

专论与综述

试纸法在环境检测中的应用和展望

高文皓¹, 余萍^{1*}, 郭鹏瑶¹, 刘永亮²

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159; 2 浙江中实检测技术有限公司, 浙江 金华 321000)

[摘 要] 试纸法具有现场快速测试污染物的特点, 已经被应用于许多领域。文章综述了试纸法在不同领域的研究进展, 介绍了目前各试纸法对特征污染物的测试效果; 同时对该方法在环境检测中各领域的应用进行了展望。

[关键词] 试纸; 环境检测; 研究进展

[中图分类号] X830.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2016)08-0077-02

Application and Prospect of Test Paper Method in Environmental Testing

Gao Wenhao¹, Yu Ping^{1*}, Guo Pengyao¹, Liu Yongliang²

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159;

2. Sino-lab Testing Tech, Jinhua 321000, China)

Abstract: Test paper has the characteristics of the scene quickly test pollutants; have been applied in many fields. The paper reviews the research progress in different areas of the test paper method, the paper introduces the test method to test the characteristics of the pollutant effect; At the same time its application in environmental testing method is discussed.

Keywords: test paper; environment examination; research progress

1 国内外现状

近年来, 随着我国国民经济的快速发展和科技的进步, 人们的生活水平得到了不断提高, 物质条件得到了极大的丰富, 居住条件也得到了不断的改善。如何能够快速准确地检测各种环境污染物, 对于预防事故的发生, 减少或消除各种安全隐患起着非常重要的作用。常规的仪器分析方法针对环境污染物需要较长时间的样品采集, 运输, 交接, 再经实验室分析后方可得到测定结果, 该类方法具有很高的测定精度和检出限^[1], 但是对仪器依赖程度高, 对人员专业性要求高, 且操作较为繁琐费时, 不能满足现场快速测定的需求。试纸法由于携带方便、操作简单、测定速度快等特点, 在现场的快速测定中发挥越来越重要的作用。目前试纸法已广泛应用于食品、水质、农业、医疗卫生等各个领域, 也在一些其它领域开始发挥作用。

2 试纸法概述

试纸的制作方法比较简单, 一般是将显色剂配成溶液, 浸渍到纸基上, 以适当的方法进行干燥, 如自然晾干、冷风吹干、烘干以及真空干燥等。测定时试纸与被测物接触的方式有自然扩散、抽拉通过、被测样品滴落试纸上或者是直接将试纸插入溶液等^[2]。样品与试纸接触后, 在试纸上发生化学反应, 试纸的颜色发生变化或产生高度梯度, 然后通过标准比色卡或标尺比较, 进行目视定性或半定量分析。试纸法成本低廉、检测速度快, 而且具有一定的灵敏度以及专一性, 携带方便, 操作简便, 方法可复制性强。

2.1 试纸法在食品分析中的应用

我国食品安全事件频频发生, 民众充满着各种猜疑, 这种现象严重打压我国食品行业的发展^[3], 因此在食品领域使用试纸法快速测定污染物含量可以预判食品安全的指标, 对打击食品领域的违法犯罪, 保障民众的健康有重要的意义。

纪淑娟等^[4]以定性分析中速滤纸作为材料, 选用 4 % 的 TTC 溶液浸泡试纸 40 s, 真空干燥 60 min, 全程避光操作, 研制了能够快速检测牛乳中抗生素的 TTC 检测试纸。刘坚等^[5]与 4 个国家粮食质量监督机构, 会同两家免疫层析试纸开发厂商, 使用稻谷、玉米两种受黄曲霉素 B₁ 污染的原始样本, 用高效液相色谱法与免疫层析试纸法对粮食中黄曲霉素 B₁ 测定方法进行了对照研究, 对免疫层析试纸法进行了可行性验证。结果表明免疫层析试纸法和高效液相色谱法的相符率可达 90.5 % 以上; 免疫层析试纸操作简单、检测准确、方便快速, 可用于现场快速检测和初筛粮食中的黄曲霉素 B₁。程楠等^[6]建立检测食品中过氧化氢残留的试纸快速检测法, 以 3 mm 层析滤纸为载体使试纸能够在 3 s 内对过氧化氢残留进行迅速地半定量检测, 通过测定 25 组样品中过氧化氢的残留量验证其应用性。张洁等^[7]以慢速定性滤纸为载体, N-1 萘基乙二胺盐酸盐作为显色剂, 通过对氨基苯磺酸不同的加入量控制 pH, 分别研制了针对牛乳和水体的亚硝酸盐快速检测试纸, 在乳体系最低检出限为 0.4 mg/L, 在水体系为 0.2 mg/L。4 ℃ 避光

保存条件下保质期可达 30 d。

2.2 试纸法在水质检测中的应用

20 世纪 70 年代后, 随着全球工业的发展和社会经济的繁荣, 大量的工业废水和城市生活废水排入水体, 水体污染日益严重, 水体污染直接危害到公众健康安危, 影响到经济可持续性发展。特别是近年来水体污染突发环境事件频发, 严重影响人们的饮用水安全, 影响巨大, 能在事件发展的早期甚至萌芽期就监测到污染物的浓度变化最为关键^[8]。因而, 发展现场水质快速检测技术极具应用价值, 其中试纸法可能是其中应用最广、研究最为活跃的技术之一。

徐正龙^[9]研制了测定水中重金属铅和镉的新型试纸, 铅试纸基于在 pH=5.5 乙酸钠-乙酸溶液中, 铅离子与 4-(2-吡啶偶氮)-间苯三酚(PAR)反应, 试纸条由黄色变为淡粉色, 用该试纸测定制酸废水、电镀废水结果与火焰原子吸收光谱法无显著性差异; 镉试纸的制作将滤纸条经罗丹明 B 溶液浸泡, 在酸性条件下, 镉离子与碘离子反应生成(CdI₄)²⁺, 再用制作的试纸条与(CdI₄)²⁺反应, 试纸由粉色变为紫色, 用于测定冶炼废水、电镀废水中镉的含量, 结果与原子吸收光谱法无显著性差异。赵秀杰等^[10]将生物染色剂孔雀绿(BG)浸渍在定量滤纸上制备成铅检测试纸并研究了试纸与 Pb(II) 的反应条件, 结果表明, 在水样中依次加入抗坏血酸、KI 和 HNO₃, 调解其浓度分别为 0.010、0.15、0.40 mol/L, Pb(II) 与试纸上的生物染色剂孔雀绿生成绿蓝色的三元离子络合物 BG₂[Pb₄], 该络合物的颜色与水样中 Pb(II) 浓度成正比, 对 Pb(II) 的检出限为 0.50 mg/L, 水样中的一般干扰离子可用 0.5 % 的半胱氨酸掩蔽。该试纸对 Pb(II) 具有良好的选择性, 测定重复性好, 操作过程简单, 完全可以满足水样中 Pb(II) 的现场快速检测需要。郭玉香等^[11]研制了一种快速检测环境水体中重金属镉的试纸, 在水样中添加抗坏血酸和碘化钾, 使其浓度分别为 0.005 mol/L 和 0.15 mol/L, 使用 HNO₃ 调节水样 pH=0.4~1.0, Cd(II) 与试纸反应生成蓝色络合物, 颜色深浅与水样中 Cd(II) 浓度成正比。战春梅等^[12]试验制作了铝的检测试纸, 并对其进行了应用性验证。将试纸于水杨基荧光酮浸泡液中浸泡 10 min, 经两次浸泡, 60 ℃ 下干燥 15 min 后放在光电测色仪中, 在波长 560 nm 下检测, 反应时间为 6min。所得到的标准曲线在 0~1 ug/mL 的铝含量范围内有较好的线性关系, 试纸法与铬天青 S 分光光度法检测结果两者之间差异无统计学意义。段博等^[13]根据二苯碳酰二肼分光光度法测定铬的原理, 经过比较筛选, 研制了一种用于检测环境水中重金属铬的试纸。

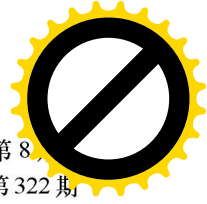
2.3 试纸法在农业检测中的应用

我国农业发展过程中对化肥和农药的使用是非常普遍的, 特点有使用强度大, 频率高, 但效率较低^[14]。大量的化肥和农药的残留不仅造成严重的环境污染, 还易危害人体健康。在农业领域建立快速的检测方法在控制环境污染, 保障农产品质量和维护人体健康等方面有着积极意义。试纸法因其价格低廉、方便快捷、操作简单、易携带等特点成为一个不错的选择。

[收稿日期] 2016-03-08

[基金项目] 沈阳理工大学废水治理技术重点实验室开放基金资助课题; 国家自然科学基金青年项目(21207093); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划(LJQ2014023)

[作者简介] 高文皓(1992-), 男, 四川成都人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境分析与监测。*为通讯作者。



周荣灵等^[15]探讨了试纸与单宁反应的最佳条件,提出了Fe(SCN)₃-壳聚糖试纸法快速检测高粱中的单宁的方法,结果表明,在pH=7.0~9.0的条件下,单宁与试纸上的显色物质反应生成紫红色稳定化合物,试纸颜色深浅与样品中单宁浓度成正比,通过标准色阶图谱比较确定单宁浓度。刘畅等^[16]研制了基于酶抑制剂的速测试纸检测果蔬中的农药残留。该试纸以鸭血浆胆碱酯酶为检测用酶,2,6-二氯酚乙酸钠为底物。反应后根据颜色变化目测判断农药残留情况,强阳性,弱酸性和阴性的颜色分别为白色、浅蓝色和蓝色。该方法检测只需13 min,检出限在0.001~6 mg/kg之间。沙凌杰等^[17]通过结球甘蓝、白菜和黄瓜的田间试验,研究了用反色仪-硝酸根试纸法田间现场速测黄瓜、白菜和结球甘蓝叶柄汁液硝酸根含量与土壤硝酸根含量、施氮量、蔬菜食部硝酸盐含量和产量的关系。张晓梅^[18]比较了反射仪-K⁺试纸法、原子吸收光谱法、ICP-AES法测定烟株叶脉汁液中的K⁺含量的三种方法,确定反射仪-K⁺试纸法测定烟株钾含量的可行性及最佳测定范围。

2.4 试纸法在医疗卫生中的应用

我国医疗卫生领域常规检测手段操作较为繁琐,对人员基本素质要求较高,试纸法的应用使医疗卫生中一些种类检测变得简单易用,较低的学习成本和无需额外的辅助设施将推动试纸法在该领域被更大程度的开发。

丁蔚芳等^[19]使用成分单一的牛血清白蛋白为模板病毒,以胶体金标记兔抗血清(即大龄平免疫球蛋白多抗)作为检测示踪物,并分别将BSA和葡萄球菌A蛋白印记到硝酸纤维素膜上制成检测线和对照线,通过一系列工艺创制和组装配套,首次成功制备了一套完整的大菱鲆抗体快速检测试纸。结果表明本试纸检测抗体的特异性与敏感性均很高,与ELISA方法相当,而且使用方便,不需要专业技能和额外的试剂辅助仪器设备,5 min内即可用肉眼获得观察结果,很适用于基层生产操作及户外调研用。阙方琦^[20]等以一定规格的层析滤纸为载体,对乳糖胆盐培养基成分进行改良,加入吸附剂以便吸附被检液体,将改良培养均匀整合在滤纸上(为定性层析滤纸),在无菌条件下干燥制成试纸,将原来操作繁琐、耗物耗时,出结果慢的发酵管检测法改良配方和工艺,将其试纸化,达到使用方便、操作简单、快速检测的目的。本研究结果表明,纸片法检测污水中粪大肠菌群与试管发酵法检测结果符合率为97.2%,基本能够满足实际使用要求。王丽等^[19]利用比色法的原理制备了组胺检测试纸,对显色体系进行了筛选,对试纸法的制备条件进行了研究,并制备了标准比色卡,通过与国标法进行比较,对试纸进行评价。试纸检测结果与国标法检测结果相吻合,数据的重现性较好。肖治理等^[21]为建立快速检测猪尿等样品中盐酸克伦特罗(CL)的胶体金免疫层析试纸方法,用柠檬酸三钠还原氯金制备了胶体金,将其标记抗CL单克隆抗体,制备了金标抗体;以CL-人血清白蛋白(HSA)为包被抗原、羊抗鼠IgG为质控线二抗制成胶体金试纸,优化了胶体金颗粒粒径,标记抗体用量和pH等各项参数,最终确定胶体金粒径为15 nm,每毫升胶体金溶液中添加20 μg抗体,胶体金溶液pH为7.4,金标抗体稀释液为添加0.1%牛血清白蛋白(BSA)的0.05 mol/L磷酸盐缓冲液(pH=7.4),金标抗体喷涂量为50 μL/cm²,CL-HSA和羊抗鼠IgG包被浓度分别为0.5 mg/mL和2 mg/mL,研制的CL胶体金试纸检测限为3 ng/mL,与莱克多巴胺、沙丁胺醇等六种β-兴奋剂类药物无交叉反应,对42份猪尿样品的检测结果与市售酶联免疫(ELISA)试剂盒的符合率为100%试纸无需仪器辅助,操作简单,可在5 min内完成,适用于对残留进行现场检测。

2.5 试纸法在其它领域中的应用

根据检测物质的不同,试纸法在很多方面都得到应用,随着时代的发展和科技的进步,越来越多的人在更高技术含量的领域对试纸法进行了探索。

张文泽等^[22]以滤纸的多级纤维结构为模板,通过物理气相沉积蒸镀30 min的银膜制备了SERS试纸,最低检测限可以达到10⁻¹⁰ mol/L,暴露于空气中可在9 h内保持SERS活性,采用密闭氮气可使其在保存30 d后活性不发生明显改变,使SERS检测应用于日常生活生产成为可能。杨洪宝等^[23]设计合成了以罗丹明为母体的探针分子RCu,可实现对Cu²⁺选择性识别,在HEPES缓冲溶液(2×10⁻⁵ mol/L, pH=7.4)的测试体系中RCu本身无颜色,加入Cu²⁺后溶液变为粉红色,而且加入其它常见金属阳离子无颜色变化。探针分子识别较低浓度的Cu²⁺,检出限可达6.37×10⁻⁸ mol/L。同时探针分子可用于试纸化检测,对水样中的Cu²⁺可实现低浓度的检测,具有一定的实用价值。车红霞等^[24]借助便携式光电测色仪实现首次以试纸法检测方法代替传统的试管检测法对乳过氧化物酶的定量检测分析,以反光值的检测指标,从缓冲液pH、四甲基联苯胺(TMB)浓度、过氧化氢(H₂O₂)浓度、和表面活性剂四个方面,优化筛选检测试纸的最佳制作条件;通过精密度试验,最低检测浓度与试管检验法相关性分析,评价试纸检测法的可靠

性和准确性。

3 展望

试纸法是一种应用于现场的快速检测方法,凭借简便的操作,低廉的成本,较强的可复制性等特点在食品、水质、农业、医疗卫生等各个领域的检测都具有广泛的应用。

(1)发现新型显色剂和灵敏度高的显色体系的建立为试纸法现场快速的准确检测提供更好的保障;

(2)引入有机试剂和多元络合物,增强显色剂的稳定时间,延长试纸的保质期,促进光度分析的发展;

(3)加入适量的表面活性剂,改善反应的稳定性,提高检测方法的灵敏度,加快反应的响应速度,增强待测物质与显色剂的反应信号;

(4)寻找恰当的掩蔽剂,最大可能的排除干扰离子的影响,提高检测方法的准确度。

由传统的定性或半定量检测逐渐转化为准确的定量分析,为试纸法的应用提供了广阔的发展空间。开发其它检测项目高效的显色体系,研究并制作更多具有优良性能的试纸,从而在灵敏度、检测范围,反应时间上有更大程度的突破和更好的发展前景。

参考文献

- [1]周焕英,高志贤,崔晓亮.试纸法在食品水质及其它快速检测中的应用[J].解放军预防医学杂志,2003,21(2):148-151.
- [2]蔡文亨,张佳,赵杰,等.试纸法在食品及水质检测领域中的应用[J].安徽农业科学,2015,43(3):214-216.
- [3]刘昱璋,朱培武.我国食品安全科普现状与对策建议[J].安徽农业科学,2015,43(30):321-323.
- [4]纪淑娟,浩森,李东华.TTC法检测牛乳中抗生素快速检测试纸的制作[J].食品工业科技,2009,30(03):322-327.
- [5]刘坚,熊宁,刘利,等.免疫层析试纸快速检测粮食中黄曲霉素B₁的验证研究[J].河南工业大学学报(自然科学版),2011,32(5):51-57.
- [6]程楠,董凯,何景,等.食品中过氧化氢残留快速检测试纸的研制与应用[J].农业生物技术学报,2013,21(0):1403-1412.
- [7]张洁,陈晓敏,徐桂花,等.亚硝酸盐快速检测试纸的研究[J].食品科技,2010,35(8):344-349.
- [8]易颖.水质现场快速检测技术研究[D].湘潭:湘潭大学化工学院,2013:1-58.
- [9]徐正龙.测定水中重金属的新型试纸研制[D].沈阳:沈阳理工大学环境与化学工程学院,2013:1-76.
- [10]赵秀杰,徐应明,费学宁,等.生物染色剂试纸法快速测定水样中的Pb(II)[J].农业环境科学学报,2006,25(4):1006-1009.
- [11]郭玉香,徐应明,孙有光,等.试纸法快速检测水体中重金属铜[J].农业环境科学学报,2006,25(2):541-544.
- [12]战春梅,田然,郑冬梅,等.试纸法快速检测水中铝含量的研究[J].食品工业,2015,36(3):295-297.
- [13]段博,袁斌,吕松.试纸法快速检测水中重金属铬[J].工业水处理,2008,28(10):68-70.
- [14]樊蓬勃.我国农业污染现状与防治进展[J].经营管理者,2014(30):384.
- [15]周荣灵,曾娜,代宇,等.试纸法快速测定高粱中单宁的研究[J].分析试验室,2013,32(7):36-39.
- [16]刘畅,路磊,李书谦,等.试纸法快速检测果蔬中有机磷及氨基甲酸酯类农药残留[J].中国食品学报,2012,12(6):154-158.
- [17]沙凌杰,李正英,朱丽,等.反射仪-硝酸根试纸法现场速测蔬菜硝酸盐水平及其应用[J].农业环境科学学报,2005,24(5):994-999.
- [18]张晓梅.烟草含钾量反射仪-钾离子试纸法快速测定研究初报[J].农业基础科学,2006,22(6):142-145.
- [19]丁蔚芳,柴书军,刘庆堂,等.大菱鲆疾病早期快速检测方法-胶体金免疫层析试纸的研制与建立[J].中国工程科学,2012,14(2):8-13.
- [20]阙方琦,马乐好,权立敏.粪大肠菌群快检试纸的研制及其效果观察[J].中国消毒学杂志,2007,24(3):229-231.
- [21]肖治理,余建华,雷红涛,等.盐酸克伦特罗快速检测胶体金试纸的研制[J].现代食品科技,2013,29(8):2004-2010.
- [22]张文译,肖鑫泽,刘学青,等.表面增强拉曼试纸的制备及保真性[J].高等学校化学学报,2013,34(13):1385-1388.
- [23]杨洪宝,杜健军,邹立,等.染料探针分子对水中铜离子的可视化识别及试纸化应用[J].化工学报,2015,66(2):591-596.
- [24]Hong-xia CHE, Bo TIAN, Li-na BAI, et al. Development of a test strip for rapid detection of lactoperoxidase in raw milk[J]. Zhejiang Univ-Sci B (Biomed & Biotechnol), 2015, 16(8): 672-679.

(本文文献格式:高文皓,余萍,郭鹏瑶,等.试纸法在环境检测中的应用和展望[J].广东化工,2016,43(8):77-78)