

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2025071301

CSTR:32061.14.hjhx.2025071301

杨婧, 程捷, 李雯倩, 等. 环境异味物质分析中的样品前处理技术进展[J]. 环境化学, 2025, 44(10): 3829-3845.

YANG Jing, CHENG Jie, LI Wenqian, et al. Recent development on sample pretreatment in analysis of odorous substances in environment: A review[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (10): 3829-3845.

环境异味物质分析中的样品前处理技术进展*

杨婧 程捷 李雯倩 郭学文 练鸿振**

(生命分析化学全国重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京大学现代分析中心, 南京, 210023)

摘要 环境中异味污染问题日益受到关注, 异味物质的精准识别、分析检测与高效治理是改善人居环境质量、保障公共健康的核心挑战, 开展异味物质的识别与监测具有重要意义. 本文介绍了环境中异味物质的来源与特性, 系统综述了异味物质的分析方法, 探讨了采样技术的应用特点, 详细描述了新型功能化吸附材料在异味物质富集分离中的研究进展. 通过总结国内外近年来异味物质分析方法学与实际环境中的应用成果, 本文还进一步展望了异味物质分析检测技术的发展趋势.

关键词 异味物质, 功能化材料, 样品前处理, 固相萃取.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Recent development on sample pretreatment in analysis of odorous substances in environment: A review

YANG Jing CHENG Jie LI Wenqian GUO Xuwen LIAN Hongzhen**

(State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, School of Chemistry & Chemical Engineering and Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract Environmental odor pollution has attracted increasing attention, and the precise identification and monitoring as well as effective control of odorants are central challenges in improving living environment quality and safeguarding public health. Therefore, the recognition and analysis of odorants are of great significance. This paper introduces the sources and characteristics of environmental odorants, systematically reviews analytical methods for odor detection, discusses the application features of sampling techniques, and elaborates on the research progress of novel functionalized adsorption materials in the enrichment and separation of odorants. By summarizing domestic and international progress in odorant analysis methodologies and their practical environmental applications in recent years, this review explores future development trends in odorant analysis technologies.

Keywords odorous substances, functional materials, sample pretreatment, solid phase extraction.

2025年7月13日收稿(Received: July 13, 2025).

* 国家自然科学基金(22176085, 21874065)和国家重点研发计划(2024YFF0618100)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22176085, 21874065) and National Key R&D Program of China (2024YFF0618100).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 025-83686075, E-mail: hzlian@nju.edu.cn

异味物质是一类可通过嗅觉感知并对感官产生显著影响的化合物,由此产生的异味污染是公众投诉最强烈的环境问题之一。这类物质尤其是恶臭物质通常具有挥发性,不仅直接干扰人体感官体验,还可能引发头痛、呕吐等不适症状^[1-2]。部分异味物质属于有毒挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs),可能危害呼吸系统、免疫系统,甚至具有致癌、致畸等风险^[3],同时还会对心理健康造成负面影响,导致情绪压力与睡眠障碍^[4]。除此之外,异味污染的成因和组分复杂,存在时效性和不确定性,会破坏生态环境,恶化水质、影响水生生物,并通过大气扩散导致二次污染等^[5]。由此可见,开发灵敏、准确的异味物质检测技术对保障公共健康和环境安全具有重要意义^[6]。

味道和气味化合物(taste and odor compounds, T&O)是异味物质的重要组成部分,根据其气味特征可分为土腥/霉变类、草腥/木本类、沼泽/含硫类、鱼腥/腐臭类、药用/酚类、含氯/漂白类、芳香/蔬果/花卉类、化学/碳氢化合物类等,不同类别的化合物具有独特的感官特性和来源^[7]。气味阈值浓度(odor threshold concentration, OTC)是人类嗅觉系统能够感知某种气味物质的最低浓度,异味物质的浓度是否达到 OTC 影响着生物机体对它的感觉。大部分气味剂的 OTC 非常低,通常在万亿分之一以下:以典型的恶臭物质土臭素(geosmin, GSM)、2-二甲基异莰醇(2-Methylisobornoel, 2-MIB)和 β -紫罗兰酮为例,它们的 OTC 值分别为 4.00、15.00、7.00 ng·L⁻¹ ^[8-9]。因此,要对含量极低的异味物质进行分析,必须采用具有高灵敏度的检测技术。同时,环境样品基质复杂,目标物浓度低且易受干扰,还需要根据不同样品的性质,选择合适的样品前处理技术联用检测手段,以实现目标物的高效分离与分析。2023 年, Qiu 和 Ouyang 课题组^[10]详细综述了以消毒副产物为主的异味物质在饮用水中的分析检测方法进展。目前,被研究最多的消毒副产物是三卤甲烷、卤乙酸、游离氯、氯胺及醛类,还有分子量更大、结构更复杂的芳香族卤代物^[11-12]。在 2021 年, Salemi 课题组^[9]详述了水中 GSM 和 2-MIB、甲氧基吡嗪衍生物、卤代苯甲醚及其他异味物质检测的常规样品制备及消除方法。胡冠九等^[13]则从环境空气科学监管的角度综述了其中异味物质的监测、评价与溯源方面的进展。

近年来,高性能的新型功能化吸附材料在异味物质的分析中表现出良好的潜力,通过可调控的孔隙结构、高比表面积以及表面功能基团的设计,可以显著提高对目标物的萃取选择性和效率。Ma 课题组和 Chen 课题组^[14]介绍了基于新型功能化材料的消毒副产物分析的样品前处理技术。本文以除消毒副产物以外的更加广泛的异味污染物作为目标分析物进行综合评述,关注各种样品前处理手段,特别聚焦基于新型功能化微纳材料在环境异味物质分析检测中的研究进展。

1 环境中的异味物质(Odororous substances in the environment)

异味物质是环境中一类重要的感官污染物,其低感知阈值和高挥发性使其能够通过嗅觉系统对感官产生显著影响。异味物质既有硫化氢(H₂S)、氨气(NH₃)等无机小分子,又包括大量有机物,如含硫化合物(硫醚类、硫醇类),含氮化合物(吡啶、胺类、酰胺类),含卤素衍生物(卤代烃),烃类(烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃)以及含氧有机物(醇、醛、酮、酚、酯、有机酸等)^[15]。

异味物质可分为自然来源和人为来源两大类:在自然环境中,硫、碳、氮等元素在生物地球化学循环中起到了重要作用^[16]。火山喷发等地质活动释放硫磺味气体,森林中的枯枝落叶和土壤有机质中进行的生物代谢会产生霉味。水果成熟或腐烂过程中释放的酯类、醇类等也可能带来不适气味。有趣的是,榴莲(*Durio zibethinus* L.)是典型的富含异味物质的食品,其气味常被描述为混合了甜味、腐臭味和硫化物气味。但它备受争议,因为这些异味物质在不同人群的感官下会引发截然不同的体验:一些认为其气味令人不适,而另一些人则对其香气着迷,这些挥发物从感官的角度影响着消费者对产品的接受度。在人类活动中,食品生产企业产生的异味物质主要来源于加工、贮存和废物处理环节,包括醛类、酮类、硫醇类等,其产生机理涉及梅拉德反应和微生物代谢^[17]。酒厂的发酵、蒸馏和陈酿过程可能生成 H₂S、醛类、酯类和酚类化合物,带来刺激性气味;医疗行业中,麻醉剂(如异氟烷)和消毒剂(如甲醛)会释放刺鼻的化学气味;农业活动中,肥料分解、农药挥发和畜禽养殖会产生 NH₃、H₂S 和甲烷;矿山开采和矿石处理会释放二氧化硫、硝烟和挥发性有机物;工业生产中,化工厂、橡胶厂和造纸厂排放苯、甲苯、H₂S 和氯气等异味物质^[18]。金属硫化物(FeS、MnS 等)引起水体变黑^[16],在这些含硫黑臭废水中,挥发性有机硫化合物是气味的主要来源,其中 H₂S、甲基硫醇、二甲基硫化物等是主要气味剂^[16-19]。日

常生活中, 烹饪油烟、汗液分解和垃圾填埋生成醛类、酮类、异戊酸、 NH_3 和硫醇; 香精香料中的麝香、吡啶和醛类在高浓度时可能产生腥臭或刺鼻气味。

在不同 T&O 化合物的类别中, 土腥/霉变类化合物, 如 GSM、2-MIB 和三氯苯甲醚 (trichloroanisole, TCA), 主要来源于藻类代谢产物, 是水体异味的主要来源之一。草腥/木本类化合物, 包括顺-3-己烯-1-醇、顺-3-己烯乙酸酯和 β -紫罗兰酮等, 具有青草或木质气味, 常见于森林和草地环境中。沼泽/含硫类化合物, 如 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪 (2-Isobutyl-3-methoxy pyrazine, IBMP)、2-甲氧基-3-异丙基吡嗪 (2-Isopropyl-3-methoxy pyrazine, IPMP) 和二甲基二硫化物, 通常产生腐烂植物或沼气异味, 常见于沼泽地和污水处理厂。鱼腥/腐臭类化合物, 如胺类及烷基烯醛化合物 (如反式-2,4-庚二烯醛), 多与水体污染和有机质分解相关。药用/酚类化合物, 常来源于杀虫剂、除草剂和消毒剂。含氯/漂白类化合物, 如游离氯、次氯酸和氯胺, 呈现漂白水或氯气味, 大多与饮用水处理过程相关。芳香/蔬果/花卉类化合物, 包括高分子量醛类化合物, 常见于植物挥发物中。化学/碳氢化合物类, 如甲基叔丁基醚, 呈现煤油或化学异味, 主要与工业排放相关^[7,20]。

异味物质的分子量通常 <300 Da, 与分子量小 (50—200 Da)、高挥发性的 VOCs 相比, 异味物质则更关注低 OTC 下的嗅觉效应^[18], 两者来源高度重叠, 既有区别又有联系。具体而言, 异味物质的多相赋存状态 (气态、液态及固态) 与化学特性 (如极性、挥发性及反应活性) 决定了其感官性质、被感知强度以及对环境和健康的影响。以气温的影响为例, 高温环境会显著提升异味物质的挥发性和气相占比, 从而增强人体对其的感知。研究表明, 同一地区的夏季与冬季相比, 半挥发性的邻苯二甲酸酯类化合物对人体的暴露量最大相差 6 倍^[21]。当温度从 25 °C 升至 80 °C 时, 车厢内空气中内分泌干扰物的气相浓度可增加 18—16000 倍^[22]。根据不同环境下异味物质的特性和检测需求, 可以选择不同精度的分析方法对其进行检测或感知, 在满足实际应用需求的同时, 提高效率和资源利用率。

2 异味物质的分析方法概述 (Analytical methods for odorous substances)

2.1 感官法

感官法作为基础的分析手段, 主要包括嗅阈值法 (Threshold odor numbers, TON)、嗅味层次分析法 (Flavor profile analysis, FPA)、嗅味等级描述法 (Flavor rating assessment, FRA)^[23]。在此方法中, 嗅辨员是核心执行者, 也是决定测试结果的关键因素, 他们一般具有敏锐且经过专业训练的嗅觉系统, 能够对异味样本进行主观感知、定性判断与级别划分。感官描述由许多因素决定, 包括嗅辨员对熟悉气味的个人敏锐度^[24]。嗅辨员的应用场景涵盖环境监测、工业安全与质检、食品质控与研发、刑侦分析等领域^[25]。例如, 他们通过嗅辨环境中恶臭污染源辅助执法与溯源, 参与应急监测; 负责检测工业产品的异味, 推动生产工艺优化; 分析食品香气成分、评估香精配方等。另外, 嗅辨犬的嗅觉灵敏度比人类高出成千上万倍, 在复杂的环境中能够捕捉到微弱的气味分子, 可以检测到浓度极低的爆炸物气味。经过专业训练的嗅辨犬能够通过选择性注意力机制, 从复杂混合物中准确识别目标气味。例如, 在混合气味训练中, 嗅辨犬对可卡因主要气味标志物的检测率从 63% 提升至 72%, 而对爆炸物混合物的检测率更是从 19% 显著提高到 100%, 它们在爆炸物与毒品检测、医疗搜救等领域具有不可替代的优势^[26-27]。

感官分析法操作简便, 成本低廉, 优势在于嗅辨员对气味的灵敏感知, 可以弥补仪器监测的盲区。但是该方法无法避免主观感知差异, 检测人员受外界环境影响大, 其状态导致嗅觉产生波动, 从而影响结果的准确性和重复性, 并且缺乏对检测限、线性范围等检测性能的定量评估。

2.2 传感器法

传感器技术的发展推动了气味检测的创新, 衍生出半导体法、电化学法等多种传感检测手段, 涵盖金属氧化物半导体传感器、导电聚合物传感器^[28]、石英晶体微天平、电化学传感器^[29]、光纤传感器、催化燃烧传感器等^[30]。采用铕离子 (Eu^{3+}) 后修饰的以铟 (In) 为中心离子的金属有机框架 (metal organic frameworks, MOF) 作为荧光探针 (In-MOF) 可以检测溶液和蒸汽中的苯系物 BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene), 各种 BTEX 化合物所发出独特颜色的光跨越绿色和蓝色两个主要区域, 由此制备了相应的荧光试纸用于快速区分 BTEX^[31]。本课题组^[32]基于 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) 与 L-半胱氨酸作用诱导铈掺杂硫化锌量子点点间聚集导致的增强瑞利散射与 TNT 阴离子猝灭跃迁发射诱导

的色度可视信号的变化,发展了一种杂化比率化学传感器,并用于简单、灵敏与选择性的传感与成像水中 TNT. 基于分子印迹技术的电化学传感器可以快速、灵敏地检测水中 GSM, 定量检测低至 $5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 电极在 $5\text{—}200 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内提供了 GSM 检测的分析曲线^[33].

传感器法检测异味物质具有灵敏度高、检测速度快、稳定性好、便携性好和适应性强等优点,但存在对复杂气体成分的选择性有限、环境依赖性强、定量分析能力不足和使用寿命有限等缺点.

2.3 电子鼻/舌法

气味分子的结构差异导致气味变化,生物嗅觉系统中的嗅觉受体依据其基因编码能够识别不同类型的气味. 电子鼻和电子舌技术的引入,实现了感官评估的客观化与科学化,成为鉴定气味活性化合物的有效工具. 其中,电子鼻借助传感器接触气味产生电信号,形成响应谱以区分气味,实现对混合气味的定性或定量分析,电子舌则模仿生物味觉,利用传感器感知化学物质,并通过计算机分析得出感官信息^[34-35]. 随着电子芯片技术进步,电子鼻和电子舌将向微型化和集成化方向发展. 例如, Wang 等^[36]研发的基于大规模整体集成纳米管传感器阵列的仿生嗅觉芯片,结合人工智能技术,能够灵敏地区分多种气味,并成功应用于“机器狗”的嗅觉系统,提升了其环境感知能力. 然而,建立气味和成分之间的相互关联,从而判断某种产生气味的化学物质仍然是一个挑战.

2.4 色谱法

鉴于前已述及的异味物质的特点,分析技术必须具有高灵敏度和选择性且能够定量,色谱法是最常用的技术之一^[9]. 而 OTC 低的异味物质多为挥发性或半挥发性有机物,气相色谱及联用技术是检测的重要手段,主要包括气相色谱-质谱联用(Gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)、气相色谱-红外光谱联用(GC-infrared spectroscopy, GC-IR)、气相色谱-离子迁移谱联用(GC-ion mobility spectrometry, GC-IMS)以及全二维气相色谱(GC×GC)等^[37]. Tian 等^[38]利用 GC-MS 鉴定自来水中的 2-MIB、GSM、IPMP 和 IBMP, 四种物质的检测限(Limit of detection, LOD)为 $0.3\text{—}0.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 定量限(Limit of quantitation, LOQ)为 $1\text{—}3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 本课题组^[39]利用 GC-MS 技术,对药物中间体 2-氯乙基苯基硫化物中的 6 种杂质进行了分析,包括 1,2-二氯乙烷、硫酚、二乙基丙二酸酯、三丁胺、二苯基二硫醚和 1,2-二硫代苯乙烷. Ho 和 Bhat^[40]汇总了多项采用 GC-MS 开展的研究,发现榴莲中鉴定的挥发性化合物主要包括 16 种酯类、14 种含硫/含氮化合物、9 种醇类、6 种酸类以及 5 种碳氢化合物. 胡豆(*Pithecellobium jiringa*)和巴克豆(*Parkia speciosa*)是两种广泛使用于东南亚菜系中的臭豆科植物,它们在不同成熟阶段的挥发性香气成分具有显著差异, Aiskin 等^[41]为监测其成熟过程中挥发性成分的变化,利用气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-flame ionization detector, GC-FID)与 GC-MS 详细鉴定化合物并定量分析,采用基于质谱的电子鼻技术非靶向采集挥发性成分的数据,通过多变量统计方法将质谱数据转换为“数字指纹”,用于快速区分样品. Wang 等^[42]建立的 GC-QQQ-MS 技术可同时分析饮用水中 51 种异味化合物,包括有机硫化物、醛类、苯类、酚类、醚类、酯类、酮类、含氮杂环化合物、2-MIB 和 GSM. Jiao 等^[43]采用现场分析技术和 GC-IMS 法获得气味挥发组分谱,采用 GC-MS 对挥发物进行定性鉴定,以及对目标气味剂的定量分析,该研究将两种检测手段结合,全面地描述了农药生产过程中复杂挥发性恶臭物质的情况.

气相色谱嗅觉(Olfactometry, O)探测在气味评价和关键贡献成分的鉴定中有很大的应用潜力^[44], GC-O-MS 技术相较于 GC-MS 增加嗅觉检测器单元,由色谱分离出样品的挥发性化合物,送入人类嗅觉器官或嗅觉检测器进行分析,由此可以提供直观的感官体验,帮助研究人员更准确地识别和分析样品中的气味成分并建立气味和成分之间的相关性^[45]. Oliveira 等^[24]利用 GC-O-MS 技术系统鉴定了硅胶奶瓶中 45 种 VOCs, 不仅定量检测化合物,还通过嗅辨员描述气味特征,将硅胶奶瓶中主要检测到的醛类化合物描述为柠檬酸、脂肪、不愉快、昆虫和塑料味. 某些气味化合物的浓度即使低于质谱检测的 LOQ,但仍可以通过嗅觉检测到它们的气味. 除此之外, Denk 等^[46]采用 GC-O 和 GC×GC-MS/O 技术对玩具中的挥发性提取物进行分析,共鉴定出 26 种气味活性化合物,包括芳烃和酚类化合物,例如多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 萘和 1,2-二氢萘等.

高效液相色谱(High performance liquid chromatography, HPLC)技术同样适用于分析具有特殊气味的化合物,尤其是沸点较高、热稳定性较差的化合物. 本课题组利用 HPLC 方法对工业生产及其废弃物中可能产生的异味物质分析方法进行了较多的研究,如:通过反相(Reversed-phase, RP)-HPLC 同时

检测具有刺激性芳香气味的邻苯二甲酸酐及其相关杂质苯甲酸等^[47]、甲基苯甲酸类中邻甲基苯甲酸、间甲基苯甲酸和对甲基苯甲酸^[48]、抗氧化剂 Irganox 1425 中的 2,6-二叔丁基苯酚^[49]和对苯醌二肟及其相关杂质对亚硝基苯酚^[50]等。

液相色谱与质谱联用(LC-MS)具有更高的灵敏度和选择性,能够准确鉴定和定量复杂样品中的微量成分, Suh 等^[51]通过电膜萃取,利用液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)分析尿液中 BTEX 的 4 种代谢物 N-乙酰基-S-苯基-L-半胱氨酸、马尿酸、甲基马尿酸和苯甲酰甲酸,方法的 LOD 为 0.3—2 ng·mL⁻¹, LOQ 为 2—50 ng·mL⁻¹. Hofstetter 等^[52]以超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS)为检测平台,利用 3-硝基苯基胍衍生化策略对具有风味活性的多酚类、酯类、醛类、酮类和有机酸类进行分析,对苹果汁中关键风味分子进行了快速、灵敏的统一定量.以疏水性气味物反式-2-己烯醛和己醛为例,其 LOD 分别为 0.004 μmol·L⁻¹ 和 0.03 μmol·L⁻¹, LOQ 分别为 0.014 μmol·L⁻¹ 和 0.068 μmol·L⁻¹.

2.5 其他方法

拉曼光谱中的表面增强拉曼光谱(Surface enhanced Raman scattering, SERS)技术具有无损检测、高灵敏度和快速分析的优点,通过拉曼特征峰的分析能够实现气味物质的定性鉴别,并结合光谱强度与浓度的回归关系进行定量分析,可以应用于甜、苦、酸、鲜及混合气味物质的检测中^[53]. Shen 等^[54]提出了乙酸分子在纳米银表面的吸收模型.但是拉曼光谱的信号易受荧光干扰而影响检测准确性,限制了 SERS 技术在异味物质检测中的广泛应用。

核磁共振法(Nuclear magnetic resonance, NMR)可以解析分子结构,通过氢谱(¹H-NMR)或碳谱(¹³C-NMR)可以检测含硫化合物(如硫醚)、醛类(如甲醛)或芳香烃(如乙基苯)等物质特定官能团的信号^[55]. Zhang 等^[56]基于¹H-NMR 建立了区分干腌火腿风味类型的方法,共鉴定了 5 种火腿中 33 种带电荷的代谢物,其中,谷氨酸、赖氨酸、丙氨酸和亮氨酸是干腌火腿风味的主要贡献者,乳酸对酸味起主要作用,核苷酸及其衍生物、糖类、生物碱和其他代谢物对风味的影响较小.他们还以经过训练的评估小组对 5 种火腿的酸味、苦味、甜味、鲜味、咸味、余味和整体风味进行了评价. Truzzi 等^[57]利用¹³C-NMR 法识别特征信号,建立了不同植物油的化学指纹库,可以实现对掺假植物油的快速准确识别.以薰衣草、香茅、迷迭香和橙子等精油进行实验,在 20 个精油商品中检测出 4 个样本存在掺假行为,并准确识别了掺入的植物油类型.但是在样品基质效应、信号重叠等因素的影响下,NMR 法的准确性不如传统的定量分析方法。

酶联免疫法(Enzyme linked immunosorbent assay, ELISA)在异味物质检测应用中需将其化学特性与抗原/抗体特异性等免疫学原理结合进行设计. Chung 等^[58]建立了检测 2-MIB 和 GSM 的特异性 ELISA 方法. Sanvicens 等^[59]筛选出 As78/C9-OVA 为抗血清/包被抗原,以 IgG-HRP 作为酶标抗体,测定葡萄酒木塞中污染物 TCA, IC₅₀ 值为 0.53 μg·L⁻¹, LOD 为 0.044 μg·L⁻¹,对 TCA 有较高特异性.此种方法灵敏度高、快速、满足现场检测的需求,但需要依赖半抗原设计,且基质效应影响较大,易于出现假阳性或假阴性的结果。

实时荧光定量 PCR(Polymerase chain reaction, PCR)可以分析与臭味物质相关生物的基因表达,徐晓庆等^[60]基于荧光定量 PCR 技术对蓝藻产生的 2-MIB 进行定量分析,有助于提前预警水源地的臭味问题,保障水质的安全和质量.目前已开发了针对 GSM 和 2-MIB 生产者的 qPCR 引物,但这些引物只能检测部分产生 GSM 和 2-MIB 的蓝藻菌株,需要多种引物对才能满足常规监测需求^[61].

3 异味物质分析中的样品制备(Sample preparation in odor analysis)

样品制备已成为一个被学界和业界所接受的涵盖采样、运输保存、实验室前处理,有时也涵盖分析检测等连续流程的广义术语.异味物质分析的可靠性依赖于合理、规范的样品制备流程,而高效的采样及样品前处理技术是其中的关键步骤。

3.1 采样技术

3.1.1 全气体采样技术

美国环境保护署(Environmental protection agency, EPA)制定的 TO-15 标准方法中涉及环境空气中有害 VOCs 的分析,推荐泰德拉(Tedlar)气袋和苏马罐(Summa canister)采样,联用 GC-MS 进行分析。

气袋和罐采样法属于针对目标物无选择性提取的技术,对气体进行“整体捕获”,适用于基质纯净、保留完整挥发性成分的场景。

Tedlar 气袋由聚氟乙烯(Polyvinyl fluoride, PVF)薄膜制成,其他材质的气袋还包括铝箔复合膜、聚全氟乙丙烯袋(Fluorinated ethylene propylene, FEP)、聚酯薄膜袋、Fluode 袋等。采样人员可以根据不同材质气袋的耐用性能和适用气体或场景进行选择或定制,尤其需要确保气袋的化学惰性和低吸附性。有研究发现新 Tedlar 气袋中存在的挥发物会影响污水环境中采样后的气味评估,应当对气袋进行加热和清洗的预处理,以减少背景材料排放对气味测量的影响^[62]。据报道,大多数化合物在 10 h 内可以保持相对稳定,但在长时间存储中扩散和吸附会导致化合物的损失^[63]。Zhu 等^[64]比较了一种新型镀金属 FEP 采样袋与传统聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)(俗称特氟龙)采样袋在采集动物饲养场中臭气样本时的背景杂质差异,并对比了 4 种典型臭味 VOCs(乙硫醇、丁酸、异戊酸和对甲苯酚)的回收率。

Summa 罐是空气监测中常用于采集和存储 VOCs 气体的一种采样罐,其惰性内壁可以减少化合物的损失,适合需要长期保存的样品。和莹等^[65]用苏马罐在城市环境中对空气采样 6 次,通过预浓缩仪-GC-MS 联用的方法进样分析,每次检出化合物的个数在 76—79 之间,其中甲醛、乙醛、丙酮、异丙醇、丙醛等挥发物的体积分数最高。Lu 等^[66]通过 Summa 罐采样等方法,定量分析了两家染料厂的 VOCs 排放,识别了工厂生产线的排放特征,评估了废气处理设施的效果。

3.1.2 动态吹扫富集技术

吹扫捕集(Purge & Trap, P&T)和闭环回路气提法(Closed loop stripping analysis, CLSA)是 VOCs 分析中常见的前处理方法,核心步骤包括吹扫、吸附和解吸附,随后目标物进入检测器分析。

P&T 使惰性气体连续通过样品吹脱出 VOCs,使其在吸附剂或冷阱中被捕获,再进行分析测定^[67]。吹扫时间和温度是影响方法回收率和灵敏度的重要因素之一,需要根据目标化合物的性质和样品基质进行参数优化。李光辉等^[68]采用 Summa 罐采样-预浓缩/GC-MS 测定了环境空气中的 45 种卤代烃。胡冠九等^[69]对比了苏马罐采样结合配备冷阱预浓缩仪的 GC-MS 与配备 Tri-bed 浓缩器的便携式 GC-MS 对相同 VOCs 的定量结果,具有可比性,但两者采样方式(苏马罐为瞬时式,便携设备多为富集式)和色谱柱极性的差异可能导致检出物质种类或响应值的偏差,在实际监测中需根据需求选择。

CLSA 的主要装置包括气泵、样品瓶、采样管等,冷凝装置和加热模块的加入可以减少基质中水蒸气等组分的干扰。在闭合循环回路中,气体吹脱出样品瓶中的分析物并反复吹扫,由此实现对低浓度成分的富集,以提高检测灵敏度^[70]。

3.1.3 传统吸附剂采样技术

在传统的分离及样品前处理技术中,蒸馏利用沸点差异分离挥发性组分,液相提取基于分配系数的差异萃取目标物^[71],超声与微波辅助提取则有效提高萃取效率,缩短提取时间。针对挥发性组分,静态顶空技术可以直接分析样品上方气相,实验人员在实际应用中可根据样品性质和分析需求对这些方法进行选择或组合使用。但是这些传统方法在分析灵敏度、复杂基质抗干扰性及绿色化学的要求上仍需改进。

将功能材料填入吸附管中,以匹配不同的目标物,由此对异味物质进行采样。普遍使用的填料有氧化铝、活性炭、硅胶、分子筛、多孔聚合物等,如 Tenax 系列、Carbopack 系列、Hayesep N 等商品化吸附剂^[72]。在上方提及的 P&T 和 CLSA 技术中,捕集 VOCs 的吸附管中一般填充 Tenax、硅胶、活性炭等。这些低选择性的采样吸附剂有广泛的应用场景,涵盖气体净化、水处理、空气净化、土壤修复等,根据不同化学性质针对酸性气体、有机分子、极性或非极性分子和重金属等进行吸附。活性炭作为非极性吸附剂,拥有丰富的孔结构和多种表面官能团,对于非极性苯系物的吸附具有先天优势^[73]。Tong 等^[74]以 Tenax TA 为吸附剂,利用 GC-MS 定量检测了养猪场废水中的 4-甲基苯酚、4-乙基苯酚、吡啶和 3-甲基吡啶,线性范围为 10—1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,具有较好的回收率和精密度。

3.2 基于功能化材料的分离富集技术

3.2.1 传统功能化材料

基于固相材料的萃取发展了以不同分离装置为载体的技术,固相萃取技术(Solid phase extraction,

SPE)通过各种商品化吸附剂实现分析物的吸附与富集. Zhou 等^[75]以十八烷基键合硅胶(Octadecylsilyl, ODS, C18)整体材料作为吸附剂,结合 GC-MS 和 GC-O 分析了 30 种商业香型菜籽油中的挥发性香气活性化合物,鉴定出 29 种关键香气物质,包括吡嗪类、醛类、硫化物等.其中,2,5-二甲基吡嗪(花生香)、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪(坚果香)、二甲基三硫醚(卷心菜香)等因其气味活性值较高被确认为主要香气贡献成分. Cháfer-Pericás 等^[76]将空气通入 ODS 填充的 SPE 柱,对解吸附的三甲胺进行衍生后经 HPLC 分析,于 262 nm 处对衍生化产物进行信号监测.

固相微萃取(Solid phase microextraction, SPME)通过不同的修饰技术,如化学键合法、溶胶-凝胶法、物理粘附法对纤维进行改性从而用于吸附目标物,有多种商品化的纤维可供选择.一般分为直接浸泡形式(Direct immersion-SPME, DI-SPME)和顶空形式(Headspace-SPME, HS-SPME)^[77], Moran 等^[78]以二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)纤维为吸附材料,通过 SPME-GC-MS 检测了熟鹿肉基质中的 55 种挥发性化合物,主要是醛类、醇类、烃类、酮类、呋喃类和硫化物;Edris 等^[79]以同样的纤维对糖浆样品进行顶空吸附,以热解吸 GC-MS 鉴定了加热浓缩甘蔗汁糖浆中的主要香气成分,包括脂肪族短链酸(如乙酸)、醇、醛、酮和呋喃衍生物.

3.2.2 新型功能化材料

同时,各类新型的固相萃取材料及方法层出不穷^[80],如磁固相萃取(Magnetic solid phase extraction, MSPE)通过功能化磁性纳米颗粒可以快速分离基质中的目标物.搅拌棒吸附萃取(Stir bar sorptive extraction, SBSE)凭借 PDMS 表面涂层进行吸附.整体柱固相萃取(Monolithic SPE)以多孔柱实现分析物的高效分离.由此,研究者聚焦于建立创新材料与多技术联用的样品前处理方法,以达到更加高效、精准地分析异味物质的目的,以下对多类新型材料进行叙述.

1) 碳基材料

碳材料主要包括碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs),石墨烯(Graphene, G),石墨相氮化碳($g-C_3N_4$),纳米碳和多元复合材料等.这一类材料具有优异的物理和化学特性,机械性能好,比表面积大;经过功能化修饰或改性的碳材料在复杂环境样品分析中展现出灵活性和创新性^[81]. Chen 等^[82]合成了聚多巴胺(Polydopamine, PDA)功能化磁性石墨烯和碳纳米管的杂化纳米复合物作为 MSPE 吸附剂,从水样中富集 16 种 PAHs.该复合材料吸附性能良好,分析方法的 LOD 为 $0.1\text{--}3.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,线性范围为 $10\text{--}500\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Lu 等^[83]合成了 PDA 包覆的磁性多壁(Multi-wall)CNTs 复合材料用于富集和测定水样中的 2-氯酚、4-氯酚、2,6-二氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚.本课题组^[84]以葡萄糖为碳源制备了磁性碳纳米颗粒,对 PAHs 进行 MSPE 分离富集,解释了吸附剂与分析物之间存在疏水相互作用、氢键或偶极-偶极相互作用. Daniel 等^[85]结合 MCM48 分子筛、超顺磁氧化铁纳米颗粒(Superparamagnetic iron oxide nanoparticles, SPION)和 C8,开发了一种新型 SiO_2 基纳米复合吸附剂 MCM48/SPION/C8,对水样中 4 种 BTEX 污染物进行高效浓缩,回收率优于传统的商业 SPE 材料.

Han 等^[86]采用无模板溶胶-凝胶-冷冻干燥法制备了石墨烯气凝胶材料,具有大而可调的孔体积,高比表面积和快速的质量传递动力学,通过 SPE 法从实际水样中富集多氯联苯和内分泌干扰物,分别通过 GC-MS 和 HPLC 进行检测,获得了较低的 LOD 及满意的加标回收率(76.3%—112.5%). Joul 等^[87]将 5-甲基间苯二酚和甲醛合成的有机气凝胶热解,获得了具有丰富孔隙的碳质气凝胶,填充进注射器中制备成 SPE 柱,用于硫芥子降解产物的萃取,建立了 SPE-HPLC-DAD 分析方法,LOD 为 $0.17\text{--}0.50\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,加标回收率为 79.8%—115.1%.

Sun 等^[88]在不锈钢丝上共价键合氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)涂层,再还原为 G 涂层,并将其应用到 5 种正构烷烃的 SPME 前处理中;他们还将 GO 加入 1-(3-氨基丙基)-3-(4-乙烯基苄基)咪唑-4-苯乙烯磺酸盐单体与 1,6-二-(3-乙烯基咪唑)己烷-六氟磷酸盐交联剂的共聚反应,制备 GO 增强的聚合物离子液体整体柱,实现了对水样中 3-硝基苯酚、2-硝基苯酚、2,5-二氯苯酚、4-氯酚、2-甲基苯酚、2,4,6-三氯苯酚的富集^[89]. Hou^[90]设计的聚合物离子液体改性 GO 的二氧化硅吸附剂(PILs@GO@Sil)可用于黑枸杞、酸奶和尿液中原儿茶酸、香草酸、丁香酸、水杨酸的分析检测.

从天然生物物质中获得的生物炭具有高孔隙度、价格低廉、环境友好的优点,常常应用于水相和气

相污染物中有效去除有毒金属、 H_2S 和 SO_2 、芳烃或其他异味物质^[91-92]。以铜丝为 SPME 载体,涂覆硅胶层后黏附上以橡树皮为原料制备的活性炭层,此纤维在吹扫捕集器中可以高效萃取 GSM 和 MIB^[93]。

2) 金属有机框架

MOFs 是由金属离子与有机多齿配体通过物理或化学方法配位形成的有机-无机杂化多孔晶体材料,具有较大的比表面积和可调控的孔径尺寸^[94]。这类材料被广泛应用于气体储存^[95]、分子识别^[96]、生物医药^[97]、分离催化^[98-99]等领域,在样品前处理领域中同样展示出优异的吸附性能,通过修饰功能基团,提高萃取效率。Boontongto 等^[100]制备了一种磁性 MIL-53(Al)- NH_2 ,从水样中萃取美国环保部优先控制的 10 种酚类,随后经过 HPLC-DAD 检测,回收率高,重复性好。Bagheri 等^[101]制备了多种 MOF/聚苯胺(Polyaniline, PANI)纳米复合材料作为纤维涂层,分别为 $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Zn}_3(\text{bpd})_4] \cdot 5\text{DMF}$, $[\text{Cd}(\text{ndc})(\text{DMF})]$ 和 $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Zn}_3(\text{bdc})_4] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$,通过 HS-SPME 从水样中提取多种氯苯,涂层具有多孔性、渗透性和粗糙的结构,利用 GC-MS 优化后的方法,在加标水平 $20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 下,相对标准偏差(RSD)为 5%—8%,LOD 低于 $0.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,线性动态范围在 0.5 — $1000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Li 等^[102]通过热交联涂层和预浸种子热溶剂法在聚乙烯对苯二甲酸酯纤维基底上均匀生长 MOFs,所制备的复合材料具有良好的机械性能,在接近自然环境的低分压条件下对 VOCs(甲苯、乙苯、邻二甲苯)具有良好的吸附性能,贴近实际室内环境的应用需求。

在不锈钢纤维上原位生长 MOF-199 结合 GC-FID 能够检测分析苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、苯乙烯、三甲苯和氯苯,吸附剂表面积为 $1458 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,保证了纤维对苯同系物优异的吸附能力和分析能力,LOD 为 8.3 — $23.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,RSD 为 2.0%—9.4%^[103]。Bolal 等^[104]将以富马酸为配体的 Zr 基 MOF-801 经过环氧胶粘合剂涂覆在不锈钢丝上,随后将 SPME 纤维引入 Tedlar 袋中,使用 GC-MS 对 BTEX 进行分析,建立的方法优化了解吸温度和时间、预处理时间、萃取温度和时间以及样品体积等,应用于实际空气样品,成本低廉,提取效率高,LOD 为 0.012 — $0.048 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,线性范围为 0.041 — $18 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,回收率在 84.5%—110.9% 之间。Rocío-Bautista 等^[105]利用气相沉积法在 SPME 纤维上制备了厚度均匀、可控,稳定性好的 ZIF-8 种子层,应用于 PAHs 及一些酯类个人护理产品(Personal care products, PCPs)的萃取,例如水杨酸三甲环己酯、硬脂酸 2-乙基己酯、芳酸甲酯、4-(二甲氨基)苯甲酸-2-乙基己酯、4-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯等。

MOFs 中丰富的芳环骨架提供的大共轭体系赋予了吸附剂良好的疏水性能,对 MOFs 修饰以提高材料的性能,引入微孔有机网络(Microporous organic networks, MONs)所制备的 MOF-199@MON 可以作为 SPME 的纤维涂层,联用 GC-MS 测定溶液环境中的 BTEX,对该材料的修饰提高了 MOF 膜的耐水性^[106]。

除了 SPME 的应用,MOF 也作为 SBSE 的功能涂层,通过原位自由基聚合反应在玻璃棒上涂覆聚丙烯酸和 MOF 复合的水凝胶涂层 PAA/MIL-88(Fe)- NH_2 作为功能吸附剂,用于 GC-FID 分析尿液样品中的对二甲苯、1,2,4-三甲苯、邻甲酚、间甲酚,涂层优化的厚度为 2.80 mm,具有良好的重复性(RSD < 4.61%)和重现性(RSD < 6.85%),在最佳条件下,线性动态范围的相关系数均大于 0.99,LOD 均小于 $1.71 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[107]。

燃料中的含硫化合物(如硫醇、 H_2S 和噻吩类化合物)也是导致其异味的主要物质,而 MOFs 在吸附脱硫中的应用不仅可以有效降低燃料中的硫含量,能显著减少燃料的异味,有助于减少硫氧化物的排放^[108]。

3) 共价有机框架

COFs(Covalent organic frameworks)通常由 C、H、O、N、B 等轻质元素组成,按照连接的共价键分为硼酸酐类、硼酸酯类亚胺类、胺类等多种类型,具有结构稳定性好、密度低、比表面积高、结构可设计等特点^[109]。Liu 等^[110]通过 2,4,6-三羟基-苯-1,3,5-三甲醛(TP)与 1,5-萘二胺(NDA)反应合成了具有多孔网络的 TP-NDA-COF,从水样品提取 2-氯酚、3-氯酚、2,3-二氯苯酚和 2,4-二氯苯酚,利用 HPLC-UV 法检测。在优化的萃取条件下,线性为 0.30 — $60.0 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, R^2 为 0.9996—0.9998,LOD 为 0.10 — $0.15 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

Zang 等^[111]通过溶胶-凝胶法制备了一种 SPME 复合纤维,将 TP 与联苯胺(Benzidine, BD)共价结

合, 合成了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 修饰的 TPBD-COFs, 用 GC-MS 检测了 6 种环境水样中 8 种 PAHs. Hu 等^[112] 制备了基于核-壳磁性羧基功能化 COF 的复合材料($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@COF-COOH}$), 同时吸附环境水样中的 PAHs、三苯甲烷染料等有机污染物, 其中 COFs 的芳环促进了疏水和 $\pi\text{-}\pi$ 共轭作用, 羧基参与离子交换作用, COFs 结构中独特的孔隙能够与目标物进行充分接触. 通过“同步上样-分步洗脱”的策略与 HPLC-DAD 法检测, 得到所有分析物的线性关系良好, 灵敏度高, PAHs 和三苯甲烷类的 LOD 范围分别为 $0.003\text{--}0.008\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.006\text{--}0.008\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 加样回收率为 $93.6\%\text{--}105.8\%$, 日内 RSD 为 $2.2\%\text{--}6.3\%$.

4) 分子印迹材料

分子印迹聚合物 (Molecularly imprinted polymers, MIPs) 是具有与靶标分子识别作用的材料. MIP 性能稳定, 与目标分析物的形状、大小和功能互补的结合位点在聚合后被建立起来, 可以选择性地保留目标分子^[113]. Yu 等^[114] 将虚拟分子印迹聚合技术与计算机模拟结合, 以顺-十氢-1-萘酚作为 GSM 的替代模板, 筛选出最佳功能单体(MAA)和模板比例(1:3), 合成了对 GSM 具有高选择性的分子印迹聚合物(DMIPs), 该材料适用于 GSM 的痕量检测.

Guo 等^[115] 以邻苯二甲酸二丙酯和邻苯二甲酸二异壬酯作为双模板剂, 以 $\text{mSiO}_2\text{@GO@Fe}_3\text{O}_4$ 为载体, 制备了新型 MIP 材料作为 MSPE 吸附剂, 同时分离富集 6 种典型的邻苯二甲酸酯(Phthalic acid ester, PAEs), 然后用 GC-MS 进行测定, 所建立的分析方法 LOD 低($0.01\text{--}0.05\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 可适用线性浓度宽($1\text{--}50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Deng 等^[116] 结合表面分子印迹、多模板和磁分离的优点发展了一种 MIPs, 即 mag-MMIP@MWCNTs . 该材料以 MWCNTs 为载体, Fe_3O_4 为磁核, 邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯和邻苯二甲酸二丁酯为模板分子, 吸附过程主要依赖氢键、疏水作用和范德华力, 对模板分子表现出高选择性, 能高效同步去除地表水、地下水和生活污水中的多种 PAEs.

分子印迹聚合反应的发生主要分为光引发或化学引发, Abu-Alsoud 等^[117] 以安息香双甲醚 DMPA 为光引发剂在 3-(三甲氧基硅基)甲基丙烯酸丙酯衍生的载玻片上进行分子印迹聚合反应, 以邻苯二酚为虚拟模板制备得到 MIPs 膜. 通过膜固相萃取结合 HPLC 检测, 建立了适用于海水中苯酚、烷基酚、氯苯酚等微量酚类化合物的分析方法. Chen 等^[118] 以一种长链饱和脂肪酸酰胺, 即山椒素类似物为模板分子, 以 2-乙烯基吡啶和 β -环糊精为双功能单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯 EGDMA 为交联剂, 偶氮二异丁腈 AIBN 为化学引发剂制备了 MIPs, 用于分离辣椒精中长链不饱和的 α, β, γ -山椒素(Sanshool)与羟基- α, β, γ -山椒素(Hydroxy-sanshool), 经过 SPE 柱洗脱后, 山椒素组分的比例从初始的 ($23.34\% \pm 1.21\%$) 提高到 ($92.40\% \pm 1.41\%$), 该材料具有良好的纯化性能和潜在的工业应用前景. 金属纳米粒子-温敏凝胶聚合物具有目标物富集和拉曼信号放大双重增敏作用, 本课题组^[119] 在印迹温敏凝胶中同时引入具有光催化活性的纳米 TiO_2 空心球和具有 SERS 响应的 Ag NPs, 设计制备了一种具有均匀结构和形貌、可控“热点”及光催化再生性能的新型温敏印迹纳米复合材料($\text{TM@TiO}_2\text{@Ag}$), 避免了重复溶剂洗脱去除模版对材料组成、结构、形貌的不良影响.

5) 金属氧化物

金属氧化物在传感器领域已被广泛用于异味物质(如 H_2S 、 NH_3 、VOCs 等)的实时检测, 但其作为固相萃取吸附剂对异味物质进行富集与预处理的研究较少. Parham 和 Khoshnam^[120] 将污水溶液通过含有 CuO 纳米颗粒 SPE 滤筒中, 用甲醇洗脱, 从水样中高效地富集有毒含硫化合物 2-巯基苯并咪唑, 2-巯基苯并恶唑和 2-巯基苯并噻唑. 结果表明, CuO NPs 在室温下对痕量含硫化合物的提取和富集非常有效, 该方法在 $0.01\text{--}10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 内线性良好, 回归系数优于 0.9969, LOD 分别为 0.0021、0.0027、 $0.0019\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 以发电厂中冷却水用作实际样品进行加标回收试验, 获得了满意的结果.

6) 多孔聚合物

多孔聚合物通常由有机单体通过交联反应形成三维网络结构, 通过结构设计、杂原子掺杂和表面功能化修饰, 可以实现在复杂基质中对痕量分析物的高效富集与检测.

金属团簇具有多孔结构、大比表面积和丰富的活性吸附位点, 可以与有机化合物形成主客体复合物, 是一种很有前途的吸附材料. Wu 等^[121] 通过 Zn_5 金属簇功能化共聚物整体柱($\text{Zn}_5\text{-COC}_2\text{H}_3\text{-co-EGDMA}$)的设计, 实现了食用油中 PAHs(萘、菲、荧蒽、芘)的高效富集与检测. Fan 等^[122] 以十二烷基二甲基苄基氯化铵和 1,4-二氯甲基苯为单体, 通过 Friedel-Crafts 烷基化反应合成了一种离子型多孔超

交联聚合物(hyper crosslinked polymer, HCP),用于富集水样和鱼样中的4种酚类内分泌干扰物:双酚B、双酚F、双酚A和对叔丁基苯酚.这些化合物在环境水样和鱼肉实际样品中的LOD分别为0.005—0.02 ng·mL⁻¹和3—30 ng·g⁻¹,LOQ分别为0.015—0.06 ng·mL⁻¹和10—80 ng·g⁻¹,回收率为80%—119%.以同样的烷基化反应,将单体1,3,5-三苯基苯(TPB)与交联剂2,5-二溴甲基吡嗪(2,5-DBMP)结合,Han等^[123]制备了富含 π 共轭结构和氮杂环的超交联聚合物HCP_{Pz-TPB}为吸附涂层,通过SBSE-GC-MS技术,建立了检测食用油中萘、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘等15种PAHs的简便、高灵敏度的方法.

表1总结了异味物质中典型类别的代表化合物所采用的样品前处理技术,涵盖了上述的多种新型功能材料,并列出了相应的分析方法及其线性范围.

表1 典型异味物质的样品前处理技术

Table 1 Summary of sample pretreatment techniques for typical odorous substances

类别 Type	化合物 Compounds	吸附材料 Adsorbent material	分析方法 Analytical method	方法线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Linear range	参考文献 Reference
土霉味物质	GSM、2-MIB	AC (activated carbons)	P&T-SPME-GC-MS	0.002—0.15	[93]
				0.002—0.20	
芳香烃	BTEX	MOF-199	SPME-GC-FID	0.036—18	[103]
		MOF-199@MON	HS-SPME -GC-MS	0.5—500	[106]
		Fe ₃ O ₄ @COF-COOH	MSPE-HPLC-DAD	0.020—10	[112]
				0.025—10	
芴、蒽	HCP _{Pz-TPB}	SBSE-GC-MS	0.30—15	[123]	
			0.36—15		
含硫化合物	1,4-二噻烷	CA (carbon aerogel)	SPE-HPLC-DAD	120—2,400	[87]
	苯并杂环硫化物	CuO NPs	SPE-HPLC-UVD	1×10 ⁻⁵ —1×10 ⁻²	[120]
含氧有机物	丁香酸、水杨酸	PILs@GO@Sil	SPE-HPLC-UVD	1—100	[90]

4 结论与展望(Conclusion and prospects)

异味物质由于公众感受直接而成为强烈关注的环境问题之一,对异味物质的分析监测有利于控制污染源,减缓公众因感官不适而造成的心理焦虑和有毒异味污染物带来的健康风险.但异味物质浓度较低且具有挥发性,加上复杂基质的干扰,分析难度较大,而样品前处理是其中的关键一环.本文梳理了异味物质的来源特性、分析方法以及采样技术,重点探讨了新型功能化材料在异味物质分析样品前处理中的应用.不难看出,功能化修饰碳质材料、金属有机框架、共价有机框架、分子印迹聚合物、超交联聚合物等新型微纳尺度材料都能在不同程度上提高异味物质分离富集效果,展现出良好的应用前景.

纵观环境异味物质分析的发展历程,在空气、水、土壤、生物样品等环境介质中的检测技术取得突破的同时,样品前处理特别是基于固相材料的分离富集技术也实现了显著的进步.然而,异味物质的特殊性,如目标异味物质因浓度低且易挥发造成的不确定性、基质复杂引起的严重干扰、常规采样技术的低选择性给异味污染物分析的样品前处理带来了严峻的挑战,笔者认为样品前处理技术仍需在以下方向持续开展研究并寻求在实际异味物质分析场景下进行应用:

(1)在目前常规的样品前处理技术中,商品化SPE小柱和SPME纤维头使用频率最高,新型功能化固相吸附剂和分离方式的发展则在不断满足环境检测中日益增加的分析需求.然而,用于异味物质样品前处理的新型功能化材料研发相对滞后,在选择性吸附、抗干扰能力等方面仍存在不少局限,未来可以发展金属-有机笼、多孔有机笼、MXenes^[124]等新型微纳尺度材料,并对吸附剂精细结构进行调控和优化,进一步构建多级孔道、设计可调孔径、表面功能化、2D/3D复合维度的异质结构等.同时,需要认真探索其对异味污染物的吸附机理,从而助力选择性更强、吸附容量更大的固相吸附材料的设计和开发.

(2)在“双碳”大背景下,发展绿色前处理技术是异味物质分析的重要方向.例如,采用生物可降解

材料作为吸附剂, 开发新型无溶剂或低溶剂技术, 降低前处理过程的环境负担和二次污染. 发展以农林废弃物制备吸附剂如生物炭复合材料等, 实现“以废治废”.

(3) 鉴于异味物质因易挥发带来的不确定性, 亟需发展实时、现场监测技术, 避免样品运输和实验室分析带来的时间滞后和样品变化问题, 采用便携式传感设备结合智能手机等集成平台实现即时检测^[125], 并覆盖复杂环境中的多点监测. 为了提高现场快速检测方法的可靠性, 推荐发展对于同一目标物的多信号监测方法. 如本课题组^[126]发展了一种基于锰掺杂硫化锌量子点的瑞利散射增强与室温磷光猝灭方法, 用于简单、快速的双模态荧光传感与成像水中 TNT.

(4) 样品前处理吸附材料的研发可以为异味、恶臭物质的消除提供前端材料和技术支撑. 两者既有联系又有区别, 在面向分析监测的样品前处理技术方面, 吸附材料和目标物质之间希望发生中等强度的相互作用, 经洗脱(或脱附)后再进行分析, 要求分析物“上得去、下得来”, 从而实现准确测定和材料的重复利用. 而对于污染物的吸附或降解消除, 更需要材料对目标物“作用强、上得多”, 但对于洗脱(或脱附)的关注甚少; 以金属掺杂的 TiO_2 为例, 该材料具有良好的吸附效果, 对异味物质 GSM 和 2-MIB 的去除率高达 98% 和 97%^[127]. 同样是鉴于异味物质因易挥发带来的不确定性, 发展集样品前处理和消除于一身的功能化材料对于异味物质具有特殊意义. 本课题组^[128]合成了 Fe_3O_4 磁性纳米粒子-锰掺杂硫化锌量子点室温磷光纳米化合物(MNPs/QDs NCs), 并应用于室温磷光传感与磁分离捕获水中的超痕量 TNT, 同时发现 MNPs/QDs NCs 可以通过 Haber-Weiss 循环反应用作光驱动酶模拟物降解 TNT.

(5) 充分把握人工智能的技术优势, 在样品前处理过程中实现自动化与智能化, 利用其强化学习开发机器人采样系统, 实现流程的标准化和高效化, 减少人为误差. 将人工智能算法应用于材料筛选、条件优化等环节, 着力开发具有仿生识别功能, 兼具高吸附容量、快速响应及抗基质干扰的“传感-吸附”双功能的智能材料. 通过电子鼻、传感器、嗅觉评价与 AI 算法映射发展“气味数字化”技术, 把“闻到的味道”转化成数据库, 实现异味物质的快速识别与溯源.

(6) 异味物质常与有毒物质共存, 有的自身就有健康风险, 需关注其协同毒性效应, 开展水、土、气、生物圈环境中相关性评价和风险评估. 例如, 研究表明, 挥发性恶臭物质(如含硫、氮的 VOCs)与自由基产生存在关联, 尤其在高温条件下可能由共同排放源通过协同作用加剧氧化应激及其后续健康风险^[129], 鉴于此, 可以开发修饰环境持久性自由基捕获位点的靶向吸附材料^[130]. 另外, 聚焦高关注度异味物质和其它有可能负载异味污染物的大气颗粒物、微塑料等复合污染的毒性机制.

参考文献 (References)

- [1] BRATTOLI M, CISTERNINO E, DAMBRUOSO P R, et al. Gas chromatography analysis with olfactometric detection (GC-O) as a useful methodology for chemical characterization of odorous compounds[J]. *Sensors*, 2013, 13(12): 16759-16800.
- [2] WANG F, LI X H, LIU T T, et al. Removal of taste and odor compounds from water: Methods, mechanism and prospects[J]. *Catalysts*, 2023, 13(10): 1356.
- [3] ZHANG H, LI H, ZHANG Q Z, et al. Atmospheric volatile organic compounds in a typical urban area of Beijing: Pollution characterization, health risk assessment and source apportionment[J]. *Atmosphere*, 2017, 8(3): 61.
- [4] 赵鹏, 刘杰民, 伊芹, 等. 异味污染评价与治理研究进展 [J]. 环境化学, 2011, 30(1): 310-325.
ZHAO P, LIU J M, YI Q, et al. Advance on the study of odor assessment and treatment[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(1): 310-325 (in Chinese).
- [5] 陈敢, 高子慧, 何拓, 等. 恶臭污染治理的研究进展及展望 [J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2023, 39(1): 1-6.
CHEN G, GAO Z H, HE T, et al. Research progress and future prospect of odor pollution control[J]. *Journal of Fujian Normal University(Natural Science Edition)*, 2023, 39(1): 1-6 (in Chinese).
- [6] 周勤, 孙伟. 给水中的致味物质及其检测方法 [J]. 工业水处理, 2004, 24(1): 5-7.
ZHOU Q, SUN W. Odorous substances in water supply and their determination[J]. *Industrial Water Treatment*, 2004, 24(1): 5-7 (in Chinese).
- [7] SUFFET I H, KHIARI D, BRUCHET A. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40(6): 1-13.
- [8] ZHANG R, QI F, LIU C, et al. Cyanobacteria derived taste and odor characteristics in various lakes in China: Songhua Lake, Chaohu

- Lake and Taihu Lake[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 181: 499-507.
- [9] KARIMPOUR ZAHRAEI S, SALEMI A, SCHMIDT T C. Sample preparation for determination of water taste and odor compounds: A review[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2021, 32: e00149.
- [10] CHEN T N, LIANG S Q, CHEN Y M, et al. Advances in the analysis of odorous substances derived from drinking water disinfection[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 167: 117224.
- [11] JIN M, WEN Z F, LIU Y J, et al. Trihalomethanes in water samples: Recent update on pretreatment and detection methods[J]. *Chemosphere*, 2023, 341: 140005.
- [12] 陈楚泽, 赵夏婷, 陈浩然, 等. 质谱及其联用技术在水中消毒副产物识别和分析中的应用 [J]. *环境监控与预警*, 2021, 13(6): 1-10.
CHEN C Z, ZHAO X T, CHEN H R, et al. A review on mass spectrometry and its coupling technique for identification and determination of disinfection byproducts in water[J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2021, 13(6): 1-10 (in Chinese).
- [13] 胡冠九, 高占敏, 张涛, 等. 环境空气中异味物质的监测、评价与溯源 [J]. *中国环境监测*, 2019, 35(4): 10-19.
HU G J, GAO Z Q, ZHANG T, et al. The odor monitoring, evaluation and traceability for the ambient air[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2019, 35(4): 10-19 (in Chinese).
- [14] LI S, MA J P, CHENG J W, et al. Functional materials-based sample pretreatment for disinfection by-products[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 168: 117296.
- [15] JIN S, ZHANG K J, CEN C, et al. Odorous substances in urban drainage pipelines and the removal technology: A review[J]. *Water*, 2023, 15(6): 1157.
- [16] CAO J X, SUN Q, ZHAO D H, et al. A critical review of the appearance of black-odorous waterbodies in China and treatment methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121511.
- [17] 胡冠九, 陈素兰, 高占敏, 等. 食品生产企业周边空气中的异味监测 [J]. *环境监控与预警*, 2016, 8(5): 1-5,18.
HU G J, CHEN S L, GAO Z Q, et al. Odor monitoring in the ambient air around food industry[J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2016, 8(5): 1-5,18 (in Chinese).
- [18] SELVASEMBIAN R, van HULLEBUSCH E D, MAL J. *Biotechnology for Environmental Protection*[M]. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022.
- [19] SIVRET E C, WANG B, PARCSI G, et al. Prioritisation of odorants emitted from sewers using odour activity values[J]. *Water Research*, 2016, 88: 308-321.
- [20] 甘慧慧, 俞梦飞, 柳成荫, 等. 饮用水中嗅味物质的高级氧化处理及其检测方法的研究进展 [J]. *宁波大学学报(理工版)*, 2025, 38(1): 73-81.
GAN H H, YU M F, LIU C Y, et al. Advanced oxidation treatment and analytical detection for odorous substances in drinking water: A review[J]. *Journal of Ningbo University(Natural Science & Engineering Edition)*, 2025, 38(1): 73-81 (in Chinese).
- [21] LI Y T, HOU J, WANG Z K, et al. Phthalate levels in Chinese residences: Seasonal and regional variations and the implication on human exposure[J]. *National Science Open*, 2023, 2(6): 20230011.
- [22] LEXÉN J, GALLAMPOIS C, BERNANDER M, et al. Concentrations of potentially endocrine disrupting chemicals in car cabin air and dust—Effect of temperature and ventilation[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 947: 174511.
- [23] 张振伟, 鄂学礼, 张岚. 饮用水中致嗅物质检测方法的研究进展 [J]. *环境与健康杂志*, 2010, 27(2): 171-173.
ZHANG Z W, E X L, ZHANG L. Advances in researches on detection of odorous compounds in drinking water[J]. *Journal of Environment and Health*, 2010, 27(2): 171-173 (in Chinese).
- [24] Da SILVA OLIVEIRA W, MONSALVE J O, NERIN C, et al. Characterization of odorants from baby bottles by headspace solid phase microextraction coupled to gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2020, 207: 120301.
- [25] 徐永霞, 陈清婵, 吴鹏, 等. 气相色谱-嗅闻技术鉴定清炖猪肉汤中的挥发性香气物质 [J]. *食品科学*, 2011, 32(18): 274-277.
XU Y X, CHEN Q C, WU P, et al. Characterization of aroma components in stewed pork broth by GC-O[J]. *Food Science*, 2011, 32(18): 274-277 (in Chinese).
- [26] HARPER R J, ALMIRALL J R, FURTON K G. Identification of dominant odor chemicals emanating from explosives for use in developing optimal training aid combinations and mimics for canine detection[J]. *Talanta*, 2005, 67(2): 313-327.
- [27] DeGREEFF L E, PERANICH K. Canine olfactory detection of trained explosive and narcotic odors in mixtures using a Mixed Odor Delivery Device[J]. *Forensic Science International*, 2021, 329: 111059.
- [28] 朱明玉, 初红涛, 高元官, 等. 移动监测技术在大气环境研究中的应用 [J]. *环境工程技术学报*, 2024, 14(3): 826-835.
ZHU M Y, CHU H T, GAO Y G, et al. Application of mobile monitoring technology in atmospheric environment research[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2024, 14(3): 826-835 (in Chinese).
- [29] 封亚辉, 吴成媛, 查燕青, 等. MnO₂ 纳米棒检测木制品中五氯苯酚 [J]. *中国测试*, 2021, 47(12): 52-57.
FENG Y H, WU C Y, ZHA Y Q, et al. Detection of pentachlorophenol in wood product based on MnO₂ nanomaterials[J]. *China Measurement & Test*, 2021, 47(12): 52-57 (in Chinese).

- [30] 孟维一, 黄明泉, 孙宝国, 等. HS-SPME 结合 GC-O-MS 技术分析不同大曲中的香气活性化合物 [J]. 食品工业科技, 2017, 38(6): 54-61,78.
MENG W Y, HUANG M Q, SUN B G, et al. Identification of aroma-active compounds in daqu by HS-SPME-GC-MS/O[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(6): 54-61,78 (in Chinese).
- [31] WU J X, YAN B. A Europium ion post-functionalized indium metal-organic framework hybrid system for fluorescence detection of aromatics[J]. *Analyst*, 2017, 142(24): 4633-4637.
- [32] ZOU W S, QIAO J Q, HU X, et al. Synthesis in aqueous solution and characterisation of a new cobalt-doped ZnS quantum dot as a hybrid ratiometric chemosensor[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 708(1/2): 134-140.
- [33] LI J W, XUE Q, CHEN T, et al. Efficient electrochemical detection of geosmin in environmental waters[J]. *Water Supply*, 2020, 20(6): 2206-2215.
- [34] WASILEWSKI T, GĘBICKI J, KAMYSZ W. Bioelectronic nose: Current status and perspectives[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 87: 480-494.
- [35] LU L, HU Z Q, HU X Q, et al. Electronic tongue and electronic nose for food quality and safety[J]. *Food Research International*, 2022, 162: 112214.
- [36] WANG C, CHEN Z S, CHAN C L J, et al. Biomimetic olfactory chips based on large-scale monolithically integrated nanotube sensor arrays[J]. *Nature Electronics*, 2024, 7(2): 157-167.
- [37] 张三妹, 吴梅, 吴飞, 等. 中药气味的化学成分检测及物质基础研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2023, 35(2): 332-341.
ZHANG S M, WU M, WU F, et al. Research progress on chemical composition detection and substance basis of odor of traditional Chinese medicine[J]. *Natural Product Research and Development*, 2023, 35(2): 332-341 (in Chinese).
- [38] TIAN L L, QU X, HUANG D M, et al. Determination of earthy-musty odors in tap water by gas chromatography-mass spectrometry with silica solid-phase extraction[J]. *Heliyon*, 2023, 9(11): e21580.
- [39] QIAO J Q, BAO Y C, YANG J H, et al. Identification and quantification of related impurities in 2-chloroethyl phenyl sulfide for industrial use[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(2): 443-447.
- [40] HO L H, BHAT R. Exploring the potential nutraceutical values of durian (*Durio zibethinus* L.)—An exotic tropical fruit[J]. *Food Chemistry*, 2015, 168: 80-89.
- [41] ASIKIN Y, SHIKANAI T, WADA K. Volatile aroma components and MS-based electronic nose profiles of dogfruit (*Pithecellobium jiringa*) and stink bean (*Parkia speciosa*) [J]. *Journal of Advanced Research*, 2018, 9: 79-85.
- [42] WANG C M, YU J W, GUO Q Y, et al. Simultaneous quantification of fifty-one odor-causing compounds in drinking water using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 79: 100-110.
- [43] JIAO R Y, ZHANG J B, YANG X F, et al. Key odorant identification and odor treatment technology evaluation during the chemical synthesis process of typical pesticide [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 173: 961-969.
- [44] SON M, YOUN L, JIN K, et al. Bioelectronic nose: An emerging tool for odor standardization [J]. *Trends in Biotechnology*, 2017, 35(4): 301-307.
- [45] 于梓芃, 李宇阳, 弓志青, 等. 食用菌呈味物质及其检测技术、应用的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(2): 373-379.
YU Z P, LI N Y, GONG Z Q, et al. Research progress on edible fungus flavor substances and their detection technology and application [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(2): 373-379 (in Chinese).
- [46] DENK P, VELASCO-SCHÖN C, BUETTNER A. Resolving the chemical structures of off-odorants and potentially harmful substances in toys: Example of children's swords [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(22): 5249-5258.
- [47] ZHOU L F, QIAO J Q, LIAN H Z, et al. An example of quality control of fine chemical intermediates: Related impurity analysis of industrial phthalic anhydride by reversed-phase high-performance liquid chromatography [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2011, 37(6): 617-625.
- [48] LIAN H Z, WEI Y N. Chromatographic fingerprints of industrial toluic acids established for their quality control [J]. *Talanta*, 2007, 71(1): 264-269.
- [49] ZHANG J, LIU W W, QIAO J Q, et al. Determination of 2, 6-di-tert-butylphenol in irganox 1425 [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2013, 39(5): 2035-2041.
- [50] LIAN H Z, WEI Y N, LIU W W, et al. HPLC-UV detection for analysis of p - Benzoquinone dioxime and p - Nitrosophenol, and chromatographic fingerprint applied in quality control of industrial p - Benzoquinone dioxime [J]. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2006, 29(4): 509-520.
- [51] HUNG I F, LEE S A, CHEN R K. Simultaneous determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in urine by thermal desorption-gas chromatography [J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 1998, 706(2): 352-357.
- [52] HOFSTETTER C, DUNKEL A, HOFMANN T. Unified flavor quantitation: Toward high-throughput analysis of key food odorants and tastants by means of ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(31): 8599-8608.

- [53] 文有青, 李芷瑶, 宁滢, 等. 拉曼光谱技术在灵敏检测气味物质中的应用进展 [J]. 分析试验室, 2023, 42(10): 1412-1420.
WEN Y Q, LI Z Y, NING Y, et al. Advances of application of Raman spectroscopy for sensitive detection of odor substances[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2023, 42(10): 1412-1420 (in Chinese).
- [54] SHEN X, HAN K, MA L R, et al. Nano-Ag-forest based surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) of confined acetic acid[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 547: 126-133.
- [55] 黄挺, 王静羽, 张伟, 等. 近十年定量核磁共振法应用研究进展 [J]. 化学试剂, 2023, 45(6): 123-130.
HUANG T, WANG J Y, ZHANG W, et al. Research progress in the application of quantitative nuclear magnetic resonance method in recent decade[J]. Chemical Reagents, 2023, 45(6): 123-130 (in Chinese).
- [56] ZHANG J, YE Y F, SUN Y Y, et al. ¹H NMR and multivariate data analysis of the differences of metabolites in five types of dry-cured hams[J]. Food Research International, 2018, 113: 140-148.
- [57] TRUZZI E, MARCHETTI L, BENVENUTI S, et al. Novel strategy for the recognition of adulterant vegetable oils in essential oils commonly used in food industries by applying ¹³C NMR spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(29): 8276-8286.
- [58] 杨玉平, 熊光权, 程薇, 等. 水产品异味物质形成机理、检测及去除技术研究进展 [J]. 食品科学, 2009, 30(23): 533-538.
YANG Y P, XIONG G Q, CHENG W, et al. Review on formation mechanism, analysis and removal technologies of fishy off-odor[J]. Food Science, 2009, 30(23): 533-538 (in Chinese).
- [59] 李昕颖, 赵永芳, 王圣仪, 等. 葡萄酒中木塞污染物检测技术研究进展 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(2): 442-453.
LI X Y, ZHAO Y F, WANG S Y, et al. Advances in detection technology of cork taint compounds in wine[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(2): 442-453 (in Chinese).
- [60] 徐晓庆, 苏命, 朱宜平, 等. 基于荧光定量 PCR 技术构建水源地典型致嗅物质 2-甲基异莰醇的评估方法及其应用 [J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 3208-3215.
XU X Q, SU M, ZHU Y P, et al. Evaluation of typical odorant 2-methylisoborneol based on real time qPCR in source water and its application[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(11): 3208-3215 (in Chinese).
- [61] DEVI A, CHIU Y T, HSUEH H T, et al. Quantitative PCR based detection system for cyanobacterial geosmin/2-methylisoborneol (2-MIB) events in drinking water sources: Current status and challenges[J]. Water Research, 2021, 188: 116478.
- [62] BOKOWA A H. Odour assessment: Determining the optimum temperature and time for Tedlar sampling bag pre-conditioning[J]. Water Science and Technology, 2012, 66(8): 1806-1811.
- [63] BEAUCHAMP J, HERBIG J, GUTMANN R, et al. On the use of Tedlar® bags for breath-gas sampling and analysis[J]. Journal of Breath Research, 2008, 2(4): 046001.
- [64] ZHU W D, KOZIEL J A, CAI L S, et al. Testing odorants recovery from a novel metallized fluorinated ethylene propylene gas sampling bag[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2015, 65(12): 1434-1445.
- [65] 和莹, 孙谦, 周玉海, 等. 苏马罐-预浓缩仪-气相色谱质谱联用分析环境空气中 117 种挥发性有机物 [J]. 环境化学, 2023, 42(6): 2128-2131.
HE Y, SUN Q, ZHOU Y H, et al. Suma canister-preconcentrator-gas chromatography mass spectrometry system analyzes 117 volatile organic compounds in atmosphere[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(6): 2128-2131 (in Chinese).
- [66] LU Y, SHAO Y X, QU R Y, et al. Component characteristics and emission factors of volatile organic compounds from dyestuff production[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2020, 20(1): 108-118.
- [67] 鹿文慧, 马继平, 肖荣辉, 等. 环境水体中致嗅有机物分析的样品前处理技术研究进展 [J]. 分析测试学报, 2009, 28(5): 621-626.
LU W H, MA J P, XIAO R H, et al. Progress in pre-treatment techniques for analysis on odorous compounds in environmental water[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(5): 621-626 (in Chinese).
- [68] 李光辉, 张展毅, 王好, 等. 罐采样-预浓缩/气相色谱-质谱联用测定环境空气中卤代烃 [J]. 分析测试学报, 2025, 44(8): 1668-1675.
LI G H, ZHANG Z Y, WANG H, et al. Determination of halogenated hydrocarbons in ambient air by canister sampling-preconcentration/gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2025, 44(8): 1668-1675 (in Chinese).
- [69] 胡冠九, 高占啟, 陈素兰, 等. 食品企业周边空气中异味挥发性有机物测定方法比较 [J]. 环境监控与预警, 2017, 9(5): 1-4.
HU G J, GAO Z Q, CHEN S L, et al. The comparison of detection methods for odorous VOCs in the ambient air around food industry[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2017, 9(5): 1-4 (in Chinese).
- [70] 周妍, 吴秉宇, 费婷, 等. 基于闭环回路气提法的吸烟者唾液成分分析 [J]. 烟草科技, 2022, 55(11): 67-74.
ZHOU Y, WU B Y, FEI T, et al. Analysis on cigarette smokers' saliva components by closed loop stripping[J]. Tobacco Science & Technology, 2022, 55(11): 67-74 (in Chinese).
- [71] ETIÉVANT P X. Artifacts and contaminants in the analysis of food flavor[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1996, 36(7): 733-745.

- [72] 程正鹏, 张洪彬. 气相色谱法分析含硫恶臭物质综述 [J]. 化学分析计量, 2021, 30(5): 89-95.
CHENG Z P, ZHANG H B. Review of detection of sulfur containing malodorous substances by gas chromatography[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(5): 89-95 (in Chinese).
- [73] 张超锋, 李荣, 石先进, 等. 活性炭吸附苯系物性能的研究进展 [J]. 地球环境学报, 2024, 15(1): 44-58.
ZHANG C F, LI R, SHI X J, et al. A critical review on BTEX adsorption by activated carbon[J]. Journal of Earth Environment, 2024, 15(1): 44-58 (in Chinese).
- [74] TONG L, WANG Y X, LI P, et al. Headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and solid-phase extraction (SPE) concentration for quantification of malodorous substances in piggery wastewater[J]. *Environmental Forensics*, 2010, 11(4): 355-362.
- [75] ZHOU Q, JIA X, YAO Y Z, et al. Characterization of the aroma-active compounds in commercial fragrant rapeseed oils via monolithic material sorptive extraction[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(41): 11454-11463.
- [76] CHÁFER-PERICÁS C, HERRÁEZ-HERNÁNDEZ R, CAMPÍNS-FALCÓ P. Selective determination of trimethylamine in air by liquid chromatography using solid phase extraction cartridges for sampling[J]. *Journal of Chromatography. A*, 2004, 1042(1/2): 219-223.
- [77] HASHEMI B, ZOHRAI P, SHAMSIPUR M. Recent developments and applications of different sorbents for SPE and SPME from biological samples[J]. *Talanta*, 2018, 187: 337-347.
- [78] MORAN L, VIVANCO C, LORENZO J M, et al. Characterization of volatile compounds of cooked wild Iberian red deer meat extracted with solid phase microextraction and analysed by capillary gas chromatography - mass spectrometry[J]. *LWT*, 2022, 163: 113472.
- [79] EDRIS A E, MURKOVIC M, SIEGMUND B. Application of headspace-solid-phase microextraction and HPLC for the analysis of the aroma volatile components of treacle and determination of its content of 5-hydroxymethylfurfural (HMF)[J]. *Food Chemistry*, 2007, 104(3): 1310-1314.
- [80] 冯娟娟, 纪香平, 李春英, 等. 新型样品前处理材料在环境污染物分析检测中的研究进展 [J]. 色谱, 2021, 39(8): 781-801.
FENG J J, JI X P, LI C Y, et al. Recent advance of new sample preparation materials in the analysis and detection of environmental pollutants[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2021, 39(8): 781-801 (in Chinese).
- [81] SPELTINI A, STURINI M, MARASCHI F, et al. Recent trends in the application of the newest carbonaceous materials for magnetic solid-phase extraction of environmental pollutants[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2016, 10: 11-23.
- [82] CHEN K, JIN R R, LUO C, et al. Synthesis of polydopamine-functionalized magnetic graphene and carbon nanotubes hybrid nanocomposites as an adsorbent for the fast determination of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples[J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41(8): 1847-1855.
- [83] LU W H, FU S C, SUN X Z, et al. Magnetic solid-phase extraction using polydopamine-coated magnetic multiwalled carbon nanotube composites coupled with high performance liquid chromatography for the determination of chlorophenols[J]. *Analyst*, 2021, 146(20): 6252-6261.
- [84] YANG J, LI J Y, QIAO J Q, et al. Solid phase extraction of magnetic carbon doped Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1325: 8-15.
- [85] GARCIA-OSORIO D, NOGUEIRA H P, GONÇALVES J M, et al. SPION-decorated organofunctionalized MCM48 silica-based nanocomposites for magnetic solid-phase extraction[J]. *Materials Advances*, 2021, 2(3): 963-973.
- [86] HAN Q, LIANG Q L, ZHANG X Q, et al. Graphene aerogel based monolith for effective solid-phase extraction of trace environmental pollutants from water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1447: 39-46.
- [87] JÖUL P, VAHER M, KUHTINSKAJA M. Evaluation of carbon aerogel-based solid-phase extraction sorbent for the analysis of sulfur mustard degradation products in environmental water samples[J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 460-468.
- [88] SUN M, FENG J J, BU Y N, et al. Graphene coating bonded onto stainless steel wire as a solid-phase microextraction fiber[J]. *Talanta*, 2015, 134: 200-205.
- [89] SUN M, BU Y N, FENG J J, et al. Graphene oxide reinforced polymeric ionic liquid monolith solid-phase microextraction sorbent for high-performance liquid chromatography analysis of phenolic compounds in aqueous environmental samples[J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(2): 375-382.
- [90] HOU X D, LU X F, TANG S, et al. Graphene oxide reinforced ionic liquid-functionalized adsorbent for solid-phase extraction of phenolic acids[J]. *Journal of Chromatography B*, 2018, 1072: 123-129.
- [91] HUANG Y F, PENG J H, HUANG X J. One-pot preparation of magnetic carbon adsorbent derived from pomelo peel for magnetic solid-phase extraction of pollutants in environmental waters[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1546: 28-35.
- [92] GWENZI W, CHAUKURA N, WENGA T, et al. Biochars as media for air pollution control systems: Contaminant removal, applications and future research directions[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 753: 142249.
- [93] RASOULIPANAH H, MOHAMMADIAZAR S, ZEEB M, et al. Purge-assisted solid phase microextraction based on activated carbon as a new technique for determination of odorous compounds in drinking water samples[J]. *Microchemical Journal*, 2023, 193: 108945.

- [94] LUCZAK J, KROCZEWSKA M, BALUK M, et al. Morphology control through the synthesis of metal-organic frameworks[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 314: 102864.
- [95] SINGH N, DALAKOTI S, SHARMA A, et al. Shaping of MIL-53-Al and MIL-101 MOF for CO₂/CH₄, CO₂/N₂ and CH₄/N₂ separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 341: 126820.
- [96] ZHANG J H, XIE S M, ZI M, et al. Recent advances of application of porous molecular cages for enantioselective recognition and separation[J]. *Journal of Separation Science*, 2020, 43(1): 134-149.
- [97] McKINLAY A, MORRIS R, HORCAJADA P, et al. BioMOFs: Metal-organic frameworks for biological and medical applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(36): 6260-6266.
- [98] WANG Y M, NING G H, LI D. Multifunctional metal-organic frameworks as catalysts for tandem reactions[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2024, 30(26): e202400360.
- [99] ZHANG S X, CIORA R, SENGUPTA B, et al. Ultrathin microporous metal-organic network membranes for molecular separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(45): 25531-25538.
- [100] BOONTONGTO T, BURAKHAM R. Simple magnetization of Fe₃O₄/MIL-53(Al)-NH₂ for a rapid vortex-assisted dispersive magnetic solid-phase extraction of phenol residues in water samples[J]. *Journal of Separation Science*, 2020, 43(15): 3083-3092.
- [101] BAGHERI H, JAVANMARDI H, ABBASI A, et al. A metal organic framework-polyaniline nanocomposite as a fiber coating for solid phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1431: 27-35.
- [102] LI F, CHENG Z K, LI X, et al. Facile and scalable method to synthesize MOFs/PET composite fibers for indoor VOCs adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 357: 130007.
- [103] CUI X Y, GU Z Y, JIANG D Q, et al. In situ hydrothermal growth of Metal-Organic framework 199 films on stainless steel fibers for solid-phase microextraction of gaseous benzene homologues[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(23): 9771-9777.
- [104] BOLAT S, DEMIR S, ERER H, et al. MOF-801 based solid phase microextraction fiber for the monitoring of indoor BTEX pollution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 466: 133607.
- [105] ROCÍO-BAUTISTA P, GUTIÉRREZ-SERPA A, CRUZ A J, et al. Solid-phase microextraction coatings based on the metal-organic framework ZIF-8: Ensuring stable and reusable fibers[J]. *Talanta*, 2020, 215: 120910.
- [106] YANG X Q, YU L Q, LI L F, et al. Enhancing the water-resistance of MOF-199 film through incorporation of microporous organic networks for solid-phase microextraction of BTEX in aqueous environments with improved efficiency[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2024, 1294: 342293.
- [107] SALAMI M, ALIZADEH R, TALEBPOUR Z. Determination of breast cancer biomarkers with poly acrylic acid/MIL-88(Fe)-NH₂ hydrogel as a coating for stir bar sorptive extraction[J]. *Journal of Chromatography. A*, 2024, 1717: 464708.
- [108] LIU W, YANG M, WANG S, et al. Efficient detection of geosmin and 2-methylisoborneol in natural/drinking water by UIO66-NH₂ composite-derived porous carbon[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112728.
- [109] XIAO J, CHEN J, LIU J W, et al. Synthesis strategies of covalent organic frameworks: An overview from nonconventional heating methods and reaction media[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(6): 1596-1618.
- [110] LIU J J, WANG J T, GUO Y X, et al. Effective solid-phase extraction of chlorophenols with covalent organic framework material as adsorbent[J]. *Journal of Chromatography A*, 2022, 1673: 463077.
- [111] ZANG X H, PANG Y C, LI H D, et al. Solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples by a fiber coated with covalent organic framework modified graphitic carbon nitride[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1628: 461428.
- [112] HU K, CHENG J M, ZHANG W F, et al. Simultaneous extraction of diverse organic pollutants from environmental water using a magnetic covalent organic framework composite[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1140: 132-144.
- [113] MARTÍN-ESTEBAN A. Molecularly-imprinted polymers as a versatile, highly selective tool in sample preparation[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 45: 169-181.
- [114] YU M M, WANG T, WANG L J, et al. Rational design of molecularly imprinted polymers for the recognition of geosmin: A computer-aided and experimental study[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1296: 136843.
- [115] GUO L H, MA X G, XIE X W, et al. Preparation of dual-dummy-template molecularly imprinted polymers coated magnetic graphene oxide for separation and enrichment of phthalate esters in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 245-255.
- [116] DENG D L, HE Y N, LI M Y, et al. Preparation of multi-walled carbon nanotubes based magnetic multi-template molecularly imprinted polymer for the adsorption of phthalate esters in water samples[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(5): 5966-5977.
- [117] ABU-ALSOUD G F, BOTTARO C S. Porous thin-film molecularly imprinted polymer device for simultaneous determination of phenol, alkylphenol and chlorophenol compounds in water[J]. *Talanta*, 2021, 223: 121727.
- [118] CHEN X L, JIN X K, LI Y, et al. Preparation and characterization of molecularly-imprinted polymers for extraction of sanshool acid amide compounds followed by their separation from pepper oil resin derived from Chinese prickly ash (*Zanthoxylum bungeanum*)[J].

- [Journal of Separation Science](#), 2018, 41(2): 590-601.
- [119] JIANG C Y, WU T, HE X, et al. Preparation of thermo-sensitive molecular imprinted SERS substrate with robust recyclability for detection of ofloxacin[J]. [Chemosensors](#), 2022, 10(11): 437.
- [120] PARHAM H, KHOSHNAME F. Solid phase extraction-preconcentration and high performance liquid chromatographic determination of 2-mercapto-(benzothiazole, benzoxazole and benzimidazole) using copper oxide nanoparticles[J]. [Talanta](#), 2013, 114: 90-94.
- [121] WU X Z, CHU Q Q, MA Q, et al. Fabrication and application of Zn₅ functionalized copolymer monolithic column for pipette tip micro-solid phase extraction of 4 polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil[J]. [Food Chemistry](#), 2023, 413: 135605.
- [122] FAN C C, WANG C H, ZHAO B, et al. Preparation of ionic porous polymers for extraction of four phenolic endocrine disrupting chemicals from fish and water samples[J]. [Food Chemistry](#), 2024, 449: 139270.
- [123] HAN Y W, HAN A K, QIN Y Q, et al. Simple and sensitive monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by polydimethylsiloxane/pyrazine-based hyper-crosslinked polymer coated stir bar sorptive extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry detection[J]. [Analytica Chimica Acta](#), 2025, 1337: 343554.
- [124] ZHANG S, LI J Y, GAO W, et al. Magnetic Ti₃C₂ MXene nanosheets prepared for enrichment of phosphopeptides[J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2023, 15(13): 16505-16514.
- [125] MA Z R, LUO X, LIU Y, et al. Strategically engineered magnetic FeMICuMOFs for smartphone-assisted colorimetric and electrochemical surveillance of malachite green residues[J]. [Food Chemistry](#), 2025, 489: 144982.
- [126] ZOU W S, SHENG D, GE X, et al. Room-temperature phosphorescence chemosensor and Rayleigh scattering chemodosimeter dual-recognition probe for 2, 4, 6-trinitrotoluene based on manganese-doped ZnS quantum dots[J]. [Analytical Chemistry](#), 2011, 83(1): 30-37.
- [127] ASGHAR A, KHAN Z, MAQBOOL N, et al. Comparison of adsorption capability of activated carbon and metal doped TiO₂ for geosmin and 2-MIB removal from water[J]. [Journal of Nanomaterials](#), 2015, 2015(1): 479103.
- [128] ZOU W S, YANG J, YANG T T, et al. Magnetic-room temperature phosphorescent multifunctional nanocomposites as chemosensor for detection and photo-driven enzyme mimetics for degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene[J]. [Journal of Materials Chemistry](#), 2012, 22(11): 4720-4727.
- [129] QIN M M, SHE Y L, WANG M, et al. Increased urban ozone in heatwaves due to temperature-induced emissions of anthropogenic volatile organic compounds[J]. [Nature Geoscience](#), 2025, 18(1): 50-56.
- [130] GUO X W, ZHANG N, HU X, et al. Characteristics and potential inhalation exposure risks of PM_{2.5}-bound environmental persistent free radicals in Nanjing, a mega-city in China[J]. [Atmospheric Environment](#), 2020, 224: 117355.