

分析与监测

液相色谱串联质谱法测定饮用水体中抗生素残留

吴维^{1,2}, 赵新华¹, 刘旭²

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津市自来水集团有限公司 水质检测中心, 天津 300040)

摘要: 采用固相萃取技术(solid phase extraction, SPE)对饮用水体样品中的7类30种抗生素药物残留(包括青霉素类1种、林可胺类1种、氯霉素类3种、喹诺酮类3种、四环素类4种、大环内酯类5种、磺胺类抗生素13种)进行富集,使用液相色谱/串联质谱仪(LC-MS/MS)的多反应监测模式(multiple reaction monitor, MRM)进行定性定量分析。该方法的平均回收率为61.89%~152.66%,相对标准偏差为1.60%~14.97%,方法最低检出浓度为1.5 ng/L,表明该方法完全适用于饮用水体中抗生素残留的监测分析。

关键词: 抗生素残留; 饮用水体样品; 液相色谱/串联质谱

中图分类号: TU991 文献标识码: C 文章编号: 1000-4602(2011)14-0091-05

Determination of Antibiotics Residues in Drinking Water by LC-MS/MS

WU Wei^{1,2}, ZHAO Xin-hua¹, LIU Xu²

(1. School of Environmental Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
2. Water Quality Monitoring Center, Tianjin Waterworks Co. Ltd., Tianjin 300040, China)

Abstract: 30 kinds of antibiotics (1 kind of penicillins, 1 kind of lincomycins, 3 kinds of chloramphenicols, 3 kinds of quinolones, 4 kinds of tetracyclines, 5 kinds of macrolides and 13 kinds of sulfonamides) in tap water samples were enriched using solid phase extraction and analyzed qualitatively and quantitatively using LC-MS/MS in multiple reaction monitor mode. The average recovery rate is 61.89% to 152.66%, the RSD is 1.60% to 14.97%, and the MLD is 1.5 ng/L. All the data show that this method can be used to analyze residual antibiotics in water samples.

Key words: residual antibiotics; tap water sample; LC-MS/MS

抗生素是由微生物产生的,用于抑制其他微生物生长的有机化合物。目前,抗生素一般可分为β-内酰胺类、喹诺酮类、四环素类、氨基葡萄糖苷类、大环内酯类等。自从1929年青霉素首先得到临床应用以来,抗生素主要作为人类临床治疗、急救类药物、畜产品和水产品的促生长剂、抗真菌细菌药物等被广泛使用^[1-3]。

现有的分析数据表明,人类和动物所使用的大部分抗生素类药物并没有得到有效利用,常常未经

代谢便通过粪便或者尿液排出体外,进入环境^[4]。然而现有主流污水处理工艺和环节,对于残留抗生素的处理效率极低^[5,6],这使得以城市污水处理厂、家畜饲养场、渔业养殖场为代表的点源、面源污染,给地下和地表水体造成潜在的威胁,进而影响人类的饮用水安全^[7-9]。

饮用水体中的残留抗生素多以痕量水平存在,并且种类繁多,这给检测工作带来了困难,因此往往需要在检测前对水体中的残留药物进行富集,目前

文献中报道过液液萃取、固相萃取、液相微萃取、固相微萃取等多种技术^[10-12]，但各有利弊。而在检测环节，常用的气相色谱-质谱技术，液相色谱-紫外/荧光检测技术等均曾经被用于抗生素药物残留的检测，但由于仪器灵敏度低、适用范围窄等原因，主要用于含有高浓度残留抗生素的污水的检测^[13,14]，而对于饮用水体的检测，由于抗生素浓度水平较低，对检测人员形成了巨大的挑战，笔者利用液相色谱/串联质谱检测技术灵敏度高、选择性好的特点，成功完成了对饮用水体样品中抗生物物质的检测。

1 试验部分

1.1 试验材料

甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)购自美国 JT Baker 公司;8%甲酸水溶液(色谱纯)购自美国 Sigma 公司;丙酮(色谱纯)购自天津康科德科技有限公司;盐酸(分析纯)购自天津风船化学试剂科技有限公司;乙二胺四乙酸二钠(分析纯)购自天津北方天医化学试剂四厂。

甲砒霉素、土霉素、林可霉素、吉他霉素、交沙霉素标准购自中国生物医学研究院;氯霉素、磺胺吡啶标准购自中国计量科学研究院;其他标准均购自美国百灵威公司。

试验用水为经过 Milli-Q Graden 纯水器处理过的纯水。

OASIS HLB 6cc/500 mg 固相萃取柱(美国 Waters 公司)。

高纯液氮购自空气化工产品(天津)有限公司;高纯氦气购自天津近代福利气体厂。

标准储备液的配制:分别称取适量标准品(精确到 0.000 1 g)溶解于适当的基质中,保存于 2 mL 钳口棕色样品瓶中,于 -10 °C 条件下避光保存。

配制相应浓度的标准使用液。标准储备液每个月重新配制一次,标准使用液每次使用时重新配制。

1.2 试验仪器

ACQUITY UPLC 超高效液相色谱仪(美国 Waters 公司)、Quattro Premiere XE 三重四极杆质谱仪(美国 Waters 公司);MilliQ 超纯水器(美国 Millipore 公司);HPD-25 全自动固相萃取仪(天津恒奥科技发展有限公司);氮吹仪(北京康林科技有限公司)。

色谱柱:ACQUITY BEH C18(1.7 μm, 2.1 mm × 50 mm), ACQUITY BEH C8(1.7 μm, 2.1 mm ×

100 mm), ACQUITY BEH RP18(1.7 μm, 2.1 mm × 100 mm)。

1.3 样品处理

取 1 L 水体样品,加入约 0.4 mL 浓盐酸,将水样 pH 值调节至 2.0 ~ 3.0 范围内,加入 0.5 g Na₂EDTA,振荡摇匀。

OASIS 富集柱在使用前,先后用 9 mL 甲醇、5 mL 纯水、5 mL 的 0.1% 甲酸水溶液淋洗。装配好固相萃取装置后,水样流速为 5 mL/min,过滤完毕用 5 mL 纯水淋洗富集柱,负压抽干 30 min。

富集柱使用 12 mL 甲醇分三次洗脱,洗脱液放入氮吹仪内,置于 45 °C 水浴内,用氮气吹干,用 10% 甲醇水溶液重悬后转移至棕色样品瓶中。在检测前置于 -10 °C 下冷暗处保存。

1.4 检测方法

30 种抗生素共分为 2 组,氯霉素、甲砒霉素、氟甲砒霉素在 ESI- 的条件下检测,其他 27 种物质在 ESI+ 的条件下检测。因此对应有两种液相分离方法和质谱检测方法。

液相色谱各流路为:A1 乙腈,B1 0.1% 甲酸水溶液,B2 纯水。柱温为 40 °C,进样量为 10 μL(溢出因子为 4),使用梯度洗脱方式见表 1。

表 1 梯度洗脱方式

Tab. 1 Gradient elution mode

| 项目 | 时间/min | 流速/(mL · min ⁻¹) | A1/% | B2/% |
|-------|--------|------------------------------|------|------|
| ESI - | — | 0.300 | 10.0 | 90.0 |
| | 2.50 | 0.300 | 32.0 | 68.0 |
| | 5.00 | 0.300 | 90.0 | 10.0 |
| | 8.00 | 0.300 | 90.0 | 10.0 |
| | 10.00 | 0.300 | 10.0 | 90.0 |
| | 12.00 | 0.300 | 10.0 | 90.0 |
| ESI + | — | 0.300 | 7.5 | 92.5 |
| | 1.00 | 0.300 | 7.5 | 92.5 |
| | 3.00 | 0.300 | 12.0 | 88.0 |
| | 4.50 | 0.300 | 20.0 | 80.0 |
| | 6.00 | 0.300 | 60.0 | 40.0 |
| | 9.00 | 0.300 | 90.0 | 10.0 |
| | 16.50 | 0.300 | 90.0 | 10.0 |
| | 17.00 | 0.300 | 7.5 | 92.5 |
| 20.00 | 0.300 | 7.5 | 92.5 | |

串联质谱仪的离子源为电喷雾离子源(Electrospray, ESI);多反应监测模式;毛细管电压为 2.8 kV,萃取锥孔电压为 5 V,RF 透镜电压为 0.1 V;离子源温度为 120 °C,去溶剂剂温度为 350 °C;去溶剂

气和锥孔气均为高纯氮,流速分别为 600 L/h 和 75 L/h;碰撞气为高纯氩,碰撞室压力约为 0.5 Pa,碰撞室进、出口电压分别为 0 和 1 V。

2 结果与讨论

2.1 样品富集

试验中对富集柱分别采用了 3 mL 甲醇 + 3 mL 丙酮、6 mL 甲醇、9 mL 甲醇、12 mL 甲醇等几种洗脱方法,结果 12 mL 甲醇的洗脱效果最好,各物质的回收率见表 2。与之相比,9 mL 甲醇对于部分抗生素的不同批次间回收率数据的相对标准偏差明显变大(见表 3)。而 3 mL 甲醇 + 3 mL 丙酮和 6 mL 甲醇的洗脱效果相当,回收率最低,例如青霉素等物质的回收率仅有 20% 左右,富集柱上仍然还有大量被测物未被洗脱下来。

表 2 12 mL 甲醇洗脱效果

Tab. 2 Elution effect of 12 mL methanol %

| 项 目 | 回收率 | RSD |
|---------|--------|-------|
| 土霉素 | 105.70 | 8.30 |
| 金霉素 | 124.30 | 12.6 |
| 四环素 | 103.80 | 13.5 |
| 强力霉素 | 106.3 | 10.1 |
| 氟甲喹 | 122.98 | 3.82 |
| 噻啉酸 | 121.36 | 6.97 |
| 磺胺甲噁二唑 | 102.31 | 3.49 |
| 磺胺嘧啶 | 98.59 | 1.98 |
| 磺胺甲基异噁唑 | 106.35 | 3.13 |
| 磺胺醋酰 | 111.90 | 6.43 |
| 萘啶酸 | 122.56 | 4.89 |
| 林可霉素 | 20.85 | 3.62 |
| 磺胺间甲氧嘧啶 | 105.31 | 1.66 |
| 磺胺甲氧嘧啶 | 99.41 | 4.85 |
| 磺胺氯噻嗪 | 106.14 | 2.99 |
| 磺胺吡啶 | 104.24 | 1.60 |
| 磺胺对甲氧嘧啶 | 98.72 | 4.79 |
| 磺胺多辛 | 103.74 | 2.12 |
| 磺胺脒 | 136.92 | 3.19 |
| 磺胺二甲嘧啶 | 97.24 | 2.76 |
| 磺胺甲嘧啶 | 100.07 | 3.45 |
| 氯霉素 | 102.63 | 4.65 |
| 甲砒霉素 | 145.73 | 6.06 |
| 氟甲砒霉素 | 113.64 | 6.03 |
| 螺旋霉素 | 71.22 | 14.74 |
| 罗红霉素 | 114.11 | 1.91 |
| 红霉素 | 152.66 | 14.97 |
| 吉他霉素 | 84.72 | 4.51 |
| 青霉素 G | 61.89 | 13.28 |
| 交沙霉素 | 74.32 | 3.16 |

表 3 9 mL 甲醇的洗脱效果

Tab. 3 Elution effect of 9 mL methanol %

| 项 目 | 回收率 | RSD | |
|------------|------|-----------------|-------|
| 9 mL 甲醇洗脱 | 交沙霉素 | 56.94 ~ 82.55 | 17.74 |
| | 吉他霉素 | 74.26 ~ 122.06 | 22.75 |
| | 罗红霉素 | 103.28 ~ 191.53 | 30.58 |
| 12 mL 甲醇洗脱 | 交沙霉素 | 73.14 ~ 77.03 | 3.16 |
| | 吉他霉素 | 77.89 ~ 88.67 | 4.51 |
| | 罗红霉素 | 111.69 ~ 115.94 | 1.91 |

在磺胺脒、螺旋霉素和红霉素吸附于富集柱上之后,对立即洗脱和隔夜后洗脱的效果进行了对比试验,结果见表 4,表明其在本研究中的保存条件下并不稳定。

表 4 立即洗脱与隔夜洗脱效果对比

Tab. 4 Comparison of immediate elution and overnight elution %

| 项 目 | 隔夜洗脱回收率 | 立即洗脱回收率 |
|------|---------|---------|
| 磺胺脒 | 12.58 | 136.92 |
| 螺旋霉素 | 26.63 | 71.22 |
| 红霉素 | 5.79 | 152.66 |

2.2 液相分离

试验最终采用了梯度淋洗,对于 ESI + 方法组的液相分离过程使用了乙腈和 0.1% 甲酸水溶液,色谱柱为 ACQUITY BEH C18(1.7 μm, 2.1 mm × 50 mm)。

液相色谱分析的主要问题是完成 3 组具有相同母离子和定量子离子的物质的色谱分离。

第一组:对于磺胺脒和磺胺醋酰两种物质,考察了色谱柱的分离效果,结果表明在合适的流动相下,三种色谱柱均可有效分离两种物质。

第二组:对于氟甲喹和噻啉酸两种物质,考察了色谱柱的分离效果,结果表明在合适的流动相条件下,三种色谱柱也可有效分离这两种物质。

第三组:对于磺胺甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶和磺胺对甲氧嘧啶三种物质,三种色谱柱的分离效果表明,ACQUITY BEH RP18 色谱柱和 ACQUITY BEH C8 色谱柱无法完全分离磺胺间甲氧嘧啶和磺胺对甲氧嘧啶两种物质,而只有 ACQUITY BEH C18 可以实现完全分离。

对于 ESI - 方法组的液相分离使用了乙腈和纯水,色谱柱为 ACQUITY BEH RP18(1.7 μm, 2.1 mm × 100 mm)。试验中的 C18、C8 和 RP18 三种色谱柱均可以较好地分离三种物质,都可以满足样品检

测需要,但由于 RP18 可以长期耐受水相比例较高的流动相,又不降低分离效果,因此选择 RP18 色谱柱。

2.3 质谱检测

试验中,所有物质在 1.5 ~ 500 $\mu\text{g/L}$ 的范围内均有较好的线性响应($r \geq 0.99$)。在 1.5 $\mu\text{g/L}$ 左右的浓度下所有标准物质峰的信噪比均大于 10:1。

根据欧盟 EC 657 法令,对一个被分析物的定性确证需要 4.0 分,即母离子(1.0 分),定性子离子(1.5 分)和定量子离子(1.5 分)。因此在检测时,需要同时采集 30 种抗生素药物的母离子和两个子离子。表 5 分别列出了上述离子及其碰撞能量。

表 5 检测离子及其碰撞能

Tab. 5 Detection ions and their collision energy

| 项 目 | 保留时间/min | 离子对: (定量离子对) (定性离子对) | 锥孔电压 /V | 碰撞电压 /V |
|---------|----------|--------------------------------------|---------|----------|
| 土霉素 | 3.24 | 460.94 - >425.87 460.94 - >282.88 | 28 | 19 25 |
| 金霉素 | 4.98 | 478.89 - >443.80 478.89 - >153.54 | 31 | 20 28 |
| 四环素 | 3.75 | 444.94 - >409.87 444.94 - >153.53 | 25 | 20 25 |
| 强力霉素 | 5.41 | 444.94 - >427.87 | 29 | 17 |
| 氟甲唑 | 5.98 | 261.90 - >243.85 261.90 - >201.81 | 26 | 14 29 |
| 噻啉酸 | 5.21 | 261.90 - >243.87 261.90 - >215.86 | 30 | 20 28 |
| 磺胺甲噻二唑 | 3.15 | 270.90 - >155.75 270.90 - >91.81 | 26 | 14 21 |
| 磺胺嘧啶 | 1.37 | 250.90 - >155.73 250.90 - >91.80 | 28 | 14 27 |
| 磺胺甲基异噻唑 | 4.41 | 253.90 - >155.75 253.90 - >146.65 | 27 | 17 17 |
| 磺胺醋酰 | 1.18 | 214.89 - >155.83 214.89 - >107.74 | 18 | 10 20 |
| 萘啉酸 | 5.88 | 232.89 - >214.85 232.89 - >186.92 | 27 | 14 25 |
| 林可霉素 | 2.30 | 407.05 - >125.91 | 39 | 26 |
| 磺胺间甲氧嘧啶 | 4.00 | 280.90 - >155.75 280.90 - >91.91 | 32 | 18 28 |
| 磺胺甲氧吡嗪 | 3.31 | 280.90 - >155.75 280.90 - >125.57 | 31 | 18 18 |
| 磺胺氯吡嗪 | 4.03 | 284.84 - >155.75 284.84 - >107.66 | 27 | 15 24 |
| 磺胺吡啶 | 1.95 | 249.90 - >155.75 249.90 - >107.90 | 28 | 16 22 |

续表 5 (Continued)

| 项 目 | 保留时间/min | 离子对: (定量离子对) (定性离子对) | 锥孔电压 /V | 碰撞电压 /V |
|---------|----------|--------------------------------------|---------|----------|
| 磺胺对甲氧嘧啶 | 3.05 | 280.90 - >155.75 280.90 - >187.93 | 31 | 18 14 |
| 磺胺多辛 | 4.46 | 310.90 - >155.75 310.90 - >91.48 | 34 | 17 29 |
| 磺胺脒 | 0.50 | 215.95 - >155.79 215.95 - >107.79 | 22 | 14 21 |
| 磺胺二甲嘧啶 | 2.96 | 278.86 - >155.75 278.86 - >185.90 | 32 | 18 17 |
| 磺胺甲噻唑 | 2.19 | 264.90 - >155.75 264.90 - >171.80 | 29 | 17 14 |
| 螺旋霉素 | 5.37 | 843.40 - >173.90 | 31 | 30 |
| 罗红霉素 | 6.19 | 837.40 - >679.19 837.40 - >157.71 | 39 | 22 34 |
| 红霉素 | 5.86 | 734.25 - >157.86 734.25 - >576.13 | 34 | 29 19 |
| 吉他霉素 | 6.21 | 786.28 - >173.85 | 27 | 29 |
| 青霉素 G | 5.81 | 334.91 - >216.82 334.91 - >159.54 | 35 | 14 16 |
| 交沙霉素 | 6.29 | 828.29 - >173.85 828.29 - >113.41 | 32 | 31 20 |
| 氯霉素 | 2.61 | 320.78 - >151.74 320.78 - >175.80 | 27 | 17 20 |
| 甲砒霉素 | 1.57 | 353.78 - >184.75 | 34 | 19 |
| 氟甲砒霉素 | 2.28 | 355.72 - >184.75 355.72 - >290.41 | 25 | 19 15 |

本研究将被测物质分为两组进行检测,是由于当流动相使用甲酸水溶液时,其中的氢离子将抑制氯霉素、甲砒霉素和氟甲砒霉素在质谱中的响应,使上述三种物质的标准曲线的最低浓度只能在 50 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 范围内,不能满足对水体样品的检测要求。

3 结论

利用固相萃取/液相色谱/串联质谱技术,成功实现对饮用水体中的 30 种抗生素药物残留同时进行检测分析。结果表明该方法灵敏度高、适用性好,能够对饮用水体样品中 1 ~ 100 ng/L 范围内的抗生素药物残留进行准确的定性定量检测。

参考文献:

- [1] Kimberlie A G, Charles V P. Antibiotic use in the emergency department II: the aminoglycosides, macrolides, tetracyclines, sulfa drugs, and urinary antiseptics [J]. J Emerg Med, 1996, 14(3): 361 - 371.

- [2] 谢骏. 黄霉素对日本鳗促生长效果的研究[J]. 饲料工业,2000,21(4):26-27.
- [3] 周小秋,唐凌. 黄霉素与唑乙醇组合对鲤鱼生长性能和运输能力的影响[J]. 饲料工业,2001,21(2):33-35.
- [4] Hartmann A, Alder A C, Koller T, *et al.* Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of human genotoxicity in native hospital wastewater[J]. Environ Toxicol Chem, 1998, 17: 377-382.
- [5] Sonia S, Juan M L, Francisco O. Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions[J]. Water Res, 2010, 44: 3214-3224.
- [6] Meritxell G, Mira P, Antoni G, *et al.* Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes[J]. Environ Inter, 2010, 36: 15-26.
- [7] Dana W K, Edward T F, Michael T M, *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 1202-1211.
- [8] Ellis J B. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters[J]. Environ Pollut, 2006, 144: 184-189.
- [9] Lin Y L, Yu T H, Lin C F. Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan[J]. Chemosphere, 2008, 74: 131-141.
- [10] Quintana J B, Rodil R, Reemtsma T. Suitability of low fibre liquid-phase microextraction for the determination of acidic pharmaceuticals in wastewater by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry without matrix effects[J]. J Chromatogr A, 2004, 1061: 19-26.
- [11] Balakrishnan V K, Terry K A, Toito J. Determination of sulfonamide antibiotics in wastewater: A comparison of solid phase microextraction and solid phase extraction methods[J]. J Chromatogr A, 2006, 1131(1/2): 1-10.
- [12] Castiglioni S, Bagnati R, Calamari D, *et al.* A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters[J]. J Chromatogr A, 2005, 1092: 206-215.
- [13] Turiel E, Bordin G, Rodríguez A R. Determination of quinolones and fluoroquinolones in hospital sewage water by off-line and on-line solid-phase extraction procedures coupled to HPLC-UV[J]. J Sep Sci, 2005, 28: 257-267.
- [14] Sacher F, Lange F, Brauch H, *et al.* Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg[J]. Germany J Chromatogr A, 2001, 938: 199-210.

E-mail: wuweitjege@tom.com

收稿日期: 2011-02-21

提高水源利用效率

减少生态环境污染

促进持续稳定发展

液相色谱串联质谱法测定饮用水体中抗生素残留

作者：[吴维](#), [赵新华](#), [刘旭](#), [WU Wei](#), [ZHAO Xin-hua](#), [LIU Xu](#)
作者单位：[吴维, WU Wei \(天津大学, 环境科学与工程学院, 天津, 300072; 天津市自来水集团有限公司, 水质检测中心, 天津, 300040\)](#), [赵新华, ZHAO Xin-hua \(天津大学, 环境科学与工程学院, 天津, 300072\)](#), [刘旭, LIU Xu \(天津市自来水集团有限公司, 水质检测中心, 天津, 300040\)](#)
刊名：[中国给水排水](#) **ISTIC PKU**
英文刊名：[CHINA WATER & WASTEWATER](#)
年, 卷(期)：2011, 27 (14)
被引用次数：2次

参考文献(14条)

- [Kimberlie A G;Charles V P Antibiotic use in the emergency department II:the aminoglycosides,marcolides,tetracyclines,sulfa drugs,and urinary antiseptics 1996\(03\)](#)
- [谢骏 黄霉素对日本鳎促生长效果的研究\[期刊论文\]-饲料工业 2000\(04\)](#)
- [周小秋;唐凌 黄霉素与喹乙醇组合对鲤鱼生长性能和运输能力的影响\[期刊论文\]-饲料工业 2001\(02\)](#)
- [Hartmann A;Alder A C;Kol ler T Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of human genotoxicity in native hospital wastewater\[外文期刊\] 1998\(3\)](#)
- [Sonia S;Juan M L;Francisco O Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products\(PPCPs\)under nitrifying and denitrifying conditions 2010](#)
- [Meritxell G;Mira P;Antoni G Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes 2010](#)
- [Dana W K;Edward T F;Michael T M Pharmaceuticals,hormones,and other organic wastewater contaminants in US streams,1999-2000:a national reconnaissance 2002](#)
- [Ellis J B Pharmaceutical and personal care products \(PPCPs\)in urban receiving waters\[外文期刊\] 2006\(1\)](#)
- [Lin Y L;Yu T H;Lin C F Pharmaceutical contamination in residential,industrial,and agricultural waste streams:Risk to aqueous environments in Taiwan\[外文期刊\] 2008\(1\)](#)
- [Quintana J B;Rodil R;Reemtsma T Suitability of hollow fibre liquid-phase microextraction for the determination of acidic pharmaceuticals in wastewater by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry without matrix effects\[外文期刊\] 2004](#)
- [Balakrishnan V K;Terry K A;Toito J Determination of sulfonamide antibiotics in wastewater:A comparison of solid phase microextraction and solid phase extraction methods\[外文期刊\] 2006\(1/2\)](#)
- [Castiglioni S;Bagnati R;Calamari D A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters\[外文期刊\] 2005\(2\)](#)
- [Turiel E;Bordin G;Rodríguez A R Determination of quinolones and fluoroquinolones in hospital sewage water by off-line and on-line solid-phase extraction procedures coupled to HPLC-UV 2005](#)
- [Sacher F;Lange F;Brauch H Pharmaceuticals in groundwaters:Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg 2001](#)

引证文献(2条)

1. 杨程, 郭劲松, Belinda S. M. Sturm, Rachael F. Lane, Craig D. Adams, Ray E. Carter 不同污泥龄对活性污泥系统处理各种药物的影响[期刊论文]-中国给水排水 2012(13)
2. 张兰河, 丘晓春, 薛成, 高如泰, 许其功, 席北斗 SPE和LC-MS/MS联用同时检测水体中的15种抗生素[期刊论文]-环境工程学报 2013(11)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zgjsps201114026.aspx