

# 水环境中26种类固醇激素的分析方法研究

孙娟,何青青,徐荣,宋祖华

(江苏省南京环境监测中心,江苏 南京 210013)

**摘要:**建立了固相萃取-超高效液相-串联质谱法同时测定水环境中26种类固醇激素的分析方法。明确了取样体积为500 mL, Cleanert PEP为富集柱,乙酸乙酯为洗脱剂,甲醇为溶剂进行提取操作。选择了正离子模式,以0.1%甲酸/甲醇-水为流动相,负离子模式以0.1%氨水/乙腈-水为流动相,试样经Acquity™ UPLC BEH C18色谱柱分离后,选用质谱检测模式进行定性、定量分析。通过方法验证,26种类固醇激素的方法检出限为0.3~1.5 ng/L,测定下限为1.2~6.0 ng/L,代表性样品测定结果的相对标准偏差为2.6%~13.7% ( $n=6$ ),加标回收率为71.2%~121%。该方法操作便捷,灵敏度高,精密度和准确度良好,可适用于水环境中多种痕量、超痕量类固醇激素的定性定量分析。

**关键词:**水环境;类固醇激素;固相萃取;超高效液相色谱;串联质谱

中图分类号:X832; O657.63

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2019)06-0018-06

## Research on the Analysis Method of 26 Steroid Hormones in Water Environment

SUN Juan, HE Qing-qing, XU Rong, SONG Zu-hua

(Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

**Abstract:** In this paper, an analytical method was developed for simultaneous determination of 26 kinds of steroid hormones in water environment by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. A 500 mL sample was extracted by passing it through a Cleanert PEP column, target analytes were eluted from the SPE column by ethyl acetate. A solvent exchange is necessary to avoid incompatible with solid phase, so methanol was used as the final solvent. The target analytes were separated by Acquity™ UPLC BEH C18 chromatographic column and the matched mass spectrometry detection mode was selected for qualitative and quantitative analysis. Positive ion mode was selected with methanol-water as mobile phase and negative ion mode with acetonitrile-water as mobile phase. Method validation results showed that the detection limits of 26 kinds of steroid hormones were between 0.3~1.5 ng/L, the lower limits were between 1.2~6.0 ng/L, the relative standard deviations of representative samples were between 2.6%~13.7% ( $n=6$ ), and the standard recovery rates were between 71.2%~121%. The results indicated that this method was convenient, sensitive, precise and accurate. So it could be used for qualitative and quantitative analysis of steroid hormones in water environment.

**Key words:** Water environment; Steroid hormones; Solid phase extraction; Ultra performance liquid chromatography; Tandem mass spectrometry

类固醇激素包括雌激素、雄激素、孕激素和皮质激素4大类,因在免疫调节、皮肤疾病治疗及生育控制等方面具有显著药物作用而被广泛使用<sup>[1-2]</sup>。环境中类固醇激素主要来源于生物体排泄物及人工合成激素,经过自然或人为途径进入大气、水体或土壤中,持续地干扰生物体内分泌<sup>[3]</sup>。研究表明<sup>[4]</sup>,当水体中雌激素质量浓度为5~6 ng/

L,可致使水中鱼类灭绝。水环境是所有生物体赖以生存的重要资源,也是污染物在环境中的主要载体,类固醇激素经过持续输入和长期存在直接影响到水环境安全<sup>[5-6]</sup>。因此,建立灵敏度高、选择性好、精准快速的水环境中多种类固醇激素同时测定的分析方法具有重要意义。

目前,水环境中类固醇激素的分析方法主要有

收稿日期:2019-08-19;修订日期:2019-09-15

基金项目:2018年南京环保科研基金资助项目(201801)

作者简介:孙娟(1983—),女,高级工程师,本科,从事环境监测理化分析与质量管理工作。

气相色谱-串联质谱法<sup>[7-9]</sup>、放射性免疫法、酶联免疫法和液相色谱-串联质谱法<sup>[10-15]</sup>。因目标物挥发性较弱,采用气相色谱-串联质谱法,需要对样品进行复杂的衍生化;放射性免疫法和酶联免疫法属于生物技术,因容易受样品中共存物质干扰而需要进行较烦琐的萃取、分离等预处理,更适用于微量分析;超高效液相色谱-三重四极杆质谱法可显著降低样品和试剂的消耗量,避免衍生化带来的副反应及多步预处理造成的损失,极大提高分析的分度、灵敏度和精准度。因此,根据类固醇激素种类繁多、结构相似、浓度较低、干扰不明等特点,配制 ng/L 质量浓度水平的标准溶液,通过空白水样加标实验确定固相萃取预处理与色谱质谱条件,并选取代表性水环境样品进行方法学验证。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

仪器: Waters Acquity™ 系列超高效液相色谱仪,配有 Acquity™ UPLC BEH C18 液相色谱柱(100 mm × 2.1 mm × 1.7 μm, 美国沃特世公司); SCIEX API 4000 + 型三重四极杆串联质谱仪,配有电喷雾电离源(ESI)和大气压化学电离源(APCI)(美国 AB 公司); Auto Vap S8 Plus 型自动氮吹仪(美国 ATR 公司); GX-274 ASPEC 型全自动固相萃取仪(美国吉尔森公司); Qasis HLB 500 mg/6 mL 型小柱(美国沃特世公司); Cleanert PEP 500 mg/6 mL 型小柱(天津艾杰尔公司); Supelclean LC-18 500 mg/6 mL 型小柱(美国色谱科公司); Milli-Q Reference 型超纯水机(美国密理博公司)。

试剂:标准物质包括 6 种雄激素(群勃龙、诺龙、雄烯二酮、睾酮、甲基睾酮、康力龙), 6 种孕激素(炔诺酮、孕酮、羟孕酮、左炔诺孕酮、醋酸甲地孕酮、醋酸甲羟孕酮), 7 种雌激素(雌三醇、雌二醇、炔雌醇、己烯雌酚、雌酮、己烷雌酚、戊酸雌二醇), 7 种糖皮质激素(泼尼松、氢化泼尼松、地塞米松、倍他米松、醋酸泼尼松龙、醋酸氢化可的松、六甲强龙), 纯度 95.4% ~ 99.9%, 均购自德国 Dr.

Ehrensorfer 公司; 甲酸、氨水、甲醇、乙腈和乙酸乙酯(HPLC 级, 美国 Baker 公司)。

### 1.2 标准溶液的配制

分别准确称取适量 26 种类固醇激素标准物质于 50 mL 容量瓶中, 用甲醇配制成质量浓度为 50.0 mg/L 的标准储备液, 于 2 ~ 5 °C 下避光冷藏。根据目标化合物仪器响应结果不同, 分别准确移取适量上述储备液, 甲醇定容配制质量浓度为 0.200 ~ 2.00 mg/L 的混合标准中间液。

### 1.3 水样预处理方法

取经 0.45 μm 水系微孔滤膜过滤后的水样 500 mL 于固相萃取仪取样杯中, 将依次经 6 mL 甲醇和 6 mL 超纯水活化后的 SPE 小柱安装在固相萃取收集装置处, 设置水样以 4 ~ 5 mL/min 的速度通过小柱, 待样品收集完后, 用 5 ~ 6 mL 纯水淋洗小柱并经 15 ~ 30 min 氮吹至干(柱中填料呈明显流沙状); 先用 10 ~ 12 mL 乙酸乙酯进行洗脱, 收集洗脱液于 100 mL 氮吹管中, 设置 40 °C 氮吹至近干(余 2 ~ 3 滴), 再用甲醇定容至 1.0 mL, 经 0.22 μm 滤膜过滤后全部转移至棕色进样瓶中待测。

### 1.4 色谱与质谱条件

#### 1.4.1 色谱条件

色谱柱设置 35 °C 柱温, 进样体积为 5.0 μL, 流速为 0.10 mL/min。采用 ESI<sup>+</sup> 模式时, A<sub>1</sub> 为 0.1% 的甲酸, B<sub>1</sub> 为甲醇。洗脱梯度: 0 ~ 0.5 min, 28% B<sub>1</sub>; 0.5 ~ 10 min, 28% ~ 65% B<sub>1</sub>; 10 ~ 15 min, 65% ~ 75% B<sub>1</sub>; 15 ~ 18 min, 75% ~ 55% B<sub>1</sub>; 18 ~ 20 min, 55% ~ 28% B<sub>1</sub>。采用 ESI<sup>-</sup> 模式时, A<sub>2</sub> 为 0.1% 的氨水, B<sub>2</sub> 为乙腈。洗脱梯度: 0 ~ 0.5 min, 40% B<sub>2</sub>; 0.5 ~ 9 min, 40% ~ 70% B<sub>2</sub>; 9 ~ 15 min, 70% ~ 90% B<sub>2</sub>; 15 ~ 17 min, 90% ~ 40% B<sub>2</sub>。

#### 1.4.2 质谱条件

电喷雾离子源(ESI); 离子化电压: ESI<sup>+</sup> 为 5 500 V, ESI<sup>-</sup> 为 4 500 V; 选择 MRM 多反应监测模式; 离子源温度为 350 °C; 喷雾气、气帘气和辅助加热气均为 172 kPa 高纯氮气。26 种目标化合物的质谱参数见表 1。

表 1 26 种目标化合物的质谱参数<sup>①</sup>

化合物	母离子( <i>m/z</i> )	子离子( <i>m/z</i> )	保留时间/min	碰撞能量/eV	去簇电压/V	碰撞室出口电压/V	电离模式
泼尼松	359.0	147.3 <sup>*</sup>	8.55	38	75	9	+
		237.2		29		15	
氢化泼尼松	361.1	147.3 <sup>*</sup>	9.26	30	66	8	+
		171.1		37		10	

续表

化合物	母离子( $m/z$ )	子离子( $m/z$ )	保留时间/min	碰撞能量/eV	去簇电压/V	碰撞室出口电压/V	电离模式
倍他米松	393.5	373.2*	10.39	13	69	21	+
		355.3		17		19	+
地塞米松	393.5	373.3*	10.56	13	69	21	+
		355.4		18		20	+
醋酸泼尼松龙	403.4	385.4*	10.78	15	58	18	+
		307.5		18		15	+
醋酸氢化可的松	405.1	241.1*	10.79	31	95	16	+
		121.5		43		7	+
六甲强龙	375.4	357.4*	10.9	15	62	10	+
		339.3		15		24	+
群勃龙	271.4	199.1*	11.26	32	104	12	+
		107.0		44		6	+
雄烯二酮	287.3	97.2*	12.30	29	96	19	+
		109.3		34		7	+
诺龙	275.4	109.2*	12.41	37	103	7	+
		145.2		30		10	+
炔诺酮	299.3	109.2*	12.42	41	95	6	+
		231.3		25		15	+
睾酮	289.3	97.1*	13.70	32	99	15	+
		109.3		35		6	+
羟孕酮	331.3	97.0*	13.94	39	95	19	+
		109.3		40		6	+
左炔诺孕酮	313.3	109.2*	14.22	38	99	7	+
		245.4		25		16	+
甲基睾酮	303.3	97.2*	14.58	38	108	18	+
		109.3		37		6	+
醋酸甲地孕酮	285.5	267.3*	15.62	25	82	16	+
		325.5		20		18	+
醋酸甲羟孕酮	387.6	285.4*	15.99	25	86	18	+
		123.5		40		12	+
康力龙	329.4	81.2*	16.56	68	140	8	+
		95.5		57		7	+
孕酮	315.2	97.0*	16.64	33	90	19	+
		109.3		35		6	+
雌三醇	287.1	171.2*	3.47	-48	-136	-18	-
		145.2		-53		-8	-
雌二醇	271.1	145.1*	5.46	-54	-130	-8	-
		182.9		-52		-15	-
炔雌醇	295.4	145.2*	5.80	-53	-125	-8	-
		159.0		-47		-15	-
己烯雌酚	266.9	237.0*	6.02	-38	-98	-12	-
		222.1		-46		-10	-
雌酮	268.9	145.1*	6.07	-52	-116	-13	-
		159.0		-47		-11	-
己烷雌酚	268.9	118.9*	6.23	-48	-82	-11	-
		133.0		-22		-8	-
戊酸雌二醇	355.5	100.9*	14.11	-42	-120	-18	-
		253.3		-40		-8	-

① \* 为定量离子。

## 2 结果与讨论

### 2.1 优化固相萃取条件

26 种目标化合物的极性范围由强到弱排列为糖皮质激素、雄激素、孕激素和雌激素,其辛醇水分配系数范围依次为 1.24 ~ 2.06, 2.45 ~ 4.42, 2.97 ~ 3.51, 2.45 ~ 5.64, 水样预处理环节主要考虑固相萃取柱、洗脱液及不同 pH 值条件对 26 种目标化合物富集提取效率的影响。选取常用于水样分析的二乙烯基苯 - N - 乙烯吡咯烷酮共聚物填料 (HLB 柱)、十八烷基硅烷键合硅胶填料 (LC-18 柱) 和聚苯乙烯 - 二乙烯基苯柱 (PEP 柱) 3 种固相萃取柱, 以及甲醇、乙腈和乙酸乙酯 3 种常用洗脱溶剂 (单次用量 10 mL) 为筛选对象<sup>[16]</sup>, 按照 1.3 和 1.4 步骤对空白水样进行加标回收实验, 加标质量浓度为 100 ng/L, 实验结果 ( $n=6$ ) 见图 1 (其中 ESI<sup>-</sup> 模式测定的 7 种雌激素回收率结果用柱状图表示)。HLB 柱、PEP 柱具有类似的交联网状构成且均含有特定比例的亲水基和疏水基, 与 LC-18 柱相比更适用于具有弱极性、极性目标化合物的大体积富集, 考虑到 HLB 柱成本高出 PEP 柱近 40%, 结合最佳加标回收结果 (PEP/乙酸乙酯, 74.3% ~ 106%), 故选择 PEP 柱富集, 乙酸乙酯溶剂洗脱。

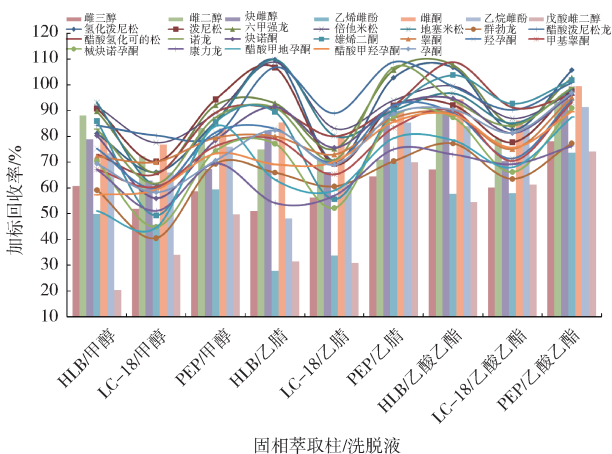


图 1 不同固相萃取柱和洗脱液条件下的加标回收结果

同时,选择甲酸和氢氧化钠将水样 pH 值调节为 3.0, 7.0 和 10.0, 通过加标回收实验 ( $n=6$ ), 验证不同 pH 值水样的 PEP 柱适用性。经对比, pH 值 = 3.0 时, 戊酸雌二醇的加标回收率 < 50.0%; pH 值 = 7.0 时, 26 种目标化合物的加标回收率稳

定在 72.0% ~ 110%; pH 值 = 10.0 时, 醋酸泼尼松龙的加标回收率 < 20.0%, 醋酸氢化可的松的加标回收率 < 5.0%。因此, 为保证各目标化合物的固相萃取柱效率, 预处理前应调节水样 pH 值至近中性。

### 2.2 确定离子源与流动相

分别选择电喷雾离子源 (ESI) 和大气压化学电离源 (APCI), 对质量浓度为 100 ng/L 的同一混合标准样品进行定性、定量分析。经比较, APCI 源测试灵敏度低于 ESI 源, 因超高效液相色谱柱填料比较微小, 受柱压限制, 流速和进样体积均比较小, APCI 源的灵敏度难以大幅改善, 故选择 ESI 源为离子源。

由于电喷雾过程在液态下进行, 流动相的组成配比直接影响目标化合物的离子化效率。经比较, ESI<sup>+</sup> 模式下, 0.1% 甲酸/甲醇 - 水流动相能提高雄激素、孕激素和糖皮质激素的离子化效率, 改善峰形; ESI<sup>-</sup> 模式下, 0.1% 氨水/乙腈 - 水流动相有利于雌激素的离子化效率, 提高测试灵敏度。再比较 0.08, 0.10 和 0.12 mL/min 不同流速下的测试结果, 发现流量为 0.08 mL/min 时, 目标化合物的峰展宽增加, 拖尾严重, 影响定量; 流量为 0.12 mL/min 时, 柱压上升 40% 且目标化合物分离度均 < 1.0; 而流量为 0.10 mL/min 时, 峰形较优、分离效果较好, 因此选择此流速为流动相工作流速。

### 2.3 检出限与测定下限

根据各种目标化合物响应值, 准确移取 1.2 中混合标准中间液 25.0  $\mu$ L 于 5.00 mL 容量瓶中, 用甲醇定容制得质量浓度为 1.00 ~ 10.0  $\mu$ g/L 的混合标准使用液, 分别移取 2.00, 5.00, 10.0, 20.0, 50.0, 100 和 200  $\mu$ L 的混合标准使用液至 1.00 mL 容量瓶中, 用甲醇定容制得标准系列溶液。按照浓度由低到高的顺序依次进样, 以质量浓度为横坐标、响应值为纵坐标绘制标准曲线。准确移取混合标准使用液 1.00 mL 至 500 mL 水样中, 重复制得 7 份样品, 按照 1.3 和 1.4 的步骤进行平行测试, 统计 7 次测定结果的标准偏差 ( $S$ ),  $MDL = t_{(0.99, n-1)} \times S$  ( $n$  为样品的平行测定次数;  $t$  为自由度为  $n-1$ , 置信度为 0.99 时的  $t$  值), 测定下限以检出限的 4 倍计算<sup>[17]</sup>。方法线性方程、线性范围、相关性、检出限与测定下限结果见表 2。

表 2 26 种目标化合物的线性方程、线性范围、相关性、检出限与测定下限统计结果

化合物	线性方程	线性范围/(ng · L <sup>-1</sup> )	相关系数( <i>r</i> )	检出限/(ng · L <sup>-1</sup> )	测定下限/(ng · L <sup>-1</sup> )
泼尼松	$y = 4\ 976\ x + 2\ 371$	2.00 ~ 200	0.999 7	0.4	1.6
氢化泼尼松	$y = 7\ 754\ x + 2\ 059$	2.00 ~ 200	0.999 9	0.4	1.6
倍他米松	$y = 13\ 472\ x + 6\ 043$	5.00 ~ 500	0.998 7	0.8	3.2
地塞米松	$y = 13\ 671\ x + 5\ 649$	5.00 ~ 500	0.998 9	0.8	3.2
醋酸泼尼松龙	$y = 14\ 636\ x + 3\ 257$	2.00 ~ 200	0.999 8	0.4	1.6
醋酸氢化可的松	$y = 12\ 688\ x + 3\ 782$	10.0 ~ 1 000	0.999 7	1.3	5.2
六甲强龙	$y = 34\ 845\ x + 2\ 099$	2.00 ~ 200	0.999 5	0.4	1.6
群勃龙	$y = 3\ 693\ x + 361$	5.00 ~ 500	0.999 2	0.8	3.2
雄烯二酮	$y = 34\ 845\ x + 2\ 099$	2.00 ~ 200	0.999 8	0.3	1.2
诺龙	$y = 6\ 763\ x + 2\ 216$	5.00 ~ 500	0.999 5	0.8	3.2
炔诺酮	$y = 8\ 821\ x + 2\ 069$	5.00 ~ 500	0.999 6	0.6	2.4
睾酮	$y = 22\ 167\ x + 353$	2.00 ~ 200	0.999 5	0.3	1.2
羟孕酮	$y = 12\ 999\ x - 1\ 226$	2.00 ~ 200	0.999 5	0.4	1.6
左炔诺孕酮	$y = 6\ 889\ x - 809$	5.00 ~ 500	0.999 8	1.0	4.0
甲基睾酮	$y = 17\ 237\ x - 267$	2.00 ~ 200	0.999 8	0.3	1.2
醋酸甲地孕酮	$y = 11\ 432\ x + 643$	2.00 ~ 200	0.999 7	0.3	1.2
醋酸甲羟孕酮	$y = 3\ 598\ x + 4\ 752$	5.00 ~ 500	0.998 3	0.8	3.2
康力龙	$y = 21\ 019\ x + 843$	2.00 ~ 200	0.999 9	0.3	1.2
孕酮	$y = 26\ 348\ x + 9\ 638$	2.00 ~ 200	0.998 8	0.3	1.2
雌三醇	$y = 2\ 097\ x + 1\ 267$	10.0 ~ 1 000	0.999 6	1.3	5.2
雌二醇	$y = 4\ 226\ x + 2\ 734$	5.00 ~ 500	0.999 5	0.7	2.8
炔雌醇	$y = 2\ 796\ x + 1\ 309$	10.0 ~ 1 000	0.999 2	1.5	6.0
己烯雌酚	$y = 9\ 904\ x + 3\ 536$	2.00 ~ 200	0.999 4	0.3	1.2
雌酮	$y = 15\ 933\ x + 3\ 430$	10.0 ~ 1 000	0.999 0	1.4	5.6
己烷雌酚	$y = 19\ 756\ x + 3\ 103$	2.00 ~ 200	0.999 5	0.3	1.2
戊酸雌二醇	$y = 23\ 352\ x - 2\ 079$	2.00 ~ 200	0.999 1	0.3	1.2

由表 2 可见,26 种目标化合物在各自线性范围内的线性关系良好,相关系数为 0.998 3 ~ 0.999 9,检出限为 0.3 ~ 1.5 ng/L,测定下限为 1.2 ~ 6.0 ng/L,能够满足水环境中 26 种类固醇激素 ng/L 级的测试需求。

#### 2.4 精密度与准确度

选取饮用水源水、湖水、内河水、池塘水、井水、污水 6 类水样进行方法学验证,计算水样平行测定多次( $n = 6$ )结果的相对标准偏差(RSD),根据水样中目标化合物的质量浓度水平,分别进行 4.00,

20 和 200 ng/L 不同加标量的回收实验。方法精密度和加标回收率结果见表 3。经统计,不同水样中 26 种类固醇激素的检出率为 7.7% ~ 34.6%,其中倍他米松、地塞米松、雄烯二酮、诺龙、炔诺酮、睾酮、醋酸甲地孕酮、康力龙、孕酮、雌三醇、雌二醇、雌酮、己烷雌酚和戊酸雌二醇被检出且浓度水平较低,醋酸泼尼松龙和醋酸甲羟孕酮被显著检出,最大质量浓度 > 30 ng/L。实际水样平行测定结果的 RSD 为 2.6% ~ 13.7% ( $n = 6$ ),加标回收率为 71.2% ~ 121%,方法的精密度和准确度良好。

表 3 实际水样的精密度和加标回收率实验统计结果( $n = 6$ )<sup>①</sup>

化合物	检出质量浓度/(ng · L <sup>-1</sup> )						RSD/%	加标回收率/%	
	饮用水源水	湖水	内河水	池塘水	井水	污水			
泼尼松	—	—	—	—	—	—	0.4	3.9 ~ 8.0	95.9 ~ 105
氢化泼尼松	—	—	—	—	—	—	0.4	3.2 ~ 5.7	89.3 ~ 102
倍他米松	—	—	—	0.91	—	—	0.8	4.7 ~ 8.3	97.1 ~ 101
地塞米松	—	—	0.83	—	—	—	0.8	3.9 ~ 7.6	93.5 ~ 106
醋酸泼尼松龙	—	14.7	—	—	0.64	38.2	0.4	3.7 ~ 6.0	92.3 ~ 109
醋酸氢化可的松	—	—	—	—	—	—	1.3	4.0 ~ 5.9	94.2 ~ 106
六甲强龙	—	—	—	—	—	—	0.4	4.1 ~ 7.3	99.0 ~ 110
群勃龙	—	—	—	—	—	—	0.8	5.0 ~ 6.7	78.8 ~ 93.4

续表

化合物	检出质量浓度/(ng·L <sup>-1</sup> )							RSD/%	加标回收率/%
	饮用水源水	湖水	内河水	池塘水	井水	污水	检出限		
雄烯二酮	—	0.77	—	—	—	1.02	0.3	3.8~7.4	97.4~107
诺龙	—	—	—	—	—	2.51	0.8	2.7~6.5	95.9~113
炔诺酮	—	—	0.69	—	—	—	0.6	4.1~8.0	102~109
睾酮	—	0.83	—	0.95	—	1.18	0.3	3.9~11.2	90.7~115
羟孕酮	—	—	—	—	—	—	0.4	6.2~13.1	94.9~119
左炔诺孕酮	—	—	—	—	—	—	1.0	4.6~10.8	103~121
甲基睾酮	—	—	—	—	—	—	0.3	2.6~9.4	97.5~109
醋酸甲地孕酮	0.59	—	0.38	—	—	—	0.3	5.1~7.6	89.9~114
醋酸甲羟孕酮	—	—	20.3	7.11	—	34.9	0.8	6.2~9.5	95.3~121
康力龙	—	0.35	—	—	0.45	—	0.3	4.8~9.0	76.4~83.6
孕酮	—	—	—	1.05	0.39	0.71	0.3	2.9~10.0	101~118
雌三醇	—	—	—	—	—	1.89	1.3	3.4~13.7	71.2~77.6
雌二醇	—	—	—	—	—	2.4	0.7	2.6~6.1	91.4~96.7
炔雌醇	—	—	—	—	—	—	1.5	2.9~6.8	99.2~116
己烯雌酚	—	—	—	—	—	—	0.3	3.1~10.2	76.3~87.1
雌酮	—	—	1.45	—	1.61	—	1.4	2.9~5.6	99.4~110
己烷雌酚	—	—	—	—	—	0.42	0.3	3.7~11.3	92.1~103
戊酸雌二醇	0.47	0.93	—	0.50	0.62	—	0.3	2.8~9.7	72.3~80.6

① —表示未检出。

### 3 结语

建立了固相萃取-超高效液相-串联质谱法同时测定水环境中 26 种类固醇激素的分析方法。对饮用水源水、湖水、内河水、池塘水、井水、污水 6 类水样进行测试,方法稳定高效、适用性良好,26 种目标化合物检出率为 7.7%~34.6%,醋酸泼尼松龙在湖水、污水中的检出质量浓度分别为 14.7 和 38.2 ng/L;醋酸甲羟孕酮在池塘水、内河水、污水中均有明显检出,检出质量浓度分别为 7.11, 20.3 和 34.9 ng/L。该方法操作便捷,灵敏度高,精密度和准确度良好,可适用于水环境中多种痕量至超痕量类固醇激素的定性、定量分析。

#### [参考文献]

- [1] 都韶婷,金崇伟,刘越. 水体类固醇雌激素污染现状研究进展[J]. 环境科学,2013,34(9):3358-3367.
- [2] 李艳霞,刘妹芳,张雪莲,等. 我国直辖市畜禽养殖排放类固醇激素特征及其潜在污染风险[J]. 环境科学学报,2013,33(8):2314-2323.
- [3] 李红梅,柯良宇,张涛. 环境内分泌干扰物与隔代遗传[J]. 中国优生与遗传杂志,2016,24(7):1-3,7.
- [4] 王玲. 环境中类固醇类内分泌干扰物的检测技术及其降解行为研究[D]. 济南:山东大学,2007.
- [5] 童心,胡柏杨,陈兴财,等. 类固醇激素的环境暴露及其迁移转化[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版),2017,43(6):734-746.
- [6] ZHANG F S, XU Q B, YANG L S. Watershed scale patterns in steroid hormones composition and content characters at a typical eutrophic lake in southeastern China[J]. Environmental Science and Pollution Research,2019,26: 6107-6115.
- [7] 马帅,韩平,冯晓元. 土壤环境中类固醇激素的来源、环境行为及检测研究[J]. 农产品质量与安全,2015(3):41-46,62.
- [8] 金伟,黄斌,王彬,等. 气相色谱/质谱法测定水进而沉积物中雄激素与孕激素[J]. 分析化学,2013,41(2):205-209.
- [9] 廖涛,吴晓翠,王少华,等. 固相萃取-气相色谱/质谱联用法同时检测水体中 9 种环境雌激素[J]. 分析化学,2013,41(3):422-426.
- [10] 李贵洪,谭红,梁发明,等. 环境水体中类固醇激素的分析方法研究进展[J]. 贵州科学,2016,34(2):64-69.
- [11] 孙徒琳. 固相萃取-高效液相色谱-质谱联用法用于地表水中类固醇激素测定[J]. 环境监控与预警,2018,10(2):30-32.
- [12] 马帅,冯晓元,王纪华,等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定环境水体中的 12 种类固醇激素[J]. 分析试验室,2016(9):1046-1051.
- [13] 谭丽超,葛峰,孔德洋,等. 南京市地表水中 18 种类固醇激素的检测分析[J]. 环境化学,2014,33(22):298-305.
- [14] 鹿倩,杨莉,王峥涛. 血液类固醇激素分析方法的研究进展[J]. 中草药,2018,49(15):3710-3720.
- [15] 马帅,冯晓元,韩平,等. 分散固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定土壤中雌酮、雌二醇和乙炔基雌二醇[J]. 食品安全质量检测学报,2016,7(2):505-510.
- [16] 谭立超. 水环境中类固醇激素的污染特征及健康风险评估研究[D]. 南京:南京农业大学,2011.
- [17] 环境保护部. 环境监测分析方法标准制订修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.