



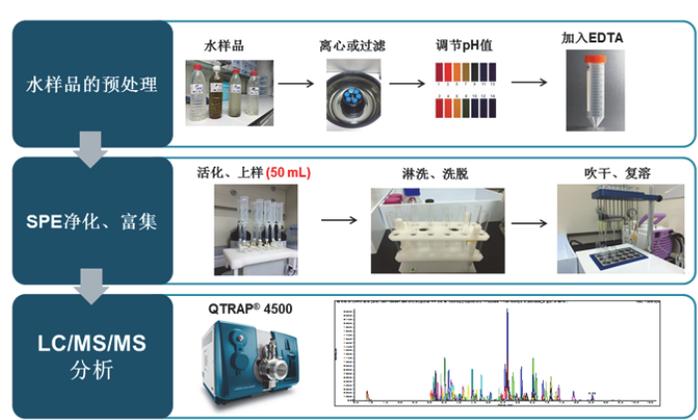
环境水中176种PPCPs及农药污染物的筛查和定量方法

QTRAP®4500液相色谱-三重四级杆/线性离子阱复合质谱技术

贾彦波, 朱怀恩, 赵贵平, 刘华芬
SCIEX, SCIEX Labs, 中国

近年来, 环境水中的新型微量有机污染物——药物和个人护理品(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)已引起公众和学术界的广泛关注, 检测分析环境水中PPCPs的挑战在于存在水体中的PPCPs浓度非常低 (ng/L, ppt级别), 且污染物种类来源广泛; 本文介绍了用SCIEX QTRAP®4500液相色谱串联质谱系统建立了一套环境水中176种PPCPs的筛查和定量分析方法, 并获得了非常好的结果。

环境水样品的分析流程:



1. 176种有机污染物 (PPCPs和农药) 的种类

抗生素和激素: β -内酰胺类 (18), 喹诺酮类 (16), 磺胺类 (18), 大环内酯类 (11), 四环素类 (13), 激素类 (14);

其它药品和护理品: 精神类 (15), 糖尿病类 (6), β -Blocker (4), 哮喘、镇咳 (5), 兴奋剂 (4), 心血管类 (12), 广谱抗菌 (7), 解热镇痛 (6), 胃酸和抗凝剂 (3);

农药: 氨基甲酸酯类 (16), 苯氧羧酸类 (8)。

2. 样品前处理——简单、快速

水样品量需50 mL, 极大地降低了SPE的上样时间; 采用3 mL, 60 mg的小体积SPE柱, 最后洗脱体积仅3 mL, 大大降低了氮气吹干洗脱液的时间, 整个样品处理过程仅需2个小时左右。

3. LC-MS/MS方法分组少, 分析时间短---高通量

质谱采用电喷雾 (ESI) 正负离子化、MRM采集方式, 同一液相色谱方法, LC-MS/MS分析时间为13.5 min。

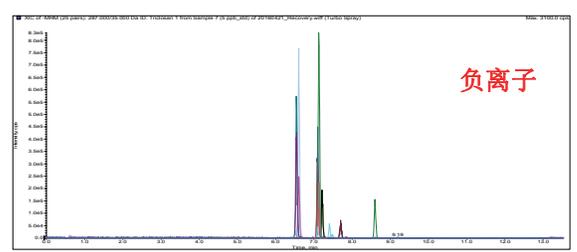
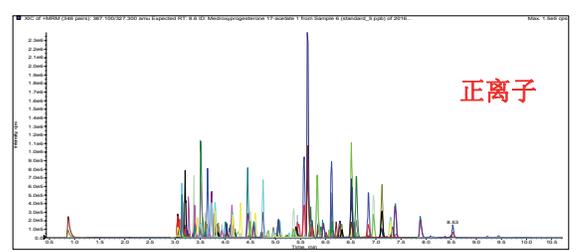


图1. 176种浓度为5 ng/mL的PPCPs标准品色谱图。

4. LC-MS/MS方法灵敏度高, 筛查和定量结果可靠

1) 与美国EPA 16941方法相比, 本方法具有更高的灵敏度。

	EPA 1694 ¹ IPR* Criteria			本方法**		
	LLOQ (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)	LLOQ (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)
N-乙酰对氨基酚	200	55-108	30	1	100.5	4.7
无水四环素	50	8-127	30	1	68.3	12.3
咖啡因	50	55-111	30	1	80.1	4.8
1,7-二甲基黄嘌呤	500	55-124	30	1	97.8	9.0
头孢噻肟	20	9-168	36	5	124.1	10.7
沙拉沙星	200	18-180	32	5	97.4	7.5
青霉素V	20	6-180	30	5	92.8	8.6
三氯森	200	55-108	30	10	114.1	4.8
磺胺	50	6-170	71	10	94.7	5.3
氟苯青霉素	5	6-180	70	5	88.4	11.6
林可霉素	10	6-108	60	1	92.3	1.3
苯唑西林	10	6-180	30	5	99.6	1.0
罗红霉素	1	42-108	30	1	92.3	4.1
三甲氧苄胺嘧啶	5	55-114	30	1	114.6	4.7
脱氢诺苯地平	2	47-108	30	1	111.7	3.5
氟西汀	10	54-112	30	1	100.9	2.5
诺孕酮	10	39-108	30	1	92.6	2.9
杀鼠灵	5	55-108	30	1	108.4	3.1
甲地孕酮	NA***	NA	NA	1	119.9	1.4
雌二醇	NA	NA	NA	10	100.6	8.3
安宫黄体酮	NA	NA	NA	1	102.1	2.7
倍他洛尔	NA	NA	NA	1	105.3	4.5

*: IPR: Initial precision and recovery **: 浓度50 ng/L, N = 3 ***: EPA1694不包括的化合物。

2) 可快速筛查出环境水样品中未知的有机污染物。

3) 准确定量环境水样品中有机污染物的浓度。

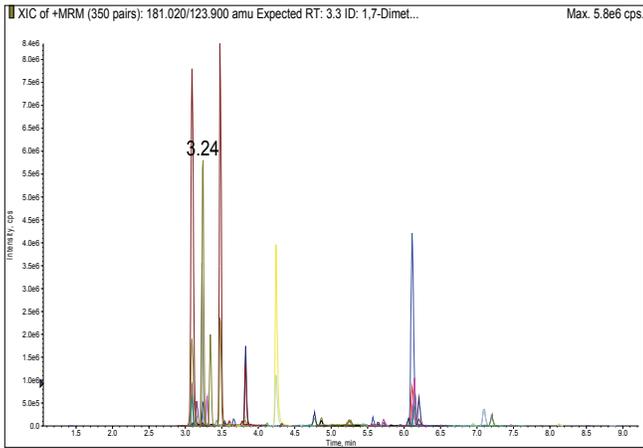


图2. 某城市污水处理厂入口处污水样品的色谱图。

表2. 某城市污水处理厂入口处污水中环丙沙星的浓度为23.02 ng/L。

Sample Name	Sample Type	Component Name	Actual Concentration	Area	Calculated Concentration	Accuracy
5	Standard	Ciprofloxacin 1	5.00	1.604e4	5.14	102.73
10	Standard	Ciprofloxacin 1	10.00	2.595e4	9.39	93.93
25	Standard	Ciprofloxacin 1	25.00	6.642e4	26.77	107.06
100	Standard	Ciprofloxacin 1	100.00	2.269e5	95.65	95.65
250	Standard	Ciprofloxacin 1	250.00	5.885e5	250.07	100.03
500	Standard	Ciprofloxacin 1	500.00	1.176e6	502.98	100.60
Sample	Unknown	Ciprofloxacin 1	N/A	5.769e4	23.02	N/A

5. 该方法包括详细且完整的实验操作流程，从样品前处理，到LC-MS/MS方法，定量方法及结果报告模板，并经实验内与实验室间方法学验证，是真正“拿来即用”的LC-MS/MS方法，大大节省了方法开发的时间。

表1. 某城市污水处理厂入口处污水的筛查结果。

大环内酯类 (7)	喹诺酮类 (3)	兴奋剂、镇咳、哮喘 (7)	精神类疾病 (4)
阿奇霉素 (叠氮红霉素)	磺胺甲基异恶唑 (新诺明)	咖啡因	多虑平
林可霉素 (洁霉素)	磺胺嘧啶 (磺胺吡啶)	1,7-二甲基黄嘌呤	舒必利
罗红霉素	三甲氧苄啶	可替宁	卡巴咪唑 (卡马西平)
甲红霉素 (克拉霉素)	磺胺二甲(基)嘧啶	右美沙芬	奥沙西洋
克林霉素	磺胺吡啶	可待因	日常生活抗菌 (4)
红霉素	β-内酰胺类 (4)	二羟丙茶碱	甘宝素
脱水红霉素	头孢氨苄	沙丁胺醇	三氯卡巴 (三氯卡班)
四环素类 (4)	3-去乙酰基头孢噻肟	高血压 (8)	氯康唑
四环素	头孢拉定	厄贝沙坦	噻苯咪唑 (噻菌灵)
无水四环素	头孢噻肟	替米沙坦	氨基甲酸酯类农药 (5)
地霉素 (土霉素)	胃酸 (2)	缬沙坦	灭多威
氢四环素	甲腈咪胺, 西咪替丁	洛沙坦	克百威 (呋喃丹)
解热镇痛 (4)	雷尼替丁 (甲硝咪唑)	地尔硫卓	残余威
N-乙酰对氨基酚	糖尿病 (4)	脱氢硝苯地平	异丙威
安替比林	格列齐特	阿替洛尔	仲丁威
氨基比林	格列本脲	索他洛尔	抗过敏、晕车 (1)
非那西丁	瑞格列奈	激素类 (4)	苯海拉明
局部麻醉 (1)	格列美脲	甲地孕酮	抗凝剂、鼠药 (1)
利多卡因		17a-雌二醇	华法令
		安宫黄体酮 (醋酸甲孕酮)	心血管 (1)
		可的松	西地那非

总结

本文建立了一套检测环境水中176种PPCPs和农药污染物的筛查和定量LC-MS/MS方法，覆盖有机污染物种类广，样品前处理快速、简单，LC-MS/MS方法具有分析时间短，通量高，检测灵敏度高特点，可快速筛查和定量环境水样品中的未知有机污染物。该方法包括了详细的实验操作流程，大大节省了方法开发时间，是真正“拿来即用”的LC-MS/MS方法。

参考文献:

1. Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS.



Answers for Science. Knowledge for Life.™

AB Sciex is doing business as SCIEX.

© 2015 AB Sciex. For research use only. Not for use in diagnostic procedures. The trademarks mentioned herein are the property of the AB Sciex Pte. Ltd. or their respective owners. AB SCIEX™ is being used under license.

RUO-MKT-02-4429-ZH-A



SCIEX中国公司

北京分公司
地址: 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

上海公司及亚太区应用支持中心
地址: 上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-24197200
传真: 021-24197333

广州分公司
地址: 广州市体育西路109号
高盛大厦15C
电话: 020-8510 0200
传真: 020-3876 0835

全国免费垂询电话: 800 820 3488, 400 821 3897

网址: www.sciex.com.cn

微博: @SCIEX