

## 高效液相色谱-电喷雾串联质谱法检测 环境水样中 22 种抗生素类药物

高立红<sup>1,2</sup>, 史亚利<sup>1</sup>, 厉文辉<sup>1</sup>, 刘杰民<sup>2</sup>, 蔡亚岐<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085;

2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:**建立了高效液相色谱-电喷雾串联质谱(HPLC-ESI MS/MS)分析环境水样中 22 种抗生素类药物的方法。采用 HLB 固相萃取柱对环境水样中的目标化合物进行富集、净化,然后以 6 mL 氨水-甲醇(5:95, v/v)溶液洗脱。收集的洗脱液经氮气吹干至 1 mL,然后进行 HPLC-ESI MS/MS 分离分析。色谱流动相 A 相为甲醇-乙腈(1:1, v/v), B 相为 0.3% (体积分数)甲酸水溶液(含 0.1% (体积分数)甲酸铵, pH 2.9);色谱柱为 XTerra MS C<sub>18</sub> 柱。质谱检测采用正离子扫描,多反应监测模式。分别以自来水和污水作为基质,22 种抗生素类药物的加标平均回收率分别为 54.9% ~ 130% 和 57.4% ~ 138%,相对标准偏差( $n=3$ )分别为 2.85% ~ 28.6% 和 2.02% ~ 23.2%;方法的检出限为 0.05 ~ 0.5 ng/L。将建立的方法应用于北京市高碑店湖和小清河水样的分析,结果表明在两个水样中均有部分抗生素类药物检出。

**关键词:**高效液相色谱-电喷雾串联质谱法;固相萃取;抗生素类药物;环境水样

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2010)05-0491-07

## Determination of 22 antibiotics in environmental water samples using high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry

GAO Lihong<sup>1,2</sup>, SHI Yali<sup>1</sup>, LI Wenhui<sup>1</sup>, LIU Jiemin<sup>2</sup>, CAI Yaqi<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Civil and Environment Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** A method for the determination of 22 antibiotics in environmental water samples was developed by using high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry (HPLC-ESI MS/MS). The target antibiotics in water samples were enriched and cleaned-up by HLB solid-phase extraction (SPE) cartridges, and then eluted with 6 mL ammonium hydroxide-methanol (5:95, v/v). The eluate was collected and concentrated to 1 mL under a gentle stream of nitrogen gas, and then analyzed by HPLC-ESI MS/MS in positive electrospray ionization and multiple reaction monitoring (MRM) mode. The separation was carried out on an XTerra MS C<sub>18</sub> column with mobile phases of A, methanol-acetonitrile (1:1, v/v), and B, 0.3% formic acid/water (containing 0.1% ammonium formate, v/v, pH 2.9). The results showed that the average recoveries of antibiotics in tap water and wastewater were 54.9% ~ 130% and 57.4% ~ 138%, respectively, and the corresponding relative standard deviations (RSD,  $n=3$ ) were 2.85% ~ 28.6% and 2.02% ~ 23.2%, respectively. The method detection limits were 0.05 ~ 0.5 ng/L. The developed method was applied to analyze the water samples of Gaobeidian Lake and Xiaoqinghe River in Beijing. The results showed that some antibiotics

\* 通讯联系人:蔡亚岐,博士,研究员,主要研究方向为环境化学。Tel: (010)62849239, E-mail: caiyaqi@rcees.ac.cn.

基金项目:国家自然科学基金重点项目(No. 20837003)、国家自然科学基金重大项目(No. 20890111)和国家“973”项目子课题(No. 2009CB421605)。

收稿日期:2010-01-14

were detected both in the two samples.

**Key words:** high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry (HPLC-ESI MS/MS); solid-phase extraction (SPE); antibiotics; environmental water samples

抗生素 (antibiotics) 是指由细菌、霉菌或其他微生物在生活过程中所产生的具有抗病原体或其他活性的一类物质。抗生素类药物主要应用于人和动物的疾病治疗,同时也以亚治疗剂量长期添加于动物饲料中,以预防疾病和促进动物生长<sup>[1]</sup>。目前广泛使用的抗生素类药物有喹诺酮类 (quinolones, QNs)、四环素类 (tetracyclines, TCs)、磺胺类 (sulfonamides, SAs) 和大环内酯类 (macrolides, MALs) 等。人畜服用的抗生素类药物大多不能被充分吸收利用而随排泄物进入污水或直接排入环境。虽然许多抗生素的半衰期较短,但由于其被频繁地使用并进入环境,导致其形成“假持续”现象<sup>[2]</sup>。这已经成为水资源重复利用的一个巨大挑战,同时诱发了各类抗生素耐药细菌的产生,对人类健康和整个生态系统构成了长期潜在的威胁。

近年来,高效液相色谱技术,包括高效液相色谱-荧光法 (HPLC-FLD)<sup>[3,4]</sup>、高效液相色谱-紫外检测法 (HPLC-UV)<sup>[5-8]</sup> 和高效液相色谱-质谱法 (HPLC-MS)<sup>[9-17]</sup> 等,已经成为抗生素类药物残留检测的首选技术。Ibáñez 等<sup>[18]</sup> 采用超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱 (UPLC-Q TOF MS) 同时检测了地表水和污水中的 42 种抗生素类药物残留。目前国内对于环境水样中多种抗生素残留同时检测方法的报道还较少。

本文建立了采用 HPLC-MS/MS 同时检测环境水样中 3 类 22 种抗生素类药物的分析方法。采用固相萃取 (SPE) 技术对环境水样中样品进行富集和净化。该方法具有选择性强、灵敏度高、重现性好等优点,可满足各种环境水样中抗生素类药物残留检测的要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂与材料

UltiMate 3000 液相色谱仪,配有 UltiMate 3000 自动进样器, P680 二元梯度泵和 Chromeleon 6.70 色谱工作站 (美国 Dionex 公司); API3200 三重四极杆串联质谱检测系统 (美国应用生物系统公司),配有电喷雾离子源 (ESI) 和 Analyst 1.4.1 工作软件; Oasis HLB SPE 柱 (6 mL, 200 mg) (美国 Waters 公司); Vortex 涡旋混合器 (海门市其林贝尔仪

器制造有限公司); Milli-Q 超纯水仪 (美国 Millipore 公司)。

甲醇和乙腈 (色谱纯, 美国 Fisher 公司), 氨水 (50%, 体积分数) 和甲酸铵 (纯度为 99%, 美国 Alfa Aesar 公司), 甲酸 (纯度为 98%, 美国 Fluka 公司), 乙二胺四乙酸二钠盐 ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。喹诺酮类抗生素药物标准品: 氧氟沙星 (ofloxacin, OFL, 纯度为 99.9%)、诺氟沙星 (norfloxacin, NOR, 纯度为 99.9%)、环丙沙星 (ciprofloxacin, CIP, 纯度为 99.9%)、沙拉沙星 (sarafloxacin hydrochloride, SAR, 纯度为 95.0%)、氟罗沙星 (fleroxacin, FLE, 纯度为 99.5%)、洛美沙星 (lomefloxacin hydrochloride, LOM, 纯度 > 98%)、双氟沙星 (difloxacin hydrochloride, DIF, 纯度为 98.0%)、恩诺沙星 (enrofloxacin, ENR, 纯度为 99.9%) (均购于美国 Sigma-Aldrich 公司); 大环内酯类抗生素药物标准品: 红霉素 (erythromycin A-dihydrate, ERY, 纯度为 99.1%)、罗红霉素 (roxithromycin, ROX, 纯度 ≥ 90%)、交沙霉素 (josamycin, JOS, 纯度 ≥ 98%)、酒石酸泰乐菌素 (tylosin tartrate, TYL, 纯度为 82.4%)、螺旋霉素 (spiramycin, SPI, 纯度为 88.9%) (均购于美国 Sigma-Aldrich 公司); 磺胺类抗生素药物标准品: 磺胺嘧啶 (sulfadiazine, SDZ, 纯度为 99.7%)、磺胺甲基嘧啶 (sulfamerazin, SMR, 纯度为 99.9%)、磺胺间二甲氧嘧啶 (sulfadimethoxin, SDM, 纯度为 99.4%)、磺胺二甲基异恶唑 (sulfisoxazole, SIA, 纯度 ≥ 99.0%)、磺胺间甲氧嘧啶 (sulfamonomethoxine, SMM, 纯度 > 98%) (均购于美国 Sigma-Aldrich 公司), 磺胺噻唑 (sulfathiazole, ST, 纯度 > 98%)、磺胺吡啶 (sulfapyridine, SPD, 纯度 > 98%)、磺胺甲基异恶唑 (sulfamethoxazole, SMX, 纯度 > 98%) (均购于日本东京化成工业株式会社), 磺胺二甲基嘧啶 (sulfamethazine, SDMD, 纯度为 99%) (购于美国 Acros Organics 公司); 替代物标准品: 诺氟沙星- $\text{d}_5$  (norfloxacin- $\text{d}_5$ , NOR- $\text{d}_5$ , 纯度为 99%) (美国 Sigma-Aldrich 公司), 磺胺甲基异恶唑- $\text{d}_4$  (sulfamethoxazole- $\text{d}_4$ , SMX- $\text{d}_4$ )、磺胺二甲基嘧啶- $\text{d}_4$  (sulfamethazine- $\text{d}_4$ , SDMD- $\text{d}_4$ )、红霉素- $^{13}\text{C}$ ,  $\text{d}_3$  (erythromycin- $^{13}\text{C}$ ,  $\text{d}_3$ ,

ERY-<sup>13</sup>C, d<sub>3</sub>) (购于加拿大 Toronto Research Chemicals 公司)。

标准储备液和标准工作液的配制:分别称取 10.0 mg 标准品,用甲醇溶解并定容于 25 mL 棕色容量瓶中,配制成质量浓度为 400 mg/L 的标准储备液,于 -20 ℃ 下保存。取各标准储备液适量,用甲醇配制所需浓度的混合标准工作液,密封,于 4 ℃ 下保存备用。

1.2 仪器条件

1.2.1 色谱条件

XTerra MS C<sub>18</sub> 型色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 3.5 μm, 美国 Waters 公司);流动相 A: 甲醇-乙腈 (1:1, v/v), 流动相 B: 0.3% 甲酸水溶液 (含 0.1% (体积分数) 甲酸铵, pH 2.9); 流速: 0.2 mL/min;

梯度洗脱条件: 0 ~ 2 min, 10% A; 2 ~ 12 min, 10% A ~ 70% A; 12 ~ 16 min, 70% A ~ 100% A, 保持 3 min; 19 ~ 19.1 min, 100% A ~ 10% A; 19.1 ~ 33 min, 10% A。进样量: 15 μL。

1.2.2 质谱条件

采用电喷雾离子源 (ESI), 分析物在正离子扫描下以多反应监测 (MRM) 模式分析。采用针泵进样, 分别进行 Q1 和 Q3 扫描确定离子对, 进而优化去簇电压 (DP) 等参数 (见表 1)。在选定的色谱条件下, 接入流动相对离子源 Gas1、Gas2 和离子喷雾电压等参数进行优化, 使信号稳定、灵敏度最高。优化的质谱分析条件: 气帘气压力为 0.14 MPa, 碰撞气压力为 0.02 MPa, 离子喷雾电压为 5 000 V, 温度为 600 ℃, Gas1: 0.38 MPa; Gas2: 0.45 MPa。

表 1 测定 22 种抗生素类药物和 4 种替代物的质谱条件  
Table 1 Experimental conditions of electrospray ionization tandem mass spectrometry for the determination of 22 antibiotics and 4 surrogates

Analyte	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Declustering potential/V	Entrance potential/V	Collision cell ent potential/V	Collision energy/eV	Collision cell exit potential/V
NOR	320.1	302.2 *	40	8.0	11	28	10
		276.3	45	8.0	11	23	10
OFL	362.2	318.2 *	55	5.0	12	27	11
		261.2	55	5.0	24	38	10
DIF	400.0	356.2 *	60	4.0	13	28	13
		299.1	60	4.0	13	41	12
FLE	370.0	326.2 *	45	4.5	12	27	12
		269.2	45	4.5	20	34	10
CIP	332.1	314.3 *	55	5.0	11	28	6.0
		231.1	58	4.5	14	49	9.5
SAR	386.0	368.2 *	60	4.5	14	31	7.0
		299.2	65	4.5	13	37	6.5
ENR	360.0	316.2 *	58	5.0	11	28	11
		245.2	55	5.0	12	39	9.5
LOM	352.0	265.2 *	53	5.0	12	34	10
		308.2	55	4.0	37	32	12
NOR-d <sub>5</sub>	325.3	307.3 *	40	7.5	11	27	6.5
		281.4	50	8.5	11	23	6.0
ST	256.0	108.0	43	4.5	10	36	4.5
		156.0 *	42	4.2	10	21	4.5
SMX	254.0	156.0 *	45	4.0	9	23	5.2
		160.1	47	4.5	9	27	6.0
SDZ	251.1	108.0	42	4.3	11	35	4.2
		156.0 *	43	3.5	9	23	5.0
SPD	250.1	108.0	38	7.0	11	36	4.5
		156.0 *	41	4.7	9	24	5.5
SDM	311.2	108.0	55	4.5	12	41	4.5
		156.1 *	57	4.0	12	30	6.0
SDMD	279.2	156.0	47	4.5	9	27	6.0
		186.1 *	49	4.0	10	25	6.5
SIA	268.1	108.0	46	4.5	12	37	4.5
		156.0 *	46	4.5	9	21	5.0
SMR	265.2	107.9 *	47	4.5	11	37	4.5
		156.0	48	5.0	10	24	5.5
SMM	281.2	156.0 *	50	5.0	10	26	5.5
		215.1	48	5.0	9	25	7.0

表 1 (续)  
Table 1 (Continued)

Analyte	Parent ion ( <i>m/z</i> )	Daughter ion ( <i>m/z</i> )	Declustering potential/V	Entrance potential/V	Collision cell ent potential/V	Collision energy/eV	Collision cell exit potential/V
SDMD-d <sub>4</sub>	283.1	160.0*	48	4.5	10	28	6.0
		186.0	48	4.5	10	26	6.5
SMX-d <sub>4</sub>	257.9	112.0	44	4.5	11	36	4.8
		160.0*	44	4.5	9	25	5.5
SPI	843.4	174.1*	87	10	30	50	8.0
		318.3	85	9.5	30	42	8.0
JOS	828.3	174.2*	79	10	30	47	7.5
		229.1	77	10	28	43	8.5
TYL	916.3	174.0*	83	10	33	55	8.0
		772.3	85	9.0	29	43	17
ERY	734.3	158.2*	60	4.8	27	41	6.0
		576.3	58	4.8	23	28	12
ROX	837.4	158.1*	62	7.0	30	48	7.0
		679.4	62	6.5	26	30	14
ERY- <sup>13</sup> C, d <sub>3</sub>	738.0	162.1*	55	5.0	25	45	7.0
		580.3	55	5.0	23	28	12

\* Quantitative ion.

### 1.3 样品前处理方法

环境水样经 0.45 μm 滤膜过滤后,准确量取 200 mL,依次加入 0.2 g Na<sub>2</sub>EDTA, 5 ng NOR-d<sub>5</sub>, SDMD-d<sub>4</sub>, SMX-d<sub>4</sub> 和 20 ng ERY-<sup>13</sup>C, d<sub>3</sub>,摇匀,然后用 Oasis HLB SPE 小柱(6 mL, 200 mg)进行富集净化。上样前,HLB 小柱依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 水进行活化;上样时,流速控制在 1 mL/min 左右;上样后,先用 12 mL 水清洗 HLB 小柱,然后在负压下抽干,最后用 6 mL 氨水-甲醇(5:95, v/v)洗脱。洗脱液在 35 ℃下用氮气吹干浓缩至 1 mL 以下,最后用初始比例流动相定容至 1 mL,待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SPE 条件优化

#### 2.1.1 SPE 柱的选择

Oasis HLB 固相萃取柱填充的是亲水亲脂平衡、水可浸润的反相吸附剂,是一种可适用于酸性、中性及碱性化合物的通用型萃取柱;Oasis WAX 萃取柱填充的是混合型弱阴离子反相吸附剂,对强酸性化合物具有高的选择性。根据目标化合物的化学性质,考察了 Oasis HLB 柱和 Oasis WAX 柱的萃取效果。实验结果发现,HLB 柱对目标化合物萃取效率较高,且该柱在干涸情况下不影响被测组分的回收率。因此,本文采用 Oasis HLB 固相萃取柱对样品进行富集和净化。

#### 2.1.2 洗脱液的选择

分别采用甲醇和氨水-甲醇(5:95, v/v)溶液为洗脱液进行试验。结果发现,采用氨水-甲醇溶液洗

脱时,3 类抗生素的回收率都在 80% 以上;采用甲醇洗脱时,尽管 SAs 类和 MALs 类抗生素的回收率在 80% 以上,但 QNs 类抗生素的回收率较低,为 65%~80%。因此本文采用氨水-甲醇溶液进行洗脱。另外,分别考察了不同洗脱液用量(4, 6, 8 和 10 mL)对抗生素回收率的影响。结果发现,当洗脱液用量大于或等于 6 mL 时,22 种抗生素可被完全洗脱,因此洗脱液用量确定为 6 mL。

#### 2.1.3 水样 pH 值的选择

用甲酸和氨水将水样(去离子水)调至不同的 pH 值(pH 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0),考察其对抗生素回收率的影响。结果发现,当 pH 为 4.0~8.0 时,目标化合物的回收率较高。由于天然水样的 pH 值一般在 pH 4.0~8.0 之间,因此本文不对实际水样的 pH 值进行调节,这与文献[11]中所报道的一致。

### 2.2 色谱条件的优化

流动相的 pH 值对抗生素的分离和保留具有重要的影响。在低 pH 条件下,22 种抗生素都可实现良好分离。本文采用 0.3% 甲酸水溶液(含 0.1% 甲酸铵)缓冲体系来控制流动相 B 的 pH 值(pH 2.9),且甲酸有利于目标化合物的离子化,可得到较高的检测灵敏度。

分别考察了甲醇、乙腈、甲醇-乙腈(1:1, v/v)体系作为流动相 A 对 22 种抗生素色谱行为的影响。结果表明,3 种流动相体系都能得到尖锐对称的峰形,但甲醇-乙腈(1:1, v/v)体系作为流动相时,质谱的响应值更高。因此本文采用甲醇-乙腈(1

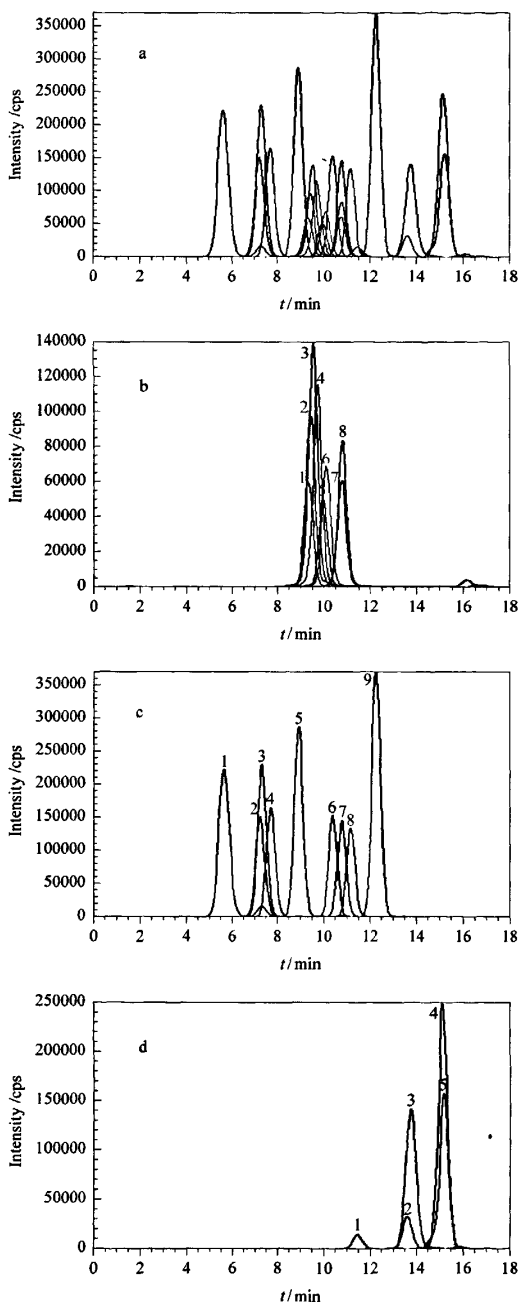


图 1 (a)22 种抗生素混合标准溶液、(b)8 种喹诺酮类抗生素、(c)9 种磺胺类抗生素和 (d)5 种大环内酯类抗生素混合溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of (a) a mixture solution of 22 antibiotic standards, (b) 8 standard quinolones, (c) 9 standard sulfonamides and (d) 5 standard macrolides

b. quinolones: 1. FLE; 2. OFL; 3. NOR; 4. CIP; 5. LOM; 6. ENR; 7. DIF; 8. SAR. c. sulfonamides: 1. SDZ; 2. ST; 3. SPD; 4. SMR; 5. SDMD; 6. SMM; 7. SMX; 8. SIA; 9. SDM. d. macrolides: 1. SPI; 2. ERY; 3. TYL; 4. JOS; 5. ROX.

:1, v/v)和 0.3% 甲酸水溶液(含 0.1% 甲酸铵)作为流动相,在流速为 0.2 mL/min 条件下,考察并最终确定了 1.2.1 节的梯度淋洗程序。如图 1 所示,其中图 1a 为 22 种抗生素混合标准溶液的色谱分离图,图 1b~d 分别为喹诺酮类、磺胺类和大环内酯类抗生素标准溶液的色谱分离图。

2.3 线性范围和检出限

在选定的色谱和质谱条件下,对一系列质量浓度的混合标准溶液(替代物 NOR-d<sub>3</sub>、SDMD-d<sub>4</sub>、SMX-d<sub>4</sub> 的质量浓度固定为 5 μg/L, ERY-<sup>13</sup>C, d<sub>3</sub> 固定为 20 μg/L)进行分析。以各分析物和替代物定量离子对的峰面积之比进行定量,得到的各分析物检测的线性范围和线性相关系数等参数见表 2 所示。结果表明,22 种化合物均在较宽的范围内具有良好的线性,仪器的检出限(LOD)(信噪比为 3)为 0.01~0.1 μg/L,因此方法对实际环境水样的检出限可以达到 0.05~0.5 ng/L。

表 2 22 种抗生素的线性回归方程、相关系数(r<sup>2</sup>)及检出限(LODs, S/N=3)

Table 2 Regression equations, correlation coefficients (r<sup>2</sup>) and limits of detection (LODs, S/N=3) of 22 antibiotics

Analyte	Regression equation	r <sup>2</sup>	LOD/ (μg/L)	Linear range/ (μg/L)
FLE	y = 0.228x + 7.67 × 10 <sup>-2</sup>	0.9912	0.01	0.2 - 200
NOR	y = 0.473x + 1.52 × 10 <sup>-2</sup>	0.9962	0.03	1 - 200
DIF	y = 0.177x + 1.20 × 10 <sup>-2</sup>	0.9927	0.04	0.1 - 200
OFL	y = 0.385x + 3.66 × 10 <sup>-3</sup>	0.9973	0.01	1 - 200
CIP	y = 0.439x + 0.129	0.9941	0.02	0.1 - 200
SAR	y = 0.34x + 1.28 × 10 <sup>-2</sup>	0.9920	0.02	0.1 - 200
LOM	y = 0.184x + 2.84 × 10 <sup>-2</sup>	0.9925	0.02	0.1 - 200
ENR	y = 0.279x + 7.13 × 10 <sup>-2</sup>	0.9933	0.02	0.1 - 200
ST	y = 0.357x + 0.127	0.9901	0.1	1 - 100
SMX	y = 0.211x + 8.06 × 10 <sup>-4</sup>	0.9981	0.03	1 - 200
SDZ	y = 0.236x - 3.32 × 10 <sup>-3</sup>	0.9969	0.01	0.1 - 200
SPD	y = 0.248x + 1.16 × 10 <sup>-3</sup>	0.9914	0.01	0.05 - 100
SDM	y = 0.225x - 1.5 × 10 <sup>-3</sup>	0.9960	0.01	0.05 - 200
SDMD	y = 0.215x + 7.93 × 10 <sup>-4</sup>	0.9924	0.01	0.05 - 200
SIA	y = 0.143x - 6.09 × 10 <sup>-3</sup>	0.9959	0.03	0.2 - 200
SMR	y = 0.16x + 9.3 × 10 <sup>-4</sup>	0.9942	0.01	0.05 - 200
SMM	y = 0.0689x - 1.17 × 10 <sup>-3</sup>	0.9948	0.01	0.1 - 200
SPI	y = 0.111x - 4.49 × 10 <sup>-2</sup>	0.9919	0.1	0.5 - 500
JOS	y = 0.457x - 5.90 × 10 <sup>-2</sup>	0.9906	0.03	0.5 - 500
TYL	y = 0.284x - 4.81 × 10 <sup>-2</sup>	0.9957	0.07	0.5 - 500
ERY	y = 0.0242x + 6.57 × 10 <sup>-6</sup>	0.9959	0.07	0.5 - 500
ROX	y = 0.712x - 0.279	0.9938	0.04	0.5 - 500

y: the ratio of peak areas between those of analytes and surrogate; x: mass concentration, μg/L.

2.4 方法的精密度与准确度

分别在自来水和污水样品中进行加标回收实验,加标水平为 25 ng/L 和 500 ng/L,按 1.3 节所述方法对样品进行处理,平行测定 3 份,考察方法的回

收率和重现性。NOR-d<sub>3</sub>、SMX-d<sub>4</sub>、SDMD-d<sub>4</sub>和ERY-<sup>13</sup>C<sub>3</sub>作为替代物在富集之前与混合标准溶液一起加入到水样中。分析结果列于表3。从表3中可以看出:本文采用的前处理方法对22种抗生素

具有良好的精密度和准确度。自来水中的加标回收率为54.9%~130%,相对标准偏差(RSD)为2.85%~28.6%;污水中的加标回收率为57.4%~138%,RSD为2.02%~23.2%。

表3 自来水和污水样品中22种抗生素的加标回收率和相对标准偏差(RSD)(n=3)  
Table 3 Spiked recoveries and relative standard deviations(RSDs) of 22 antibiotics in tap water and waste water samples (n=3)

Analyte	Background/(ng/L)		Added/(ng/L)		Found/(ng/L)		Recovery/%		RSD/%	
	Tap water	Waste water	Tap water	Waste water	Tap water	Waste water	Tap water	Waste water	Tap water	Waste water
FLE	ND	2.69	25	25	24.4	17.9	97.6	61.0	6.84	8.13
			500	-	513	-	103	-	10.7	-
NOR	ND	21.0	25	25	18.1	42.9	72.4	87.5	7.44	17.3
			500	-	339	-	67.8	-	12.5	-
DIF	ND	ND	25	25	18.6	14.8	74.3	59.2	10.4	23.2
			500	500	371	287	74.2	57.4	14.0	15.6
OFL	ND	500	25	-	25.9	-	104	-	8.50	-
			500	500	462	808	92.3	61.7	11.3	14.0
CIP	ND	2.30	25	25	16.1	18.1	64.2	63.2	11.4	18.1
			500	-	328	-	65.7	-	13.8	-
SAR	ND	ND	25	25	19.0	18.1	75.9	72.4	11.4	4.62
			500	500	333	311	66.7	62.2	12.2	14.1
LOM	ND	1.86	25	25	18.1	18.2	72.4	65.4	15.1	17.4
			500	-	306	-	61.3	-	18.7	-
ENR	ND	2.92	25	25	24.4	20.6	97.4	70.7	8.90	9.74
			500	-	464	-	92.7	-	11.5	-
ST	ND	ND	25	25	15.1	21.1	60.2	84.2	13.0	15.3
			500	500	275	377	54.9	75.3	7.38	13.3
SMX	ND	578	25	-	25.3	-	101	-	4.32	-
			500	500	499	1163	99.9	117	6.92	8.78
SDZ	ND	715	25	-	31.0	-	124	-	3.51	-
			500	500	610	1318	122	121	7.24	12.9
SPD	ND	169	25	25	24.5	203	98	136	5.36	14.2
			500	500	448	645	89.5	95.3	7.12	12.5
SDM	ND	ND	25	25	32.6	34.6	130	138	5.61	5.58
			500	500	625	603	125	121	2.85	11.2
SDMD	ND	23.3	25	25	25.5	53.5	102	121	3.73	2.02
			500	-	521	-	104	-	4.11	-
SIA	ND	ND	25	25	20.2	22.1	80.8	88.3	5.23	2.74
			500	500	421	371	84.2	74.1	6.73	15.1
SMR	ND	ND	25	25	26.6	23.5	107	93.8	7.07	9.03
			500	500	516	431	103	86.1	7.50	8.44
SMM	ND	ND	25	25	30.5	32.1	122	128	7.31	6.98
			500	500	625	620	125	124	4.85	5.23
SPI	ND	10.9	25	25	19.2	29.9	76.8	76.0	6.74	5.06
			500	-	518	-	104	-	5.21	-
JOS	ND	ND	25	25	21.1	31.4	84.4	126	5.64	6.46
			500	500	526	632	105	126	4.50	6.97
TYL	ND	7.93	25	25	19.0	40.7	76.1	131	8.82	3.46
			500	-	450	-	90.0	-	7.05	-
ERY	ND	463	25	-	17.1	-	68.3	-	28.6	-
			500	500	543	1110	109	130	5.28	6.65
ROX	ND	294	25	-	25.1	-	101	-	16.1	-
			500	500	628	890	127	119	3.73	7.00

ND: not detected.

2.5 实际水样分析

采集北京市朝阳区高碑店湖和海淀区小清河表层水,采样时间为 2009 年 12 月 11 日。采用优化的 SPE 条件和 HPLC-MS/MS 分析条件,分别对高碑店湖水样(1<sup>#</sup>)和小清河水样(2<sup>#</sup>)进行分析,结果列于表 4。研究结果表明,两个水样中均检出部分抗生素类药物,其中 OFL、SDZ、SPD、SMX、ERY 和 ROX 含量较高,最高为 2<sup>#</sup>样品中 SDZ 的含量为 715 ng/L。高碑店湖和小清河分别为高碑店污水处理厂和清河污水处理厂的受纳河体,这说明抗生素在污水处理过程中未被完全去除,从而进入水环境中。它们的迁移转化和生态效应值得进一步研究。

表 4 环境水样中抗生素的含量  
Table 4 Concentrations of 22 antibiotics in the environmental water samples

			ng/L		
Analyte	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	Analyte	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>
FLE	ND	2.69	SPD	180	169
NOR	5.05	21.0	SDM	ND	ND
DIF	ND	ND	SDMD	9.00	23.3
OFL	44.5	500	SIA	ND	ND
CIP	ND	2.30	SMR	ND	ND
SAR	ND	ND	SMM	ND	ND
LOM	0.915	1.86	SPI	ND	10.9
ENR	ND	2.92	JOS	ND	ND
ST	ND	ND	TYL	ND	7.93
SMX	386	578	ERY	640	463
SDZ	474	715	ROX	379	294

ND: not detected; 1<sup>#</sup>: water sample from Gaobeidian Lake in Beijing; 2<sup>#</sup>: water sample from Xiaqinghe River in Beijing.

3 结语

本文采用 SPE 与 HPLC-MS/MS 联用技术建立了环境水样中 22 种抗生素类药物残留的分析方法。该方法具有较高的灵敏度和选择性。将其应用于北京市高碑店湖和小清河水样中抗生素类药物残留分析,两个水样中均可检出抗生素类药物残留,其中以磺胺嘧啶含量最高。

参考文献:

[1] Wang R, Liu T Z, Wang T. Acta Ecologica Sinica (王冉,刘铁铮,王恬. 生态学报), 2006, 26(1): 265

[2] Zhou Q X, Luo Y, Wang M E. Asian Journal of Ecotoxicology (周启星, 罗义, 王美娥. 生态毒理学报), 2007, 2(3): 243

[3] Nakata H, Kannan K, Jones P D, et al. Chemosphere, 2005, 58: 759

[4] Liu J J, Lin L M, Jiang Z G, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (刘靖靖, 林黎明, 江志刚, 等. 分析试验室), 2007, 26(8): 5

[5] Chen H H, Dai J, Wang H X, et al. Journal of Instrumental Analysis (陈辉华, 戴军, 王洪新, 等. 分析测试学报), 2008, 27(9): 1951

[6] García-Mayor M A, Garcinuño R M, Fernández-Hernando P, et al. J Chromatogr A, 2006, 1122: 76

[7] Turiel E, Martín-Esteban A, Tadeo J L. Anal Chim Acta, 2006, 562: 30

[8] Li Y W, Mo C H, Zhao N, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (李彦文, 莫测辉, 赵娜, 等. 分析化学), 2008, 36(7): 954

[9] Granelli K, Elgerud C, Lundström Å, et al. Anal Chim Acta, 2009, 637: 87

[10] Carretero V, Blasco C, Picó Y. J Chromatogr A, 2008, 1209: 162

[11] McClure E L, Wong C S. J Chromatogr A, 2007, 1169: 53

[12] Sun G D, Su Z Y, Chen M, et al. Chinese Journal of Chromatography (孙广大, 苏仲毅, 陈猛, 等. 色谱), 2009, 27(1): 54

[13] Xu W H, Zhang G, Zou S C, et al. Environmental Chemistry (徐维海, 张干, 邹世春, 等. 环境化学), 2006, 25(2): 232

[14] Ding J, Ren N Q, Chen L G, et al. Anal Chim Acta, 2009, 634: 215

[15] Xiao Y, Chang H, Jia A, et al. J Chromatogr A, 2008, 1214: 100

[16] Abuin S, Codony R, Compañó R, et al. J Chromatogr A, 2006, 1114: 73

[17] Su Z Y, Chen M, Yuan D X, et al. Journal of Xiamen University: Natural Science (苏仲毅, 陈猛, 袁东星, 等. 厦门大学学报: 自然科学版), 2007, 46(Suppl 1): 72

[18] Ibáñez M, Guerrero C, Sancho J V, et al. J Chromatogr A, 2009, 1216: 2529