

固相微萃取技术在环境监测中的应用进展^{*}

吴真真^{1,2,3}, 林志芬^{1,4,5}, 伊大强⁴, 殷克东¹

(1 中国科学院南海海洋研究所, 热带海洋环境动力学重点实验室, 广州 510301; 2 国家海洋局海口海洋环境监测中心站, 海口 570311; 3 中国科学院研究生院, 北京 100039; 4 同济大学环境科学与工程学院, 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 5 厦门大学海洋与环境学院, 近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要: 为了促使我国环境监测工作更加深入和细致, 得到更准确的监测结果, 对固相微萃取 (SPME) 技术在大气监测、水体监测、土壤及沉积物监测和生物监测中的应用进行了综述。根据 SPME 在测定污染物的浓度和存在形式、来源、分布和运移规律, 以及降解、转化过程等方面的特点, 提出进一步开发 SPME 原位测定技术和与大型仪器联用技术, 将有利于其测定范围和种类的增加。同时由于 SPME 技术的特点适合海洋环境介质的测定, 建议在海洋监测领域推广使用, 使我国的海洋环境监测工作更加深入和广泛。

关键词: 环境监测; 固相微萃取; 应用进展
中图分类号: X830.2 文献标识码: A

0 引言

固相微萃取 (solid-phase microextraction, SPME) 是由加拿大 Waterloo 大学的 Pawliszyn 教授于 1990 年首创的一种样品前处理方法。SPME 设备携带方便, 操作简单, 无溶剂, 测定快速高效, 抗基体干扰能力强, 并且具有较高的灵敏度和检测限^[1,2]。目前, SPME 除了在食品、药物和毒理学等研究领域得到广泛应用外, 还可用于环境领域的大气、水体、土壤和沉积物, 以及生物监测等多个方面。与国外相比, SPME 技术在我国环境监测中的应用尚未普及, 污染物测定仍以传统的固相萃取法为主, 方法繁琐并需要使用大量溶剂, 准确度和可靠性相对较差。因此, 本文对 SPME 在环境监测中的应用进行综述, 以期推进 SPME 技术在环境科学中更为广泛的应用, 使我国的监测工作更加方便快捷, 数据更加准确可靠。

1 SPME 在大气监测中的应用

SPME 可用于测定大气中的挥发性、半挥发性有机化合物的种类和浓度, 包括挥发性有机酸、醛、苯类、萘、短链脂肪烃、脂肪胺、脂肪酸 ($C_2 \sim C_5$)、挥发性卤代有机污染物和卤代

烃^[3-8]等。与传统的大气采样装置相比, SPME 技术使用体积小, 并能同时测定气体中的多种有机物成分, 可广泛用于工业废气和室内有机污染物的监测, 甚至可以延伸至真菌种类的测定^[9-11]。

1.1 工业废气中挥发性污染物的监测

SPME 与 GC/MS 联用, 是一种高效、高灵敏度的分析方法, 对于工业排放气体的定性和定量测定结果较好。例如 Domeño 等^[3]采用 SPME 技术连续测定工业废气中有机污染物的浓度, 同时测定出 75 种有机污染物, 包括 40 种烷烃、1 种烯烃、15 种醇、8 种醛、3 种酮、5 种芳香烃以及其他 3 种有机物, 为进一步提出有效的处理方法奠定了基础, 也为 SPME 技术的广泛使用奠定了基础。Namiesnik 等^[4]将 SPME 与 GC/FID 联用, 测定聚合物车间和鱼处理车间挥发性的脂肪胺, 包括甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺、三甲胺和三乙胺。他们分别测定了 5 处地点的脂肪胺浓度, 将其与短时间暴露量和 8 h 平均允许最大值比较, 发现约有 20% 超过环境标准。

1.2 室内有机污染物的监测

顶空 SPME 分析法与 GC/MS 联用, 可以连续、实时测定室内易挥发有机污染物。Pacolay 等^[5]用这种方法测定室内的乙二醇、乙二醛和甲基乙二醛, 发现使用 PDMS/DVB 纤维的 SPME 具有良好的重现性和灵敏度, 并可以 24 h 连续测定室内的有机物质量浓度, 标准曲线的范围可达 $11 \sim 222 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。Morten 等^[6]实时测定了博物馆室内隔板等木材挥发甲酸和乙酸的质量浓度, 检测限分别为 $28.9 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $5.3 \text{ mg}/\text{m}^3$; 并发现捐款箱散发的甲酸和乙酸质量浓度分别为 $507.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $930.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 单位面积挥发速率分别为 $94.1 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $172.5 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 远远超过了博物馆可以接受的水平。Li 等^[7]发现使用混合相涂层 carboxen/PDMS 的 SPME 技术可以很好地测定空气中的二氯甲烷 (DCM), 最低检测质量浓度可达 $0.01 \mu\text{g}/\text{L}$ 。同时比较了传统的木炭管法和 SPME 技术, 测定了 3 个实验室条件下的 DCM 溶剂蒸气背景值: 传统木炭管法分别为 $17 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 2 次未检出; SPME 技术分别为 $34 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $4 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $6 \mu\text{g}/\text{L}$, 检测限低于传统方法。以上实验说明, SPME 技术弥补了传统方法监测品种单一、操作复杂、检测限较高等不足, 可广泛用于室内有机污染物的测定。

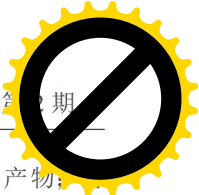
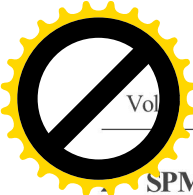
1.3 真菌种类的测定

由于真菌在代谢过程中会挥发出特定的代谢产物, 因此可以用 SPME 技术监测特有的挥发性物质, 以确定真菌种类。Fiedler 等^[9]使用 SPME 检测真菌培养基上层空气, 测定出 150 多种挥发性物质, 发现了青霉菌、曲霉菌、镰刀霉菌和白霉菌等 12 种细菌。Demyttenaere 等^[10,11]使用 SPME/HSSE/GC/MS 联用技术测定了培养基上层空气, 发现镰刀霉的有毒物种 *F. sambucinum* 和 *F. sporotrichioides* 在生物合成的代谢过程中产生挥发性 trichodiene, 而 *F. graminearum* 产生的挥发性代谢物是完全不同的倍半萜烯, 因此很容易通过测定其代谢产物来区分镰刀霉的菌种是否有毒。采用类似的方法, 实验人员还在不同的培养基上发现青霉菌的毒性菌种代谢物与无毒菌种代谢物显著不同: 毒性青霉菌产生大量的 (+)-aristolochene 和 β -elemene 等物质, 无毒性菌种的代谢产物主要为 ethyl-2-hexenoate 和 *E*- β -caryophyllene 等。由此推测, 可以通过检测其特征代谢产物来确定细菌的种类和毒性, 从而深入开展 SPME 技术在细菌种类测定方面的应用。

^{*} 收稿日期: 2007-08-01

作者简介: 吴真真, 助理工程师, 在职博士研究生, 从事海洋环境污染化学研究; 林志芬 (通讯作者), 研究员, 博士, 从事海洋环境污染化学研究, lzhi fen@scsio.ac.cn.

基金项目: 国家自然科学基金面上基金项目 (20677063); 国家自然科学基金重大项目 (40490264); 广东省自然科学基金项目 (5003680); 广州市科技计划项目 (2007J1-C0241); 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室开放基金项目 (MEL0504); 同济大学长江水环境教育部重点实验室开放基金项目 (YRWEF07004)



SPME 在水体监测中的应用

目前, SPME 在水体监测中的应用最为广泛, 测定的化合物种类较多, 有双酚 A、苯酚等有机酚类化合物^[12-14], 氯仿等卤代烃类化合物^[15, 16], 杀虫剂^[17-19]、除草剂^[20, 21]等农药类化合物, 钴、镍^[22]和锡、汞、铅等有机金属化合物(丁基锡和苯基锡, 甲基汞和汞离子, 有机铅)^[23-25], 以及其他包括多环芳烃^[26, 27]、二乙基己基邻苯二甲酸酯^[28]、含硝基芳香烃的爆炸物^[29]、邻苯二甲酸酯^[30]、硫化物^[31]、甲基异丁基醚(MTBE)^[32]等常见的有机污染物。

2.1 水体中污染物的浓度及存在形式监测

SPME 监测水体中污染物的浓度和存在形式, 目前应用较多的是顶空 SPME 与 GC/MS 联用测定水体中的有机氯化物及重金属。Xu 等^[17]采用顶空 SPME 与 GC/MS 联用技术, 同时测定了我国山东半岛莱州湾和胶州湾近岸水中乙草胺、异丙甲草胺和丁草胺的质量浓度。其中乙草胺和异丙甲草胺的质量浓度分别低于 78.5 ng/L 和 35.6 ng/L; 丁草胺则除 1 个样品中含量低于质量标准外, 其他均未检出。Luis 等^[23]使用 SPME 与 GC/ICP/MS 联用的方法, 分别测定了开放海域、San Lorenzo 海滩、造船厂近岸海域以及封闭的码头内海水中甲基汞和无机汞的含量。发现造船厂附近和封闭的码头内海水中甲基汞质量浓度(分别为 33.2 ng/L 和 77.0 ng/L)远远高于开放海域和 San Lorenzo 海滩(0.390 ng/L 和 4.46 ng/L); 而无机汞的质量浓度最低为 3.1 ng/L(开放海域), 最高达 129 ng/L(造船厂近岸海域)。测定结果表明, SPME 技术的灵敏度较高, 不仅可以准确测定水质中污染物的浓度, 而且可以测定有机物的存在形式。

2.2 水体中污染物的来源、分布和运移规律监测

在测定污染物浓度的基础上, SPME 技术可以进一步用来监测污染物的来源、分布和运移规律。Guitart 等^[32]使用 SPME 技术调查了英国 Tamar 河口地区 17 个站点的甲基异丁基醚(MTBE)的浓度, 发现水体中的 MTBE 的来源与城市机动车和港口内船舶的活动有关。MTBE 主要分布于村庄和码头附近的站点(质量浓度为 79~83 ng/L), 其最高值出现在一个船舶活动频繁的半封闭海港, 质量浓度高达 194 ng/L。水中 MTBE 浓度的降低则是由于水体交换和大气与水面的气-液交换, 这是移除河口和近岸水中 MTBE 浓度的主要过程。Jiang 等^[25]将 SPME 与 GC/QSIL/FPD 联用, 监测了我国主要沿海城市丁基锡类化合物的分布, 数据表明从北部的大连湾至南部的广西北海 12 个城市的 19 个站位水体中, 只有黄岛养殖区水域 3 种丁基锡全部未检出, 其余站位均存在一定浓度的丁基锡类化合物。其中青岛北海造船厂附近海域三丁基锡(TBT)质量浓度高达 976.9 ng/L, 超过美国 EPA 颁布的咸水中急性中毒浓度值 1 倍多; 另外, 部分码头和造船厂附近水域 TBT 质量浓度超过其慢性中毒浓度值。徐媛^[26]等采用 SPME 技术测定了大连市 3 处近岸海水中多环芳烃的含量, 发现水样中均含有萘, 质量浓度为 438~559 ng/L。取自海水浴场的水样较为清洁; 取自码头的水中除萘外, 还发现有大量茚、芘、苯并[g, h, i]芘和苯并[a]芘, 其中苯并[a]芘的质量浓度达 5 495 ng/L, 超出我国海水水质标准 1 倍以上。从文献数据综合来看, 污染物通常来源于人类活动频繁的区域, 在海流的作用下扩散, 经历各种移除过程后浓度降低。实验数据表明, 在

人类活动少的区域, 会存在一定浓度的污染物最终产物; 人类活动频繁的区域污染物浓度通常超过水质标准。

3 SPME 在土壤和沉积物监测中的应用

SPME 可用于测定土壤和沉积物中目标化合物的浓度, 从而监测有机物污染物的降解、迁移和转化过程。同时, SPME 还可以用于沉积物孔隙水中有机污染物的测定等。

3.1 代谢物降解过程的监测

Luan 等^[33]将 SPME 与 GC/MS 联用, 监测了多环芳烃(PAHs)茚、菲、芘的降解过程。发现茚、菲、芘在细菌菌团作用下降解过程中共形成了 17 种痕量代谢产物, 其中茚的降解产物为 1-羟基茚、2-羟基茚、3-羟基茚、9-羟基茚、茚酮和邻苯二甲酸, 菲和芘的降解产物包括羟基菲、四羟基菲、二羟基芘、甲酯和内酯等。测定结果表明, SPME 与 GC/MS 联用是一种快速方便、实时监测代谢产物浓度变化的有效方法, 有助于研究细菌降解 PAHs 的过程, 从而进一步增强其生物修复功效。

3.2 污染物的浓度及迁移转化过程的监测

Carvalho 等^[34]采用 SPME 与 GC/MS 联用的方法测定了沉积物中丁基锡类化合物, 选用一前一后质谱法(MS/MS), 获得低至 0.3~1 pg/g 的质量比, 测得葡萄牙 Sado 河口地区沉积物中的三丁基锡严重超标。刘稷燕等^[35]测定了冬季圆明园富海的底泥样品, 发现其中一丁基锡的质量比平均为 19.7 ng/g, 而三丁基锡的质量比平均只有 0.46 ng/g。有机锡主要来源于公园中游船的三丁基锡防污涂料, 在没有游船活动的季节, 水中三丁基锡的含量大大低于一丁基锡, 说明已有的三丁基锡大部分转化为一丁基锡。Halasz 等^[36]采用 SPME 技术为预处理方法, 分析了原 TNT 车间表层、次表层土壤和地下水中的爆炸物含量, 测得表层土壤中 TNT、2-ADNT 和 4-ADNT 的质量比分别为 20 256 mg/kg、42 mg/kg 和 40 mg/kg, 而在次表层土壤和地下水中, 质量比分别降至 26 mg/kg、1.46 mg/kg、1.78 mg/kg 和 0.7 mg/kg、0.6 mg/kg、1.06 mg/kg。数据表明, 这些污染物能够在自然界广泛传播, 并深入至地下水层。

3.3 沉积物孔隙水中疏水性有机污染物的测定

SPME 技术的出现, 大大提高了人们对沉积物孔隙水的监测水平, 以及强疏水性有机碳(HOCs)的检测限和灵敏度。Lee 等^[37]研究表明, SPME 是一个平衡萃取过程, 试样体积和 HOCs 的相对分子质量大小对其检测限没有影响, 同时 HOCs 的疏水性越强, 其质谱检测限越高。在具有聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂层的 SPME 光纤上, HOCs 的疏水性越强, 其吸附量越大。其次, SPME 可以将所有萃取出来的 HOCs 转移到气相色谱进行分析, 从而大幅提高样品的检测灵敏度。因此 SPME 可以用来测定复杂介质中的分配系数^[37]。并且 SPME 样品使用量少, 使测定孔隙水中疏水性有机碳的有效浓度成为可能^[38]。King 等^[39]采用 SPME 与 GC/MS 联用的方法测定了沉积物不同深度孔隙水中的多环芳烃, 发现 4 个环的化合物浓度最高, 荧蒽和芘分布最广, 萘在许多样品中占优势, 而 5 个和 6 个环的化合物浓度低于方法检测限。孔隙水中的总 PAHs 浓度随在沉积物中的深度不同而差别很大, 最高质量浓度为 742 ng/L, 出现在 50~52.5 cm 深度之间。孔隙水中污染物的测定用通常方法难以解决, SPME 测定方法简单可行, 数据准确, 是沉积物孔隙水浓度测定的重要手段。



SPME 在生物监测中的应用

SPME 可以把繁琐的样品准备步骤简化为 1 步,这种从复杂样品分析物中直接、选择性地萃取能力,扩大了其在生物分析领域的应用范围^[40],但相对于水质监测,SPME 在生物监测方面的应用较少^[41]。Mishra 等^[42]运用 SPME 技术监测生物体内的甲基汞和汞离子。Mzoughia 等^[43]测定了贻贝中的有机锡(包括一丁基锡、二丁基锡和三丁基锡)。Natalia 等^[44]测定了动物组织中的 POPs(持久性有机污染物)类化合物,包括有机氯农药(OCPs)、多氯联苯(PCBs)、多氯代萘(PCNs)等。SPME 技术具有原位取样、易于萃取和分析全部萃取物的特点,因此可以进行活体监测实验,这在评估污染物对生物体的暴露水平和生物体对污染物的富集效应等领域起到了不可替代的作用。

4.1 污染物对生物体暴露水平的评估

Woods^[45]将 SPME 用于仿生技术,测定烃类树脂的生物利用性和毒性,发现液态树脂在水中的浓度足以引起水生生物 *Daphnia magna* 急性中毒。SPME 仿生途径提供了一种生物体外的放映工具,在复杂烃类化合物的环境危险评估中,有助于减少利用动物活体进行实验。Parkerton 等^[46]利用 SPME 模拟了生物富集石油烃的过程,SPME 快速吸附、高灵敏度和可重复使用的特点,使这种模拟成为可能。采用 SPME 测定了水样中生物可利用的石油烃量,发现其与观测到的虹鳉鱼毒性实验具有相关性,因此,可以使用 SPME 的测定数据来评估受到石油烃污染的水生生物毒性,以模拟复杂而不甚准确的生物毒性实验。Amorim 等^[47]利用 SPME 顶空分析来测定生物呼出气体中含有的化学物质,并把它作为生物监测的指示剂,来评价环境暴露水平,代替传统的入侵式取样方法。

4.2 生物体对污染物富集效应的评价

Mishra 等^[42]利用 SPME 技术评价了生物体对汞的富集效应,将 SPME/GC/MS 联用,分别测定了海水、沉积物以及生物体中的总汞、甲基汞和无机汞。测得 Trans-Thane creek 地区(Mumbai, India)3 个海水样品中总汞的质量浓度范围为 5~10 ng/L,沉积物中总汞的质量浓度范围为 0.17~1.54 ng/g。他们测定了鱼、虾、双壳类动物和蟹 4 种海洋生物体中的总汞质量浓度,其中鱼和虾中总汞质量浓度相对较低,分别为 45 ng/g 和 82 ng/g,双壳类动物和蟹类中的总汞质量浓度则分别高达 407 ng/g 和 295 ng/g。研究还表明,生物体中甲基汞的量占总汞的 50%~90%,无机汞的量仅占 1%~30%。在进一步研究中,Mishra 等^[48]运用 SPME 技术测定了上述海洋生物中甲基汞和三丁基锡的含量,进而评估人们由于摄食海洋生物而具有的潜在危险。对所有污染物风险的计算表明,食用海洋鱼类的危险指数为 0.07(95th percentile),食用鱼、蟹、虾和双壳类动物的综合危险指数为 0.4,均低于安全标准。从以上实验看出,研究人员将 SPME 技术灵活运用到各种生物体的监测工作中,为开展生物体对污染物富集效应的评价奠定了数据基础。

5 结 论

SPME 能准确快速地测定介质中的有机物浓度,监测其形态、结构、分布和运移规律等,从而反映环境质量状况和发展趋势,为环境管理、污染源控制、环境规划等研究提供科学依

据。SPME 分析技术无溶剂、抗干扰能力强的特点,使其应用于越来越多的研究领域。但就目前状况来看,SPME 技术的优点并未得到充分发挥。

1)SPME 的萃取作用依赖于萃取头涂层涂料的合成,而目前商品化的涂层种类只有 PDMS、PA、CW/DVB、PDMS/DVB、XAD、PPESK 等几种,这对于测定种类繁多的有机物来说是远远不够的。因此研究新的萃取涂层,特别是针对某种待测组分的涂层很有必要。

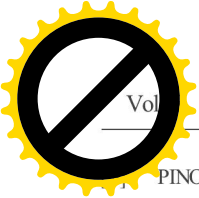
2)目前在环境监测工作中,SPME 的应用主要局限于实验室测定,待测组分的检测条件与在自然界中的条件并不相同,特别是对于易挥发的有机物来说,其真实浓度已经发生了变化。因此,实验室测定与在野外现场的环境监测相比还有一定的差距,SPME 原位技术的发展十分必要。将 SPME 技术推广到野外现场,做到原位、即时测定污染物的种类和浓度,是 SPME 在环境监测中的 1 个发展方向之一。

3)SPME 通常与 GC/MS 联用测定各种有机污染物,也有部分研究人员将毛细管 SPME 与液相色谱联用,用于测定沸点较高的有机物,还有人将 SPME 与 GC-ICP-MS、SPME-GC/TSD、GC-ECD、GC-ECNI-MS 或 GC-NPD 等仪器联用,大大增加了可分析的物质种类。充分开展与多种仪器联用测定有机物污染物,也是 SPME 应用的发展方向之一。

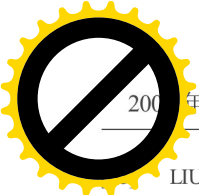
4)海水中含有的离子多,有机污染物的浓度低,这种被测物质浓度低而基体效应大的状况使得海水中物质的测定十分困难。SPME 技术的特点恰好能够克服这些困难,使进一步详细研究海洋生态环境状况成为可能。国外对海洋生态环境中有机污染物的测定做了一些研究,但我国目前在海洋环境中使用 SPME 技术测定污染物的研究尚在初始阶段。如果将 SPME 技术推广至整个海洋领域,则十分有利于使我国的海洋环境监测工作更加深入和广泛。

References(参考文献):

- [1] MUSTEATA F M, PAWLISZYN J. Bioanalytical applications of solid-phase microextraction[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26(1): 36-45.
- [2] MALIK A K, KAUR V, VERMA N, et al. A review on solid phase microextraction-high performance liquid chromatography as a novel tool for the analysis of toxic metal ions[J]. *Talanta*, 2006, 68: 842-849.
- [3] DOMÉNECH C, FCA M G, CAMPO L, et al. Sampling and analysis of volatile organic pollutants emitted by an industrial stack[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 524: 51-62.
- [4] NAMIESNIK J, JASTRZEBSKA A, ZYGMUNT B. Determination of volatile aliphatic amines in air by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography with flame ionization detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1016: 1-9.
- [5] PACOLAY B D, HAM J E, WELLS J R. Use of solid-phase microextraction to detect and quantify gas-phase dicarbonyls in indoor environments[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1131: 275-280.
- [6] MORTEN R S, GLASTRUP J. Acetic acid and formic acid concentrations in the museum environment measured by SPME-GC/MS[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(24): 3909-3916.
- [7] LI K, SANTILLI A, GOLDTHORP M, et al. Solvent vapour monitoring in work space by solid-phase micro extraction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 83: 83-91.



- PINO V, AYALA J H, GONZÁLEZ V, et al. Determination of the alkyl- and methoxy-phenolic content in wood extractives by micellar solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2007, 73(3): 505-513.
- [9] FIEDLER K, SCHÜTZ E, GEH S. Detection of microbial volatile organic compounds (MVOCs) produced by moulds on various materials[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2001, 204: 111-121.
- [10] DEMYTTENAERE J C R, MORIÑÁN R M, KIMPE N D, et al. Use of headspace solid-phase microextraction and headspace sorptive extraction for the detection of the volatile metabolites produced by toxigenic *Fusarium* species[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1027: 147-154.
- [11] DEMYTTENAERE J C R, MORIÑÁN R M, SANDRA P. Monitoring and fast detection of mycotoxin-producing fungi based on headspace solid-phase microextraction and headspace sorptive extraction of the volatile metabolites[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 985: 127-135.
- [12] MOUSAVI M, NOROOZIAN E, HERAVI M J, et al. Optimization of solid-phase microextraction of volatile phenols in water by a polyaniline-coated Pt-fiber using experimental design[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 581: 71-77.
- [13] MARIA P, MARIA L, CARMEN G J, et al. Development of a solid-phase microextraction method for the analysis of phenolic flame retardants in water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1124: 11-21.
- [14] SIMÕES N G, CARDOSO V V, FERREIRA E, et al. Experimental and statistical validation of SPME-GC-MS analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(3): 501-510.
- [15] JUAN P M S, CARRILLO J D, TENA M T. Fibre selection based on an overall analytical feature comparison for the solid-phase microextraction of trihalomethanes from drinking water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1139: 27-35.
- [16] CHO D H, KONG S H, OH S G. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography[J]. *Water Research*, 2003, 37(2): 402-408.
- [17] XU X Q, YANG H H, WANG L, et al. Analysis of chloroacetanilide herbicides in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 591(1): 87-96.
- [18] CHÁFER-PERICÁS C, HERRÁEZ-HERNÁNDEZ R, CAMPÍNS-FALCÓ P. In-tube solid-phase microextraction-capillary liquid chromatography as a solution for the screening analysis of organophosphorus pesticides in untreated environmental water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1141: 10-21.
- [19] DEROUICHE A, DRISS M R, MORIZUR J P, et al. Simultaneous analysis of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water by headspace solid-phase microextraction with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1138: 231-243.
- [20] MUGHARI A R, VÁZQUEZ P P, GALERA M M. Analysis of phenylurea and propanil herbicides by solid-phase microextraction and liquid chromatography combined with post-column photochemically induced fluorimetry derivatization and fluorescence detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 593(2): 157-163.
- [21] RODRÍGUEZ I, RUBÍ E, GONZÁLEZ R, et al. On-fibre solid-phase microextraction for the determination of acidic herbicides in water samples by gas chromatography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 537(1): 259-266.
- [22] VARINDER K, ASHOK K M. A new method for simultaneous determination of Co(II), Ni(II) and Pd(II) as morpholine-4-carbodithioate complex by SPME-HPLC-UV system[J]. *Talanta*, 2007, 73(3): 425-430.
- [23] LUIS R B S, JORGE R E, JOSÉ I F M, et al. Mercury speciation analysis in sea water by solid phase microextraction-gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry using ethyl and propyl derivatization. Matrix effects evaluation[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(1): 59-66.
- [24] KAUR V, MALIK A K. A new method for simultaneous determination of Co(II), Ni(II) and Pd(II) as morpholine-4-carbodithioate complex by SPME-HPLC-UV system[J]. *Talanta*, 2007, 73(3): 425-430.
- [25] JIANG G, ZHOU Q, LIU J, et al. Occurrence of butyltin compounds in the waters of selected lakes, rivers and coastal environments from China[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 115(1): 81-87.
- [26] XU Yuan(徐媛), LIU Wenmin(刘文民), ZHAO Jinghong(赵景红), et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using stir bar sorptive extraction-gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (分析化学), 2005, 10: 1401-1404.
- [27] HABIB B, ESMAEIL B, ALI E H. An aniline-based fiber coating for solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water followed by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1152: 168-174.
- [28] NOUR K, FERNANDO G T, LUIS M P D. Determination of diethylhexyl phthalate in water by solid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography[J]. *Talanta*, 2006, 69(5): 1095-1099.
- [29] GUAN W N, XU F, LIU W M, et al. A new poly(phthalazine ether sulfone ketone)-coated fiber for solid-phase microextraction to determine nitroaromatic explosives in aqueous samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1147(1): 59-65.
- [30] CHEN Haidong(陈海东), XIAN Qiming(鲜鸣), ZOU Huixian(邹惠仙), et al. Application of solid-phase microextraction and gas chromatography to the analysis of phthalic acid esters in water[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (分析实验室), 2006, 25(3): 32-36.
- [31] VIMAL K B, KEN A T, JOHN T. Determination of sulfonamide antibiotics in wastewater: A comparison of solid phase microextraction and solid phase extraction methods[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1131: 1-10.
- [32] GUITART C, BAYONA J M, READMAN J W. Sources, distribution and behaviour of methyl tert-butyl ether (MTBE) in the Tamar Estuary, UK[J]. *Chemosphere*, 2004, 57: 429-437.
- [33] LUAN T G, YU K S H, ZHONG Y, et al. Study of metabolites from the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by bacterial consortium enriched from mangrove sediments[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 2289-2296.
- [34] CARVALHO P N, PINTO L F, BASTO M C P, et al. Headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry method for butyltin analysis in sediments: Optimization and validation[J]. *Microchemical Journal*, 2007, 87(2): 147-153.



- LIU Jiyan (刘稷燕), JIANG Guibin (江桂斌). Determination of butyltin compounds in sediments by headspace solid phase microextraction and capillary gas chromatography with flame photometric detector using quartz surface-Induced luminescence [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (分析化学研究简报), 2001, 29(2): 158-160.
- [36] HALASZ A, GROOM C, ZHOU E, et al. Detection of explosives and their degradation products in soil environments [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 963: 411-418.
- [37] LEE B, GAN J, LIU W, et al. Evaluation of Kd underestimation using solid-phase microextraction [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37: 5597-5602.
- [38] HAWTHORNE S B, GRABANSKI C B, MILLER D J, et al. Solid-phase microextraction measurement of parent and alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons in milliliter sediment pore water samples and determination of KDOC values [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 2795-2803.
- [39] KING A J, READMAN J W, ZHOU J L. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 523(2): 259-267.
- [40] MUSTEATA F M, PAWLISZYN J. Bioanalytical applications of solid-phase microextraction [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26: 36-45.
- [41] NATALIA F U, ELISA B G, ALFREDO S M. Sample handling strategies for the determination of persistent trace organic contaminants from biota samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 590: 1-16.
- [42] MISHRA S, TRIPATHI R M, BHALKE S, et al. Determination of methylmercury and mercury (II) in a marine ecosystem using solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 551: 192-198.
- [43] MZOUGHIA N, LESPESB G, BRAVOB T M, et al. Organotin speciation in Bizerte lagoon (Tunisia) [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 349: 211-222.
- [44] NATALIA F U, GIUSEPPE C, ELISA B G, et al. Solid-phase microextraction as a clean-up and preconcentration procedure for organochlorine pesticides determination in fish tissue by gas chromatography with electron capture detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1017: 35-44.
- [45] WOODS R W, LETINSKI D J, FEBBO E J, et al. Assessing the aquatic hazard of commercial hydrocarbon resins [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 66: 159-168.
- [46] PARKERTON T F, STONE M A, LETINSKI D J. Assessing the aquatic toxicity of complex hydrocarbon mixtures using solid phase microextraction [J]. *Toxicology Letters*, 2000, 112: 273-282.
- [47] AMORIM L C A, CARDEAL Z L. Breath air analysis and its use as a biomarker in biological monitoring of occupational and environmental exposure to chemical agents [J]. *Journal of Chromatography B*, 2007, 853: 1-9.
- [48] MISHRA S, BHALKE S, SARADHI I V, et al. Trace metals and organometals in selected marine species and preliminary risk assessment to human beings in Thane Creek area, Mumbai [J]. *Chemosphere*, 2007, 69: 972-978.

Development of solid phase micro-extraction for the environment monitoring

WU Zhen-zhen^{1,2,3}, LIN Zhi-fen^{1,4,5}, YIN Da-qiang⁴,
YIN Ke-dong¹

(1 Key Laboratory of Tropical Marine Environmental Dynamics, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 2 Haikou Marine Environmental Monitoring Central Station, State Oceanic Administration, P. R. China, Haikou 570311, China; 3 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 4 Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China; 5 State Key Laboratory of Marine Environmental Science, College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The present paper describes a method known as the solid phase micro-extraction (SPME) to determine the organic compounds in monitoring the environment. In comparison with the existing technologies, SPME offers more advantages, such as simplicity, speed and greater sensitivity. It has been widely used for monitoring different phases, e.g. air, water, soil and sediment, as well as biological purposes. In air monitoring, the combination of SPME with GC/MS can be used to identify 75 contaminants, including 40 alkanes, 1 alkene, 15 alcohols, 8 aldehydes, 3 ketones, 5 aromatics, and 3 miscellaneous ones. In quantifying determinants, SPME's sensitivity can be made far greater than that made by using traditional methods. In water monitoring, SPME could be combined with GC/MS, GC/FID, or HPLC to determine many kinds of contaminants, such as volatile phenols, halogenated hydrocarbons, etc. In some trials, SPME can be used to determine concentrations of methyl mercury, inorganic mercury, methyl tert-butyl ether (MTBE), tributyltin (TBT), and benzo[a] pyrene in aquatic environment, in which the biggest value is 77.0 ng/L, 129 ng/L, 194 ng/L, 976.9 ng/L and 5495 ng/L, respectively. In soil and sediment trials, it is used to monitor changes of metabolite concentrations throughout the degradation processes, to monitor transition rules of organic compound, and HOCs in milliliter sediment pore water. So far, researchers have worked out the measured contaminants by using 95 % of concentration data, of which the hazard index is 0.07 for fish within the safe limits. Therefore, on the basis of obtaining concentrations of different specifications by SPME, the research groups could analyze the contaminants as to their origins, their surface appearance, and the ways of their distribution. Furthermore, they are also trying to find the changing tendency of the whole biota environment and assess the hazard to human beings. Needless to say, further applications and new improvements of SPME remain to be discussed in detail.

Key words: environment monitoring; solid phase microextraction (SPME); application and development

CLC number: X830.2

Document code: A

Article ID: 1009-6094(2008)02-0087-05