ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第1期

Vol.38 No.1

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第38卷 第1期
2017年1月15日

目 次

南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估 …… 张玉欣,安俊琳,林旭,王俊秀,师远哲,刘静达(1)
南京冬季重污染过程中黑碳气溶胶的混合态及粒径分布 …… 蒋磊,汤莉莉,潘良宝,刘丹彤,花艳,张运江,周宏仓,崔玉航(13)
基于GAM模型分析影响因素交互作用对$PM_{2.5}$浓度变化的影响 …… 贺祥,林振山(22)
模拟烹饪油烟的粒径分布与扩散 …… 李双德,徐俊波,莫胜鹏,李文辉,高佳佳,曹亚裙,陈运法(33)
基于光谱分析仪的通量-梯度法测量小型池塘水-气界面温室气体交换通量 …… 赵佳玉,张弥,肖薇,王伟,吴红艳,张圳,肖启涛,胡诚,于洲,曹正达,徐敬争,刘寿东,李旭辉(41)
闽江口短叶茳芏+芦苇沼泽湿地大、小潮日土壤间隙水溶解性CH_4与CO_2浓度日动态 …… 谭立山,杨平,何露露,黄佳芳,胡智强,仝川(52)
河南鸡冠洞CO_2季节和昼夜变化特征及影响因子比较 … 张萍,杨琰,孙喆, 梁沙,张娜,田宁,李建仓,凌新有,张志钦(60)
蠡湖表层沉积物荧光溶解性有机质(FDOM)荧光光谱特征 …… 陈俊伊,王书航,姜霞,黄晓峰,赵丽(70)
滇池沉积物有机质沉积特征与来源解析 …… 韩秀秀,黄晓虎,余丽燕,杨浩,黄昌春,黄涛, 余艳红,罗玉(78)
紫色土小流域浅层井水中胶体颗粒的季节变化 …… 张维,唐翔宇,鲜青松(87)
太湖湖滨带春季悬浮物沉降特征与水体营养盐响应 …… 祁闯,王国祥,吴馨婷,许晓光,韩睿明,吴松峻(95)
基于LDI的土地利用类型与湿地水质的相关性:以苏州太湖三山岛国家湿地公园为例 …… 杨朝辉,苏群,陈志辉,白俊武,钱新强,张志敏(104)
基于分位数回归的洱海藻类对氮、磷及水温的响应特征 …… 陈小华,李小平,钱晓雍,胡双庆(113)
深水型水库藻形态功能组(MBFG)的季节演替特征 …… 杨毓,卢金锁,张颖(121)
三峡库区水体中可溶性C、N变化及影响因素 …… 范志伟,郝庆菊,黄哲,柴雪思,江长胜(129)
三峡库区古夫河小流域氮磷排放特征 …… 华玲玲,李文超,翟丽梅,崔超,刘宏斌,任天志,张富林,雷秋良(138)
黄土高原坝系流域干湿季交替下氮输出特征及其源解析:以羊圈沟为例 …… 贾珺杰,高扬,陈维梁,郝卓,汪亚峰,陈利顶(147)
5种沉水植物的氮、磷吸收和水质净化能力比较 …… 金树权,周金波,包薇红,陈君,李丹丹,李洋(156)
骆马湖表层水体中32种PPCPs类物质的污染水平、分布特征及风险评估 …… 张芹, 张圣虎, 汪贞,郭敏, 刘济宁,石利利,古文(162)
大冶湖表层沉积物-水中多环芳烃的分布、来源及风险评价 …… 张家泉,胡天鹏,邢新丽,郑煌,张丽,占长林,刘红霞,肖文胜,祁士华(170)
pH和络合剂对五价锑在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响 …… 王华伟,李晓月,李卫华,孙英杰(180)
紫外辐射对高岭土混凝过程的影响机制 …… 王文东,王昌鑫,刘荟,韩雨(188)
水环境中溶解态腐殖酸对锌抗甲状腺激素干扰效应的影响 …… 艾扬,孔东东,于畅,沈扬,李剑(195)
污水中常见违禁药物分析方法优化及验证 …… 高婷婷,杜鹏,徐泽琼,杨军,张华方,李喜青(201)
阴极电场增强活性炭纤维-臭氧体系去除水中硝基苯 …… 赵纯,张帅 ,周宇 ,李琨 ,周炜 , 黎鹏宇 ,杨广,孙志华,郑怀礼(212)
碳纳米管改性PVDF中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究 …… 王利颖,石洁,王凯伦,关羽琪,郭瑾(220)
曝气生物滤池(Fe^{2+})-臭氧组合工艺强化处理石化二级出水 …… 徐敏,吴昌永,周岳溪,郭明昆,王翼(229)
4种反应器中厌氧氨氧化菌完整梯烷脂的特异性 …… 王晗,方芳,李凯,邢晖,郭劲松,陈猷鹏,曾前松(238)
硫自养填充床反应器降解水中高浓度高氯酸盐的特性及菌群分析 …… 张超,陶华强,宋圆圆,逯彩彩,郭延凯,廉静,郭建博(247)
CANON在SBAF中的快速启动及其微生物特征 …… 刘竹寒,岳秀,于广平,金腊华,唐嘉丽,吉世明(253)
高浓度游离氨冲击负荷对生物硝化的影响机制 …… 季民,刘灵婕,翟洪艳,刘京,苏晓(260)
有机物对亚硝化颗粒污泥中功能菌活性的影响 …… 王书永,钱飞跃,王建芳,沈耀良(269)
一种新型生物膜法除磷工艺中聚磷菌的富集培养过程 …… 郑莹,潘杨,周晓华,廖烜弘,孟璇,夏健伟(276)
应用于矿山修复的高效菌株鉴定与溶岩机制:基于增强回归树分析 …… 吴雁雯,张金池,郭晓平,刘鑫(283)
镉对铜绿假单胞菌降解水体中壬基酚的影响 …… 史广宇,程媛媛,施维林(294)
华北平原不同农田管理措施对于土壤碳库的影响 …… 石小霞,赵诣,张琳,吴文良,孟凡乔(301)
缙云山柑橘林土壤微生物磷脂脂肪酸(PLFAs)及酶活性的季节变化特征 …… 李南洁,曾清苹, 何丙辉, 周飞(309)
中条山十八河铜尾矿库微生物群落组成与环境适应性 …… 刘晋仙,李毳,景炬辉,贾彤,刘兴港,王小云,柴宝峰(318)
安徽省部分城市土壤中全氟化合物空间分布及来源解析 …… 李法松,倪卉,黄涵宇,徐志兵,张倩,李长霞,黄文秀,金陶胜(327)
不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响:对土壤活性有机碳的影响 …… 赵世翔,于小玲,李忠徽,杨艳,刘丹,王旭东,张阿凤(333)
水分管理模式与土壤Eh值对水稻Cd迁移与累积的影响 …… 田桃,曾敏, 周航, 徐珺, 杨文弢, 辜娇峰, 邹佳玲, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒(343)
茫、镉单一及复合污染胁迫下土壤生态功能稳定性的影响机制 …… 陈欣瑶,杨惠子,李敏,牛晓丛,苏雨轩,张园(352)
生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响 …… 高瑞丽,唐茂,付庆灵,郭光光,李晓,胡红青(361)
某电镀厂六价铬污染土壤还原稳定化试剂筛选与过程监测 …… 李培中, 吕晓健, 王海见, 杨苏才, 魏文侠, 宋云(368)
多孔SBA-15颗粒对Cd(Ⅱ)的吸附缝合及其对土壤Cd(Ⅱ)的修复潜力 …… 黄辉, 宁西翠, 郭瞻宇, 郭堤, 张增强, 李荣华, 王力, Ali Amjad (374)
卤系阻燃剂在东江鱼体中的生物富集 …… 何明靖,杨婷,李琦,王登祥,赵佳渊(382)
广州市蔬菜中重金属污染特征研究与评价 …… 陈志良,黄玲,周存宇,钟松雄,王欣,戴玉,蒋晓璐(389)
蔬菜镉(Cd)富集因子变化特征及其影响因素 …… 杨阳,李艳玲,陈卫平,王美娥,彭驰(399)
施用污泥堆肥品对土壤和植物总汞及甲基汞的影响 …… 余亚伟,杨雨洽,张成,易建婷,安思危,王定勇(405)
大气臭氧污染对冬小麦气孔吸收通量的影响机制及其时空格局 …… 赵辉,郑有飞,曹嘉晨,徐静馨,黄积庆,袁月(412)
《环境科学》征稿简则(12) 《环境科学》征订启事(194) 信息(21, 51)

污水中常见违禁药物分析方法优化及验证

高婷婷[1],杜鹏[1],徐泽琼[1],杨军[2],张华方[2],李喜青[1*]
(1. 北京大学城市与环境学院,地表过程与分析实验室,北京 100871; 2 北京市城市排水监测总站有限公司,北京 100012)

摘要: 违禁药物作为一种新型污染物得到了环境科学界的广泛关注. 本文根据国内外已有研究,比较了污水样的前处理条件如 SPE 柱和水样 pH 值、冲洗、酸化及复溶过程. 结果表明,对实际污水样的前处理应将样品 pH 值调为 2,选用 Oasis MCX 柱,无需除杂质的冲洗和氮吹过程的酸化步骤,因两种上机测定方法 HILIC-UPLC-MS/MS 和 C18-UPLC-MS/MS 不同而分别选择 200 μL 乙腈和 100 μL 乙腈 + 100 μL 5 mmol·L^{-1}乙酸铵复溶. 通过比较 HILIC 法和 C18 法的保留时间及检出限、定量限、回收率和基质效应等方法评价指标,确定污水样的测定应选用 C18-UPLC-MS/MS. 最后,将优化后的测定方法用于分析北京市 12 家污水处理厂的进、出水样,验证了方法的可靠性,为违禁药物的污水流行病学研究和环境风险评价奠定了基础.

关键词:违禁药物; 污水; 固相萃取; 超高效液相色谱-串联质谱; 回收率
中图分类号: X830.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2017)01-0201-11 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201606170

Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect Common Illicit Drugs in Wastewater

GAO Ting-ting[1], DU Peng[1], XU Ze-qiong[1], YANG Jun[2], ZHANG Hua-fang[2], LI Xi-qing[1*]
(1. Laboratory of Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Beijing Urban Drainage Monitoring Center Co., Ltd., Beijing 100012, China)

Abstract: Illicit drugs have been recognized as a group of emerging pollutants. Based on previous research, procedures to pre-treat wastewater including SPE column, pH of water samples, and processes of washing, acidifying and re-dissolving were compared. It was found that the best recovery was achieved when wastewater was adjusted to pH = 2 and Oasis MCX column was used. It was not necessary to flush the loaded column or to acidify the eluate prior to evaporation using nitrogen steam. After evaporation, it is recommended to redissolve the evaporated samples using 200 μL acetonitrile and 100 μL acetonitrile + 100 μL 5 mmol·L^{-1} ammonium acetate in Milli-Q water for HILIC-UPLC-MS/MS and C18-UPLC-MS/MS, respectively. After comparing retention times, limit of detection, limit of quantification, recoveries, and matrix effects of HILIC and C18 methods, C18-UPLC-MS/MS was chosen. Influent and effluent samples from 12 wastewater treatment plants in Beijing were analyzed using the optimized method for validation. The validated methods set a firm foundation to apply the sewage-based epidemiology to monitor illicit drug abuse in China.

Key words: illicit drugs; wastewater; SPE; UPLC-MS/MS; recovery

违禁药物是对人类中枢神经系统具有强烈兴奋或抑制作用的化合物,主要包括阿片类如吗啡、可卡因、海洛因、美沙酮,苯丙胺类如苯丙胺、甲基苯丙胺(冰毒)以及摇头丸、氯胺酮、大麻类等[1,2]. 近年来,违禁药物除部分用于麻醉、镇痛等医用功能外,在娱乐场所和酒吧、宾馆等服务场所以及别墅等私密场所被大量使用[3,4]. 调查显示,2012 年世界吸毒人口达到 2.43 亿[5],而我国的违禁药物使用量也急剧增加,区域范围不断扩大[3,6],已严重危害人民的身心健康,破坏社会秩序[2,7,15].

人类大量使用违禁药物后,其母体化合物或代谢物会随尿液、粪便等进入污水处理厂,但污水处理厂并没有专门设置去除此类物质的措施,污水处理过程不能将其完全降解[4,8,9],因此已处理甚至未经处理的污水中的违禁药物及其代谢物会最终进入河流、湖泊等水环境. 大量研究指出,在污水、地表水甚至饮用水中已检测到此类物质的存在[2,10,11],并会对水生生物正常的生命活动产生潜在的不利影响,破坏生态平衡[7,12]. 因此,不少学者将其定义为新型环境污染物[8,9]. 可见,违禁药物的滥用已经不只是社会问题,更是一个不容忽视的严重环境问题.

基于违禁药物重要的社会和环境影响,其精确检测和滥用量估算对流行病学和环境科学具有重要意义[13]. 违禁药物滥用量传统的估算方法主要通过社会流行病学调查进行,但该方法具有很大的局限性和不确定性[14,15]. 近年来,环境科学界发展了污水流行病学方法,通过测定某个地区污水中违禁

收稿日期: 2016-06-25; **修订日期**: 2016-08-03
基金项目: 国家自然科学基金项目(41371442)
作者简介: 高婷婷(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为采用污水流行病学方法监测毒品滥用,E-mail: gaottjy@163.com
* 通信作者,E-mail: xli@urban.pku.edu.cn

药物的残留浓度水平反算该地区违禁药物的用量,具有客观、实时、可对比等优点[3,16,17]. 大量研究报道了用海洛因的代谢物 6-单乙酰吗啡(6-AM)、可卡因的主要代谢物苯甲酰厄告宁(BE)、美沙酮的主要代谢物 2-亚乙基-1,5-二甲基-3,3-二苯基吡咯烷(EDDP)、氯胺酮的主要代谢产物去甲氯胺酮(NK)以及未代谢的苯丙胺(AM)、甲基苯丙胺(METH)、摇头丸(MDMA)、氯胺酮(KET)等估算常见违禁药物的污水流行病学方法[3,17,18]. 但大部分违禁药物及其代谢物在环境中通常以纳克级每升的浓度水平存在[19,20],因此,研究高回收率的前处理方法和高灵敏度、高选择性的分析测定方法就显得格外重要.

已有研究中,对环境水样的前处理普遍采用固相萃取技术(solid phase extraction, SPE)[8,21],以达到净化、浓缩待测物的目的. 但不同学者选用的 SPE 前处理步骤、条件以及 SPE 柱的类型(如 Oasis HLB、Oasis MCX、Oasis MAX)等不尽相同[22~26]. 对常见违禁药物的分析测定,大多数学者选用液相色谱-串联质谱技术(LC-MS/MS),并通过采用内标法、优化色谱和质谱条件等达到准确定量的目的. 亲水作用色谱-串联质谱技术(常用 HILIC 色谱柱,HILIC-LC-MS/MS)[17,19,23,27] 和反相液相色谱-串联质谱技术(常用 C18 色谱柱,C18-LC-MS/MS)[8,13,18] 在已有研究中均有报道.

不同的前处理和分析条件下违禁药物的分析效果(如回收率、检出限)有较大差异. 为提高待测物的回收率,本研究从 SPE 柱的类型(常用 Oasis HLB 和 Oasis MCX)、样品 pH 值和冲洗、酸化、复溶过程等方面对前处理条件进行了优化. 本研究还对超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)的两种分析方法 HILIC/C18-UPLC-MS/MS 的质谱、色谱条件进行了优化,并用基质效应、回收率、准确度和精密度、检出限和定量限、线性和范围等指标对 HILIC 法和 C18 法进行了评价,确定了最优的 SPE 前处理条件和适用于常见违禁药物分析检测的 UPLC-MS/MS 方法. 通过分析北京市污水中的常见违禁药物,对优化的方法进行了验证,以期为在中国全面开展违禁药物的污水流行病学研究及评价违禁药物的环境风险奠定扎实的基础.

1 材料与方法

1.1 材料

违禁药物的标准样品和氘代内标储备液均购自美国的 Cerilliant 公司(Round Rock, TX, USA). 其中标准样品包括吗啡(MOR, 100 $\mu g \cdot mL^{-1}$)、可卡因(COC, 100 $\mu g \cdot mL^{-1}$)、苯甲酰厄告宁(BE, 100 $\mu g \cdot mL^{-1}$)、可待因(COD, 100 $\mu g \cdot mL^{-1}$)、6-乙酰吗啡(6-AM, 100 $\mu g \cdot mL^{-1}$)、美沙酮(MTD, 100 $\mu g \cdot mL^{-1}$)、2-亚乙基-1, 5-二甲基-3, 3-二苯基吡咯烷(EDDP, 100 $\mu g \cdot mL^{-1}$)、苯丙胺(AM, 10 $\mu g \cdot mL^{-1}$)、甲基苯丙胺(METH, 100 $\mu g \cdot mL^{-1}$)、摇头丸(MDMA, 75 $\mu g \cdot mL^{-1}$)及其代谢物(MDA, 100 $\mu g \cdot mL^{-1}$)、氯胺酮(KET, 100 $\mu g \cdot mL^{-1}$)、去甲氯胺酮(NK, 100 $\mu g \cdot mL^{-1}$); 氘代内标包括 MOR-D6, COC-D3、BE-D3、COD-D6、6-AM-D6、MTD-D9、EDDP-D3、AM-D8、METH-D8、MDMA-D5、MDA-D5、KET-D4、NK-D4 (均为 10 $\mu g \cdot mL^{-1}$).

主要试剂:正己烷、氨水、盐酸(均为分析纯),甲醇(优级纯),醋酸铵、甲酸、甲酸铵、乙腈(均为液相色谱级).

主要仪器:固相萃取装置(12 位固相萃取装置,CNW 科技公司),SPE 柱(Oasis MCX 和 Oasis HLB,均为 60 mg 3 mL,购自 Waters),氮吹仪,漩涡振荡仪,离心机,超声仪,液相色谱质谱联用仪(色谱仪 Waters ACQUITY UPLC,质谱仪 AB Sciex Triple Quad 6500).

1.2 测定方法

1.2.1 质谱条件的优化

根据待测物的性质,选择电喷雾离子源正离子模式 ESI(+). 由待测物及其氘代化合物的分子量,设置扫描的荷质比 m/z 范围,寻找待测物母离子,并优化去簇电压(declustering potential, DP),得到最大母离子响应. 进行子离子扫描时,选择相应的母离子进行打碎,手动调节和优化碰撞能量(collision energy, CE),使母离子的强度为图谱中基峰强度的 1/4 ~ 1/3,得到最佳响应的子离子对,其中每个待测化合物最大丰度的离子对作为定量离子,另一离子对作为定性离子.

1.2.2 色谱条件的优化

本实验对 HILIC 法和 C18 法的流动相、洗脱方式等进行了优化. 综合考虑洗脱能力、极性等因素,实验选择乙腈作为有机流动相. 为保证待测物的正电离,在有机相和水相中加入一定浓度的甲酸或甲酸铵以改善峰型. 为缩短分析周期、提高分离能力和灵敏度等,本实验采用梯度洗脱的方式.

1.3　前处理方法

1.3.1　Oasis MCX 固相萃取

①样品过滤：50 mL 污水样品过玻璃纤维滤膜；②MCX 柱活化：依次加入 6 mL 甲醇、4 mL 超纯水和 4 mL pH = 2 的超纯水，流速 1 ~ 2 mL·min^{-1}；③内标的添加：已过滤水样中添加 13 种违禁药品的混合内标，静置 3 ~ 5 min 充分混匀；④样品的加载：加载已添加混合内标的样品，流速 1 ~ 2 mL·min^{-1}；⑤干燥：真空泵持续抽气 15 ~ 40 min 直至 SPE 柱干燥；⑥洗脱：依次用 4 mL 甲醇和 4 mL 氨水/甲醇溶液(5/100，质量比)洗脱干燥的 MCX 柱，流速 1 ~ 2 mL·min^{-1}；⑦样品浓缩：缓和的氮气流吹洗脱液，直至吹干；⑧复溶：若最终浓缩液选用 HILIC-UPLC-MS/MS 测定，需用 200 μL 乙腈复溶氮吹残留物；若最终浓缩液选用 C18-UPLC-MS/MS 测定，需用 100 μL 乙腈 + 100 μL 5 mmol·L^{-1}乙酸铵复溶氮吹残留物；⑨复溶液过滤：0.22 μL 离心过滤管过滤复溶后的样品，滤液装入 UPLC-MS/MS 专用样品瓶，4℃下保存，以备上机测定.

1.3.2　Oasis HLB 固相萃取

与 Oasis MCX 固相萃取方法基本相同，不同之处在于②HLB 柱活化：依次加入 6 mL 甲醇、6 mL 超纯水，流速 1 ~ 2 mL·min^{-1}；⑥洗脱：8 mL 甲醇洗脱干燥的 HLB 柱，流速 1 ~ 2 mL·min^{-1}.

1.4　方法评价

参照 ICH (International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use) 指南，选取回收率、基质效应、准确度(一般用回收率表示)、精密度(日内和日间精密度)、检出限、定量限以及线性和范围等指标对方法进行评价.

1.4.1　回收率

分别取 20、100 和 200 μL 的 100 ng·mL^{-1}混标注入 50 mL pH = 2 的超纯水中，保证复溶后溶液中违禁药物的浓度基本覆盖其在实际污水中的检出浓度. 比较 MCX 固相萃取前后各待测物的浓度，得到 13 种待测物在不同浓度梯度下的回收率.

1.4.2　基质效应

选取北京市肖家河污水处理厂进水作为基质效应的供试水样，分别取 20、100 和 200 μL 的 100 ng·mL^{-1}混标注入 50 mL 水样中得到加标水样，不加标的水样作为空白水样，经过 MCX 固相萃取和 UPLC-MS/MS 分析测定，比较各待测物在不同浓度梯度下加标水样与空白水样的检测浓度之差和其在相应浓度标准样品中的检测浓度，评价基质对信号的抑制或加强效应.

1.4.3　检出限和定量限

按照 ICH 的规定，仪器检出限(ILOD)和定量限(ILOQ)分别以 3 倍信噪比(3S/N)和 10 倍信噪比(10S/N)确定. 0.01、0.05、0.1 和 0.5 ng·mL^{-1}等低浓度混标上机测定，S/N 为 3 时对应的浓度为仪器检出限，S/N 为 10 时对应的浓度为仪器定量限. 方法检出限(MLOD)和定量限(MLOQ)通过以下公式计算得到：

$$\text{MLOD 或 MLOQ} = \frac{\text{ILOD 或 ILOQ} \times 200\ \mu\text{L}}{50\ \text{mL}}$$

式中，200 μL 为上机浓缩液的体积，50 mL 为 SPE 前处理所取污水样的体积.

1.4.4　线性和范围

基于已报道的实际污水样品中各待测违禁药物的浓度水平，向乙腈中加入不同体积的混合标准溶液和固定体积(50 μL)的氘代内标混合溶液(100 ng·mL^{-1})，得到浓度范围为 0.01 ~ 200 ng·mL^{-1}的系列混合工作溶液.

1.4.5　精密度

已加入 10 ng 混标的 pH = 2 超纯水经过前处理后，一日内平行进样 3 次，评价方法的日内精密度；已加入 10 ng 混标的 pH = 2 超纯水连续 3 个工作日进行样品前处理并上机测定，评价方法的日间精密度. 日内和日间精密度均用相对标准偏差(RSD)表示，15% 的 RSD 和不精确度作为方法可接受的标准上限.

2　结果与讨论

2.1　优化后的色谱条件

2.1.1　HILIC-UPLC-MS/MS 优化后的色谱条件

色谱柱为 Waters ACQUITY UPLC BEH-HILIC 色谱柱(2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm). 优化流动相时，在有机相和水相中加入一定浓度的甲酸后，所得峰仍有拖尾现象，再加入甲酸铵后峰型得到明显改善，优化后的流动相条件为 10 mmol·L^{-1}甲酸铵 0.2% 甲酸水溶液(A 相)、90% 乙腈 + 10 mmol·L^{-1}甲酸铵 0.2% 甲酸水溶液(B 相). 洗脱梯度见表 1，该洗脱条件明显缩短了分析周期，提高了分离能力和灵敏度. 优化后的流速为 0.4 mL·min^{-1}，柱温为 40℃，进样量为 1 μL.

2.1.2　C18-UPLC-MS/MS 优化后的色谱条件

色谱柱为 Waters ACQUITY UPLC CSH-C18 色

表 1 HILIC-UPLC-MS/MS 流动相洗脱梯度

Table 1 Elution gradient of mobile phase in HILIC-UPLC-MS/MS

时间/min	A 相/%	B 相/%
0.0	0	100
4.9	30	70
5.0	50	50
6.0	50	50
6.1	0	100
9.0	0	100

谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm). 在优化流动相时,向有机相和水相中加入一定浓度的甲酸,即可得到理想峰型,优化后的流动相条件为 0.1% 甲酸水溶液(A 相)、乙腈 +0.1% 甲酸(B 相),洗脱梯度见表 2,流速为 0.4 mL·min^{-1},柱温为 40℃,进样量为 1 μL.

2.2 优化后的质谱条件

HILIC/C18-UPLC-MS/MS 两种检测方法均采用电喷雾离子源(ESI),通过多反应监测模式(MRM)对所有待测物进行检测. 离子化模式:ESI(+),离子源电压(IS):5 500 V,离子源温度(TEM):550℃,气帘气(CUR)压力:35psi,干燥气(GS1)和辅助气(GS2)压力均为 50psi,碰撞池气压(CAD):9psi,去簇电压(DP):30 V,HILIC 法和 C18 法的待测物及其相应内标的母离子和定量、定性离子荷质比(m/z)及保留时间(RT)、碰撞电压(CE)等参数见表 3.

表 2 C18-UPLC-MS/MS 流动相洗脱梯度

Table 2 Elution gradient of mobile phase in C18-UPLC-MS/MS

时间/min	A 相/%	B 相/%
0.0	95	5
5.0	5	95
6.5	5	95
7.0	95	5
10.0	95	5

由表 3 中各待测物的保留时间 RT 可知,HILIC 法得到的 METH 与 AM 保留时间均为 1.68 min,MDMA 与 MDA 保留时间均为 1.65 min,MTD 的保留时间 1.41 min 与 EDDP 的保留时间 1.43 min 相近,而 C18 法得到的所有待测物的保留时间相差较大. 图 1 HILIC 法和 C18 法的色谱图描述了 13 种违禁药物的出峰情况,从出峰时间来看,C18 法能更好地分离待测物.

表 3 待测物 HILIC/C18-UPLC-MS/MS 的质谱参数

Table 3 Mass spectrometric parameters of HILIC/C18-UPLC-MS/MS

项目		母离子	定量离子		定性离子		RT	项目		母离子	定量离子		定性离子		RT
		m/z	m/z	CE/V	m/z	CE/V	/min			m/z	m/z	CE/V	m/z	CE/V	/min
METH	HILIC	150.1	91.0	26	119.1	16	1.68	MDMA-D5	HILIC	199.1	165.0	19	—	—	1.65
	C18						1.26		C18						1.30
METH-D8	HILIC	158.1	93.2	27	—	—	1.68	COD	HILIC	300.1	165.0	60	153.0	60	2.12
	C18						1.26		C18						1.12
AM	HILIC	136.1	91.0	23	119.1	13	1.68	COD-D6	HILIC	306.2	165.2	58	—	—	2.12
	C18						1.17		C18						1.12
AM-D8	HILIC	144.1	97.1	23	—	—	1.68	MTD	HILIC	310.0	265.2	22	105.2	37	1.41
	C18						1.17		C18						2.57
KET	HILIC	238.2	125.1	40	207.1	20	1.26	MTD-D9	HILIC	319.3	268.2	22	—	—	1.41
	C18						1.48		C18						2.57
KET-D4	HILIC	242.1	129.1	38	—	—	1.26	BE	HILIC	290.1	168.1	27	105.1	41	2.02
	C18						1.48		C18						1.77
MOR	HILIC	286.1	181.1	48	201.1	37	2.23	BE-D3	HILIC	293.2	171.2	29	—	—	2.02
	C18						0.64		C18						1.77
MOR-D6	HILIC	292.1	181.1	51	—	—	2.23	NK	HILIC	224.1	125.0	35	125.0	23	0.95
	C18						0.64		C18						1.43
6-AM	HILIC	328.1	211.1	37	165.0	52	1.80	NK-D4	HILIC	228.1	129.1	35	—	—	0.95
	C18						1.27		C18						1.43
6-AM-D6	HILIC	334.2	211.2	38	—	—	1.80	EDDP	HILIC	278.1	234.1	42	249.2	34	1.43
	C18						1.27		C18						2.35
COC	HILIC	304.0	182.1	28	150.1	34	1.64	EDDP-D3	HILIC	281.2	234.2	44	—	—	1.43
	C18						1.76		C18						2.35
COC-D3	HILIC	307.1	185.1	28	—	—	1.64	MDA	HILIC	180.0	163.1	14	—	—	1.65
	C18						1.76		C18						1.23
MDMA	HILIC	194.0	163.1	18	105.0	34	1.65	MDA-D5	HILIC	185.1	168.0	19	—	—	1.65
	C18						1.30		C18						1.23

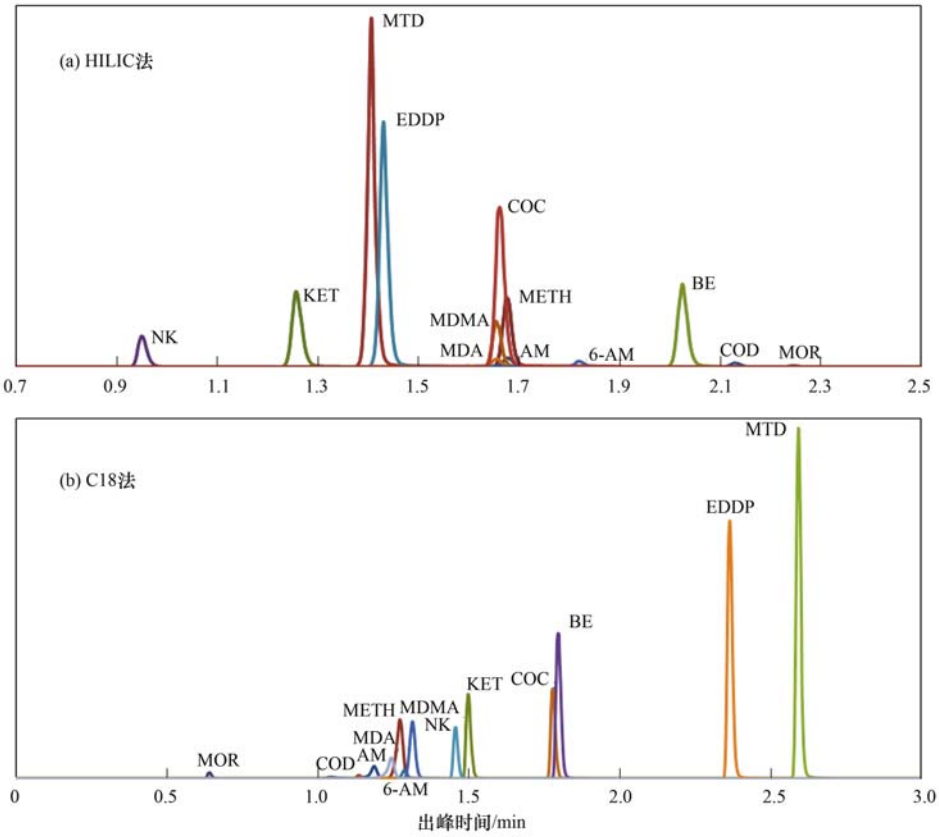

图 1　13 种违禁药物的 HILIC-UPLC-MS/MS 和 C18-UPLC-MS/MS 色谱图

Fig. 1　HILIC-and C18-UPLC-MS/MS chromatograms of 13 illicit drugs

2.3　优化后的 SPE 前处理条件

2.3.1　SPE 柱和样品 pH 值对待测物回收率的影响

本实验选用环境水样 SPE 前处理应用较为广泛的 Oasis HLB 柱和 Oasis MCX 柱，研究 SPE 柱对待测违禁药物回收率的影响. 对 HLB 柱而言，分别将 pH 值为 2、7、11 的超纯水过柱，按照 1.3.2 节中 HLB 固相萃取方法进行前处理，比较样品 pH 值对待测药物回收率的影响. 而对 MCX 柱而言，只将 pH 值为 2 的超纯水过柱，按照 1.3.1 节中 Oasis MCX 固相萃取方法进行前处理.

由表 4 可知，用 HILIC 法和 C18 法得到的 13 种待测物在不同 SPE 柱和样品 pH 值条件下的回收率基本相同，均具有一致的变化规律. HLB 柱在样品 pH 值为 2、7、11 时会显著影响 METH、AM、MOR、COC、COD、MTD、EDDP 等物质的回收率，且 METH、AM、MOR 在样品 pH = 2 以及 EDDP 在样品 pH 为 2、7、11 时的回收率均不在 80% ~ 120% 之间. 可见，用 Oasis HLB 柱前处理得到的大多数待测物回收率受水样 pH 值影响较大，且不同违禁药物需要的最佳样品 pH 值不同，因此不适合用 Oasis HLB 柱前处理水样以进行多种常见违禁药物及其代谢物的同步测定. 相反，用 Oasis MCX 柱前处理 pH = 2 样品所得的 13 种待测物回收率均在 80% ~ 120% 之间，故将 Oasis MCX 柱作为后续实验及今后实际污水样品前处理的理想 SPE 柱. 违禁药物用 Oasis HLB 和 Oasis MCX 柱进行 SPE 前处理所得回收率不同的原因，可能是两种 SPE 柱的吸附剂（填料）不同所致，其中 Oasis HLB 柱为亲水-亲酯吸附剂，极性基团可增加对极性物质的保留；Oasis MCX 柱为混合型强阳离子交换、水可浸润性聚合物吸附剂，对碱性化合物具有较高的选择性和灵敏度. 而所测违禁药物均具有含 N 的碱性基团，更适合用 Oasis MCX 柱进行 SPE 前处理.

2.3.2　样品浓缩过程中酸化对待测物回收率的影响

根据 1.3.1 节中 Oasis MCX 固相萃取方法，在洗脱液氮吹浓缩过程中，当洗脱液为 1 mL 左右时分别加入 0、200、400、600 μL 盐酸/甲醇溶液（5/95，体积比），研究酸化过程对待测物回收率的影响.

由表 5 不同酸化条件下待测物的回收率可知，样品浓缩过程中是否酸化及酸化程度对 13 种待测物的回收率影响不大，说明氮吹过程不会因待测物的挥发而显著影响其回收率. 因此，实验认为样品

表 4 不同 SPE 柱和水样 pH 值条件下的待测物回收率比较/%

Table 4 Comparison of recoverieswith different SPE columns and pH values of water samples/%

项目		HLB		MCX	
		pH = 2	pH = 7	pH = 11	pH = 2
METH	HILIC	58.57 ± 7.52	76.30 ± 3.15	71.97 ± 2.02	87.07 ± 0.46
	C18	64.10 ± 7.76	81.17 ± 6.45	81.33 ± 2.41	90.30 ± 2.72
AM	HILIC	30.80 ± 4.01	87.77 ± 4.56	93.90 ± 2.31	93.80 ± 1.21
	C18	32.40 ± 3.99	88.40 ± 5.46	94.93 ± 1.91	91.30 ± 0.85
KET	HILIC	117.63 ± 5.46	110.93 ± 0.45	104.17 ± 3.17	105.43 ± 5.69
	C18	117.77 ± 12.42	111.63 ± 2.15	101.13 ± 1.34	101.33 ± 0.35
MOR	HILIC	47.67 ± 5.84	115.33 ± 2.80	201.15 ± 4.03	114.43 ± 3.02
	C18	47.60 ± 7.20	106.37 ± 5.95	217.03 ± 28.75	122.43 ± 4.88
6-AM	HILIC	117.03 ± 3.95	104.20 ± 2.52	114.57 ± 3.31	94.60 ± 3.61
	C18	125.63 ± 7.61	102.60 ± 6.20	115.27 ± 3.59	96.20 ± 3.41
COC	HILIC	99.00 ± 13.53	118.23 ± 3.89	84.77 ± 3.12	87.63 ± 3.62
	C18	109.27 ± 12.39	134.00 ± 10.23	95.07 ± 2.27	98.77 ± 3.07
MDMA	HILIC	124.15 ± 2.05	107.97 ± 1.85	104.63 ± 2.78	113.93 ± 3.09
	C18	125.00 ± 1.84	111.47 ± 1.63	108.80 ± 5.41	116.37 ± 3.35
COD	HILIC	106.43 ± 9.14	105.27 ± 6.78	83.40 ± 1.55	91.83 ± 2.83
	C18	104.73 ± 10.43	107.10 ± 3.72	83.27 ± 4.04	89.87 ± 2.18
MTD	HILIC	109.35 ± 9.97	113.10 ± 4.41	87.40 ± 5.88	108.57 ± 5.02
	C18	100.07 ± 12.97	99.70 ± 5.57	74.73 ± 6.05	84.73 ± 3.26
BE	HILIC	93.73 ± 11.47	87.57 ± 1.60	87.97 ± 3.35	84.53 ± 3.65
	C18	93.31 ± 11.41	81.58 ± 1.54	86.31 ± 2.69	86.08 ± 5.96
NK	HILIC	104.97 ± 10.48	93.60 ± 1.01	95.17 ± 0.35	94.60 ± 0.82
	C18	92.77 ± 9.51	88.37 ± 0.72	89.23 ± 0.93	85.43 ± 1.70
EDDP	HILIC	124.20 ± 24.61	276.00 ± 12.73	173.33 ± 8.95	109.97 ± 7.53
	C18	115.05 ± 23.41	264.00 ± 11.31	166.20 ± 16.69	101.37 ± 5.12
MDA	HILIC	93.33 ± 9.60	84.40 ± 1.05	85.33 ± 2.05	87.93 ± 1.33
	C18	99.17 ± 12.13	92.13 ± 0.21	93.63 ± 4.01	92.23 ± 1.82

浓缩过程无需进行酸化处理.

2.3.3 冲洗步骤对待测物回收率的影响

根据 1.3.1 节中 Oasis MCX 固相萃取方法,在样品加载完之后,分别设置 3 mL 超纯水、3 mL 正己烷冲洗 Oasis MCX 柱和无冲洗 3 组对照实验,研究冲洗步骤对待测药物回收率的影响.

由表 6 不同冲洗条件下待测物的回收率可知,除无冲洗和水洗 MCX 柱条件下得到的 COC 回收率较低外,是否冲洗 MCX 柱及不同冲洗试剂的冲洗对其它 12 种待测物回收率没有显著影响,因此,样品前处理过程无需进行 MCX 柱的冲洗.

2.3.4 复溶溶剂组成和量对待测物回收率的影响

根据 1.3.1 节中 Oasis MCX 固相萃取方法,在复溶过程中设置 3 组对照实验:①200 μL 乙腈复溶氮吹残留物 1 min; ②先用 100 μL 乙腈复溶 30 s,再加入 100 μL 5 mmol·L^{-1}乙酸铵超纯水溶液复溶 30 s; ③400μL 乙腈复溶氮吹残留物 1 min.

由表 6 不同复溶条件下待测物的回收率可知,不同组成和量的溶剂复溶氮吹残留物,浓缩液用 HILIC 法和 C18 法测得的待测物回收率没有显著差别. 但 C18 法色谱图显示,用 200 μL 和 400 μL 乙腈复溶得到的 KET、MOR、NK 色谱图均有两个强峰,分别在 1.35 min 和 1.48 min 处、0.63 min 和 0.66 min 处、1.27 min 和 1.43 min 处,这是上机的溶液中有机相的比例太高而出现溶剂效应所致,而用有机相比例较低的 100 μL 乙腈 + 100 μL 5 mmol·L^{-1}乙酸铵复溶得到的 KET、MOR、NK 色谱图均有一个峰,分别在 1.48、0.63、1.43 min 处. 因此,若选用 HILIC 法测定常见违禁药物及其待测物,可选用 200μL 乙腈复溶; 若选用 C18 法测定常见违禁药物及其待测物,需选用 100 μL 乙腈 + 100 μL 5 mmol·L^{-1}乙酸铵复溶.

表 5　不同酸化条件下的待测物回收率比较/%

Table 5　Comparison of recoveries under different acidifying conditions/%

项目		HCl/CH_3OH（5/95）的体积/μL			
		0	200	400	600
METH	HILIC	85.10 ± 3.93	89.50 ± 3.70	82.40 ± 1.74	84.30 ± 1.60
	C18	101.37 ± 9.00	93.57 ± 3.26	87.37 ± 1.81	90.20 ± 0.95
AM	HILIC	96.23 ± 3.44	101.07 ± 0.55	96.83 ± 1.29	99.57 ± 1.17
	C18	102.53 ± 3.91	90.27 ± 4.10	86.73 ± 1.36	89.63 ± 1.37
KET	HILIC	137.70 ± 11.06	110.00 ± 9.48	112.90 ± 7.35	119.80 ± 5.51
	C18	108.97 ± 6.65	105.13 ± 5.78	98.80 ± 1.85	99.43 ± 4.14
MOR	HILIC	104.70 ± 4.08	112.10 ± 3.11	109.10 ± 0.00	118.85 ± 1.34
	C18	106.77 ± 4.84	109.10 ± 0.00	113.90 ± 0.00	114.00 ± 3.39
6-AM	HILIC	102.43 ± 5.25	97.57 ± 4.58	104.13 ± 5.52	96.80 ± 1.70
	C18	101.50 ± 5.34	97.30 ± 0.00	88.60 ± 0.00	96.70 ± 2.97
COC	HILIC	88.50 ± 4.22	88.23 ± 6.92	80.90 ± 4.69	83.83 ± 4.12
	C18	99.50 ± 4.56	98.03 ± 7.17	91.07 ± 3.93	94.87 ± 5.74
MDMA	HILIC	117.40 ± 6.30	116.50 ± 3.28	112.10 ± 2.18	116.70 ± 2.21
	C18	122.40 ± 2.83	118.03 ± 3.52	113.53 ± 3.46	115.23 ± 0.70
COD	HILIC	95.90 ± 6.18	95.60 ± 1.85	91.63 ± 1.70	94.27 ± 2.68
	C18	98.10 ± 6.24	92.57 ± 6.53	84.70 ± 3.76	87.87 ± 3.84
MTD	HILIC	112.10 ± 6.70	115.40 ± 14.22	100.97 ± 3.65	109.70 ± 7.01
	C18	87.20 ± 5.56	88.40 ± 8.87	77.77 ± 3.74	84.17 ± 4.11
BE	HILIC	76.43 ± 5.01	85.00 ± 0.98	84.00 ± 5.91	82.73 ± 3.57
	C18	95.01 ± 4.47	91.34 ± 5.65	88.24 ± 8.94	84.61 ± 2.75
NK	HILIC	104.57 ± 6.50	98.97 ± 3.48	93.83 ± 1.62	96.57 ± 1.59
	C18	94.53 ± 5.06	88.13 ± 4.27	84.03 ± 1.85	86.23 ± 1.80
EDDP	HILIC	109.03 ± 6.72	103.50 ± 6.08	91.30 ± 3.08	104.03 ± 7.42
	C18	99.40 ± 5.46	89.43 ± 10.95	84.60 ± 22.19	92.30 ± 0.28
MDA	HILIC	95.37 ± 4.63	89.77 ± 3.91	83.83 ± 1.25	86.03 ± 2.58
	C18	101.77 ± 4.50	95.93 ± 4.84	91.03 ± 1.14	91.97 ± 0.81

表 6　不同洗脱和复溶条件下的待测物回收率比较/%

Table 6　Comparison of recoveries under different washing and redissolving conditions/%

前处理步骤		冲洗步骤			复溶步骤		
试剂		无	水	正己烷	200μL 乙腈	100μL 乙腈 + 100μL 乙酸铵	400μL 乙腈
METH	HILIC	87.70 ± 1.18	84.67 ± 1.19	89.87 ± 6.88	85.27 ± 0.91	84.43 ± 1.78	86.60 ± 2.55
	C18	96.50 ± 4.03	95.23 ± 2.66	101.33 ± 12.36	92.80 ± 3.91	92.70 ± 2.95	92.67 ± 2.12
AM	HILIC	101.47 ± 0.85	100.63 ± 0.58	101.80 ± 5.89	96.30 ± 3.50	96.67 ± 2.94	97.33 ± 1.17
	C18	95.70 ± 3.46	95.80 ± 2.95	101.40 ± 11.27	88.30 ± 9.83	94.67 ± 6.90	96.40 ± 4.97
KET	HILIC	113.40 ± 3.15	114.23 ± 6.90	115.27 ± 7.34	104.90 ± 7.21	100.63 ± 5.14	100.13 ± 5.53
	C18	114.13 ± 6.45	108.00 ± 6.36	115.10 ± 6.07	104.40 ± 6.35	96.53 ± 4.48	104.23 ± 3.28
MOR	HILIC	118.40 ± 4.59	116.20 ± 4.27	118.43 ± 7.29	114.53 ± 5.05	115.20 ± 1.30	116.63 ± 2.50
	C18	111.17 ± 1.20	116.90 ± 0.00	114.47 ± 4.97	106.63 ± 8.03	130.97 ± 7.12	118.40 ± 2.86
6-AM	HILIC	97.27 ± 5.66	93.50 ± 2.01	104.07 ± 11.89	95.77 ± 1.76	96.50 ± 2.54	97.57 ± 0.93
	C18	93.83 ± 4.38	96.33 ± 6.29	107.40 ± 7.53	99.83 ± 4.84	101.00 ± 3.57	96.47 ± 5.44
COC	HILIC	61.67 ± 4.20	59.53 ± 2.84	90.00 ± 3.50	88.57 ± 8.93	84.17 ± 3.44	85.55 ± 6.43
	C18	69.23 ± 4.25	66.53 ± 2.95	100.53 ± 4.26	98.13 ± 8.15	92.63 ± 5.30	92.40 ± 7.03
MDMA	HILIC	115.73 ± 0.85	109.80 ± 2.76	110.30 ± 0.57	109.50 ± 4.89	109.67 ± 3.72	111.77 ± 2.91
	C18	114.53 ± 6.15	114.67 ± 4.21	115.35 ± 0.21	113.47 ± 2.27	114.73 ± 2.90	115.87 ± 1.91
COD	HILIC	96.37 ± 4.84	92.43 ± 4.48	100.07 ± 7.91	91.73 ± 4.71	89.50 ± 4.40	91.50 ± 2.00
	C18	97.50 ± 6.60	96.13 ± 3.47	99.13 ± 9.51	92.67 ± 5.81	73.97 ± 5.06	90.73 ± 4.61
MTD	HILIC	121.23 ± 8.09	118.50 ± 3.73	115.80 ± 2.96	114.90 ± 7.82	110.10 ± 7.16	109.70 ± 7.41
	C18	102.03 ± 7.26	96.17 ± 6.46	96.87 ± 1.50	94.83 ± 10.40	85.90 ± 7.35	89.57 ± 9.77
BE	HILIC	116.30 ± 3.45	116.13 ± 8.20	103.20 ± 10.29	96.97 ± 12.81	83.07 ± 3.07	87.53 ± 4.24
	C18	116.38 ± 2.81	120.18 ± 13.82	107.44 ± 16.89	98.18 ± 9.23	91.08 ± 4.52	89.64 ± 3.88
NK	HILIC	103.23 ± 4.25	99.73 ± 4.32	108.47 ± 9.92	97.73 ± 3.05	96.77 ± 7.36	94.80 ± 1.65
	C18	92.07 ± 3.13	89.90 ± 3.70	97.03 ± 9.07	88.43 ± 1.59	86.53 ± 3.61	88.20 ± 3.12
EDDP	HILIC	142.85 ± 14.64	125.00 ± 11.31	120.95 ± 22.27	121.45 ± 21.43	106.90 ± 9.85	113.50 ± 18.81
	C18	113.10 ± 2.97	101.93 ± 14.35	108.57 ± 19.18	112.80 ± 20.36	99.63 ± 9.20	105.50 ± 17.54
MDA	HILIC	90.40 ± 3.74	88.57 ± 2.61	98.47 ± 11.96	88.60 ± 2.92	87.30 ± 4.73	85.67 ± 1.10
	C18	98.77 ± 4.04	96.33 ± 2.00	104.43 ± 11.61	94.83 ± 0.65	94.90 ± 2.46	93.17 ± 1.16

2.4 已优化方法的评价

2.4.1 回收率和基质效应

由表 7 可知,HILIC 法和 C18 法测定的回收率和基质效应均基本处于 80% ~120% 之间,说明实验选用 MCX 固相萃取的前处理方法是可行的. 但总体而言,C18 法所得回收率和基质效应较 HILIC 法更接近于 100%.

2.4.2 检出限、定量限、线性和范围及精密度

根据表 8 两种方法的比较结果,除 COD 和 NK 两种待测物用 C18 法得到的 LOD 和 LOQ 高于 HILIC 法外,METH、6-AM 和 MDA 这 3 种待测物用 C18 法得到的 LOD 和 LOQ 均较低,且 HILIC 法测定 MDA 的方法 LOQ 达到 20.00 $ng \cdot L^{-1}$,显然高于其在大多数水环境中的浓度,故用 HILIC 法很可能掩盖 6-AM、MDA 等违禁药物在水环境中的存在; 而 AM、KET 等其它 8 种待测物用两种方法得到的 LOD 和 LOQ 相同. HILIC 法和 C18 法得到的所有待测物标准曲线相关系数均在 0.99 以上,且所有浓度水平基本可达到 85% ~115% 的准确度和 RSD < 15% 的精密度,因此标准曲线可用于实际污水中常见违禁药物及其代谢物浓度的测定. 日内和日间 RSD 均 <2.5%,说明仪器的稳定性、方法的重复性等都达到了理想的实验要求. 综上,C18 法较 HILIC 法更适合用于中国污水中违禁药物的定量分析.

表 7 HILIC/C18-UPLC-MS/MS 的回收率和基质效应比较/%

Table 7 Comparison of recoveries and matrix effects between HILIC and C18-UPLC-MS/MS/%

方法评价指标		回收率			基质效应		
加标样浓度		10 $ng \cdot mL^{-1}$	50 $ng \cdot mL^{-1}$	100 $ng \cdot mL^{-1}$	10 $ng \cdot mL^{-1}$	50 $ng \cdot mL^{-1}$	100 $ng \cdot mL^{-1}$
METH	HILIC	80.95 ±3.64	82.9 ±0.61	84.22 ±2.05	82.39 ±5.23	100.23 ±0.51	92.90 ±1.28
	C18	90.00 ±7.33	86.80 ±0.56	88.17 ±1.83	95.19 ±12.78	100.71 ±2.20	100.97 ±5.74
AM	HILIC	109.22 ±8.30	95.43 ±0.93	97.28 ±1.17	77.80 ±2.80	105.18 ±6.51	107.16 ±4.04
	C18	105.23 ±4.82	90.20 ±2.05	92.73 ±1.30	92.54 ±5.48	108.02 ±3.49	106.70 ±0.57
KET	HILIC	112.33 ±5.35	108.07 ±4.40	109.00 ±3.04	103.70 ±1.46	109.65 ±2.77	97.44 ±0.52
	C18	94.78 ±9.40	95.70 ±0.85	97.57 ±2.08	98.70 ±2.60	110.99 ±2.74	105.09 ±1.40
MOR	HILIC	103.10 ±8.49	104.60 ±2.86	107.67 ±1.04	100.29 ±3.71	124.09 ±6.03	120.13 ±1.36
	C18	104.18 ±8.81	97.90 ±2.57	106.17 ±1.44	103.27 ±7.07	124.71 ±1.20	118.61 ±3.98
6-AM	HILIC	91.32 ±7.58	89.60 ±0.53	92.33 ±2.20	96.37 ±1.12	103.18 ±4.94	96.40 ±3.82
	C18	96.73 ±13.07	90.13 ±1.39	96.48 ±1.97	97.86 ±4.01	114.13 ±8.64	107.08 ±2.79
COC	HILIC	94.12 ±12.02	84.10 ±1.61	97.12 ±2.92	91.65 ±1.78	97.80 ±5.25	96.73 ±1.30
	C18	109.95 ±14.51	96.03 ±1.62	98.33 ±1.49	84.22 ±2.88	103.10 ±4.39	108.31 ±0.43
MDMA	HILIC	109.33 ±11.12	109.87 ±0.64	115.00 ±3.91	87.80 ±2.53	109.10 ±1.68	104.65 ±1.27
	C18	110.57 ±9.87	110.63 ±1.29	115.00 ±4.50	88.26 ±0.26	106.35 ±2.53	101.27 ±3.54
COD	HILIC	86.98 ±3.31	85.03 ±1.53	87.45 ±2.79	84.45 ±1.28	97.34 ±0.33	96.54 ±1.76
	C18	87.50 ±6.60	86.93 ±0.65	88.02 ±2.41	85.77 ±5.73	104.36 ±3.96	110.32 ±0.28
MTD	HILIC	101.10 ±7.64	102.47 ±1.07	126.17 ±3.33	98.64 ±6.06	97.81 ±3.38	104.67 ±0.00
	C18	87.43 ±3.39	83.53 ±0.50	94.83 ±2.62	110.39 ±1.06	117.36 ±6.59	110.17 ±4.33
BE	HILIC	120.33 ±12.00	87.40 ±6.36	84.75 ±3.46	99.92 ±10.82	104.12 ±4.10	91.87 ±2.10
	C18	106.88 ±4.48	88.74 ±7.13	89.74 ±3.73	105.13 ±5.24	108.87 ±3.64	99.87 ±2.01
NK	HILIC	92.00 ±8.01	91.67 ±0.51	92.18 ±1.80	92.01 ±1.97	101.69 ±3.42	100.99 ±1.86
	C18	85.70 ±3.67	88.27 ±1.38	87.65 ±2.19	105.94 ±1.99	112.02 ±1.46	110.01 ±0.76
EDDP	HILIC	98.18 ±7.48	96.37 ±1.43	111.50 ±5.68	88.33 ±2.32	101.64 ±5.47	89.90 ±2.70
	C18	90.67 ±7.40	89.43 ±1.14	99.47 ±2.10	108.26 ±32.93	95.53 ±1.16	116.65 ±9.36
MDA	HILIC	84.25 ±4.21	84.57 ±1.85	86.38 ±2.23	90.49 ±2.05	109.08 ±3.86	101.84 ±1.40
	C18	97.78 ±8.07	89.07 ±1.33	91.13 ±1.99	108.39 ±4.72	109.34 ±2.08	105.15 ±3.39

3 检测方法在实际污水样品中的应用

供试实际污水样采自北京市 12 家污水处理厂,分别为北小河、北苑、卢沟桥、高碑店、酒仙桥、小红门、吴家村、永丰、温泉、清河、方庄和肖家河污水厂,总服务人口为1 114.6万[3],占北京市常住人口的 51.4%; 污水总处理量为 285.4 万 $m^3 \cdot d^{-1}$,其中最大处理量为 95.0 万 $m^3 \cdot d^{-1}$(高碑店污水厂),最小处理量为 2.0 万 $m^3 \cdot d^{-1}$(永丰和温泉污水厂). 污水样采于 2015 年 5 月 18 ~20 日和 6 月 2 ~3 日,

表 8　HILIC/C18-UPLC-MS/MS 的检出限和定量限、线性和范围及精密度比较

Table 8　Comparison of LOD, LOQ, linearity and range, precision between HILIC and C18-UPLC-MS/MS

方法评价指标		检出限 LOD		定量限 LOQ		标准曲线		精密度	
		仪器 LOD /ng·mL^{-1}	方法 LOD /ng·L^{-1}	仪器 LOQ /ng·mL^{-1}	方法 LOQ /ng·L^{-1}	相关系数 (r^2)	线性范围	日内 RSD /%	日间 RSD /%
METH	HILIC	0.05	0.20	0.10	0.40	0.992 6	0.10 ~ 200	0.59	0.28
	C18	0.01	0.04	0.05	0.20	0.997 6	0.05 ~ 200	0.44	0.23
AM	HILIC	0.05	0.20	0.50	2.00	0.998 2	0.50 ~ 200	0.60	0.43
	C18	0.05	0.20	0.50	2.00	0.997 8	0.50 ~ 200	1.06	0.96
KET	HILIC	0.01	0.04	0.05	0.20	0.995 7	0.01 ~ 200	0.35	0.63
	C18	0.01	0.04	0.05	0.20	0.998 3	0.01 ~ 200	0.55	0.73
MOR	HILIC	0.01	0.04	0.05	0.20	0.998 2	0.05 ~ 200	0.51	0.61
	C18	0.01	0.04	0.05	0.20	0.997 7	0.05 ~ 200	0.97	0.44
6-AM	HILIC	0.05	0.20	0.10	0.40	0.998 3	0.10 ~ 200	1.05	0.60
	C18	0.01	0.04	0.05	0.20	0.996 4	0.05 ~ 200	1.91	0.48
COC	HILIC	0.01	0.04	0.05	0.20	0.996 1	0.01 ~ 200	0.81	0.55
	C18	0.01	0.04	0.05	0.20	0.996 1	0.01 ~ 200	0.82	0.38
MDMA	HILIC	0.01	0.04	0.05	0.20	0.997 7	0.01 ~ 200	0.40	0.49
	C18	0.01	0.04	0.05	0.20	0.997 2	0.01 ~ 200	1.37	0.97
COD	HILIC	0.01	0.04	0.05	0.20	0.998 3	0.05 ~ 200	0.62	0.13
	C18	0.05	0.20	0.10	0.40	0.997 7	0.10 ~ 200	1.50	0.26
MTD	HILIC	0.01	0.04	0.05	0.20	0.997 9	0.01 ~ 200	1.46	0.25
	C18	0.01	0.04	0.05	0.20	0.993 4	0.01 ~ 200	0.57	0.28
BE	HILIC	0.01	0.04	0.05	0.20	0.996 0	0.01 ~ 200	0.25	2.03
	C18	0.01	0.04	0.05	0.20	0.997 8	0.01 ~ 200	0.15	0.56
NK	HILIC	0.01	0.04	0.05	0.20	0.998 9	0.01 ~ 200	0.15	0.22
	C18	0.05	0.20	0.10	0.40	0.998 6	0.10 ~ 200	0.44	1.09
EDDP	HILIC	0.01	0.04	0.05	0.20	0.997 1	0.01 ~ 200	0.51	0.63
	C18	0.01	0.04	0.05	0.20	0.990 7	0.01 ~ 200	0.42	0.82
MDA	HILIC	0.50	2.00	5.00	20.00	0.997 6	5.00 ~ 200	0.81	0.35
	C18	0.10	0.40	0.50	2.00	0.998 9	0.50 ~ 200	0.75	0.95

每个污水厂采样两天,进、出水同时采集,为自动采样器采集的 24 h 混合水样.

根据 2.3 节中 SPE 前处理条件的优化结果,实验选用 1.3.1 节中 Oasis MCX 固相萃取的步骤对北京污水样进行前处理. 由表 3 待测物 HILIC/C18-UPLC-MS/MS 的质谱参数中各待测物的保留时间 RT 可知,C18 法对 13 种常见违禁药物及其代谢物的分离效果更好; 此外,表 7、表 8 中的方法评价指标显示,C18 法具有较低的检出限和定量限以及较为理想的回收率和基质效应. 综合考虑以上因素,实验选用 C18 法测定北京市污水厂进、出水中常见违禁药物及其代谢物的浓度,并计算其去除率.

结果表明,选用上述前处理和上机测定方法基本能准确检测所有常见违禁药物及其代谢物在污水厂进、出水中的浓度,能够满足实验要求. 其中,北京市污水厂进水中 METH、MOR、COD 浓度较高,METH 浓度范围为 17.44 ~ 305.60 ng·L^{-1},MOR 浓度范围为 21.82 ~ 273.00 ng·L^{-1},COD 浓度范围为 15.36 ~ 213.80 ng·L^{-1}; 其次为 AM 1.96 ~ 42.30 ng·L^{-1}、BE 1.30 ~ 15.70 ng·L^{-1}、6-AM 3.72 ~ 9.36 ng·L^{-1}、MDA 2.68 ~ 9.40 ng·L^{-1}、EDDP 1.00 ~ 24.60 ng·L^{-1}; KET、COC、MDMA、MTD 和 NK 基本处于 <5 ng·L^{-1}的浓度水平. 北京市 12 家污水厂进水中主要违禁药物或代谢物的浓度见图 2.

由表 9 的去除率数据可知,METH、MOR、AM 和 COD 的去除率较高,基本在 85% 以上; 其次为 MDA,去除率基本在 70% 以上; 其它违禁药物或代谢物的去除率均较低,甚至存在负去除的现象,如海洛因的代谢物 6-AM、可卡因的代谢物 BE、氯胺酮的代谢物 NK 以及 COC、MDMA 等去除率较低,可能原因是违禁药物在污水处理过程中进一步分解为

表 9 北京市 12 家污水厂对常见违禁药物及其代谢物的去除率/%

Table 9 Removal rates of common illicit drugs and their metabolites in 12 wastewater treatment plants of Beijing/%

污水厂	METH	AM	KET	MOR	6-AM	COC	MDMA	COD	MTD	BE	NK	EDDP	MDA
北小河污水厂	100.00	88.13	15.66	90.73	28.24	-24.66	61.14	90.89	43.64	-92.77	-2.23	47.38	81.17
北苑污水厂	88.76	81.07	70.48	98.74	30.44	36.90	-104.74	60.95	-29.91	-19.95	6.74	-21.30	-93.05
卢沟桥污水厂	100.00	88.34	51.27	96.00	-27.25	-180.37	-16.46	99.81	32.85	-35.30	-2.91	45.71	74.20
高碑店污水厂	100.00	90.62	16.78	90.52	-0.84	21.00	45.96	95.58	26.26	-50.34	6.26	43.99	72.08
酒仙桥污水厂	90.48	90.88	32.78	93.24	54.59	1.68	41.48	77.06	15.67	23.28	7.90	21.09	89.34
小红门污水厂	96.82	96.75	-33.88	95.52	35.80	-78.42	-54.45	70.04	12.14	44.16	-3.76	38.49	62.63
吴家村污水厂	98.57	89.16	24.84	98.23	14.32	39.32	-25.06	99.16	29.45	23.01	-4.90	26.50	86.75
永丰污水厂	100.00	75.83	25.89	97.22	35.39	57.22	35.10	97.87	53.72	46.71	3.92	56.68	65.93
温泉污水厂	100.00	80.55	76.55	98.35	48.12	18.82	54.54	98.22	36.12	49.05	-7.94	37.89	73.19
清河污水厂	98.85	82.98	67.47	98.87	21.11	6.39	50.10	95.40	78.37	60.04	21.20	57.71	83.19
方庄污水厂	87.45	94.90	13.89	97.92	23.60	68.36	1.43	75.30	54.58	-116.80	31.26	67.45	86.30
肖家河污水厂	100.00	48.72	—	95.19	13.99	-63.53	31.98	98.70	58.96	-44.43	27.67	65.24	69.29

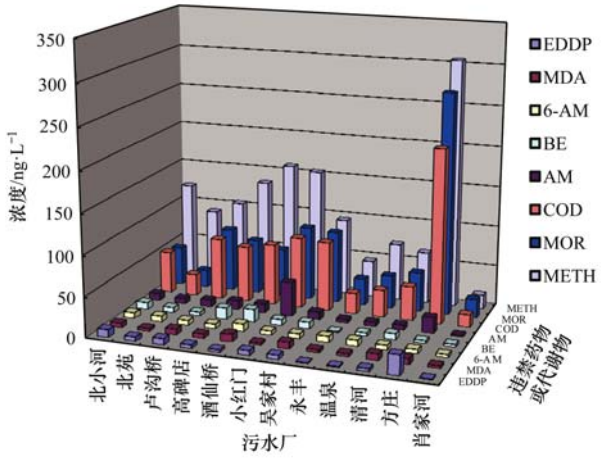

图 2 北京 12 家污水厂进水中的主要违禁药物或代谢物浓度

Fig. 2 Concentrations of major illicit drugs and metabolites in influent wastewater of Beijing

代谢产物,导致出水中代谢物的浓度偏高,或者同一污水厂进水和出水的采样时间不对应,导致所采的出水并不是所采的进水经过处理后的对应水样. 此外,值得注意的是,出水水样中待测物的浓度多为几 $ng\cdot L^{-1}$,与文献[4,8,9]报道的污水厂不能将违禁药物及其代谢物完全去除的结论相符. 因此,污水厂出水中的违禁药物或代谢物进入河流、湖泊等水环境,将会对生态平衡产生潜在的威胁.

4 结论

(1)SPE 前处理条件的优化结果表明,污水样的前处理应调水样 pH 值为 2,选用 Oasis MCX 柱,无需 MCX 柱的冲洗和氮吹过程的酸化步骤. 若选用 C18-UPLC-MS/MS 上机测样,应用 100 μL 乙腈 +100 μL 5 $mmol\cdot L^{-1}$乙酸铵复溶氮吹残留物; 若选用 HILIC-UPLC-MS/MS 上机测样,可直接用 200 μL 乙腈复溶.

(2)根据待测物的保留时间及检出限、定量限、回收率和基质效应等方法评价指标,用 C18 法所得结果具有分离效果更好、检出限和定量限更低、回收率和基质效应更接近于 100% 等优点,因此实验确定将 C18-UPLC-MS/MS 作为实际污水样的理想测定方法.

(3)前处理和上机测定方法在北京市 12 家污水厂的实际污水样中得到应用和验证,除个别去除率高的待测物在出水中未能检出外,绝大多数待测物均被检出并准确定量. 其中,METH、MOR、COD 在进水中的浓度较高,METH、MOR、AM、COD 的去除率较高,而其它待测物的去除率较低甚至存在负去除的现象. 此外,污水厂出水中检出了几 $ng\cdot L^{-1}$的违禁药物及其代谢物,将对水环境的生态平衡构成潜在威胁.

参考文献:

[1] UNODC. World drug report[R]. New York: UNODC, 2007.

[2] Pal R, Megharaj M, Kirkbride K P, *et al*. Illicit drugs and the environment-a review[J]. Science of the Total Environment, 2013, **463-464**: 1079-1092.

[3] Li J, Hou L L, Du P, *et al*. Estimation of amphetamine and methamphetamine uses in Beijing through sewage-based analysis [J]. Science of the Total Environment, 2014, **490**: 724-732.

[4] Lin A Y C, Wang X H, Lin C F. Impact of wastewaters and hospital effluents on the occurrence of controlled substances in surface waters[J]. Chemosphere, 2010, **81**(5): 562-570.

[5] UNODC. World drug report[R]. New York: UNODC, 2014.

[6] Lu L, Fang Y X, Wang X. Drug abuse in China: past, present and future[J]. Cellular and Molecular Neurobiology, 2008, **28**(4): 479-490.

[7] Rosi-Marshall E J, Snow D, Bartelt-Hunt S L, *et al*. A review of ecological effects and environmental fate of illicit drugs in aquatic ecosystems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **282**: 18-25.

[8] Baker D R, Kasprzyk-Hordern B. Multi-residue analysis of drugs of abuse in wastewater and surface water by solid-phase extraction and liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2011, **1218**(12): 1620-1631.

[9] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale R M, Guwy A J. Illicit drugs and pharmaceuticals in the environment-Forensic applications of environmental data. Part 1: Estimation of the usage of drugs in local communities[J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(6): 1773-1777.

[10] Berset J D, Brenneisen R, Mathieu C. Analysis of llicit and illicit drugs in waste, surface and lake water samples using large volume direct injection high performance liquid chromatography-Electrospray tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS)[J]. Chemosphere, 2010, **81**(7): 859-866.

[11] Boleda M R, Galceran M T, Ventura F. Monitoring of opiates, cannabinoids and their metabolites in wastewater, surface water and finished water in Catalonia, Spain[J]. Water Research, 2009, **43**(4): 1126-1136.

[12] Loganathan B, Phillips M, Mowery H, *et al*. Contamination profiles and mass loadings of macrolide antibiotics and illicit drugs from a small urban wastewater treatment plant[J]. Chemosphere, 2009, **75**(1): 70-77.

[13] Andrés-Costa M J, Rubio-López N, Suárez-Varela M M, *et al*. Occurrence and removal of drugs of abuse in Wastewater Treatment Plants of Valencia (Spain)[J]. Environmental Pollution, 2014, **194**: 152-162.

[14] van Nuijs A L N, Mougel J F, Tarcomnicu I, *et al*. Sewage epidemiology—A real-time approach to estimate the consumption of illicit drugs in Brussels, Belgium[J]. Environment International, 2011, **37**(3): 612-621.

[15] Damien D A, Thomas N, Hélène P, *et al*. First evaluation of illicit and licit drug consumption based on wastewater analysis in Fort de France urban area (Martinique, Caribbean), a transit area for drug smuggling[J]. Science of the Total Environment, 2014, **490**: 970-978.

[16] Lai F Y, Ort C, Gartner C, *et al*. Refining the estimation of illicit drug consumptions from wastewater analysis: Co-analysis of prescription pharmaceuticals and uncertainty assessment[J]. Water Research, 2011, **45**(15): 4437-4448.

[17] Khan U, van Nuijs A L N, Li J, *et al*. Application of a sewage-based approach to assess the use of ten illicit drugs in four Chinese megacities[J]. Science of the Total Environment, 2014, **487**: 710-721.

[18] Baker D R, Barron L, Kasprzyk-Hordern B. Illicit and pharmaceutical drug consumption estimated via wastewater analysis. Part A: chemical analysis and drug use estimates[J]. Science of the Total Environment, 2014, **487**: 629-641.

[19] Bartelt-Hunt S L, Snow D D, Damon T, *et al*. The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska[J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(3): 786-791.

[20] Boles T H, Wells M J M. Analysis of amphetamine and methamphetamine as emerging pollutants in wastewater and wastewater-impacted streams[J]. Journal of Chromatography A, 2010, **1217**(16): 2561-2568.

[21] Hummel D, Löffler D, Fink G, *et al*. Simultaneous determination of psychoactive drugs and their metabolites in aqueous matrices by liquid chromatography mass spectrometry[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(23): 7321-7328.

[22] van Nuijs A L N, Tarcomnicu I, Simons W, *et al*. Optimization and validation of a hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of 13 top-prescribed pharmaceuticals in influent wastewater[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, **398**(5): 2211-2222.

[23] van Nuijs A L N, Tarcomnicu I, Bervoets L, *et al*. Analysis of drugs of abuse in wastewater by hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, **395**(3): 819-828.

[24] Postigo C, de Ada M J L, Barceló D. Analysis of drugs of abuse and their human metabolites in water by LC-MS^2: a non-intrusive tool for drug abuse estimation at the community level[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008, **27**(11): 1053-1069.

[25] Gheorghe A, van Nuijs A, Pecceu B, *et al*. Analysis of cocaine and its principal metabolites in waste and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography-ion trap tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, **391**(4): 1309-1319.

[26] Kankaanpää A, Ariniemi K, Heinonen M, *et al*. Use of illicit stimulant drugs in Finland: a wastewater study in ten major cities[J]. Science of the Total Environment, 2014, **487**: 696-702.

[27] Hogenboom A C, van Leerdam J A, de Voogt P. Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography-hybrid linear ion trap Orbitrap mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2009, **1216**(3): 510-519.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 38 No. 1

Jan. 15, 2017

CONTENTS

Source Apportionment of Volatile Organic Compounds and Health Assessment of Benzene Series in Northern Suburb of Nanjing in Winter ····· ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, LIN Xu, *et al.* (1)

Size Distribution and Mixing State of Black Carbon Aerosol in Nanjing During a Heavy Winter Pollution Event ····· JIANG Lei, TANG Li-li, PAN Liang-bao, *et al.* (13)

Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of $PM_{2.5}$ Concentration Based on GAM Model ····· HE Xiang, LIN Zhen-shan (22)

Particle Size Distribution and Diffusion for Simulated Cooking Fume ····· LI Shuang-de, XU Jun-bo, MO Sheng-peng, *et al.* (33)

Greenhouse Gas Fluxes at Water-Air Interface in Small Pond Using Flux-Gradient Method Based on Spectrum Analyzer ····· ZHAO Jia-yu, ZHANG Mi, XIAO Wei, *et al.* (41)

Diurnal Variations of Concentration of Porewater Dissolved CH_4 and CO_2 in a Brackish Marsh Dominated by *Cyperus malaccensis* and *Phragmites australis* During Neap and Spring Tidal Days in the Minjiang River Estuary ····· TAN Li-shan, YANG Ping, HE Lu-lu, *et al.* (52)

Comparisons Between Seasonal and Diurnal Patterns of Cave Air CO_2 and Control Factors in Jiguan Cave, Henan Province, China ····· ZHANG Ping, YANG Yan, SUN Zhe, *et al.* (60)

Fluorescence Spectral Characteristics of Fluorescent Dissolved Organic Matter (FDOM) in the Surface Sediments from Lihu Lake ····· CHEN Jun-yi, WANG Shu-hang, JIANG Xia, *et al.* (70)

Sedimentary Characteristics and Sources of Organic Matter in Sediments of Dianchi Lake ····· HAN Xiu-xiu, HUANG Xiao-hu, YU Li-yan, *et al.* (78)

Seasonal Variation of Colloid Particles in the Shallow Well Water of a Small Watershed of Purple Soil ····· ZHANG Wei, TANG Xiang-yu, XIAN Qing-song (87)

Deposition Characteristics of Suspended Solids and the Response of Dissolved Nutrients in Spring in the Western Lakeside of Taihu Lake ····· QI Chuang, WANG Guo-xiang, WU Xin-ting, *et al.* (95)

Correlation Between LDI-based Land Use Types and Water Quality in Sanshan Island of Taihu Lake National Wetland Park, Suzhou ····· YANG Zhao-hui, SU Qun, CHEN Zhi-hui, *et al.* (104)

Response Characteristics of Algal Chlorophyll-a to Nitrogen, Phosphorus and Water Temperature in Lake Erhai Based on Quantile Regression ····· CHEN Xiao-hua, LI Xiao-ping, QIAN Xiao-yong, *et al.* (113)

Seasonal Succession Characteristics of the Morphologically-based Functional Groups (MBFG) in Deep-water Reservoir ····· YANG Yu, LU Jin-suo, ZHANG Ying (121)

Change and Influencing Factors of Dissolved Carbon and Dissolved Nitrogen in Water of the Three Gorges Reservoir ····· FAN Zhi-wei, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, *et al.* (129)

Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions in the Gufu River Small Watershed of the Three Georges Reservoir Area ····· HUA Ling-ling, LI Wen-chao, ZHAI Li-mei, *et al.* (138)

Characteristics of Nitrogen Transport and Its Source Trace in Loess Plateau's Dam Watershed in Alternating Wet and Dry Seasons: A Case Study of Yangjuangou Watershed ····· JIA Jun-jie, GAO Yang, CHEN Wei-liang, *et al.* (147)

Comparison of Nitrogen and Phosphorus Uptake and Water Purification Ability of Five Submerged Macrophytes ····· JIN Shu-quan, ZHOU Jin-bo, BAO Wei-hong, *et al.* (156)

Pollution Level, Distribution Characteristics and Risk Assessment of 32 PPCPs in Surface Water of Luomahu Lake ····· ZHANG Qin, ZHANG Sheng-hu, WANG Zhen, *et al.* (162)

Distribution, Sources and Risk Assessment of the PAHs in the Surface Sediments and Water from the Daye Lake ····· ZHANG Jia-quan, HU Tian-peng, XING Xin-li, *et al.* (170)

Effects of pH and Complexing Agents on Sb(Ⅴ) Adsorption onto Birnessite and Ferrihydrite Surface ····· WANG Hua-wei, LI Xiao-yue, LI Wei-hua, *et al.* (180)

Effects of UV Radiation on the Coagulation Process of Kaolin and Involved Mechanisms ····· WANG Wen-dong, WANG Chang-xin, LIU Hui, *et al.* (188)

Effect of Dissolved Humic Acid on Thyroid Receptor Antagonistic Activity of Zinc in Aquatic Environment ····· AI Yang, KONG Dong-dong, YU Chang, *et al.* (195)

Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect Common Illicit Drugs in Wastewater ····· GAO Ting-ting, DU Peng, XU Ze-qiong, *et al.* (201)

Cathode Electric Field Enhanced Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solution Based on Activated Carbon Fibers (ACF)-Ozone Technique ····· ZHAO Chun, ZHANG Shuai, ZHOU Yu, *et al.* (212)

Effect of PVDF Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Modification with Carbonnanotube on Membrane Fouling Control During Ultrafiltration of Sewage Effluent ····· WANG Li-ying, SHI Jie, WANG Kai-lun, *et al.* (220)

Enhanced Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Biological Aerated Filter (Fe^{2+})-Ozonation Process ····· XU Min, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, *et al.* (229)

Specificity of Intact Ladderane Lipids in Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria from Four Reactors ····· WANG Han, FANG Fang, LI Kai, *et al.* (238)

Characteristics of Perchlorate Reduction and Analysis of Consortium Structure in a Sulfur-Based Reactor at a High Perchlorate Concentration ····· ZHANG Chao, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, *et al.* (247)

Fast Start-up of SBAF System Assisted CANON Process and the Microbial Analysis ····· LIU Zhu-han, YUE Xiu, YU Guang-ping, *et al.* (253)

Mechanism for Effects of High Free Ammonia Loadings on Biological Nitrification ····· JI Min, LIU Ling-jie, ZHAI Hong-yan, *et al.* (260)

Impact of Biodegradable Organic Matter on the Functional Microbe Activities in Partial Nitrification Granules ····· WANG Shu-yong, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, *et al.* (269)

Process of Enrichment and Culture of PAOs on a Novel Biofilm Process of Dephosphorization ····· ZHENG Ying, PAN Yang, ZHOU Xiao-hua, *et al.* (276)

Identification of Efficient Strain Applied to Mining Rehabilitation and Its Rock Corrosion Mechanism: Based on Boosted Regression Tree Analysis ····· WU Yan-wen, ZHANG Jin-chi, GUO Xiao-ping, *et al.* (283)

Effect of Cadmium on Biodegradation of Nonylphenol by *Pseudomonas aeruginosa* ····· SHI Guang-yu, CHENG Yuan-yuan, SHI Wei-lin (294)

Effects of Different Agricultural Practices on Soil Carbon Pool in North China Plain ····· SHI Xiao-xia, ZHAO Yi, ZHANG Lin, *et al.* (301)

Seasonal Variations of Soil Microbial PLFAs and Soil Enzyme Activity Under the Citrus Plantation in Mt. Jinyun, Chongqing ····· LI Nan-jie, ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, *et al.* (309)

Composition and Environmental Adaptation of Microbial Community in Shibahe Copper Tailing in Zhongtiao Mountain in Shanxi ····· LIU Jin-xian, LI Cui, JING Ju-hui, *et al.* (318)

Spatial Distribution and Source of Perfluorinated Compounds in Urban Soil from Part of Cities in Anhui Province, China ····· LI Fa-song, NI Hui, HUANG Han-yu, *et al.* (327)

Effects of Biochar Pyrolyzed at Varying Temperatures on Soil Organic Carbon and Its Components: Influence on the Soil Active Organic Carbon ····· ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, *et al.* (333)

Effects of Different Water Managements and Soil Eh on Migration and Accumulation of Cd in Rice ····· TIAN Tao, ZENG Min, ZHOU Hang, *et al.* (343)

Mechanism of Soil Eco-Functional Stability Under Pyrene/Cadmium Simplex and Combined Pollution Stress ····· CHEN Xin-yao, YANG Hui-zi, LI Min, *et al.* (352)

Fractions Transformation of Heavy Metals in Compound Contaminated Soil Treated with Biochar, Montmorillonite and Mixed Addition ····· GAO Rui-li, TANG Mao, FU Qing-ling, *et al.* (361)

Screening of the Reduction/Stabilization Reagent for Cr(Ⅵ) Contaminated Soil in a Planting Site and Reaction Process Monitoring ····· LI Pei-zhong, LÜ Xiao-jian, WANG Hai-jian, *et al.* (368)

Cd(Ⅱ) Ion Adsorption and Sealing onto SBA-15 Mesoporous Particles and the Related Potential on Cd(Ⅱ) Polluted Soil Remediation ····· HUANG Hui, NING Xi-cui, GUO Zhan-yu, *et al.* (374)

Bioaccumulation of Halogenated Flame Retardants in Fish of Dongjiang River ····· HE Ming-jing, YANG Ting, LI Qi, *et al.* (382)

Characteristics and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Vegetables in Guangzhou ····· CHEN Zhi-liang, HUANG Ling, ZHOU Cun-yu, *et al.* (389)

Variation Characteristics of Vegetables Cadmium Uptake Factors and Its Relations to Environmental Factors ····· YANG Yang, LI Yan-ling, CHEN Wei-ping, *et al.* (399)

Effect of Sewage Sludge Compost Products Application on Total Mercury and Methylmercury in Soil and Plants ····· YU Ya-wei, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, *et al.* (405)

Influencing Mechanism and Spatio-temporal Pattern of Stomatal Ozone Flux of Winter Wheat Under Ozone Pollution ····· ZHAO Hui, ZHENG You-fei, CAO Jia-chen, *et al.* (412)

《环境科学》第 6 届编辑委员会

主　编：赵进才

副主编：赵景柱　郝吉明　田　刚

编　委：（按姓氏笔画排序）

万国江　王华聪　王凯军　王绪绪　田　刚　田　静　史培军

朱永官　刘志培　刘　毅　汤鸿霄　孟　伟　周宗灿　林金明

赵进才　赵景柱　姜　林　郝郑平　郝吉明　聂永丰　黄　霞

黄　耀　鲍　强　潘　纲　潘　涛　魏复盛

环境科学

（HUANJING KEXUE）

（月刊　1976 年 8 月创刊）

2017 年 1 月 15 日　第 38 卷　第 1 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 38　No. 1　Jan. 15, 2017

主　　管	中国科学院	**Superintended**	by Chinese Academy of Sciences
主　　办	中国科学院生态环境研究中心	**Sponsored**	by Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协　　办	（以参加先后为序） 北京市环境保护科学研究院 清 华 大 学 环 境 学 院	**Co-Sponsored**	by Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主　　编	赵进才	**Editor-in -Chief**	ZHAO Jin-cai
编　　辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱（海淀区双清路 18 号，邮政编码：100085） 电话：010-62941102，010-62849343 传真：010-62849343 E-mail：hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	**Edited**	by The Editorial Board of Environmental Science（HUANJING KEXUE） P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel：010-62941102, 010-62849343; Fax：010-62849343 E-mail：hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出　　版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码：100717	**Published**	by Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京宝昌彩色印刷有限公司	**Printed**	by Beijing Baochang Color Printing Co., Ltd.
发　　行	科 学 出 版 社 电话：010-64017032 E-mail：journal@ mail. sciencep. com	**Distributed**	by Science Press Tel：010-64017032 E-mail：journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	**Domestic**	All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 （北京 399 信箱）	**Foreign**	China International Book Trading Corporation（Guoji Shudian）, P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号：ISSN 0250-3301 / CN 11-1895/X　　国内邮发代号：2-821

国 内 定 价：140.00 元　　国外发行代号：M 205

国 内 外 公 开 发 行

ISSN 0250-3301