

doi: 10.12452/j.fxcsxb.26043003

微塑料热裂解-气相色谱-质谱检测中的脂质干扰问题识别、验证方法与应对策略

张焱^{1,2}, 刘雅慧², 冯月超², 史迎杰², 许佳楠^{1,2}, 叶能胜^{1*},
刘艳^{2*}, 高峡²

(1. 首都师范大学 化学系, 北京 100048; 2. 北京市科学技术研究院分析测试研究所(北京市理化分析测试中心), 北京 100094)

摘要: 热裂解-气相色谱-质谱联用技术因具有聚合物识别和质量定量优势, 已成为微塑料分析的重要技术手段。然而, 在生物基质中, 内源性脂质在热裂解过程中可生成与目标聚合物相同或相似的特征产物, 从而引发假阳性识别、定量偏差及结果解释不确定性, 已成为限制该技术进一步应用的关键方法学问题。该文系统综述了脂质干扰的化学本质及其来源, 重点讨论其对聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等典型聚合物检测的影响, 归纳总结了当前脂质干扰的识别与验证方法, 包括多特征碎片比值验证、多级质谱确证及化学计量学解析等。在此基础上, 提出了样品前处理优化、正交验证与数据融合、质控要求等应对策略与发展方向, 期为生物样品中微塑料热裂解相关的检测方法标准化提供参考。

关键词: 微塑料; 脂质干扰; 热裂解; 生物基质; 方法学验证

中图分类号: O657.7; G353.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)07-0001-11

Lipid Interference in Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry Detection of Microplastics: Problem Identification, Validation Approaches, and Mitigation Strategies

ZHANG Yi^{1,2}, LIU Ya-hui², FENG Yue-chao², SHI Ying-jie², XU Jia-nan^{1,2},
YE Neng-sheng^{1*}, LIU Yan^{2*}, GAO XIA²

(1. Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2. Institute of Analysis and Testing, Beijing Academy of Science and Technology (Beijing Center for Physical and Chemical Analysis), Beijing 100094, China)

Abstract: Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry has become an important analytical technique for microplastics due to its advantages in polymer identification and mass quantification. However, in complex biological matrices, endogenous lipids can generate products identical or similar to those of target polymers during thermal analysis, thereby causing false-positive identification, quantitative bias, and uncertainty in data interpretation. This has become a key methodological issue limiting the further application of these techniques. This review systematically summarizes the chemical basis and sources of lipid interference, with particular emphasis on its effects on the detection of representative polymers such as polyethylene, polyvinyl chloride, and polystyrene. Current approaches for identifying and validating lipid interference, including multi-marker fragment-ratio verification, tandem mass spectrometric confirmation, and chemometric analysis, are also reviewed. On this basis, mitigation strategies such as pretreatment optimization, orthogonal validation, data fusion, and standardized quality-control frameworks are further summarized, and future directions for thermo-analytical detection of microplastics in complex biological matrices are discussed. This review aims to provide methodological guidance for the accurate identification and reliable quantification of microplastics in complex biological samples.

收稿日期: 2026-04-30; 修回日期: 2026-06-01

基金项目: 国家重点研发计划课题(2023YFF0614203), 创新培育项目(26CB003-15)

* 通讯作者: 刘艳, 博士, 研究员, 研究方向: 高风险物质筛查及风险评估, E-mail: xgl36@163.com;
叶能胜, 博士, 教授, 研究方向: 分离富集研究, E-mail: yensh@cnu.edu.cn

Keywords: microplastics; lipidinterference; pyrolysis; biologicalmatrices; methodologicalvalidation

微塑料(Microplastics, MPs)作为广泛存在于环境中的新兴污染物,其人体暴露及潜在健康效应近年来受到持续关注^[1]。已有研究在人体血液、胎盘、肺和脑等样本中检出微塑料^[2-4],推动了生物样品中微塑料检测方法的快速发展。在此背景下,建立灵敏、准确且适用于复杂基质的分析方法,已成为该领域的关键问题。热裂解及其联用技术因能够基于特征产物实现聚合物识别,并提供以质量浓度为核心的定量结果,已成为微塑料分析的重要技术手段^[5-7]。与光谱法相比,热裂解及其联用技术更适合复杂样品中多聚合物的整体定性定量分析,且不受光学分辨率限制,在小粒径颗粒乃至纳米尺度塑料的质量型分析中独具优势^[8-9]。目前常用的热裂解方法主要包括热裂解-气相色谱/质谱法(Py-GC-MS)^[10]、热裂解-热脱附-气相色谱/质谱法(Py-TD-GC-MS)^[11]以及热裂解-二维气相色谱/质谱法(Py-GC×GC/MS)^[12-13]等。其中,Py-GC-MS因能基于特征裂解产物实现聚合物识别,提供以质量浓度为核心的定量结果,是目前应用最广泛的代表性技术之一。

然而,Py-GC-MS在复杂生物基质中的应用面临显著的方法学挑战。血液、组织和胎盘等样品具有复杂的内源性化学组成,其中脂质是最主要的干扰来源之一^[14-17]。这类样品通常富含甘油三酯、磷脂、胆固醇及其酯类和游离脂肪酸等成分,并常与蛋白质、细胞膜碎片及其他有机残余共存^[18]。即使经过消解、过滤或提取等前处理,部分脂质仍可能残留于最终待测体系中^[19-20]。在热裂解条件下,这些脂质可发生断链、脱羧、脱水、环化及芳构化等反应,生成一系列烷烃、烯烃、二烯类及部分芳香族小分子化合物^[21-23]。这些特征产物在保留时间分布、同系物特征和质谱碎片上,可能与聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)等常见聚合物的特征热裂解产物发生部分重叠^[14,24],从而成为热裂解中不可忽视的内源性干扰来源^[17]。

脂质干扰对检测准确性的威胁不仅表现为背景信号增强,更在于其可能直接导致聚合物的假阳性识别和质量浓度的系统性偏差^[15,17]。已有研究表明,在脂质含量较高的样品中,若缺乏针对性的前处理、特征标志物筛选和基质校正,以Py-GC-MS为代表的热裂解技术对PE等聚合物的定量结果可能被显著高估,且不同特征产物之间的响应比例也可能发生异常变化^[14-15]。这类偏差不仅影响微塑料是否真实存在的判断,还会进一步影响暴露水平评估及相关毒理学解释。尽管近年来已有研究尝试通过优化前处理流程、引入酶解或去脂步骤、调整定量标志物及结合基质校正等方式减轻干扰^[24],但针对复杂生物基质中脂质热裂解干扰的系统认识仍然不足,尚缺乏统一而标准化的解决框架^[6]。基于此,本文围绕微塑料热裂解检测中的脂质干扰问题,系统综述其化学基础、验证方法及应对策略(图1),以期复杂生物样品中微塑料的准确识别与可靠定量提供方法学参考。

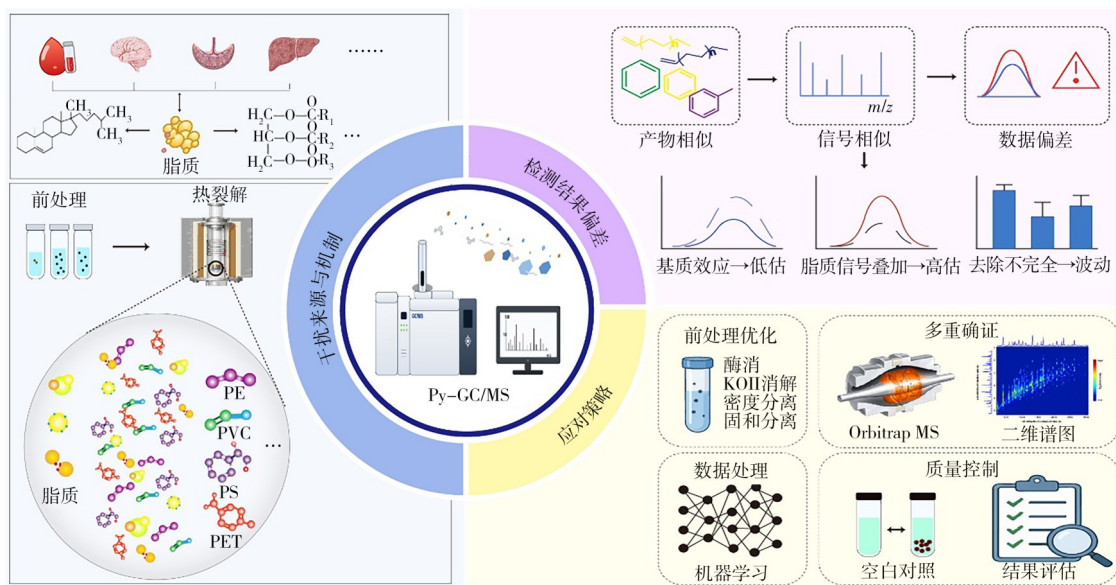


图1 脂质干扰对微塑料热裂解检测的影响: 来源与机制、检测偏差及应对策略

Fig. 1 Lipid interference in thermal analysis of microplastics: sources and mechanisms, and mitigation strategies

1 脂质干扰的化学本质与来源

1.1 生物基质中脂质的组成特征及其热裂解行为

血液、组织和胎盘等生物样品中普遍含有较高水平的内源性脂质，其组成复杂且具有明显的基质特异性。常见脂质主要包括甘油三酯、游离脂肪酸、磷脂以及胆固醇和胆固醇酯等^[25-26]。这些脂质的热反应活性高、转化路径多样，可在热裂解中形成复杂背景信号。

在热裂解条件下，甘油三酯、游离脂肪酸和磷脂主要经历酯键断裂、脱羧和脱羰等反应，生成以烷烃、烯烃、二烯类以及羧酸、酯、醛和酮等含氧化合物为主的一系列脂肪族产物，其中产物的碳链长度主要反映原脂肪酸组分，通常集中于 $C_{16}\sim C_{20}$ 或相邻区间^[27-29]。其中，甘油三酯除形成脂肪族的初级特征产物外，还可进一步生成环状烃和芳香族前体，并在后续反应中形成芳香化产物甚至多环芳香烃^[30]。相比之下，胆固醇等甾醇类由于具有甾环骨架，在热裂解过程中更易发生甾环开裂、脱氢、重排及芳构化，从而形成芳香族及多环芳香族相关产物^[31-32]。总体而言，脂质在热裂解条件下的产物类型复杂，既可形成连续分布的脂肪族产物，也可形成芳香族及含氧小分子，这为其在复杂生物样品中干扰目标聚合物识别与定量提供了化学基础。

1.2 脂质与目标聚合物热裂解信号的重叠机制

脂质干扰的本质在于其热裂解产物可与目标聚合物标志物直接重叠。这种重叠源于热化学转化路径的相似性，不同聚合物与脂质及其他生物基质成分之间的信号重叠机制各有特点，典型示意图如图2所示。

第一类是直接生成相似产物，如PE。饱和、单不饱和及多不饱和脂肪酸在热裂解条件下可生成烷烃、烯烃及二烯类化合物，其保留时间分布和质谱碎片可与PE标志物高度重叠，从而成为高脂基质中PE假阳性和高估的主要来源^[14-15]。为降低直接重叠风险，部分研究建议采用 C_{22} 以上的长链烯烃或二烯类作为PE的定量依据^[20]。

第二类是形成非特异芳香族背景，如PVC、聚苯乙烯(PS)等。富脂、含甾醇或芳香族有机物的基质在热裂解条件下可生成苯、萘及其衍生物，这些化合物可与PVC及部分PS的芳香族标志物产生交叉干扰^[30, 33]。因此，PVC相关芳香族标志物来源不唯一，其信号重叠主要归因于非特异芳香族背景。若单独依赖萘、甲基萘等化合物作为PVC的定性或定量依据，极易与脂质来源的多环芳香族化合物发生混淆，导致假阳性判断或浓度高估^[14, 18]。对于PS而言，其特征产物苯乙烯单体虽响应强，但并非PS特有，PVC及含苯乙烯结构的共聚物(如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS))亦可生成该峰^[34]；同时，蛋白质、富含芳香族氨基酸的生物基质、色素及其他芳香族有机组分在热裂解过程中亦可产生苯环类小分子，从而进一步抬高背景信号^[18]。相比之下，PS的二聚体和三聚体具有更高特异性，但仍需警惕共聚物来源的潜在干扰^[35]。

第三类是共热转化影响聚合物产物分布，如PET。在复杂基质或多聚合物共存条件下，热裂解可能改变聚合物的转化路径。一方面，PET的关键转化产物苯甲酸及相关含氧芳香物，在复杂生物基质中也可由脂质及其他有机组分经脱羧、重排和芳构化形成，导致基质重叠^[5, 36]。另一方面，PET对共热转化条件敏感，其产物分布可在复杂基质中明显变化，例如与PVC共热时出现萘、苯甲酸及多种二次产物^[37]，原有标志物体系可能被部分“重写”。

1.3 不同生物基质中脂质干扰的差异及其决定因素

不同生物基质中脂质干扰的强度和表现形式具有明显的样品依赖性，其差异主要取决于脂质总量、脂质组成及前处理后的残余基质环境。血液、胎盘、肝脏及脂肪组织在总脂负荷和残余有机背景上存在显著差异，因此一种基质中获得的方法学结论通常难以直接外推到另一种样品^[1, 37]。一般而言，脂质负荷越高，热裂解中的内源性背景通常越强，但实际干扰程度还受脂质类别、基质组成及前处理去除效率等因素共同影响^[37]。

不同生物样品中占主导地位的脂质类型存在明显差异：肉、蛋和牛奶等基质以甘油三酯等中性脂质为主^[15]，血液样品则富含磷脂、胆固醇酯和游离脂肪酸^[16]，脑组织富含胆固醇及复杂膜脂^[38]，而肝脏则相对富含磷脂并含有较多胆固醇酯^[39]。由于不同脂质类型在热裂解中的反应路径和产物分布不同，

即使总脂含量接近, 不同样品对微塑料检测的干扰程度也可能明显不同。

此外, 脂质通常还与蛋白质、细胞膜碎片及其他内源性有机组分共同构成复杂残余基质, 这些共存组分及前处理后的残余状态会进一步影响过滤效率、回收率和热裂解响应^[37]。例如, Dawson等^[24]指出, 高脂样品中的残余基质可表现为浮胶、黏壁残留或滤膜覆层等形态, 从而进一步影响过滤效率、回收率及热裂解过程中的受热均匀性。总体而言, 脂质干扰在不同生物基质中并不存在统一模式, 而应采用基质特异性的干扰识别与方法学评价策略。

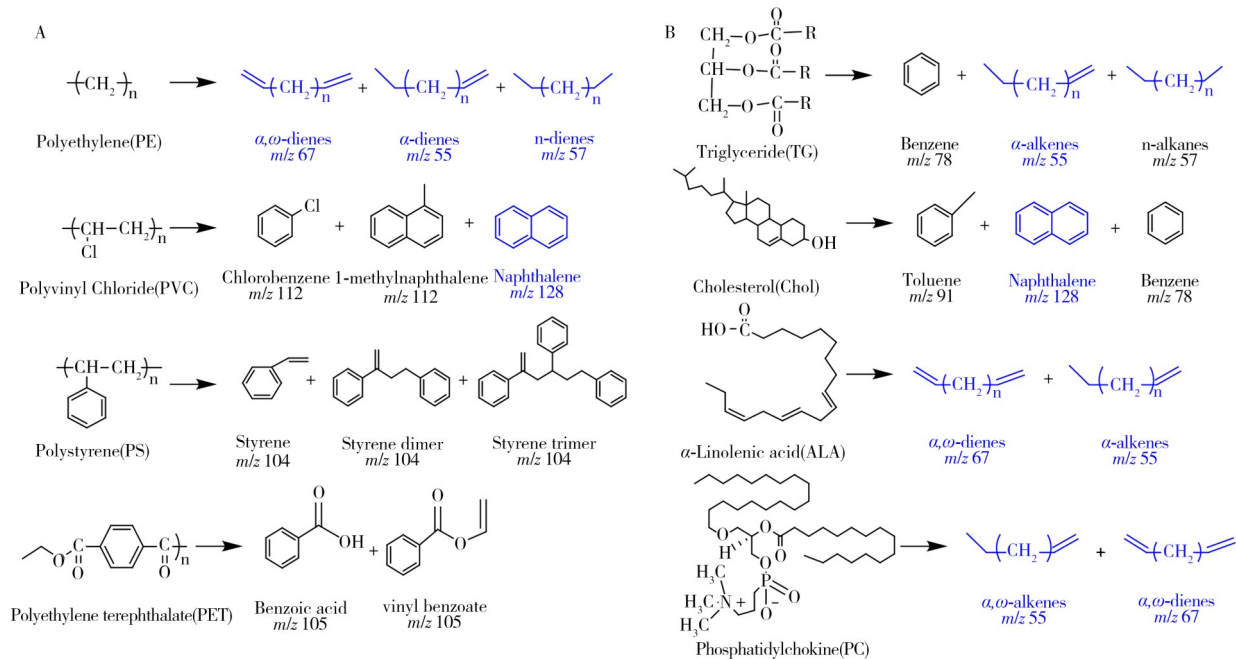


图 2 易受脂质干扰的典型微塑料(A)与典型脂质(B)热裂解产物示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the characteristic thermo-analytical products of representative microplastics susceptible to lipid interference (A) and typical lipids (B)

2 脂质干扰对 Py-GC-MS 检测的影响

2.1 典型聚合物的假阳性风险

不同聚合物在复杂生物基质中的假阳性风险及其方法学表现存在显著差异。总体来看, PE 和 PVC 表现出最突出的假阳性与定量偏差风险, 而 PS 相对可控; 相比之下, PET、聚酰胺 6(N6)、聚酰胺 66(N66)和 PP 的主要问题更多体现为定量不确定性而非典型假阳性。

PE 是目前假阳性风险最高、方法学不确定性最突出的聚合物。在实际样品分析中, 其主要表现为背景信号显著升高、空白干扰难以消除以及定量结果系统性高估。Rauert等^[14]指出, 即使在优化前处理条件下, 复杂生物样品中 PE 相关背景仍难以完全控制, 导致检出限升高及定量重复性下降。在高脂样品中尤为明显, PE 信号对基质变化高度敏感, 易出现“检出但不可靠”的情况^[16]。Bissonnette等^[17]在胎盘血研究中通过引入正交离子淌度分离显著降低了 PE 误判, 也从侧面说明高脂人体样品中的 PE 信号极易受到基质背景影响。因此, 目前基于 Py-GC-MS 对复杂生物基质中 PE 的定性定量仍存在显著的方法学不确定性。

PVC 的主要问题在于识别置信度不足及定量结果不稳定。在复杂生物样品中, 其常用标志物往往表现出较强的基质依赖性, 导致不同样品间信号波动较大。相关研究指出, PVC 在实际分析中易出现误判风险升高、重复性较差及结果解释依赖经验判断等问题^[40]。因此, 若缺乏多标志物或额外验证手段, PVC 的定性和定量结果通常难以达到较高置信度。

PS 的假阳性风险相对较低, 但仍存在特定条件下的误判可能。其典型表现为: 单一特征峰判定时结果稳定性不足, 以及在复杂样品中不同来源信号叠加导致的识别偏差。已有研究表明, 在含共聚物或复杂有机背景的体系中, PS 的判定可能受到干扰, 从而引入一定程度的不确定性^[41-42]。相比之下, 多特征峰联合判定通常可显著提高结果可靠性。

对于PET、N6、N66和PP，其问题主要体现为定量偏差而非假阳性。在复杂基质条件下，此类聚合物通常表现为回收率下降、信号抑制或增强以及重复性降低。Lykkemark等^[23]对PP和PS的研究显示，复杂样品基质未必一定带来显著假阳性，但随着前处理步骤增加，目标聚合物可能出现明显损失。这类问题将在后续关于定量偏差来源和干扰验证方法的讨论中进一步展开。

2.2 定量结果的偏差来源

脂质干扰对热裂解定量结果的影响并不局限于浓度高估，还可表现为响应抑制、检出限升高和重复性下降等多种形式。在复杂生物基质中，脂质及其他内源性有机组分既可直接叠加到目标聚合物的特征响应上，造成表观浓度升高，这一现象在高脂样品和PE中尤为突出^[15,17]。然而，这类偏差并不总是表现为高估。残余脂质及其他内源性有机组分还可能通过影响裂解效率、产物分布及检测响应，导致信号减弱和方法检出限升高。Almeida等^[20]采用碳链大于22的PE标志物虽降低了脂质重叠，但方法检出限明显升高。Rauert等^[14]在人血中的方法学评估表明，即使在优化前处理后，PE和PVC的干扰仍然存在，且方法检出限明显升高。相反，Nijenhuis等^[16]采用非靶向特征提取和多变量校正后，PE、PVC和PET的识别与定量结果均得到改善，其中先前报告的PET含量可能被低估多达60%。这表明，复杂基质中的定量偏差并非单一峰叠加所致，而更可能表现为高估、低估和响应失真并存。

此外，前处理后残余基质的不一致性还会进一步放大样品间和批次间波动。Di Fiore等^[37]指出，当前生物组织中碱解、酸解、氧化和酶解等方法的适用边界仍不明确，不同样品间基质去除程度的一致可能成为结果波动的重要来源；Lykkemark等^[23]则发现，随着前处理步骤增加，聚合物的回收率会下降。因此，复杂生物基质中的定量偏差通常并非单一方向的系统误差，而更常表现为高估、低估和重复性下降并存的复合偏差模式。生物样品中的微塑料热裂解定量不能仅依赖单一标志物或单一外标曲线，而必须结合基质特异性的回收验证、检出限评估和更严格的结果判定框架。

2.3 对既往研究结果的再审视

近年的相关研究已逐渐从“是否检出微塑料”转向“相关结论是否具有足够的方法学可靠性”。这并不意味着既往研究应被整体否定，而是说明在高脂、复杂生物基质中，部分检出结果，尤其是以PE或PVC为主且报告浓度较高的研究，仍有必要在更严格的干扰控制框架下重新审视。

以血液样品为例，Leslie等^[2]首次报道人血中塑料的质量浓度后，引发了人体循环系统暴露研究的广泛关注。随后，Brits等^[42]在多数全血样本中检出多种聚合物，但相关结果在识别、定量和可靠性方面也引发了讨论。后续方法学再评估提示，在复杂血液基质中，PE和PVC相关结果仍需更加谨慎地确认^[14]。类似情况也见于胎盘相关研究。Dumont等^[12]报道胎盘样本中普遍检出微塑料，且PE占主导；然而，Bissonnette等^[17]通过引入正交离子淌度分离后发现，胎盘血样中部分原本被判定为PE的信号实为假阳性，这提示高脂人体样品中的PE定量结果确有被基质干扰放大的风险。在脑组织研究中，Nihart等^[1]报道脑组织中的微纳米塑料水平较高后，Monikh等^[43]随即对其方法学可靠性提出质疑，进一步凸显了高脂、高胆固醇组织在Py-GC-MS中的挑战。

总体而言，现有证据表明，部分人体样品中的微塑料检出结果，尤其是高脂样品中以PE或PVC为主的结果，仍需在更严格的空白控制、多种特征产物验证、基质校正和正交技术确证框架下重新评估。但这并不否定人体样品中外源聚合物暴露的存在，而是说明其真实负荷、聚合物组成及器官间差异仍需通过更严格的方法学体系加以确认。当前的关键已不再是“是否检出”，而是“检出结果在多大程度上真实、可重复且可定量”。

3 脂质干扰的识别与验证方法

3.1 基于多标志物及其比值的一致性验证

针对PE的假阳性问题，多特征碎片比值验证是目前证据最充分、应用最具代表性的识别策略之一。Rauert等^[14-15]在人血和高脂样品研究中明确指出，PE的判定不能依赖单一低碳数烯烃(如C₁₀烯)或烷烃信号，而应同时考察C₁₀、C₁₂、C₁₄的 α -烯烃及C₂₁二烯烃等多个裂解标志物之间的相对响应关系，包括C₁₀、C₁₂、C₁₄ α -烯烃及C₂₁二烯烃等。以C₁₀ α -烯烃为参照，不同标志物计算得到的PE浓度应保持相对一致；具体而言，C₁₀与C₁₂、C₁₄或C₂₁对应浓度比值通常在0.7~1.2范围内波动，而当该比值偏离

超过2倍时,则提示存在显著干扰。研究者认为若信号来源于真实PE,不同标志物计算出的PE浓度应在一定范围内保持一致;若信号主要来自脂质干扰,各标志物的响应比值会呈现高度离散。该研究在加标样品中验证了这一假设——不同指示物的浓度比值集中于较窄范围,而未加标血样中的比值则高度离散,提示脂质信号占主导。

Albignac等^[44]进一步将这一思路系统化为多指示物判定框架,在PE、PP、PS的方法开发中引入第二裂解指示物及其比值作为附加验证标准。Bouzid等^[21]指出,相较于短链烯烃和烷烃, α 、 ω -烷二烯具有更高的化学特异性,应优先作为PE的验证标志物。多指示物一致性判据已逐渐成为PE分析中识别脂质干扰的基本要求。

对于PVC等其他聚合物,由于缺乏类似PE的多碎片体系,多标志物策略的应用相对有限。目前的共识是:优先选择高特异性指示物,并辅以空白对照和内标验证,替代仅依赖单一芳香族标志物的判定方式^[12,40,45]。

3.2 基于高选择性质谱的增强确证

在复杂生物基质中,串联质谱(MS/MS)或多级质谱(MSⁿ)可通过监测特征母离子及其子离子的二级反应,有效降低化学噪声并增强结果解释能力。然而,该策略的有效性高度依赖于母离子本身的化学特异性。Goßmann等^[40]以PVC为例指出,其热裂解主要产生萘及其衍生芳香族产物,这些产物不仅来源于PVC,还可能来自共聚物或天然有机物,因此母离子本身缺乏特异性。即使采用MS/MS监测子离子,这些非特异性信号仍可能存在,导致假阳性或半定量估算。因此,PVC的可靠确证更依赖于“高特异性标志物筛选+高选择性质谱验证”的联合策略。

高分辨质谱(HRMS)可提供精确质量数和元素组成信息,在区分同分异构体和排除干扰方面具有理论优势。但Dumont等^[12]指出,在生物和复杂环境基质中,即便采用高分辨质谱,降低干扰的前提仍是优先选择高特异性指示物,并配合严格的空白控制和内标校正。这说明,在复杂基质中,标志物的化学特异性往往比仪器分辨率的提升更具决定性。

除高选择性质谱外,内标与同位素策略是复杂基质中定量校正的重要辅助手段。Lauschke等^[46]发现,氘代PS在某些条件下可能发生氢-氘交换,而聚对氟苯乙烯的稳定性更高,提示内标体系的选择本身会影响复杂基质中的结果可靠性。目前,D₅-PS、D₄-PE等氘代聚合物仍是主流的过程控制工具,但其作用在于校正过程损失和基质效应,而非替代对信号来源本身的化学确证。

目前,此类高选择性技术(MS/MS、HRMS、稳定同位素内标)在复杂生物基质中微塑料分析的系统应用仍非常有限。未来亟需结合高特异性标志物筛选与高分辨质谱技术,开展基质匹配的定量方法学验证,以推动从“能否检出”向“准确定量”的跨越。

3.3 基于数据解析的信号分离与模式识别

除化学判定和质谱确证外,数据解析方法也逐渐被用于辅助分离复杂生物基质中的混合热裂解信号^[47-48]。Nijenhuis等^[16]在对人血样品进行非靶向分析时,利用峰分析与数据反卷积交互式软件(PARADISE)对Py-GC-MS检测得到的417个特征进行组件化整合,并基于多变量校正模型实现了对PE、PVC和PET的定量评估。结果表明,相较于传统单变量回归方法,多变量模型在定量性能上表现更优,并使PE、PVC和PET的定量误差分别降低约30%、10%和38%。该结果说明,在复杂生物基质中,基于全谱信息或多特征响应模式的建模策略能够有效提升信号利用效率,从而改善聚合物的识别与定量稳定性。

在更广泛的研究中,主成分分析、偏最小二乘判别分析以及多元曲线分辨-交替最小二乘法等化学计量学方法,已被用于复杂光谱和热裂解信号的降维、模式识别和混合信号解卷积。Tian等^[49]将Raman高光谱成像与多元曲线分辨-交替最小二乘法(MCR-ALS)结合,在复杂血清背景中实现微塑料的直接识别与可视化,并在8 μm 空间分辨率下完成单一及混合样品的空间分布解析。该方法通过光谱解卷积有效提取微塑料特征谱,并显著削弱生物背景及荧光干扰,同时在生物样品中实现无需预处理的原位检测。尽管该研究基于Raman成像体系,但其结果表明MCR-ALS能够在复杂生物与环境背景中实现目标信号与基质的有效分离,为Py-GC-MS中混合信号分离提供了方法学启发,即在复杂裂解信号体系中,可借鉴多变量解卷积策略,实现塑料裂解产物与脂质或天然有机物来源信号的分离与归

属, 从而提升混合体系中组分解析的可靠性。

除传统化学计量学方法外, 机器学习也逐渐被引入微塑料复杂信号识别^[50]。例如, Wang等^[51]基于表面增强拉曼散射(SERS)平台结合多种降维方法(主成分分析(PCA)、*t*-分布邻域嵌入(*t*-SNE)、均匀流形逼近与投影(UMAP))及机器学习模型轻量级梯度提升机(LightGBM), 对不同类型与粒径的微/纳塑料光谱数据进行特征提取与分类分析, 在复杂水相体系中实现了较高的区分能力(分类准确率约0.94)。该研究表明, 多维特征提取与模式识别相结合, 可在复杂背景中提升目标信号的判别能力, 为降低误判风险提供了数据驱动的解决思路。随机森林、支持向量机和一维卷积神经网络等模型已被用于聚合物分类和复杂信号判别^[52-53]。Hufnagl等^[54]将随机森林用于微塑料自动识别, Back等^[55]系统比较了多种机器学习分类器在振动光谱中的应用表现, Liu等^[56]提出了融合谱图重建与分类的机器学习流程, Zhang等^[57]则证明了一维卷积神经网络可有效用于微塑料光谱分类。Prezgot等^[53]进一步将机器学习引入热重分析-傅里叶变换红外光谱联用的数据, 结果显示其较传统谱图匹配更不易产生假阳性, 但对PET等弱特征类别的识别仍有限。

需要强调的是, 数据解析方法的定位是辅助识别工具, 而非独立确证手段。尽管相关研究多基于光谱数据, 但其在混合信号分离、背景削弱和模式提取方面的思路, 对热裂解信号处理具有重要启发。然而, 这类方法在脂质-塑料混合热裂解信号中的标准化应用仍较为有限^[58-59], 因此更适合用于提高结果的稳健性和可解释性, 而不能替代标准物质验证和多标志物化学确证。

4 脂质干扰的应对策略与研究方向

4.1 样品前处理的优化策略

前处理的核心目标并非单纯的“消解样品”, 而是在尽可能保持聚合物完整性的前提下, 最大限度降低脂质及其他内源性有机残余, 为后续分析创造更加可控的基质条件。

酶消解因条件温和, 被广泛用于有机基质去除^[60]。以蛋白酶K、脂肪酶、淀粉酶和纤维素酶等为核心的多步酶法通常可实现较高的有机物去除率, 对常见聚合物影响较小^[14, 61]。研究表明, 在中高脂样品中采用酶消解联用加压液体萃取虽能降低脂质背景, 但单一步骤往往不足以充分控制PE假阳性^[15]。蛋白酶K与Fenton氧化联用可实现对多器官组织的充分消解, 并较好地保持聚酰胺(PA)、PET等聚合物完整性, 但其成本较高、步骤较多且耗时较长^[62]。

碱消解是动物组织处理中更常用的路线。以10% KOH为代表的碱性体系可通过蛋白水解和脂质皂化去除大量有机物, 在鱼类和双壳类组织中通常具有较高的消解效率^[63]。但在高脂样品中, 甘油三酯强烈皂化后易形成黏稠皂胶, 导致颗粒包埋、堵膜和回收率下降。Dawson等^[24]在皂化体系中加入无水乙醇后, 可有效溶解皂胶并改善过滤状态; Lopes等^[64]指出表面活性剂也有助于缓解皂层形成并改善部分聚合物回收。需注意, 碱性条件对PET、聚碳酸酯(PC)、聚乳酸(PLA)等酯类聚合物仍存在降解风险^[65], 使用前应评估目标聚合物的耐碱性。

酸消解虽能快速去除有机物, 但在生物样品微塑料分析中应保持谨慎。HNO₃、HCl及其与高氯酸的组合虽然消解能力强, 但对PA、PET、PS等聚合物可造成明显质量损失甚至完全溶解^[66]。因此, 酸类方法通常不宜作为复杂生物基质热裂解分析的前处理方案。

物理分离方法(如密度分离、梯度离心)常作为化学消解后的二次纯化步骤, 用于进一步去除残余脂质和有机物并富集塑料颗粒^[67]。部分研究将皂化与超速离心组合用于提取组织中的纳米/微米塑料并进行后续热裂解定量^[18]。这类方法利用密度或分配行为的差异进行分离, 可减少强反应条件对聚合物的潜在损伤, 但也存在操作繁琐、高密度介质成本较高及极小颗粒易损失等局限^[63, 68]。

综上所述, 前处理在复杂生物基质微塑料分析中虽能有效降低脂质干扰, 但难以单独排除假阳性, 其核心作用在于为后续化学确证和定量校正提供可控的分析条件。因此, 必须将前处理优化、多标志物一致性检查以及严格的质量控制有机结合, 形成覆盖采样、前处理、仪器分析、数据判读和结果报告的标准化检测体系。

4.2 标准化检测体系与质量控制要求

对于复杂生物基质中的微塑料分析, 降低脂质干扰的关键不仅在于提高方法灵敏度, 更在于建立

覆盖采样、前处理、仪器分析、数据判读和质量控制全流程的标准化检测体系。目前已有部分标准可为实验设计提供参考,例如 ISO 24187: 2023《环境中微塑料的分析原则》^[69]、ASTM D8401-24《水中微塑料热裂解气相色谱-质谱测定方法》^[70]以及 GB/T 40146-2021《化妆品中塑料微珠的测定》^[71]等。然而,这些标准在复杂生物基质中的适用性仍有限,尚不能完全解决脂质干扰和基质效应问题。针对生物样品的微塑料分析,标准化体系正在建设中。例如,目前正在起草的国家标准 20260442-T-606《塑料生物体中聚乙烯等 4 种树脂类微塑料的测定 热裂解-热脱附-气相色谱/质谱法》^[72],虽然尚未正式发布,但反映了当前微塑料分析方法在复杂生物基质中的技术趋势和质量控制要求。

现有研究表明,方法学性能在复杂基质中易受空白控制不足、回收率偏差及批次差异影响而被高估。因此,采样空白、前处理空白及仪器空白应作为最低质量控制要求,并在方法验证中同步报告检出限、线性范围、回收率及基质效应等关键参数^[73-74]。同时,方法适用性评估应进一步纳入批次稳定性与跨实验室一致性指标,以提升结果可比性。

与此同时,标准化推进已具有明显的方法学紧迫性。一方面,相关热解析检测方法已展现出复杂基质中的实际定量能力。Almeida 等^[20]建立的 Py-GC-MS/MS 方法对多种聚合物实现了 $\mu\text{g/g}$ 级定量水平,说明在严格标志物筛选和质量控制条件下,相关方法已能够对多种聚合物进行质量定量。另一方面,跨实验室比对结果表明,不同实验室之间在微塑料检出准确性和定量结果上仍存在显著差异。Ciornii 等^[48, 75]的研究显示,热解析类方法中 PE 的实验室间重现性范围达 62%~117%,PET 为 45.9%~62%,提示当前结果差异已难以单纯归因于样品本身,而与方法流程、校准方式和数据处理标准不统一密切相关。

因此,热裂解相关方法的标准化不应仅停留于技术优选或技术联用层面,还需进一步明确其适用范围,包括适用于哪些聚合物类型、哪些样品基质、何种定量限水平以及在何种条件下可视为已有效排除基质干扰。同时,还应统一定量标志物选择、标准曲线构建方式、数据分析流程和结果报告格式,并逐步建立外部质量评价和能力验证体系,以提高不同实验室之间结果的可比性和可重复性。

4.3 正交验证与多技术数据融合

复杂生物基质中的微塑料分析,仅依赖单一技术路径往往难以同时获得颗粒级和质量级信息,也难以独立排除脂质干扰。正交验证与多平台联合分析是提升结果可信度的关键方向。

光谱-热裂解正交验证:光谱法用于确认聚合物类型和颗粒形态,热解析及其联用技术用于确认质量浓度及特征产物信息。两类方法并非替代关系,而是不同信息层面的互补工具^[76-77]。对于高脂、复杂基质样品中的关键阳性结果(尤其是 PE、PVC 等高风险聚合物的检出),建议建立正交验证框架:光谱法确认聚合物类型和颗粒形态,热裂解法确认质量浓度和标志物特征。两种技术的结论一致时,结果的可信度显著高于单一技术^[76-78]。

数据融合与智能解析:多变量分析和机器学习研究表明,复杂生物基质中的微塑料识别正在由单峰判定转向全谱、多特征和多证据融合^[16, 49, 58, 79]。未来的发展方向包括:(1)建立面向“脂质-塑料混合场景”的标准化热裂解质谱数据库;(2)开发可解释的机器学习模型,能够输出“该信号来源于塑料的置信概率”而非简单的二元分类;(3)构建统一的评估框架,用于比较不同数据解析方法在脂质干扰场景下的识别效能。

需要强调的是,数据融合与智能解析应定位于“增强证据工具”,而非取代化学确证。在任何情况下,标准物质验证、多标志物一致性和严格的质量控制仍是结果可靠性的基石。

5 结论与展望

综上,脂质干扰是 Py-GC-MS 应用于复杂生物基质中微塑料检测的核心方法学瓶颈,尤其对 PE 和 PVC 的识别与定量影响最为显著。其问题不仅表现为背景升高,更在于内源性脂质及相关有机组分可直接生成与目标聚合物相同或相似的裂解产物,或在共热裂解条件下改变目标聚合物的裂解路径和相对响应,从而导致假阳性、定量偏差和检出限升高。现有研究表明,多特征碎片比值法已成为区分 PE 与脂质干扰的关键验证思路,而多级质谱虽可提高选择性,但对 PVC 这类标志物本身专属性不足的聚合物仍存在明显局限。因此,复杂生物样品中的微塑料分析已不能依赖单一标志物或单一技术路径,

而应建立在基质特异性前处理、多标志物验证和严格质量控制共同支撑的证据框架之上。

未来应重点从三个方面推进相关研究: 一是加快建立包含脂质干扰评估在内的标准化检测方法、质量控制与报告规范, 明确相关方法的适用范围和判定条件; 二是推动热裂解联用技术与显微光谱等方法的正交验证和多平台联合分析; 三是发展面向“脂质-塑料混合场景”的数据融合与可解释模型。只有在充分认识并系统控制脂质干扰的基础上, 相关热裂解检测技术才能更可靠地用于复杂生物基质中微塑料的定性、定量及风险评估。

参考文献:

- [1] Nihart A J, Garcia M A, El Hayek E, Liu R, Olewine M, Kingston J D, Castillo E F, Gullapalli R R, Howard T, Bleske B, Scott J, Gonzalez-Estrella J, Gross J M, Spilde M, Adolphi N L, Gallego D F, Jarrell H S, Dvorscak G, Zuluaga-Ruiz M E, West A B, Campen M J. *Nat. Med.*, **2025**, 31(4): 1114-1119.
- [2] Leslie H A, Van Velzen M J M, Brandsma S H, Vethaak A D, Garcia-Vallejo J J, Lamoree M H. *Environ. Int.*, **2022**, 163: 107199.
- [3] Ragusa A, Svelato A, Santacroce C, Catalano P, Notarstefano V, Carnevali O, Papa F, Rongioletti M C A, Baiocco F, Draghi S, D'Amore E, Rinaldo D, Matta M, Giorgini E. *Environ. Int.*, **2021**, 146: 106274.
- [4] Jenner L C, Rotchell J M, Bennett R T, Cowen M, Tentzeris V, Sadofsky L R. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 831: 154907.
- [5] Santos L H M L M, Insa S, Arxé M, Buttiglieri G, Rodríguez-Mozaz S, Barceló D. *MethodsX*, **2023**, 10: 102143.
- [6] Fischer M, Scholz-Böttcher B M. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(9): 5052-5060.
- [7] Hayder M, Veclin C, Ahern A, Chojnacka A, Roex E, Meier F, Gruter G-J M, van Wezel A P, Astefanei A. *Anal. Chem.*, **2025**, 97(28): 15216-15224.
- [8] Seeley M E, Lynch J M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2023**, 415(15): 2873-2890.
- [9] Xu Y, Ou Q, Jiao M, Liu G, van der Hoek J P. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56(8): 4988-4997.
- [10] Chen Z, Feng Z Y, Zeng L X, Zhao J, Wang G, Zhang N, Xie Y Q. *J. Instrum. Anal.* (陈智, 冯泽阳, 曾力希, 赵晶, 王广, 张娜, 谢依侨. 分析测试学报), **2025**, 44(5): 906-912.
- [11] Dümichen E, Eisentraut P, Bannick C G, Barthel A-K, Senz R, Braun U. *Chemosphere*, **2017**, 174: 572-584.
- [12] Dumont G, Rodrigues A, Velimirovic M, Lievens S, Jordens J, Focant J F, Stefanuto P H. *J. Sep. Sci.*, **2025**, 48(12): e70287.
- [13] Han B, Daheur G, Sablier M. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2016**, 122: 458-467.
- [14] Rauert C, Charlton N, Bagley A, Dunlop S A, Symeonides C, Thomas K V. *Environ. Sci. Technol.*, **2025**, 59(4): 1984-1994.
- [15] Rauert C, Pan Y, Okoffo E D, O'Brien J W, Thomas K V. *J. Environ. Exp. Assess.*, **2022**, 1(2): 13.
- [16] Nijenhuis W, Houthuijs K J, Brits M, van Velzen M J M, Brandsma S H, Lamoree M H, Béen F M. *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 489: 137584.
- [17] Bissonnette J R, Harvey N E, Rowsell M L, Kiefte S, Houthuijs K J, Béen F M, Lamoree M H, Cahill L S, Jobst K J. *Anal. Chim. Acta*, **2025**, 1376: 344606.
- [18] Garcia M A, Liu R, Nihart A, El Hayek E, Castillo E, Barrozo E R, Suter M A, Bleske B, Scott J, Forsythe K, Gonzalez-Estrella J, Aagaard K M, Campen M J. *Toxicol. Sci.*, **2024**, 199(1): 81-88.
- [19] Saini R K, Prasad P, Shang X, Keum Y S. *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, 22(24): 14726.
- [20] Almeida F N, Leray C, Albignac M, Vittecoq M, McCoy K D, ter Halle A. *J. Hazard. Mater.*, **2026**, 501: 140658.
- [21] NgBouzid, Anquetil C, Dris R, Gaspéri J, Tassin B, Derenne S. *Microplastics*, **2022**, 2(1): 1-18.
- [22] Wang X, Sheng L, Yang X. *Bioresour. Technol.*, **2017**, 229: 119-125.
- [23] Lykkemark J, Mattonai M, Vianello A, Gomiero A, Modugno F, Vollertsen J. *Water Res.*, **2024**, 261: 122055.
- [24] Dawson A L, Motti C A, Kroon F J. *Front. Environ. Sci.*, **2020**, 8: 1-12.
- [25] Ismaiel O A, Zhang T, Jenkins R G, Karnes H T. *J. Chromatogr. B*, **2010**, 878(31): 3303-3316.
- [26] Furse S, Fernandez-Twinn D S, Jenkins B, Meek C L, Williams H E L, Smith G C S, Charnock-Jones D S, Ozanne S E, Koulman A. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2020**, 412(12): 2851-2862.
- [27] Wang Y, Qiu H, Zuo M, Zuo L, Wang X, Song P, Guo S, Shen B. *Energy Convers. Manag.: X*, **2025**, 26: 100960.
- [28] Luo Y, Ahmed I, Kubátová A, Šřávková J, Aulich T, Sadrameli S M, Seames W S. *Fuel Process. Technol.*, **2010**, 91(6): 613-617.
- [29] Mäki-Arvela P, Kubickova I, Snåre M, Eränen K, Murzin D Y. *Energy & Fuels*, **2007**, 21(1): 30-41.
- [30] Kubátová A, St'ávková J, Seames W S, Luo Y, Sadrameli S M, Linnen M J, Baglayeva G V, Smoliakova I P, Kozliak E I. *Energy & Fuels*, **2012**, 26(1): 672-685.
- [31] Rushdi A I, Ritter G, Grimalt J O, Simoneit B R T. *Org. Geochem.*, **2003**, 34(6): 799-812.
- [32] Fang X, Wu L, Lin D, Zhang Y, Liu S. *Org. Geochem.*, **2021**, 157: 104250.

- [33] Kozliak E, Sulkes M, Smoliakova I P, Alhroub I, Nespor B, Yao B, Kubátová A. *J. Phys. Chem. A*, **2020**, 124(37): 7559–7574.
- [34] Brits M, van Poelgeest B, Nijenhuis W, van Velzen M J M, Béen F M, Gruter G J M, Brandsma S H, Lamoree M H. *Polym. Test.*, **2024**, 137: 108511.
- [35] Komandur J, Vinu R, Mohanty K. *ACS Omega*, **2025**, 10(1): 529–540.
- [36] Coralli I, Giorgi V, Vassura I, Rombolà A G, Fabbri D. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2022**, 161: 105377.
- [37] Di Fiore C, Ishikawa Y, Wright S L. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 464: 132991.
- [38] Yoon J H, Seo Y, Jo Y S, Lee S, Cho E, Cazenave–Gassiot A, Shin Y S, Moon M H, An H J, Wenk M R, Suh P G. *Sci. Adv.*, **2022**, 8(37): eadc9317.
- [39] Lahelma M, Qadri S, Ahlholm N, Porthan K, Ruuth M, Juuti A, Orešič M, Hyötyläinen T, Öörni K, Yki-Järvinen H. *Atherosclerosis*, **2022**, 363: 22–29.
- [40] Goßmann I, Wirth C, Scholz–Böttcher B M. *Micropl. Nanopl.*, **2025**, 5(1): 45.
- [41] Chen H, Thomas K V, Rauert C. *Micropl. Nanopl.*, **2025**, 5(1): 29.
- [42] Brits M, Van Velzen M J M, Sefiloglu F Ö, Scibetta L, Groenewoud Q, Garcia–Vallejo J J, Vethaak A D, Brandsma S H, Lamoree M H. *Microplast. Nanoplast.*, **2024**, 4(1): 12.
- [43] Monikh F A, Materić D, Valsami–Jones E, Grossart H–P, Altmann K, Holzinger R, Lynch I, Stubenrauch J, Peijnenburg W. *Nat. Med.*, **2025**, 31(12): 4034–4035.
- [44] Albignac M, de Oliveira T, Landebrit L, Miquel S, Auguin B, Leroy E, Maria E, Mingotaud A F, ter Halle A. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2023**, 172: 105993.
- [45] Torres–Agullo A, Zuri G, Lacorte S. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 469: 133981.
- [46] Lauschke T, Dierkes G, Schweyen P, Ternes T A. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2021**, 159: 105376.
- [47] Forbes T P, Pettibone J M, Windsor E, Conny J M, Fletcher R A. *Anal. Chem.*, **2023**, 95(33): 12373–12382.
- [48] Jing S, Wang Y, Chen Y, Chen Y, Gong X, Wanger T C. *npj Emerg. Contam.*, **2025**, 1(1): 2.
- [49] Tian M, Morais C L M, Shen H, Pang W, Xu L, Huang Q, Martin F L. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 422: 126892.
- [50] Xie L, Ma M, Ge Q, Liu Y, Zhang L. *Environ. Sci. Technol.*, **2025**, 59(18): 8885–8899.
- [51] Wang J, Liu Y, Shen Z, Gao X, Chen Q, Wang Y, Wang J, Liang P. *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 499: 138562.
- [52] Villegas–Camacho O, Francisco–Valencia I, Alejo–Eleuterio R, Granda–Gutiérrez E E, Martínez–Gallegos S, Villanueva–Vásquez D. *Recycling*, **2025**, 10(2): 46.
- [53] Prezgot D, Chen M, Leng Y, Gaburici L, Zou S. *Anal. Chem.*, **2025**, 97(16): 8833–8840.
- [54] Hufnagl B, Steiner D, Renner E, Löder M G J, Laforsch C, Lohninger H. *Anal. Methods*, **2019**, 11(17): 2277–2285.
- [55] Back H d M, Vargas Junior E C, Alarcon O E, Pottmaier D. *Chemosphere*, **2022**, 287: 132168.
- [56] Liu Y, Zhao Z, Hu C, Zhang H, Zhou L, Zheng Y. *Chemosphere*, **2024**, 369: 138927.
- [57] Zhang W, Feng W, Cai Z, Wang H, Yan Q, Wang Q. *Vib. Spectrosc.*, **2023**, 124: 103421.
- [58] Coleman B R. *Environ. Sci.: Processes & Impacts*, **2025**, 27(1): 10–23.
- [59] Zhao B, Richardson R E, You F. *Nexus*, **2024**, 1(4): 100043.
- [60] Löder M G J, Imhof H K, Ladehoff M, Löschel L A, Lorenz C, Mintenig S, Piehl S, Primpke S, Schrank I, Laforsch C, Gerdtts G. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(24): 14283–14292.
- [61] Yuan Z, Nag R, Cummins E. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 823: 153730.
- [62] Pascali J P, Litti L, Fornasari A, Giorgetti A, Pozzebon M, Barone R, Ragusa A, Fais P. *Drug Test. Anal.*, **2026**, 18(3): 370–375.
- [63] Monteiro S S, Pinto da Costa J. *Trends Environ. Anal. Chem.*, **2022**, 33: e00151.
- [64] Lopes C, Fernández–González V, Muniategui–Lorenzo S, Caetano M, Raimundo J. *Mar. Pollut. Bull.*, **2022**, 181: 113890.
- [65] Schrank I, Möller J N, Imhof H K, Hauenstein O, Zielke F, Agarwal S, Löder M G J, Greiner A, Laforsch C. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 833: 154824.
- [66] Enders K, Lenz R, Beer S, Stedmon C A. *ICES J. Mar. Sci.*, **2017**, 74(1): 326–331.
- [67] Jing S, Huang Y, Chen Y, He X, Chen Z, Lu X, Wu M, Wanger T C. *Anal. Chem.*, **2022**, 94(44): 15280–15287.
- [68] Li P, Lai Y, Zheng R G, Li Q C, Sheng X, Yu S, Hao Z, Cai Y Q, Liu J. *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 57(32): 12010–12018.
- [69] ISO 24187: 2023. Microplastics in the Environment — Principles of Analysis. International Standard(环境中微塑料的分析原则. 国际标准).
- [70] ASTM D8401–24. Standard Test Method for Microplastics in Water by Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py–GC/MS). ASTM Standard(水中微塑料热裂解气相色谱–质谱测定方法. ASTM标准).
- [71] GB/T 40146–2021. *Determination of Plastic Microbeads in Cosmetics. National Standards of the People's Republic of China* (化妆品中塑料微珠的测定. 中华人民共和国国家标准).

- [72] 20260442-T-606. Plastics — Determination of Microplastics of Four Resin Types Including Polyethylene in Organisms — Pyrolysis-Thermal Desorption-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-TD-GC/MS). *National Standards of the People's Republic of China* (塑料生物体中聚乙烯等4种树脂类微塑料的测定 热裂解-热脱附-气相色谱/质谱法. 中华人民共和国国家标准).
- [73] McIlwraith H K, Lindeque P K, Tolhurst T J, Cole M. *Microplast. Nanoplast.*, **2025**, 5(1): 9.
- [74] Hermesen E, Mintenig S M, Besseling E, Koelmans A A. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(18): 10230-10240.
- [75] Ciomii D, Hodoroaba V D, Benismail N, Maltseva A, Ferrer J F, Wang J, Parra R, Jézéquel R, Receveur J, Gabriel D, Scheitler A, Van Oversteeg C, Roosma J, Van Renesse Van Duivenbode A, Bulters T, Zanella M, Perini A, Benetti F, Mehn D, Dierkes G, Soll M, Ishimura T, Bednarz M, Peng G, Hildebrandt L, Peters M, Kim S K, Türk J, Steinfeld F, Jung J, Hong S, Kim E J, Yu H W, Klockmann S, Krafft C, Süßmann J, Zou S, Ter Halle A, Giovannozzi A M, Sacco A, Fadda M, Putzu M, Im D H, Nhlapo N, Carrillo-Barragán P, Schmidt N, Herzke D, Gomiero A, Jaén-Gil A, Cabanes D J E, Doedt M, Cardoso V, Schmitz A, Hawly M, Mo H, Jacquin J, Mechliniski A, Adediran G A, Andrade J, Muniategui-Lorenzo S, Ramsperger A, Löder M G J, Laforsch C, Cirkovic Velickovic T, Fabbri D, Coralli I, Federici S, Scholz-Böttcher B M, La Nasa J, Biale G, Rauert C, Okoffo E D, Undas A, An L, Wachtendorf V, Fengler P, Altmann K. *Anal. Chem.*, **2025**, 97(16): 8719-8728.
- [76] Ivleva N P. *Chem. Rev.*, **2021**, 121(19): 11886-11936.
- [77] Primpke S, Fischer M, Lorenz C, Gerdtz G, Scholz-Böttcher B M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2020**, 412(30): 8283-8298.
- [78] Omara T, Benetková B, Sumerskii I, Ssebugere P, Kyarimpa C, Lugasi S O, Rosenau T, Nagawa C B, Böhmendorfer S. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2026**, 418(8): 2415-2423.
- [79] Khanam M M, Uddin M K, Kazi J U. *Frontiers in Environ. Sci.*, **2025**, 13: 1-10.

(责任编辑: 丁 岩)