

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

孙慧婧^{1*}, 张蓓蓓¹, 崔冬妮², 董冰洁¹, 王 荟¹, 胡冠九¹

(1. 江苏省环境监测中心, 国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室, 江苏 南京 210019;
2. 江苏省南京环境监测中心, 江苏 南京 210019)

摘要:药品和个人护理品(PPCPs)在水环境中频繁检出,是一类受到国内外环保部门普遍关注的新污染物。准确掌握水环境中 PPCPs 存在的种类及浓度水平,获取水环境中各类 PPCPs 的基础污染数据,是环境管理部门进行新污染物管控的重要基础。为此,必须开发准确灵敏、方便快捷且能实现高通量筛查及定量分析的检测方法。本研究采用大体积直接进样-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定水环境中 11 大类(抗生素、降压药、降糖药、抗病毒药、 β -受体激动剂、硝基咪唑类药物、 H_2 受体拮抗剂、精神麻醉类药物、降血脂药、非甾体抗炎药及其他类药物和杀菌剂类个人护理品)145 种 PPCPs。水样经 0.22 μm 的再生纤维素滤膜过滤,加入乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)并调节 pH 值至 6.0~8.0,加入内标混匀后,采用 Phenomenex Kinetex C18 柱(50 mm $\times$ 3 mm, 2.6 μm)进行色谱分离,以含 5 mmol/L 甲酸铵的 0.1% 甲酸水溶液-乙腈为正离子扫描模式下的流动相、5 mmol/L 甲酸铵水溶液-乙腈为负离子扫描模式下的流动相,分别进行梯度洗脱,质谱智能化分时间段-多反应选择离子监测(Schedule-MRM)模式检测,内标法定量。145 种 PPCPs 在一定的范围内线性良好,方法检出限为 0.015~5.515 ng/L,在低、中、高 3 个加标水平下的回收率为 80.4%~128%,相对标准偏差为 0.6%~15.6%。将该方法应用于 11 份地表水样品和 6 份饮用水样品的检测,结果显示,145 种 PPCPs 中共检出 93 种化合物,地表水中 PPCPs 总含量为 276.9~2 705.7 ng/L,其中抗病毒药、降糖药和精神麻醉类药品的检出率为 100%且含量占比最大;饮用水中检出的 PPCPs 总含量为 140.5~211.5 ng/L,主要检出抗生素、抗病毒药和降糖药。该方法简单快捷,可实现上百种 PPCPs 的同时测定,适用于环境水体中多种 PPCPs 残留的测定。

关键词:超高效液相色谱-三重四极杆质谱;大体积直接进样;药品和个人护理品;环境水体
中图分类号:O658 **文献标识码:**A

Determination of 145 pharmaceuticals and personal care products
in eleven categories in water by ultra-high performance liquid
chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

SUN Huijing^{1*}, ZHANG Beibei¹, CUI Dongni², DONG Bingjie¹, WANG Hui¹, HU Guanjiu¹

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring and Analysis for Organic Pollutants in
Surface Water, Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing 210019, China;
2. Nanjing Environmental Monitoring Center of Jiangsu Provincial, Nanjing 210019, China)

Abstract: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) are emerging contaminants frequently detected in aquatic environments at trace levels. These chemicals have diverse structures and physicochemical properties and includes pharmaceuticals like antibiotics, antihypertensive drugs, antiviral drugs, and psychotropic drugs that are widely used in large quantities worldwide. Considering the large number of pharmaceuticals currently in usage, it is crucial to establish a priority list of PPCPs that should be monitored and/or treated first. An accurate

收稿日期:2023-04-05
* 通讯联系人.E-mail:516482697@qq.com.
基金项目:江苏省环境监测科研基金项目计划(1909,2202);2021 年度省级生态环境科研项目(JSZC-G2021-291).
Foundation item: Jiangsu Province Environmental Monitoring Research Fund Project (Nos. 1909, 2202); Provincial Ecological and Environmental Research Projects in 2021 (No. JSZC-G2021-291).

understanding of the occurrence and levels of PPCPs in aquatic environments is essential for providing objective materials for monitoring these emerging contaminants. Therefore, accurate, efficient, sensitive, and high-throughput screening techniques need to be established for determining and quantifying PPCPs.

This study developed a method for the determination of 145 PPCPs (grouped into eleven categories: antibiotics, antihypertensive drugs, antidiabetic drugs, antiviral drugs, β -receptor agonists, nitroimidazoles, H_2 receptor antagonists, psychotropic drugs, hypolipidemic drugs, non-steroidal anti-inflammatory drugs, and others) in water. The method was based on large volume direct injection without sample enrichment and cleanup and used ultra-high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (UHPLC-MS/MS). Water samples were collected and filtered through a 0.22- μm regenerated cellulose (RC) filter membrane. Subsequently, Na_2EDTA was added to the samples to adjust their pH to 6.0–8.0. Internal standards were mixed with the solutions, and because of the addition of Na_2EDTA , the interference of metal ions could be eliminated in the determination of compounds, especially for tetracycline and quinolone antibiotics. Among the six filter membranes tested in this study (PES, PFTE-Q, PFTE, MCE, GHP, and RC), RC filter membranes were screened for water sample filtration. The UHPLC-MS/MS parameters were optimized by comparing the results of various mobile phases, as well as by establishing the best instrumental conditions. The 145 PPCPs were separated using an Phenomenex Kinetex C18 column (50 mm $\times$ 3 mm, 2.6 μm) via gradient elution. The mobile phases were 0.1% (v/v) formic acid aqueous solution containing 5 mmol/L ammonium formate and acetonitrile for positive ion modes, 5 mmol/L aqueous solutions of ammonium formate and acetonitrile for negative ion modes. The samples were quantified using the scheduled multiple reaction monitoring (scheduled-MRM) mode with electrospray ionization in positive and negative ion modes. A standard internal calibration procedure was used to calculate contents of sample. The established method was systematically verified, and it demonstrated a good linear relationship. The average recoveries of the 145 PPCPs at the three spiked levels were in the range of 80.4%–128% with relative standard deviations (RSDs, $n=6$) of 0.6%–15.6%. The method detection limits (MDLs) ranged from 0.015 to 5.515 ng/L. Finally, the optimization method was applied to analyze the 145 PPCPs in 11 surface water samples and 6 drinking water samples. Overall, 93 (64%) out of the 145 analytes were detected. The total contents of the PPCPs in surface water samples ranged from 276.9 to 2 705.7 ng/L. The detection frequencies of antidiabetic, antiviral, and psychotropic drugs were 100%. The total contents of the PPCPs in drinking water samples ranged from 140.5 to 211.5 ng/L, and antibiotics, antidiabetic drugs, and antiviral drugs comprised the largest proportion of analytes (by mass concentration) in drinking water samples. Our method exhibited high analytical speed and high sensitivity. It is thus suitable for the trace analysis and determination of the 145 PPCPs in environmental water and showed improved detection efficiency for PPCPs in water, indicating that it has a high potential for practical applications. This study can extend technical support for

引用本文:孙慧婧,张蓓蓓,崔冬妮,董冰洁,王荟,胡冠九. 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. 色谱,2024,42(1):24–37.

SUN Huijing, ZHANG Beibei, CUI Dongni, DONG Bingjie, WANG Hui, HU Guanjiu. Determination of 145 pharmaceuticals and personal care products in eleven categories in water by ultra-high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(1): 24–37.

further pollution-level analysis of PPCPs in water and provide an objective basis for environmental management.

Key words: ultra-high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (UHPLC-MS/MS); large volume direct injection; pharmaceuticals and personal care products (PPCPs); environmental water

药品和个人护理用品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 属于新污染物中的一类,涵盖了所有人用和兽用的药品,如抗生素、降压药、降糖药、抗病毒药、 β -受体激动剂等,以及个人护理品包括抗菌剂、驱虫剂和防腐剂等^[1]。根据文献报道全球多个天然水体和饮用水中检出大量的 PPCPs^[2-8]。天然水体中的 PPCPs 主要来自于医院、污水厂和养殖场污水的排放^[9,10]。PPCPs 已经被证实对淡水鱼类和无脊椎动物会产生不良影响^[11,12],例如咖啡因会影响海马的神经系统,导致海马反应缓慢并逐渐失去行为控制能力;二甲双胍对鱼类有生殖毒性,能够使雄鱼体内卵黄蛋白原基因表达上调;三氯生可以干扰藻类的光合作用和细菌的繁殖等。同时 PPCPs 在动植物体内产生富集,进而通过食物链进入人体,影响人体健康^[13,14]。环境中多种 PPCPs 共存,混合物毒性可能会产生叠加效应^[15],导致毒性增强,在低剂量的长期暴露下将会对人类健康和生态环境带来潜在危害。

PPCPs 属于新污染物中的一大类,为加强新污染物治理,保障生态环境安全和人体健康,国家出台了《新污染物治理行动方案》,首次将新污染物调查试点监测纳入生态环境监测体系。因此建立覆盖目标物种类较全的水中药品和个人护理品的检测方法,获取水体环境中各类 PPCPs 的基础污染数据,可为后续生态环境管理部门加强过程控制、减少污染物排放、规范药品使用、构建完善的药品和个人护理品环境管理体系提供技术基础。

PPCPs 种类繁多,且环境中水平低,因此建立灵敏度高、覆盖种类全面、多组分同时分析的高通量分析方法是准确掌握水环境中 PPCPs 污染水平、有效开展防治措施及风险评估的前提和基础。高效液相色谱-串联质谱法 (HPLC-MS/MS) 可同时分析多种极性或非极性的 PPCPs,成为环境中 PPCPs 测定的主要仪器方法^[16-22],如许红睿等^[21]建立了 17 种 PPCPs 的 HPLC-MS/MS 测定方法,并将其用于苏州市区 113 份水源水的分析。固相萃取法广泛用于水中有机物的分离富集,是一种常用的 PPCPs 前处

理方法,但该方法采用选择性吸附与选择性洗脱的原理对目标化合物进行富集浓缩,因此测定的化合物种类具有局限性,且前处理过程冗长。本文在前期研究^[23]基础上,考虑我国 PPCPs 的生产和使用情况,结合国家和地方标准^[24-47]以及标准物质的易获得性,拓展了目标物的种类和数量,选取常见的药物及个人护理品,采用大体积直接进样的方式,建立了 UHPLC-MS/MS 测定地表水中 11 大类 145 种 PPCPs 的方法,该方法避免了复杂的前处理过程,操作简便快速,灵敏度高,同时具备高通量筛查的特点,为水中 PPCPs 的检测提供了简单快速的解决方法,同时为获取水体环境中各类 PPCPs 的基础污染数据以及构建完善的药品和个人护理品环境管理体系提供了技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪 (SCIEX Triple Quad 6500, 美国 Sciex 公司); 0.22 μm 再生纤维素滤膜 (RC, 美国 Agilent 公司); 实验用水为 Milli-Q 超纯水 (美国 Millipore 公司)。

甲醇、乙腈、甲酸、氨水 (色谱纯, 美国 Merck 公司); 乙二胺四乙酸二钠 (Na_2EDTA , 德国 CNW 公司)。

145 种药物及个人护理品 (53 种抗生素、11 种降压药、13 种降糖药、6 种抗病毒药、9 种 β -受体激动剂、10 种硝基咪唑类、2 种 H_2 受体拮抗剂、10 种精神麻醉类药物、1 种降血脂药、18 种非甾体抗炎药及 12 种其他类药品和杀菌剂类个人护理品) 和 45 种内标的具体信息见表 1 和表 2。所有标准品均购自上海安谱实验科技有限公司,纯度均大于 98.0%。内标均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度均大于 98.0%。

1.2 标准溶液配制

量取 100 mL 纯水,加入 0.025 g Na_2EDTA ,再用甲酸或氨水调节 pH 值至 6.0~8.0,配制成含有 Na_2EDTA 的稀释溶液。

表 1 145 种 PPCPs 的保留时间和质谱参数
Table 1 Retention time and MS parameters for the 145 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)

No.	Compound	t_R / min	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Declustering potential/V	Collison energy/eV	IS
Antibiotics (抗生素)							
1	sulfachloropyridazine (磺胺氯吡嗪)	5.19	285.1	156.1 *	21	20	sulfamerazine-d ₄
				92.0	21	39	
2	sulfadiazine (磺胺嘧啶)	3.03	251.1	156.0 *	40	22	sulfamerazine-d ₄
				92.0	40	32	
3	sulfadimethoxine (磺胺间二甲氧嘧啶)	6.28	311.1	108.2 *	120	47	sulfamethoxazole-d ₄
				156.1	120	28	
4	sulfamerazine (磺胺甲基嘧啶)	4.07	265.2	172.1 *	70	23	sulfamerazine-d ₄
				156.1	70	23	
5	sulfamethazine (磺胺二甲嘧啶)	4.69	279.2	186.1 *	45	24	sulfamerazine-d ₄
				124.2	45	33	
6	sulfamethizole (磺胺甲噻二唑)	4.64	271.0	156.2 *	30	19	sulfamerazine-d ₄
				108.1	30	35	
7	sulfamethoxazole (磺胺甲恶唑)	5.43	254.0	156.1 *	49	23	sulfamethoxazole-d ₄
				108.1	49	31	
8	sulfathiazole (磺胺噻唑)	3.72	256.1	156.1 *	38	21	sulfamerazine-d ₄
				108.1	38	31	
9	sulfapyridine (磺胺吡啶)	3.86	250.3	184.3 *	60	25	sulfamerazine-d ₄
				156.1	60	23	
10	sulfisomidine (磺胺二甲异嘧啶)	3.17	279.2	186.1 *	70	23	sulfamerazine-d ₄
				124.4	70	30	
11	sulfisoxazole (磺胺异恶唑)	5.7	268.2	156.1 *	60	20	sulfamethoxazole-d ₄
				113.3	60	19	
12	sulfameter (磺胺对甲氧嘧啶)	4.66	281.2	215.3 *	60	25	sulfamethoxazole-d ₄
				156.1	60	25	
13	sulfamonomethoxine (磺胺间甲氧嘧啶)	5.1	281.1	156.1 *	100	25	sulfamethoxazole-d ₄
				215.1	100	25	
14	sulfachlorpyrazin (磺胺氯吡嗪)	6.17	285.2	156.1 *	120	22	sulfamethoxazole-d ₄
				92.1	120	37	
15	sulfaquinoxaline (磺胺恶喹啉)	6.31	301.1	156.1 *	120	22	sulfamethoxazole-d ₄
				92.2	120	40	
16	clindamycin (克林霉素)	5.74	425.3	126.2 *	80	34	clindamycin-d ₃
				377.2	80	27	
17	lincomycin (林可霉素)	3.97	407.2	126.2 *	120	35	lincomycin-d ₃
				359.2	120	25	
18	oxytetracycline (土霉素)	4.5	461.3	426.2 *	100	27	tetracycline-d ₆
				443.2	100	19	
19	chlortetracycline (金霉素)	5.36	479.2	444.1 *	120	31	tetracycline-d ₆
				462.1	120	24	
20	tetracycline (四环素)	4.72	445.2	410.3 *	120	27	tetracycline-d ₆
				427.3	120	19	
21	doxycycline (强力霉素)	5.67	445.2	410.1 *	140	34	tetracycline-d ₆
				428.2	140	27	
22	roxithromycin (罗红霉素)	7.61	837.3	679.2 *	100	30	roxithromycin-d ₇
				158.1	100	38	
23	clarithromycin (克拉霉素)	7.49	748.3	590.4 *	120	27	roxithromycin-d ₇
				158.2	120	33	
24	erythromycin (红霉素)	6.70	734.3	576.2 *	80	27	erythromycin-d ₃
				158.3	80	35	
25	anhydro erythromycin A (脱水红霉素)	7.22	716.3	558.3 *	90	25	erythromycin-d ₃
				158.3	90	40	

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compound	t_{R} / min	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Declustering potential/V	Collison energy/eV	IS
26	azithromycin (阿奇霉素)	5.87	749.7	591.5 * 573.6	160 160	40 47	azithromycin-d ₃
27	cefotaxime (头孢噻肟)	4.41	456.0	396.1 * 324.0	60 60	15 19	cephalexin-d ₅
28	cephapirin (头孢匹林)	3.41	424.2	292.2 * 152.0	60 60	21 29	cephalexin-d ₅
29	cefaclor (头孢克洛)	3.58	368.0	174.2 * 106.1	29 29	20 39	cephalexin-d ₅
30	cefazolin (头孢唑啉)	4.57	455.1	323.1 * 156.0	37 37	15 22	cephalexin-d ₅
31	cephalexin (头孢氨苄)	4.05	348.2	174.0 * 158.2	80 80	23 15	cephalexin-d ₅
32	chloramphenicol (氯霉素)	5.87	321.0	152.1 * 257.0	-40 -40	-24 -15	chloramphenicol-d ₅
33	thiamphenicol (甲砒霉素)	4.33	354.0	185.1 * 290.2	-50 -50	-27 -17	thiamphenicol-d ₃
34	florfenicol (氟苯尼考)	5.48	356.0	336.1 * 185.0	-40 -40	-13 -26	chloramphenicol-d ₅
35	oxilinic acid (噁唑酸)	5.95	262.2	244.2 * 216.3	50 50	25 41	ofloxacin-d ₃
36	sparfloxacin (司帕沙星)	5.35	393.2	349.2 * 292.1	50 50	27 35	ofloxacin-d ₃
37	pipemidic acid (吡哌酸)	4.09	304.1	286.1 * 217.2	118 142	27 31	ofloxacin-d ₃
38	cinoxacin (西诺沙星)	5.56	263.3	245.3 * 217.2	60 60	22 30	ofloxacin-d ₃
39	nalidixic acid (萘啶酸)	6.81	233.2	215.3 * 187.0	54 54	19 34	ofloxacin-d ₃
40	ofloxacin (氧氟沙星)	4.59	362.3	318.0 * 261.1	140 140	26 38	ofloxacin-d ₃
41	norfloxacin (诺氟沙星)	4.57	320.1	302.3 * 276.1	140 140	27 24	norfloxacin-d ₅
42	ciprofloxacin (环丙沙星)	4.67	332.1	314.1 * 288.3	90 90	31 25	ciprofloxacin-d ₈
43	lomefloxacin (洛美沙星)	4.81	352.0	265.2 * 308.1	100 100	32 23	ofloxacin-d ₃
44	sarafloxacin (沙拉沙星)	5.26	386.2	342.3 * 299.0	100 100	25 38	ofloxacin-d ₃
45	enrofloxacin (恩诺沙星)	4.93	360.0	316.2 * 245.2	100 100	27 36	ofloxacin-d ₃
46	marbofloxacin (马波沙星)	4.43	363.2	320.1 * 72.2	80 80	23 41	ofloxacin-d ₃
47	fleroxacin (氟罗沙星)	4.55	370.1	326.1 * 352.2	100 100	27 30	ofloxacin-d ₃
48	pefloxacin (培氟沙星)	4.63	334.2	316.1 * 290.1	124 124	29 25	ofloxacin-d ₃
49	enoxacin (依诺沙星)	4.46	321.1	303.4 * 234.3	108 108	27 32	ofloxacin-d ₃
50	orbifloxacin (奥比沙星)	5.02	396.2	352.3 * 378.0	125 125	26 30	ofloxacin-d ₃
51	difloxacin (二氟沙星)	5.31	400.1	382.1 * 356.0	143 100	31 29	ofloxacin-d ₃

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compound	t_{R} / min	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Declustering potential/V	Collison energy/eV	IS
52	flumequine (氟甲喹)	7.05	262.2	244.2 *	100	23	ofloxacin-d ₃
				202.2	100	44	
53	danofloxacin (达氟沙星)	4.81	358.3	340.4 *	119	32	ofloxacin-d ₃
				314.0	119	26	
Antihypertensive drugs (降压药)							
54	atenolol (阿替洛尔)	2.44	267.0	190.0 *	90	30	atenolol-d ₇
				145.1	90	27	
55	clonidine (可乐定)	3.37	230.1	213.0 *	114	34	clonidine-d ₄
				160.1	114	47	
56	nisoldipine (尼索地平)	9.8	389.1	239.1 *	40	24	nifedipine-d ₆
				195.3	40	57	
57	prazosin (哌唑嗪)	5.46	384.3	247.2 *	170	38	rosiglitazone-d ₃
				138.1	170	42	
58	reserpine (利血平)	7.67	609.2	397.2 *	215	39	reserpine-d ₉
				195.2	215	46	
59	nifedipine (硝苯地平)	8.17	347.2	315.2 *	41	12	nifedipine-d ₆
				254.2	41	27	
60	amlodipine (氨氯地平)	7.14	409.0	238.1 *	50	15	nifedipine-d ₆
				294.1	50	14	
61	nitrendipine (尼群地平)	9.17	361.3	315.1 *	50	25	nifedipine-d ₆
				328.8	50	19	
62	nimodipine (尼莫地平)	9.58	419.2	343.1 *	40	11	nifedipine-d ₆
				301.3	40	38	
63	felodipine (非洛地平)	5.54	384.3	338.1 *	38	14	rosiglitazone-d ₃
				352.1	38	14	
64	hydrochlorothiazide (氢氯噻嗪)	3.12	296.0	269.0 *	-77	-27	hydrochlorothiazide- ¹³ C-d ₂
				204.9	-77	-32	
Antidiabetic drugs (降糖药)							
65	metformin (二甲双胍)	0.88	130.0	60.2 *	30	18	metformin-d ₆
				71.1	30	29	
66	butadiguanidine (丁二胍)	1.51	158.1	60.1 *	40	19	metformin-d ₆
				116.1	40	34	
67	phenethyldiguanidine (苯乙二双胍)	3.98	206.0	60.2 *	50	22	rosiglitazone-d ₃
				105.0	50	38	
68	rosiglitazone (罗格列酮)	5.48	358.1	135.3 *	115	34	rosiglitazone-d ₃
				107.3	115	57	
69	pioglitazone (吡格列酮)	6.35	357.2	134.0 *	115	36	rosiglitazone-d ₃
				119.3	115	66	
70	repaglinide (瑞格列奈)	9.6	453.1	162.3 *	80	29	repaglinide-d ₅
				86.3	80	31	
71	glipizide (格列吡嗪)	7.73	446.1	321.3 *	65	19	glipizide-d ₁₁
				346.9	65	20	
72	tolbutamide (甲苯磺丁脲)	7.72	271.0	155.0 *	48	23	glipizide-d ₁₁
				74.3	48	17	
73	gliclazide (格列齐特)	8.42	324.1	127.3 *	116	24	gliclazide-d ₄
				110.3	116	27	
74	glibomuride (格列波脲)	8.80	367.2	170.0 *	93	22	gliclazide-d ₄
				152.3	93	27	
75	glibenclamide (格列本脲)	9.28	495.1	370.2 *	50	21	gliclazide-d ₄
				169.3	50	46	
76	glimepiride (格列美脲)	9.50	491.1	126.2 *	161	34	glimepiride-d ₅
				352.9	161	28	

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compound	t_{R}/min	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Declustering potential/V	Collison energy/eV	IS
77	gliquidone (格列喹酮)	10.13	528.1	403.1 * 386.2	175 175	19 30	glimepiride-d ₅
Antiviral drugs (抗病毒药)							
78	amantadine (金刚烷胺)	4.30	152.2	135.2 * 93.0	45 45	25 41	amantadine-d ₆
79	adamantine (金刚乙胺)	5.71	180.4	163.1 * 121.2	50 50	22 34	amantadine-d ₆
80	memantine (美金刚)	5.83	180.3	163.3 * 107.0	50 50	21 34	amantadine-d ₆
81	imiquimod (咪喹莫特)	5.64	240.8	185.3 * 168.2	123 123	34 47	amantadine-d ₆
82	oseltamivir (奥司他韦)	5.95	313.1	166.0 * 225.3	40 40	27 15	amantadine-d ₆
83	morpholin guanidine (吗啉胍)	0.94	172.2	130.2 * 113.2	68 68	25 27	amantadine-d ₆
β -Receptor agonists (β -受体激动剂)							
84	terbutaline (特布他林)	1.91	226.2	152.2 * 125.0	49 49	22 17	clenbutero-d ₉
85	cimaterol (西马特罗)	2.06	220.3	202.3 * 160.3	23 23	15 24	clenbutero-d ₉
86	salbutamol (沙丁胺醇)	2.02	240.3	222.2 * 148.0	40 40	15 26	salbutamol-d ₃
87	fenoterol (非诺特罗)	3.77	304.2	135.1 * 107.2	90 90	24 47	clenbutero-d ₉
88	cloprenaline (氯丙那林)	4.62	214.2	196.2 * 154.2	33 33	18 25	clenbutero-d ₉
89	ractopamine (莱克多巴胺)	4.71	302.2	164.1 * 107.1	63 63	23 51	clenbutero-d ₉
90	clenbutero (克伦特罗)	5.12	277.1	203.1 * 259.0	40 40	23 16	clenbutero-d ₉
91	tulobuterol (妥布特罗)	5.08	228.3	154.1 * 172.1	38 38	24 16	clenbutero-d ₉
92	penbutolol (喷布特罗)	7.47	292.3	236.3 * 201.1	65 65	23 30	clenbutero-d ₉
Nitroimidazoles (硝基咪唑类)							
93	hydroxymethyl nitrazole (羟甲基硝唑)	1.51	188.4	123.2 * 126.2	48 48	18 24	metronidazole-d ₄
94	2-methyl-4-nitroimidazole (2-甲基-4 硝基咪唑)	1.48	128.2	82.1 * 42.1	56 56	24 51	metronidazole-d ₄
95	hydroxydimetridazole (羟基二甲硝咪唑)	1.91	158.0	140.0 * 55.1	35 35	17 24	metronidazole-d ₄
96	metronidazole (甲硝唑)	2.21	172.1	128.2 * 82.0	39 39	20 33	metronidazole-d ₄
97	ronidazole (洛硝哒唑)	2.52	201.4	140.2 * 55.0	31 31	16 24	metronidazole-d ₄
98	dimetridazole (二甲硝咪唑)	2.93	142.0	96.0 * 81.0	54 54	22 36	clenbutero-d ₉
99	5-chloro-1-methyl-4-nitroimidazole (氯甲硝咪唑)	3.6	162.1	116.0 * 145.1	44 44	24 23	clenbutero-d ₉
100	benzimidazole (苯硝咪唑)	4.23	164.0	118.2 * 91.2	46 46	30 50	clenbutero-d ₉

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compounds	t_{R} / min	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Declustering potential/V	Collison energy/eV	IS
101	hydroxyisopropinidazole (羟基异丙硝唑)	4.54	186.0	168.1 * 122.3	28 28	19 27	clenbutero-d ₉
102	ipronidazole (异丙硝唑)	5.62	170.2	124.2 * 109.2	56 56	24 34	clenbutero-d ₉
H ₂ receptor antagonist (H ₂ 受体拮抗剂)							
103	ranitidine (雷尼替丁)	2.74	315.3	176.1 * 130.2	40 40	24 33	clenbutero-d ₉
104	cimetidine (西咪替丁)	2.29	253.3	159.1 * 117.2	48 48	20 22	clenbutero-d ₉
Psychotropic drugs (精神麻醉类药物)							
105	caffeine (咖啡因)	4.01	195.0	138.0 * 110.0	80 80	27 31	caffeine- ¹³ C ₃
106	carbamazepine (卡马西平)	6.85	237.3	194.2 * 191.9	135 135	26 34	clenbutero-d ₉
107	diphenhydramine (苯海拉明)	6.50	256.4	167.0 * 152.0	32 32	20 52	clenbutero-d ₉
108	fluoxetine (氟西汀)	7.56	310.0	148.3 * 44.3	50 50	12 56	glipizide-d ₁₁
109	olanzapine (奥氮平)	4.19	313.4	256.2 * 84.2	100 100	37 29	clenbutero-d ₉
110	papaverine (罂粟碱)	5.80	340.2	202.1 * 324.0	100 100	35 44	glimepiride-d ₅
111	noscapine (那可丁)	5.87	414.1	220.2 * 353.2	80 80	29 34	glimepiride-d ₅
112	thebaine (蒂巴因)	5.26	312.0	58.0 * 266.2	50 50	38 25	glimepiride-d ₅
113	morphine (吗啡)	1.37	286.3	201.1 * 185.1	100 100	36 42	glimepiride-d ₅
114	codeine (可待因)	3.52	300.0	215.3 * 199.0	113 113	36 41	glimepiride-d ₅
Hypolipidemic drugs (降血脂药)							
115	rosuvastatin (瑞舒伐他汀)	7.83	482.4	258.2 * 272.4	223 223	46 46	clenbutero-d ₉
Non-steriodal antiinflammatory drugs (非甾体抗炎药)							
116	acetaminophen (对乙酰氨基酚)	2.04	152.1	110.0 * 93.0	20 20	23 31	acetaminophen-d ₃
117	sulindac (舒林酸)	7.53	357.1	233.3 * 248.1	120 120	65 46	piroxicam-d ₃
118	loxoprofen (洛索洛芬)	7.46	264.3	117.2 * 201.3	30 30	45 18	piroxicam-d ₃
119	ketoprofen (酮洛芬)	7.94	255.1	209.2 * 105.1	88 88	21 32	piroxicam-d ₃
120	mefenamic acid (甲芬那酸)	9.8	242.2	223.9 * 209.2	35 35	20 38	piroxicam-d ₃
121	nabumetone (萘普酮)	8.97	229.1	171.1 * 128.2	55 55	26 52	piroxicam-d ₃
122	tenoxicam (替诺昔康)	5.75	338.3	121.0 * 95.0	122 122	27 26	piroxicam-d ₃
123	piroxicam (吡罗昔康)	7.12	332.2	95.1 * 121.2	115 115	23 26	piroxicam-d ₃
124	meloxicam (美诺西康)	7.98	352.3	115.1 * 141.1	153 153	23 27	piroxicam-d ₃

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compound	t_{R}/min	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Declustering potential/V	Collison energy/eV	IS
125	rofecoxib (罗非昔布)	7.42	315.1	269.0 * 192.2	110 110	29 33	piroxicam-d ₃
126	antipyrine (安替匹林)	4.74	189.1	77.0 * 106.1	95 95	54 36	piroxicam-d ₃
127	phenylbutazone (保泰松)	9.55	309.1	160.3 * 188.3	126 126	29 22	phenylbutazone- ¹³ C
128	tolmetin (托美汀)	7.66	258.0	119.0 * 91.0	45 45	50 23	piroxicam-d ₃
129	diclofenac (双氯芬酸)	9.14	294.1	250.0 * 214.0	-12 -12	-17 -27	meclofenamic acid- ¹³ C ₆
130	meclofenamic acid (甲氯芬那酸)	9.88	293.8	258.1 * 214.1	-40 -40	-19 -27	meclofenamic acid- ¹³ C ₆
131	nimesulide (尼美舒利)	8.55	306.9	229.0 * 198.0	-35 -35	-23 -38	meclofenamic acid- ¹³ C ₆
132	parecoxib (帕瑞昔布)	7.78	369.1	119.0 * 234.2	-100 -100	-38 -32	meclofenamic acid- ¹³ C ₆
133	etodolac (依托度酸)	8.07	285.7	212.1 * 242.1	-36 -36	-34 -26	meclofenamic acid- ¹³ C ₆
Other drugs and personal care product with fungicides (其他类药品及杀菌剂类个人护理品)							
134	cotinine (可替宁)	1.19	177.1	98.1 * 80.2	25 133	21 31	cotinine-d ₃
135	ormetoprim (奥美普林)	4.60	275.2	259.3 * 123.2	145 145	36 33	clenbutero-d ₉
136	diltiazem (地尔硫卓)	6.72	415.2	178.1 * 150.2	80 80	34 62	clenbutero-d ₉
137	fluconazol (氟康唑)	5.09	306.9	238.0 * 220.0	60 60	20 25	clenbutero-d ₉
138	ketoconazole (酮康唑)	7.35	531.0 533.0	489.1 * 491.0	50 50	43 46	clenbutero-d ₉
139	miconazole (咪康唑)	9.06	417.1	159.0 * 161.1	50 50	36 36	clenbutero-d ₉
140	gemfibrozil (吉非罗齐)	10.02	249.3	121.0 * 127.0	-35 -35	-22 -14	gemfibrozil-d ₆
141	warfarin (华法林)	8.52	307.2	161.0 * 250.1	-85 -85	-27 -30	warfarin-d ₅
142	diethyltoluamide (避蚊胺)	7.63	192.1	119.1 * 91.1	80 80	25 40	atrazine-d ₅
143	triclosan (三氯生)	10.54	287.0 289.0	35.0 * 35.0	-104 -104	-45 -45	trichlorocarbon- ¹³ C ₆
144	trichlorocarbon (三氯卡班)	10.46	315.0 313.1	162.0 * 160.0	-60 -140	-23 -22	trichlorocarbon- ¹³ C ₆
145	1,7-dimethylxanthine (1,7-二甲基黄嘌呤)	2.78	181.2	124.0 * 69.2	120 120	28 40	atrazine-d ₅

* Quantitative ion.

表 2 45 种内标的保留时间和质谱参数
Table 2 Retention time and MS parameters for the 45 internal standards

Compound	t_{R}/min	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Declustering potential/V	Collison energy/eV
Caffeine- ¹³ C ₃ (咖啡因- ¹³ C ₃)	4.02	198.0	140.0 *	80	27
Reserpine-d ₉ (利血平-d ₉)	7.65	618.4	397.2	215	38
Gliclazide-d ₄ (格列齐特-d ₄)	8.42	328.1	127.3	100	25

表 2 (续)
Table 2 (Continued)

Compound	t _R /min	Parent ion (m/z)	Daughter ion (m/z)	Declustering potential/V	Collison energy/eV
Olanzapine-d ₃₀ (奥氮平-d ₃₀)	4.19	316.0	256.1	100	32
Fluoxetine-d ₅ (氟西汀-d ₅)	7.55	315.0	44.0	50	54
Ciprofloxacin-d ₈ (环丙沙星-d ₈)	4.70	340.0	322.0	90	31
Glipizide-d ₁₁ (格列吡嗪-d ₁₁)	7.73	457.2	321.3	44	38
Rosiglitazone-d ₃ (罗格列酮-d ₃)	5.50	361.0	138.4	115	36
Enrofloxacin-d ₅ (恩诺沙星-d ₅)	4.94	365.0	321.0	100	26
Azithromycin-d ₃ (阿奇霉素-d ₃)	5.90	752.7	594.5	160	40
Cotinine-d ₃ (可替宁-d ₃)	1.20	180.1	101.0	25	21
Lincomycin-d ₃ (林可霉素-d ₃)	4.00	410.2	129.0	120	35
Glibenclamide-d ₁₁ (格列本脲-d ₁₁)	9.28	505.4	369.3	158	19
Glimepiride-d ₅ (格列美脲-d ₅)	9.53	496.2	357.0	158	20
Metformin-d ₆ (二甲双胍-d ₆)	0.90	136.3	60.0	36	18
Repaglinide-d ₅ (瑞格列奈-d ₅)	9.60	458.1	230.4	84	40
Nifedipine-d ₆ (硝苯地平-d ₆)	8.17	353.4	318.1	38	12
Clonidine-d ₄ (可乐定-d ₄)	3.35	234.1	217.1	122	36
Salbutamol-d ₃ (沙丁胺醇-d ₃)	2.02	243.3	225.1	27	15
Piroxicam-d ₃ (吡罗昔康-d ₃)	7.14	335.2	95.0	115	23
Phenylbutazone- ¹³ C (保泰松- ¹³ C)	9.56	321.0	166.2	128	30
Acetaminophen-d ₃ (对乙酰氨基酚-d ₃)	2.05	155.0	111.3	20	23
Sulfamerazine-d ₄ (磺胺甲基嘧啶-d ₄)	4.07	269.2	172.1	70	23
Sulfamethoxazole-d ₄ (磺胺甲恶唑-d ₄)	5.43	258.3	160.0	49	23
Ofloxacin-d ₃ (氧氟沙星-d ₃)	4.60	365.2	321.0	140	26
Erythromycin-d ₃ (红霉素-d ₃)	6.70	738.7	580.3	80	27
Norfloxacin-d ₅ (诺氟沙星-d ₅)	4.57	325.3	307.1	85	29
Cephalexin-d ₅ (头孢氨苄-d ₅)	4.01	353.0	179.0	80	23
Tetracycline-d ₆ (四环素-d ₆)	4.72	451.4	416.2	120	27
Roxithromycin-d ₇ (罗红霉素-d ₇)	7.61	844.3	686.2	100	30
Clindamycin-d ₃ (克林霉素-d ₃)	5.74	428.0	128.0	80	34
Clenbutero-d ₉ (克伦特罗-d ₉)	5.12	286.2	268.3	40	16
Amantadine-d ₆ (金刚烷胺-d ₆)	4.30	158.4	141.3	38	24
Atenolol-d ₇ (阿替洛尔-d ₇)	2.44	274.1	190.3	90	30
Metronidazole-d ₄ (甲硝唑-d ₄)	2.21	176.1	128.2	39	20
Atrazine-d ₅ (阿特拉津-d ₅)	7.44	221.1	101.0	70	26
Tolbutamide-d ₉ (甲苯磺丁脲-d ₉)	7.73	280.1	155.0	50	26
Prazosin-d ₈ (哌唑嗪-d ₈)	5.47	392.2	251.0	60	42
Meclofenamic acid- ¹³ C ₆ (甲氯芬那酸- ¹³ C ₆)	9.88	299.8	264.1	-35	-19
Trichlorocarban- ¹³ C ₆ (三氯卡班- ¹³ C ₆)	10.50	318.9	159.7	-53	-20
Hydrochlorothiazide- ¹³ C-d ₂ (氢氯噻嗪- ¹³ C-d ₂)	3.12	299.1	269.9	-77	-29
Warfarin-d ₅ (华法林-d ₅)	8.52	312.0	161.0	-111	-27
Gemfibrozil-d ₆ (吉非罗齐-d ₆)	10.02	255.3	121.0	-34	-33
Chloramphenicol-d ₅ (氯霉素-d ₅)	5.87	326.1	157.0	-40	-24
Thiamphenicol-d ₃ (甲砒霉素-d ₃)	4.33	359.1	295.0	-50	-18

标准品用甲醇(头孢噻肟、头孢匹林、头孢克洛、头孢唑啉、头孢氨苄用 50% (v/v) 乙腈水溶液) 配成 1 000 μg/mL 的标准储备液,于-20 ℃ 冰箱保存。用甲醇配制 1 μg/mL 的混合标准溶液,使用时用含 Na₂EDTA 的稀释溶剂配制成需要的浓度。

45 种内标分别用甲醇配制成 100 μg/mL 的内标储备液;用甲醇进一步稀释配制质量浓度为 10.0

ng/mL 的内标混合使用液。

1.3 样品前处理

根据文献[23]方法进行样品前处理。量取 100 mL 水样,经 0.22 μm 的再生纤维素滤膜过滤后,加入 0.025 g Na₂EDTA,再用甲酸或氨水调节 pH 值至 6.0~8.0。取调节后的水样 1.0 mL,加入 10 μL 内标使用液后,混匀,直接进样。

1.4 分析条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱:Phenomenex Kinetex C18 柱(50 mm×3 mm, 2.6 μ m, 美国菲罗门公司);正离子模式:流动相 A 为含 5 mmol/L 甲酸铵的 0.1% 甲酸水溶液,流动相 B 为乙腈;负离子模式:流动相 A 为 5 mmol/L 甲酸铵水溶液,流动相 B 为乙腈;流速:0.4 mL/min;梯度洗脱程序:0~1.5 min, 5% B; 1.5~10.0 min, 5% B~70% B; 10.0~13.0 min, 70% B~90% B; 13.0~14.0 min, 90% B; 14.0~14.2 min, 90% B~5% B; 14.2~15.0 min, 5% B。进样量:100 μ L。

1.4.2 质谱条件

采用 ESI 源,离子源加热温度为 500 $^{\circ}$ C,检测方式为智能化分时间段-多反应选择离子监测(Schedule-MRM)模式。正离子/负离子检测;喷雾电压为 5 500 V/-4 500 V;雾化气压力为 345 kPa (50 psi);辅助气压力为 345 kPa (50 psi);气帘气压力为 207 kPa (30 psi)。各化合物的质谱参数见表 1。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

配制 145 种药品和个人护理品及其内标混合溶

液(100 μ g/L),根据化合物的化学性质及结构,分别在 ESI 源正、负离子扫描模式下采用流动注射进入质谱进行扫描,确定最佳去簇电压、碰撞能量及各化合物的母离子和子离子等质谱参数,优化后的质谱条件见表 1 和表 2。

2.2 色谱条件的优化

在 ESI⁺模式下为了保证化合物更好的质子化,实验对比了 0.1% 甲酸水溶液-乙腈和含 5 mmol/L 甲酸铵的 0.1% 甲酸水溶液-乙腈作为流动相对目标物灵敏度和分离度的影响。结果表明,用含 5 mmol/L 甲酸铵的 0.1% 甲酸水溶液作为水相时,化合物的响应更高,分离更好,因此选用含 5 mmol/L 甲酸铵的 0.1% 甲酸水溶液作为正离子扫描模式下的水相。在 ESI⁻模式下,实验对比了水-乙腈和 5 mmol/L 甲酸铵水溶液-乙腈作为流动相的效果,结果表明以水-乙腈为流动相时,部分化合物的色谱峰形差且响应低,以双氯芬酸、尼美舒利、帕瑞昔布、依托度酸为例,它们在该流动相下出现色谱峰前延、分叉、峰展宽等现象,加入 5 mmol/L 甲酸铵以后,峰形得到明显的改善,色谱峰尖锐对称(见图 1),故选择 5 mmol/L 甲酸铵水溶液-乙腈作为 ESI⁻模式下的流动相。最终确定 ESI⁺模式下以含 5 mmol/L 甲

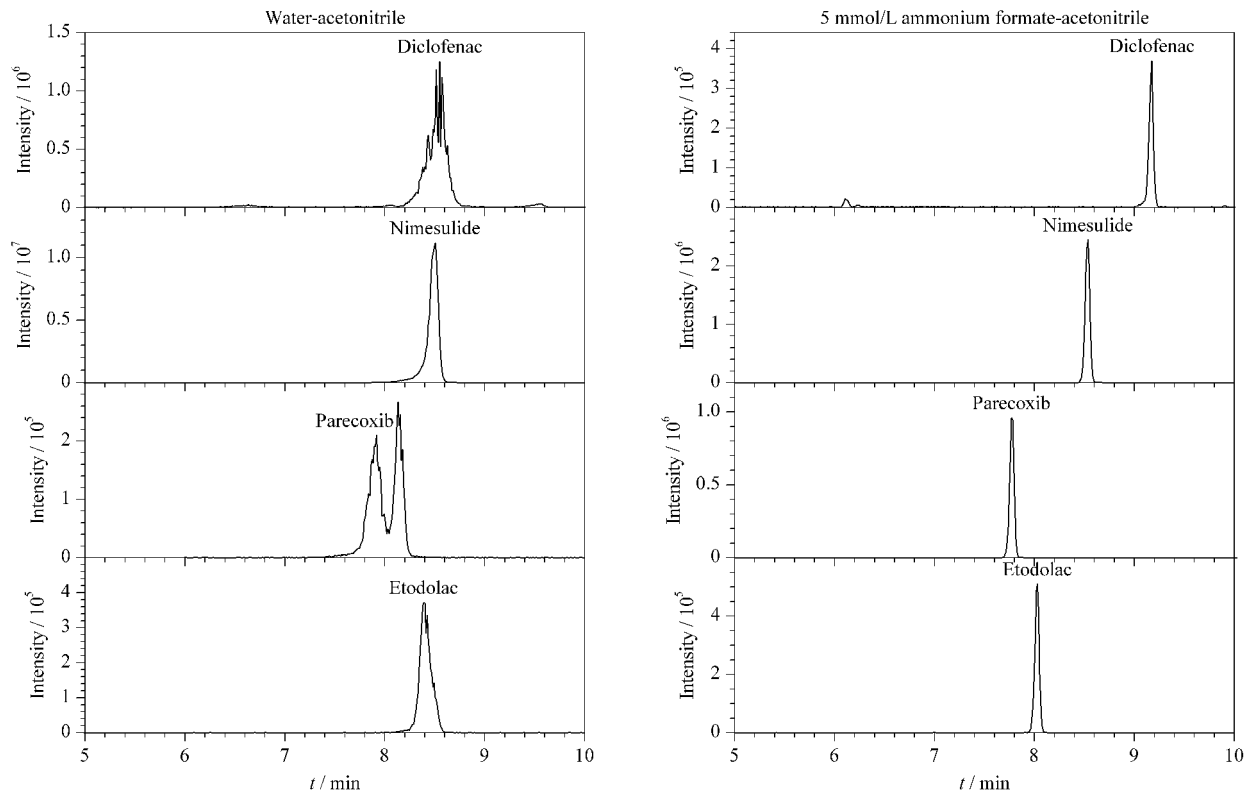


图 1 不同流动相条件下 4 种 PPCPs 的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of the four PPCPs under different mobile phase conditions

酸铵的 0.1% 甲酸水溶液-乙腈为流动相,ESI⁺ 模式下以 5 mmol/L 甲酸铵水溶液-乙腈为流动相,145 种化合物能实现较好的分离(见图 2)。

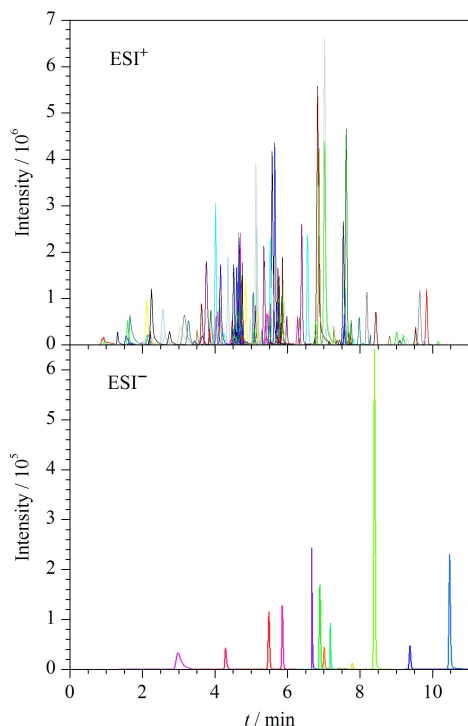


图 2 145 种 PPCPs 在正、负离子模式下的总离子流色谱图
Fig. 2 Total ion chromatograms of the 145 PPCPs in positive and negative ion modes

2.3 Na₂EDTA 的影响

PPCPs 中含 F、N、O、S 等富电子的基团种类较多,在水中与金属共存时易发生络合反应形成化合物-金属离子络合物。例如许多抗生素都含有羧基、羰基或哌嗪基等官能团,它们能充当潜在的电子供体与金属配位^[48,49]。另有研究^[50]表明,金属离子所带电荷数越高,与抗生素的络合倾向越大。Na⁺ 和 K⁺ 等一价金属离子基本无络合能力, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 具有较强的络合能力, Fe³⁺ 和 Cu²⁺ 的络合能力最强。所以本研究选用含有 Ca²⁺ (30.2 mg/L)、Mg²⁺ (8.9 mg/L)、Cu²⁺ (0.01 mg/L)、Fe³⁺ (0.01 mg/L) 的地表水为研究对象,选择 Na₂EDTA 作为金属离子抑制剂,考察 Na₂EDTA 的加入对各类 PPCPs 回收率的影响(见图 3),具体回收率数据见附表 1 (详见 <https://www.chrom-China.com>)。

结果显示,未添加和添加 Na₂EDTA 对大部分化合物回收率的影响不大,但对一部分化合物而言,添加 Na₂EDTA 后回收率明显升高,例如降压药尼索地平回收率从 61.2% 提高至 98.1%;罗红霉素、

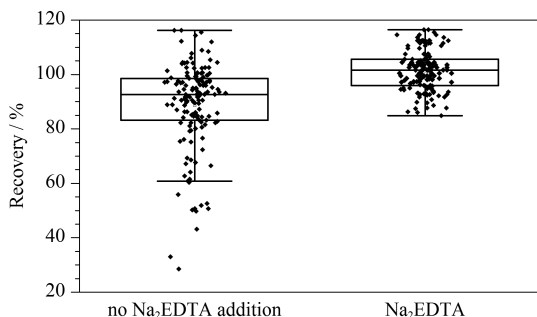


图 3 Na₂EDTA 添加对地表水样品中 145 种 PPCPs 回收率的影响

Fig. 3 Effect of Na₂EDTA addition on the recoveries of the 145 PPCPs in surface water samples

克拉霉素等大环内酯类抗生素的回收率从 43.6% ~ 66.6% 提升至 95.3% ~ 113%; 司帕沙星、吡哌酸等喹诺酮类抗生素的回收率从 50.3% ~ 66.9% 提升至 93.2% ~ 96.3%; 金霉素、四环素等四环素类抗生素的回收率从 52.2% ~ 69.7% 提升至 90.1% ~ 112%。虽然受金属干扰测定的化合物数量不多,但它们都是在环境中检出率较高的几类抗生素,因此选择在水样中加入 Na₂EDTA,以保证各类化合物能够被准确测定。

2.4 滤膜的选择

选择了 6 种孔径为 0.22 μm, 材质分别为聚醚砜(PES)、亲水性聚四氟乙烯(PTFE-Q)、聚四氟乙烯滤膜(PTFE)、混合纤维素滤膜(MCE)、聚丙烯滤膜(GHP)和再生纤维素的一次性针式过滤器,对 100 ng/L 的空白加标样品进行分析,所有组分的加标回收率如图 4 所示,结果显示,材质为 RC 时目标化合物的平均回收为 84.4% ~ 116%,均能满足检测要求,故选择 RC 滤膜过滤水样。

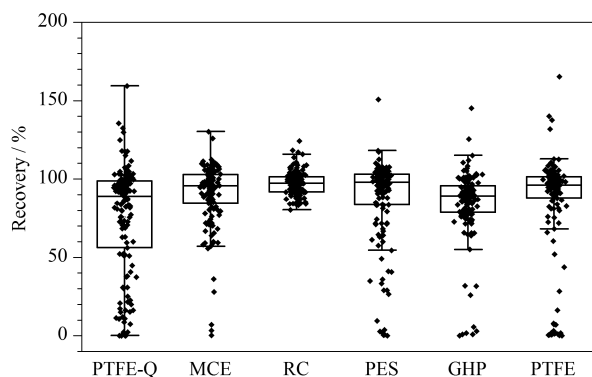


图 4 不同滤膜材质对 145 种 PPCPs 回收率的影响

Fig. 4 Effect of different membrane materials on the recoveries of the 145 PPCPs

2.5 方法学验证

2.5.1 线性范围与方法检出限

配制每种化合物的系列混合标准溶液,按确定的分析条件进行测定,以各物质的质量浓度(ng/L)为横坐标 X ,以其对应的峰面积与内标峰面积的比值为纵坐标 Y ,绘制标准曲线。结果显示,145 种 PPCPs 在各自的线性范围内线性良好(见附表 2)。

根据 HJ 168-2020 方法检出限的测定要求,将 145 种低浓度 PPCPs 标准溶液添加至超纯水中,按照样品分析过程平行测定 7 份。结果表明,145 种 PPCPs 的方法检出限为 0.015~5.515 ng/L(见附表 2)。方法灵敏度高,完全能够满足环境水体中 PPCPs 检测的要求。

2.5.2 准确度与精密度

分别于实验用水和空白地表水中加入低、中、高 3 种水平的混合标准工作液,每个水平各平行测定 6 次,考察其回收率及相对标准偏差。结果表明,方法的回收率为 80.4%~128%,相对标准偏差为 0.6%~15.6%(见附表 3)。

2.6 与其他方法的比较

现有的分析方法能测定水中十几至上百种 PPCPs,对于种类繁多的 PPCPs 而言,很难找到适合所有分析物的最佳 pH 值,因此前处理大多在不同 pH 值条件下进行固相萃取。目前 EPA 1694^[51] 是 PPCPs 类物质的标准分析方法,该方法使用固相萃取对水中 74 种 PPCPs 进行前处理,范围涵盖了抗生素、降压药、降血脂药等多种药物类别,是非常全面的分析方法,但该方法需要经过 2 种不同的前处理过程和 4 种不同的仪器分析方法,整个分析方法耗时长,步骤繁琐,方法不容易普及。因此,亟须建立操作简单、易普及、测定结果可靠并且可以同时测定多种 PPCPs 的分析方法。本文方法与文献报道和标准方法相比(见表 3),灵敏度可以满足痕量

测定的要求,回收率良好,大大节约了前处理时间,能够达到快速分析及高通量筛查的目的,为环境水体中 PPCPs 的监测提供快速、高效、灵敏的分析方法。

2.7 实际样品的分析

采用本文建立的方法对 20 个地表水样品和 6 个饮用水样品进行测定,共有 93 种(64%)化合物被检出,结果见附表 4 和附表 5。

20 个地表水样品中 PPCPs 总含量为 276.9~2 705.7 ng/L,平均含量为 989.2 ng/L。其中抗病原体、降糖药和精神麻醉类药品检出的含量所占比例最大(见图 5),检出率为 100%,含量最高的化合物分别为金刚烷胺(771.4 ng/L)、二甲双胍(632.8 ng/L)和咖啡因(452.6 ng/L)。6 个饮用水样品中检出的 PPCPs 总含量为 140.5~211.5 ng/L,平均含量为 177.8 ng/L,主要检出抗生素、抗病毒药和降糖药(见图 5)。

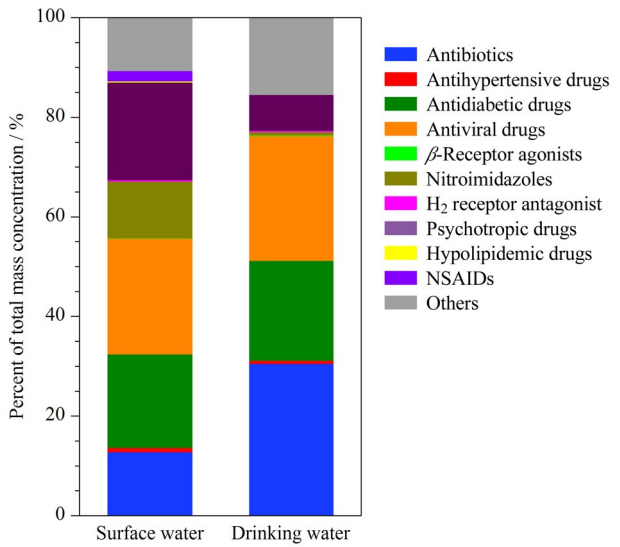


图 5 地表水和饮用水中 11 大类 PPCPs 的总含量占比
Fig. 5 Proportion of the total content of the 11 types of PPCPs in surface water and drinking water

表 3 与其他方法的比较
Table 3 Comparison with other methods

Compounds	Procedure	Recoveries/%	LODs/($\mu\text{g/L}$)	MDLs/(ng/L)	Ref.
145 PPCPs	large volume direct injection	80.4–128	/	0.015–5.515	this method
23 PPCPs	SPE at pH=3 and pH=4	22.7–127.6	/	0.227–33.3	[52]
70 PPCPs	SPE at pH=2.5 and pH=6.5	45–168	/	1–206	[53]
42 PPCPs	SPE at pH=2.5	9.1–1946.4	0.01–0.1	/	[54]
168 PPCPs and metabolites	SPE at pH=3 and pH=7	77–117	/	0.01–2.61	[55]
18 PPCPs	SPE at pH=3 and no pH adjustment	49–120	/	/	[56]
12 PPCPs	SPE with no pH adjustment	61–110	/	0.02–1.5	[20]

MDL: method detection limit.

3 结论

本文建立了大体积直接进样测定水环境中 145 种 PPCPs 的超高效液相色谱-三重四极杆质谱法。方法无需对水样富集,精密度好,灵敏度高,操作方便,实用性强,可为大批量同时快速检测地表水和生活饮用水中 145 种 PPCPs 提供技术参考,为准确掌握水体中 PPCPs 的污染水平及环境管理提供技术支撑。

参考文献:

- [1] Liu Y C, Zhu Y L, Ji X G, et al. *Chemistry*, 2022, 85(2): 7
刘玉灿, 朱玉良, 纪现国, 等. *化学通报*, 2022, 85(2): 7
- [2] Zhao Y F, Li Z H, Gu J P, et al. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2022, 14(5): 31
赵雅芳, 李志鸿, 顾俊鹏, 等. *环境监控与预警*, 2022, 14(5): 31
- [3] Fang W, Peng Y, Muir D, et al. *Environ Int*, 2019, 131: 104994
- [4] Balakrishna K, Rath A, Praveenkumarreddy Y, et al. *Eco-toxicol Environ Saf*, 2017, 137: 113
- [5] Ouda M, Kadadou D, Swaidan B, et al. *Sci Total Environ*, 2021, 754(2): 142177
- [6] Beretta M, Britto V, Tavares T M, et al. *J Soil Sediment*, 2014, 14: 1278
- [7] Singh V, Suthar S. *Chemosphere*, 2020, 268(1): 129331
- [8] Roberts J, Kumar A, Du J, et al. *Sci Total Environ*, 2016, 541: 1625
- [9] Gros M, Petrovic M, Ginebreda A, et al. *Environ Int*, 2010, 36(1): 15
- [10] He K, Soares A D, Adejumo H, et al. *J Pharm Biomed Anal*, 2015, 106: 136
- [11] Lin L L, Liu G G. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 53(S1): 142
林龙利, 刘国光. *给水排水*, 2017, 53(S1): 142
- [12] Pa A, Gin Y H, Lin Y C, et al. *Sci Total Environ*, 2010, 408(24): 6062
- [13] Qin Q, Song K, Sun L J, et al. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(5): 1046
秦秦, 宋科, 孙丽娟, 等. *生态环境学报*, 2019, 28(5): 1046
- [14] Hu L Y. *Environmental Science & Technology*, 2023, 46(S1): 216
胡丽雅. *环境科学与技术*, 2023, 46(S1): 216
- [15] Cleuvers M. *Toxicol Lett*, 2003, 142(3): 185
- [16] Shen L, Yin H W, Liu M, et al. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2020, 56(6): 9
沈璐, 殷浩文, 刘敏, 等. *理化检验: 化学分册*, 2020, 56(6): 9
- [17] Fu Z W, Zhu F, Huo Z L, et al. *China Water & Wastewater*, 2023, 39(4): 127
付正伟, 朱峰, 霍宗利, 等. *中国给水排水*, 2023, 39(4): 127
- [18] He X M, Yu P F, Yang L Q, et al. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(5): 1575
何晓明, 余鹏飞, 杨鲁琼, 等. *环境化学*, 2021, 40(5): 1575
- [19] Wang Q, Wang J L, Tang X B, et al. *Ecology and Environment Sciences*, 2022, 31(6): 1193
王茜, 王金龙, 唐小斌, 等. *生态环境学报*, 2022, 31(6): 1193
- [20] Chen Y, Wang Y T, Huang T Y, et al. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(4): 902
陈宇, 王涌涛, 黄天寅, 等. *环境科学研究*, 2021, 34(4): 902
- [21] Xu H R, Li L, Zhang F G, et al. *Occupation and Health*, 2022, 38(12): 1673
许红睿, 李凌, 张付刚, 等. *职业与健康*, 2022, 38(12): 1673
- [22] Wu D, Sui Q, Yu X, et al. *Sci Total Environ*, 2021, 753: 141653
- [23] Sun H J, Li P W, Zhang B B, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2022, 40(4): 333
孙慧婧, 李佩纹, 张蓓蓓, 等. *色谱*, 2022, 40(4): 333
- [24] GB 31658. 17-2021
- [25] GB/T 23412-2009
- [26] GB/T 35951-2018
- [27] GB 31658. 6-2021
- [28] GB/T 22338-2008
- [29] GB 31657. 3-2022
- [30] GB 5009. 139-2014
- [31] BJS 201710
- [32] SN/T 4253-2015
- [33] SN/T 3928-2014
- [34] BJS 201901
- [35] GB 31658. 23-2022
- [36] T/SXSL 09-2022
- [37] SN/T 2579-2010
- [38] GB 31658. 22-2022
- [39] GB 14758-2010
- [40] BJS 201802
- [41] T/FJEMIA 7-2022
- [42] SN/T 5324. 2-2020
- [43] BJS 201713
- [44] GB 29683-2013
- [45] GB/T 22977-2008
- [46] SN/T 1786-2006
- [47] No. 1629-1-2011 Bulletin of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China
农业部 1629 号公告-1-2011
- [48] Turel I. *Coordin Chem Rev*, 2002, 232(1/2): 27
- [49] Chang P H, Li Z, Jean J S, et al. *Int J Environ Sci Te*, 2014, 11: 633
- [50] Huang X F, Xiong Y J, Peng K M, et al. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(1): 133
黄翔峰, 熊永娇, 彭开铭, 等. *环境化学*, 2016, 35(1): 133
- [51] EPA 1694
- [52] Afonso-Olivares C, Cadkova T, Sosa-Ferrera Z, et al. *J Chromatogr A*, 2017, 1487: 54
- [53] Wu D, Sui Q, Yu X, et al. *Sci Total Environ*, 2021, 753: 141653
- [54] Ramírez-Morales D, Masis-Mora M, Montiel-Mora J R, et al. *Process Saf Environ*, 2021, 153: 289
- [55] Yza B, Lei D A, Bwa B, et al. *Environ Pollut*, 2020, 261: 114113
- [56] Caldas S S, Bolzan C M, Guilherme J R, et al. *Environ Sci Pollut R*, 2013(8): 20