



薄膜梯度扩散(DGT)-UPLC-MS/MS 法测量地下水中 26 种抗生素

张泽宇, 王鑫, 李丽君, 马健生

中国地质调查局 沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110032

摘要: 近年来地下水中抗生素污染持续受到关注. 由于抗生素含量一般为痕量级, 对地下水样中抗生素的采样提取检测提出了很高的要求. 利用薄膜梯度扩散法建立了原位富集地下水中抗生素的采样方法, 成功富集了磺胺类、喹诺酮类、四环素类、大环内酯类等抗生素; 同时, 应用超高效液相三重串联质谱法建立了分析地下水中 26 种典型抗生素的检测方法, 优化了提取条件. 结果表明, 整套采样及测试方法对地下水中抗生素分析具有较好的富集效果和检测灵敏度. 地下水原位富集采样时间 20~30 d 为宜, 26 种抗生素的仪器检出限为 0.002~0.074 ng/L, 平均回收率为 47.7%~94.6%, 精密度 4.45%~10.84%. 薄膜梯度扩散法原位富集采集地下水中抗生素的采样方式操作简单, 结合三重串联四级杆液相色谱能够实现地下水中抗生素的痕量分析.

关键词: 薄膜梯度扩散; 三重串联质谱法; 抗生素; 原位富集; 地下水

DETERMINATION OF 26 ANTIBIOTICS IN GROUNDWATER BY DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS TECHNIQUE COMBINED WITH UPLC-MS/MS

ZHANG Ze-yu, WANG Xin, LI Li-jun, MA Jian-sheng

Shenyang Center of China Geological Survey, Shenyang 110032, China

Abstract: Antibiotic contamination in groundwater has been concerned in recent years. Due to the trace-level concentration of antibiotics, the processes for sampling, extraction and detection are highly required. The diffusive gradients in thin films (DGT) is used to establish the in situ enrichment sampling method of antibiotics in groundwater, and antibiotics such as sulfonamides, quinolones, tetracyclines and macrolides are successfully enriched. Besides, the ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) is applied for the detection method of 26 typical antibiotics in groundwater, with optimized extraction conditions. The results show that the sampling and testing methods have good enrichment effect and detection sensitivity for analysis of antibiotics in groundwater. The appropriate in-situ enrichment sampling time of groundwater is 20~30 d, with instrument detection limit of 0.002~0.074 ng/L, average recovery of 47.7%~94.6% and precision of 4.45%~10.84%. The in situ enrichment sampling method of antibiotics in groundwater through DGT is simple and can be used for trace analysis of antibiotics in groundwater combined with UPLC-MS/MS.

Key words: DGT; UPLC-MS/MS; antibiotic; in-situ enrichment; groundwater

0 序言

中国是抗生素生产及使用大国, 无论是在城市医

疗卫生领域还是乡镇农村的畜牧兽医方面抗生素的使

用已较为普遍. 中国每年的抗生素消耗量约占到全球

收稿日期: 2021-03-15; 修回日期: 2021-07-29. 编辑: 李兰英.

基金项目: 中国地质调查局项目“松嫩平原水文地质调查: 地下水抗生素原位富集采样及测试方法研究”(DD20190340).

作者简介: 张泽宇(1995—), 男, 主要从事有机地球化学分析工作, 通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区北陵大街 26 号甲 3, E-mail//627556642@qq.com

通信作者: 马健生(1983—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事有机地球化学分析工作, 通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区北陵大街 26 号甲 3, E-mail//mjs1015@163.com

消耗量的50%^[1]。抗生素在生产和使用过程中或直接散入环境载体,如水、土壤中,或随着人体及动物的代谢物进入到环境载体中。近些年研究表明,国内外环境样品,如土壤、地表水、地下水等中均检出了不同种类的抗生素^[2-7]。目前对抗生素在环境载体中的检测主要集中在江河湖泊、城市污水处理厂排污口等地表水系统,而地下水中抗生素的检测报道相对较少,主要是由于地下水具有一定的自净功能,抗生素在通过地表水和土壤等环境载体进入到地下水中时其浓度会降低。然而,长期低浓度抗生素水平的维持也会对地下水中的微生物种群生态造成失衡,长期饮用含有抗生素的水源对于人体免疫系统会造成严重的损害。中国是一个淡水资源相对匮乏的国家,城镇和农村约有7成以上的人饮用地下水^[8]。部分地区由于过度开采使用地下水,形成漏斗区,造成地下水资源严重紧缺和污染的问题日益严重^[9]。因此对于地下水中的抗生素污染的关注尤为迫切。

目前对于水中的抗生素的检测的方法主要有:免疫微生物法、固相萃取-液相色谱法(SPE-HPLC)、固相萃取-液相色谱三重串联质谱法(SPE-UPLC-MS/MS)^[10]。SPE-UPLC-MS/MS法可以提供较低的检出限和较为明确的定性分析检测,是目前普遍应用的检测方法。然而,SPE-UPLC-MS/MS法在实验室内富集样品500~1000 mL水,一般采用的上样流速为5~6 mL/min,富集一个样品需要2~4 h,耗时较长且不易同时处理大批量样品,检测效率较低,不适用于水质抗生素污染的大面积生态调查项目^[11-13]。薄膜梯度扩散法(diffusive gradients in thin films, DGT)采样技术是基于Fick第一扩散定律,即20世纪90年代开始发展的一项原位被动富集采样技术^[14-15]。该采样技术初期主要用于水体及土壤中进行无机金属元素的原位富集分析^[16-18],随着材料科学的进步,其应用到水体及土壤中有机污染物的采样分析中。Chen C E等^[19]利用DGT法富集测定了英国一处污水处理厂中进水口及出水口中的40种抗生素含量,采用主动采样方式共检出了14种抗生素。采用DGT采样方式放置7 d以内检出了14种抗生素中的10种,放置超过10 d后检出了全部14种抗生素。结果表明:DGT法在日常监测污染水域中的抗生素含量是切实可行的;Chen W等^[20]利用DGT被动采样技术在水中原位监测了家庭及个人用护理产

品及药物的含量。

本研究应用DGT-UPLC-MS/MS法测定地下水中抗生素含量,首先在实验室内模拟地下水环境优化放置DGT的时间 T ,根据经验公式计算出低温度下的扩散系数 D 值,并在野外试验区进行了实际采样应用试验。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与材料

美国铂金埃尔(Perkin Elmer) Qsight220 超高效液相色谱-三重串联四级杆质谱仪 UPLC-MS/MS; 屈臣氏超纯水; 中国 Labtech Multivap-10 氮吹浓缩仪; 中国 KQ5200E 超声波清洗器; 英国梯度扩散薄膜采样器 XAD LSNC: 吸附膜厚度 0.5 mm, 扩散膜厚度 0.8 mm, 过滤膜采用聚醚砜 PES 滤膜, DGT 采样器截面积 3.14 cm²。

实验用试剂:甲酸、乙腈、甲醇均为色谱纯;氯化钠、盐酸均为分析纯。标准试剂:16种磺胺类混合标准品(甲醇介质,浓度为100 mg/L):磺胺醋酰(SCT)、磺胺氯哒嗪(SCP)、磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺间二甲氧嘧啶(SDT)、磺胺邻二甲氧嘧啶(SDX)、磺胺甲嘧啶(SMR)、磺胺对甲氧嘧啶(SME)、磺胺二甲嘧啶(SDM)、磺胺甲噻二唑(SMT)、磺胺甲基异恶唑(SMZ)、磺胺甲氧哒嗪(SMD)、磺胺间甲氧嘧啶(SMM)、磺胺苯吡唑(SPA)、磺胺吡啶(SPD)、磺胺噻唑(STZ)、磺胺二甲异恶唑(SIZ);10种抗生素纯品:奥比沙星(OBX)、恩诺沙星(EFX)、环丙沙星(CFX)、洛美沙星(LFX)、氧氟沙星(OFX)、诺佛沙星(NFX)、林可霉素(LIM)、四环素(TC)、土霉素(OTC)、强力霉素(DC)。

1.2 样品采集与富集

采样地点为哈尔滨主城区松花江南岸4处国家级监测井,编号:H01、H02、H03、H04。样点地下水位范围在3~20 m之间,平均水温7℃,属于潜层水。由于是采集水质样品,DGT选用活塞式采样器。将DGT采样器安装在塑料固定器上,下端拴上铅坠,固定器端系上尼龙绳,垂直放入水井中,要确保采样器浸入水面100 cm以下,记录采样点位相关参数信息,包括采样点位高程、放置时间、地下水温度、水位埋深。DGT法吸附测定目标物浓度基于Fick第一扩散定律,计算公式见式(1)。在DGT采样器选定不变的情况下,其相关定量参数 A , Δg 为固定已知值,放置时间 t 为起始

放置至回收采样器时间的差值(采集时间),可见对于目标物质的富集吸附主要与目标物扩散系数及 t 值相关.

$$C = \frac{M \times \Delta g}{D \times A t} \quad (1)$$

式中, C 为样品中目标物的浓度值; D 为目标物的扩散系数; A 为膜采样器的接触面积; t 为采集时间; M 为吸附膜上累积的目标物质的量; Δg 为扩散膜和吸附膜的厚度之和.

1.3 抗生素提取

取下DGT采样器用超纯水冲洗表面污渍后装入干净的塑料袋中放入4℃保温箱保存,运输到实验室待测.将DGT采样器上的吸附膜取出,放入到15 mL玻璃试管中加入5 mL甲醇,超声提取20 min,用甲醇冲洗DGT采样器重复上述过程.将超声好的溶液用氮吹浓缩仪吹至近干后加入0.1%甲酸定容到1 mL,待上机检测.

1.4 分析条件

色谱条件——PE Qsight220三重串连四级杆液相色谱质谱仪,PE Brownlee SPP C18色谱柱(2.7 μm, 2.1 mm×100 mm).流动相A:0.1%甲酸水溶液. B:乙腈溶液.流速:0.3 mL/min.进样体积:10 μL.梯度洗脱程序:0~0.5 min, A 90%;0.5~5 min, A 88%;5~7.2 min, A 40%;7.2~9 min, A 10%;9~9.2 min, A 90%;9.2~12 min, A 90%.

质谱条件——正离子模式(ESI+)扫描,反吹气:100 mL/min,雾化器:180 mL/min,HSID温度:300℃,离子源温度:400℃,喷雾电压:5000 V.

检测模式——多反应监测(MRM)扫描模式,优化得到26种抗生素在正离子模式下质谱参数(见表1).

2 结果与讨论

2.1 扩散系数(D)的确定

Chen C E等^[19]研究了室温25℃下不同抗生素在吸附膜为大孔吸附型树脂(XAD18)、扩散膜为葡聚糖凝胶树脂、膜厚度为0.8 mm条件下扩散系数 D_{25} 值.根据Chen W等^[20]的研究,给出了当非一般室温条件下扩散系数(D_T)与 D_{25} 之间的经验关系公式,见式(2).此次采集地下水温度在5~7℃,由此方程式计算出7℃水温条件下中不同抗生素的扩散系数 D_7 值,

表1 26种抗生素的串联质谱检测参数

Table 1 Detection parameters of 26 antibiotics by tandem mass spectrometry

抗生素	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞电压/V	入口电压/V	保留时间/min
OBX	396	352	23	10	6.23
	396	295	34	9	6.22
EFX	360	245	33	26	6.11
	360	316	25	12	6.11
CFX	332	245	30	6	5.39
	332	288	23	6	5.38
LFX	352	308	21	29	5.74
	352	265	30	28	5.74
NFX	320	276	22	33	5.14
	320	233	33	32	5.14
OFX	362	318	24	27	5.19
	362	261	38	18	5.19
LIM	407	126	41	23	3.96
	407	359	25	22	3.97
DC	445	428	24	3	9.00
	445	154	39	3	5.63
TC	445	410	25	3	5.63
	445	427	18	2	8.99
OTC	461	426	25	18	5.18
	461	444	20	5	9.26
SCT	215	156	13	12	2.19
	215	92	34	11	2.18
SCP	285	156	20	24	6.43
	285	108	36	11	6.43
SDZ	251	92	36	18	3.63
	251	156	21	19	3.64
SDT	311	218	24	24	7.41
	311	156	26	20	7.41
SDX	311	156	18	9	6.83
	311	108	29	29	6.83
SMR	265	156	22	10	4.05
	265	172	21	24	4.06
SME	281	215	22	30	5.50
	281	156	23	15	6.34
SDM	279	156	26	19	5.24
	279	186	23	3	5.24
SMZ	271	156	19	16	5.25
	271	108	34	17	5.24
SMM	254	147	19	9	6.77
	254	156	21	10	6.77
SPD	281	156	13	9	5.50
	281	108	27	25	5.50
STZ	281	108	24	25	5.51
	281	156	15	30	5.51
SIZ	315	158	41	8	7.46
	315	160	30	29	7.46
SMT	250	92	41	12	3.63
	250	156	21	7	3.64
SMD	256	156	19	7	3.47
	256	108	34	22	3.48
SPA	268	108	37	17	7.03
	268	156	19	16	7.03

见表2. 低温状态下分子运动能量降低, 扩散系数普遍降低.

$$\log D_T = \frac{1.37023(T-25) + 8.36 \times 10^{-4}(T-25)^2}{109+T} + \log \frac{D_{25}(273+T)}{298} \quad (2)$$

式中, D_T 是当温度为 T 时的扩散系数.

表2 26种抗生素在地下水中的扩散系数
Table 2 Diffusion coefficients of 26 antibiotics in groundwater

抗生素	D_{25}	D_T	抗生素	D_{25}	D_T
OBX	2.48	1.44	SDT	3.84	2.22
EFX	2.96	1.71	SDX	3.85	2.23
CFX	2.75	1.59	SMR	3.79	2.19
LFX	3.07	1.78	SME	4.01	2.32
NFX	2.46	1.42	SDM	3.84	2.22
OFX	2.24	1.30	SMZ	4.01	2.32
LIM	3.10	1.79	SMM	4.08	2.36
DC	2.14	1.24	SPD	4.75	2.75
TC	2.17	1.26	STZ	4.61	2.67
OTC	2.06	1.19	SIZ	3.79	2.19
SCT	4.76	2.76	SMT	5.10	2.95
SCP	3.59	2.08	SMD	3.42	1.98
SDZ	4.23	2.45	SPA	3.56	2.06

单位: $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

2.2 采样时间(t)的确定

在实验室内模拟地下水环境进行采样放置最优时间 t 研究, 取体积为 10 L 塑料桶 8 个分别加满水, 加入氯化钠使烧杯中 NaCl 浓度为 0.01%, 调节 pH 在 6.8~7.2 之间. 加入 26 种抗生素混标 100 ng, 放入 DGT 采样器, 将塑料桶放入到冷藏柜中, 冷藏柜设置温度为 7 °C, 另做空白对照. 间隔 3、7、10、14、20、25、30、35 d 分别取出 DGT 采样器按照 1.3 节步骤进行提取, 1.4 节步骤上机检测, 计算 DGT 膜吸附量以质量记. 检测结果表明: 大部分磺胺类抗生素在 20~30 d 出现吸附峰值, 如 SCP、STZ(图 1b, 图 1c); 少部分磺胺类抗生素峰值出现在 30~35 d 左右, 如 SCT(图 1a); 喹诺酮类吸附峰值在 30~35 d, 如 CFX 在 35 d 达到

吸附峰值(图 1d); LIM 吸附峰值在 30~35 d 左右(如图 1e); 四环素类 OTC(如图 1f)吸附峰值在 30~35 d.

在野外选择井位 H01 进行野外 DGT 放置时间验证试验, 选用 XAD 型 DGT 采样器 9 组放置于井内, 间隔 3、7、10、14、20、25、30、35、40 d 分别取出 DGT 采样器按照 1.3 节步骤进行提取, 1.4 节步骤上机检测, 计算 DGT 膜吸附量以质量记. 实际井位试验结果表明磺胺二甲嘧啶 SDM(图 2a)、磺胺噻唑 STZ(图 2b)均在 30 d 内出现吸收量峰值, 超过 30 d 后由于凝胶膨胀和微生物降解等原因导致吸附效率下降, 因此综合考虑野外原位富集地下水中抗生素 DGT 放置在 25~30 d 之间为宜.

2.3 液相色谱-质谱条件优化

DGT 提取选用甲醇超声提取, 样品定容溶剂选用纯水、纯甲醇、0.1%甲酸水溶液做比对, 结果表明: 选用 0.1%甲酸可以有效减少液相色谱溶剂效应, 分离度较好; 流动相选用 A 甲酸 0.1%、B 乙腈, 可以达到 26 种抗生素很好的液相色谱分离度; 在 26 种抗生素的多反应监测(MRM)总离子流(TIC)图(图 3)中可以看出: 26 种抗生素保留时间在 2.0~10 min. 各抗生素保留时间见表 1.

2.4 线性范围、检出限、精密度和准确度

标准溶液配置: 吸取 1 mL 的 16 种磺胺类抗生素标准原液到 100 mL 容量瓶中, 之后再分别加入 0.1 mg 的奥比沙星、环丙沙星、恩诺沙星、洛美沙星、氧氟沙星、诺佛沙星、林可霉素、四环素、土霉素、强力霉素. 用甲醇定容到 100 mL 容量瓶中, 配制成浓度为 1.0 mg/L 的 26 种抗生素混标一级储备液, 用 0.1%的甲酸溶液逐级稀释 1.0 mg/L 抗生素混合标准母液, 分别配制成浓度为 0.1、0.5、1.0、5.0、10、20、50、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准工作液. 26 种抗生素以峰面积值 x , 对应的浓度值 y , 建立线性方程. 线性关系良好, $R^2 > 0.995$. 线性回归方程及相关系数见表 3.

检出限: 当进样浓度为 10 ng/L, 进样体积为 10 μL 时, 根据串联质谱信噪比 S/N 确定 26 种抗生素的仪器检出限为 3 倍的信噪比 (3 S/N), 其范围为 0.002~0.074 ng/L, 仪器定量限 10 倍信噪比 (10 S/N) 的范围为 0.007~0.248 ng/L.

精密度: 取 1000 mL 纯水加入到棕色玻璃瓶中, 按照 2.2 节加入 NaCl, 调节盐度和 pH 值后放入 DGT

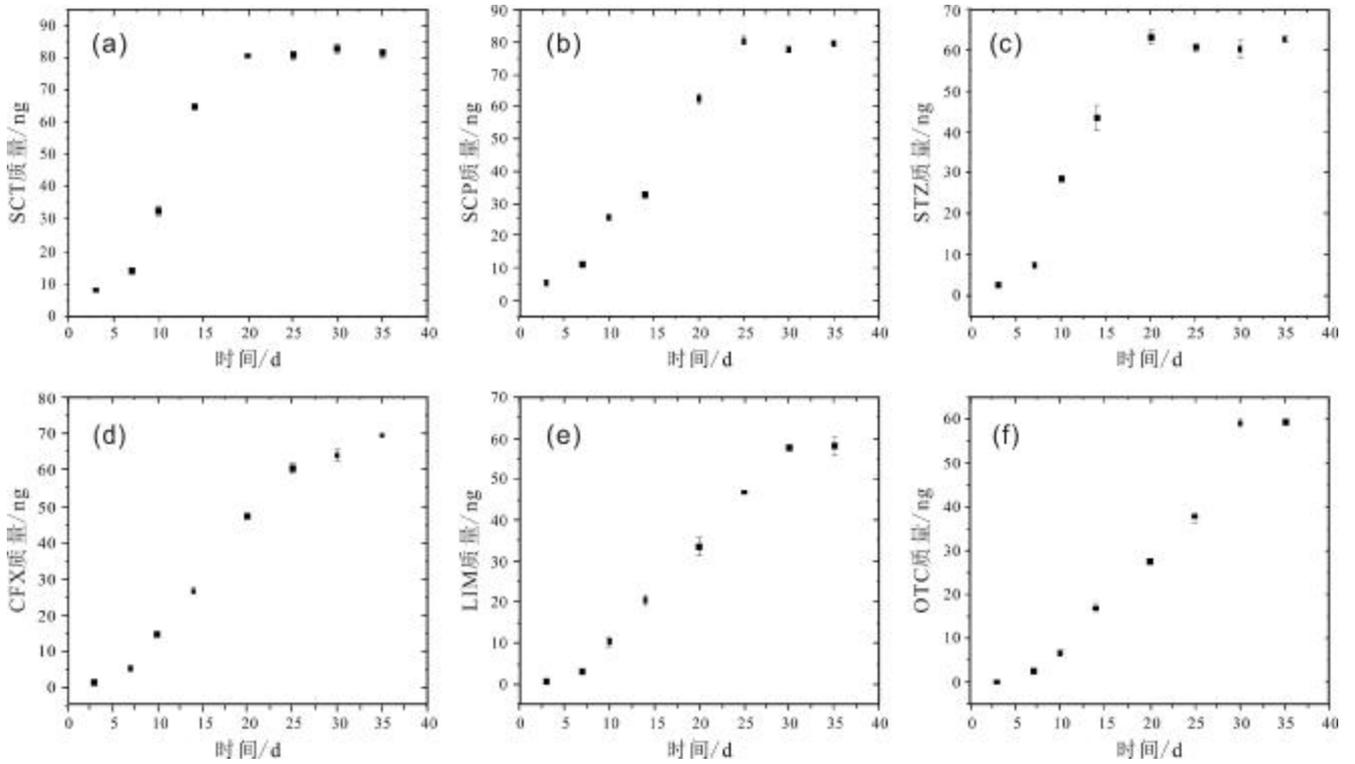


图 1 抗生素的 DGT 吸附量图

Fig. 1 DGT adsorptive capacity of antibiotics

a—磺胺醋酰(SCD); b—磺胺氯吡嗪(SCP); c—磺胺噻唑(STZ); d—环丙沙星(CFX); d—林可霉素(LIM); f—四环素(OTC)

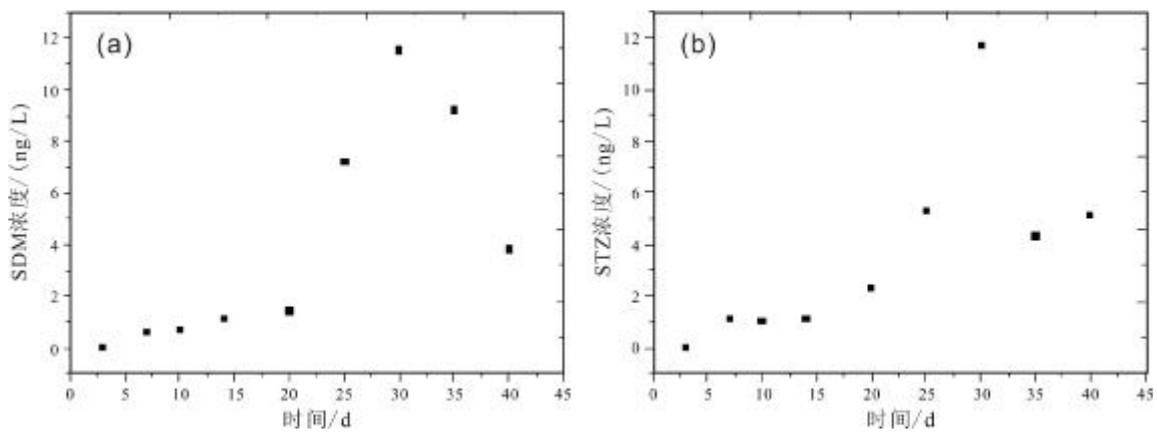


图 2 抗生素的 DGT 吸附量图

Fig. 2 DGT adsorptive capacity of antibiotics

a—磺胺二甲嘧啶(SDM); b—磺胺噻唑(STZ)

采样器,加入 26 种抗生素标准 10 ng,采集 30 d 后上机检测,同时做 7 组平行样品和空白对照,计算标准偏差和相对标准偏差 (RSD), 26 种抗生素的 RSD 范围为 4.45%~10.84%.

准确度: 在纯水中添加三种浓度分别为 10、50、100 ng 的 26 种抗生素,每个浓度级别做 6 组,计算各

添加量的加标回收率. 26 种抗生素平均回收率范围在 47.7%~94.6%之间. 检出限、精密度及准确度见表 4.

2.5 实际样品测试

实验选用的样品采自哈尔滨市北部松花江沿岸地区的 4 口国家级地下水监测井. 样品经过原位富集采样放置 30 d 后,经 DGT-UPLC-MS/MS 测定后,共检

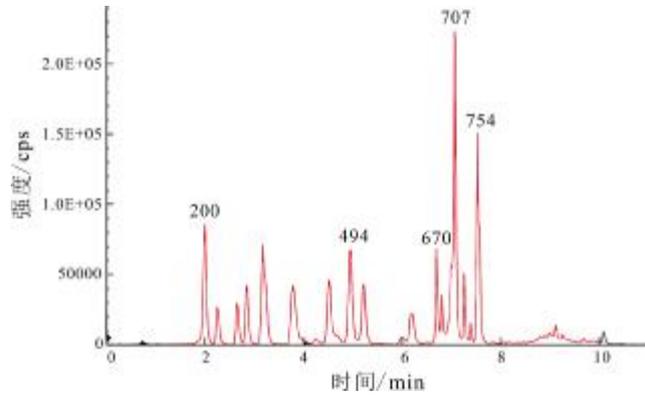


图 3 26 种抗生素 TIC 图

Fig. 3 TIC of 26 antibiotics

表 3 26 种抗生素的线性方程及相关系数

Table 3 Linear equations and correlation coefficients of 26 antibiotics

抗生素	线性方程	相关系数
OBX	y=30806x+610.54	R ² =0.9996
EFX	y=8292.9x-4301.2	R ² =0.9963
CFX	y=5539.6x-1878.3	R ² =0.9956
LFX	y=16681x-4910.6	R ² =0.9975
NFX	y=6156.1x-1497.2	R ² =0.9976
OFX	y=13349x-5042.3	R ² =0.9966
LIM	y=185912x+41602	R ² =0.9991
DC	y=47506x-3568.2	R ² =0.9957
TC	y=9708.5x+1130.5	R ² =0.9985
OTC	y=17239x-1261.2	R ² =0.9984
SCT	y=10749x+26673	R ² =0.9994
SCP	y=30638x+90999	R ² =0.9977
SDZ	y=36163x+21302	R ² =0.9953
SDT	y=75666x+28313	R ² =0.9986
SDX	y=50986x+28377	R ² =0.9973
SMR	y=38962x+20614	R ² =0.9952
SME	y=37408x+21307	R ² =0.9963
SDM	y=75836x+35697	R ² =0.9968
SMZ	y=49079x+27972	R ² =0.9987
SMM	y=24357x+16088	R ² =0.9963
SPD	y=18542x+10095	R ² =0.9975
STZ	y=88213x+12936	R ² =0.9988
SIZ	y=35299x+11003	R ² =0.9993
SMT	y=43963x+21754	R ² =0.9974
SMD	y=50821x+39997	R ² =0.9955
SPA	y=33864x+67205	R ² =0.9969

表 4 26 种抗生素检出限、精密度及准确度

Table 4 Detection limit, precision and accuracy of 26 antibiotics

抗生素	检出限/(μg/L)		精密度/ %	准确度/%		
	仪器 检出限	仪器 定量限		添加量 10 ng	添加量 50 ng	添加量 100 ng
OBX	0.012	0.041	5.55	61.1	63.9	66.9
EFX	0.071	0.238	7.49	63.4	64.9	68.1
CFX	0.054	0.181	9.02	63.4	66.3	67.2
LFX	0.015	0.051	6.22	62.1	63.2	65.9
NFX	0.060	0.199	8.91	57.4	60.3	61.2
OFX	0.011	0.037	7.98	50.3	55.3	58.7
LIM	0.008	0.025	9.87	55.4	57.9	58.4
DC	0.066	0.219	10.24	59.3	59.0	62.1
TC	0.024	0.080	10.84	62.1	61.5	64.2
OTC	0.069	0.229	8.73	57.6	58.11	60.2
SCT	0.074	0.248	8.28	61.6	63.9	71.0
SCP	0.013	0.043	5.78	64.7	67.1	74.5
SDZ	0.008	0.028	5.68	78.6	81.5	90.6
SDT	0.002	0.007	6.32	90.2	93.5	94.6
SDX	0.002	0.006	7.01	76.2	79.1	87.9
SMR	0.016	0.053	8.18	78.4	81.4	90.4
SME	0.007	0.024	4.98	81.9	85.0	94.4
SDM	0.004	0.014	6.43	73.1	75.8	84.2
SMZ	0.009	0.028	5.45	77.4	80.3	89.3
SMM	0.023	0.077	6.96	64.6	67.0	74.5
SPD	0.014	0.048	4.45	79.3	82.3	91.4
STZ	0.011	0.037	7.45	66.3	68.8	76.4
SIZ	0.009	0.029	7.23	85.1	88.2	88.0
SMT	0.007	0.022	7.69	76.9	79.8	88.6
SMD	0.018	0.061	5.15	78.4	81.3	90.3
SPA	0.009	0.032	9.18	47.7	49.5	55.0

出了 8 种抗生素,结果见表 5. 磺胺类、喹诺酮类、林可酰胺类抗生素均有不同程度检出,表明原位富集采样及液质检出方法在地下水中抗生素检测分析实际应用中可行.

表5 哈尔滨地区地下水中抗生素检出结果表

Table 5 Detected antibiotics in groundwater of Harbin area

采样点	H01	H02	H03	H04
恩诺沙星	ND	ND	0.280	ND
诺氟沙星	ND	ND	0.246	ND
磺胺二甲嘧啶	11.5	ND	ND	0.078
磺胺噻唑	11.7	ND	ND	ND
磺胺甲嘧啶	8.92	0.952	ND	0.201
磺胺吡啶	0.442	1.192	ND	ND
林可霉素	ND	ND	ND	0.596

含量单位: ng/L; ND:未检出.

3 结论

本研究利用薄膜梯度扩散(DGT)这种原位被动采样技术实现了对地下水样品中多种抗生素的原位富集采样,相较于传统使用的固相萃取(SPE)提取技术,DGT法具有耗时短,提取操作流程简便等优点,适用于区域性大面积地下水抗生素污染调查等样品量较多的项目采样及分析测试工作.同时利用三重串联四级杆液相色谱质谱仪(UPLC-MS/MS)建立了测定水质中26种抗生素的快速检测方法,可以实现水质中多种抗生素,包括磺胺类、喹诺酮类、林可酰胺类等的快速准确的定性定量分析.利用本研究建立的采样及分析方法(DGT-UPLC-MS/MS)对哈尔滨地区进行实际采样分析试验,结果表明:在选取的4个点位中均不同程度检出了抗生素.此方法对于哈尔滨地区及松嫩平原地下水中抗生素污染的调查及生态风险评价可提供技术支撑.

参考文献(References):

[1]童蕾,姚林林,刘慧,等. 抗生素在地下水系统中的环境行为及生态效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 27-36.
Tong L, Yao L L, Liu H, et al. Review on the environmental behavior and ecological effect of antibiotics in groundwater system [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 27-36.

[2]高立红,史亚利,厉文辉,等. 抗生素环境行为及其环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(9): 1619-1633.
Gao L H, Shi Y L, Li W H, et al. Environmental behavior and impacts of antibiotics[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(9): 1619-1633.

[3]杨常青,王龙星,侯晓虹,等. 大辽河水系河水中16种抗生素的污染水平分析[J]. 色谱, 2012, 30(8): 756-762.
Yang C Q, Wang L X, Hou X H, et al. Analysis of pollution levels of 16 antibiotics in the river water of Daliao River water system [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(8): 756-762.

[4]陈卫平,彭程伟,杨阳,等. 北京市地下水中典型抗生素分布特征与潜在风险[J]. 环境科学, 2017, 38(12): 5074-5080.
Chen W P, Peng C W, Yang Y, et al. Distribution characteristics and risk analysis of antibiotic in the groundwater in Beijing [J]. Environmental Science, 2017, 38(12): 5074-5080.

[5]章强,辛琦,朱静敏,等. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(7): 1075-1083.
Zhang Q, Xin Q, Zhu J M, et al. The antibiotic contaminations in the main water bodies in China and the associated environmental and human health impacts [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(7): 1075-1083.

[6]郭欣妍,王娜,郝利君,等. 超高效液相色谱/串联质谱法同时测定水、土壤及粪便中25种抗生素[J]. 分析化学, 2015, 43(1): 13-20.
Guo X Y, Wang N, Hao L J, et al. Simultaneous detection of 25 kinds of veterinary antibiotics in soil, manure and water samples using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(1): 13-20.

[7]Pan M, Chu L M. Transfer of antibiotics from wastewater or animal manure to soil and edible crops [J]. Environmental Pollution, 2017, 231: 829-836.

[8]陈桂淋,苏帆,武广元. 我国地下水抗生素污染及风险评估研究进展[J]. 广东化工, 2018, 45(3): 111-113.
Chen G L, Su F, Wu G Y. Review on the pollution and risk assessment of antibiotics in the groundwater system in China [J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(3): 111-113.

[9]王晓光,郭常来,何海洋,等. 地下水降落漏斗分类研究[J]. 地质与资源, 2019, 28(5): 487-492.
Wang X G, Guo C L, He H Y, et al. Study on the classification of groundwater depression cone [J]. Geology and Resources, 2019, 28(5): 487-492.

[10]祁彦洁,刘菲. 地下水中抗生素污染检测分析研究进展[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 1-11.
Qi Y J, Liu F. Analysis of antibiotics in groundwater: a review [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 1-11.

[11]张俊,罗阳,潘曼曼,等. 水体中磺胺、四环素、喹诺酮类抗生素检测方法[J]. 中国环境监测, 2013, 29(4): 111-115.
Zhang J, Luo Y, Pan M M, et al. Analysis of sulfonamide, tetracycline and quinolones antibiotics in surface water [J]. Environmental Monitoring in China, 2013, 29(4): 111-115.

[12]张金,宗栋良,常爱敏,等. 水环境中典型抗生素SPE-UPLC-

- MS/MS 检测方法的建立[J]. 环境化学, 2015, 34(8): 1446-1452.
- Zhang J, Zong D L, Chang A M, et al. Determination of common antibiotics in aquatic environment by solid-phase extraction and ultra pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(8): 1446-1452.
- [13] Kim C, Ryu H D, Chung E G, et al. A review of analytical procedures for the simultaneous determination of medically important veterinary antibiotics in environmental water: Sample preparation, liquid chromatography, and mass spectrometry [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 217: 629-645.
- [14] 孙琴, 徐律, 丁士明, 等. 薄膜扩散梯度技术测量砷的影响因素及其应用[J]. 中国环境科学, 2016, 36(5): 1482-1490.
- Sun Q, Xu L, Ding S M, et al. Environmental influences on the measurement of dissolved arsenic using Zr-oxide DGT [J]. China Environmental Science, 2016, 36(5): 1482-1490.
- [15] 王艳平, 关庆伟, 李超, 等. 巢湖沉积物有效态磷与硫的 DGT 原位同步分析研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(8): 2512-2518.
- Wang Y P, Guan Q W, Li C, et al. A study of in situ synchronous measurement of available phosphorus and sulfur in the sediments of lake Chaohu by diffusive gradients in thin films (DGT)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(8): 2512-2518.
- [16] Chen C E, Zhang H, Jones K C. A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(6): 1523-1530.
- [17] 宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 等. 不同土壤孔隙度对 DGT 提取 Cd 有效态含量的影响研究[J]. 中国农学通报, 2016, 32(12): 139-144.
- Song Z T, Zhao Y J, Zhou Q W, et al. Effects of soil porosity on available Cd content extracted by DGT [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2016, 32(12): 139-144.
- [18] 荣楠, 朱家亮, 周道坤, 等. 黑臭河流沉积物磷、铁、硫的 DGT 同步分析研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(7): 2599-2606.
- Rong N, Zhu J L, Zhou D K, et al. A study of synchronous measurement of phosphorous, iron and sulfur in the sediment of malodorous black rivers by diffusive gradients in thin films (DGT)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(7): 2599-2606.
- [19] Chen C E, Zhang H, Ying G G, et al. Evidence and recommendations to support the use of a novel passive water sampler to quantify antibiotics in wastewaters [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(23): 13587-13593.
- [20] Chen W, Li Y Y, Chen C E, et al. DGT passive sampling for quantitative in situ measurements of compounds from household and personal care products in waters [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(22): 13274-13281.

(上接第 213 页/Continued from Page 213)

- [20] 重庆市质量技术监督局. DB50/143—2003 地质灾害防治工程勘察规范[S]. 重庆: 重庆市质量技术监督局, 2003: 28-32.
- Chongqing Municipal Bureau of Quality and Technical Supervision. DB50/143—2003 Code for investigation of geological disaster control engineering[S]. Chongqing: Chongqing Municipal Bureau of Quality and Technical Supervision, 2003: 28-32.
- [21] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB50330—2013 建筑边坡工程技术规范[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2014: 21.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. GB50330—2013 Technical code for building slope engineering[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2014: 21.
- [22] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T0218—2006 滑坡防治工程勘查规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 20.
- Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. DZ/T0218—2006 Specification of geological investigation for landslide stabilization[S]. Beijing: China Standard Press, 2006: 20.