

# 地表水中微囊藻毒素固相萃取条件优化

高亮 刘勇

山东省潍坊生态环境监测中心

DOI:10.32629/eep.v8i12.3012

**[摘要]** 随着富营养化水体在湖泊、水库及缓流水域中的广泛存在,蓝藻水华暴发频率持续上升,微囊藻毒素由此成为地表水安全风险评价中的重点监测对象。该类毒素具有明显的肝毒性,且在自然水体中通常以溶解态与细胞结合态并存,其浓度水平往往处于 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 甚至更低量级。在此背景下,单纯依赖高灵敏度仪器已难以有效解决基体干扰与信噪比不足等问题,样品前处理技术的合理性直接决定后续检测结果的准确性与可比性。本文围绕地表水中微囊藻毒素的痕量检测需求,从技术工艺角度系统分析了固相萃取在样品前处理中的关键作用机理。结合微囊藻毒素的理化特性,对固相萃取流程进行分阶段解析,并针对萃取材料、样品预处理条件、上样与洗脱参数等关键环节提出优化策略,旨在通过工艺参数的协同控制,提高微囊藻毒素固相萃取过程的稳定性与适用性,为水环境监测提供可靠的技术支撑。

**[关键词]** 地表水; 微囊藻毒素; 固相萃取

中图分类号: X83 文献标识码: A

## Optimization of Solid-Phase Extraction Conditions for Microcystins in Surface Water

Liang Gao Yong Liu

Shandong Province Weifang Ecological Environment Monitoring Center

**[Abstract]** With the widespread presence of eutrophic water bodies in lakes, reservoirs and slow-flowing water areas, the frequency of cyanobacterial blooms has been continuously increasing, and microcystin has thus become a key monitoring object in the safety risk assessment of surface water. This type of toxin has obvious hepatotoxicity and usually coexists in both dissolved and cell-bound states in natural water bodies, with its concentration level often being at the  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  or even lower. Against this backdrop, relying solely on highly sensitive instruments has become difficult to effectively address issues such as matrix interference and insufficient signal-to-noise ratio. The rationality of sample pretreatment technology directly determines the accuracy and comparability of subsequent detection results. This article focuses on the trace detection requirements of microcystin in surface water and systematically analyzes the key mechanism of solid-phase extraction in sample pretreatment from the perspective of technical processes. Based on the physicochemical properties of microcystin, the solid-phase extraction process is analyzed in stages, and optimization strategies are proposed for key links such as extraction materials, sample pretreatment conditions, sample loading and elution parameters. The aim is to enhance the stability and applicability of the solid-phase extraction process of microcystin through the coordinated control of process parameters, providing reliable technical support for water environment monitoring.

**[Key words]** Surface water; Microcystin; Solid-phase extraction

### 前言

近年来,受气候变化与水体富营养化程度加剧等因素影响,地表水中蓝藻水华暴发频率呈现明显上升趋势,微囊藻毒素作为蓝藻代谢过程中产生的代表性毒素之一,其环境风险与健康危害问题逐渐受到广泛关注。该类毒素具有较强的肝毒性和生物稳定性,在自然水体中可长期以痕量形式存在,一旦进入饮用

水源或生态系统,将对水质安全评价与公共健康管理构成潜在威胁。因此,建立灵敏、稳定且具有良好适用性的微囊藻毒素检测技术体系,是当前水环境监测领域的重要研究方向。

### 1 微囊藻毒素理化特性与固相萃取机理分析

#### 1.1 微囊藻毒素理化特性

微囊藻毒素是一类由蓝藻产生的环状七肽化合物,其分子

结构中同时包含疏水性氨基酸残基与多种极性官能团,使其在水环境中呈现出较为复杂的理化行为特征。从分子量角度看,常见微囊藻毒素分子量集中在900~1100Da区间,属于典型的中等分子量有机毒素,在水中以溶解态为主,但亦可部分吸附于悬浮颗粒或藻细胞碎片表面。其分子中含有羧基、胺基等可解离基团,使得微囊藻毒素的电荷状态随水体pH变化而发生改变,在弱酸性至中性条件下整体呈现较强的疏水性特征,而在偏碱性条件下极性增强。

### 1.2 固相萃取机理

固相萃取对微囊藻毒素进行富集的过程,实际上是目标分子于水相和固相填料之间发生分配以及吸附所产生的结果,其机理是由多种分子间作用力共同把控的。在反相固相萃取体系中,疏水相互作用是达成微囊藻毒素有效保留的主要推动力量,分子当中的疏水性氨基酸残基可与填料表面的疏水链段构建起稳定的相互作用。部分聚合物型填料或者改性反相填料还可借助 $\pi-\pi$ 作用或者氢键作用来提高对目标物的吸附选择性,样品溶液的pH状态会直接对微囊藻毒素官能团的解离程度产生影响,调节其在固相表面的吸附强度,在洗脱阶段,凭借引入高比例有机溶剂来破坏疏水及弱相互作用,使目标物从填料表面解吸出来,实现定向回收。固相萃取机理并非单一的作用模式,而是多种分子作用力在特定工艺条件下协同发挥作用而产生的结果。

## 2 地表水中微囊藻毒素固相萃取流程

### 2.1 水样采集与保存条件控制

地表水中微囊藻毒素进行固相萃取的前提是要对水样状态的稳定性加以控制。微囊藻毒素在自然水体中大多时候是以痕量的形式存在的,并且容易受到微生物活性、光照以及温度变化的影响。当其采集与保存过程控制得不好,就可能浓度出现偏移,甚至结构发生变化,在工艺流程中一般会采用避光采样的方式,并且使用惰性材质的容器来减少吸附损失。采样之后需要尽快进行低温保存,借助降低体系能量来抑制生物降解过程,在技术方面,水样保存条件的核心目标不是单纯地延长存放时间,而是要最大程度维持微囊藻毒素在采集瞬间的真实分布状态,为后续固相萃取步骤提供可靠的初始条件。

### 2.2 样品过滤与pH调节处理

在正式开启固相萃取步骤以前,地表水样要经过过滤以及pH调节等预处理工作,过滤的主要技术意图是除掉悬浮颗粒、藻细胞残片以及胶体物质,防止其于萃取过程中堵塞柱床或者引发非特异性吸附。不过过滤孔径的挑选要在颗粒去除效率和目标物损失之间取得平衡,过小孔径有可能使与颗粒结合态微囊藻毒素被错误去除。pH调节直接关联到微囊藻毒素分子中可解离基团的存在形态,借助调控其电荷状态以及疏水性特征,使其在固相填料上的吸附行为更具可控性。从工艺层面来讲,过滤和pH调节并非独立步骤,而是共同构成影响萃取效率的前端调控单元。

### 2.3 固相萃取柱的活化与平衡

固相萃取柱在上样之前需要进行足够的活化以及平衡操作,以此来恢复填料表面的吸附活性并且构建稳定的界面环境。活化过程一般会采用有机溶剂对填料进行润湿,使疏水链段充分展开,防止因填料干燥而导致吸附位点无法接触的情况出现。随后借助与水样体系相匹配的平衡溶液,使得填料表面状态逐渐过渡到与上样环境相同的条件。这一工艺环节最关键的技术是消除填料历史状态对吸附行为的干扰,保证后续目标物保留过程具有可重复性。从流程设计方面来看,活化与平衡并非简单的准备操作,而是固相萃取稳定运行的关键前提条件。

### 2.4 水样上样与目标物吸附过程

水样上样作为固相萃取流程中对富集效率起着决定性作用的关键步骤,其实质是微囊藻毒素于水相和固相之间发生动态分配的过程。上样时的体积大小、流速快慢以及加载方式等,都会直接对目标物在填料表面的保留程度造成影响,要是流速过快,目标物与填料接触的时间不足,容易出现穿透损失;若流速过慢,则会降低处理效率。

### 2.5 洗脱、浓缩与样品转移

当完成目标物吸附操作之后,需要借助洗脱步骤把微囊藻毒素从固相填料表面解吸出来,转移到适宜检测的溶液体系当中。洗脱溶剂进行选择的时候,要对目标物与填料之间的疏水以及弱相互作用起到有效破坏作用,要尽可能减少基体杂质的共同洗脱情况。洗脱体积以及溶剂组成会直接对回收率以及后续浓缩倍数产生影响,它们是工艺优化过程中的关键参数。洗脱液一般需要经过浓缩处理,以此来契合痕量检测的需求。这个过程要同时考虑溶剂挥发效率以及目标物稳定性,从整个流程的角度来看,洗脱和浓缩不只是萃取的终点,是前处理工艺与仪器分析环节之间的关键连接点。

## 3 地表水中微囊藻毒素固相萃取条件的优化策略

### 3.1 基于填料特性的萃取材料优化策略

合理选择固相萃取填料是提升微囊藻毒素回收率以及方法稳定性的关键首要环节。从工艺方面来看,传统硅胶基C18填料对疏水性化合物有较强保留能力,不过其适用pH范围一般限制在2至8,并且在复杂地表水基体中容易受到腐殖质竞争吸附的影响,与之相比,聚合物型反相填料在pH1至13范围内结构稳定,更适宜需要进行pH调节的藻毒素富集工艺。实验以及方法学文献普遍显示,在相同上样体积条件下,聚合物型填料对微囊藻毒素的回收率可稳定保持在80%至95%区间,而硅胶基填料在高有机背景水样中回收率波动会超过15%,从工艺优化角度考虑,应优先选用耐pH性强且吸附容量较高的填料体系,以此降低水质差异对萃取效果产生的影响。

### 3.2 基于水样pH与基体效应的前处理条件优化

水样的pH值是影响微囊藻毒素在固相填料上吸附行为的关键参数之一。对于理化特性而言,微囊藻毒素在弱酸性至中性的条件下,其疏水性会相对提高,这更利于它在反相填料表面的保留。在工艺实践当中,一般会把水样的pH值控制在3.0至4.0这个区间,从而提高吸附效率避免极端酸性条件对水体中共存组分

结构造成破坏。相关标准方法说明,当pH值高于6.0时,微囊藻毒素的回收率可能会下降10%以上,而pH值过低则容易引入更多溶解性有机物产生干扰,pH调节并非只是单纯追求最大吸附,而是要在目标物稳定性与基体干扰控制之间达成平衡,这是固相萃取前端工艺优化的关键切入点。

在实际的地表水样处理工作当中,pH调节对于基体效应所产生的影响,还具体表现在它对共存有机物形态以及行为的间接调控作用方面,当处于弱酸性条件时,部分腐殖质以及溶解性有机物的解离程度会有所降低,它们在反相填料上的竞争吸附能力也会随之减弱,这对于提高微囊藻毒素的选择性保留是有帮助的,而在中性或者偏碱性的环境里,溶解性有机物带负电的特征会提高,更容易与填料表面发生非特异性相互作用,占据吸附位点并削弱目标物的富集效率。

### 3.3 上样体积与流速协同控制的工艺优化

在痕量污染物分析中,提高上样体积是降低方法检出限的常用策略,但其效果受限于填料吸附容量与动力学条件。工艺研究表明,在常规200~500mg填料规格下,地表水上样体积宜控制在500~1000mL区间,当体积继续增加时,目标物可能出现突破现象,回收率反而下降。同时,上样流速直接影响目标物与填料的接触时间,一般建议控制在1~5mL·min<sup>-1</sup>范围内。若流速超过10mL·min<sup>-1</sup>,微囊藻毒素的保留效率会明显降低。由此可见,上样体积与流速并非孤立参数,而是需要协同优化,通过合理匹配吸附容量与传质效率,实现富集倍数与回收率的双重提升。从工程操作角度进一步分析,上样体积与流速的协同控制还关系到固相萃取流程的整体可重复性与稳定性。在实际应用中,若仅依靠放大上样体积来追求低检出限,而忽略填料床层的动态负载特性,容易导致不同批次样品之间回收率波动加剧。

### 3.4 洗脱溶剂体系与洗脱条件的精细化优化

洗脱步骤的优化目标在于实现微囊藻毒素的完全解吸,同时抑制基体杂质的共洗脱。从工艺经验看,单一高极性溶剂虽可提高洗脱效率,但往往导致背景信号升高,不利于后续检测。因此,实际应用中多采用甲醇或乙腈与水的混合体系,并通过控制有机相体积分数实现选择性洗脱。相关方法中,甲醇体积分数在

80%~100%范围内可实现微囊藻毒素回收率大于90%,而洗脱体积通常控制在5~10mL以兼顾回收率与浓缩倍数。此外,采用分步洗脱策略可在一定程度上降低共洗脱干扰,但会增加操作复杂度。综合来看,洗脱条件优化应服务于整体工艺稳定性,而非单纯追求最高回收数值。

## 4 结语

总体来看,地表水中微囊藻毒素的固相萃取并非单一技术步骤的简单叠加,而是一项高度依赖目标物理化特性、基体条件与操作参数协同作用的系统性工艺过程。本文从分子层面的理化特征出发,结合固相萃取机理与实际操作流程,对关键工艺环节进行了整体梳理与优化思考,强调通过合理匹配填料性能、水样状态及操作条件,实现前处理效率与方法稳定性的统一。从技术路径上看,该研究有助于减少方法差异带来的结果不确定性,提升微囊藻毒素分析数据的可比性与工程适用价值,同时也为其他痕量有机污染物的固相萃取方法优化提供了具有参考意义的工艺思路。

### [参考文献]

- [1]袁东,张恒.在线固相萃取-超高效液相色谱-质谱法检测水中8种微囊藻毒素[J].分析实验室,2024,43(6):887-891.
- [2]沈友恒,刘发根,郭玉银.水中3种微囊藻毒素的高效液相色谱测定方法优化[J].环境监测管理与技术,2022,34(05):53-56.
- [3]寿婕,董建森.超高效液相色谱-串联质谱仪分析水中的微囊藻毒素LR和RR[J].皮革制作与环保科技,2022,3(09):57-59.
- [4]张盼伟,郎杭,丁相毅,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定水中8种微囊藻毒素[J].人民珠江,2022,43(07):131-136.
- [5]赵菲.液相色谱-三重四级杆质谱法测定水中9种微囊藻毒素[J].现代农业科技,2021,(13):172-174.

### 作者简介:

高亮(1969—),男,汉族,山东省临朐县人,工程师,本科,研究方向:环境监测。

刘勇(1992—),男,汉族,山东省潍坊市人,中级工程师,硕士研究生,研究方向:作物抗逆机理研究。