

持久性有机污染物荧光光谱检测技术研究进展

黄尧^{1,2,3}, 赵南京^{1,3*}, 孟德硕^{1,3}, 左兆陆^{1,2,3}, 王翔^{1,2,3}, 马明俊^{1,2,3},
杨瑞芳^{1,3}, 殷高方^{1,3}, 刘建国^{1,3}, 刘文清^{1,3}

1. 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽合肥 230031
2. 中国科学技术大学, 安徽合肥 230026
3. 安徽省环境光学监测技术重点实验室, 安徽合肥 230031

摘要 持久性有机污染物(POPs)种类繁多,分布范围广,对生态环境和人体健康的危害性已引起广泛关注。环境中 POPs 的监测分析对于污染评价、污染物修复和生产管理等有着重要的意义。基于色谱分离技术的传统检测方法具有检测限低、灵敏度高、稳定性好等优点,但也普遍存在周期长、消耗高、过程繁琐等弊端。荧光光谱分析法具有样品使用少、预处理简单、快速、无损等优势而发展迅速,国内外学者开展了大量研究工作,形成了比较完善的方法体系。介绍了我国现行环境标准中 POPs 的控制浓度和检测方法,综述了近年来直接/间接荧光、同步荧光扫描联用技术、化学多维校正-三维荧光光谱法和激光诱导荧光技术对 POPs 检测方面的应用和研究进展,重点包括土壤及水体中多环芳烃、多氯联苯、有机氯农药等,着重介绍了最新研究成果,总结了技术各自适用的情况,分析了不足与待完善之处,并针对 POPs 的直接荧光光谱检测技术今后的研究与应用方向提出了展望,为进一步发展 POPs 的荧光光谱快速检测技术提供参考。

关键词 持久性有机污染物; 荧光光谱; 检测技术; 环境污染

中图分类号: O433 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)07-2107-07

引言

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)一直是倍受关注的物质。POPs 通常具有难降解、半挥发性、不易溶于水和生物毒性等特点^[1],所以在一段时间内,持久性生物累积和毒性物质(persistent bioaccumulative and toxic substance, PBTs),持久性有毒物质(persistent toxic substances, PTS)和持续性环境污染物(persistent environment pollutants, PEPs)等都曾是这类含碳物质的名称。2001年5月23日,127个国家的代表在瑞典通过了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,POPs 这一名称从此被广泛使用。《斯德哥尔摩公约》的目的是保护人类健康和生态环境免受 POPs 的危害,作为全球知名度和参与度最高的环境保护条约,公约已于2004年5月17日正式生效,标志着全球正式进入减少和淘汰 POPs 的实质阶段^[2]。

公约管控的 POPs,一旦释放到环境中,具有以下4个

显著特征^[3-4]: (1)持久性,即在自然条件下 POPs 在生物、化学和物理作用下降解缓慢,可在环境介质中存在数月甚至数年; (2)全球传输性, POPs 的半挥发性导致其可通过大气在全球范围内长距离运输,广泛分布在水、土壤和空气中,在人迹罕至的南北极、沙漠和高山地区都能被检测出; (3)生物蓄积性, POPs 具有亲脂憎水的特征,极易在脂肪结构中发生生物蓄积,且浓度通过食物链逐步放大; (4)生物高毒性,致癌、致畸、致残和引起内分泌系统紊乱,是有机物进入 POPs 管控名单的首要考虑因素。首批被公约管控的 POPs 共有三大类12种,随后又有16种 POPs 被加入到管控名单(表1),除此之外,当前学术界也比较认可美国、加拿大和欧洲等国签订《关于长距离越境空气污染公约》中受控的 POPs-多环芳烃^[5]。

1 部分 POPs 控制标准及现行检测技术

随着公约的签订,各国相应制定了针对部分 POPs 的控

收稿日期: 2018-05-23, 修订日期: 2018-09-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(61705238, 61378041), 安徽省科技重大专项(16030801117), 国家重点研发计划项目(2016YFD800902-2), 安徽光机所所长基金项目(AGHH201602)资助

作者简介: 黄尧, 1991年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: yhuang@aiofm.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

表 1 国际及地区公约管控 POPs

Table 1 POPs controlled by International and regional conventions

首批管控 POPs	新加入 POPs	地区公约管控 POPs
艾氏剂 ^a	α -六氯环己烷 ^a	多环芳烃
氯丹 ^a	β -六氯环己烷 ^a	
滴滴涕 ^a	十氯酮 ^a	
狄氏剂 ^a	六溴联苯 ^b	
异狄氏剂 ^a	六溴环十二烷	
七氯 ^a	六溴联苯醚和七溴联苯醚 ^b	
六氯苯 ^{a, b, c}	六氯丁二烯 ^{b, c}	
灭蚁灵 ^a	林丹 ^a	
毒杀芬 ^a	五氯苯 ^{a, b, c}	
多氯联苯 ^{b, c}	五氯苯酚及其盐和酯 ^a	
多氯代二苯并二噁英 ^c	全氟辛烷磺酸及其盐和全氟辛烷磺酰氟 ^b	
多氯代二苯并呋喃 ^c	多氯萘类 ^{b, c}	
	硫丹 ^a	
	四溴联苯醚和五溴联苯醚 ^b	
	十溴联苯醚 ^b	
	短链氯化石蜡 ^b	

注: a, b, c 分别代表 POPs 来源: a: 杀虫剂; b: 工业化工品; c: 工业生产副产品

制标准, POPs 的来源、行为、归宿以及影响也持续作为当今的研究热点之一。表 2 为我国现行标准中关于部分 POPs 物质的限定浓度, 在 2002 年以后的新标准中, 大幅增加了公约中管控 POPs 的数量。由表 2 可以看出几项水环境标准对有机氯农药、多氯联苯和多环芳烃类物质均有限定, 且水环境

中 POPs 的浓度多数限定在 $0.1 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内, 浓度限定低的苯并(a)芘和二噁英分别达到了 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的数量级。土壤和沉积物的质量标准中重点关注了六六六与滴滴涕两类有机氯农药和多氯联苯, 控制标准的浓度为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 数量级。

POPs 控制标准的不断完善离不开检测技术的发展, 当前我国制定的环境中 POPs 标准检测方法如表 3 所示。POPs 的测定是以色谱分离为基础的超痕量分析, 样品需要经过复杂的前处理, 包括萃取、浓缩、净化等, 液相、气相色谱分离后采用荧光/紫外检测器、电子捕获检测器和质谱仪检测。POPs 的色谱检测方法检出限低, 能很好地满足控制浓度的要求, 但对操作人员要求极高、危害极大, 检测过程繁琐、检测周期长, 同时需使用大量有机试剂, 进一步增加环境负担。更为重要的是, 此类仪器及相关试剂价格高昂, 相关检测机构、企事业单位为此需投入大量资金。

2 POPs 的荧光光谱学检测新技术

尽管常规色谱法仍是各国环境监测和研究 POPs 含量分布特征所采用的主流检测方法, 但已有一些学者开始尝试使用更加简便、更少化学试剂和更低费用的方法, 实现对环境 POPs 的快速、无损、原位检测。由于许多持久性有机污染物具有刚性平面结构或大共轭体系, 因此具有能发射荧光的内在本质, 荧光光谱分析成为了热门研究方法之一。近几十年来, 随着激光、光纤、纳米材料等方面新技术和电子学、化学计量学等新理论的引入, 推动了诸如同步/异步荧光测定、三维荧光光谱技术和激光诱导荧光等荧光分析方面的新方法、新技术的发展, 大幅增加了其在

表 2 部分标准中关于 POPs 控制浓度

Table 2 Controlled concentrations of POPs in some standards

标准名称	标准编号	POPs 类物质及限定浓度
生活饮用水卫生标准	GB5749—06	七氯 $< 0.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 滴滴涕 $< 1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 六六六 $< 5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 苯并(a)芘 $< 0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 六氯苯 $< 1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 林丹 $< 2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 二噁英 $< 0.00003 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 多环芳烃 $< 2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 多氯联苯 $< 0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
生活饮用水水源水质标准	CJ3020—93	滴滴涕 $< 1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 六六六 $< 5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 苯并(a)芘 $< 0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
地表水环境质量标准	GB3838—2002	六氯苯 $< 50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 滴滴涕 $< 1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 林丹 $< 2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 苯并(a)芘 $< 0.0028 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 多氯联苯 $< 0.02 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
海水水质标准	GB3097—1997	六六六: 四类 $< 5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 滴滴涕: 四类 $< 0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 苯并(a)芘 $< 0.0025 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
地下水质量标准	GB/T14848—2007	萘: IV $< 600 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 蒽: IV $< 3600 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 荧蒽: IV $< 480 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 苯并(b)荧蒽: IV $< 8.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 苯并(a)芘: IV $< 0.50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 多氯联苯: IV $< 10.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 六六六: IV $< 300 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 林丹: IV $< 150 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 滴滴涕: IV $< 2.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 六氯苯: IV $< 2.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 七氯: IV $< 0.80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
土壤环境质量标准	GB16518—1995	六六六: 三级 $< 1.0 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 滴滴涕: 三级 $< 1.0 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
海洋沉积物质量	GB18668—2002	六六六: 三类 $< 1.50 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 滴滴涕: 三类 $< 0.10 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 多氯联苯: 三类 $< 0.60 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
含多氯联苯废物污染控制标准	GB 13015—2017	多氯联苯 $< 50 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
危险废物焚烧污染控制标准	GB18484—2001	二噁英类 $< 0.5 \text{TEQng} \cdot \text{m}^{-3}$
生活垃圾焚烧污染控制标准	GB18485—2014	二噁英类 $< 0.1 \text{TEQng} \cdot \text{m}^{-3}$

表 3 部分 POPs 标准检测方法
Table 3 Standard test methods for POPs

标准编号	预处理	检测器	POPs 物质及检出浓度
HJ478—2009	液液萃取、固相萃取	高效液相色谱荧光/紫外检测器	PAHs: 0.008~0.064 和 0.001 6~0.006 4 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
GB7492—87	石油醚萃取	带电子捕获检测器气相色谱仪	六六六: 4 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 滴滴涕: 200 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$
HJ715—2014	液液萃取、固相萃取	气相色谱-质谱仪	PCBs: 5.6~8.8 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$
HJ699—2014	液液萃取、固相萃取	气相色谱-质谱仪	有机氯农药、氯苯类化合物和替代物: 0.10~0.25 和 0.088~0.28 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
HJ784—2016	索式提取	高效液相色谱荧光/紫外检测器	PAHs: 紫外检测器 12~20 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、荧光检测器 1.2~2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
HJ743—2015	微波、超声波萃取	气相色谱-质谱仪	PCBs: 1.6~2.4 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
HJ650—2013	索式提取、加速溶剂萃取	高分辨气相色谱-低分辨质谱仪	二噁英类: 0.3~1.7 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$
HJ921—2017	微波萃取、索式萃取等	带电子捕获检测器气相色谱仪	有机氯农药 0.16~0.36 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
HJ647—2013	索式提取	高效液相色谱-紫外/荧光检测器	PAHs: 环境空气 0.16~1.04 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$; 固定源废气 0.04~0.16 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
HJ646—2013	索式提取	气相色谱-质谱仪	PAHs: 环境空气 0.001 6~0.003 6 和 0.000 8~0.001 6 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; 固定源废气 0.20~0.48 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
HJ904—2017	索式提取	气相色谱-电子捕获检测器	PCBs: 0.08~0.36 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$
HJ77.2—2008	索式提取	高分辨气相色谱-高分辨质谱仪	二噁英类: 废气 <1 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$; 环境空气 <0.005 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$
HJ900—2017	索式提取	气相色谱-质谱仪	有机氯农药: 0.03~0.07 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$

POPs 定量检测上的应用。下面将就 POPs 中研究较多的 PCBs、PAHs、有机氯农药的荧光光谱检测技术相关研究进展进行总结。

2.1 直接/间接荧光测定

直接测定是最简单的荧光分析方法,只要分析物质本身发荧光,便可采用工作曲线法校正,测出待测物质的荧光强度便可得到浓度。但对于有些物质,本身不发荧光,或因荧光量子产率低而无法直接测定时,就只能采用间接的测定方法。直接/间接荧光法由于固定了激发波长,在单组份污染物定量时具有简单、快速等优势。荧光淬灭法是一种常用间接测定方法,分析物质虽然不发光,但却具有能使某些荧光化合物荧光淬灭的能力,分析物质的浓度往往与荧光淬灭的程度有着定量的关系。PCBs 采用直接荧光分析时没有明显的特征峰,且荧光强度弱^[6]。陈维凯等^[7]用荧光淬灭机理,合成了荧光单体-(N,N-二苯基脲基)丙基三乙氧基硅烷(DPTES)对 PCB77 进行检测,检出限为 $8.03 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,达到了 ppb 级别;中科院固体所王美玲^[8]针对荧光强度易受环境、仪器等因素的影响,将聚吡咯纳米管(PPyNTs)和异硫氰酸荧光素(FITC)修饰到 AAO 膜的内孔壁表面,采用比率荧光检测 PCB20,提高了荧光淬灭法检测灵敏度和重复性,下限达到了 0.1 ppb 的数量级。另一种间接测定方法是通过加入合适的敏化剂,提高信号强度,从而大大提高方法的灵敏度。如在测定 3,4,4'-三氯联苯时加入聚氧乙烯十二烷基醚(POLE),检出限降到 $4.9 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,

该方法用于海水中目标污染物测定时取得较好的回收率^[9]。

2.2 同步荧光扫描

同步荧光法最早由 Lloyd^[10]提出,Vo-Dinh^[11]首次提出将该方法应用于多组分 PAHs 的测定。在常规的荧光分析中,通常是固定激发或发射波长,扫描另一种与荧光强度构成光谱图[如图 1(a,b)],而同步荧光法则扫描物质的激发

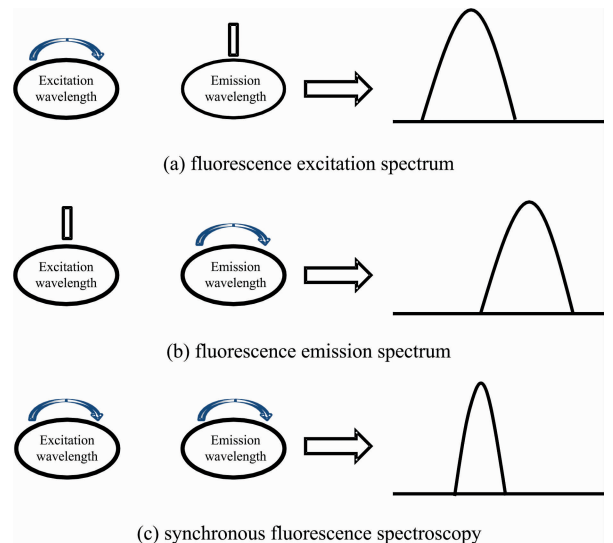


图 1 常规荧光分析法与同步荧光分析法

Fig. 1 Conventional fluorescence spectrometry and synchronous fluorescence spectrometry

和发射光谱[如图 1(c)],同时利用了物质的吸收和发射特性,其所包含特征信息更加丰富。另一方面,同步光谱谱带宽度变小,减小光谱的重叠现象,避免了其他谱带的干扰。

根据激发和发射波长在扫描中所保持的关系,同步荧光分析法又可分为固定波长同步荧光分析法、恒能量同步荧光分析法和可变角荧光分析法,在不同环境介质 POPs 的分析均有应用^[12-14]。近些年来,学者们通过联用技术,在抑制宽带、提高组分分辨能力、减少散射光影响和增强荧光信号强度等方面取得一些进展:(1)与导数技术联用:导数技术与同步荧光法(恒波长)联用最早由 John 等在识别原油时提出^[15],随后李耀群等提出了导数-恒能量同步荧光法,在克服拉曼光干扰上取得突破^[16-17];章汝平等^[18]将技术应用于河水、自来水和大气飘尘中芴、苯并[a]芘和菲的测定,结果显示三种环境介质中回收率分别为 90.0%~108.0%,90.0%~104.0%和 90.0%~102.0%,联用对各组分分辨更有效;利用二阶导数-恒能量同步荧光法,Andrade 等^[19]识别、定量出了 18 种 PAHs 混合液中的 11 种,其中葱检出限达到了 $0.06 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。(2)与低温技术联用:在低温情况下,分子与溶剂碰撞和自身内部能量转换减弱,荧光量子产率和荧光强度将增大,荧光物质可呈现出尖锐的荧光光谱,Inman 等^[20]提出了低温-恒能量同步荧光分析法,结合了两种技术的优点,用于 PAHs 同分异构体混合物的分析,进一步提高了实际测定中的灵敏度和选择性;在常温时 1,2-苯并葱与芘的非线性可变角同步扫描光谱干扰严重,而在斯波斯基技术低温下得到了很好的分辨,测得 1,2-苯并葱、晕苯、芘和苯并[a]芘的检出限分别为 1.2, 1.3, 1.4 和 $3.7 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ ^[21]。(3)与胶束增敏技术联用:对于荧光效率不高或实际样品中因浓度低而导致荧光强度微弱的 POPs,选择合适的胶束溶液可使 POPs 的同步荧光信号增强。Santana Rodriguez 等建立了 Pole 胶束增敏-导数恒波长同步扫描光谱法,测定荧光效率低的 3,3',4,4'-四氯联苯和 2,3,7,8-四氯二苯呋喃混合液,检出限分别为 5.3 和 $2.7 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,并将该方法用于海水样品中两种物质的测定^[22]。

2.3 三维荧光光谱法

描述荧光强度同时随激发和发射波长变化关系即可得到三维荧光光谱(three-dimension fluorescence spectrometry),如图 2 所示。三维荧光光谱分析法的快速发展得益于 Johnson 和 Tamli 两位学者在 20 世纪 70 年代末分别开发出的视频光谱仪和带光电图像检测器的荧光分光光度计^[23-24]。Warner 等^[25-26]首先提出对包括葱、荧葱等有机物的激发-发射矩阵多组分荧光数据采用最小二乘法和非负最小误差方法进行定量分析。化学计量学方法与三维荧光光谱分析法相结合,实现了以“数学分离”代替“化学分离”,是近十几年来荧光分析研究的热点课题之一。

激发-发射矩阵荧光数据(3DEEFMs)结合化学多维校正,能在未校正光谱干扰共存下,对复杂体系中多组分 POPs 的直接、快速、同时定量检测^[27]。其中,二阶校正方法可以从三维数据中提取相关信息,不受未知干扰的影响,被认为具有“二阶优势”^[28],发展出了大量的三维数据解析方法,在 POPs 的定量分析中得到了广泛应用。依据

Oliveri^[29]等,可以将主要的三维数据解析方法分为三类:直接求解法、基于残差双线性方法和基于迭代求解方法。

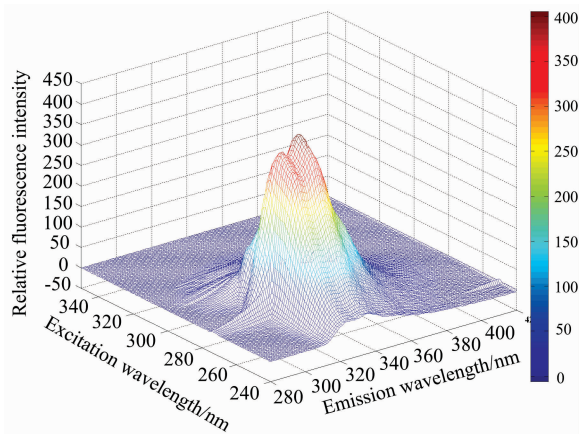


图 2 基于激发-发射矩阵的三维荧光光谱图
Fig. 2 Three-dimensional fluorescence spectra

直接求解法包括秩消失因子分析(rank annihilation factor analysis, RAFA)、直接三线性分解(direct trilinear decomposition, DTLTD)等;Wentzell^[30]等使用 DTLTD 法成功分离定量了含有硝基甲苯作为淬灭剂的三组分和四组分的多环芳烃混合物。由于多维偏最小二乘和部分展开最小二乘等算法没有二阶优势,因此常与残差双线性方法结合,从而衍生出基于残差双线性方法,包括双线性最小二乘结合残差双线性方法(bilinear least squares/residual bilinearization, BLLS/RBL),展开偏最小二乘结合残差双线性方法(unfold partial least squares/residual bilinearization, U-PLS/RBL)、多维偏最小二乘结合残差双线性方法(multiway partial least squares/residual bilinearization, N-PLS/RBL)等;在 14 种美国 EPA 控制 PAHs 共存干扰情况下,Bortolato 等^[31]采用尼龙膜萃取,U-PLS/RBL 辅助手段对低于 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯并(a)芘和二苯并[a, h]葱实现了定量检测;杨瑞芳等^[32]对比了 U-PLS/RBL 和 N-PLS/RBL 两种方法对实际水体中 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 级别的多环芳烃浓度预测,结果发现 U-PLS/RBL 更具优势,尤其是对荧光效率较低的组分,效果更佳。基于迭代求解的二阶校正方法是二阶校正方法中应用最广泛的一类,包括平行因子分析(parallel factor analysis, PARAFAC)、多曲线分辨-交替最小二乘法(multivariate curve resolution-alternating least squares method, MCR-ALS)、交替三线性分解(alternating trilinear decomposition, ATLD)和自加权交替三线性分解(self-weighted alternating trilinear decomposition, SWATLD);PARAFAC 用于环境中 PAHs^[30, 33-36]、PCBs^[37]和有机氯农药^[38]的三维荧光数据的定量解析上均有报道;相比于 PARAFAC, MCR-ALS 可以克服一定的非线性因素,Bosco 等^[35]采用该法结合三维荧光光谱对光降解过程中的二苯并[a, h]葱、苯并[a]葱、苯并(a)芘和苯并[k]荧葱多组物质进行定量分析,其结果与 HPLC 相一致,能够取代传统监测方法;ATLD 是由 Wu 等提出,与 PARAFAC 相比在收敛速度、克服非线性因素上更具优势,与 MCR-

ALS 相比则不需要任何约束条件就具有“二阶优势”^[39]。但 ATLD 对噪声比较敏感,因此 Chen 等^[40]基于 ATLD 算法思路提出了在信噪比较低的情况也可给出满意结果的 SWATLD 算法,利用该算法对土壤提取液中加入的蒽和菲含量进行测定时,所得结果与加入量基本一致,从而实现了未知干扰共存下多环芳烃化合物的同时直接快速定量测定^[33]。

在三维荧光光谱数据的基础上,通过增加一个维度信息,便可获得四维数据。四维荧光光谱结合三阶校正算法也成为荧光发展的新方向,三阶校正除了具有二阶校正的优势外,还可以克服一定程度的数据共线性问题,并能提高方法灵敏度^[41]。Carabajal 等^[42]通过 Fenton 反应获取了四维的激发-发射荧光动力学数据(excitation-emission fluorescence-kinetic data),采用四维平行因子分析(four-way parallel, FPARAFAC)对仅经过固相萃取的实际水体中的 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 级别的苯并[a]芘、二苯并[a, h]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽和苯并[a]蒽实现了分离检测;Yang 等^[43]用水体中腐殖酸为猝灭剂,获取了四维猝灭剂浓度变化的激发发射矩阵,利用 FPARAFAC 对水体中 $0 \sim 8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 内的菲、芘、蒽和芴进行预测,其结果优于三维平行因子分析方法。

2.4 激光诱导荧光

激光诱导荧光光谱技术(laser-induced fluorescence, LIF)是一种基于激光照射样品,从而激发出荧光,并根据荧光的光谱特征和强度进行定性、定量分析的方法^[44]。与传统激发光源不同的是,激光亮度高、单色性好、没有杂散光,因此 LIF 技术具有检测限低、灵敏度高等优点。图 3 为常见的 LIF 实验测量系统原理图,固体激光器和半导体激光器是系统中常用的激光器。

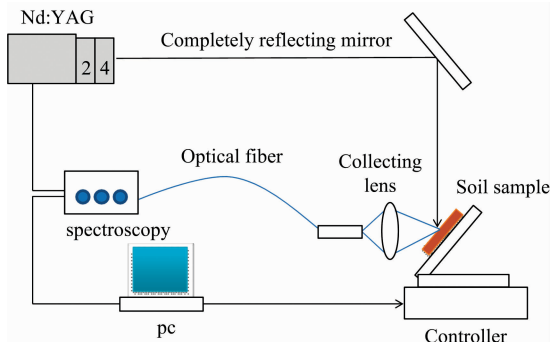


图 3 激光诱导荧光光谱技术实验装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the LIF experiment set-up

与普通的荧光光谱技术相比, LIF 是目前基于荧光技术的原位在线分析的最佳选择,国内外学者在水体、土壤环境中 POPs 的 LIF 原位在线检测上均有一些报道: Lewitzka^[45-46]等设计了便携的光纤传感-LIF 监测仪器,对水体中的 PAHs 开展了一系列的定量研究,将时间分辨光谱数据分解为二维衰变矩阵和一个合适的选择时间常量,随后采用偏最小二乘回归对数据定量分析,该方法能够预测 9 种美国环保署优先控制的多环芳烃类物质,误差范围在 $0.07 \sim 1.47 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; Rudnick 等^[47]采用 LIF 结合时间分辨荧光光谱技

术,实现了对美国波士顿海湾地区 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 级别芘的监测; Selli 等^[48]采用平行因子分析(PARAFAC)和多维偏最小二乘(N-PLS)对激光诱导-时间分辨荧光光谱进行解析,结果表明多维模型在 LIF 技术的定性及定量分析上具有广阔的应用前景;何俊等^[49]使用 ND6000 可调谐染料激光器、500is-sm 型三光栅光谱仪和 DK734-18F 型 ICCD 搭建了一套 250 nm 的激光诱导土壤中 PAHs 的荧光监测系统,检测出的蒽、芘、菲与标准土壤混合物的荧光发射峰与常规荧光分光光度计上检测的荧光峰基本一致,同时,荧光强度与质量分数的线性相关性较好,不同质量分数和其荧光强度线性相关系数达到 0.97 以上; Lee 等^[50]采用 LIF 测定的土壤中菲和蒽的结果与传统 HPLC 测定结果的相关系数分别为 0.96 和 0.90。

3 展 望

新型的荧光光谱检测方法简便、实时、效率高,因此有望在 POPs 这类环境污染物的分析检测领域得到越来越广泛的应用,几种技术各自具有适用的情况:(1)直接/间接荧光法适合测定单一有机物,灵敏度和重复性较好,对于荧光效率低的 POPs 仍可以测定,但对于多组分有机物,荧光峰十分接近,彼此严重重叠、不易分辨;(2)同步荧光分析法则具有谱图简化、选择性高、光散射干扰少等特点,尤其适合对多组分混合物的分析;(3)三维荧光光谱法由于商品化仪器的存在,是荧光分析法中应用最广的方法,选择性和灵敏度较好,适用于分析 POPs 中 PAHs 的混合物;(4)激光诱导荧光技术最有可能全面实现大气、水和土壤中 POPs 的原位在线监测,能够快速定性和定量分析出不同环境介质中的 POPs。与传统检测方法相比,荧光光谱法对持久性有机污染物的检测具有原位、快速、无损等优势,但目前适合采用荧光光谱技术直接检测的 POPs 种类较少,适用范围较窄。再次,某些目标 POPs 的检测限、灵敏度仍无法满足当前监测要求,最后,当前基于荧光技术的 POPs 检测方法在实验室中虽取得了良好的效果,但是对于实际环境的应用还存在着一定的难度,需要经受更多复杂条件的考验,如不同区域的江河湖海,生活废水,工业污水,工业污染和农田土壤等。

因此,基于荧光光谱的直接检测技术仍有以下几个方面需要完善和提高:(1)进一步探究不同环境介质中的基体对荧光光谱的影响机制,从而实现荧光光谱背景的扣除与校正。不同环境介质基体复杂,如水体中溶解性有机物、可溶盐、重金属离子,土壤中原生/次生矿物、腐殖酸、粒径分布与湿度等都会对 POPs 的荧光造成一定的干扰,采用合适的实验方法去除基体的荧光光谱干扰是实现快速检测的重点之一;(2)增强荧光信号强度,提高收集效率。环境中痕量的 POPs 的荧光信号微弱,不易被检测,开发高灵敏度的检测系统是实现信号采集的关键;(3)结合化学计量学的方法,研究光谱分离算法,开发适用于 POPs 多维荧光光谱的一阶、二阶、三阶校正方法,实现未知干扰物质存在下对物质的定性、定量分析;(4)基于荧光光谱检测技术可以着重于发展原位在线监测系统,开发小型、便携、专用的仪器,并

与传统色谱法相辅相成, 应用于大规模 POPs 分布调查或浓度内得到 POPs 污染成分、污染来源、扩散范围、污染危害程度预判, 快速提供 POPs 的定量定性分析结果, 在最短时间度等相关数据, 从而健全资源环境监测预警机制。

References

- [1] Odabasi M, Ozgunerge Falay E, Tuna G, et al. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(4): 2105.
- [2] XIE Wu-ming, HU Yong-you, LIU Huan-bin, et al(谢武明, 胡勇有, 刘焕彬, 等). *Environmental Monitoring in China(中国环境监测)*, 2004, 20(2): 58.
- [3] Beyer A, Mackay D, Matthies M, et al. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(4): 699.
- [4] Muir D C G, Howard P H. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7157.
- [5] Lammel G, Heil A, Stemmler I, et al. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11616.
- [6] Femia R, Scypinski S, Love L J C. *Environmental science & Technology*, 1985, 19(2): 155.
- [7] Chen W, Qi F, Li C, et al. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2014, 749: 296.
- [8] Wang M, Meng G, Huang Q, et al. *Chemical Communications*, 2011, 47(13): 3808.
- [9] Hernández García J, Sosa Ferrera Z, Bermejo Martín-Lázaro A J, et al. *Analytical Letters*, 1994, 27(7): 1355.
- [10] Lloyd J B F. *Nature*, 1971, 231(20): 64.
- [11] Vo-Dinh T. *Analytical Chemistry*, 1978, 50(3): 396.
- [12] Vo-Dinh T, Martinez P R. *Analytica Chimica Acta*, 1981, 125: 13.
- [13] Kerkhoff M J, Lee T M, Allen E R, et al. *Environmental Science & Technology*, 1985, 19(8): 695.
- [14] Yang X P, Shi B F, Zhang Y H, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008, 69(2): 400.
- [15] John P, Soutar I. *Analytical Chemistry*, 1976, 48(3): 520.
- [16] LI Yao-qun, HUANG Xian-zhi, CHEN Guo-zhen(李耀群, 黄贤智, 陈国珍). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1991, 36(17): 1312.
- [17] Li Y Q, Huang X Z, Xu J G, et al. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 256(2): 285.
- [18] ZHANG Ru-ping, HE Li-fang(章汝平, 何立芳). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(2): 350.
- [19] Andrade E A, Vázquez B E, López M P, et al. *Talanta*, 2000, 51(4): 677.
- [20] Inman E L, Winefordner J D. *Analytical Chemistry*, 1982, 54(12): 2018.
- [21] HE Li-fang, ZHANG Ru-ping, ZHANG Li-yan(何立芳, 章汝平, 章丽燕). *Environmental Monitoring in China(中国环境监测)*, 2012, 28(2): 32.
- [22] Rodríguez J J S, Ferrera Z S, García J H, et al. *Analyst*, 1994, 119(10): 2241.
- [23] Johnson D W, Callis J B, Christian G D. *Analytical Chemistry*, 1977, 49(8): 747A.
- [24] Talmi Y, Baker D C, Jadamec J R, et al. *Analytical Chemistry*, 1978, 50(11): 936A.
- [25] Warner I M, Christian G D, Davidson E R, et al. *Analytical Chemistry*, 1977, 49(4): 564.
- [26] Warner I M, Davidson E R, Christian G D. *Analytical Chemistry*, 1977, 49: 2155.
- [27] Wu H L, Nie J F, Yu Y J, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 650(1): 131.
- [28] Wu H L, Li Y, Yu R Q. *Journal of Chemometrics*, 2014, 28(5): 476.
- [29] Olivieri A C, Arancibia J A, Muñoz d l P A, et al. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(19): 5657.
- [30] Wentzell P D, Nair S S, Guy R D. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(7): 1408.
- [31] Bortolato S A, Arancibia J A, Escandar G M. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(21): 8276.
- [32] Yang R, Zhao N, Xiao X, et al. *Optics Express*, 2016, 24(14): A1148.
- [33] ZHANG Hui-feng, WU Hai-long, XIA A-lin, et al(张卉枫, 吴海龙, 夏阿林, 等). *Computers and Applied Chemistry(计算机与应用化学)*, 2007, 24(1): 117.
- [34] Beltrán J L, Ferrer R, Guiteras J. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 373(2-3): 311.
- [35] Bosco M V, Larrechi M S. *Talanta*, 2007, 71(4): 1703.
- [36] Wang H, Zhang Y, Xiao X. *Analytical Sciences*, 2010, 26(12): 1271.
- [37] Pedersen D K, Munck L, Engelsen S B. *Journal of Chemometrics*, 2002, 16(8-10): 451.
- [38] Jiji R D, Andersson G G, Booksh K S. *Journal of Chemometrics*, 2000, 14(3): 171.
- [39] Wu H L, Shibukawa M, Oguma K. *Journal of Chemometrics*, 1998, 12(1): 1.
- [40] Chen Z P, Wu H L, Jiang J H, et al. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2000, 52(1): 75.
- [41] WU Hai-long, LI Yong, KANG Chao, et al(吴海龙, 李勇, 康超, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2015, (11): 1629.
- [42] Carabajal M D, Arancibia J A, Escandar G M. *Talanta*, 2017, 165: 52.
- [43] Yang R, Zhao N, Xiao X, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 152: 384.
- [44] Mosburger M, Sick V. *Applied Physics B*, 2010, 99(1-2): 1.
- [45] Karlitschek P, Lewitzka F, Bünting U, et al. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 1998, 67(4): 497.

- [46] Lewitzka F, Buenting U, Karlitschek P, et al. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 1999, 3821: 331.
- [47] Rudnick S M, Chen R F. *Talanta*, 1998, 47(4): 907.
- [48] Selli E, Zaccaria C, Sena F, et al. *Water Research*, 2004, 38(9): 2269.
- [49] HE Jun, SHANG Li-ping, DENG Hu, et al(何俊, 尚丽平, 邓琥, 等). *Opto-Electronic Engineering(光电工程)*, 2014, 41(9): 51.
- [50] Lee C K, Ko E J, Kim K W, et al. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004, 158(1): 261.

Advance in the Detection Techniques of Persistent Organic Pollutants by Using Fluorescence Spectrometry

HUANG Yao^{1, 2, 3}, ZHAO Nan-jing^{1, 3*}, MENG De-shuo^{1, 3}, ZUO Zhao-lu^{1, 2, 3}, WANG Xiang^{1, 2, 3}, MA Ming-jun^{1, 2, 3}, YANG Rui-fang^{1, 3}, YIN Gao-fang^{1, 3}, LIU Jian-guo^{1, 3}, LIU Wen-qing^{1, 3}

1. Key Laboratory of Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
3. Key Laboratory of Optical Monitoring Technology for Environment of Anhui Province, Hefei 230031, China

Abstract Persistent organic pollutants (POPs) have a wide variety of species, a wide range of distribution, and have caused widespread concern for the ecological environment and human health hazards. Monitoring POPs in the environment is of great significance for pollution assessment, contaminants remediation and production management. Traditional detection methods based on chromatographic separation technology have the advantages of low detection limitation, high sensitivity and good stability, but they also have the disadvantages, such as long cycle, high consumption, and complicated process. Fluorescence spectrum analysis develops rapidly with few samples used, simple pretreatment, and non-destructive advantages. Scholars have carried out a lot of studies and formed a relatively complete method system. In this paper, the control concentrations and detection methods of POPs in current environmental standards in China are described, the application and advance of using direct, indirect fluorescence, synchronous fluorescence scanning combined with other techniques, three-dimensional fluorescence coupled with chemical multiway calibration and laser-induced fluorescence in the detection of POPs, including polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water and soil are reviewed, the latest research results are focused, the respective application of the technology is summarized, the shortcomings and areas to be improved are analyzed, and the research and application about detecting POPs directly by using fluorescence spectrometry are also discussed. This paper provides reference for the further development of rapid detection of POPs by using fluorescence spectrum.

Keywords Persistent organic pollutant; Fluorescence spectrometry; Detection techniques; Environmental pollution

(Received May 23, 2018; accepted Sep. 18, 2018)

* Corresponding author