

刘昕宇, 李逸, 张荧, 等. 受污染水体中未知药物和个人护理品的筛查和定量分析[J]. 环境化学, 2016, 35(5): 1098-1101  
LIU Xinyu, LI Yi, ZHANG Ying, et al. Screening and quantitative analysis of unknown drugs and personal care products in polluted water[J].  
Environmental Chemistry, 2016, 35(5): 1098-1101

**Waters**  
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.<sup>®</sup> 沃特世公司(Waters<sup>®</sup>)

## 受污染水体中未知药物和个人护理品的筛查和定量分析

刘昕宇\* 李逸 张荧 魏立菲 刘胜玉

(珠江流域水环境监测中心, 广州, 510611)

**摘 要** 本研究使用超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱(UPLC-Q-ToF)和超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱(UPLC-MS/MS)完成某流域受污染水体样中未知药物和个人护理品(PPCPs)的筛查和定量分析. 检测结果磺胺二甲嘧啶检出含量最高,磺胺嘧啶的含量也处于较高含量水平.而磺胺甲噁唑的含量处于中等污染水平.

**关键词** 药物和个人护理品(PPCP), 超高效液相色谱(UPLC), 四极杆飞行时间质谱(Q-ToF), 三重四极杆质谱, 筛查.

## Screening and quantitative analysis of unknown drugs and personal care products in polluted water

LIU Xinyu\* LI Yi ZHANG Ying WEI Lifei LIU Shengyu

(Monitoring centre of Pearl Valley Aquatic Environment, Guangzhou, 510611, China)

随着区经济和社会的快速发展,许多毒性污染物经各种生产、使用环节进入水源区内的水环境中,造成了公众对于水质、水生态安全性状况的质疑.虽然这些污染物对化学需氧量、氨氮等常规水质控制指标的贡献不大,但其对水环境产生的危害性却是长期的.如抗生素的长期饮用就会引起人体的耐药性,还有许多其它微量污染物具有高致畸性、致癌和致突变影响,但绝大多数水厂出于各种原因尚不具备处理这些微量毒性污染物的条件.

本研究使用超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱(UPLC-Q-ToF)和超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱(UPLC-MS/MS)完成某流域受污染水体样中未知药物和个人护理品(PPCPs)的筛查和定量分析.

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司);ACQUITY UPLC I-Class(美国 Waters 公司);Xevo TQ-S 三重四极杆质谱(美国 Waters 公司);Oasis MAX 固相萃取柱(6 mL, 150 mg);Oasis MCX 固相萃取柱(6 mL, 150 mg);0.22  $\mu\text{m}$  有机微孔滤膜. 甲醇:质谱级(美国 Fisher 公司);乙酸,乙酸铵:色谱纯(Sigma 公司).

#### 1.2 样品采集

某流域 2014 年 12 月开展抗生素监测的测点布设见表 1.

#### 1.3 样品前处理

首先将 1 L 水样以  $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的流速上样到两个上下叠加的 Oasis MAX 和 Oasis MCX 固相萃取柱小柱上.上样完成后,将两个小柱分开,分别进行处理.Oasis MAX 小柱用 5 mL 5%的氨水溶液进行淋洗后,用 5 mL 甲醇和 5 mL 含 2% 甲酸的甲醇溶液依次进行洗脱,分别得到中性 PPCP 和酸性 PPCP.Oasis MCX 小柱用 2%的甲酸淋洗后,用 5 mL 含 2%氢

\* 通讯联系人, Tel: 86-020-87117554, E-mail: zzliuxy@163.com

氧化铵的甲醇进行洗脱,得到碱性 PPCP.合并所有洗脱液,在 60°C 下,用温和氮气吹干.将干燥后的提取物复溶于 900  $\mu\text{L}$  ( $2 \times 450 \mu\text{L}$ )  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的甲酸铵溶液中,并向其中加入 100  $\mu\text{L}$  内标混合物,使其达到  $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度.

表 1 采样点信息

断面编号	采样断面	断面编号	采样断面	断面编号	采样断面
A1	水厂取水泵站	C1	石马河	D4	城区水道水厂
A2	干流渡口	C2	饮用水水源地	D5	水源取水口
B1	干流饮用水水源地	C3	深圳河	D6	某城市水厂
B2	汇流口	D1	某城市码头	E1	干流泵站
B3	污水厂下游干流 1 公里	D2	污水处理厂排污口	E2	水产养殖区
B4	污水厂排污口	D3	污水厂下游干流 1 km		

基质校准标准液制备:水样的富集、洗脱、收集、吹干步骤同上.将干燥后的提取物复溶于 800  $\mu\text{L}$  ( $2 \times 400 \mu\text{L}$ )  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的甲酸铵溶液,向其中加入 100  $\mu\text{L}$  内标混合物后,加入 100  $\mu\text{L}$  不同浓度 PPCP 的  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  甲酸铵溶液,形成不同浓度的基质标准溶液(基质标准溶液浓度为 0.1、0.2、0.25、0.5、1.0、2.0、2.5 和  $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).有 13 种化合物的检测限较高,它们的分析范围是  $1.0\text{--}50.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .这 13 种化合物分别是头孢氨苄、西诺沙星、可待因、皮质酮、双氯青霉素、红霉素、吉非罗齐、布洛芬、酮洛芬、萘普生、托芬那酸、去炎松和华法林.内标混合物由 3 种同位素标记标准品(西咪替丁-d3-N-甲基-d3、氯苯那敏-d6-马来酸盐-N,N 二甲基-d6 和吉非罗齐-d6-2,2 二甲基-d6)组成,均购自 C/D/N Isotopes Inc.

#### 1.4 分析方法

色谱条件 色谱柱:ACQUITY UPLC HSS T3 ( $2.1 \times 100 \text{ mm}$ ,  $1.8 \mu\text{m}$ );流动相 A: $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  甲酸铵的水溶液 ( $\text{pH} = 3.2$ );流动相 B: $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  甲酸铵 ( $\text{pH} = 3.2$ ) 的甲酸铵甲醇溶液;梯度条件:0—5 min, 5% A—95% A; 5—5.1 min, 95% A—5% A; 5.1—8 min, 5% A—5% A;流速: $0.45 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;柱温: $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ;进样量:100  $\mu\text{L}$ .

质谱条件 离子化模式:ESI +/-;毛细管电压:3.0 kV;离子源温度: $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ;脱溶剂气温度: $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ;脱溶剂气流量: $1000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ;MRM 方法运用 Quanpedia 数据库中录入的方法.

#### 1.5 数据处理

使用 Xevo G2-S QTof 采集  $\text{MS}^E$  的数据,使用 UNIFI 科学信息管理系统进行处理.在 UNIFI 中,数据经过峰顶检测和校准处理算法处理.

## 2 结果与讨论

### 2.1 四极杆飞行时间质谱筛查

经由超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱仪(美国 Waters Xevo G2-S QTof)筛查(检出限为  $0.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ),初步筛查结果见表 2.已检出抗生素的检测断面中,检出种类的数量从多到少排序为:D1(24) > B2(19) > D5(18) = E2(18) > A2(16) = D2(16) > E1(14) > C2(13) > A1(12) > D6(6).其中,已检出的抗生素种类主要为磺胺类和大环内酯类.

表 2 抗生素应急监测初步筛查结果

抗生素监测断面	A1	A2	D5	B2	C2	D1	D2	D6	E1	E2
检出种类/种	12	16	18	19	13	24	16	6	14	18
奈替米星	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
克林霉素	—	—	—	—	—	√	√	—	—	—
红霉素	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
克拉霉素	—	—	—	—	—	√	—	—	—	—
罗红霉素	√	√	√	√	√	√	√	—	—	√
庆大霉素	—	—	—	—	—	—	—	—	—	√
林可霉素	√	√	√	√	√	√	√	√	√	—
磺胺甲氧嘧啶	√	√	√	√	√	√	√	√	—	√
磺胺二甲嘧啶	√	√	√	√	√	√	√	—	√	√
磺胺甲噁唑	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
磺胺氯吡啶	√	√	√	√	√	√	√	—	√	√
磺胺喹噁啉	—	√	√	√	—	√	—	—	√	√
磺胺嘧啶	—	√	√	√	√	√	√	—	—	√
磺胺间甲氧嘧啶	—	—	—	—	—	√	√	—	√	—
磺胺甲基嘧啶	—	—	—	—	—	√	√	—	—	—
磺胺对甲氧嘧啶	—	—	—	—	—	√	—	—	—	—

续表2

抗生素监测断面	A1	A2	D5	B2	C2	D1	D2	D6	E1	E2
磺胺吡啶	—	—	—	—	—	√	√	—	—	—
泰妙菌素	√	√	√	√	√	√	√	—	√	√
泰乐菌素	—	—	—	√	—	—	—	—	√	√
交沙霉素	—	—	√	√	—	—	√	—	√	√
替米考星	—	√	√	√	—	√	—	—	√	√
左咪唑	√	√	√	—	—	√	√	—	√	√
伊维菌素	—	√	—	√	—	—	—	—	—	√
硫粘菌素	—	—	—	√	—	—	—	—	—	—
结晶紫	—	—	√	√	√	√	—	—	—	√
甲氧苄氨嘧啶	—	—	√	—	—	√	—	—	—	—
玉米赤霉醇	—	—	—	—	—	√	—	—	—	—
4-乙酰氨基安替比林	√	√	√	√	√	√	—	√	√	√
4-氨基安替比林	√	√	√	√	√	√	—	—	—	—

注：√ 代表有检出。

## 2.2 三重四极杆质谱确证结果

经由超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪对筛查出的化合物进行定量和再次确证, 抗生素污染结果见表 3。已检出的抗生素种类中, 除某城市水厂(磺胺类>大环内酯类=其它类)外, 所有监测断面抗生素分类污染状况均为磺胺类>大环内酯类>其它类。

经与国外越南湄公河、法国塞纳河、英国泰恩河等河流水体对比结果显示, D1 监测断面的磺胺二甲嘧啶含量在国际上处于最高含量水平; 磺胺嘧啶低于日本多摩川河, 而高于其它国家河流水体中的含量; 磺胺甲恶唑与国外河流相比, 污染程度低于美国、法国、韩国和德国等国家的河流水体中的含量, 但是高于越南、日本和英国等国家的河流水体中的含量<sup>[1-7]</sup>。

表 3 抗生素应急监测断面抗生素总量污染情况(单位: ng·L<sup>-1</sup>)

化合物	A1	A2	B1	B2	C2	D1	D2	D4	E1	E2
磺胺甲氧哒嗪	11.5	10.1	10.2	17.6	25.9	24.9	3.9	4.4	—	25
磺胺二甲嘧啶	3.1	11	6.8	7.6	21.2	868.8	188.1	—	29.1	14
磺胺甲噁唑	5.5	10.8	16.6	6.6	16.8	56.3	20.5	2.7	13.3	10.2
磺胺氯哒嗪	3	6.5	3.3	4.4	5.1	483.3	96	—	9.1	5.6
磺胺喹噁啉	—	0.3	0.2	0.45	—	2.3	—	—	0.5	0.8
磺胺嘧啶	—	1.2	1.6	0.6	6.8	82.7	18.1	—	—	2.5
磺胺间甲氧嘧啶	—	—	—	—	—	265.3	47	—	26.3	—
磺胺甲基嘧啶	—	—	—	—	—	28.6	2.8	—	—	—
磺胺对甲氧嘧啶	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
磺胺吡啶	—	—	—	—	—	5.4	2.7	—	—	—
磺胺二甲异嘧啶	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
罗红霉素	3	3	10	10	1	20	—	—	—	8
红霉素	2.2	2.5	3.4	4.4	1.5	77.8	35	—	3.5	10
林可霉素	5	10	8	10	12	14	—	2	10	—
泰妙菌素	4	1	1	1	3	5	—	—	1	6
泰乐菌素	—	—	—	0.3	—	—	—	—	0.45	—
交沙霉素	—	—	0.9	1.4	—	—	1.9	—	1.6	1.8
替米考星	—	0.5	0.6	0.6	—	1.6	—	—	0.6	1.9
左咪唑	1	3	4	—	—	1	—	—	2	2
伊维菌素	—	3	—	7	—	—	—	—	—	7
硫粘菌素	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—
结晶紫	—	—	2	2	2	2	—	—	—	2
隐性的孔雀石绿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4-乙酰氨基安替比林	2	5	7	7	12	80	—	2	—	4
4-氨基安替比林	1	1	1	1	1	2	—	—	1	1
甲氧苄氨嘧啶	—	—	4	—	—	2	—	—	—	—
甲苯磺丁脲	—	1	1	—	—	—	—	—	1	—
玉米赤霉醇	—	—	—	—	—	12	—	—	—	—
甲基盐霉素	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
丙酰二甲氨基丙吩噻嗪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
浓度总量	41.3	69.9	81.6	84.0	108.3	2035	416	11.1	99.4	101.8

### 2.3 某流域抗生素总体污染情况

所有监测断面水体中普遍检出抗生素,其总量浓度范围在 11.1—2035  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 3).各水系的含量范围:所有监测断面水体中普遍检出抗生素,其总量浓度范围在 11.1—2035  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 3).各水系的含量范围为,A1 与 A2 监测断面的水系 81.6—84.0  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,B1 与 B2 监测断面的水系 41.3—69.9  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,C2 监测断面的水系 108.3  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其它监测断面的水系 11.1—2035  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其中,D1(某城市码头)浓度水平(2035  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )最高,各水源地水体的监测断面,除 C2(饮用水水源地)(108.3  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )外,均低于 100  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

某城市码头监测断面(D1)水体中所检出的抗生素种类最多(24 种),含量最高(2035  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ),分析其抗生素的污染状况如下:该断面抗生素分类污染程度:磺胺类>大环内酯类>其它类.磺胺类抗生素是媒体报道的重点内容之一,本次监测结果显示,该监测点的磺胺嘧啶含量为 82.7  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .红霉素的含量占大环内酯类含量的 65%以上,为大环内酯类污染的主要单体.

### 3 结论

本文通过对水环境中未知药物和 PPCPs 检测方法的研究,开发并验证了一种受污染水体样品中该类污染物的分析方法.建立的超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱(UPLC-Q-ToF)和超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱(UPLC-MS/MS)监测方法,被证明能快速有效地筛查出大量未知药物和 PPCPs.该方法的建立,对于筛查出流域水环境中须重点关注的检出率高、浓度大的该类污染物及其相关高污染风险区,对于分析污染风险产生的原因,积极应对突发水污染事件、开展水体污染的早期预警,提升水资源管控能力以及保障流域供水安全性等诸多方面,都将会给予有效的技术支撑.

### 参考文献(References)

- [ 1 ] MANAGAKI S, MURATA A, TAKADA H, et al. Distribution of macrolides, sulfonamides, and trimethoprim in tropical waters: Ubiquitous occurrence of veterinary antibiotics in the Mekong Delta[J]. *Environmental Science &Technology*, 2007,41: 8004-8010
- [ 2 ] TAMTAM F, MERCIER F, LE-BOT B, et al. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 393:84-95
- [ 3 ] WIEGEL S, AULINGER A, BROCKMEYER R, et al. Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries[J]. *Chemosphere*, 2004,57: 107-126
- [ 4 ] KOLPIN D W, FURLONG E T, MEYER M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance[J]. *Environmental Science &Technology*, 2002,36:1202-1211
- [ 5 ] KIM S D, CHOA J, KIMA I S, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters[J]. *Water Research*, 2007, 41:1013-1021
- [ 6 ] ROBERTS P H, THOMAS K V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 356 :143-153
- [ 7 ] THOMAS K V, HILTON M J. The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004,49 :436-444