

生活饮用水中PPCPs残留量的测定

Determination of PPCPs residues in drinking water

张小刚¹, 王姣², 杨总¹, 杨娟², 刘冰洁¹, 郭立海¹

Zhang Xiaogang¹, Wang Jiao², Yang Zong¹, Yang Juan², Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

¹ SCIEX应用支持中心, 中国; ² 天津博纳艾杰尔科技有限公司, 天津

¹ SCIEX Application Support Center, China; ² Agela Technologies

Keywords: PPCPs, Drinking Water

引言

药品及个人护理用品 (Pharmaceutical and Personal Care Products, PPCPs) 是新兴污染物的代表, 包括各种抗生素、人工合成麝香、医疗用药、杀菌剂、洗涤剂 etc 日常生活必需品^[1]。PPCPs类污染物具有较强的生物活性、炫光性和极性, 能以各种不同的形式和途径进入环境, PPCPs已经被检测发现普遍存在于环境水样甚至饮用水中, 其含量低, 大多以痕量水平存在^[2], 一般不会引发急性中毒, 但它具有稳定性和累积性, 能长期存在于环境中不被降解和去除, 也能随食物链发生迁移转换, 使得人类的健康长期暴露在它的潜在危险之下, 持久后果更为可怕^[3]。因此对水源中PPCPs污染状况的研究工作意义重大。本文参照GB/T 5750.8建立了一套完整的以大体积水样富集固相萃取净化为前处理, 液质联用法分析生活饮用水中39种PPCPs的测定方案。

本实验方法具有如下特点:

- 1、本方法灵敏度可达到飞克级别, 满足GB/T 5750.8中39种PPCPs的检测需求;
- 2、方法高效: 一针9分钟完成水质中39种化合物的定量分析检测;
- 3、该方法适应好, 提供了从前处理到最后的上机测试等整体解决方案, 拿来即用。

1 实验方法

1.1 样品前处理

水样预处理: 取1L水样, 加入10 µL 浓度为1000 µg/L 四种内标

混合工作液, 混匀, 再加入0.5 g金属螯合剂乙二胺四乙酸二钠, 调节PH至4.5左右, 充分超声混匀, 备用。

活化: Cleanert PEP固相萃取柱(天津博纳艾杰尔科技有限公司), 使用前依次用 10 mL 甲醇、10 mL水活化;

富集: 取备用水样通过大体积上样固相萃取装置全部上柱, 水样以约 6 mL/min 速度通过。

淋洗: 用10mL纯水淋洗, 压干小柱;

洗脱: 用 15 mL 乙腈分 3 次洗脱, 合并洗脱液;

浓缩: 洗脱液在40 °C用氮气吹至近干, 再用10%乙腈溶液定容至1 mL。

1.2 液相色谱条件

液相系统: SCIEX ExionLC™液相系统

色谱柱: Luna Omega Polar C18(100 × 3.0 mm, 3 µm)

流动相: A为0.1%甲酸水溶液,

B为0.1%甲酸乙腈

流速: 0.45 mL/min

柱温: 40 °C

洗脱程序: 梯度洗脱 (表1)

1.3 质谱条件

扫描模式: 多反应监测MRM, 正离子模式, MRM离子对见 (表2)

离子源: ESI源;

喷雾电压 (IS) : 5500 V; 离子源温度 (TEM) : 650 °C;
 气帘气 (CUR) : 35 psi; 碰撞气 (CAD) : 8 psi;
 雾化气 (GS1) : 55 psi; 辅助雾化气 (GS2) : 55 psi。

表1. 液相梯度洗脱

Time (min)	A%	B%
0.0	90	10
3.0	50	50
4.5	10	90
6.5	10	90
6.6	90	10
9.0	90	10

表2. 化合物定性、定量离子和质谱分析参数

化合物	母离子	子离子	去簇电 (V)	碰撞能 (eV)
青霉素 G penicillin G	335.2	160.1*	60	18
	335.2	176.2	60	18
氨苄西林 ampicillin	350.1	192	60	20
	350.1	106*	60	23
苯唑西林 oxacillin	402.2	160.1*	60	18
	402.2	243.1	60	18
氯唑西林 cloxacillin	436.2	160.1*	60	18
	436.2	277.1	60	18
头孢拉定 Cephadrine	350.1	176.1*	60	16
	350.1	158	60	12
头孢氨苄 Cephalexin	348	157.9*	55	13
	348	174	55	21
头孢噻呋 Ceftiofur	524	241*	60	23
	524	124.8	60	80
红霉素 Erythromycin	734.5	576.4*	30	26
	734.5	158.1	30	36
克拉霉素 Clarithromycin	748.5	590.4*	40	29
	748.5	158	40	40

化合物	母离子	子离子	去簇电 (V)	碰撞能 (eV)
泰乐菌素 Tylosin	916.6	174*	150	47
	916.6	772.5	150	43
磺胺醋酰 Sulfacetamide	215	156*	52	17
	215	108	52	29
磺胺吡啶 Sulfapyridine	250	156.1*	60	23
	250	108	60	36
	250	92	60	41
磺胺嘧啶 Sulfadiazine	251.1	156*	40	22
	251.1	92	40	38
磺胺甲噁唑 Sulfamethoxazole	254.1	156*	65	22
	254.1	108	65	36
	254.1	92	65	39
磺胺甲基嘧啶 Sulfamerazine	265.1	156*	82	23
	265.1	172	82	23
	265.1	92	82	35
磺胺甲二唑 Sulfamethizol	271	156.1*	65	21
	271	108	65	36
磺胺二甲嘧啶 Sulfamethazine	279.1	186.1*	60	23
	279.1	156	60	27
磺胺对甲氧嘧啶 Sulfamer	281.1	156.1*	70	23
	281.1	108.1	70	35
	281.1	92.1	70	40
磺胺氯吡啶 Sulfachloropyridazine	285.1	156*	65	21
	285.1	108.1	65	37
磺胺喹噁啉 Sulfachinoxaline	301.1	156.1*	80	24
	301.1	108	80	36
	301.1	92.1	80	43
磺胺间二甲氧嘧啶 Sulfadimethoxine	311.1	156.1*	70	28
	311.1	218	70	28
磺胺邻二甲氧嘧啶 Sulfadoxine	311.1	156.1*	70	30
	311.1	108.2	70	37
	311.1	108.2	70	37
磺胺苯吡唑 Sulfaphenazole	315	156*	90	27
	315	108	90	40

化合物	母离子	子离子	去簇电 (V)	碰撞能 (eV)
氟甲喹	262.1	244.1*	77	23
Flumequin	262.1	202.1	77	42
噁啉酸 Oxolinic acid	262	244.1*	70	26
	262	216.1	70	40
西诺沙星 Cinoxacin	263.1	217.1*	60	30
	263.1	245	60	22
环丙沙星 Ciprofloxacin	332.1	231*	115	50
	332.1	288.1	115	26
恩诺沙星 Enrofloxacin	360.1	316.1*	80	28
	360.1	245.1	80	36
沙拉沙星 Sarafloxacin	386.1	342.1*	90	28
	386.1	299.1	90	37
噻菌灵 Thiabendazole	202	175*	60	37
	202	130.9	60	48
对乙酰氨基酚 Acetaminophen	152.1	110*	76	23
	152.1	93	76	31
	152.1	65	76	43
卡马西平 Carbamazepine	237	194.1*	80	33
	237	179.1	80	53
	237	165.1	80	50
氟西汀 Fluoxetine	310.1	148.1*	65	12
	310.1	91	65	95
	310.1	44	65	45
地尔硫卓 Diltiazem	415.2	178*	90	32
	415.2	370.1	90	23
脱氢硝苯地平 Dehydronifedipine	345	284*	91	41
	345	268	91	41
苯海拉明 Diphenhydramine	256.1	167*	60	19
	256.1	165.1	60	57
	256.1	152.1	60	51
奥美普林 Ormetoprim	275.1	259.1*	40	38
	275.1	123	40	31
甲氧苄啶 Trimethoprim	291.1	230.1*	60	33
	291.1	123.1	95	34

化合物	母离子	子离子	去簇电 (V)	碰撞能 (eV)
1,7-二甲基黄嘌呤 1,7 Dimethylxanthine	181	123.9*	81	27
	181	69	81	43
	181	55	81	50
头孢氨苄 D5 d5-Cefalexin	353.1	111	55	28
	353.1	179	55	21
	353.1	158*	55	25
对乙酰氨基酚 D3 d3-Paracetamol	155	65*	76	34
	155	93	76	30
	155	111	76	25
红霉素 13C-D3 d3-Erythromycin	737.5	161*	35	36
	737.5	83	35	50
	737.5	579.4	35	26
1,7-二甲基黄嘌呤-D3 d3-Paraxanthine	184	124*	81	27
	184	69	81	43
	184	96	81	30

注：表2中标“*”为定量离子

2 实验结果与讨论

2.1 色谱条件优化

实验详细优化了色谱条件，比较了不同品牌、不同型号的色谱柱以及流动相，最终选择的色谱柱是Luna Omega Polar C18(100×3.0 mm, 3 μm)，流动相为A为0.1%甲酸水溶液，B为0.1%甲酸乙腈，保证39种PPCPs有较好的保留及峰型（图1），定量结果更准确。

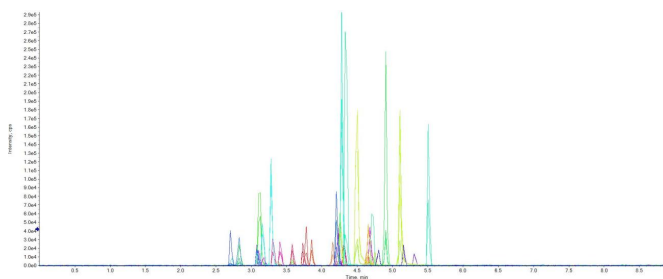


图1. 39种PPCPs的典型色谱图

2.2 方法线性和回收率考察

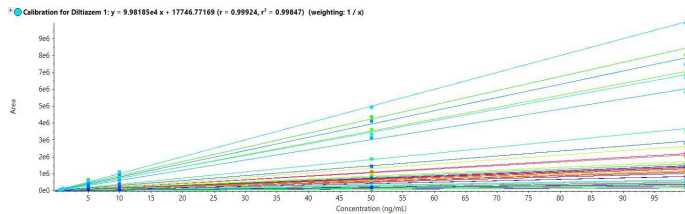


图2. 39种PPCPs的基质标曲

在0.1 ng/L-100 ng/L范围内配制39种PPCPs的基质标曲，相关系数 $r > 0.999$ （图2），表明线性良好。对生活饮用水水样进行加标回收测定，分别添加PPCPs低（5 ng/L）、中（10 ng/L）、高（100 ng/L）三个浓度水平，按照上述建立的方法进行样品处理及测定，每组添加浓度平行测定6次，回收率均在70%到120%之间，重复性在10%以内。该方法经过多次的验证，完全满足GB/T 5750.8的检测要求。

3 小结

本文采用SCIEX三重四极杆质谱系统，依据生活饮用水标准检验方法（GB/T 5750.8）建立了水质中39种PPCPs的快速定量方法。实验详细优化了前处理、仪器条件等，该方法灵敏度高、效率高，结合SCIEX OS软件的批量数据处理功能，足以满足水质中PPCPs大量样本的分析检测。

参考文献

- [1] 刘莹, 管运涛, 水野忠雄, 等. 药品和个人护理用品类污染物研究进展[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2009(3): 368-372.
- [2] 邹艳敏, 吴向阳, 仰榴青. 水环境中药品和个人护理用品污染现状及研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2010(6): 14-19.
- [3] 安婧, 周启星. 药品及个人护理用品(PPCPs)的污染来源、环境残留及生态毒性[J]. 生态学杂志, 2009(9): 1878-1890.

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2022 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15368-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)