

药物和个人护理产品分析检测方法研究进展

曹红燕¹, 郑士珺^{2,3}, 马倩茹^{1,2}, 任泽帅¹, 宋益飞^{1,2}, 叶典娜^{2,3}, 陈麟¹

¹上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海

²上海赫即科技有限公司, 上海

³上海理工大学中英国际学院, 上海

收稿日期: 2024年4月8日; 录用日期: 2024年5月23日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

药物和个人护理产品(Pharmaceutical and Personal Care Products, PPCPs)是一种新兴污染物, 在日常生活中被广泛使用, 导致它们可以通过污水排放、废水处理不完全、医疗废物处理等途径进入环境中, 对生态系统和人类健康产生负面影响。因此, 为了保护人类健康, 对PPCPs的分析检测方法的研究为环境监测和保护提供了重要支持。本文综述了PPCPs各类检测方法的研究进展, 包括介绍了PPCPs的危害, 对其检测的方法以及各种检测方法的优缺点, 并对未来发展进行展望。

关键词

药物和个人护理产品, 分析, 检测, 环境保护

Advances in Analytical Detection Methods for Pharmaceuticals and Personal Care Products

Hongyan Cao¹, Shijun Zheng^{2,3}, Qianru Ma^{1,2}, Zeshuai Ren¹, Yifei Song^{1,2}, Dianna Ye^{2,3}, Lin Chen¹

¹School of Optical Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

²Shanghai Heji Technology Company, Shanghai

³The Sino-British College, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Apr. 8th, 2024; accepted: May 23rd, 2024; published: May 31st, 2024

Abstract

Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) are emerging pollutants that are widely

文章引用: 曹红燕, 郑士珺, 马倩茹, 任泽帅, 宋益飞, 叶典娜, 陈麟. 药物和个人护理产品分析检测方法研究进展[J]. 物理化学进展, 2024, 13(2): 175-184. DOI: 10.12677/japc.2024.132021

used in daily life, leading to the fact that they can enter the environment through sewage discharge, incomplete wastewater treatment, and medical waste disposal, negatively affecting ecosystems and human health. Therefore, in order to protect human health, the study of analytical detection methods for PPCPs provides important support for environmental monitoring and protection. This paper reviews the research progress of various detection methods for PPCPs, including an introduction to the hazards of PPCPs, the methods for their detection and the advantages and disadvantages of various detection methods, as well as an outlook on the future development.

Keywords

Pharmaceutical and Personal Care Products, Analysis, Detection, Environmental Protection

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

药物和个人护理品(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)是指在日常生活中广泛使用的药物和个人护理产品, 主要包含两大类, 一类是各种处方药和非处方药, 如抗生素、类固醇、消炎药、镇静剂、止痛药、减肥药等, 另一类是个人护理用品, 如化妆品、发胶、染发剂人工合成麝香、香皂等[1]。PPCPs 的存在源于人类和动物使用这些产品后, 通过排泄物、废水等排放到污水处理厂, 污水处理厂对其去除效果不佳, 排进环境中。虽然这类物质在环境中浓度含量很低, 通常在 $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ 水平[2], 但其具有较强的持久性、生物活性和生物累积性[3] [4]等, 并且能在自然界中稳定存在, 难生物降解, 若长期暴露于人体或水生、陆生生物体, 将会给人类健康和生态环境带来巨大的潜在危险[5] [6] [7] [8] [9]。

抗生素目前被认为是对人体健康及生态安全威胁最大的新型污染物之一, 应用于各个行业, 其可以分为很多类别: β -内酰胺类抗生素、大环内酯类、喹诺酮类、四环素类等。据 2013 年统计数据, 在中国, 抗生素的使用量达到 16.2 万吨[10], 人均年消费量约 138 g, 是抗生素使用量最多的国家。抗生素类药物给人类生产生活带来了便利, 但抗生素类药物污染问题也随之而来。大量使用抗生素导致其通过多种途径进入环境, 长期积累可能对生态安全和人体健康带来严重威胁。研究发现, 即使在低浓度下, 抗生素也可能对水生生物产生有害影响[11]。除了抗生素外, 其它种类的 PPCPs 同样被人类或者动物使用, 这些物质普遍存在于地表水、沉积物、废水中甚至饮用水中等。广州自来水和瓶装水中曾检测到三氯生的存在, 浓度分别高达 14.5 和 9.7 ng/L [12]。人工合成麝香是一类香料物质, 主要用作各种化妆品和洗涤用品的添加。有报道, 曾在中国西南成都地区的母乳样品中检测出人工麝香, 其脂质含量小于 1.4~16.5 ng/g 。因此, PPCPs 与人类日常生活息息相关。研究 PPCPs 的检测技术, 对于了解其在环境中的浓度、对其实施有效管控具有重要意义。

2. PPCPs 的检测方法

由于 PPCPs 污染物在环境中含量低, 强极性与热不稳定性及环境基质的复杂性, 使得 PPCPs 的检测难度增加。检测 PPCPs 污染物常用的方法主要有以气相色谱和液相色谱为基础的技术, 色谱和质谱联用技术, 电化学方法、毛细电泳法以及利用太赫兹结合生物传感器技术等。以下章节主要介绍了这几种检

测技术的研究现状, 分析其优缺点并提出展望。

2.1. 色谱质谱联用技术

2.1.1. 气相色谱法(Gas Chromatography, GC)

气相色谱法(Gas Chromatography, GC)是一种常用的分离和分析化合物的技术, 是基于移动气相通过静止相的运动, 以及移动气相和静止气相之间混合组分不同分布, 而且载体气体和检测器本身不需要分离[13], 是一个分析速度快、分离效率高的分离分析方法。GC多应用于石油化学工业的原料和产品分析, 农药残留以及环境中挥发性和半挥发性有机污染物的分离分析[14], 可以同时进行定性和定量分析, 灵敏度较高并且能满足痕量有机物的分析要求, 还能有效排除基质干扰[5], 但无法对待测组分的结构进行确定。随着质谱技术的发展, 将气相色谱与质谱联用(Gas Chromatography Mass Spectrometry, GC-MS), 该技术以多电子轰击(Electro Impact Ionization, EI)为离子源, 形成稳定的碎片离子, 具有范围较广的应用质谱库和较好的分离能力, 在多组分检测分析方面有明显优势[14], 同时结合了GC的分离能力和质谱的特异性。Aznar [15]等人通过超声辅助萃取(UAE)结合GC-MS对土壤中15种药物化合物(8种非甾体药、1种抗癫痫药、一种B受体阻滞剂和一种抗抑郁药)进行检测分析, 检出限为0.14 ng/g~0.65 ng/g。在测定环境土壤样品中痕量水平的人类药物, 仍然需要新的、简单、可靠的多类分析方法。Kumirska [16]等人建立了一种通过一次分析同时检测土壤中20种药物(8种非甾体抗炎药、5种雌激素、2种抗癫痫药、2种B受体阻滞剂和3种抗抑郁药)污染物的分析方法, 改进了UAE程序, 并通过GS-MS离子监测(SIM)模式下进行测定, 检出限达到0.3~0.7 ng/g。该方法能够在一次运行中确定上述五种人类药物, 所应用的提取程序以及在硅胶柱上纯化获得的提取物, 使得9种药物取得较好的回收效果, 可以成为识别和量化土壤基质中人类药物的工具。目前传统的检测方法和色谱柱大部分存在定量不准确或定性难度大等问题, 并且对PPCPs中个人护理产品检测的研究比较少, 张鹏[17]等人研究了一种由非极性3D刚性结构和柔性结构两部分组成的新型色谱柱固定相, 该固定相联合超声辅助溶剂萃取-GC-MS定量分析了22种染发剂成分, 不同极性的分析物在该色谱柱上都达到了基线分离。该方法具有良好的灵敏度和精密度, 可以用于染发剂中限用和禁用成分含量的测定。

2.1.2. 液相色谱法(Liquid Chromatography, LC)

液相色谱法(Liquid Chromatography, LC)是以液体为流动相, 以固体或涂有固体表面的液相作为静相, 并且流动相会参与组分的分离过程的色谱法。其操作原理是利用混合物中的单一组分对流动相和固定相的亲合力不同, 当改变流动相的组成时, 混合物中的组分在色谱中的保留值和选择性不同, 这些差异可以分离不同的样品。LC更适用于分析高沸点、难挥发、热稳定性差的化合物。传统的液相色谱法已经无法满足实际检测的需求, 将液相色谱法与质谱法以及样品处理技术联用, 以便获得更高效的检测结果。目前常用的联用技术有液相色谱-串联质谱(Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, LC-MS/MS) [18]、高效液相色谱-串联质谱(High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, HPLC-MS/MS) [19]、超高效液相色谱-串联质谱(Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, UPLC-MS/MS) [20]、超高效液相色谱-串联质谱(Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, UHPLC-MS/MS) [23]等, 具体见表1。

串联质谱法是利用不同样品的荷质比进行分析和测定, 通过质谱图的峰面积可得样品的含量, 与普通质谱法相比, 可以得到稳定的数据结果, 避免误差造成的干扰。将液相色谱法与串联质谱法联用, 能够有效提高样品的检测限。同时随着样品预处理技术的不断改进, LC-MS/MS应用的范围越来越广。Tanoue [18]等人建立了一种测定鱼血浆和全身组织中72种PPCPs的简便分析方法, 前期通过超声辅助和

氧化锆涂层硅胶小柱提取、净化处理样品,再使用 LC-MS/MS 定量检测,检出限都比较低(0.0077~0.93 ng/mL, 0.022~4.3 ng/g),回收率为 70%~120%。这种方法足够准确、灵敏和快速,可以对野生鱼类样品中的 PPCPs 残留进行综合评估,并有助于未来的风险评估。固相萃取法是近年来发展起来的样品预处理方法,其是通过样品与吸附剂的相互作用分离出不含或含较少杂质的被测物,可通过多次萃取过程达到分离复杂样品的目的。与传统的液液萃取法相比,分析物的回收率得到有效提高。刘娴静[19]等人通过优化固相萃取(SPE)与 HPLC-MS/MS 的参数,对水体中的 26 种 PPCPs 进行检测,选用了综合性能较好的 Oasis HLB 固相萃取柱,检出限为 0.007~1.78 ng/L,回收率为 52.28%~115.24%。该方法可满足水体中 PPCPs 的检测分析要求。曾永福[20]等人对植物中残留的 PPCPs 检测以及 PPCPs 在芽苗菜中迁移规律的分析时,建立一种基于超高效相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)的方法,使用 HLB 萃取小柱对样品体内 PPCPs 进行富集进化,该方法实现了植物体内 27 中 PPCPs 残留的定性定量分析,检出限为 0.01~0.3 ug/kg,平均回收率为 80.8%~122.3%。这种分析方法具有节约成本,分析速度快,准确度及灵敏度较高,并且能满足植物中化合物的多残留分析以及环境监测。

四极杆法是一种通过对被测样品离子的荷质比的测定来进行分析的方法,具有结构简单、体积小、重量轻、扫描速度快等优点。四极杆法包含多重四极杆法和离子阱等方法,可以直接对被测离子进行二级分析,避免了多次质谱串联的繁琐步骤。Zhang [21]等人采用冷冻干燥与液相色谱-串联四极杆质谱(LC-MS/MS)结合技术同时检测出地表水中 38 种 PPCPs,检出限为 0.2 ng/L (咖啡因)~0.17 mg/L (格列苯脲),回收率为 40% (磺胺嘧啶)~124.4% (氟甲喹)。所开发的方法减少了劳动力、材料的消耗,并成功地应用于地表河水、水库水和污水处理厂出水。Sunyer-Caldú [22]等人建立了一种液相色谱-四极杆-线性离子阱-质谱/质谱联用技术(LC-QqLIT-MS/MS)定量分析生菜中 55 种 PPCPs 的方法,实现检出限低至 0.04~0.8 ng/g dw,回收率高为 80%~120%。该方法更简单、更快速、更灵敏,已经成功应用于两种土壤成分和两种灌溉方式下田间种植的生菜中目标 PPCPs 的含量测定。孙慧婧[23]等采用大体积直接进样结合超高效液相色谱-三重四级杆质谱法(UHPLC-MS/MS)检测水环境中 145 种 PPCPs,通过 C18 柱进行色谱分离,内标法定量,方法检出限 0.015~5.515 ng/L。回收率在 80.4%~128%。

Table 1. Application of chromatography-mass spectrometry in the detection of PPCPs

表 1. 色谱质谱联用技术在 PPCPs 检测中应用

介质	PPCPs	检测方法	处理方法	检出限	回收率
土壤[15]	15 种药物(4 类)	GC-MS	UAE	0.14~0.65 ng/g	-
土壤[16]	20 种药物(5 类)	GC-MS	UAE	0.3~1.7 ng/g	-
染发剂[17]	22 种染发剂中限用和禁用成分	新型 3D 色谱柱的 GC-MS	UAE	15~115 ug/g	89.2%~103.2%
鱼血浆和全身组织 [18]	72 种 PPCPs	LC-MS/MS	UAE	0.022~4.3 ng/g 0.022~4.3 ng/g	70%~120%
地表/下水[19]	26 种 PPCPs	HPLC-MS/MS	SPE	0.007~1.78 ng/L	52.28%~115.24%
芽苗菜[20]	27 种 PPCPs	UPLC-MS/MS	SPE	0.01~0.3 ug/kg	80.8%~122.3%
地表水[21]	38 种 PPCPs	液相色谱-串联四极杆质谱 (LC-MS/MS)	冷冻干燥	0.2~0.17 mg/L	40%~124.4%
生菜[22]	55 种 PPCPs	LC-QqLIT-MS/MS	-	0.04~0.8 ng/g	80%~120%
地表水/饮用水[23]	145 种 PPCPs	超高效液相色谱-三重四级杆质谱 (UHPLC-MS/MS)	-	0.015~5.515 ng/L	80.4%~128%

对于 PPCPs 的检测,液相色谱联用技术是最常用的方法,该方法具有高灵敏度、高准确率等优点,并且能够实现对复杂样品的分析,满足了环境领域对 PPCPs 的检测,但实验操作复杂,成本高,并且需要大型仪器。

2.2. 电化学传感器

电化学传感器是一种利用电化学原理实现化学分析的传感器。其通过测量在电化学反应中产生的电流、电压或电荷变化来检测和测量目标物质的浓度或其他相关参数。对于电化学传感器来说,选择合适的活性电极材料至关重要,适用于传感器的纳米材料需具有强导电性、高稳定性以及良好的生物相容性。李瑞[24]通过制备金属纳米复合材料,构成性能优异的电化学传感器,实现了对抗生素残留物的高灵敏检测,最低检测限达到 0.0034 μM ,并成功用于人血清中抗生素的检测,该传感器具有高灵敏度,低检测限、强抗干扰能力的特性。Olga [25]等人设计了一种金纳米颗粒修饰的碳电极材料,通过方波伏安法检测大环内酯类抗生素,检出限在 0.045~1.43 $\mu\text{g/ml}$,与使用未修饰的电极材料相比,该方法可以进一步改善检测结果。

近几年,为了对电化学分析方法进行改进,引入酶、抗体等,作为受体,与普通的电化学分析方法相比,具有较高的特异性。特别是在对抗生素类药物进行检测时,不同的抗生素结构与受体相结合会产生不同强度的生物信号。Pan [26]等人设计一个基于分子印迹聚合物(Molecularly Imprinted Polymer, MIP)的电化学传感器,选择了能与大环内酯类化合物中的顺式二醇基团形成硼酸酯的噻吩类化合物作为功能单体,用于检测阿奇霉素,检测限为 0.12 μM 。这种电化学传感器具有良好的高选择性和灵敏度,可用于构建多种大环内酯类抗生素的传感器。MIP 和纳米结构复合材料组成的传感器结合了 MIP 的高选择性与纳米材料的电、光学性质,具有巨大的传感潜力[27]。伍永梅[28]等人构建了一种新型电化学适配体传感器,通过引入阳离子多肽和 G-四链体 DNA 酶组装得到高活性的 G4 DNAzymepeptide 复合物,实现对牛奶中卡那霉素的特异性检测,检测限 0.02 pmol/L 。

2.3. 毛细管电泳法(Capillary Electrophoresis, CE)

毛细管电泳法(Capillary Electrophoresis, CE)是一种高效分离技术,利用毛细管作为分离柱,电场作为分离驱动力,根据化学物质在电场中的迁移速率不同来实现样品分离和定量分析。该方法具有成本低、检测速度快等优点。其可以用来替代 LC-MS 测定 PPCPs 的方法。Valimaña-Traverso [29]等人测定了杜洛西汀和益康唑以及两者混配对大型水蚤的毒性,用 CE 测量出最低检出限为 0.4 mg/L 。这项研究需要有能够确定对映体的单独浓度的分析工具,而毛细管电泳法具有效率高、分析时间短、更换手性选择剂灵活性高以及试剂样品消耗量低等特点,是实现对映体分离的最有力的技术之一。

毛细管电泳存在样品注入体积小、用于吸光度检测的光路长度短等问题,难以实现对 PPCPs 的超痕量检测。因此,出现了利用毛细管电泳法与其他检测技术联用的方法。李兴华[30]等人建立了高效毛细管电泳(HPCE)-紫外检测法,实现对三种抗肿瘤药物的快速分离测定,检出限的范围为 0.05 $\mu\text{g/ml}$ ~0.1 $\mu\text{g/ml}$,加标回收率为 90.4%~103.8%。HPCE 结合了传统电泳技术和现代微柱分离技术,操作更简便、分离效率更高、速度更快,可以实现从小分子到大分子,从带电物质到中性物质的分离。

近年来,研究人员对毛细管电泳法进行了进一步的改进,通过对样品进行富集以达到更好的检测结果。例如场放大样品堆积毛细管法、微流控芯片法、固相萃取-胶束电动毛细管色谱法等。LI [31]等人设计了一种将二极管阵列检测器与场放大进样-毛细管电泳法(FASI-CZE)联用的方法,对水体中 6 种抗生素残留进行分析,将样品以-10 kV 的注入电压注入毛细管内,在 35 分钟内 6 种抗生素被完全分离,该方法的检出限达到 0.02 mg/L ~0.05 mg/L ,与单独的毛细管电泳法相比,灵敏度有很大的提高。这为环境样品中抗生素残留的分析提供了一种更简单、快速的方法。李兴华[32]利用固相萃取-胶束电动毛细管

色谱法检测水中的 β -内酰胺类抗生素，采用不同纳米材料吸附分离样品中的其他杂质，提取样品中内酰胺类抗生素，达到了富集的作用，检出限达到 0.8 ng/ml~200 ng/ml，实现高灵敏度检测。毛细管电泳法是一种低成本、灵活的分析方法，但目前在 PPCPs 的检测中还没有得到广泛的研究。

2.4. 太赫兹技术

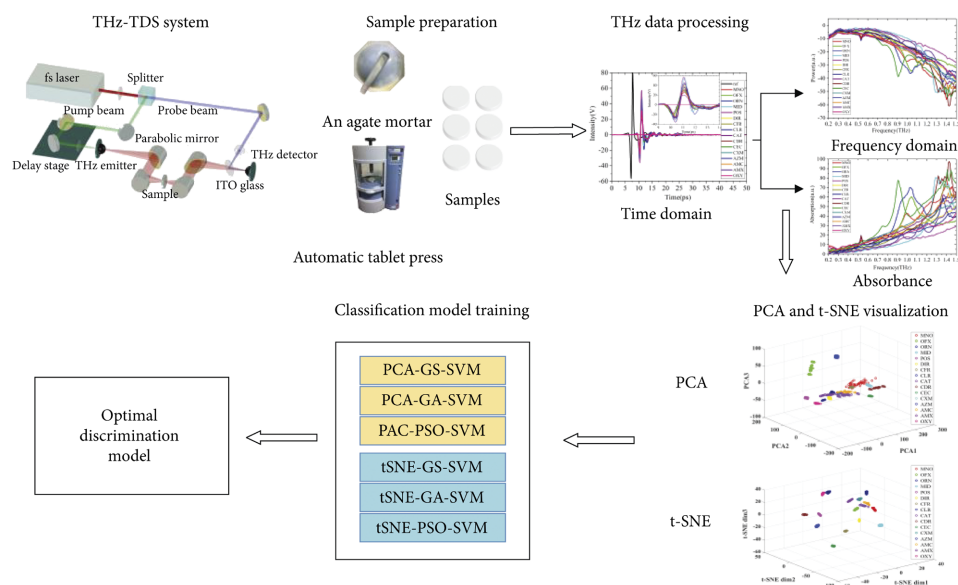


Figure 1. Experimental layout of a terahertz spectral analysis system in reference [36]

图 1. 太赫兹光谱分析系统的实验布局[36]

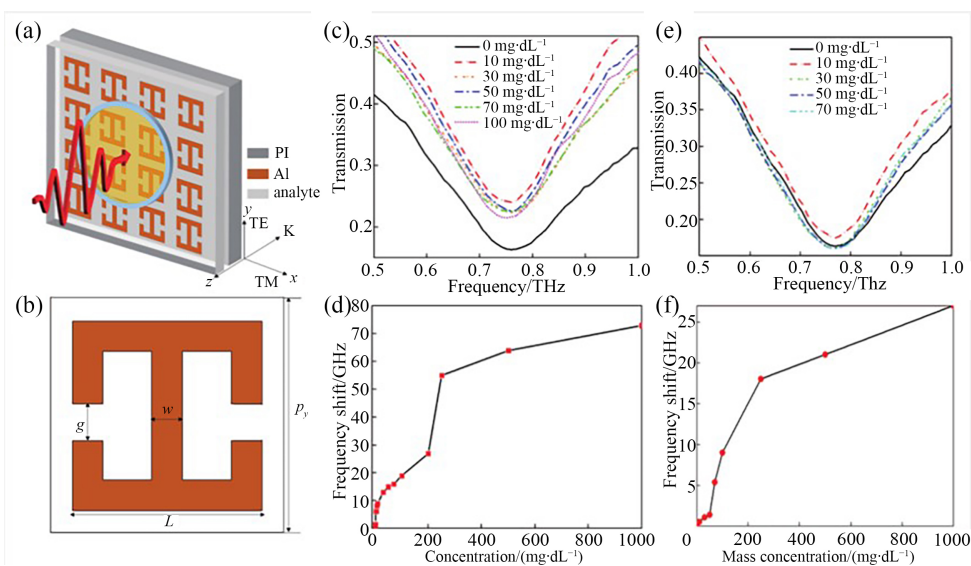


Figure 2. Metasurface based on symmetric open rings. (a) Schematic of the three-dimensional structure; (b) Schematic of the unit structure; (c) Transmission curves of furazolidone solutions from 10 to 100 mg/dL; (d) Variation of frequency shift with mass concentration of furazolidone; (e) Transmission curves of 10~100 mg/dL solutions of furazolidone; (f) Variation of frequency shift with mass concentration of furazolidone in reference [37]

图 2. 基于对称开口环的超表面。(a) 三维结构示意图；(b) 单元结构示意图；(c) 10~100 mg/dL 的呋喃唑酮溶液的透射曲线；(d) 频移量随呋喃唑酮质量浓度的变化关系；(e) 10~100 mg/dL 的呋喃妥因溶液的透射曲线；(f) 频移量随呋喃妥因质量浓度的变化关系[37]

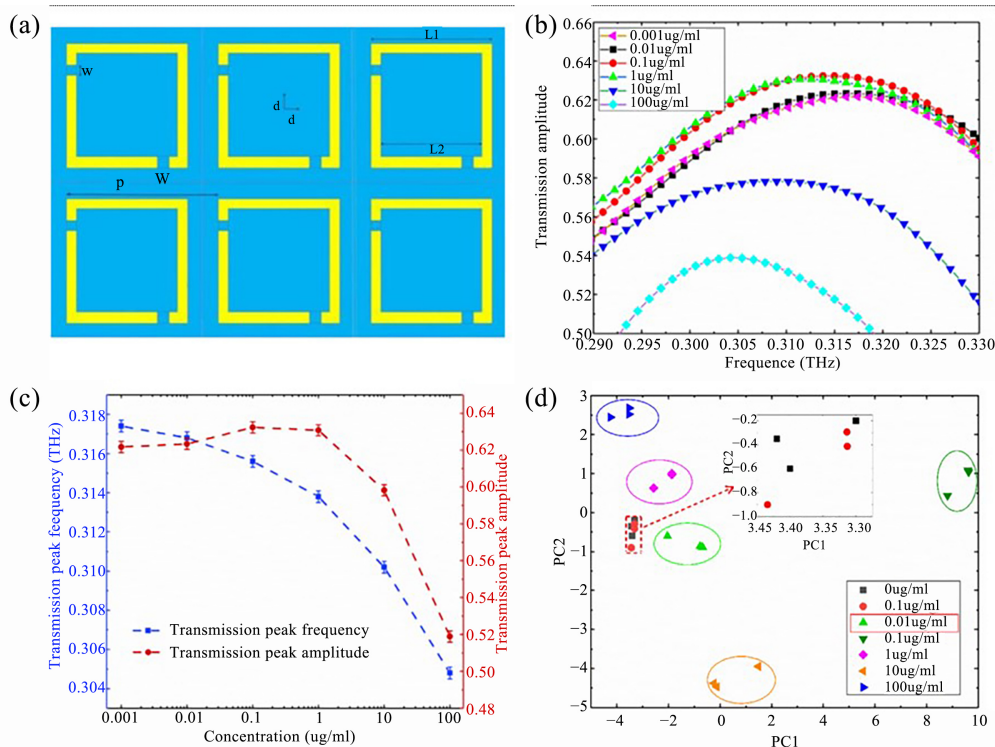


Figure 3. (a) Microstructure of the metamaterial; (b) Experimental transmission spectra of different concentrations of norfloxacin on the metamaterial; (c) Relationship between the amplitude of the experimental transmission peaks (red line) and the frequency of the transmission peaks (blue line) and the concentration of the norfloxacin; (d) 2D scores plots of the first two PCs of the terahertz transmission amplitude spectra in reference [38]

图 3. (a) 超材料的微观结构; (b) 不同浓度诺氟沙星在超材料上的实验透射谱; (c) 实验透射峰幅度(红线)与透射峰频率(蓝线)和诺氟沙星浓度之间的关系; (d) 太赫兹透射振幅光谱前两个 PC 的二维得分图[38]

太赫兹是位于电磁波谱中的微波与光波之间, 波长为 0.03~3 mm, 频率在 0.1~10 THz 范围内的电磁波[33]。由于其具有频率范围宽、能量低、穿透率高、指纹光谱等特性[34] [35], 太赫兹技术已经被广泛应用于食品安全、生物医药以及生物组织识别等领域。Guo [36]等人提出了一种太赫兹技术与化学计量技术相结合的方法, 如图 1 所示, 实现了对 16 种抗生素的鉴定识别。通过计算 16 种抗生素的时域光谱和吸收光谱, 并使用主成分分析方法和标准正态分布随机邻域嵌入进行降维, 最后将降维后的数据输入三种模型进行模式识别, 平均预测准确率最高达 99.91%。因此, 这种新型的结合方法在药物检测方面具有巨大的潜力。

随着研究的进展, 用于检测样品的传统太赫兹光谱很难满足高灵敏度的需求, 特别是, 由于太赫兹波的波长与目标生物分子的大小不匹配, 导致电磁响应非常弱。超表面通常是二维人造超材料, 由具有独特电磁响应的周期性亚波长晶胞组成。使用超表面增强的本质是基于超表面结构等离子体共振峰的红移或蓝移, 实现对物质的定量检测。袁婷婷[37]等人提出了一种基于对称开口环结构的太赫兹超表面器件, 如图 2 所示, 实现了对两种不同浓度的呋喃唑酮和呋喃妥因溶液的痕量检测, 最低检测限达到 10 mg/dL, 有望应用到其它抗生素或者生化样品的检测。Li [38]等人设计了一种基于太赫兹光谱的超材料传感器, 如图 3 所示, 提取不同浓度下的太赫兹光谱数据, 并结合主成分分析方法, 能够有效地检测低浓度的诺氟沙星, 最低检出限为 0.01 ug/mL, 为食品基质中喹诺酮类抗生素残留的快速检测提供了理论和实验依据。

利用这种类型的传感器检测物质, 其检测下限还没有达到实际样品的浓度, 需要进一步提高传感灵敏度。近年来, 二维材料石墨烯被引入太赫兹波段。石墨烯是由二维蜂窝晶格结构排列的纯碳原子组成[39], 具有高导电性、优异的热导率以及良好的生物相容性[40] [41]等特点。通过将太赫兹超表面与石墨烯相结合, 这种复合材料具有综合优势, 可以显著增强传感器的灵敏度, 实现目标物质低痕量检测。石墨烯超表面传感器已经广泛应用于食品安全[42]、农药[43] [44] [45]、生物医学[46] [47] [48]等领域, 检测下限低至 fg/ml 水平, 有望应用于环境领域对 PPCPs 的检测。

3. 不同检测方法对比

表 2 为 PPCPs 不同检测方法的对比。其中, PPCPs 的检测方法主要以色谱质谱联用技术为主, 在实际检测过程中, 需要根据 PPCPs 的种类选择合适的检测方法, 以便快速进行定量分析。

Table 2. Advantages and disadvantages of analytical methods for the detection of PPCPs

表 2. PPCPs 检测分析方法的优缺点

检测分析方法	优点	缺点
气相色谱法	用于具有挥发性 PPCPs 的分析检测, 定性、定量能力比较好	分离能力低、成本高、操作复杂、需要大型仪器
液相色谱法	适用于大分子、沸点高的化合物检测, 检测灵敏度、准确度高	成本高、预处理要求高、耗材、操作复杂、需要大型仪器
电化学传感器	操作简单、检测时间短、成本低、小型便携	受物质干扰、对温度、PH 等环境条件敏感
毛细管电泳法	成本低、小样品量	灵敏度低、实际应用少
太赫兹技术	非破坏性、检测速度快、不需要预处理、	受水分干扰大、难以直接检测多种物质混合的样品

4. 总结

本文综述了检测 PPCPs 的各种方法, 其中, 色谱法、电化学传感器、毛细管电泳法这些方法虽然灵敏度强、精确度高、实用性好、应用范围广, 但在开展检测分析前需要经过样品预处理, 去除样品中的杂质, 处理过程繁琐, 检测时间较长, 成本高昂, 同时要求操作者受过专业的技能培训, 有实操经验; 太赫兹技术检测方法无需样品预处理过程, 且检测速度快、过程简单、检测下限低, 但是目前在对更多种混合 PPCPs 的样品中直接识别出含有的 PPCPs 种类的技术还不成熟。因此, 在未来, PPCPs 分析检测方法的研究将继续深入, 未来有望出现更多创新和高效的检测技术, 既能满足快速、高灵敏度, 又能在环境中检测出更多种类的 PPCPs。

致 谢

感谢上海市环境科学研究院孙丽老师, 周铭老师对本文的支持。

参考文献

- [1] Carball, M., Omil, F., Lema, J.M., *et al.* (2004) Behavior of Pharmaceuticals, Cosmetics and Hormones in a Sewage Treatment Plant. *Water Research*, **38**, 2918-2926. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.029>
- [2] 王竞茵, 蔡海振, 荣宏伟, 等. 不同 PPCPs 浓度对活性污泥系统微生物毒性的影响[J]. 中国给水排水, 2023, 39(23): 104-110.
- [3] 张照荷, 陈典, 赵微, 等. 水环境中药物与个人护理品(PPCPs)的环境水平及降解行为研究进展[J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 649-666.
- [4] 李雯雯, 李高清, 范黎明, 等. 长江口及其毗邻区域中 PPCPs 研究进展[J]. 环境保护, 2022, 50(20): 44-50.

- [5] 江静, 周清时. 水环境中 PPCPs 的危害与分析检测方法研究进展[J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2(6): 62-63.
- [6] 朱金浩, 张戈, 陈思宇, 等. 污水中 PPCPs 处理技术的研究进展[J]. 应用化工, 2024, 53(1): 190-194, 199.
- [7] Zhang, X.L., Jing, Y., Ma, L., *et al.* (2015) Occurrence and Transport of Synthetic Musks in Paired Maternal Blood, Umbilical Cord Blood, and Breast Milk. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **218**, 99-106. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2014.08.005>
- [8] 何林. 典型 PPCPs 污染物在水体中氧化降解的实验与理论研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2017: 1-103.
- [9] 李菊, 谢建军, 黄雪琳, 等. 人造麝香的危害性及其残留检测方法研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(2): 272-276.
- [10] Ying, G.G., He, L.Y., *et al.* (2017) China Must Reduce Its Antibiotic Use. *Environmental Science & Technology*, **51**, 1072-1073. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06424>
- [11] Bojarski, B., Kot, B. and Witeska, M. (2020) Antibacterials in Aquatic Environment and Their Toxicity to Fish. *Pharmaceuticals*, **13**, Article 189. <https://doi.org/10.3390/ph13080189>
- [12] Hu, X.G., Zhou, Q.X. and Luo, Y. (2010) Occurrence and Source Analysis of Typical Veterinary Antibiotics in Manure, Soil, Vegetables and Groundwater from Organic Vegetable Bases, Northern China. *Environmental Pollution*, **158**, 2992-2998. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.05.023>
- [13] 尹美琳, 张嘉琪, 冯焱, 等. PPCPs 类微量污染物去除的研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(2): 462-465.
- [14] 郎杭, 赵晓辉. 环境抗生素类药物污染物定性定量检测方法研究进展[C]//中国水利学会. 2023 中国水利学术大会论文集(第六分册). 郑州: 黄河水利出版社, 2023: 4.
- [15] Aznar, R., Sanchez-Brunete, C., Albero, B., Antonio Rodriguez, J. and Tadeo, J.L. (2014) Occurrence and Analysis of Selected Pharmaceutical Compounds in Soil from Spanish Agricultural Fields. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 4772-4782. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2438-7>
- [16] Kumirska, J., Lukaszewicz, P., Caban, M., *et al.* (2019) Determination of Twenty Pharmaceutical Contaminants in Soil Using Ultrasound-Assisted Extraction with Gas Chromatography-Mass Spectrometric Detection. *Chemosphere*, **232**, 232-242. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.164>
- [17] 张鹏, 李宽, 周进, 韩玮娜, 和永瑞. 新型 3D 色谱固定相结合气相色谱-质谱法测定染发剂中多种限用和禁用成分[J/OL]. 色谱, 2024: 1-6. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1185.O6.20240329.1514.002.html>, 2024-05-29.
- [18] Tanoue, R., Nozaki, K., Nomiya, K., *et al.* (2020) Rapid Analysis of 65 Pharmaceuticals and 7 Personal Care Products in Plasma and Whole-Body Tissue Samples of Fish Using Acidic Extraction, Zirconia-Coated Silica Cleanup, and Liquid Chromatography-Tandem mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1631**, Article ID: 461586. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461586>
- [19] 刘娴静, 梁存珍, 肖本益, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时检测水体中 26 种药物及个人护理品[J]. 环境化学, 2021, 40(2): 549-558.
- [20] 曾永福, 陈美芳, 邵雨, 等. 植物中 27 种典型药品及个人护理品多残留检测方法的建立及其在芽苗菜中迁移规律的分析[J]. 色谱, 2023, 41(5): 386-396.
- [21] Zhang, Y.Q., Lin, L.F., Li, Y., *et al.* (2021) Determination of 38 Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water by Lyophilization Combined with Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Methods*, **13**, 299-310. <https://doi.org/10.1039/D0AY02022B>
- [22] Sunyer-Caldu, A. and Diaz-Cruz, M.S. (2021) Development of a QuEChERS-Based Method for the Analysis of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Lettuces Grown in Field-Scale Agricultural Plots Irrigated with Reclaimed Water. *Talanta*, **230**, Article ID: 122302. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122302>
- [23] 孙慧婧, 张蓓蓓, 崔冬妮, 等. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定水中 11 大类 145 种药品和个人护理品[J]. 色谱, 2024, 42(1): 24-37.
- [24] 李瑞. 金属纳米复合材料修饰电化学传感器在疾病标记物和药物中的应用[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东药科大学, 2021.
- [25] Vajdle, O., Sekuljica, S., Guzsvany, V., Nagy, L., *et al.* (2020) Use of Carbon Paste Electrode and Modified by Gold Nanoparticles for Selected Macrolide Antibiotics Determination as Standard and in Pharmaceutical Preparations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **873**, Article ID: 114324. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114324>
- [26] Pan, Y., Shan, D., Ding, L.L., *et al.* (2021) Developing a Generally Applicable Electrochemical Sensor for Detecting Macrolides in Water with Thiophene-Based Molecularly Imprinted Polymers. *Water Research*, **205**, Article ID: 117670. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117670>
- [27] Wang, J.H., Liang, R.N. and Qin, W. (2020) Molecularly Imprinted Polymer-Based Potentiometric Sensors. *TrAC*

- Trends in Analytical Chemistry*, **130**, Article ID: 115980. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115980>
- [28] 伍永梅, 朱肖倩, 方娇, 白艳红. 基于改进 G-四链体 DNA 酶的电化学适配体传感器构建及卡那霉素高灵敏检测[J]. 轻工学报, 2023, 38(6): 62-69.
- [29] Valimana-traverso, J., Amariei, G., *et al.* (2019) Enantiomer Stability and Combined Toxicity of Duloxetine and Econazole on *Daphnia Magna* Using Real Concentrations Determined by Capillary Electrophoresis. *Science of the Total Environment*, **670**, 770-778. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.208>
- [30] 李兴华, 李甜, 段婕, 石红梅. 高效毛细管电泳-紫外检测法快速分离测定三种抗肿瘤药物[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(4): 753-758.
- [31] Li, X.H., Yang, Y.Q., Miao, J.J., *et al.* (2020) Determination of Sulfa Antibiotic Residues in River and Particulate Matter by Field-Amplified Sample Injection-Capillary Zone Electrophoresis. *Electrophoresis*, **41**, 1584-1591. <https://doi.org/10.1002/elps.202000122>
- [32] 李兴华. 环境水体中 β -内酰胺类抗生素的毛细管电泳检测新方法研究[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 河北医科大学, 2020.
- [33] 罗小青, 黄文礼, 王彬旭, 等. 基于石墨烯超表面天线的太赫兹动态相位调控及波束扫描[J]. 集成技术, 2023, 12(4): 77-90.
- [34] Kawase, K., Ogawa, Y., Watanabe, Y. and Inoue, H. (2003) Non-Destructive Terahertz Imaging of Illicit Drugs Using Spectral Fingerprints. *Optics Express*, **11**, 2549-2554. <https://doi.org/10.1364/OE.11.002549>
- [35] Ho, L., Pepper, M. and Taday, P. (2008) Terahertz Spectroscopy Signatures and Fingerprints. *Nature Photonics*, **2**, 541-543. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.174>
- [36] Guo, J., Deng, H., Liu, Q.C., *et al.* (2020) A Reliable Method for Identification of Antibiotics by Terahertz Spectroscopy and SVM. *Journal and Spectroscopy*, **2020**, Article ID: 8811467. <https://doi.org/10.1155/2020/8811467>
- [37] 袁婷婷, 吴靖文, 薄艳华, 等. 基于太赫兹超表面传感器的硝基咪唑类药物痕量检测[J]. 光学学报, 2023, 43(7): 171-179.
- [38] Li, B., Bai, J.P. and Zhang, S.J. (2021) Low Concentration Noroxin Detection Using Terahertz Spectroscopy Combined with Metamaterial. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **247**, Article ID: 119101. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119101>
- [39] Liang, L.J., Cao, X., Zhang, Y.G., *et al.* (2024) Graphene and Gold Nanoparticles Integrated Terahertz Metasurface for Improved Sensor Sensitivity. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **156**, Article ID: 115842. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2023.115842>
- [40] Zhou, R.Y., Wang, C., Huang, Y.X., *et al.* (2021) Label-Free Terahertz Microfluidic Biosensor for Sensitive DNA Detection Using Graphene-Metasurface Hybrid Structures. *Biosensors and Bioelectronics*, **188**, Article ID: 113336. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113336>
- [41] Rodrigo, D., Limaj, O., Janner, D., *et al.* (2015) Mid-Infrared Plasmonic Biosensing with Graphene. *Science*, **349**, 165-168. <https://doi.org/10.1126/science.aab2051>
- [42] Wu, G.F., Wang, W., Zhang, R., *et al.* (2023) Metamaterial Graphene Sensors for the Detection of Two Food Additives. *Optics Express*, **31**, 32162-32171. <https://doi.org/10.1364/OE.498639>
- [43] Xu, W.D., Hang, X.Y., Zhou, R.Y., *et al.* (2020) Metamaterial-Free Flexible Graphene-Enabled Terahertz Sensors for Pesticide Detection at Bio-Interface. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 44281-44287. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11461>
- [44] Lang, T.T., Xiao, M.Y. and Cen, W.Y. (2023) Graphene-Based Metamaterial Sensor for Pesticide Trace Detection. *Biosensors-Basel*, **13**, Article 560. <https://doi.org/10.3390/bios13050560>
- [45] Yang, M.S., Yao, H.Y., Lu, Y.Y., *et al.* (2022) Graphene-Integrated Toroidal Resonance Metasurfaces Used for Pico-gram-Level Detection of Chlorothalonil in the Terahertz Region. *Optics Express*, **30**, 34034-34042. <https://doi.org/10.1364/OE.464346>
- [46] Xiao, M.Y., Lang, T.T., Ren, Z., *et al.* (2022) Flexible Graphene-Based Metamaterial Sensor for Highly Sensitive Detection of Bovine Serum Albumin. *Applied Optics*, **61**, 10574-10581. <https://doi.org/10.1364/AO.476391>
- [47] Lee, S.H., Choe, J.H., Kim, C., *et al.* (2020) Graphene Assisted Terahertz Metamaterials for Sensitive Bio-Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **310**, Article ID: 127841. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127841>
- [48] Xu, R.C., Bing, P.B., Yan, X., *et al.* (2023) Graphene-Assisted Electromagnetically Induced Transparency-Like Terahertz Metabiosensor for Ultra-Sensitive Detection of Ovalbumin. *Photonics*, **10**, Article 67. <https://doi.org/10.3390/photonics10010067>