

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023110207

CSTR:32061.14.hjhx.2023110207

王蕊, 郑航航, 焦英, 等. SPE-UPLC-MS/MS 法同时检测生活污水中四氢大麻酸等 16 种毒品目标物[J]. 环境化学, 2025, 44(3): 1099-1108.

WANG Rui, ZHENG Hanghang, JIAO Ying, et al. Simultaneous detection of 16 drugs including THC-COOH in wastewater using SPE-UPLC-MS/MS[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (3): 1099-1108.

SPE-UPLC-MS/MS 法同时检测生活污水中四氢大麻酸等 16 种毒品目标物^{*}

王 蕊¹ 郑航航¹ 焦 英¹ 方秀英² 周 潇^{1**}

(1. 国家毒品实验室陕西分中心, 陕西省公安厅毒品技术中心, 陕西省毒品分析与毒情智慧监测研究重点实验室, 西安, 712046; 2. 云南民族大学化学与环境学院, 昆明, 650500)

摘 要 建立了一种固相萃取-超高液相-串联质谱法 (SPE-UPLC-MS/MS) 能同时检测生活污水中四氢大麻酸、吗啡和甲基苯丙胺等 16 种毒品目标物. 使用 WATERS Oasis HLB (60 mg, 3CC) 固相萃取小柱对目标物进行提取, 采用多反应监测 (MRM) 模式, WATERS ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm×1.7 μm) 色谱柱, 柱温 40 °C, 以 0.1% 甲酸水-5 mmol·L⁻¹ 甲酸铵和 0.1% 乙腈为流动相进行洗脱分离. 通过方法学验证, 吗啡、O⁶-单乙酰吗啡、可待因和可卡因在 5—250 ng·L⁻¹ 范围线性关系良好, 其他目标化合物在 1—250 ng·L⁻¹ 线性关系良好 ($R^2>0.998$), 日内精密度在 0.89%—8.23% 之间, 日间精密度在 1.47%—15.7% 之间, 回收率在 94.4%—111% 之间. SPE-UPLC-MS/MS 法能够在 15 min 内同时完成水中 16 种碱性和酸性毒品目标物的检测, 并成功应用于我国城市污水监测.

关键词 固相萃取-超高液相-串联质谱法, 生活污水, 毒品.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Simultaneous detection of 16 drugs including THC-COOH in wastewater using SPE-UPLC-MS/MS

WANG Rui¹ ZHENG Hanghang¹ JIAO Ying¹ FANG Xiuying² ZHOU Xiao^{1**}

(1. National Narcotics Laboratory Shaanxi Regional Center, The Narcotics Control Technical Center of Shaanxi Provincial Public Security Department, Key Laboratory of Drugs analysis & intelligent-Monitoring, Xi'an, 712046, China; 2. Yunnan Minzu University School of Chemistry and Environment, Kunming, 650500, China)

Abstract This study presents the development of a Solid-Phase Extraction-Ultra High Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (SPE-UPLC-MS/MS) method for the simultaneous detection of 16 target substances in domestic wastewater. These include Tetrahydrocannabinol acid (THC-COOH), morphine, methamphetamine, and others. The target substances were extracted using a solid-phase extraction column (WATERS Oasis[®] HLB 60 mg 3CC) and analyzed via Multiple Reaction Monitoring (MRM) mode in MS. The sample was separated on a column (WATERS ACQUITY UPLC[®] BEH C₁₈ 2.1 mm × 100 mm × 1.7 μm), with the column temperature maintained at 40°C. A gradient elution was performed using a mobile phase consisting of 0.1% (volume fraction)

2023 年 11 月 2 日收稿 (Received: November 2, 2023).

^{*} 陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2024JC-YBMS-123) 资助.

Supported by Natural Science Basic Research Project of Shaanxi Province (2024JC-YBMS-123).

^{**} 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: 930899657@qq.com

formic acid-5 mmol·L⁻¹ ammonium formate aqueous solution and 0.1% (volume fraction) acetonitrile solution. The method's validity was confirmed through experimental results. Notably, drugs such as morphine, O6-monoacetylmorphine, codeine, and cocaine demonstrated a strong linear relationship within the range of 5—250 ng·L⁻¹. The remaining 13 targets also showed a strong linear relationship in the range of 1—250 ng·L⁻¹ ($R^2>0.998$). The intra-day precision ranged from 0.89% to 8.23%, while the inter-day precision varied between 1.47% and 15.7%. The recoveries ranged from 94.4% to 111%. The SPE-UPLC-MS/MS method can simultaneously detect 16 types of acidic and alkaline drugs in wastewater within a 15-minute timeframe, demonstrating its potential for successful application in urban wastewater monitoring in China.

Keywords solid-phase extraction ultra-high liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-UPLC-MS/MS), domestic wastewater, drugs.

人吸食毒品后,毒品中的活性成分和代谢物会随着尿液或者粪便的形式排放到城市污水管道中,通过检测生活污水中各毒品和代谢物的浓度,即能够及时掌握区域毒情滥用种类和形式变化^[1].常见毒品经过人体吸食排放在生活污水中代谢物如下:甲基苯丙胺(methamphetamine, MA)的代谢物为苯丙胺(amphetamine, AM),氯胺酮(ketamine, K)的代谢物为去甲氯胺酮(norketamine, NK),3,4-亚甲二氧基甲基苯丙胺(methylenedioxymethamphetamine, MDMA)的代谢物为3,4-亚甲二氧基苯丙胺(methylenedioxyamphetamine, MDA),可卡因(cocaine, Coc)的代谢物为苯甲酰爱康宁(benzoylcegonine, BZE),海洛因的代谢物为吗啡(morphine, Mor)和O⁶-单乙酰吗啡(6-monoacetylmorphine, O⁶-Mor),芬太尼(fentanyl, Fen)的代谢物为去苯乙基芬太尼(norfentanyl),大麻的代谢物为四氢大麻酸(tetrahydrocannabinic acid, THC-COOH)^[2-3].本文除上述提到的毒品及代谢物外,同时监测了美沙酮(methadone),氟胺酮(F-ketamine, F-K)和4-甲氧基甲基苯丙胺(4-methoxymethylamphetamine, PMMA).美沙酮为μ阿片受体激动剂,药效与吗啡类似,但其药物依耐性较低,因此常被用作阿片类药物戒断药.氟胺酮,俗称烟粉,是不法分子为了规避管制对氯胺酮结构修饰而衍生的一种新型毒品,2021年7月已被我国列入《非药用类麻醉药品和精神药品管制品种增补目录》^[4]管制目录.PMMA是一种新精神活性物质,属于苯丙胺类衍生物,作用方式类似于摇头丸,过量吸食会导致全身出血或猝死等症状^[5].

目前文献报道的生活污水检测前处理方法有液-液萃取法(Liquid-Liquid Extraction)^[6]和固相萃取法(Solid Phase Extraction)^[7].液-液萃取法前处理耗时较长,且从水溶液中提取目标化合物较为困难.固相萃取法只需选取合适的填料就可以在短时间内完成目标化合物的萃取,操作简单.由于固相萃取小柱填料不同,对于碱性化合物和酸性化合物在柱上的保留能力则不同.若待测组分中同时含有碱性化合物和酸性化合物需采用两种不同类型的固相萃取小柱对待测组分进行分离,极大地延长检测时间、降低检测效率,增加检测成本.现有文献中报道^[8-14]的生活污水中毒品检测方法多针对碱性目标化合物,缺乏同时检测碱性和酸性化合物(四氢大麻酸)的污水中毒品分析方法.

本研究采用固相萃取-超高液相-串联质谱法(SPE-UPLC-MS/MS)建立了同时检测生活污水中16种碱性和酸性毒品目标物的定性、定量分析方法,缩短污水样本检测分析时间,节约成本,以期更好地服务于公安禁毒工作.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

Waters TQ-S micro 液质联用仪(美国 waters 公司),Fotector Plus 全自动固相萃取仪(中国睿科公司);Mili-Q 超纯水机(美国 MILLIPORE 公司);Auto EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪(中国睿科公司);Oasis[®] HLB 3CC (60 mg) 和 Oasis[®] PRIME HLB 3CC (60 mg) 固相萃取小柱(美国 waters 公司).

1.1.2 试剂

1 mg·mL⁻¹ 的甲基苯丙胺、氯胺酮、去甲氯胺酮、MDMA、MDA、苯甲酰爱康宁、可卡因、吗啡、O⁶-单乙酰吗啡、芬太尼、四氢大麻酸、可待因、氟胺酮、PMMA、美沙酮、去苯乙基芬太尼. 内标化合物 100 μg·mL⁻¹ 的甲基苯丙胺-D₅、氯胺酮-D₄、去甲氯胺酮-D₄、MDMA-D₅、MDA-D₅、苯甲酰爱康宁-D₃、可卡因-D₃、吗啡-D₃、O⁶-单乙酰吗啡-D₃、可待因-D₃、芬太尼-D₅、四氢大麻酸-D₃、美沙酮-D₃、去苯乙基芬太尼-D₃、PMMA-D₃, 购于公安部第三研究所.

甲醇和乙腈(色谱纯, 美国 Merck 公司), 浓盐酸(分析纯, 北京化工), 浓氨水(分析纯, 北京化工), 甲酸铵(色谱纯, 天津科密欧), 甲酸(色谱纯, 美国 Honeywell 公司).

污水样本由公安部门提供, 采集自西北地区大型污水处理厂.

1.2 实验方法

1.2.1 仪器工作条件

液相工作条件: 进样量 1 μL; 二元泵 A 相 0.1% 甲酸水-5 mmol/甲酸铵, B 相 0.1% 乙腈; 梯度洗脱条件如表 1.

表 1 梯度洗脱条件
Table 1 Gradient elution conditions

时间/min Time	流速/(mg·mL ⁻¹) Liquid speed	A/%	B/%
0	0.4	95	5
0.5	0.4	95	5
3	0.4	77	23
10	0.4	50	50
10.75	0.4	5	95
12.25	0.4	5	95
12.50	0.4	95	5
15	0.4	95	5

色谱条件: 色谱柱 WATERS ACQUITY UPLC®BEH C₁₈ 柱 (2.1 mm×100 mm×1.7 μm); 柱温 40 ℃; 离子源 ESI+; 毛细管电压 0.7 KV; 脱溶剂气温度 500 ℃; 碰撞器为氩气; 多反应监测(MRM); 16 种目标物的质谱参数和保留时间见如表 2 所示.

表 2 目标物的质谱参数和保留时间
Table 2 Mass spectrometry parameters and retention time of drug targets

毒品目标物 Drug targets	母离子 Parent-ion (m/z)	子离子 Daughter-ion (m/z)	保留时间/min Time	锥孔电压/V Collision	碰撞能量/V Cone
Mor	286.1	201.1*	1.38	66	24
		165.1			33
O ⁶ -Mor	328.2	211.1*	2.69	58	28
		165.1			40
MA	150.1	91.1*	2.83	30	13
		119.1			22
K	238.1	207.1*	3.31	4	16
		125.0			36
NK	224.1	207.1*	3.18	20	32
		125.0			15
Cod	300.1	165.1*	2.34	30	45
		199.1			27
MDMA	194.1	163.1*	2.88	30	15
		105.1			30
MDA	180.1	163.1*	2.69	20	22
		133.1			20

续表 2

毒品目标物 Drug targets	母离子 Parent-ion (m/z)	子离子 Daughter-ion (m/z)	保留时间/min Time	锥孔电压/V Collision	碰撞能量/V Cone
Coc	304.2	182.1*	4.13	24	18
		150.1			26
BZE	290.1	168.1*	3.12	36	20
		105.05			30
methadone	310.2	265.2*	7.44	50	32.
		105.0			15
PMMA	180.1	149.2*	3.02	25	20
		121.2			10
F-K	222.1	163.2*	2.96	10	26
		109.1			17
Norfentanyl	232.2	84.1*	3.36	45	25
		56.0			20
Fen	337.2	188.1*	5.41	50	43
		105.1			25
THC-COOH	343.2	299.2*	11.41	68	32
		245.2			22
Mor-D ₃	289.2	201.1*	1.38	62	26
		165.1			37
O ⁶ -Mor-D ₃	331.2	211.1*	2.70	52	24
		165.1			36
MA-D ₅	155.2	121.1*	2.80	18	14
		92.1			10
K-D ₄	242.1	211.1*	3.29	10	12
		129.0			30
NK-D ₄	228.1	211.1*	3.19	20	10
		129.0			24
Cod-D ₃	303.1	199.1*	40	2.33	40
		165.1			30
MDMA-D ₅	199.1	165.1*	2.86	30	12
		107.1			22
MDA-D ₅	185.1	138.1*	2.70	30	20
		110.1			24
Coc-D ₃	307.2	185.1*	4.13	34	16
		153.1			25
BZE-D ₃	293.1	171.1*	3.12	50	17
		105.0			28
methadone-D ₃	313.3	105.0	7.42	20	36
		268.2			15
PMMA-D ₃	183.1	149.1*	3.02	25	20
		121.0			10
F-K-D ₄	226.1	167.2*	2.95	30	30
		113.1			17
Fen-D ₅	343.3	188.1*	5.38	20	45
		105.1			30
Norfentanyl-D ₅	238.2	84.1*	3.34	50	30
		56.0			20
THC-COOH-D ₃	346.2	302.2*	11.40	50	30
		194.2			20

*定量离子. *quantitative ion.

1.2.2 固相萃取

将污水样品解冻充分摇匀后,使用 0.45 μm 孔径的玻璃纤维滤膜过滤,取滤液 50 mL,加入 100 μL 25 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 混合氘代内标工作溶液,摇匀.使用固相萃取小柱吸附洗脱,淋洗流速 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,气推至干燥,用 4 mL 甲醇溶液洗脱,洗脱后浓缩至近干,用甲醇复溶,0.22 μm 微孔滤膜过滤,待上机检测.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 色谱分离效果

取生活饮用水添加浓度为 50 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准工作溶液以及 50 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合内标工作溶液,进行“1.2.2”操作后,进行 LC-MS/MS 进样分析.结果表明,16 种毒品以及代谢物分离效果良好,保留时间如表 2 所示,色谱图如图 1 所示.

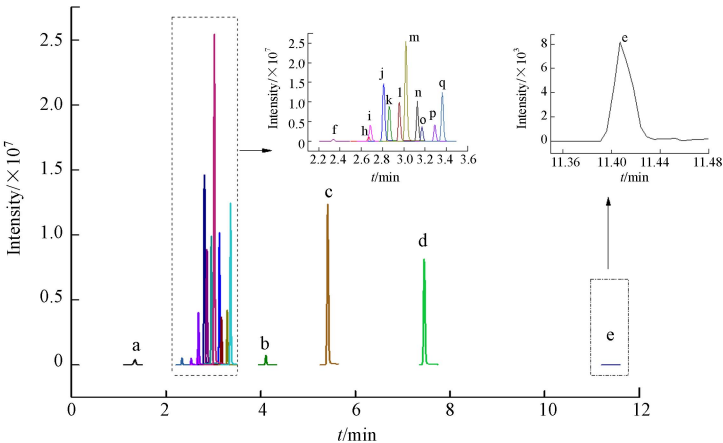


图 1 16 种毒品目标物色谱图

Fig.1 Chromatographic spectrum of 16 drug targets

a:Mor; b:Coc; c:Fen; d:methadone; e:THC-COOH; f:Cod; h:O⁶-Mor; i:MDA; j:MA; k:MDMA; l:F-K; m:PMMA; n:BZE; O:NK; p:K; q:Norfentanyl

2.2 固相萃取小柱的选择

为了使碱性目标物和酸性目标物同时具有更好的保留,因此选择具有亲水亲脂性填料、对极性和非极性的物质均有较好吸附作用的 HLB 固相萃取小柱,比较了 16 种毒品目标物在 Oasis® HLB 3CC (60 mg)固相萃取小柱和 Oasis® PRIME HLB 3CC (60 mg)固相萃取小柱中提取回收率的区别.取 6 份 50 mL 生活饮用水按照“1.2.2”平行操作,其中 3 份在前处理前添加 100 μL 25 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 16 种目标物的混合标准溶液,另外 3 份在洗脱液中添加 100 μL 25 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 16 种目标物的混合标准溶液,根据提取前添加和提取后添加的峰面积比计算提取回收率.实验结果如表 3 所示: Oasis® HLB 3CC (60 mg) 固相萃取小柱提取回收率在 72.41%—116.5% 之间, Oasis® PRIME HLB 3CC (60 mg) 固相萃取小柱提取回收率在 57.18%—96.38% 之间, Oasis® HLB 3CC (60 mg) 各目标物固相萃取小柱提取回收率高于 Oasis® PRIME HLB 3CC (60 mg) 固相萃取小柱,且 Oasis® PRIME HLB 3CC (60 mg) 固相萃取小柱对四氢大麻酸的提取回收率较差,不能满足实验要求,因此选择 Oasis® HLB 3CC (60 mg) 固相萃取小柱.

表 3 目标物的在 Oasis® HLB 3CC (60 mg) 和 Oasis® PRIME HLB 3CC (60 mg)中的提取回收率

Table 3 Extraction recoveries of drug targets in Oasis® HLB 3CC (60 mg) and Oasis® PRIME HLB 3CC (60 mg)

毒品目标物 Drug targets	提取回收率/% Extraction recovery	
	Oasis® HLB 3CC (60 mg)	Oasis® PRIME HLB 3CC (60 mg)
Mor	107.08	79.22
BZE	103.51	87.19
O ⁶ -Mor	113.33	96.38

续表 3

毒品目标物 Drug targets	提取回收率/% Extraction recovery	
	Oasis® HLB 3CC (60 mg)	Oasis® PRIME HLB 3CC (60 mg)
Coc	88.99	78.84
MA	93.65	80.55
MDA	80.15	81.99
MDMA	86.26	78.20
NK	96.94	89.07
K	99.55	84.93
Cod	93.21	80.22
F-K	99.32	87.05
Fen	81.46	71.40
Methadone	72.41	67.34
PMMA	116.46	81.06
Norfentanyl	86.30	79.31
THC-COOH	78.85	57.18

2.3 方法学评价

2.3.1 线性方程、检出限与定量限

取若干份 50 ml 生活饮用水, 分别添加不同浓度混合标准工作溶液和 100 μL 25 ng·mL⁻¹ 的混合内标工作溶液, 使得毒品目标物浓度为 1、5、10、50、100、150、200、250 ng·L⁻¹. 结果表明, 吗啡、O⁶-单乙酰吗啡、可待因和四氢大麻酸在 5—250 ng·L⁻¹ 之间线性关系良好, 其余毒品目标物在 1—250 ng·L⁻¹ 线性关系良好, $R^2>0.998$. 并对 16 目标物检出限和定量限进行了考察, 使用生活饮用水配制 0.25、0.5、1、2.5、5 ng·L⁻¹ 的分析样品, 每个浓度平行测定 10 次, 按照欧盟定性评价标准判定^[15] 以阳性检出率 100% 的质量浓度作为最低检出限, 以能够参与拟合标曲的最小浓度点 RSD<15% 为定量限. 结果表明: 四氢大麻酸和和可卡因的检出限为 5 ng·L⁻¹, 吗啡、O⁶-单乙酰吗啡、可待因检出限为 2.5 ng·L⁻¹, MDA、去甲氯胺酮和氟胺酮的检出限为 1 ng·L⁻¹, 其余目标物的检出率为 0.5 ng·L⁻¹, 各目标物具体结果见表 4, y 为待测毒品目标物浓度, x 为待测毒品目标物浓度定量离子对峰面积乘以氘代内标浓度除以氘代内标定量离子对峰面积.

表 4 16 种目标物的线性范围、检出限和定量限

Table 4 Linear equations, limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) of the 16 drug targets

毒品目标物 Drug targets	线性范围/(ng·L ⁻¹) Linear	标准曲线 Standard curve	R^2	检出限/(ng·L ⁻¹) LOD	定量限/(ng·L ⁻¹) LOQ
Mor	5—250	$y=1.0599x-0.6780$	0.9983	2.5	5.0
BZE	1—250	$y=1.1010x-0.0584$	0.9983	0.5	1.0
O ⁶ -Mor	5—250	$y=0.9126x-0.1249$	0.9981	2.5	5.0
Coc	5—250	$y=0.1030x+0.0496$	0.9992	5.0	5.0
MA	1—250	$y=3.361x+0.3159$	0.9983	0.5	1.0
MDA	1—250	$y=2.2725x-0.1666$	0.9984	1.0	1.0
MDMA	1—250	$y=0.6445x-0.0044$	0.9983	0.5	1.0
NK	1—250	$y=0.4491x-0.0582$	0.9984	1.0	1.0
K	1—250	$y=0.9298x-0.0212$	0.9986	0.5	1.0
Cod	5—250	$y=1.022x+0.2440$	0.9981	2.5	5.0
F-K	1—250	$y=0.8732x+0.1473$	0.9986	1.0	1.0
Fen	1—250	$y=1.391x+1.071$	0.9997	0.5	1.0

续表 4

毒品目标物 Drug targets	线性范围/(ng·L ⁻¹) Linear	标准曲线 Standard curve	R ²	检出限/(ng·L ⁻¹) LOD	定量限/(ng·L ⁻¹) LOQ
Methadone	1—250	y=0.7092x+0.089	0.9986	0.5	1.0
PMMA	1—250	y=1.178x+0.0707	0.9992	0.5	1.0
Norfentanyl	1—250	y=1.022x+0.0383	0.9986	0.5	1.0
THC-COOH	5—250	y=2.283x-0.0794	0.9982	5.0	5.0

2.3.2 精密度和准确度

使用空白污水基质样品(提前检测,其中不含有本次检测的目标物)配制 10、50、150 ng·L⁻¹ 的分析样品^[16],按照“1.2.2”平行操作,每个浓度平行测定 6 次,连续测定 3 d,计算不同质量浓度的平均日间精密度和日内精密度.结果如表 5 所示,日内精密度的 0.89%—8.23%,日间精密度为 1.47%—15.74%,回收率为 94.40%—111.4%.

表 5 16 种目标物的精密度、准确度和基质效应
Table 5 Precisions, accuracies, and matrix effects of 16 drug targets

毒品目标物 Drug targets	加标浓度/(ng·L ⁻¹) Spiked content	精密度/% Precision		准确度/% Accuracy		基质效应/% Matrix effects
		日内精密度 (n=6)	日间精密度 (n=6)	测量值/ (ng·L ⁻¹ , n=6)	回收率/ (%, n=6)	内标法
		Intra-day precision	Inter-day precision	Result	Recovery	Internal standard method
Mor	10.0	3.67	6.87	9.80	97.95	113.95±5.52
	50.0	2.89	3.75	55.72	111.44	
	150.0	1.91	4.00	164.07	109.38	
BZE	10.0	2.56	4.55	9.44	94.40	111.54±3.74
	50.0	2.32	2.65	50.11	100.22	
	150.0	1.92	3.24	148.10	98.73	
O ⁶ -Mor	10.0	4.42	4.83	9.58	95.75	106.83±2.72
	50.0	4.29	4.53	47.50	95.00	
	150.0	2.67	2.67	148.21	98.81	
Coc	10.0	3.91	2.80	9.59	95.85	116.29±13.40
	50.0	1.20	1.87	51.00	102.00	
	150.0	1.06	1.47	151.09	100.73	
MA	10.0	1.79	4.16	10.21	102.10	100.15±2.00
	50.0	3.06	4.39	52.60	105.19	
	150.0	3.39	2.52	151.91	101.27	
MDA	10.0	3.74	4.64	10.03	100.33	103.00±3.60
	50.0	2.24	3.20	51.17	102.33	
	150.0	1.28	2.14	147.70	98.47	
MDMA	10.0	2.88	3.31	9.75	97.45	94.35±1.49
	50.0	3.58	2.84	49.43	98.86	
	150.0	1.16	1.84	143.24	95.49	
NK	10.0	4.36	3.88	9.59	95.85	105.10±1.39
	50.0	4.40	3.70	48.02	96.04	
	150.0	1.12	2.55	142.97	95.31	
K	10.0	5.78	4.63	10.11	101.05	115.49±3.17
	50.0	4.22	3.66	49.67	99.33	
	150.0	1.28	1.81	151.25	100.83	

续表 5

毒品目标物 Drug targets	加标浓度/(ng·L ⁻¹) Spiked content	精密度/% Precision		准确度/% Accuracy		基质效应/% Matrix effects
		日内精密度 (n=6)	日间精密度 (n=6)	测量值/ (ng·L ⁻¹ , n=6)	回收率/ (%, n=6)	内标法
		Intra-day precision	Inter-day precision	Result	Recovery	Internal standard method
Cod	10.0	5.82	6.25	9.81	98.05	111.70±0.66
	50.0	3.08	4.08	49.82	99.64	
	150.0	2.62	2.01	148.44	98.96	
F-K	10.0	3.81	3.08	9.75	97.52	108.65±6.66
	50.0	3.02	3.00	49.41	98.81	
	150.0	1.88	2.06	147.63	98.42	
Fen	10.0	1.81	4.01	9.71	97.10	103.96±4.93
	50.0	0.93	2.47	51.74	103.49	
	150.0	1.44	2.38	152.28	101.52	
Methadone	10.0	2.79	5.36	9.57	95.65	111.64±2.01
	50.0	2.54	3.20	53.66	107.32	
	150.0	0.89	2.61	157.79	105.19	
PMMA	10.0	5.50	4.55	9.55	95.52	94.57±2.02
	50.0	4.65	4.69	47.27	94.54	
	150.0	2.01	2.17	144.74	96.49	
Norfentanyl	10.0	4.28	3.10	9.98	99.78	104.32±1.96
	50.0	1.90	2.62	51.31	102.61	
	150.0	1.80	1.84	153.97	102.65	
THC-COOH	10.0	8.10	15.74	10.02	100.18	104.48±3.50
	50.0	8.23	13.02	53.69	107.39	
	150.0	2.15	7.45	147.79	98.53	

2.3.3 基质效应

选取 5 种不同基质的污水样品(提前检测,其中不含有本次检测的目标物).分别取 50 mL 的污水基质样品按照“1.2.2”进行污水前处理,但不添加任何标准溶液,向 4 mL 洗脱液中加入 25 ng·L⁻¹ 的内标混合标准溶液,以及 5, 25, 75 ng·L⁻¹ 的混合标准溶液,使所得样品浓度为 10、50、150 ng·L⁻¹(b 组).取若干 50 mL 生活饮用水添加与 b 组相同浓度的混合标准溶液和内标混合标准溶液按照“1.2.2”进行前处理(a 组).基质效应等于 b 组各目标物定量离子对峰面积与内标物峰面积比值除以 a 组各目标物定量离子对峰面积与内标物峰面积比值.实验结果如表 5 所示,内标法基质效应范围为 94.35%—116.3%,说明通过内标校正可基本消除基质效应的影响.

2.3.4 稳健度

本实验将质量浓度为 50 ng·L⁻¹ 的加标样品在室温、4℃、-20℃ 条件下分别放置 12 h、24 h 和 48 h 后进样分析,实验结果如表 6 所示:16 种目标化合物的稳定性相对良好 RSD<10%,其中四氢大麻酸的目标物 RSD 为 9.13%.其余目标物 RSD≤5.37%,说明样品在 48 h 内基本稳定.

表 6 16 种目标物在 12 小时、24 小时和 48 小时的稳健度

Table 6 Robustness of 16 drug targets at 12, 24, and 48 hours

毒品目标物 Drug targets	12 h			24 h			48 h			RSD/%
	室温 Normal temperature	4℃	-20℃	室温 Normal temperature	4℃	-20℃	室温 Normal temperature	4℃	-20℃	
Mor	59.64	54.19	55.86	58.82	53.72	52.05	58.82	53.72	52.05	5.37
BZE	53.64	48.67	50.14	52.23	49.43	48.51	52.23	49.43	48.51	3.80

续表 6

毒品目标物 Drug targets	12 h			24 h			48 h			RSD/%
	室温 Normal temperature	4℃	−20℃	室温 Normal temperature	4℃	−20℃	室温 Normal temperature	4℃	−20℃	
O ⁶ -Mor	56.11	53.07	56.41	55.98	55.11	54.27	55.98	55.11	54.27	2.00
Coc	53.19	47.83	51.29	52.82	47.36	50.68	52.82	47.36	50.68	4.73
MA	54.81	51.85	50.28	55.43	48.63	51.21	55.43	48.63	51.21	5.20
MDA	52.32	43.97	46.57	49.92	49.45	47.33	49.92	49.45	47.33	5.02
MDMA	50.13	46.16	47.39	50.91	45.59	47.40	50.91	45.59	47.40	4.52
NK	49.96	45.27	48.43	49.98	45.01	46.39	49.98	45.01	46.39	4.65
K	52.06	49.20	50.35	50.30	47.62	47.81	50.30	47.62	47.81	3.27
Cod	51.40	47.96	49.03	52.21	46.88	49.64	52.21	46.88	49.64	4.20
F-K	50.32	44.51	48.60	51.11	45.85	47.63	51.11	45.85	47.63	5.03
Fen	56.81	53.02	54.16	56.91	51.46	54.50	56.91	51.46	54.50	3.99
methadone	58.27	52.83	56.45	60.31	55.35	58.79	60.31	55.35	58.79	4.43
PMMA	50.82	47.65	49.54	50.59	47.17	53.71	50.59	47.17	53.71	5.02
Norfentanyl	51.45	48.47	49.58	53.20	48.82	49.21	53.20	48.82	49.21	3.77
THC-COOH	51.04	39.57	51.23	52.13	47.40	53.13	52.91	47.24	54.19	9.13

2.3.5 实际样品分析

按照本实验方法选取某市 8 个大型污水处理厂进行污水中 16 种毒品目标物浓度测定, 结果如表 7 所示, 某市检出的主要毒品目标物为吗啡、甲基苯丙胺、可待因以及美沙酮。其中, 吗啡的浓度范围为 9.05—23.44 ng·L^{−1}, 甲基苯丙胺的浓度范围为 ND—23.29 ng·L^{−1}, 美沙酮的浓度范围为 ND—4.18 ng·L^{−1}。其余目标物均未检出。

表 7 8 份污水样品中 16 种目标物检测结果 (ng·L^{−1})

Table 7 Detection results of 16 drug targets in 8 wastewater samples (ng·L^{−1})

污水处理厂 Sewage works	A	B	C	D	E	F	G	I	J	K
Mor	19.91	15.53	13.01	14.57	19.86	16.94	9.05	16.13	15.19	23.44
BZE	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
O ⁶ -Mor	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
Coc	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
MA	3.13	4.37	1.99	1.91	3.38	3.27	ND.	7.01	ND.	23.29
MDA	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
MDMA	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
NK	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
K	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
COD	14.87	11.42	7.31	9.46	13.47	12.33	6.56	5.14	6.87	11.37
F-K	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
Fen	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
Methadone	2.97	2.55	2.58	1.8	4.18	3.36	1.18	ND.	ND.	3.11
PMMA	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
Norfentanyl	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.
THC-COOH	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.	ND.

ND.,未检出. ND., no detected.

3 结论(Conclusion)

本文通过比较不同固相萃取小柱对 16 中毒品目标物提取回收率的影响,建立了一种能同时检测生活污水中碱性和酸性毒品目标物的检测分析方法,并进行了完善的方法学验证.本方法使用 Oasis® HLB 3CC (60 mg) 固相萃取小柱提取回收率较高、基质效应影响较小、具有良好的选择性、重复性、重现性和准确性,能够成功应用于城市生活污水中相关毒品及其代谢物的测定.

参考文献 (References)

- [1] 王蕊,周潇,杨晓莹,等.污水中毒品检验技术研究[J].广州化工,2023,51(7):37-39,49.
WANG R, ZHOU X, YANG X Y, et al. Study on inspection technology of drugs in wastewater[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 51(7): 37-39,49 (in Chinese).
- [2] LIU S Y, YU W J, WANG Y R, et al. Tracing consumption patterns of stimulants, opioids, and ketamine in China by wastewater-based epidemiology[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(13): 16754-16766.
- [3] 刘培培,乔宏伟,陈捷,等.污水毒品监测技术在禁毒实战中的应用[J].警察技术,2022(5):14-18.
LIU P P, QIAO H W, CHEN J, et al. Application of sewage drug monitoring technology in drug control practice[J]. Police Technology, 2022(5): 14-18 (in Chinese).
- [4] 公安部国家卫生健康委员会国家药品监督管理局.关于将合成大麻素类物质和氟胺酮等 18 种物质列入《非药用类麻醉药品和精神药品管制品种增补目录》的公告[EB/OL].[2023-11-21].
- [5] 庞松颖,刘林,许玲颖,等.4-甲氧基甲基苯丙胺的红外光谱分析[J].中国公共安全(学术版),2020(1):120-122.
PANG S Y, LIU L, XU L Y, et al. Analysis of 4-methoxymethamphetamine by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. China Public Security (Academy Edition), 2020(1): 120-122 (in Chinese).
- [6] 于交远,王瑞花,常靖,等.液液萃取法分析血液中劳拉西泮[J].刑事技术,2020,45(4):383-386.
YU J Y, WANG R H, CHANG J, et al. Analysis of lorazepam in blood by liquid-liquid extraction[J]. Forensic Science and Technology, 2020, 45(4): 383-386 (in Chinese).
- [7] 李颖,黄鑫,邹子玉,等.固相萃取-超高效液相色谱串联质谱同时测定鸡粪 27 种抗生素[J].环境化学,2023,42(12):4185-4194.
LI Y, HUANG X, ZOU Z Y, et al. Simultaneous determination of 27 antibiotics in chicken manure based on solid phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(12): 4185-4194 (in Chinese).
- [8] 窦文渊,张国溢,姚智锴,等. QuEChERS-液相色谱串联质谱检测沉积物和污泥中精神活性药品残留[J].环境化学,2023,42(8):2659-2668.
DOU W Y, ZHANG G Y, YAO Z K, et al. Simultaneous determination of psychoactive drugs in sediment and sludge using QuEChERS extraction coupled with ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(8): 2659-2668(in Chinese).
- [9] SHAO X T, YU H, LIN J G, et al. Presence of the ketamine analog of 2-fluorodeschloroketamine residues in wastewater[J]. Drug Testing and Analysis, 2021, 13(9): 1650-1657.
- [10] 丁艳,乔宏伟,陈捷,等.在线固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测污水中氟胺酮等 21 种毒品及其代谢物[J].中国司法鉴定,2022(5):39-50.
DING Y, QIAO H W, CHEN J, et al. Simultaneous determination of 21 Illicit drugs and their metabolites including flourekamine in sewage by online SPE-UPLC-MS/MS[J]. Chinese Journal of Forensic Sciences, 2022(5): 39-50 (in Chinese).
- [11] 刘悦鑫,苏佳丽,李昕怡,等. UPLC-MS/MS 检测城市生活污水中的两种合成大麻素及其代谢产物[J].刑事技术,2023,48(3):228-234.
LIU Y X, SU J L, LI X Y, et al. UPLC-MS/MS detecting two synthetic cannabinoids and their metabolites in urban sewage from living[J]. Forensic Science and Technology, 2023, 48(3): 228-234(in Chinese).
- [12] 王叶,徐磊,徐鹏,等.污水中常见毒品的分析方法优化及验证[J].中国药科大学学报,2022,53(4):467-472.
WANG Y, XU L, XU P, et al. Optimization and validation of the analytical methods to detect common illicit drugs in sewage[J]. Journal of China Pharmaceutical University, 2022, 53(4): 467-472 (in Chinese).
- [13] 岳小春,邱景富,杨伟,等.三重四极杆液相色谱质谱法测定工作场所空气中 β -萘胺[J].环境化学,2023,42(7):2492-2495.
YUE X C, QIU J F, YANG W, et al. Determination of β -naphthylamine in workplace air by mass spectrometry with triple quadrupole liquid chromatography[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(7): 2492-2495(in Chinese).
- [14] 邹佳佳,杨乾展,代磊,等.超高效液相色谱串联三重四极杆质谱法测定药用铝箔中 34 种芳香伯胺[J].环境化学,2023,42(5):1763-1766.
ZOU J J, YANG Q Z, DAI L, et al. Determination of 34 primary aromatic amines in medicinal aluminum foil by ultra performance liquid chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(5): 1763-1766 (in Chinese).
- [15] Official Journal of the European Communities. Implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results[EB/OL].[2023-11-21].
- [16] 向平.污水毒品监测技术:进展、挑战与展望[J].中国司法鉴定,2012,124(5):17-21.
XIANG P. Monitoring technology of durgs in sewage: IProgress, challenges and prospects[J]. Chinese Journal of Forensic Sciences, 2022(5): 17-21(in Chinese).