

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024083102

CSTR:32061.14.hjhx.2024083102

刘亚慧, 杨韬, 任书芳. 污泥中毒品检测技术研究进展与展望[J]. 环境化学, 2025, 44(1): 99-108.

LIU Yahui, YANG Tao, REN Shufang. Research progress and prospects of illicit drug detection techniques in sludge[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (1): 99-108.

污泥中毒品检测技术研究进展与展望*

刘亚慧 杨韬 任书芳**

(甘肃政法大学司法警察学院(公安分院), 甘肃省证据科学技术研究与应用重点实验室, 兰州, 730070)

摘要 随着全球毒品滥用问题日益严重, 毒品及其代谢物在城市污水系统中普遍存在, 并通过污水处理厂的处理过程积累于污泥中, 因此, 污泥是毒品监测的重要载体之一. 环境介质中痕量毒品及其代谢物监测和分析, 可以评估区域内毒品的使用类型和流行趋势, 为预防和打击毒品犯罪提供有效的辅助工具, 同时为环境保护和公共健康提供重要的数据支持. 本文将分析污泥中毒品的来源及其存在方式, 探讨污泥样本的前处理技术, 概述污泥中毒品及相关化合物的检测方法及其研究进展, 总结现有污泥毒品检测技术面临的挑战及改善措施. 旨在推动污泥中毒品检测技术向更高效、精准的方向发展, 为污泥中毒品检测技术提供理论支持, 对生态环境风险预防治理提供借鉴.

关键词 污泥, 毒品检测技术, 环境风险, 进展.

中图分类号 O657; X-1 **文献标识码** A

Research progress and prospects of illicit drug detection techniques in sludge

LIU Yahui YANG Tao REN Shufang**

(Judicial Police Academy (Public Security Branch), Gansu University of Political Science and Law, Key Laboratory of Evidence Science Techniques Research and Application of Gansu Province, Lanzhou, 730070, China)

Abstract As the global issue of drug abuse becomes increasingly severe, drugs and their metabolites are commonly found in urban wastewater systems and accumulate in sludge during the treatment process at wastewater treatment plants. Therefore, sludge is one of the important carriers for drug monitoring. Monitoring and analyzing trace drugs and their metabolites in environmental media can assess the types and trends of drug use in a region, providing effective tools for the prevention and combat of drug-related crimes, while also offering important data support for environmental protection and public health. This article will analyze the sources and forms of drugs in sludge, explore the pretreatment techniques for sludge samples, summarize the detection methods and research progress of drugs and related compounds in sludge, and outline the challenges faced by existing sludge drug detection technologies and potential improvements. The aim is to promote the development of sludge drug detection technologies towards greater efficiency and precision, providing theoretical support for sludge drug detection technologies and offering insights for the

2024年8月25日收稿(Received: August 25, 2024).

* 国家自然科学基金(22164003), 甘肃省科技计划项目(23JRRA1228)和甘肃省教育厅(2023A-097)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22164003), the Natural Science Foundation of Gansu Province (23JRRA1228) and the Higher Education Innovation Fund Project of Gansu Province (2023A-097).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: rsf@gsupl.edu.cn

prevention and management of ecological environmental risks.

Keywords sludge, drug detection techniques, environmental risks, progress.

联合国毒品和犯罪问题办公室(United Nations Office on Drugs and Crime, UNODC)发布的《2024 年世界毒品问题报告》指出,由于新型毒品兴起、毒品供求量突破新高等原因,全球毒品问题持续恶化.2022 年全球约有 2.92 亿人使用毒品,比 10 年前高出 20%^[1].随着毒品种类的多样化和毒品滥用行为的隐蔽化,毒品的流通与消费对社会秩序和公共健康形成了巨大威胁.毒品破坏个人身心健康,导致成瘾、疾病乃至死亡,诱发犯罪、暴力和腐败,消耗巨大的公共医疗资源和社会治理成本.对毒品滥用情况进行有效监测,是制定相关毒品治理政策的基础.

环境中的毒品检测是评估毒品滥用情况、进行毒情监测和辅助禁毒工作的重要手段^[2].不同的环境介质,如污水、大气和污泥,提供了不同的毒品检测优势.污水流行病学分析可以反映出一个区域内毒品使用的累积情况,具有时间积分性,能够提供相对稳定的毒品使用评估,通过测定污水中毒品的浓度,并结合污水流量和污水处理厂服务区域的人口数量,可以推算出区域内毒品的滥用量,实现毒情监测^[3];大气中毒品种类及含量监测能够捕捉该区域内毒品分布的具体地理位置及其时间变化规律,提供实时和动态的毒品分布信息,为发现潜在制毒工厂和吸毒场所提供情报线索.该方法具有高灵敏度,能够实时反映毒品滥用情况,了解其空间分布和时间变化^[4];污泥基质中不仅可检出常见毒品及其代谢物,还可检出污水中难以检出的疏水性化合物,有助于识别毒品滥用趋势和周期性变化;污泥检测结果可以辅助污水分析,提供更深入的毒品使用模式^[5].

污水毒情监测作为一种新兴的毒品监测手段,通过分析城市污水中的毒品及其代谢物的种类及浓度,间接反映一个地区的毒品使用情况.这种方法相比传统的依赖于自我报告或临床数据的监测方式,具有较高的客观性和实时性.然而,由于污水成分复杂,存在大量干扰物质,对分析检测技术提出了较高的要求,并且污水流速和稀释作用可能导致毒品代谢物浓度波动,影响监测结果的准确性.因此,如果只分析环境样品中的水介质部分,样品中目标分析物浓度分析可能不准确.在对非法药物滥用情况进行废水溯源时,污水中的固体悬浮颗粒物的分析将提供更可靠的数据^[6].

污水处理厂受去除技术和操作条件的限制,无法从废水中完全去除药品和个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCP)以及其他有机化合物^[7].污泥中的 PPCP 可以通过多种途径间接使人类暴露于环境风险中,包括食物链(农作物、肉类、乳制品)^[8-9].同样,沉积在污泥中的毒品对环境造成了多方面的危害.因此,污泥中毒品的存在对环境安全构成严重威胁,需采取有效监测与控制措施,以减少其对生态系统和人类健康的潜在影响.

近年来,随着分析化学与环境监测技术的持续进步,国内针对污水中痕量毒品的检测技术已经取得了显著的发展^[10-13],对于污泥中其他新兴化合物的研究有所报道^[14-16],而对于污泥中痕量毒品检测的研究却相对匮乏.本文旨在综述近年来污泥中毒品检测技术的主要研究进展,探讨各种技术的优势及其在实际应用中的潜力和限制,为环境中毒品检测技术提供理论支持.

1 毒品及其代谢产物在城市污水系统中的富集机制(The enrichment mechanism of drugs and their metabolites in urban sewage systems)

毒品及其代谢产物通过人体排泄进入城市污水系统,最终在污水处理过程中富集于污泥中^[17].毒品进入污泥环境主要有以下 3 种途径.首先,当吸毒者吸食毒品后,体内未代谢的毒品及其代谢物会通过尿液和粪便排出体外,进入生活污水系统后,部分毒品及其代谢物由于其较强的疏水性,会沉积在污泥中.其次,在制毒过程中,非法制毒活动产生的废水及副产品可能含有高浓度的毒品及其前体和代谢物.当制毒废水不经过处理倾倒时,毒品成分会通过地表径流或地下水渗透进入污泥环境.此外,许多传统毒品,如海洛因、可卡因和鸦片,常常通过烫吸或鼻吸的方式使用,而新型毒品如冰毒(甲基苯丙胺)、摇头丸等也常通过类似方式吸入.空气中散播的毒品颗粒通过大气沉降作用进入水体和土壤,最

终在污泥中沉积. 毒品及其代谢产物通过多种途径进入城市污水系统, 并在污水处理过程中富集于污泥中. 这一过程不仅产生潜在的生态毒理学风险^[17-18], 也对环境以及公共健康提出了严峻挑战. 图 1 总结了非法药物释放到环境中的途径方式.

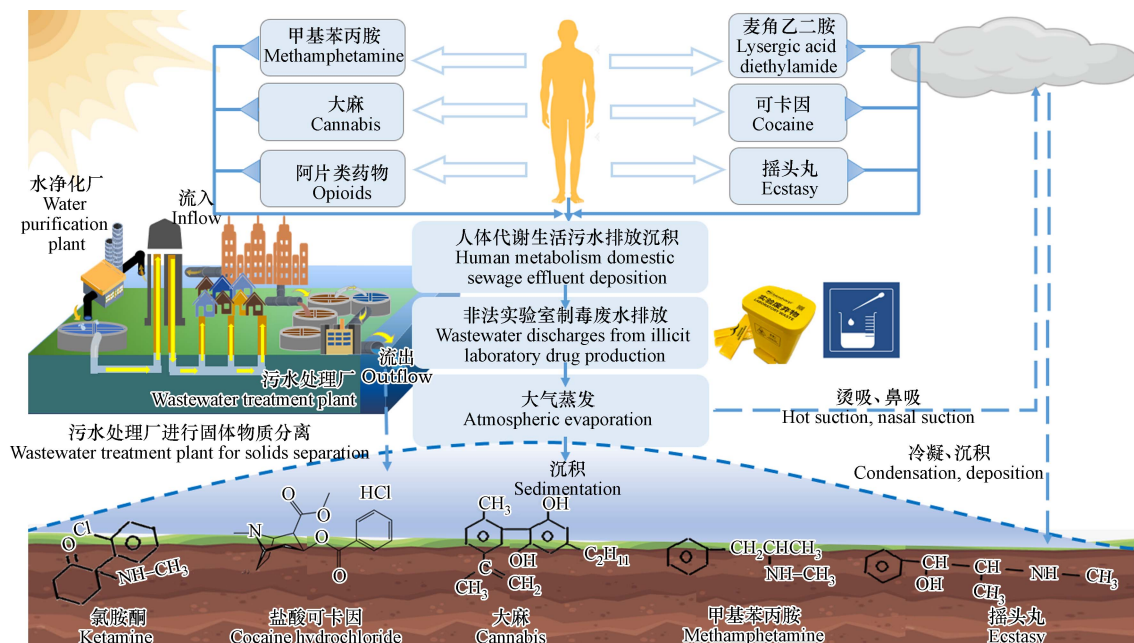


图 1 非法药物释放到环境中的途径^[17-19]

Fig.1 Pathways by which illicit drugs are released into the environment^[17-19]

2 污泥样本的前处理技术(Pre-treatment techniques for sludge samples)

污泥样本的前处理是分析过程中的重要步骤, 会影响后续分析的准确性和可靠性. 图 2 是常见的污泥样本前处理的流程图. 根据分析目标, 选择合适的溶剂(如水、有机溶剂或混合溶剂)对污泥样本进行振荡提取或萃取, 提取污泥中的特定成分.

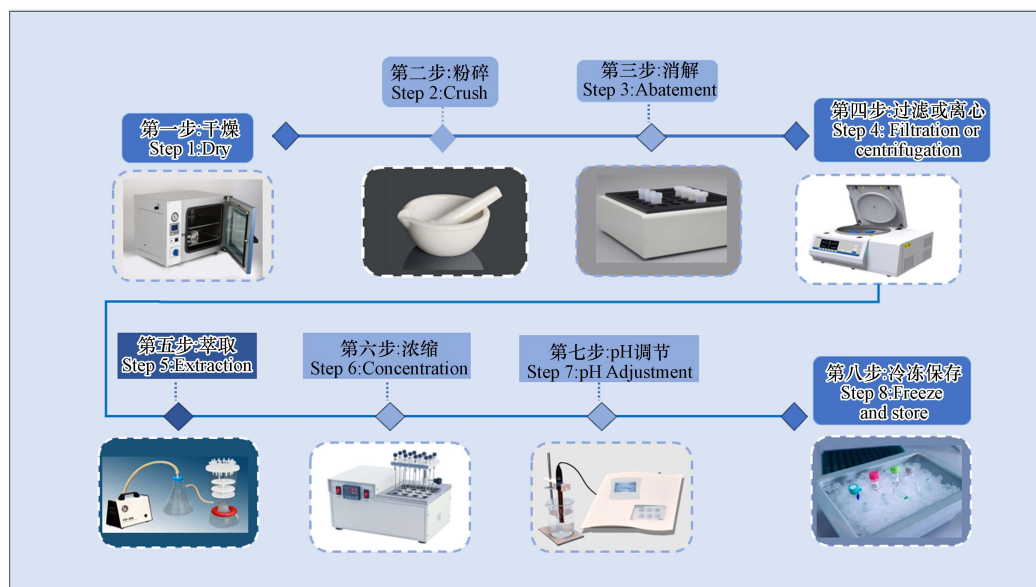


图 2 污泥样本常见的前处理步骤流程图

Fig.2 Flowchart of common pre-treatment steps for sludge samples

2.1 加压液相萃取

加压液相萃取 (Pressurized liquid extraction, PLE) 是在较高温度 (50—200 °C) 和压力 (6.895—

20.685 MPa)下用有机溶剂萃取固体或半固体的自动化方法. PLE 提取时间较短、重现性较好,但萃取条件苛刻,需要特殊仪器达到高压和高温,并且萃取成本高,存在基质干扰. 污泥样本前处理最常采用的是 PLE^[6, 20-22]. Radjenović等^[23]通过 PLE 技术提取冷冻干燥的污水污泥,同时测定了不同类型的污水污泥中的 31 种药物. 为了尽量减少基质组分的干扰并预浓缩目标分析物,在前处理方法中引入了固相萃取作为净化步骤. 该研究对整个方法的线性范围、精密度、准确度和方法检测限进行了考察. 研究表明,该方法对于不同成分、类型和保留时间的污泥具有较高的特异性、灵敏性和可靠性.

2.2 液相萃取

液相萃取(liquid phase extraction, LPE),也常被称为液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE),它是基于不同组分在两种互不相溶的溶剂中溶解度差异的原理,在液体混合物中加入与其不相混溶(或稍相混溶)的选定溶剂,利用组分在溶剂中的不同溶解度而达到分离或提取目的. 该方法广泛应用于法医毒物分析领域,如菊酯类农药、苯二氮草类镇静安眠药^[24]. LPE 相较于固相萃取(solid-phase extraction, SPE)具有一定优势, LPE 可以避免环境污水基质对毒品检测的影响. 如吗啡、6-单乙酰吗啡(6-MAM)等在固相萃取柱上的富集会呈现假阴性结果^[25]. 目前, LPE 技术在污泥基质中的前处理应用较少,但是由于其高效分离特定组分、能够处理大量样品以及操作相对简单等优点,该技术在固体环境基质的前处理中有一定的应用. Wright 等^[26]使用纱布从 100 cm² 的房屋墙壁区域采集样本,将采集到的固体环境样本在 30 mL 0.1 mol·L⁻¹ 硫酸中消解,并将该溶液以 100—300 r·min⁻¹ 旋转混合 1 h 以上,通过 0.45 μm 孔径的过滤器过滤该溶液. 作者成功地用液相色谱-串联质谱检测了房屋墙壁上的甲基苯丙胺.

2.3 微波辅助萃取

微波辅助萃取(microwave-assisted extraction, MAE)是一种利用微波能强化溶剂萃取效率的技术,主要用于加速溶剂对固体样品中目标萃取物(主要是有机化合物)的萃取过程. 该萃取技术溶剂用量少、速度快、可同时测定多个样品、萃取效率高、操作较简单. 此外, MAE 技术还包括不同的萃取方式,如常压萃取、高压萃取、静态萃取、流动注射动态萃取等,广泛应用于环境分析、食品分析、药物分析以及天然产物提取等领域^[27]. Petrie 等^[27]采用 MAE 和 SPE 作为样品制备技术,采用高效液相色谱-串联质谱作为分析仪器,测定苔藓中的多种残留物(药品、个人护理产品和非法药物). 大多数分析物的回收率在 80% 至 120% 之间. 81 种化合物中 65 种化合物的方法定量限小于 1 ng·g⁻¹. 作者发现,影响 MAE 取样回收率的因素是提取温度、样品质量和溶剂用量. 同样, Evans 等^[28]运用 MAE-SPE(微波辅助萃取-固相萃取)消解 1 g 污泥中的非法药物. 结果表明,多数化合物的相对回收率在 67%—84% 之间,方法检测限为 0.73—5.15 ng·g⁻¹. 该前处理方法可以很好地运用在污泥环境样本中.

2.4 固相萃取

SPE 由于其前处理交叉污染相对较少、较高的回收率和优异的净化效果而应用比较广泛^[29]. Álvarez 等^[30]开发并验证了一种用于确定颗粒物、污水污泥和沉积物中传统和新兴的非法药物的分析方法. 作者用 McIlvaine 缓冲液和甲醇超声提取样品,并使用 Strata-X 滤芯通过 SPE 进行前处理. 使用甲醇和甲醇-二氯甲烷纯化药物,并通过液相色谱串联质谱法进行测定. 大多数化合物的回收率大于等于 50%,定量限低于 3.96 ng·g⁻¹. 实验结果证明,该前处理策略对固体环境样本具有较好提取效果.

3 污泥样本的分析检测技术(Analytical testing of techniques sludge samples)

近年来,针对具有各种化学组分的非法药物的检测技术得到了较大的发展. 因出色的性能和自动化,液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)和气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)成为药物土壤样本最常用的分析检测技术^[31]. 对于非法药物,大多数是极性化合物,GC-MS 有时需要衍生化的辅助,LC-MS/MS 比 GC-MS 应用更广泛^[32]. 近年来,为了补充传统仪器分析检测技术的局限性,已开发了包括高效液相色谱-串联质谱、超高效液相色谱-高分辨率质谱、纸喷雾质谱、电离气相色谱-质谱法等新型分析技术. 表 1 总结了近年来污泥样本中检测非法药物的仪器分析技术.

表 1 样品分析技术在污泥样品中的应用

Table 1 Application of sample analysis techniques to sludge samples

分析物 Analyses	介质 Medium	方法 ^a Methodologies	分析仪器 ^b Analytical instrument	检测限/(ng·g ⁻¹) Limit of detection	定量限/(ng·g ⁻¹) Limit of quantification	线性范围/ (ng·g ⁻¹) Linear range	参考文献 Reference
兴奋剂、阿片类药物和吗啡衍生物等 60 种滥用药物和相关代谢物	土壤 废水悬浮 颗粒物	PLE SPE	UPLC-MS/MS	< 0.05 < 1	0.06—20	0.5—500	[6]
可卡因、苯丙胺类化合物、阿片类药物、大麻素	污水 污泥	PLE SPE	LC-ESI-(QqLIT) MS/MS	< 2.5(大麻素除 外)	< 3.3(干重)(大麻 素除外)	0.1—1000	[20]
苯丙胺、甲基苯丙胺、摇头丸、3,4-亚甲二氧基苯丙胺	污水 污泥	MAE SPE	Chiral LC-MS/MS	0.73—5.15	2.44—17.28	0.025—250	[28]
5 种目标精神活性药品	沉积物 污泥	d-SPE	UPLC-MS/MS	0.01—0.24 0.06—0.83	0.04—0.80 0.22—2.78	ND	[35]
去甲芬太尼 去乙酰芬太尼	高粘性土壤	LLE	EI-GC-MS	29.4 31.8	88.2 95.5	0.1—30 μg·mL ⁻¹	[39]
可卡因, 甲基苯丙胺, 氯胺酮, 吗啡, 摇头丸	粘性土壤 沙子 橡树土壤	SALLE	PS-MS	35、22、14 23、17、7 39、46、24 10、5、13 33、25、10	ND	2—800 2—800 4—1600 1—480 2—800	[50]
苯丙胺	污水污泥	SPE	HPLC-MS/MS	2	ND	ND	[51]
苯甲酰爱康宁、MDMA、甲氧麻黄酮、甲基苯丙胺、可卡因	废水悬浮 颗粒沉积物	UAE SPE	UHPLC-HRMS	1.3—2.1	ND	0—250 μg·L ⁻¹	[52]
阿片类药物、可卡因、苯丙胺、大麻素及其代谢物等违禁药品	污水污泥	UAE	LC-MS/MS	0.6—14.3(干重)	1.9—47.7(干重)	0.1—100 0.5—500	[53]
尼古丁、四种滥用药物(吗啡、可待因、可卡因和美沙酮)和生物碱及其主要代谢产物	废水悬浮 颗粒物污泥	PLE	LC-MS/MS	0.5—10(干重)	2.5—25(干重)	0.5—50 μg·L ⁻¹	[54]
大麻、海洛因、可卡因和三种苯丙胺类药物	废水悬浮 颗粒物	PLE-SPE	LC-QqQ-MS/MS	0.5—1 pg	0.1—2.5 ng·L ⁻¹	0.5—250	[55]
兴奋剂、致幻剂、阿片类药物、苯二氮卓类药物	废水悬浮 颗粒物	PLE-SPE	LC-MS/MS	0.4 ng·L ⁻¹ (6-乙酰 吗啡) 0.3 ng·L ⁻¹ (氯胺酮)	6.2—7.8(美沙酮)	ND	[56]

ND, 未检测。ND, not detected.

^a: PLE 加压液相萃取; SPE 固相萃取; MAE 微波辅助萃取; d-SPE 分散固相萃取; LLE 液液萃取; SALLE 盐析辅助液-液萃取; UAE 超声辅助萃取。

^b: UPLC-MS/MS 超高效液相色谱-串联质谱; LC-ESI-(QqLIT) MS/MS 液相色谱-电喷雾电离-四极杆-线性离子阱串联质谱; Chiral LC-MS/MS 手性液相色谱-串联质谱; EI-GC-MS 电离气相色谱-质谱法; PS-MS 纸喷雾质谱; HPLC-MS/MS 高效液相色谱-串联质谱; UHPLC-HRMS 超高效液相色谱-高分辨质谱; LC-MS/MS 液相色谱-串联质谱; LC-QqQ-MS/MS 三重四极杆液相色谱-串联质谱。

3.1 液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)

LC-MS/MS 技术能够检测到极低浓度的化合物, 检测限通常可以达到纳克级甚至皮克级, 适合痕量毒品的检测。通过多反应监测模式, LC-MS/MS 可以同时监测多个特定的母离子和子离子对, 从而提高检测的选择性, 减少假阳性和假阴性的风险, 质谱的碎片信息可以帮助识别和确认化合物的结构, 这对于未知毒品的鉴定和已知毒品的确认非常重要。Álvarez-Ruiz 等^[30] 开发并验证了一种用于检测废水悬浮颗粒物、污水污泥沉积物中传统和新兴非法药物的分析方法。作者通过 LC-MS/MS 进行测定, 共筛选出 41 种滥用药物和代谢产物, 包括可可碱类、色胺类、苯丙胺类、芳基环己胺类、卡西酮类、吗啡衍生物、内酯类、哌嗪类新精神活性物质和其他精神兴奋剂。通过选择性反应监测进行数据采集, 并使用两个最丰富的子离子进行确认。检测限低于 1.32 ng·g⁻¹(干重), 定量限在 0.12—3.96 ng·g⁻¹(干重)之间。Postigo 等^[33] 开发了一种对空气颗粒物中非法药物和代谢物进行多分析物测定的分析方法。该方

法通过配备石英微纤维过滤器的大容量进样器收集大气颗粒,通过 PLE 提取,然后在 LC-MS/MS 中进行分析.该方法同时测定了 5 种不同化学类别的化合物,包括可卡因、阿片类药物、大麻素、苯丙胺.实验结果表明,LC-MS/MS 技术在毒品检测方面提供了一种高效、可靠和灵敏的分析手段,是现代法医学和环境监测中不可或缺的工具.

随着技术的进步,特别是高压泵、高效能固定相以及高灵敏度检测器的发展,使得液相色谱技术得以显著改进,从而产生了高效液相色谱(high-performance liquid chromatography, HPLC).该技术是一种高效率、高分辨率、高稳定性和可靠性的色谱分离技术.当串联质谱与 HPLC 联用时,其效率、选择性和灵敏度得到增强.Foppe 等^[34]开发了一种灵敏的 HPLC-MS/MS 方法,用于定量废水中的 31 种阿片类药物、违禁药品和群体生物标志物的 31 种母体和其他代谢物以及 8 种葡萄糖苷酸偶联物.该研究中的样本来源于马萨诸塞州东部一个城市的检修孔,收集的废水样品通过 SPE 过滤和提取.该方法除四氢大麻酚($r^2 = 0.97$)外,所有分析物的校准曲线均为线性曲线($r^2 > 0.98$),且在目标范围内($0.1—1000 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$),定量下限($S/N = 9$)范围为 $0.098—48.75 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$.研究结果表明,此方法在检验污水中非法药物方面具有一定潜力.窦文渊等^[35]运用 UPLC-MS/MS 技术,建立了一种高效、经济、安全的提取方法,对沉积物和污泥中 15 种精神活性药品进行痕量分析.该方法对沉积物的检出限为 $0.01—0.24 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,定量限为 $0.04—0.80 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,加标回收率为 $56\%—121\%$,相对标准偏差小于 15% .在污泥样本中,检出限为 $0.06—0.83 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,定量限为 $0.22—2.78 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,加标回收率为 $55\%—135\%$,相对标准偏差小于 12% .在实际应用中,在沉积物和污泥中分别检出了 8 种和 4 种精神活性药品.该方法可同时检测环境样品中多种精神活性药品.

3.2 气相色谱-质谱(GC-MS)

GC-MS 不适用于非挥发性或热不稳定性的化合物,通常需要衍生化等预处理手段,这极大地限制 GC-MS 检测固体环境基质中的非法药物.迄今为止,GC-MS 在检测污泥基质中非法药物的文献鲜有报道,而对于大气中的非法药物和代谢物的检测分析有一定的研究^[36-37].Cecinato 等^[38]在意大利的罗马和塔兰托两个城市的空气中检测到可卡因,并通过溶剂萃取进行碳质气溶胶样品中可卡因的测定,然后通过柱层析进行净化,并在高分辨率气相色谱质谱(HRGC-MS)中进行分析.尽管 GC-MS 是一种强大的分析工具,但由于污泥样品的复杂基质、高黏度和高含水率,针对污泥中毒品的检测,仍然存在一定的挑战.

3.3 电离气相色谱-质谱法(EI-GC-MS)

电离气相色谱-质谱法(electron ionization gas chromatography-mass spectrometry, EI-GC-MS)是一种结合了气相色谱的高效分离能力和质谱的高灵敏度的分析方法.该技术通过气相色谱将样品中的化合物分离,然后利用电子电离源(electronic ionization, EI)将分离后的化合物电离成带电的离子.这些离子随后被质谱仪的质量分析器根据质荷比(m/z)进行分离和检测,从而实现了对化合物的定性和定量分析.Valdez 等^[39]运用 EI-GC-MS 检测高黏土性土壤中的芬太尼类药物.作者采用标准加入法,分别向土壤中添加两种浓度($1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)的芬太尼,并使用乙酸乙酯和氨水溶液($\text{pH}=11.4$)进行萃取,高浓度芬太尼的萃取回收率为 $56\%—82\%$;低浓度($1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)样品的回收率为 $68\%—83\%$.提取后,作者用 EI-GC-MS 对每种阿片类药物中生成的产物进行检测分析.有机萃取物中去甲芬太尼和去乙酰芬太尼的方法检测限分别为 $29.4 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $31.8 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$;方法定量限分别确定为 $88.2 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $95.5 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$.

3.4 超高效液相色谱-高分辨率质谱(UHPLC-HRMS)

超高效液相色谱-高分辨率质谱(ultra-high performance liquid chromatography - high-resolution mass spectrometry, UHPLC-HRMS)得益于其高分离效率、高灵敏度和高准确度的特点,在毒品检测领域的应用十分广泛^[40-44].UHPLC-HRMS 技术在环境监测中的应用具有显著的优势,能够为环境污染物的检测提供高效、准确和可靠的分析手段^[45-47].因此,HRMS 能够成为一种识别污水污泥中的非法药物的有效工具.Cuñat 等^[48]采用 SPE 方法对不同处理厂获得的污泥样品进行样品前处理.提取后,通过 UHPLC-HRMS 测定污染物,该方法共筛选高达 3000 多种化合物,包括药物、杀虫剂、工业化学品和非法药物等.作者使用该方法研究了污泥中 10 种非法药物(苯丙胺、苯甲酰爱康宁、可待因、甲基可卡因甲酯(可待因的活性代谢产物之一)、海洛因、甲基苯丙胺、吗啡、4-甲基甲卡西酮、美沙酮、摇头丸).

10 种非法药物的检测限在 3—8 ng·g⁻¹ 之间、定量限在 10—25 ng·g⁻¹ 之间. 研究表明 UHPLC-HRMS 是检测污泥复杂基质中的有机化合物有效工具.

3.5 纸喷雾质谱(PS-MS)

作为一种电离技术, 纸喷雾质谱法 (paper spray mass spectrometry, PS-MS) 最早由 Cooks 和 Ouyang^[49] 报道. 此分析技术大大减少了样品制备步骤, 并且可以通过在发生电离的纸张中, 对添加原始样品进行直接分析. 该技术用于测量土壤样品中的药物和化学成分的水解产物, 无需样品富集和净化步骤. Dowling 等^[50] 开发了一种基于快速纸质喷雾的方法, 用于检测土壤中的药物、药物代谢物和药物水解产物. 作者将盐析辅助液-液萃取 (salt-assisted liquid-liquid extraction, SALLE) 与 PS-MS 相结合, 提高土壤中药物检测的定量性能. 此方法的精度更高, 相关系数大于 0.96. 研究表明, 此方法适用于快速检测固体环境样本中滥用药物.

4 总结与展望(Conclusion and prospect)

4.1 样品前处理发展展望

对于固体样品, 最常用的样品制备方法是溶剂型萃取结合净化步骤^[57]. 目前, 在非法药物分析中逐渐发展出许多改进方法, 以提高传统提取方法的性能. PLE 通过高温高压加速传质, 液相微萃取 (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME) 实现了小型化, 萃取效率高. 与 LLE 和 SPE 等传统方法相比, 微萃取技术最大限度地减少了溶剂和样品的体积, 同时显著提高了萃取效率. 目前, 越来越多的研究集中在微萃取技术上, 并广泛应用于非法药物分析^[58-62]. 但在污泥中非法药物的检测方面应用较少. 在未来, 需要不断将新型前处理技术, 如固相微萃取、磁性纳米粒子吸附等应用于固体环境基质的制备中, 以简化样品制备流程, 减少样品损失和污染.

4.2 污泥毒品检测技术发展展望

分析检测污水污泥中的非法药物是一项艰巨的任务. 污泥是一种复杂的基质, 其中的污染物通常处于痕量水平. 当几种基质组分共同洗脱时, 分析仪器的信号强度可能会受到抑制, 这将导致实际检测浓度偏低^[63]. 此外, 污泥中化合物的低浓度使得开发一种有效的预处理方法来提取目标污染物极具挑战性^[64-65]. 因此, 需要开发更加灵敏、特异性强的检测方法, 例如利用质谱成像、膜引入质谱法等先进技术, 提高环境基质中毒品及其代谢物的检测精度.

4.3 建立污泥样本检测标准化与自动化

建立统一的污泥样本采集、保存、前处理和检测标准体系, 以确保不同实验室间结果的可比性和重复性; 其次发展自动化检测平台, 减少人为操作误差, 提高检测效率和准确性; 充分利用大数据分析 with 人工智能, 利用机器学习算法对大量检测数据进行深度挖掘, 识别毒品使用趋势和模式, 预测潜在的生态环境风险. 根据检测结果, 调整和完善毒品防控策略, 包括教育宣传、戒毒康复、法律监管等方面, 构建毒品分布地图和预警系统, 辅助政策制定和资源分配. 放眼全球, 需要加强国际合作, 共享检测技术和数据, 提升全球应对毒品问题的能力. 推动该领域向着更高效、准确、智能的方向发展, 为解决全球毒品滥用问题提供有力的科技支持.

参考文献 (References)

- [1] UNODC. European Monitoring Centre for drugs and drug addiction, European drug report: Trends and developments 2024 [EB/OL]. [2024-8-1].
- [2] 刘艳. 我国毒情监测现状及发展方向研究 [J]. 云南警官学院学报, 2020(4): 19-24.
LIU Y. Study on the current situation and development trend of drug surveillance in China [J]. Journal of Yunnan Police College, 2020(4): 19-24 (in Chinese).
- [3] 丁艳, 刘培培, 闻武, 等. 环境中毒品检测技术研究进展与展望 [J]. 中国法医学杂志, 2024, 39(1): 14-22.
DING Y, LIU P P, WEN W, et al. The developments and future of drug detection technology for environmental samples [J]. Chinese Journal of Forensic Medicine, 2024, 39(1): 14-22 (in Chinese).
- [4] 王欢博, 米兰, 霍婷婷, 等. 大气环境中毒品监测研究进展 [J]. 环境化学, 2022, 41(9): 2974-2985.
WANG H B, MI L, HUO T T, et al. A review on the determination of illicit drugs in the air [J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(9): 2974-2985 (in Chinese).

- [5] 邸玉敏, 姬亚芹, 杨益, 等. 污泥中的毒品检测研究进展 [J]. 中国司法鉴定, 2023(5): 39-45.
DI Y M, JI Y Q, YANG Y, et al. Research progress of detecting illicit drugs in sewage sludge [J]. Chinese Journal of Forensic Sciences, 2023(5): 39-45 (in Chinese).
- [6] BAKER D R, KASPRZYK-HORDERN B. Multi-residue determination of the sorption of illicit drugs and pharmaceuticals to wastewater suspended particulate matter using pressurised liquid extraction, solid phase extraction and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(44): 7901-7913.
- [7] NARUMIYA M, NAKADA N, YAMASHITA N, et al. Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 305-312.
- [8] CLARKE R, HEALY M G, FENTON O, et al. A quantitative risk ranking model to evaluate emerging organic contaminants in biosolid amended land and potential transport to drinking water [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2016, 22(4): 958-990.
- [9] HEALY M G, FENTON O, CORMICAN M, et al. Antimicrobial compounds (triclosan and triclocarban) in sewage sludges, and their presence in runoff following land application [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 142: 448-453.
- [10] 安琪, 徐布一, 罗莉娅, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定城市污水中 5 种胺酮类新精神活性物质 [J]. 分析试验室, 2024, 43(10): 1417-1422.
AN Q, XU B Y, LUO L Y, et al. Determination of five ketamine analogues in municipal wastewater by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2024, 43(10): 1417-1422 (in Chinese).
- [11] 韩兴, 何美欣, 李堪, 等. 基于污水毒品监测技术的依托咪酯同系物筛查预警 [J]. 药物分析杂志, 2024, 44(6): 1046-1054.
HAN X, HE M X, LI K, et al. Screening and early warning of etomidate homolog based on sewage drug monitoring technology [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2024, 44(6): 1046-1054 (in Chinese).
- [12] 蒋力维, 霍雨萌, 吴一荻, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定污水中 10 种精神活性物质 [J]. 中国环境监测, 2024, 40(1): 206-215.
JIANG L W, HUO Y M, WU Y D, et al. Simultaneous determination of 10 psychoactive substances in wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Environmental Monitoring in China, 2024, 40(1): 206-215 (in Chinese).
- [13] 王蕊, 郑航航, 焦英, 等. SPE-UPLC-MS/MS 法同时检测生活污水中四氢大麻酸等 16 种毒品目标物 [J]. 环境化学, 2025, 44(4): DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023110207.
WANG R, ZHENG H H, JIAO Y, et al. Simultaneous detection of 16 drugs including THC-COOH in wastewater using SPE-UPLC-MS/MS [J]. Environmental Chemistry, 2025, 44(4): DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023110207 (in Chinese).
- [14] 李娟英, 苏磊, 陈洁芸, 等. 利用化学分析和生物毒性监测方法综合评价污水污泥环境影响的研究 [J]. 生态与农村环境学报, 2013, 29(5): 650-656.
LI J Y, SU L, CHEN J Y, et al. Comprehensive evaluation of environmental impact of sewage sludge using chemical analysis and bioassay [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2013, 29(5): 650-656 (in Chinese).
- [15] 曹达敬, 王振, 郝晓地, 等. 剩余污泥吸附痕量典型药物影响因素 [J]. 化工学报, 2017, 68(8): 3266-3274.
CAO D Q, WANG Z, HAO X D, et al. Controlling factors of excess sludge on adsorbing trace typical pharmaceuticals [J]. CIESC Journal, 2017, 68(8): 3266-3274 (in Chinese).
- [16] 陈伟伟, 黄俊, 隋倩, 等. PSE-UPLC-MS/MS 法测定污泥中 9 种药物与个人护理品 [J]. 环境科学研究, 2011, 24(8): 925-932.
CHEN W W, HUANG J, SUI Q, et al. Determination of nine pharmaceutical and personal care products in sludge by PSE coupled to UPLC-MS/MS [J]. Research of Environmental Sciences, 2011, 24(8): 925-932 (in Chinese).
- [17] KRISHNAN R Y, MANIKANDAN S, SUBBAIYA R, et al. Origin, transport and ecological risk assessment of illicit drugs in the environment—A review [J]. *Chemosphere*, 2023, 311: 137091.
- [18] ZULOAGA O, NAVARRO P, BIZKARGUENAGA E, et al. Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: A review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 736: 7-29.
- [19] GUPTA P K. Fundamentals of Toxicology [M]. Academic Press, 2016: 221-244.
- [20] MASTROIANNI N, POSTIGO C, LOPZE de ALDA M, et al. Illicit and abused drugs in sewage sludge Method optimization and occurrence [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1322: 29-37.
- [21] LANGFORD K H, REID M, THOMAS K V. Multi-residue screening of prioritised human pharmaceuticals, illicit drugs and bactericides in sediments and sludge [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(8): 2284-2291.
- [22] JONES-LEPP T L, STEVENS R. Pharmaceuticals and personal care products in biosolids/sewage sludge: The interface between analytical chemistry and regulation [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(4): 1173-1183.
- [23] RADJENOVIĆ J, JELIĆ A, PETROVIĆ M, et al. Determination of pharmaceuticals in sewage sludge by pressurized liquid extraction (PLE) coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393(6/7): 1685-1695.
- [24] 阳硕, 相佳宏, 李子怡, 等. 移液吸头微萃取技术在法医毒物分析中的应用 [J]. 中国司法鉴定, 2023(6): 40-47.
YANG S, XIANG J H, LI Z Y, et al. Application of pipette tip microextraction in forensic toxicological analysis [J]. Chinese Journal of Forensic Sciences, 2023(6): 40-47 (in Chinese).
- [25] 于丽丽, 储婷婷, 侯臣之, 等. 液液萃取-超高效液相色谱-串联质谱法定量测定污水中 10 种毒品 [J]. 中国药科大学学报, 2021, 52(6): 707-712.
YU L L, CHU T T, HOU C Z, et al. Quantitative determination of 10 illicit drugs in wastewater by liquid-liquid extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of China Pharmaceutical University*, 2021, 52(6): 707-712

- (in Chinese).
- [26] WRIGHT J, WALKER G S, ROSS K E. Contamination of homes with methamphetamine: Is wipe sampling adequate to determine risk?[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(19): 3568.
- [27] PETRIE B, SMITH B D, YOU DAN J, et al. Multi-residue determination of micropollutants in *Phragmites australis* from constructed wetlands using microwave assisted extraction and ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 959: 91-101.
- [28] EVANS S E, DAVIES P, LUBBEN A, et al. Determination of chiral pharmaceuticals and illicit drugs in wastewater and sludge using microwave assisted extraction, solid-phase extraction and chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 882: 112-126.
- [29] 吕建霞, 蒋力维, 杨哲, 等. 全自动在线固相萃取-液质联用方法测定污水中 11 种常见毒品 [J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2024, 45(1): 23-28,41.
- LYU J X, JIANG L W, YANG Z, et al. Determination of 11 common drugs in sewage by automatic on-line solid phase extraction liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2024, 45(1): 23-28,41 (in Chinese).
- [30] ÁLVAREZ-RUIZ R, ANDRÉS-COSTA M J, ANDREU V, et al. Simultaneous determination of traditional and emerging illicit drugs in sediments, sludges and particulate matter[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1405: 103-115.
- [31] CHEN X L, WU X Y, LUAN T G, et al. Sample preparation and instrumental methods for illicit drugs in environmental and biological samples: A review[J]. *Journal of Chromatography. A*, 2021, 1640: 461961.
- [32] BACIU T, BORRULL F, AGUILAR C, et al. Recent trends in analytical methods and separation techniques for drugs of abuse in hair[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 856: 1-26.
- [33] POSTIGO C, LOPEZ de ALDA M J, VIANA M, et al. Determination of drugs of abuse in airborne particles by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(11): 4382-4388.
- [34] FOPPE K S, KUJAWINSKI E B, DUVALLET C, et al. Analysis of 39 drugs and metabolites, including 8 glucuronide conjugates, in an upstream wastewater network via HPLC-MS/MS[J]. *Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2021, 1176: 122747.
- [35] 窦文渊, 张国溢, 姚智锴, 等. QuEChERS-液相色谱串联质谱检测沉积物和污泥中精神活性药品残留 [J]. 环境化学, 2023, 42(8): 2659-2668.
- DOU W Y, ZHANG G Y, YAO Z K, et al. Simultaneous determination of psychoactive drugs in sediment and sludge using QuEChERS extraction coupled with ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(8): 2659-2668 (in Chinese).
- [36] VAN DYKE M, MARTYNY J W, SERRANO K A. Methamphetamine residue dermal transfer efficiencies from household surfaces[J]. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2014, 11(4): 249-258.
- [37] MARTYNY J W, ARBUCKLE S L, McCAMMON C S, et al. Chemical concentrations and contamination associated with clandestine methamphetamine laboratories[J]. *Journal of Chemical Health and Safety*, 2007, 14(4): 40-52.
- [38] CECINATO A, BALDUCCI C. Detection of cocaine in the airborne particles of the Italian cities Rome and Taranto[J]. *Journal of Separation Science*, 2007, 30(12): 1930-1935.
- [39] VALDEZ C A, ROSALES J A, VU A K, et al. Detection and confirmation of fentanyls in high clay-content soil by electron ionization gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2023, 68(6): 2138-2152.
- [40] MASSANO M, INCARDONA C, GERACE E, et al. Development and validation of a UHPLC-HRMS-QTOF method for the detection of 132 New Psychoactive Substances and synthetic opioids, including fentanyl, in Dried Blood Spots[J]. *Talanta*, 2022, 241: 123265.
- [41] MARCHEI E, ROTOLO M C, MANNOCCHI G, et al. Assessment of licit and illicit drugs consumption during pregnancy by ultra-high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (UHPLC-HRMS) target screening in Mexican women hair[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2022, 211: 114607.
- [42] MOKHTAR S U, KULSING C, ALTHAKAFY J T, et al. Simultaneous analysis of drugs in forensic cases by liquid chromatography-high-resolution orbitrap mass spectrometry[J]. *Chromatographia*, 2020, 83(1): 53-64.
- [43] Di FRANCESCO G, MONTESANO C, VINCENZI F, et al. Tackling new psychoactive substances through metabolomics: UHPLC-HRMS study on natural and synthetic opioids in male and female murine models[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 9432.
- [44] MAIDA N L, MANNOCCHI G, PICHINI S, et al. Targeted screening and quantification of synthetic cathinones and metabolites in hair by UHPLC-HRMS[J]. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*, 2022, 26(14): 5033-5042.
- [45] COOLS T, WILSON K S, LI D S, et al. Development and validation of a versatile non-invasive urinary steroidomics method for wildlife biomonitoring[J]. *Talanta*, 2024, 273: 125924.
- [46] EFTHYMIU C, BOTI V, ALBANIS T. Nitrofurans in natural waters: Optimisation and validation of SPE-based method using UHPLC-HRMS techniques[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2024: 1-14.
- [47] OTTO J F M, KIEL C, NEJSTGAARD J C, et al. Tracking a broad inventory of cyanotoxins and related secondary metabolites using UHPLC-HRMS[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2023, 12: 100370.
- [48] CUÑAT A, ÁLVAREZ-RUIZ R, MORALES SUAREZ-VARELA M M, et al. Suspected-screening assessment of the occurrence of organic compounds in sewage sludge[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 308: 114587.
- [49] LIU J J, WANG H, MANICKE N E, et al. Development, characterization, and application of paper spray ionization[J]. *Analytical*

- Chemistry*, 2010, 82(6): 2463-2471.
- [50] DOWLING S, McBRIDE E M, McKENNA J, et al. Direct soil analysis by paper spray mass spectrometry: Detection of drugs and chemical warfare agent hydrolysis products[J]. *Forensic Chemistry*, 2020, 17: 100206.
- [51] KALETA A, FERDIG MBUCHBERGER W. Semiquantitative determination of residues of amphetamine in sewage sludge samples[J]. *Journal of Separation Science*, 2006, 29(11): 1662-1666.
- [52] COMTOIS-MAROTTE S, CHAPPUIS T, VO DUY S, et al. Analysis of emerging contaminants in water and solid samples using high resolution mass spectrometry with a Q Exactive orbital ion trap and estrogenic activity with YES-assay[J]. *Chemosphere*, 2017, 166: 400-411.
- [53] GAGO-FERRERO P, BOROVA V, DASENAKI M E, et al. Simultaneous determination of 148 pharmaceuticals and illicit drugs in sewage sludge based on ultrasound-assisted extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(15): 4287-4297.
- [54] ARBELÁEZ P, BORRULL F, MARIA MARCÉ R, et al. Simultaneous determination of drugs of abuse and their main metabolites using pressurized liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2014, 125: 65-71.
- [55] SENTA I, KRIZMAN I, AHEL M, et al. Integrated procedure for multiresidue analysis of dissolved and particulate drugs in municipal wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(10): 3255-3268.
- [56] BAKER D R, OČENÁŠKOVÁ V, KVICALOVA M, et al. Drugs of abuse in wastewater and suspended particulate matter—Further developments in sewage epidemiology[J]. *Environment International*, 2012, 48: 28-38.
- [57] 张梦, 邵秀清, 王佩, 等. SinCHERS-HPLC-MS/MS 法检测环境固体样品中 20 种全氟和多氟类化合物 [J]. *环境化学*, 2022, 41(11): 3514-3524.
ZHANG M, SHAO X Q, WANG P, et al. Analysis of 20 per-and polyfluoroalkyl substances in environmental solid samples by SinCHERS-high performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(11): 3514-3524 (in Chinese).
- [58] 王卿, 姜红, 郑琿. 不同基质中常见毒品检测方法研究进展 [J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(3): 393-399.
WANG Q, JIANG H, ZHENG H. Research progress on detection techniques of common drugs in different matrices[J]. *Chemical Research and Application*, 2021, 33(3): 393-399 (in Chinese).
- [59] 杨煜, 张云峰, 李昕潼, 等. 分散液-液微萃取在法庭毒物分析中的应用 [J]. *法医学杂志*, 2019, 35(3): 344-348.
YANG Y, ZHANG Y F, LI X T, et al. Application of dispersive liquid-liquid microextraction in forensic toxicological analysis[J]. *Journal of Forensic Medicine*, 2019, 35(3): 344-348 (in Chinese).
- [60] 解伟亚, 朱晓晗, 梅宏成, 等. 基于功能材料的固相微萃取技术及其在法庭科学领域中的应用 [J]. *色谱*, 2023, 41(4): 302-311.
XIE W Y, ZHU X H, MEI H C, et al. Applications of functional materials-based solid phase microextraction technique in forensic science[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2023, 41(4): 302-311 (in Chinese).
- [61] 黄晴, 胡胜华, 杨道兵, 等. 微萃取柱进样结合气相色谱-串联质谱法用于污水中 4 种常见毒品的测定 [J]. *分析化学*, 2022, 50(1): 153-161.
HUANG Q, HU S H, YANG D B, et al. Determination of four kinds of illicit drugs in wastewater by micro-extraction tube injection coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(1): 153-161 (in Chinese).
- [62] 施家威, 周静峰, 赵永纲. 移液枪头式固相微萃取-气相色谱-三重四极杆质谱分析尿液中 4 种苯丙胺类毒品 [J]. *中国药物依赖性杂志*, 2020, 29(2): 111-116,141.
SHI J W, ZHOU J F, ZHAO Y G. Determination of four amphetamines in human urine by pipette tip solid phase microextraction coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Drug Dependence*, 2020, 29(2): 111-116,141 (in Chinese).
- [63] SCHEURER M, RAMIL M, METCALFE C D, et al. The challenge of analyzing beta-blocker drugs in sludge and wastewater[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 396(2): 845-856.
- [64] LI M Y, SUN Q, LI Y, et al. Simultaneous analysis of 45 pharmaceuticals and personal care products in sludge by matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(18): 4953-4964.
- [65] NIE Y F, QIANG Z M, ZHANG H Q, et al. Determination of endocrine-disrupting chemicals in the liquid and solid phases of activated sludge by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography. A*, 2009, 1216(42): 7071-7080.