPE-GC-MS determination of 2,4-D butyl ester and its metabolites in water, soil, and bottom sediments [J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2022, **17**: 100-652.
- [58] OLLER-RUIZ A, GARRIDO I, VIÑAS P, et al. Reliable analysis of chlorophenoxy herbicides in soil and water by magnetic solid phase extraction and liquid chromatography [J]. *Environ. Chem. Lett.*, 2018, **16**: 1 077-1 082.
- [59] HE X, ZHOU Y Y, YANG W, et al. Microwave assisted magnetic solid phase extraction using a novel aminofunctionalized magnetic framework composite of type $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2@ \text{MIL-101}(\text{Cr})$ for the determination of organochlorine pesticides in soil samples [J]. *Talanta*, 2019, **196**: 572-578.
- [60] PHOSIRI P, SANTALADCHAIYAKIT Y, BURAKHAM R. Natural deep eutectic solvent-decorated magnetic layered double hydroxide as a sorbent for the enrichment of organochlorine pesticides in environmental samples [J]. *J. Chromatogr. A*, 2022, **1 673**: 463-111.
- [61] WANG H, YAN S W, QU B, et al. Magnetic solid phase extraction using $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \beta\text{-cyclodextrin-lipid}$ bilayers as adsorbents followed by GC-QTOF-MS for the analysis of nine pesticides [J]. *New J. Chem.*, 2020, **44**: 7 727-7 739.
- [62] ZHAO P F, WANG Z K, LI K J, et al. Multi-residue enantiomeric analysis of 18 chiral pesticides in water, soil and river sediment using magnetic solid-phase extraction based on amino modified multiwalled carbon nanotubes and chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A*, 2018, **1 568**: 8-21.
- [63] 周婵媛, 蒙眺, 杨春艳, 等. 管内填充磁性碳纳米管固相萃取-气相色谱/质谱法测定环境样品中多环芳烃 [J]. *分析试验室*, 2021, **40**(9): 1 015-1 020.
- [64] LI W Q, WANG R, CHEN Z L. Metal-organic framework-1210(zirconium/cuprum) modified magnetic nanoparticles for solid phase extraction of benzophenones in soil samples [J]. *J. Chromatogr. A*, 2019, **1 607**: 460-403.
- [65] GAMONCHUANG J, BURAKHAM R. Amino-based magneto-polymeric-modified mixed iron hydroxides for magnetic solid phase extraction of phenol residues in environmental samples [J]. *J. Chromatogr. A*, 2021, **1 643**: 462-071.
- [66] LI W Q, ZHANG J, ZHU W L, et al. Facile preparation of reduced graphene oxide/ ZnFe_2O_4 nanocomposite as magnetic sorbents for enrichment of estrogens [J]. *Talanta*, 2020, **208**: 120-440.
- [67] PASANEN F O, FULLER R, MAY F. Fast and simultaneous removal of microplastics and plastic-derived endocrine disruptors using a magnetic ZIF-8 nanocomposite [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, **455**: 140-405.