

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020011301

何晓明, 余鹏飞, 杨鲁琼, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定双壳类水产品中40种药物及个人护理品的残留量[J]. 环境化学, 2021, 40(5): 1575-1582.

HE Xiaoming, YU Pengfei, YANG Luqiong, et al. Simultaneous determination of 40 pharmaceuticals and personal care products in bivalve aquatic product by QuEChERS and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(5): 1575-1582.

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定双壳类水产品中40种药物及个人护理品的残留量*

何晓明** 余鹏飞 杨鲁琼 洪琳 刘强欣

(绿城农科检测技术有限公司, 杭州, 310052)

摘要 建立了以 QuEChERS 作为前处理技术, 结合高效液相色谱-串联质谱技术 (HPLC-MS/MS) 检测双壳类水产品中 40 种药物及个人护理品的检测方法. 样品经乙腈提取, PSA 和 C₁₈ 净化, 采用 ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) 分离, 以甲醇和 0.1% 甲酸水溶液作为流动相进行梯度洗脱, 经电喷雾正离子电离及多反应监测模式来测定目标化合物, 采用基质匹配标准溶液曲线法进行定量. 结果表明, 40 种药物及个人护理品在 0.5—100 μg·L⁻¹ 浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.99, 检出限为 0.04—6 μg·kg⁻¹, 定量限为 0.1—19 μg·kg⁻¹. 对空白样品进行 3 个水平的加标回收实验, 平均回收率在 76.9%—110% 范围内, 相对标准偏差为 1.2%—9.5%. 该方法前处理方法快速、简便、灵敏度高, 适用于双壳类水产品中多种药物及个人护理品残留的同时测定.

关键词 QuEChERS, 超高效液相色谱-串联质谱法, 药物及个人护理品, 双壳类水产品.

Simultaneous determination of 40 pharmaceuticals and personal care products in bivalve aquatic product by QuEChERS and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HE Xiaoming** YU Pengfei YANG Luqiong HONG Lin LIU Qiangxin

(Green town Agricultural Detection Technology Co., Ltd, Hangzhou, 310052, China)

Abstract An analytical method for determining 40 Pharmaceutical and Personal Care Products in bivalve aquatic product was developed by QuEChERS coupled with HPLC-MS/MS. The samples were extracted with acetonitrile, and then subjected to QuEChERS purification. The residual targets were analyzed on an ACQUITY UPLC HSS T3 column (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) with gradient elution using methanol-0.1% (V/V) formic acid aqueous solution as the mobile phase. All the analytes were effectively separated and cleaned up within 8 min, and were finally detected by UPLC-MS/MS with ESI⁺ ionization in multiple reaction monitoring (MRM) mode. The results demonstrated that the linear range of this method was from 0.5 μg·L⁻¹ to 100 μg·L⁻¹ with good correlation coefficients of R > 0.99. The limits of detection and quantification were 0.04—6 μg·kg⁻¹ and 0.1—19 μg·kg⁻¹, respectively. The average recoveries of the forty Pharmaceutical and Personal Care Products spiked

2020年1月13日收稿(Received: January 13, 2020).

* 国家重点研发计划(2018YFC1602800)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2018YFC1602800).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 15867126435, E-mail: 100he@163.com

in blank sample at three spiked levels were 76.9%—110% with the relative standard deviations (RSDs) of 1.2%—9.5%. The proposed method is simple, sensitive and accurate. It is applicable for the determination of Pharmaceutical and Personal Care Products in bivalve aquatic product.

Keywords QuEChERS, ultra performance high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, pharmaceuticals and personal care products, bivalve aquatic product.

药物及个人护理品(pharmaceutical and personal care products, PPCPs)是一类新型的环境污染物,主要包括各种处方药、非处方药、化妆品及洗化用品等^[1-2].近年来,已经有上百种 PPCPs 在地下水、地表水、沉积物等水环境中被检出^[3-9].虽然 PPCPs 在环境中浓度水平较低,半衰期短,但由于人们使用量的快速增长,导致其在环境介质中呈现“伪持续存在”的状态,不仅威胁生态系统的安全,也可以通过食物链传递给人类健康带来潜在风险和危害^[10-13].

双壳类水产品由于特殊的栖息环境且具有非选择性滤食的习性,能在体内软组织内积累、富集环境中的污染物质,是一种较为理想的环境指示生物^[14-15].因此,建立一种双壳类水产品中高效、准确、灵敏的 PPCPs 分析检测方法,不仅对保障居民身体健康具有重要意义,同时也可反映监测区域 PPCPs 水生态风险.

PPCPs 种类繁多、结构复杂,物化性质差异大,前处理主要采用固相萃取法,虽然结果重现性好,但需要进行活化、淋洗、洗脱等处理,步骤繁琐,耗时,费用高^[16-21].QuEChERS 由于具有快速、简单、便宜、有效、耐用和安全可靠等优势,近年广泛应用到多种基质中农药、兽药残留检测中,但目前尚未有应用于双壳类水产品中 PPCPs 测定的文献报道.

本实验通过优化 QuEChERS 样品处理技术,结合超高效液相色谱-串联质谱法实现了双壳类水产品中 40 种药物及个人护理品残留的测定.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 仪器与试剂

三重四极杆液相色谱/串联质谱仪(LC-MS 8050,日本 Shimadzu 公司);多管涡旋混合仪(DMT-2500,杭州米欧仪器有限公司);高速冷冻离心机(ST16R,美国 Thermo Fisher 公司);超纯水机(美国 Millipore 公司);ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(美国 Waters 公司,2.1 mm×100 mm,1.8 μm);ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱(美国 Waters 公司,2.1 mm×100 mm,1.7 μm).

非洛地平、尼索地平、尼群地平、硝苯地平、盐酸可乐定、阿替洛尔、盐酸苯乙双胍、吡格列酮、格列美脲、格列喹酮、格列波脲、尼莫地平、氨氯地平、芬氟拉明、甲苯磺丁脲、格列本脲、格列齐特、格列吡嗪、瑞格列奈、罗格列酮、盐酸丁二脲、哌唑嗪、麻黄碱、酚酞、氯苯那敏、佐匹克隆、文拉法辛、青藤碱、罗通定、盐酸二甲双胍、西布曲明、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶、环丙沙星、恩诺沙星、氧氟沙星、洛美沙星、甲氧苄氨嘧啶、避蚊胺(德国 Dr.Ehrenstorfer 和美国 CATO 公司,纯度≥95%);乙腈、甲醇、甲酸(美国 Thermo Fisher 公司,HPLC 级);无水硫酸钠(上海凌峰化学试剂有限公司,分析纯);C₁₈、PSA(上海安谱实验科技股份有限公司,粒径为 40—63 μm);GCB(上海安谱实验科技股份有限公司,粒径为 120—400 μm).

1.2 标准溶液配制

准确称取 50 mg(精确至 0.1 mg)各标准品分别于 50 mL 容量瓶,用甲醇溶解,配制成 1000 mg·L⁻¹ 标储备溶液,置于棕色储液瓶中于-18 °C 避光保存.根据需要,用空白基质提取液稀释成适当浓度的混合标准工作液,现配现用.

1.3 样品采集与前处理

样品为市售贻贝、溢蛭和菲律宾蛤仔.用纯水洗净外壳泥沙,切开闭壳肌,取出整个软体部分,均质混匀,于-20 °C 下保存备用.

准确称取 2.00 g 样品于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈和 5 g 无水硫酸钠,涡旋提取 10 min,

8000 r·min⁻¹ 转速下离心 5 min. 准确移取上清液 8 mL, 置于装有 200 mg PSA、100 mg C₁₈ 和 500 mg 无水硫酸钠的 15 mL 离心管中, 涡旋 2 min, 8000 r·min⁻¹ 离心 3 min. 准确移取 4 mL 上清液于 40 °C 下氮吹至近干, 然后用 1 mL 初始流动相复溶, 过 0.22 μm 滤膜, 待测.

1.4 色谱条件与质谱条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱; 流动相: A 相为 0.1% 甲酸溶液, B 相为甲醇; 流速: 0.3 mL·min⁻¹; 梯度洗脱条件: 0—0.5 min, 7% B; 0.5—3.0 min, 7%—45% B; 3.0—4.5 min, 45%—90% B; 4.5—5.0 min, 90% B; 5.0—5.5 min, 90% B—7% B. 进样量: 3 μL; 柱温: 35 °C.

1.4.2 质谱条件

电喷雾离子源 (ESI), 温度: 400 °C, 毛细管电压: 4000 V; 扫描方式: 正离子模式; 雾化气流量: 3.0 L·min⁻¹; 加热气流量: 10.0 L·min⁻¹; 定性与定量离子对、碰撞能量等参数见表 1.

表 1 40 种 PPCPs 的质谱参数

Table 1 Mass spectrometric parameters of the 40 PPCPs

分析物 Analytes	离子对/mz Mass transitions	Q1 电压/V Q1 pre bias	碰撞能量/eV Collision energy	Q3 电压/V Q3 pre bias
非洛地平	384.2/247.1, 384.2/95.0*	23, 10	28,47	17, 17
尼索地平	389.0/239.0*, 389.0/195.0	14, 14	23,38	27, 21
尼群地平	361.0/329.0, 361.0/315.0*	13, 13	15,13	23, 22
硝苯地平	347.1/315.1*, 347.1/254.0	17, 16	10,16	26,27
盐酸可乐定	230.0/212.8*, 230.0/159.6	11, 11	24,33	26,27
阿替洛尔	267.2/145.0, 267.2/190.0*	10, 11	25,19	16,21
盐酸苯乙双胍	206.2/60.1*, 206.2/77.1	25, 25	17,49	22,20
吡格列酮	357.0/134.0*, 357.0/119.0	12, 12	28,47	27,12
格列美脲	324.2/110.1*, 324.2/127.1	10, 11	21,17	11,24
格列喹酮	528.2/403.1*, 528.2/386.0	20, 20	16,22	20,20
格列波脲	367.1/170.2*, 367.1/152.1	10, 13	17,22	18,27
尼莫地平	419.2/343.1*, 419.2/301.0	11, 10	12,25	24,22
氨氯地平	409.2/238.0*, 409.2/294.1	14, 14	11,14	18,21
芬氟拉明	232.1/159.0*, 232.1/109.1	10, 10	22,43	17,11
甲苯磺丁脲	271.0/155.0, 271.0/74.0*	13, 13	16,12	29,15
格列本脲	495.2/370.0*, 495.2/169.0	13, 12	17,29	26,11
格列齐特	324.2/110.1*, 324.1/127.1	10, 11	21,17	11,24
格列吡嗪	446.2/321.1*, 446.2/103.1	10, 10	13,41	23,19
瑞格列奈	453.3/230.1*, 453.3/162.1	10, 10	27,22	16,19
罗格列酮	358.2/135.1*, 358.2/119.0	12, 12	26,53	27,24
盐酸丁二胍	158.0/60.0*, 158.0/57.0	12, 12	15,23	10,24
哌唑嗪	384.2/95.0*, 384.2/247.0	10, 11	48,29	18,17
麻黄碱	166.2/148.1*, 166.2/115.1	13, 12	14,26	29,22
酚酞	319.2/225.0*, 319.2/115.1	11, 11	21,55	24,22
氯苯那敏	275.1/230.0*, 275.1/167.1	10, 10	15,40	26,18
佐匹克隆	389.1/244.9*, 389.1/217.0	13, 14	19,31	17,15
文拉法辛	278.2/260.2*, 278.2/121.1	10, 13	12,29	18,24
青藤碱	330.1/189.0*, 330.1/58.0	12, 11	32,26	19,24
罗通定	356.2/192.1*, 356.2/176.1	13, 12	27,51	21,12

续表 1

分析物 Analytes	离子对mz Mass transitions	Q1 电压/V Q1 pre bias	碰撞能量/eV Collision energy	Q3 电压/V Q3 pre bias
盐酸二甲双胍	130.0/71.0*, 130.0/60.0	27, 10	23,14	24,16
西布曲明	280.0/139.0, 280.0/125.0*	14, 13	15,26	15,25
磺胺吡啶	250.2/156.0*, 250.2/184.0	18, 18	13,10	26,14
磺胺甲基嘧啶	265.1/156.0, 265.1/172.0*	13, 13	25,17	26,15
磺胺二甲嘧啶	279.2/156.0, 279.2/186.0*	20, 30	19,17	10,20
环丙沙星	332.2/314.1*, 332.2/231.1	23, 23	20,37	23,25
恩诺沙星	360.2/316.2, 360.2/342.2*	13, 13	19,21	15,16
氧氟沙星	362.2/318.2*, 362.2/261.1	14, 14	19,27	21,13
洛美沙星	352.2/265.1*, 352.2/308.2	27, 27	23,16	12,21
甲氧苄氨嘧啶	291.1/230.0*, 291.1/261.0	30, 30	24,25	25,28
避蚊胺	192.1/119.1*, 192.1/91.0	30, 30	16,30	22,16

*: 定量离子对 Quantitative ion pair

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 质谱条件的选择

取 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 单一标准溶液在正离子模式下对进行全扫描, 得到各目标物的母离子. 再对母离子进行二级质谱扫描, 选择相对丰度较高且稳定的两个离子分别作为定量、定性离子, 以满足欧盟 2002/657 /EC 指令的规定, 即保证检测须达到 4 个确证点的要求. 最后通过优化各种质谱参数, 获得最佳的质谱条件, 结果见表 1.

2.2 色谱条件的选择

实验比较了 ACQUITY UPLC HSS T3 和 ACQUITY UPLC BEH C18 两种色谱柱对 40 种 PPCPs 的分离效果. 结果显示, 在相同的流动相条件下, 对于盐酸苯乙双胍、盐酸二甲双胍和盐酸丁二胍等极性较强的目标物, 在 HSS T3 色谱柱上峰型更尖锐, 而且 HSS T3 色谱柱可以耐受高比例水相, 因此选择 HSS T3 色谱柱作进一步的色谱条件优化.

考虑到 40 种 PPCPs 均采用正离子模式进行测定, 在流动相中加入一定量的甲酸可以增加目标物的离子化效率. 实验考察了甲醇-水、乙腈-水、甲醇-0.1% 甲酸溶液、乙腈-0.1% 甲酸溶液 4 种流动相体系对目标物的分离度和灵敏度的影响. 结果表明, 选择甲醇-0.1% 甲酸溶液作为流动相时分离效果更好, 目标物响应值更高, 因此选择甲醇-0.1% 甲酸溶液作为流动相.

2.3 前处理条件的选择

2.3.1 提取溶剂的选择

实验考察了甲醇、乙腈这两种 QuEChERS 法常用提取溶剂的提取效果. 结果表明, 两者的提取效率相当, 但考虑到双壳类产品中存在大量的蛋白质, 而乙腈具有良好的沉淀蛋白质的能力, 有利于后续 QuEChERS 净化, 因此选择乙腈作为提取溶剂.

2.3.2 净化条件的选择

双壳类产品样品基质复杂, 虽然通过乙腈提取去除了大部分蛋白质, 但仍存在少量脂类、色素及糖类等杂质. QuEChERS 法常用的吸附剂有 C_{18} 、GCB 及 PSA 等. 其中 C_{18} 主要用于去除样品中的脂类等非极性有机物, PSA 可去除样品中的色素、糖类以及有机酸等成分, GCB 可去除样品中的色素、甾醇等物质. 实验选用溢蛭作为基质, 比较了 C_{18} 、GCB 及 PSA 各 150 mg 时的净化效果. 结果表明, GCB 虽然可以有效净化样品, 但对大部分目标物有较强的吸附能力, 从而使目标物回收率大大降低; 采用 C_{18} 、PSA 进行净化均获得理想的净化效果, 且对回收率的影响较小.

进一步对 C_{18} 、PSA 吸附剂的用量进行优化. 分别对比了 50、100、150、200、250 mg C_{18} 和 PSA 对目标物的影响. 结果表明, 吸附剂加入量较小时, 无法充分净化; 吸附剂加入量过多, 虽然能够除去杂质

干扰,但也会吸附目标物而使回收率降低;而当 PSA 和 C₁₈ 用量分别为 200 mg、100 mg 时,杂质干扰最小、平均回收率最高.因此选择 200 mg PSA、100 mg C₁₈ 作为吸附剂组合.

2.4 基质效应的评价

基质效应(Matrix effect, ME)是基质中除目标物以外的其他成分对目标物分析准确性的影响,不同的基质对于目标物的离子化效率不同,通常有基质抑制和基质增强两种表现形式.本实验分别配制贻贝、缢蛏和菲律宾蛤仔的空白基质匹配标准曲线以及对应质量浓度的纯溶剂标准曲线,按下列公式计算基质效应(ME): $ME = \frac{\text{基质匹配标准曲线的斜率}}{\text{纯溶剂标准曲线的斜率}} \times 100\%$.若斜率在 80%—120% 之间,基质效应可以忽略;若斜率大于 120% 或低于 80% 时,说明存在较强的基质增强或抑制效果.结果表明,贻贝和菲律宾蛤仔所有目标物的 ME 在 80.4%—93.6% 之间,基质效应不明显;缢蛏有 34 种目标物 ME 小于 80%,ME 在 53.3%—85.4% 之间,基质抑制效应显著,这可能是与缢蛏的富集能力更强有关.消除基质效应的方法主要有同位素内标法和基质匹配标准溶液法,考虑到目标物化学性质各异,现有的同位素无法完全对应,因此选择基质匹配外标校准曲线对样品中的目标物进行定量,以抵消基质效应的影响.

2.5 线性范围及定量限

配制系列基质匹配混合标准溶液,在优化的分析条件下进行检测.以定量离子的峰面积为纵坐标(y),以相应的质量浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)为横坐标(x),绘制标准曲线(表 2).在 0.5—100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,40 种 PPCPs 线性关系良好,相关系数(*r*)为 0.994—0.999.在最低添加水平下,以 3 倍信噪比确定方法检出限(LOD)为 0.04—6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,以 10 倍信噪比确定方法定量限(LOQ)为 0.1—19 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

表 2 40 种 PPCPs 的线性方程、相关系数、检出限及定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficient, LOD and LOQ of the 40 PPCPs

分析物 Analytes	线性方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) LOD	定量限/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) LOQ
非洛地平	$y=135\,508x-63\,843$	0.997	0.1	0.3
尼索地平	$y=14\,268x+1\,275$	0.999	0.3	0.9
尼群地平	$y=136\,511x-41\,244$	0.999	4	12
硝苯地平	$y=41\,627x+361$	0.999	0.2	0.6
盐酸可乐定	$y=17\,312x-2\,805$	0.999	0.4	1
阿替洛尔	$y=52\,049x+107\,714$	0.995	0.5	2
盐酸苯乙双胍	$y=306\,813x+93\,103$	0.999	0.1	0.3
吡格列酮	$y=418\,945x-190\,340$	0.998	0.08	0.2
格列美脲	$y=44\,827x-66\,256$	0.994	0.06	0.2
格列喹酮	$y=46\,164x-905$	0.998	0.1	0.3
格列波脲	$y=13\,887x-6\,219$	0.993	0.2	0.6
尼莫地平	$y=33\,151x-18\,665$	0.998	0.08	0.2
氨氯地平	$y=12\,059x-11\,353$	0.997	0.1	0.3
芬氟拉明	$y=331\,640x+110\,967$	0.999	0.2	0.6
甲苯磺丁脲	$y=3\,221x-15$	0.998	0.5	2
格列本脲	$y=7\,910x-840$	0.998	3	9
格列齐特	$y=94\,838x-223\,056$	0.998	0.5	2
格列吡嗪	$y=27\,661x+35\,590$	0.995	0.08	0.2
瑞格列奈	$y=442\,741x+17\,986$	0.999	0.07	0.2
罗格列酮	$y=331\,981x+227\,259$	0.998	0.2	0.6
盐酸丁二胍	$y=320\,421x-35\,953$	0.999	6	19
哌嗪嗪	$y=242\,671x-80\,291$	0.998	0.1	0.3

续表 2

分析物 Analytes	线性方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) LOD	定量限/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) LOQ
麻黄碱	$y=175\,539x+70\,299$	0.998	0.2	0.6
酚酞	$y=30\,058x+7\,229$	0.999	0.2	0.6
氯苯那敏	$y=506\,387x-416\,795$	0.999	0.2	0.6
佐匹克隆	$y=87\,035x-29\,692$	0.994	0.1	0.3
文拉法辛	$y=505\,475x+50\,250$	0.999	0.1	0.3
青藤碱	$y=27\,173x+1\,277$	0.999	0.3	0.9
罗通定	$y=571\,508x+90\,907$	0.999	0.07	0.2
盐酸二甲双胍	$y=125\,562x-30\,824$	0.998	4	12
西布曲明	$y=2\,553x+1\,865$	0.997	3	9
磺胺吡啶	$y=38\,327x+1\,905$	0.999	0.2	0.6
磺胺甲基嘧啶	$y=26\,269x+2\,269$	0.998	0.3	0.9
磺胺二甲嘧啶	$y=46\,489x+639$	0.998	0.2	0.6
环丙沙星	$y=113\,402x-67\,712$	0.998	0.1	0.3
恩诺沙星	$y=191\,878x+7\,920$	0.997	0.2	0.6
氧氟沙星	$y=157\,408x+14\,305$	0.999	0.04	0.1
洛美沙星	$y=29\,474x+3\,542$	0.998	0.2	0.7
甲氧苄氨嘧啶	$y=18\,375x+5\,361$	0.999	0.2	0.7
避蚊胺	$y=20\,612x+18\,003$	0.992	0.1	0.3

2.6 回收率及精密度

采用标准加入法,取已制备均匀贻贝、缢蛏和菲律宾蛤仔空白样品,准确添加 40 种 PPCPs 的混合标准溶液,使得样品中 PPCPs 的浓度分别为 20、50、100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,按上述优化后的方法进行检测.结果表明,贻贝的平均加标回收率为 76.9%—107%,RSD 为 1.4%—7.6%;缢蛏的平均加标回收率为 84.3%—110%,RSD 为 1.2%—9.5%;菲律宾蛤仔的平均加标回收率为 77.7%—91.1%,RSD 为 2.4%—7.6%,满足 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范食品理化检测》的技术要求.

2.7 实际样品检测

应用本方法对 30 批双壳类水产品,包括 12 批次贻贝、10 批次缢蛏和 8 批次菲律宾蛤仔进行检测,共有 3 种 PPCPs 有不同程度的检出,不同种类双壳类水产品间 PPCPs 分布没有明显差异.其中环丙沙星检出率最高,为 76.7%,浓度为 8.4—24.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;其次是甲氧苄氨嘧啶(56.7%)和磺胺二甲嘧啶(43.3%),浓度分别为 1.8—14.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 3.7—18.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.分析原因可能是有,环丙沙星作为人畜共用抗生素在医疗、养殖领域用量较大,释放到水体中可强吸附在悬浮物上^[22],容易被双壳类水产品滤食后在体内富集;磺胺二甲嘧啶是一种磺胺类抗生素、甲氧苄氨嘧啶是磺胺类药物的增效剂,具有广谱抗菌、价格低廉等特点,在畜牧养殖和水产养殖等应用广泛;虽然检测结果与相关文献报道一致^[23],但含量普遍较低,可能是样品采购时间为夏季,此时双壳类水产品正处于繁殖期,体内脂肪含量较低,不利于脂溶性 PPCPs 的累积.

3 结论(Conclusion)

利用 QuEChERS 技术结合超高效液相色谱-三重四级杆质谱建立同时测定双壳类水产品中 40 种 PPCPs 残留的分析方法.该方法样品前处理简单,分析速度快,有机试剂用量少,准确度和灵敏度高,可用于环境监测及水产品质量检测.

参考文献 (References)

- [1] 陈溪, 吴慈, 王龙祥, 等. 基于超高效液相色谱-高分辨质谱技术的水中 112 种药品和个人护理用品的高通量筛查和定量方法 [J]. 环境化学, 2018, 36(11): 1147-1157.
CHEN X, WU C, WANG L X, et al. High-throughput screening and quantitative analysis method of 112 pharmaceutical and personal care products in water based on ultra-high performance liquid chromatography with high-resolution mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2018, 36(11): 1147-1157 (in Chinese).
- [2] 王丹丹, 张婧, 杨桂朋, 等. 药物及个人护理品的污染现状、分析技术及生态毒性研究进展 [J]. 环境科学研究, 2018, 31(12): 2013-2020.
WANG D D, ZHANG Q, YANG P J, et al. Pollution status, analytical techniques and ecotoxicity of pharmaceuticals and personal care products [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(12): 2013-2020 (in Chinese).
- [3] XU M J, HUANG H T, LI N, et al. Occurrence and ecological risk of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and pesticides in typical surface watersheds, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 175(2): 289-298.
- [4] LEE H J, KIM J Y, HAMM S Y, et al. Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea [J]. Science of The Total Environment, 2019, 659(6): 168-176.
- [5] 张芹, 张圣虎, 汪贞, 等. 骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估 [J]. 环境科学, 2017, 38(1): 169-173.
ZHANG Q, ZHANG S H, WANG Z, et al. Pollution level, distribution characteristics and risk assessment of 32 PPCPs in surface water of luomahu lake [J]. Journal of Ecology, 2017, 38(1): 169-173 (in Chinese).
- [6] 余绵梓, 袁啸, 李适宇, 等. 典型 PPCPs 在河流沉积物中的吸附特性 [J]. 环境科学, 2019, 39(4): 1724-1733.
YU M Z, YUAN X, LI S Y, et al. Experimental and modeling study of sorption characteristics of selected PPCPs onto river sediments [J]. Journal of Ecology, 2019, 39(4): 1724-1733 (in Chinese).
- [7] 高月, 李杰, 许楠, 等. 汉江水相和沉积物中药品和个人护理品 (PPCPs) 的污染水平与生态风险 [J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1706-1719.
GAO Y, LI J, XU N, et al. Pollution levels and ecological risks of PPCPs in water and sediment samples of Hanjiang River [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(8): 1706-1719 (in Chinese).
- [8] 潘潇, 强志民, 王为东, 等. 巢湖东半湖饮用水源区沉积物药品和个人护理品 (PPCPs) 分布与生态风险 [J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2234-2244.
PAN X, QIANG ZM, WANG WM, et al. Distribution and ecological risk of sedimentary PPCPs in the eastern drinking water source area of Chaohu Lake [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(11): 2234-2244 (in Chinese).
- [9] SALGADO L D, MARQUES A E M L, KRAMER R D, et al. Integrated assessment of sediment contaminant levels and biological responses in sentinel fish species *Atherinella brasiliensis* from a sub-tropical estuary in south Atlantic [J]. Chemosphere, 2019, 219(2): 15-27.
- [10] YAN Q, GAO X, HUANG L, et al. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the largest municipal wastewater treatment plant in Southwest China: Mass balance analysis and consumption back-calculated model [J]. Chemosphere, 2014, 99(3): 160-170.
- [11] SANTIAGO E, DANIELE M B, LUIZ G T, et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(3): 631-642.
- [12] SANG D K, JAEWCON C, IN S K. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and waste waters [J]. Water Research, 2007, 41(5): 1013-1021.
- [13] MARIA K, DIONISSIOS M T, DESOP K. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes [J]. Environmental International, 2009, 35(2): 402-417.
- [14] 李厦, 刘宪斌, 田胜艳, 等. 唐山和秦皇岛近岸海域贝类体内 PAHs 含量与健康风险 [J]. 海洋通报, 2014(2): 169-173.
LI X, LIU X B, TIAN S Y, et al. Contents and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in the shellfish from the offshore area of Tangshan and Qinhuangdao [J]. Marine Science Bulletin, 2014(2): 169-173 (in Chinese).
- [15] 杜静, 于明曦, 宋广军, 等. 基于双壳类指示的海洋微塑料污染监测与毒理学研究进展 [J]. 生态学杂志, 2018, 37(3): 169-173.
DU J, YU M X, SONG G J, et al. Research advances on monitoring and toxicology of microplastic pollution in marine as indicated by bivalves [J]. Journal of Ecology, 2018, 37(3): 169-173 (in Chinese).
- [16] TAN Z S S, HO Y B, ZAKARIA M P, et al. Simultaneous extraction and determination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in river water and sewage by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2015, 95(9): 816-832.

- [17] 张盼伟, 赵高峰, 周怀东, 等. 超声波萃取-高效液相色谱-串联质谱同时测沉积物中10种PPCPs化合物 [J]. *中国环境监测*, 2014, 30(1): 138-143.
ZHANG P W, ZHAO G F, ZHOU H D, et al. Simultaneous determination of 10 PPCPs in sediments using ultrasound extraction and HPLC-MS/MS [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2014, 30(1): 138-143 (in Chinese).
- [18] 吴春英, 谷风, 白鹭, 等. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用同时检测环境水体中22种典型药品及个人护理用品 [J]. *色谱*, 2015, 33(8): 843-848.
WU C Y, GU F, BAI L, et al. Simultaneous determination of 22 typical pharmaceuticals and personal care products in environmental water using ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography*, 2015, 33(8): 843-848 (in Chinese).
- [19] 吕敏, 孙倩, 李妍, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱测定九龙江流域水中药品和个人护理用品 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2012, 51(6): 1047-1053.
LV M, SUN Q, LI Y, et al. Determination of pharmaceuticals and personal care products in Jiulong River by solid phase extraction and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Xiamen University(Natural Science)*, 2012, 51(6): 1047-1053 (in Chinese).
- [20] 冉韵竹, 齐维晓, 李静, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水中13种药品与个人护理品 [J]. *环境化学*, 2018, 37(2): 255-263.
RAN Y Z, QI W X, LI J, et al. Simultaneous determination of 13 pharmaceuticals and personal care products in water using UPLC-MS/MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(2): 255-263 (in Chinese).
- [21] 朱赛嫦, 王静, 邵卫伟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测地表水中18种药物与个人护理品的残留量 [J]. *色谱*, 2013, 31(3): 356-368.
ZHU S C, WANG J, SHAO W W, et al. Simultaneous determination of 18 pharmaceuticals and personal care products in surface water by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography*, 2013, 31(3): 356-368 (in Chinese).
- [22] 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 等. 辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估 [J]. *环境科学*, 2017, 38(11): 4554-4561.
ZHANG X J, BO Y W J, ZHANG W, et al. Occurrence, distribution, and ecological risk of antibiotics in surface water in the liaohe river basin, China [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(11): 4554-4561 (in Chinese).
- [23] 徐亚茹, 李杰, 王之芬, 等. 超高效基于萃取和超高效液相色谱-串联质谱法的贝类抗生素快速测定方法 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2018, 54(5): 1061-1066.
ZHU S C, WANG J, SHAO W W, et al. Fast determination of multiple antibiotics in mussels based on extraction and UPLC-MS/MS [J]. *C Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2018, 54(5): 1061-1066 (in Chinese).