

分析与监测

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.04.022

HPLC-MS/MS测定水中52种药品及个人护理品

付正伟¹, 朱峰², 霍宗利², 杨红¹, 张昊²

(1. 东南大学 公共卫生学院, 江苏 南京 210009; 2. 江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009)

摘要: 探索了不同样品前处理方法对高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)测定水中52种药品及个人护理品(PPCPs)的影响,以提高测定方法的准确性和稳定性。研究利用HPLC-MS/MS法测定水样经不同前处理(不同材质滴管移取、避光与否、保存时间、离心、不同滤膜过滤)后PPCPs的浓度差异,以优化样品前处理条件。结果表明,经聚乙烯塑料滴管吸取、放置8 h避光与不避光造成水中PPCPs的最大损失率分别达36.4%、51.7%、60.2%。经离心或三种不同材质(PTFE、NL66、MCE)滤膜过滤后,52种PPCPs的回收率为0.0%~114.2%。自来水基质加标实验结果显示,除5种大环内酯类抗生素和维吉尼霉素S1外,其余46种PPCPs经各自最优滤膜过滤后回收率均不小于73.3%。由此可见,水中部分PPCPs易被吸附、发生自身降解或光解,离心、过滤等手段会造成低浓度PPCPs的检测结果被低估。因此,实际检测中应将样品避光放置,采样后8 h内完成测定,避免使用聚乙烯滴管、聚丙烯离心管等塑料制品,并明确所使用的滤膜不会吸附待测PPCPs。

关键词: 药品及个人护理品; 高效液相色谱-串联质谱; 前处理

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)04-0127-12

Determination of 52 Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water by HPLC-MS/MS

FU Zheng-wei¹, ZHU Feng², HUO Zong-li², YANG Hong¹, ZHANG Hao²

(1. School of Public Health, Southeast University, Nanjing 210009, China; 2. Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Nanjing 210009, China)

Abstract: The effects of different sample pretreatment methods on high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) for the determination of 52 kinds of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in water were investigated to improve the accuracy and stability of the determination method. HPLC-MS/MS was used to determine the concentration difference of PPCPs in water samples after different pretreatment methods (transferring by different materials of dropper, whether to avoid light, storage time, centrifugation and filtration by different filter membranes), and then the pretreatment conditions of samples were optimized. The maximum loss ratio of PPCPs in water caused by polyethylene plastic dropper transferring, avoiding light and without avoiding light placing for 8 h was 36.4%, 51.7% and 60.2%, respectively. After centrifugation or filtration with

基金项目: 淮安市突发公共卫生事件应急检测重点实验室开放课题(ETPHI-K-04)

通信作者: 杨红 E-mail: yanghongr@seu.edu.cn; 张昊 E-mail: zyxly30@hotmail.com

three different materials (PTFE, NL66 and MCE), the recovery rates of 52 PPCPs were 0.0% to 114.2%. The result of the tap water spiked experiment revealed that the recovery rates of 46 PPCPs, except five macrolides antibiotics and Virginiamycin S1, were all $\geq 73.3\%$ after the filtration with the corresponding best filter membranes. The results indicated that some PPCPs in water were easy to be adsorbed, self-degraded or photodegraded, and the detection results of low concentration PPCPs were underestimated by means of centrifugation and filtration. Therefore, the samples should be placed avoiding light before determination, and the analysis should be completed within 8 h after sampling. In addition, the use of plastic products such as polyethylene dropper and polypropylene centrifuge tube should be avoided, and make sure that the filter membrane will not absorb the PPCPs to be tested.

Key words: pharmaceuticals and personal care products; HPLC-MS/MS; pretreatment

药品及个人护理品(PPCPs)作为一大类新型环境污染污染物越来越受到关注,近年来随着人们的滥用及不完善的水处理技术,致使PPCPs长期不断地被排放到水体中并通过饮用水危害人体健康^[1]。据调查,目前我国天然水环境中已检测出上百种PPCPs,其中喹诺酮类、 β -内酰胺类、大环内酯类、磺胺类、林可酰胺类等抗生素的占比和检出频率较高^[2]。

HPLC-MS/MS法因检出限低和精密度高等优点而成为检测水体中PPCPs的最常用方法之一^[3-4]。高振刚等^[5]将水样过滤后调节pH经HLB小柱富集净化,用甲酸甲醇和氨水甲醇依次洗脱后测定水中15种抗生素;漆晴等^[6]将水样经HLB小柱固相萃取富集后用甲醇洗脱测定8类31种抗生素。以上HPLC-MS/MS法能够进行低浓度下多种PPCPs的同时分离测定,但由于离心或经滤膜过滤是环境水样保存和测定必不可少的操作过程,不同类别PPCPs的理化性质具有较大差异,所以统一经离心或滤膜过滤处理后不同类别的PPCPs回收差异性较大,在PPCPs为 $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ 的低浓度情况下会引起较大的检测误差。实际检测工作中很少有人关注不同保存和前处理条件对不同类别PPCPs测定的影响,尤其是在低浓度情况下样品稳定性、样品的移取方式和离心条件,以及前处理过程中不同滤膜材质对不同种类PPCPs吸附的影响,针对于此,本研究将系统考察不同保存和前处理条件对PPCPs浓度测定的影响,以期为提高方法的准确性及稳定性提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

HPLC LC 30A 超高效液相色谱仪(日本Shimadzu公司);Q-trap 5500 液相色谱-串联质谱仪(美国

AB SCIEX公司);离心机(美国Sigma公司);ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱($2.1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}, 1.7 \mu\text{m}$, 美国Waters公司);涡旋振荡器;低密度聚乙烯材质塑料滴管(康健医疗公司);聚四氟乙烯(PTFE)滤膜、尼龙66(NL66)滤膜、混合纤维素(MCE)滤膜($13 \text{ mm} \times 0.22 \mu\text{m}$, 美国PALL公司);MCT-150-C 1.5 mL 聚丙烯离心管(美国Axygen公司);BT224S 电子天平($d=0.1 \text{ mg}$, 德国SARTORIUS公司)。

52种标准目标物质为头孢噻吩、头孢拉定、头孢氨苄、氯唑西林、氨苄西林、苯唑西林、青霉素G、青霉素V、沙拉沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、洛美沙星、恩诺沙星、克林沙星、西诺沙星、环丙沙星、恶喹酸、磺胺醋酰、磺胺氯哒嗪、磺胺嘧啶、磺胺多辛、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲二唑、磺胺甲恶唑、磺胺、磺胺吡啶、磺胺喹噁啉、磺胺噻唑、磺胺苯吡唑、磺胺对甲氧嘧啶、红霉素、罗红霉素、阿奇霉素、克拉霉素、泰乐菌素、林可霉素、克林霉素、对乙酰氨基酚、卡马西平、可待因、可替宁、脱氢硝苯地平、地高辛、1,7-二甲基黄嘌呤、氟甲喹、奥美普林、噻菌灵、甲氧苄啶、维吉尼霉素S1、维吉尼霉素M1、甲硝唑(纯度均大于99.7%、购于英国LGC公司);甲酸为色谱纯(美国ACS公司),甲醇、乙腈为色谱纯(德国Merck公司);娃哈哈瓶装水。

水样采于南京市,共计9份水样,在6 h内送至实验室并完成检测。

1.2 参数选择

① 液相色谱条件

色谱柱为ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱($2.1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}, 1.7 \mu\text{m}$),柱温: 40°C ;流速: 0.3 mL/min ;进样量: $10 \mu\text{L}$;流动相水相A为0.1%甲酸

水溶液,有机相B为0.1%甲酸的乙腈溶液。梯度洗脱程序:0~0.5 min,90%A;0.5~2.0 min,90%A→70%A;2.0~7.5 min,70%A→25%A;7.5~10.0 min,25%A→2%A;10.0~11.5 min,2%A;11.5~11.6 min,2%A→90%A;11.6~13.5 min,90%A。

② 质谱条件

离子源:电喷雾离子源(ESI),正负离子模式同时扫描;监测方式:多反应监测(MRM)模式;离子化电压(IS):5 500 V;气帘气(CUR):35 psi(1 psi=6 895 Pa);喷雾气(GaS1):55 psi;辅助加热气(GaS2):55 psi;离子源温度(TEM):550 ℃。52种PPCPs的质谱参数具体见表1。

表1 52种PPCPs的质谱参数

Tab.1 Mass spectrometric parameters of 52 PPCPs

项 目		母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	去簇电压/V	碰撞能/eV	保留时间/min
β-内酰胺类抗生素	头孢噻呋	524.3	241.1*/210.1	180	23/29	4.00
	头孢拉定	350.0	175.9/157.9*	55	17/13	3.02
	头孢氨苄	348.0	157.9*/174.0	55	13/21	2.91
	氯唑西林	468.2	160.0*/178.0	50	23/39	5.72
	氨苄西林	382.3	333.0*/160.0	20	22/27	3.17
	苯唑西林	434.2	160.0*/144.0	20	24/40	5.47
	青霉素 G	367.3	160.0/217.0*	30	21/28	4.58
	青霉素 V	383.1	160.0/114.0*	50	23/54	4.94
喹诺酮类抗生素	沙拉沙星	386.0	342.3*/299.0	80	25/38	3.31
	氧氟沙星	362.2	318.1/261.1*	80	26/38	2.95
	诺氟沙星	320.1	276.1/233.1*	80	26/35	2.93
	洛美沙星	352.0	265.0*/308.1	80	33/28	3.06
	恩诺沙星	360.0	316.1/245.1*	80	25/35	3.12
	克林沙星	366.2	305.1/236.1*	20	29/50	3.26
	西诺沙星	263.1	217.1*/189.0	60	30/37	4.05
	环丙沙星	332.1	288.1*/245.1	80	25/33	2.99
	恶喹酸	262.0	216.1/160.0*	70	40/47	4.07
磺胺类抗生素	磺胺醋酰	215.0	156.0*/108.0	52	17/29	2.40
	磺胺氯哒嗪	285.1	156.0*/108.1	65	22/37	3.67
	磺胺嘧啶	251.1	156.0/92.0*	40	22/38	2.62
	磺胺多辛	311.1	156.1*/108.2	70	30/37	3.78
	磺胺甲基嘧啶	265.2	156.1/172.1*	82	25/25	3.02
	磺胺二甲嘧啶	279.1	186.1/156.0*	60	23/27	3.22
	磺胺甲二唑	271.0	156.1*/108.0	65	21/36	3.28
	磺胺甲恶唑	254.1	156.0/108.0*	65	22/36	3.85
	磺胺	173.0	93.0/76.0*	60	28/52	1.55
	磺胺吡啶	250.1	156.1/108.0*	40	23/32	2.90
	磺胺喹噁啉	301.1	156.0/108.0*	80	24/36	4.35
	磺胺噻唑	256.0	156.0/108.0*	40	22/32	2.80
	磺胺苯吡唑	315.0	156.0*/108.0	90	27/40	4.43
	磺胺对甲氧嘧啶	281.2	108.1/92.1*	120	37/37	3.33
大环内酯类抗生素	红霉素	734.5	576.4*/158.0	30	26/36	4.36
	罗红霉素	837.6	679.5*/158.1	50	30/37	5.18
	阿奇霉素	749.6	591.6*/158.0	40	42/55	3.43
	克拉霉素	748.5	590.4/158.0*	40	29/40	5.11
	泰乐菌素	916.3	772.4*/174.1	40	41/49	4.52
林可酰胺类抗生素	林可霉素	407.3	126.1/359.2*	30	32/27	2.72
	克林霉素	425.3	126.1*/377.1	50	32/27	3.65

续表 1 (Continued)

项 目		母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	去簇电压/V	碰撞能/eV	保留时间/min
其他类 PPCPs	对乙酰氨基酚	152.1	93.0*	76	31	1.86
	卡马西平	237.0	193.9*/192.9	66	29/47	4.85
	可待因	300.2	215.0*/152.0	40	33/85	2.48
	可替宁	177.0	80.0/98.0*	70	33/28	1.30
	脱氢硝苯地平	345.0	284.0*/268.0	91	41/41	5.90
	地高辛	391.2	355.2/337.2*	101	21/27	3.63
	1,7-二甲基黄嘌呤	181.0	123.9/69.0*	81	27/43	2.15
	氟甲唑	262.1	202.1*/174.0	77	42/49	5.05
	奥美普林	275.2	259.1/123.0*	40	38/31	3.06
	噻菌灵	202.2	175.0*/130.9	60	37/48	2.70
	甲氧苄啶	291.1	230.1/123.1*	95	33/34	2.93
	维吉尼霉素 S1	824.3	205.0*/663.2	130	57/36	6.55
	维吉尼霉素 M1	526.2	508.3*/355.1	90	18/25	5.51
	甲硝唑	172.2	127.9*/82.0	50	20/37	2.16

注：*为定量离子。

1.3 标准溶液配制

分别准确称取上述 52 种物质 0.010 0 g,用甲醇溶解并定容到 10 mL 棕色容量瓶中配制成浓度为 1 000 mg/L 的 52 种 PPCPs 单标准溶液,再分别吸取上述 52 种 PPCPs 单标准溶液 100 μL 于 10 mL 棕色容量瓶中,用甲醇定容配制成 10 mg/L 的 52 种 PPCPs 混合标准储备液,转移至棕色小瓶后置于 4 ℃ 冰箱保存。用纯水将 10 mg/L 的 52 种 PPCPs 混合标准储备液按比例逐级稀释后配制成浓度分别为 0.2、0.5、1、2、5、10、20 μg/L 的标准工作液,按实验参数条件进样测定,以峰面积为纵坐标、溶液浓度为横坐标绘制标准曲线。

1.4 实验前处理

1.4.1 移取及放置条件对 PPCPs 测定的影响

考察不同材质滴管移取、放置 8 h 避光与否对样品中 PPCPs 浓度测定的影响。准确移取 10 mg/L 52 种 PPCPs 混合标准储备液 50 μL 于 25 mL 容量瓶中,使用纯水稀释至刻度,配制成 20 μg/L 混合标准工作液,分别进行以下处理并测定:① C_0 ,涡旋振荡后用玻璃滴管吸取 0.5 mL 转移至进样小瓶上样测定;② $C_{塑料滴管}$,用聚乙烯塑料滴管吸取 0.5 mL 转移至进样小瓶中测定;③ $C_{8h 避光}$ 和 $C_{8h 不避光}$,用玻璃滴管分别取上述 20 μg/L 混合标准工作液 5 mL 于 2 支清洁的玻璃试管中,一支试管用锡纸包裹黑暗室温条件放置 8 h,另一支试管室温条件不避光放置 8 h 后,用玻璃滴管吸取 0.5 mL 至进样小瓶后测定。

每一实验设置三个平行样。

1.4.2 离心、经滤膜过滤对 PPCPs 测定的影响

准确移取 10 mg/L 52 种 PPCPs 混合标准储备液 50 μL 于 25 mL 容量瓶中,使用纯水稀释至刻度,配制成 20 μg/L 混合标准工作液,分别进行以下处理并测定:① $C_{塑料离心}$,涡旋振荡后样品经聚丙烯塑料离心管 10 000 r/min 速度离心 10 min 后测定;② $C_{玻璃离心}$,涡旋振荡后样品经玻璃离心管 4 000 r/min 速度离心 10 min 后直接测定;③ C_{PTFE} 、 C_{NL66} 、 C_{MCE} ,涡旋振荡后取 0.5 mL 分别经 0.22 μm PTFE、NL66、MCE 滤膜过滤后测定。

以上实验均设定三个平行样,由过滤前后浓度计算各 PPCPs 的回收率及相对标准偏差(RSD)。

1.4.3 回收率实验

取 1 L 自来水,根据《生活饮用水标准检验方法水样的采集与保存》(GB/T 5750.2—2006)加入 0.020 0 g 抗坏血酸,以消除自来水中余氯对抗生素测定的影响;用该水样作为基质溶液将混合标准储备液按比例逐级稀释后分别配制成质量浓度为 1、5、15 μg/L 的混合基质加标溶液;3 个浓度加标水样分别经 0.22 μm PTFE、NL66、MCE 滤膜过滤后进行测定,每个浓度做 6 个平行样。

1.4.4 实际样品测定

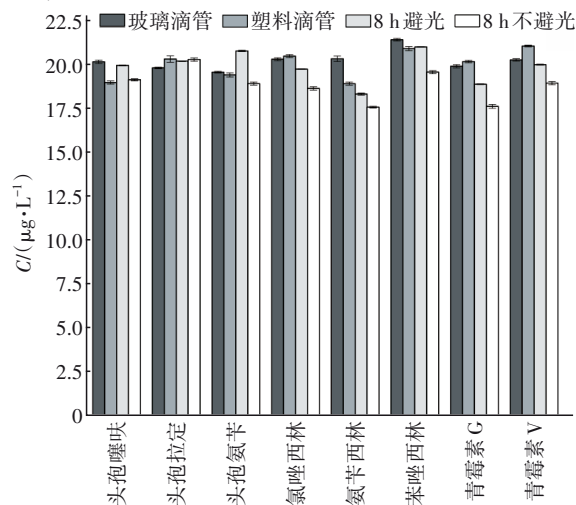
将待测水样加入抗坏血酸后静置 15 min,取 1.5 mL 上层清液过微孔滤膜,收集滤液直接测定。

2 结果与讨论

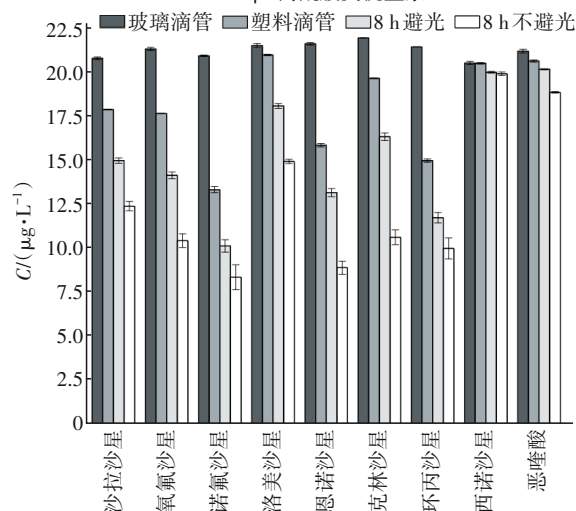
2.1 移取及放置条件对 PPCPs 测定的影响

用玻璃、聚乙烯塑料滴管分别吸取纯水水样,

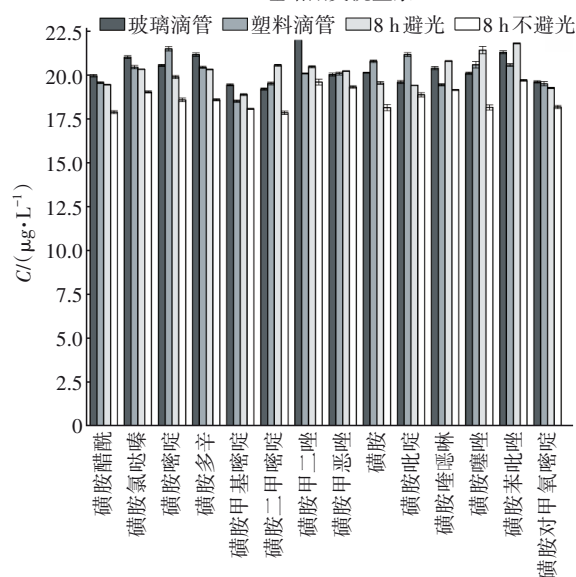
避光或不避光放置8 h后测定20 $\mu\text{g/L}$ 52种 PPCPs溶液,结果见图1。



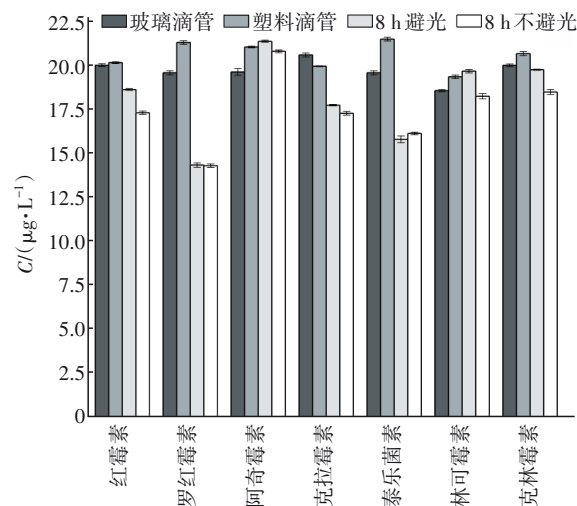
a. β -内酰胺类抗生素



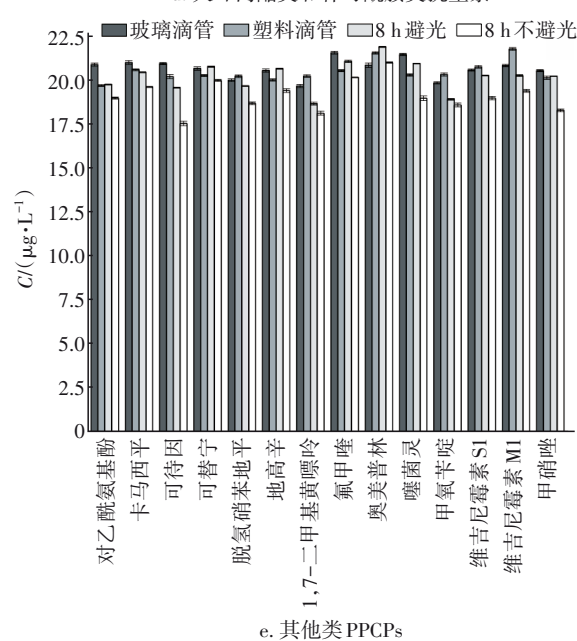
b. 喹诺酮类抗生素



c. 磺胺类抗生素



d. 大环内酯类和林可酰胺类抗生素



e. 其他类PPCPs

图1 20 $\mu\text{g/L}$ PPCPs溶液用不同滴管吸取及避光、不避光放置8 h浓度变化情况

Fig.1 Concentration change of 20 $\mu\text{g/L}$ PPCPs solution with different dropper and avoiding light or without avoiding light for 8 h

由图1可知,与玻璃滴管相比,用聚乙烯塑料滴管吸取PPCPs溶液后,沙拉沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、恩诺沙星和环丙沙星5种喹诺酮类抗生素浓度降低14.0%~36.4%,其余47种PPCPs浓度均未发生明显改变,表明聚乙烯塑料滴管可吸附溶液中5种喹诺酮类抗生素而造成损失。

张欢^[7]发现水中诺氟沙星和左氧氟沙星被含—COOH的聚苯乙烯材料吸附高达54.9%和69.6%;石双双^[8]研究发现在纯水中环丙沙星被吸附的量

远大于磺胺嘧啶;Li等^[9]在吸附试验中发现微塑料对5种抗生素吸附量的顺序为环丙沙星>阿莫西林>甲氧苄氨嘧啶>磺胺嘧啶>四环素,均表明喹诺酮类抗生素较其他类PPCPs具有较高的被塑料吸附的能力。

因此,在实际工作中应避免使用聚乙烯塑料滴管吸取喹诺酮类抗生素样品及标准品,以免造成测定误差。

在室温避光放置8 h后,沙拉沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、洛美沙星、恩诺沙星、克林沙星、环丙沙星等7种喹诺酮类抗生素浓度降低16.0%~51.7%,不避光放置8 h后浓度降低30.6%~60.2%;大环内酯类抗生素中红霉素、罗红霉素、克拉霉素和泰乐菌素避光条件下浓度降低6.9%~26.8%,不避光条件下降低13.6%~27.0%;喹诺酮类抗生素中的西诺沙星和恶喹酸、 β -内酰胺类抗生素、磺胺类抗生素、林可酰胺类抗生素及其他类PPCPs避光放置8 h后浓度均未见明显改变,不避光放置8 h后浓度均轻微降低。由此可见室温放置8 h,7种喹诺酮类和4种大环内酯类抗生素浓度均发生下降,且不避光较避光条件下浓度下降更明显,其他种类的PPCPs浓度未发生明显改变的原因可能是因为降解半衰期比喹诺酮类、大环内酯类抗生素长。

Ge等^[10]研究发现8种喹诺酮类抗生素在纯水中的半衰期约为15.6~140.9 min;常海莎^[11]发现4种大环内酯类抗生素在模拟日光下的半衰期为91.1~314.7 min;李妍等^[12]实验结果显示10种磺胺类抗生素半衰期较长,为14.7~115.5 h;葛林科^[13]研究发现纯水中8种喹诺酮类抗生素因直接吸收光而导致光降解的半衰期为1.25 min(仲夏)~58.0 min(仲冬),都表明喹诺酮类、大环内酯类抗生素的

自然衰减率和光降解敏感性高于其他PPCPs,同时52种PPCPs在不避光条件下浓度均发生下降,表明光降解是水中抗生素自然降解的主要途径之一。以上研究说明水中部分PPCPs可能会被玻璃管壁吸附,因自身降解及光降解等原因发生损耗从而影响检测的准确性。

由以上研究成果可知,在实际检测工作中,为了保证检测结果的准确性,针对喹诺酮类和大环内酯类抗生素的检测,应在样品采集后避光保存8 h内进行测定。

2.2 离心、滤膜过滤对PPCPs测定的影响

经玻璃、聚丙烯塑料离心管离心,PTFE、NL66和MCE 3种滤膜过滤后测定纯水水样中52种PPCPs的回收率和精密度,具体的测定结果如表2所示。

由表2可知,经玻璃离心管离心后,52种PPCPs的回收率均达到84.8%以上,未发生明显损失;经聚丙烯塑料离心管离心后52种PPCPs中的39种抗生素的回收率高且精密度好,其余6种喹诺酮类抗生素、5种大环内酯类抗生素、维吉尼霉素S1和维吉尼霉素M1的回收率及精密度较差。玻璃、聚丙烯塑料离心管离心后回收率的差异表明聚丙烯塑料离心管会吸附喹诺酮类、大环内酯类抗生素和维吉尼霉素S1和维吉尼霉素M1。值得注意的是,维吉尼霉素S1和维吉尼霉素M1经聚乙烯塑料滴管吸取未发生损失,可能是因为不同塑料材质对两种化合物的吸附存在差异。

因此,在检测实际水体中的喹诺酮类、大环内酯类抗生素和维吉尼霉素S1、维吉尼霉素M1时,应避免使用聚丙烯塑料离心管,以免造成检测结果的低估。

表2 经离心、滤膜过滤处理后PPCPs的回收率及精密度($n=3$)

Tab.2 Recovery rates and precisions of PPCPs after centrifugation and filtration ($n=3$)

%

项 目		玻璃离心管		聚丙烯塑料离心管		PTFE滤膜		NL66滤膜		MCE滤膜	
		回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
β -内酰胺类抗生素	头孢噻吩	97.5±3.9	4.1	100.8±1.7	1.7	101.7±1.3	1.2	0.4±0.1	11.7	106.8±2.6	2.4
	头孢拉定	100.7±3.9	3.9	105.6±3.7	3.5	86.4±1.8	2.1	85.4±5.2	6.0	100.9±5.8	5.7
	头孢氨苄	96.3±7.3	7.6	98.6±3.3	3.4	97.4±3.1	3.2	88.8±14.6	16.4	106.4±5.7	5.4
	氯唑西林	97.2±6.3	6.5	103.0±1.5	1.5	99.0±1.0	1.0	13.7±2.2	16.3	84.3±2.8	3.4
	氨苄西林	105.3±3.7	3.6	102.4±6.3	6.2	95.8±1.9	2.0	98.3±2.8	2.9	110.3±2.4	2.2
	苯唑西林	96.7±5.8	6.0	103.4±1.5	1.5	100.1±2.7	2.7	13.5±2.0	15.0	84.1±2.0	2.3
	青霉素G	95.7±7.0	7.3	104.3±2.4	2.3	100.7±1.2	1.2	102.2±1.0	1.0	94.6±1.2	1.3
	青霉素V	99.4±6.0	6.0	105.2±2.7	2.6	100.7±2.2	2.2	93.5±0.8	0.9	88.7±1.6	1.8

续表2 (Continued)

项 目		玻璃离心管		聚丙烯塑料离心管		PTFE滤膜		NL66滤膜		MCE滤膜	
		回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
喹诺酮类抗生素	沙拉沙星	96.7±7.3	7.5	77.7±8.2	10.5	70.1±10.1	14.4	74.2±1.7	2.3	0.0±0.0	0.0
	氧氟沙星	94.4±7.3	7.7	71.0±4.0	5.7	59.1±13.9	23.5	63.0±3.2	5.1	2.1±3.6	173.2
	诺氟沙星	88.7±0.9	1.0	51.3±6.0	11.7	35.0±9.0	25.6	47.4±1.8	3.7	6.1±10.5	173.2
	洛美沙星	94.7±0.7	0.8	86.3±6.4	7.5	86.2±8.6	10.0	96.4±5.8	6.1	13.3±23.0	173.2
	恩诺沙星	84.8±1.3	1.5	58.7±3.2	5.4	46.5±18.8	40.4	67.3±4.4	6.5	0.0±0.0	0.0
	克林沙星	94.2±1.1	1.2	77.2±8.8	11.4	69.5±10.8	15.6	82.0±1.1	1.3	2.1±3.7	173.2
	西诺沙星	95.6±5.7	5.9	99.8±11.4	11.4	95.2±3.3	3.5	92.4±3.6	3.9	5.8±9.8	170.0
	环丙沙星	94.3±0.3	0.4	59.0±4.0	6.8	50.5±19.0	37.6	64.0±0.7	1.2	4.2±7.3	173.2
	恶喹酸	99.8±5.2	5.2	97.9±10.5	10.7	100.4±1.3	1.3	87.3±4.5	5.2	5.5±8.7	156.7
磺胺类抗生素	磺胺醋酰	100.6±6.2	6.1	105.9±6.5	6.1	101.8±1.3	1.2	96.7±3.2	3.3	65.4±9.9	15.2
	磺胺氯哒嗪	98.7±5.8	5.9	102.5±5.2	5.1	102.4±2.1	2.0	9.6±1.1	11.4	41.2±39.6	96.1
	磺胺嘧啶	100.1±7.0	7.0	104.5±4.2	4.0	95.7±3.8	3.9	95.2±2.9	3.0	82.9±20.0	24.2
	磺胺多辛	98.3±5.4	5.5	100.6±1.2	1.2	103.1±1.7	1.7	93.2±2.0	2.2	68.2±44.6	65.4
	磺胺甲基噻唑	95.7±1.0	1.1	103.0±4.5	4.3	106.2±3.9	3.7	102.3±4.8	4.7	96.9±24.7	25.4
	磺胺二甲噻唑	98.1±6.2	6.3	104.2±2.4	2.3	101.2±2.6	2.6	98.6±1.2	1.3	95.9±19.5	20.4
	磺胺甲二唑	103.5±3.6	3.5	95.8±1.1	1.1	102.8±3.8	3.7	0.4±0.2	36.1	53.6±32.3	60.3
	磺胺甲恶唑	98.8±2.8	2.8	105.1±1.6	1.5	100.4±2.8	2.8	78.4±3.1	4.0	45.8±38.2	83.3
	磺胺	99.0±5.7	5.8	101.2±5.1	5.0	107.0±4.1	3.9	103.5±3.9	3.8	79.8±2.6	3.2
	磺胺吡啶	103.9±6.4	6.1	114.2±12.6	11.1	101.0±9.3	9.2	100.2±4.8	4.7	75.0±29.3	39.0
	磺胺喹噁啉	98.8±6.0	6.0	102.7±1.4	1.4	101.2±1.3	1.3	0.1±0.0	22.1	11.5±19.5	169.9
	磺胺噻唑	101.0±6.6	6.6	99.9±9.2	9.3	99.7±0.6	0.6	89.1±6.8	7.6	59.4±35.2	59.2
	磺胺苯吡唑	97.3±6.6	6.8	100.4±4.1	4.1	101.1±2.8	2.8	0.0±0.0	173.2	28.3±41.4	146.3
	磺胺对甲氧嘧啶	98.8±6.3	6.4	102.4±4.7	4.6	103.8±2.8	2.7	99.1±1.6	1.6	55.1±47.8	86.7
大环内酯类抗生素	红霉素	98.6±2.5	2.5	43.8±13.6	31.0	58.9±7.2	12.3	94.2±6.6	7.0	10.1±11.8	117.5
	罗红霉素	102.8±4.5	4.4	13.9±5.6	40.2	35.5±2.5	7.0	71.9±9.5	13.2	3.5±0.0	0.2
	阿奇霉素	101.0±8.2	8.1	48.1±22.6	46.9	52.0±9.6	18.5	87.6±8.0	9.2	3.8±0.0	0.4
	克拉霉素	103.4±4.1	4.0	27.5±10.8	39.3	41.8±4.5	10.7	79.4±9.4	11.8	3.7±0.9	25.0
	泰乐菌素	100.4±3.7	3.7	15.2±4.6	30.4	32.3±2.5	7.7	73.4±13.8	18.7	3.5±0.0	0.2
林可酰胺类抗生素	林可霉素	104.1±7.1	6.8	104.8±8.2	7.8	100.7±1.8	1.8	103.1±6.1	5.9	102.5±3.8	3.7
	克林霉素	97.4±6.7	6.8	86.8±7.4	8.6	84.4±9.2	10.9	94.2±1.6	1.7	51.2±30.3	59.2
其他类PPCPs	对乙酰氨基酚	98.4±6.0	6.1	98.6±1.1	1.1	99.0±2.5	2.5	99.4±0.7	0.7	111.5±2.3	2.1
	卡马西平	97.9±3.3	3.4	99.8±2.8	2.8	99.3±1.6	1.6	99.0±0.3	0.3	63.7±52.1	81.9
	可待因	97.1±2.6	2.7	103.5±0.7	0.7	102.1±2.3	2.2	103.0±0.6	0.5	71.8±46.4	64.6
	可替宁	100.2±5.1	5.1	104.5±4.8	4.6	101.0±3.2	3.1	100.9±1.2	1.2	90.2±31.8	35.3
	脱氢硝苯地平	98.8±5.6	5.6	100.7±1.6	1.5	97.7±1.5	1.5	100.3±0.9	0.9	0.9±1.0	111.0
	地高辛	95.7±4.8	5.0	100.6±2.0	2.0	104.5±4.5	4.3	101.3±3.8	3.7	109.9±7.6	6.9
	1,7-二甲基黄嘌呤	97.0±2.7	2.8	103.2±3.1	3.0	106.2±4.0	3.8	104.6±3.4	3.3	71.7±13.8	19.3
	氟甲喹	96.2±5.5	5.7	93.1±9.0	9.7	97.2±2.9	3.0	93.9±0.3	0.3	5.9±7.8	133.4
	奥美普林	105.2±5.5	5.2	105.7±7.6	7.2	93.5±3.0	3.3	95.3±1.9	1.9	25.7±44.5	173.2
	噻菌灵	96.4±5.1	5.3	99.6±1.5	1.5	105.4±2.2	2.1	68.2±4.1	5.9	15.7±27.2	173.2
	甲氧苄啶	100.0±4.6	4.6	102.4±7.7	7.5	86.5±7.5	8.6	72.4±7.4	10.3	29.4±51.0	173.2
	维吉尼霉素 S1	96.3±7.5	7.8	47.5±8.0	16.8	58.3±3.4	5.8	71.2±2.9	4.1	0.4±0.0	7.3
	维吉尼霉素 M1	95.9±6.3	6.6	72.4±5.4	7.5	72.2±6.6	9.1	92.8±4.3	4.6	1.1±1.2	103.0
	甲硝唑	98.7±6.1	6.2	100.7±2.7	2.7	97.4±4.3	4.4	98.9±2.1	2.2	75.5±13.9	18.4

结果显示,经离心或三种不同材质(PTFE、NL66、MCE)滤膜过滤后,52种PPCPs的回收率为0.0%~114.2%。三种滤膜对52种PPCPs的回收率存在明显差异,其中不同材质滤膜对PPCPs的吸附具有一定的特异性;喹诺酮类、大环内酯类抗生素经NL66滤膜过滤后的回收率比PTFE和MCE滤膜

好,少数 β -内酰胺类与磺胺类抗生素经NL66滤膜过滤后回收率较差;大部分PPCPs经MCE过滤后的回收率较差,但 β -内酰胺类抗生素的回收率和精密度较好。出现该情况可以归结为滤膜材质特性和化合物的性质及两者的相互作用,PPCPs多为亲水性化合物,不容易与聚四氟乙烯(PTFE)发生疏水性吸附作用,而混合纤维素膜(MCE)具有天然的亲水性,容易与亲水性PPCPs形成极性-极性相互作用,吸附PPCPs,从而增加了MCE滤膜过滤后的损失,同时母核相同的化合物也会由于取代基造成的差异产生化合物与滤膜间的相互作用不同,如克林霉素是由林可霉素7-位上的羟基被氯取代后的半合成衍生物^[14],羟基的亲水性比氯原子更强,但经滤

膜过滤后林可霉素比克林霉素的回收率高,其他类别PPCPs也会出现类似回收率不同的情况。但总体上相同类别的PPCPs仍因其具有相同的母核结构使其在过滤后回收率相差不大。前处理后溶液中PPCPs损失与滤膜对PPCPs的吸附能力呈正相关关系,即容易被吸附的PPCPs在经过滤后回收率更低,其中喹诺酮类和大环内酯类抗生素具有较强的吸附能力,离心、过滤等常见的处理方式会对这些易吸附的PPCPs造成损耗,使检测结果被低估。

2.3 回收率实验

取自来水水样,采用外标法定量,以各物质的质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标进行线性回归并计算相关系数,结果见表3。

表3 52种PPCPs的线性方程、相关系数和检出限

Tab.3 Linear equations, correlation coefficients and detection limits of 52 PPCPs

项 目		线性方程	相关系数(r^2)	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
β -内酰胺类抗生素	头孢噻呋	$y = 14\,665.848\,2\,x - 335.760\,8$	0.999	0.025
	头孢拉定	$y = 11\,348.798\,9\,x + 400.926\,2$	0.997	0.064
	头孢氨苄	$y = 16\,215.770\,9\,x - 46.619\,3$	0.999	0.007
	氯唑西林	$y = 67\,498.983\,9\,x - 10\,027.239\,5$	0.999	0.021
	氨苄西林	$y = 16\,100.658\,8\,x - 4\,709.070\,5$	0.998	0.028
	苯唑西林	$y = 76\,012.253\,3\,x - 14\,263.457\,6$	0.999	0.018
	青霉素 G	$y = 53\,923.556\,9\,x - 2\,154.521\,8$	0.998	0.010
	青霉素 V	$y = 54\,380.164\,5\,x - 2\,480.052\,2$	0.999	0.014
喹诺酮类抗生素	沙拉沙星	$y = 61\,571.559\,0\,x - 17\,118.476\,3$	0.999	0.057
	氧氟沙星	$y = 251\,898.626\,2\,x - 119\,599.547\,9$	0.998	0.024
	诺氟沙星	$y = 18\,139.896\,4\,x - 8\,842.570\,1$	0.996	0.066
	洛美沙星	$y = 141\,805.247\,6\,x - 54\,309.011\,8$	0.994	0.023
	恩诺沙星	$y = 42\,102.760\,6\,x - 24\,642.691\,0$	0.996	0.028
	克林沙星	$y = 28\,874.486\,1\,x - 14\,342.373\,3$	0.997	0.031
	西诺沙星	$y = 3\,666.032\,3\,x - 87.535\,8$	0.999	0.106
	环丙沙星	$y = 32\,888.251\,6\,x - 13\,422.476\,8$	0.997	0.049
	恶喹酸	$y = 124\,379.033\,5\,x - 11\,226.942\,2$	0.999	0.018
磺胺类抗生素	磺胺醋酰	$y = 28\,602.141\,1\,x - 2\,062.837\,2$	0.999	0.044
	磺胺氯哒嗪	$y = 64\,375.095\,5\,x - 1\,876.599\,5$	0.999	0.020
	磺胺嘧啶	$y = 40\,404.483\,4\,x - 1\,447.500\,9$	0.999	0.020
	磺胺多辛	$y = 108\,761.412\,4\,x - 17\,263.808\,7$	0.999	0.007
	磺胺甲基嘧啶	$y = 29\,860.200\,2\,x + 5\,059.178\,7$	0.996	0.012
	磺胺二甲嘧啶	$y = 42\,216.086\,4\,x - 2\,528.363\,5$	0.999	0.014
	磺胺甲二唑	$y = 102\,716.513\,7\,x - 4\,975.583\,0$	0.999	0.023
	磺胺甲恶唑	$y = 62\,590.109\,9\,x + 3\,627.535\,2$	0.999	0.014
	磺胺	$y = 5\,498.898\,0\,x + 1\,478.664\,2$	0.998	0.069
	磺胺吡啶	$y = 45\,118.268\,9\,x - 18\,638.857\,9$	0.997	0.042
	磺胺喹噁啉	$y = 45\,889.566\,0\,x - 6\,171.172\,1$	0.999	0.018
	磺胺噻唑	$y = 36\,456.051\,4\,x - 3\,640.312\,8$	0.999	0.026
	磺胺苯吡唑	$y = 37\,329.949\,7\,x + 2\,267.849\,6$	0.999	0.013
	磺胺对甲氧嘧啶	$y = 57\,050.678\,8\,x - 18\,306.467\,3$	0.998	0.027

续表3 (Continued)

项 目		线性方程	相关系数(r^2)	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
大环内酯类抗生素	红霉素	$y = 21\,007.062\,0\,x - 11\,696.328\,6$	0.998	0.006
	罗红霉素	$y = 165\,174.363\,8\,x - 122\,706.696\,9$	0.996	0.011
	阿奇霉素	$y = 9\,339.960\,8\,x - 5\,910.783\,3$	0.997	0.024
	克拉霉素	$y = 249\,275.867\,3\,x - 159\,256.580\,7$	0.998	0.017
	泰乐菌素	$y = 11\,803.594\,4\,x - 6\,721.971\,9$	0.999	0.036
林可酰胺类抗生素	林可霉素	$y = 3\,552.048\,9\,x - 98.856\,0$	0.998	0.115
	克林霉素	$y = 163\,828.326\,3\,x - 16\,019.461\,0$	0.998	0.009
其他类PPCPs	对乙酰氨基酚	$y = 28\,013.621\,2\,x + 609.980\,1$	0.999	0.042
	卡马西平	$y = 350\,428.383\,2\,x - 48\,799.775\,6$	0.999	0.007
	可待因	$y = 36\,351.345\,9\,x - 5\,190.155\,0$	0.999	0.013
	可替宁	$y = 34\,587.607\,6\,x + 38\,984.226\,6$	0.995	0.022
	脱氢硝苯地平	$y = 91\,535.579\,9\,x - 8\,782.420\,3$	0.999	0.004
	地高辛	$y = 7\,535.862\,9\,x + 206.443\,8$	0.999	0.028
	1,7-二甲基黄嘌呤	$y = 2\,896.649\,5\,x + 245.509\,0$	0.999	0.152
	氟甲唑	$y = 219\,106.232\,6\,x - 16\,137.314\,3$	0.999	0.016
	奥美普林	$y = 317\,528.142\,0\,x + 90\,262.986\,3$	0.999	0.031
	噻菌灵	$y = 558\,239.367\,0\,x - 9\,123.357\,7$	0.999	0.005
	甲氧苄啶	$y = 176\,281.268\,9\,x - 55\,105.015\,3$	0.997	0.020
	维吉尼霉素S1	$y = 2\,745.379\,7\,x - 462.828\,0$	0.999	0.019
	维吉尼霉素M1	$y = 5\,279.822\,7\,x - 204.019\,5$	0.999	0.055
	甲硝唑	$y = 95\,617.290\,5\,x - 2\,188.448\,8$	0.999	0.009

由表3可见,52种PPCPs混合标准液在0.2~20 $\mu\text{g/L}$ 的线性范围内相关系数 r^2 均 ≥ 0.994 ,方法检出限均 $\leq 0.152\,\mu\text{g/L}$ 。将1、5、15 $\mu\text{g/L}$ 三个浓度的52种PPCPs混合基质加标溶液经PTFE、NL66和MCE3种滤膜过滤,测得每一类PPCPs最优过滤效果的回收率、精密度,结果见表4。

表4 自来水基质加标实验的回收率及精密度($n=6$)

Tab.4 Recovery rates and precisions of tap water samples spiked experiments ($n=6$) %

项 目		1 $\mu\text{g/L}$		5 $\mu\text{g/L}$		15 $\mu\text{g/L}$		滤膜种类
		回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	
β -内酰胺类抗生素	头孢噻呋	109.4 \pm 3.0	2.7	98.5 \pm 5.5	5.6	102.0 \pm 4.1	4.0	MCE
	头孢拉定	94.1 \pm 8.5	11.4	92.5 \pm 7.7	8.3	100.6 \pm 8.4	8.4	MCE
	头孢氨苄	94.3 \pm 6.1	6.4	105.4 \pm 6.3	6.0	96.1 \pm 5.2	5.4	MCE
	氯唑西林	99.4 \pm 1.9	1.9	95.6 \pm 3.1	3.3	94.9 \pm 1.1	1.1	MCE
	氨苄西林	85.8 \pm 15.2	17.7	97.7 \pm 12.7	13.0	94.2 \pm 1.7	1.8	MCE
	苯唑西林	103.4 \pm 4.0	3.8	98.2 \pm 2.4	2.4	91.5 \pm 2.6	2.8	MCE
	青霉素G	102.0 \pm 2.9	2.8	98.2 \pm 3.9	4.0	94.2 \pm 3.1	3.3	MCE
	青霉素V	103.9 \pm 4.9	4.7	94.1 \pm 2.2	2.4	92.5 \pm 1.3	1.4	MCE
喹诺酮类抗生素	沙拉沙星	92.9 \pm 4.5	4.9	78.6 \pm 4.0	5.1	88.8 \pm 2.6	3.0	NL66
	氧氟沙星	102.5 \pm 5.6	5.4	102.5 \pm 5.2	5.0	97.4 \pm 5.9	6.0	NL66
	诺氟沙星	90.8 \pm 10.4	11.5	113.9 \pm 9.8	8.6	104.8 \pm 5.3	5.0	NL66
	洛美沙星	125.7 \pm 11.1	8.8	91.1 \pm 8.8	9.7	96.8 \pm 4.5	4.6	NL66
	恩诺沙星	91.7 \pm 4.4	4.7	98.3 \pm 3.4	3.5	100.2 \pm 6.1	6.1	NL66
	克林沙星	82.4 \pm 5.4	6.5	120.9 \pm 6.8	5.6	85.3 \pm 4.1	4.8	NL66
	西诺沙星	86.2 \pm 27.0	31.3	73.3 \pm 8.9	12.2	98.1 \pm 13.3	13.6	NL66
	环丙沙星	98.4 \pm 6.8	6.9	113.5 \pm 7.8	6.9	95.4 \pm 8.9	9.3	NL66
	恶喹酸	90.7 \pm 7.0	7.7	84.8 \pm 4.8	5.6	93.6 \pm 3.5	3.8	NL66

续表 4 (Continued)

项 目		1 μg/L		5 μg/L		15 μg/L		滤膜种类
		回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	
磺胺类抗生素	磺胺醋酰	95.8±5.2	5.4	102.1±3.1	3.1	99.4±3.0	3.0	PTFE
	磺胺氯哒嗪	92.6±6.7	7.2	92.0±3.4	3.7	98.8±2.5	2.6	PTFE
	磺胺嘧啶	96.2±2.8	2.9	104.1±6.0	5.8	100.7±5.8	5.8	PTFE
	磺胺多辛	97.7±3.3	3.3	97.7±3.8	3.9	94.5±6.2	6.6	MCE
	磺胺甲基嘧啶	98.5±6.4	6.5	101.7±8.6	8.4	93.5±5.0	5.4	PTFE
	磺胺二甲嘧啶	97.0±7.6	7.8	113.6±5.8	5.1	101.4±6.5	6.4	PTFE
	磺胺甲二唑	91.7±5.0	5.4	93.2±5.0	5.4	95.2±8.1	8.5	PTFE
	磺胺甲恶唑	90.6±5.1	5.7	87.5±4.5	5.2	92.7±3.6	3.9	PTFE
	磺胺	109.8±5.9	5.4	98.2±2.7	2.8	97.3±3.2	3.3	PTFE
	磺胺吡啶	100.8±7.7	7.6	93.4±5.3	5.6	99.3±5.0	5.1	PTFE
	磺胺喹噁啉	91.5±2.6	2.9	93.6±3.2	3.4	98.5±2.6	2.7	PTFE
	磺胺噻唑	108.0±10.0	9.3	92.5±2.6	2.8	96.6±6.9	7.2	PTFE
	磺胺苯吡唑	100.5±4.6	4.6	96.8±2.8	2.9	89.6±5.5	6.1	PTFE
	磺胺对甲氧嘧啶	97.1±5.7	5.9	100.2±5.6	5.6	101.4±4.2	4.1	PTFE
大环内酯类抗生素	红霉素	44.8±4.0	8.9	32.5±5.2	16.0	45.1±7.8	17.2	PTFE
	罗红霉素	46.9±3.9	8.3	23.1±3.9	17.0	25.0±8.2	32.9	PTFE
	阿奇霉素	32.3±6.4	19.7	18.5±5.5	29.9	23.4±6.8	29.2	PTFE
	克拉霉素	46.9±2.9	6.2	26.6±5.4	20.2	34.4±7.2	21.0	PTFE
	泰乐菌素	43.7±5.4	12.4	23.3±4.1	17.6	24.3±9.7	39.8	PTFE
林可酰胺类抗生素	林可霉素	81.9±8.1	9.9	93.6±4.5	4.8	91.8±7.6	8.3	MCE
	克林霉素	84.7±4.0	4.7	76.6±6.7	8.7	82.3±4.3	5.2	NL66
其他类 PPCPs	对乙酰氨基酚	98.2±5.2	5.3	94.7±0.6	0.6	98.9±2.1	2.1	PTFE
	卡马西平	92.2±6.1	6.6	94.2±3.8	4.0	97.9±4.1	4.2	PTFE
	可待因	85.5±2.8	3.3	96.0±4.8	5.0	111.3±3.9	3.5	NL66
	可替宁	98.0±1.9	1.9	102.2±3.2	3.1	102.0±2.0	2.0	NL66
	脱氢硝苯地平	90.9±1.3	1.4	91.9±3.0	3.2	88.0±1.9	2.1	PTFE
	地高辛	85.2±6.9	8.1	96.2±6.9	7.2	90.4±4.9	5.4	NL66
	1,7-二甲基黄嘌呤	99.0±10.0	10.1	106.5±2.8	2.6	108.0±3.3	3.1	NL66
	氟甲喹	96.7±5.3	5.5	101.5±3.7	3.6	98.7±4.7	4.7	PTFE
	奥美普林	97.7±12.8	13.1	97.5±7.6	7.8	98.3±5.1	5.2	PTFE
	噻菌灵	99.3±4.0	4.0	87.5±3.8	4.4	99.7±4.9	4.9	PTFE
	甲氧苄啶	91.6±1.8	2.0	95.1±5.8	6.1	105.2±5.6	5.3	PTFE
	维吉尼霉素 S1	45.4±5.7	12.6	40.4±8.5	21.1	45.1±8.6	19.1	NL66
	维吉尼霉素 M1	84.7±9.5	11.2	82.7±8.9	10.8	82.4±4.5	5.5	NL66
	甲硝唑	101.1±1.8	1.7	101.2±1.5	1.5	99.1±4.2	4.2	PTFE

由表 4 可知,46 种 PPCPs 经最优滤膜过滤后回收率($\geq 73.3\%$)和 RSD($\leq 13.1\%$)均较好,只有维吉尼霉素 S1 及 5 种大环内酯类抗生素经 3 种滤膜过滤后回收率和 RSD 均较差,可能与该类抗生素都具有大环内酯环的共同结构有关,不适用于上述 3 种滤膜过滤;大环内酯类抗生素为无色碱性化合物,经 3 种滤膜过滤后基质加标水样中的回收率及 RSD 均差于纯水中(对比表 2 和表 4),可能是添加抗坏血酸使大环内酯类抗生素电离不稳定所致^[15]。

2.4 实际样品检测

对 9 份管网末梢水样进行检测,测得的 52 种 PPCPs 的浓度均小于方法检出限,表明城市市政末梢水中不含有上述 52 种 PPCPs。

2.5 影响因素分析

部分喹诺酮类抗生素经聚乙烯塑料滴管吸取后发生损失;在避光条件下放置 8 h 后部分喹诺酮类抗生素和大环内酯类抗生素发生损失且不避光条件下损失程度更大;同时在不避光条件放置 8 h

后,52种PPCPs浓度均发生光降解,这说明样品存放时需要避光保存,对于特定的PPCPs在样品转移时需要避免使用塑料制品。

纯水水样经聚丙烯塑料离心管离心后部分喹诺酮类抗生素的回收率不到80%,大环内酯类抗生素和维吉尼霉素S1的回收率不到50%;经PTFE滤膜过滤后部分喹诺酮类抗生素的回收率不到75%,大环内酯类抗生素和维吉尼霉素S1的回收率不到60%;经NL66滤膜过滤后部分 β -内酰胺类回收率不到15%,部分磺胺类抗生素回收率不到10%;经MCE滤膜过滤后喹诺酮类抗生素的回收率不到15%,大部分磺胺类抗生素的回收率低于80%,大环内酯类抗生素的回收率低于15%、克林霉素的回收率不到55%,大多数其他类PPCPs的回收率不到80%。

自来水基质加标实验中,大部分PPCPs经最优滤膜过滤后回收率较好。其中 β -内酰胺类抗生素可用PTFE、MCE滤膜进行过滤;喹诺酮类抗生素可用NL66滤膜进行过滤;磺胺类抗生素可用PTFE滤膜进行过滤(磺胺多辛也可用MCE滤膜进行过滤);林可酰胺类抗生素中林可霉素可用PTFE、NL66、MCE三种滤膜进行过滤,克林霉素可用NL66滤膜进行过滤;其他类PPCPs的测定多数可用PTFE、NL66滤膜进行过滤,可以确保检测的准确性和稳定性。其余5种大环内酯类抗生素和维吉尼霉素S1经三种滤膜过滤后回收率均不到50%,上述3种滤膜均不适用。

不同前处理对测定结果的差异性显示,在测定目标物时需要根据化合物的种类选择合适的前处理方式,如果无法避免因前处理造成的损失则需要考虑同位素内标校正等合适的校正手段降低测定结果被低估的程度。

3 结论

本研究通过比较不同前处理方式(不同材质滴管移取、避光与否、保存时间、离心、不同滤膜过滤)后水中52种PPCPs的浓度差异确定对检测方法准确性和稳定性的影响因素,最终确定样品在采样后需避光保存,并应在采样后8 h完成检测。对于喹诺酮类和大环内酯类抗生素,前处理中应避免用塑料制品处理;不同类别的PPCPs应选择回收率和稳定性较好的最优滤膜而不是选择相同的滤膜,在存

放实际水样前需明确过滤膜或离心等操作不会对待测种类的PPCPs造成损失。

参考文献:

- [1] 鲁金凤,王斌,廖洋,等. 水环境中残留抗生素的消毒副产物问题最新研究进展[J]. 中国给水排水, 2020, 36(4): 6-12.
LU Jinfeng, WANG Bin, LIAO Yang, *et al.* Latest research progress on the disinfection by-products of residual antibiotics in water environment [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36 (4) : 6-12 (in Chinese).
- [2] 王丹,隋倩,赵文涛,等. 中国地表水环境中药物和个人护理品的研究进展[J]. 科学通报, 2014, 59(9): 743-751.
WANG Dan, SUI Qian, ZHAO Wentao, *et al.* Pharmaceutical and personal care products in the surface water of China: a review [J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(9): 743-751 (in Chinese).
- [3] 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]. 色谱, 2018, 36(11): 1147-1157.
CHEN Xi, WU Ci, WANG Longxiang, *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]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36 (11): 1147-1157 (in Chinese).
- [4] 黄思静,汪义杰,朱斌,等. 超高效液相色谱-高分辨质谱法测定水体中青霉素残留[J]. 中国给水排水, 2021, 37(2): 112-116.
HUANG Sijing, WANG Yijie, ZHU Bin, *et al.* Determination of penicillin residues in water by ultra high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(2): 112-116 (in Chinese).
- [5] 高振刚,梁延鹏,曾鸿鹄,等. 固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定水中15种抗生素残留[J]. 分析试验室, 2021, 40(8): 875-880.
GAO Zhengang, LIANG Yanpeng, ZENG Honghu, *et al.* Detection of 15 antibiotics in water by solid phase extraction-ultra-high performance liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass

- spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2021, 40(8): 875-880 (in Chinese).
- [6] 漆晴, 倪先哲, 王刚, 等. 液相色谱/串联质谱法测定原水中多种抗生素残留[J]. 中国给水排水, 2018, 34(1): 128-130, 134.
- QI Qing, NI Xianzhe, WANG Gang, *et al.* Determination of multiple antibiotic residues in raw water by UPLC-MS/MS [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(1): 128-130, 134 (in Chinese).
- [7] 张欢. 微(纳)塑料对水环境中抗生素的吸附与迁移的影响[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- ZHANG Huan. Sorption and Transport of Antibiotics on Micro/Nano-Plastics in Aquatic Environment [D]. Jinan: Shandong University, 2020 (in Chinese).
- [8] 石双双. 磺胺嘧啶和环丙沙星在微塑料上吸附行为的研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2020.
- SHI Shuangshuang. The Study on Adsorption Behavior of Sulfadiazine and Ciprofloxacin onto Microplastics [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2020 (in Chinese).
- [9] LI J, ZHANG K, ZHANG H. Adsorption of antibiotics on microplastics [J]. Environmental Pollution, 2018, 237: 460-467.
- [10] GE L, CHEN J W, WEI X X, *et al.* Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(7): 2400-2405.
- [11] 常海莎. 大环内酯类抗生素在水体中的光降解及毒性变化研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2018.
- CHANG Haisha. Study on the Photodegradation and Change of Toxicity of Macrolide Antibiotics in Aqueous Environment [D]. Shihezi: Shihezi University, 2018 (in Chinese).
- [12] 李妍, 张一清, 于昌平, 等. 地表水中典型磺胺类抗生素的自然衰减[J]. 环境化学, 2021, 40(3): 696-705.
- LI Yan, ZHANG Yiqing, YU Changping, *et al.* Natural attenuation behavior of typical sulfonamides in the surface water [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(3): 696-705 (in Chinese).
- [13] 葛林科. 水中溶解性物质对氯霉素类和氟喹诺酮类抗生素光降解的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- GE Linke. Effect of Aqueous Dissolved Matter on Photodegradation of Phenicol and Fluoroquinolone Antibiotics [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009 (in Chinese).
- [14] 钟冠男, 陈华, 刘文. 林可酰胺类抗生素的生物合成研究进展[J]. 科学通报, 2019, 64(5): 499-513.
- ZHONG Guannan, CHEN Hua, LIU Wen. Recent advances in the biosynthesis of lincosamide antibiotics [J]. Chinese Science Bulletin, 2019, 64(5): 499-513 (in Chinese).
- [15] 龚兰, 栾枫婷, 温天锐, 等. 固相萃取净化/高效液相色谱-串联质谱法测定饲料中7种大环内酯类药物含量[J]. 分析测试学报, 2020, 39(7): 874-880.
- GONG Lan, LUAN Fengting, WEN Tianrui, *et al.* Analysis of macrolide antibiotics in feeds by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on solid phase extraction [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2020, 39(7): 874-880 (in Chinese).

作者简介: 付正伟(1996-), 男, 安徽池州人, 硕士研究生, 研究方向为水环境中污染物的吸附行为及机理。

E-mail: 220193577@seu.edu.cn

收稿日期: 2021-10-14

修回日期: 2021-12-01

(编辑: 孔红春)

贯彻执行《中华人民共和国防洪法》