

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240322001

高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查 蔬菜中 124 种药物与个人护理品残留量

刘宇航¹, 于寒冰², 杨红菊², 马 啸², 温雅君², 孙志伟²,
习佳林², 熊慧勤³, 肖志勇^{2*}

(1. 北京交通大学环境学院, 北京 100029; 2. 北京市农产品质量安全中心, 北京 100029;
3. 南京市建邺区水务局, 南京 210019)

摘 要: 目的 基于高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法(high performance liquid chromatography quadrupole time of flight mass spectrometry, LC-QTOF/MS)建立蔬菜中 124 种药物和个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)的同时快速筛查、确证和定量分析方法。**方法** 样品经过 10 mL 乙腈提取, 改进 QuEChERS 方法净化, 电喷雾电离模式, 外标法定量; 建立一级精确质量数据库、色谱保留时间和二级质谱库, 实现蔬菜中 124 种目标污染物的快速筛查和确证。**结果** 在 5~500 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内, 124 种目标化合物的线性关系良好($r>0.99$)。多种蔬菜基质中 10、50、200 $\mu\text{g/kg}$ 的 3 个加标水平下平均回收率为 62.7%~117.2%, 相对标准偏差为 1.6%~8.9%。满足痕量分析要求, 基质干扰效应消除效果较好, 该方法具有良好的净化效果。**结论** 该方法具有操作简便; 耗时短; 灵敏度高; 稳定性好的优点, 适用于蔬菜基质中 PPCPs 的筛查检测及定量分析, 对蔬菜质量安全的快速筛查具有技术支撑意义。

关键词: 药物和个人护理品; 蔬菜; 高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法; 快速筛查

Rapid screening of 124 kinds of pharmaceuticals and personal care products in vegetables by high performance liquid chromatography quadrupole time of flight mass spectrometry

LIU Yu-Hang¹, YU Han-Bing², YANG Hong-Ju², MA Xiao², WEN Ya-Jun², SUN Zhi-Wei²,
XI Jia-Lin², XIONG Hui-Qin³, XIAO Zhi-Yong^{2*}

(1. School of Environment, Beijing Jiaotong University, Beijing 100029, China; 2. Beijing Agricultural Product Quality and Safety Center, Beijing 100029, China; 3. Nanjing Jianye District Water Bureau, Nanjing 210019, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous screening, confirmation and quantitative analysis of 124 kinds of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in vegetables based on high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (LC-QTOF/MS). **Methods** The samples were extracted by 10 mL acetonitrile, purified by QuEChERS method, electrospray ionization mode, and quantified by external

基金项目: 北京市科学技术委员会项目(Z211100007021005)

Fund: Supported by the Project of Beijing Municipal Science & Technology Commission (Z211100007021005)

*通信作者: 肖志勇, 硕士, 正高级农艺师, 主要研究方向为农产品质量安全检测技术。E-mail: hjzncp@126.com

*Corresponding author: XIAO Zhi-Yong, Master, Senior Agronomist, Food and Agricultural Product Inspection Department, Yumin Middle Road 6, Beijing 100029, China. E-mail: hjzncp@126.com

standard method. The primary accurate mass database, chromatographic retention time and secondary mass spectrometry database were established to realize the rapid screening and confirmation of 124 kinds of target pollutants in vegetables. **Results** In the mass concentration range of 5–500 $\mu\text{g/L}$, the linear relationship of 124 kinds of compounds was good ($r>0.99$). The average recoveries at 10, 50 and 200 $\mu\text{g/kg}$ were 62.7%–117.2%, and the relative standard deviations were 1.6%–8.9%. The method meets the requirements of trace analysis and eliminates the interference of vegetable matrix. **Conclusion** The method is simple, time-saving, sensitive and stable, which is suitable for the screening and quantitative analysis of PPCPs in vegetables.

KEY WORDS: pharmaceuticals and personal care products; vegetables; high performance liquid chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry; rapid screening

0 引言

药物与个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)残留是一种“伪持续性”新兴污染物,包括药物、化妆品、食品添加剂以及个人护理品等物质^[1]。PPCPs 在环境中广泛存在,以浓度低、数量多特点,检出质量浓度在 ng/L – $\mu\text{g/L}$ 级别,因其持续累积性,仍能产生许多显著的亚致死效应^[2]。农产品中的 PPCPs 膳食摄入带来的潜在危害已引起全世界的关注^[3–4]。研究表明,PPCPs 可经土壤、浇灌用水等环境介质迁移至农产品中^[5]。罗丹等^[6]在蔬菜中检测到多种抗生素的存在,浓度在 1.92–160.45 $\mu\text{g/kg}$ 。尽管 PPCPs 残留浓度较低,但因其具有持续累积效应,所以其危害仍不容忽视。

农产品中农药残留的检测技术已相对成熟^[7–9],但针对 PPCPs 却缺乏适用于农产品的简便、快速的高通量筛查检测技术^[10–11]。气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)和液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)是 PPCPs 的常用检测方法,但其分辨率、分析速度和扫描模式难以满足高通量筛查检测和确证的要求^[12–13]。高分辨质谱凭借其在质量精度、全质量数据采集、数据可溯源性和数据库检索等方面的优势^[14–15],一次进样便可同时获得所有目标分析物的一级和二级质谱数据。二级谱图可以对未知物进行搜库鉴定,摆脱了对标准品的依赖^[16],高分辨率及高灵敏度使得样品中的被测组分含量很低时,也可以得到二级谱图^[17–18]。未知物筛查确证时,根据质量精确度、同位素丰度比,保留时间和二级谱图匹配度等置信条件的打分实现所有化合物的定性和定量分析^[19]。该方法可兼顾不同种类 PPCPs 的性质差异,一套方法即可实现多种 PPCPs 的同步提取和分析,无需单独测定。

鉴于此,本研究基于高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法(high performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry, LC-QTOF/MS)建立蔬菜中 124 种 PPCPs 的同时快速筛查、确证和定量分析方法,并对

前处理及检测方法进行了优化,旨在为蔬菜中多种 PPCPs 的快速筛查分析及风险评估提供方法借鉴和基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所使用的藕、豇豆、黄瓜、菠菜、萝卜、西红柿均采购于北京市生活超市及农贸市场。124 种 PPCPs 混标溶液来自天津阿尔塔科技有限公司(表 1)。

乙腈、甲醇、二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯、丙酮、甲酸、甲酸铵(质谱纯,美国 Fisher 公司);水(由美国 Millipore 公司 Mill-Q 超纯水净化系统制备,满足 GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》的一级水);无水 MgSO_4 、 NaCl (分析纯,美国默克公司);固相萃取(solid phase extraction, SPE)空柱管、N-丙基乙二胺[N-(n-propyl) ethylenediamine, PSA]、石墨化碳黑(graphitizing carbon black, GCB)、固相萃取填料(北京广普达公司);0.22 μm 有机滤膜(天津津腾公司)。

1.2 仪器与设备

TXB622L 分析天平(感量 0.01 g, 日本岛津公司), SiO-6512QuEChERS 自动样品制备系统(中国本立科技有限公司); TripleTOF 6600 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱联用仪(美国 AB SCIEX 公司); RE-501 旋转蒸发仪、GIPP-AUTO-12S 氮吹浓缩仪(上海科兴仪器有限公司); Milli-Q® IQ 7000 密理博纯水仪(美国 Millipore 公司); DW-86L626 低温冷藏柜(青岛海尔股份有限公司); Acquity CORTECS UPLC₁₈ 色谱柱(美国沃特世公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

标准储备液: 根据 124 种 PPCPs 的溶解性, 选用乙腈、甲醇、水将质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准原液稀释成 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液(–20 $^{\circ}\text{C}$ 密封避光保存), 再用乙腈稀释成标准工作液, 质量浓度依次为 5、10、25、50、100、150、200、500 $\mu\text{g/L}$, 然后置于 –20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷冻保存。

表 1 124 种 PPCPs 混标溶液
Table 1 124 kinds of PPCPs mixed solutions

	名称	分子式		名称	分子式
P1 甾体激素类药物 溶于甲醇	安宫黄体酮	C ₂₄ H ₃₄ O ₄	P7 兴奋剂 溶于甲醇	1,7-二甲基黄嘌呤	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂
	甲睾酮	C ₂₀ H ₃₀ O ₂		可待因	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃
	丙酸睾丸素	C ₂₂ H ₃₂ O ₃		咖啡因	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
	诺孕酯	C ₂₃ H ₃₁ NO ₃	P8 解热镇痛药 溶于甲醇	可替宁	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O
	睾酮	C ₁₉ H ₂₈ O ₂		氨基比林	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O
	诺龙	C ₁₈ H ₂₆ O ₂		非那西丁	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O
	群勃龙	C ₁₈ H ₂₂ O ₂		安替比林	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂
	甲地孕酮	C ₂₂ H ₃₀ O ₃		氨基比林	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ S
	氢化可的松	C ₂₁ H ₃₀ O ₅		地尔硫卓	C ₂₀ H ₂₅ ClN ₂ O ₅
P2 精神类药物 溶于乙腈	可的松	C ₂₁ H ₂₈ O ₅	P9 心血管类药物 溶于乙腈	氨氯地平	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₆
	卡马西平	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O		脱氢硝苯地平	C ₂₃ H ₃₄ O ₅
	苯海拉明	C ₁₇ H ₂₁ NO		地高辛	C ₂₅ H ₂₈ N ₆ O
	氟西汀	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO		伊贝沙坦	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₆ O
	舒必利	C ₁₅ H ₂₃ N ₃ O ₄ S		洛沙坦	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₄ S
	唑吡坦	C ₁₉ H ₂₁ N ₃ O		西地那非	C ₃₃ H ₃₀ N ₄ O ₂
	多塞平	C ₁₉ H ₂₁ NO		替米沙坦	C ₂₄ H ₂₉ N ₅ O ₃
P3 兽药 溶于乙腈	米帕明	C ₁₉ H ₂₄ N ₂	P10 广谱抗菌类药物 溶于乙腈	缬沙坦	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O
	咪唑唑仑	C ₁₈ H ₁₃ ClFN ₃		利多卡因	C ₁₃ H ₉ Cl ₃ N ₂ O
	阿普唑仑	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₄		三氯卡班	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O
	地西洋	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O		咪康唑	C ₁₀ H ₇ N ₃ S
	劳拉西洋	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂		噻苯唑唑	C ₁₃ H ₁₂ F ₂ N ₆ O
	三唑仑	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₄	P11 胃药溶于乙腈	氟康唑	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ O ₂
	奥沙西洋	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O ₂		甘宝素	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₄
	硝西洋	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₃		卡巴多	C ₁₀ H ₁₆ N ₆ S
P4 糖尿病类药物 溶于乙腈	氯安定	C ₁₅ H ₁₀ ClN ₃ O ₃	P12 氨基甲酸酯类药物 溶于乙腈	西咪替丁	C ₁₃ H ₂₂ N ₄ O ₃ S
	格列本脲	C ₂₃ H ₂₈ ClN ₃ O ₅ S		雷尼替丁	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S
	格列美脲	C ₂₄ H ₃₄ N ₄ O ₅ S		涕灭威	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂
	格列吡嗪	C ₂₁ H ₂₇ N ₅ O ₄ S		甲萘威	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃
	瑞格列奈	C ₂₇ H ₃₆ N ₂ O ₄		呋喃丹	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂
	甲苯磺丁脲	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₅ S	P13	仲丁威	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂
P5 阻滞剂 溶于乙腈	格列齐特	C ₁₅ H ₂₁ N ₃ O ₃ S		异丙威	C ₉ H ₁₁ NO ₂
	阿替洛尔	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃		速灭威	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂
	倍他洛尔	C ₁₈ H ₂₉ NO ₃		抗蚜威	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂
	纳多洛尔	C ₁₇ H ₂₇ NO ₄		猛杀威	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃
P6 哮喘镇咳类药物 溶于甲醇	索他洛尔	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ S		残杀威	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S
	沙丁胺醇	C ₁₃ H ₂₁ NO ₃		灭多威	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄
	福莫特罗	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₄		恶虫威	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃
	右美沙芬	C ₁₈ H ₂₅ NO		恩诺沙星	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃
	克伦特罗	C ₁₂ H ₉ Cl ₂ D ₉ N ₂ O		诺氟沙星	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂

表 1(续)

		名称	分子式	名称	分子式
P13 喹诺酮类药物 溶于乙腈		培氟沙星	C ₁₇ H ₂₀ FN ₃ O ₃	磺胺间二甲氧嘧啶	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S
		环丙沙星	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	磺胺噻恶啉	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ S
		氧氟沙星	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	磺胺醋酐	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S
		沙拉沙星	C ₂₀ H ₁₇ F ₂ N ₃ O ₃	磺胺苯吡唑	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₂ S
		依诺沙星	C ₁₅ H ₁₇ FN ₄ O ₃	磺胺甲恶唑	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S
		洛美沙星	C ₁₇ H ₁₉ F ₂ N ₃ O ₃	磺胺异恶唑	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S
		萘啶酸	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃	苯甲酰磺胺	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S
		恶喹酸	C ₁₃ H ₁₁ NO ₅	红霉素	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃
		氟甲喹	C ₁₄ H ₁₂ FNO ₃	林可霉素	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₆ S
		双氟沙星	C ₂₁ H ₁₉ F ₂ N ₃ O ₃	克林霉素	C ₁₈ H ₃₃ ClN ₂ O ₅ S
		奥比沙星	C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₃	罗红霉素	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅
		司帕沙星	C ₁₉ H ₂₂ F ₂ N ₄ O ₃	替米考星	C ₄₆ H ₈₀ N ₂ O ₁₃
		西诺沙星	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₅	阿奇霉素	C ₃₈ H ₇₂ N ₂ O ₁₂
P14 磺胺类药物 溶于乙腈		克林沙星	C ₁₇ H ₁₇ ClFN ₃ O ₃	克拉霉素	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃
		磺胺嘧啶	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	竹桃霉素	C ₃₅ H ₆₁ NO ₁₂
		磺胺噻唑	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂	维吉尼亚霉素 S1	C ₄₃ H ₄₉ N ₇ O ₁₀
		磺胺吡啶	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	维吉尼霉素 M1	C ₂₈ H ₃₅ N ₃ O ₇
		磺胺甲基嘧啶	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	苯唑西林	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₅ S
		磺胺二甲嘧啶	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	青霉素 V	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₅ S
		磺胺甲噻二唑	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂ S ₂	双氯青霉素	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₅ S
		磺胺氯哒嗪	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ O ₂ S	头孢噻肟	C ₁₆ H ₁₇ N ₅ O ₇ S ₂
		磺胺甲氧哒嗪	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	土霉素	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉
		磺胺多辛	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	四环素	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈
P15 大环内酯类药物 溶于甲醇					
P16 β 内酰胺类药物 溶于乙腈					
P17 四环素溶于甲醇					

基质空白标准工作溶液：选用莲藕，豇豆等蔬菜，每种蔬菜制备基质提取液，然后取基质空白提取液 5 mL，氮气吹干后用溶剂标准溶液稀释。然后以基质空白溶液为溶剂，将标准工作液稀释至 5、10、25、50、100、150、200、500 μg/L，获得各自的基质空白标准工作溶液。

1.3.2 样品前处理

样品制备：取样量和取样部位分别按照 NY/T 789—2004《农药残留分析样本的采样方法》规定执行。体积较小的蔬菜样品则全部处理；体积较大的蔬菜，选择相对均匀的样本，沿对称轴分割成小块后处理；组分含量分布不均匀的蔬菜，先在不同部位分别切取小块，后混匀处理；样品取样完成后，直接放入搅拌机内打碎成匀浆，然后转移至聚乙烯样品瓶中，贴签标注后于-20 ℃冷冻保存。实验前提前取出，恢复至室温后使用。

样品提取：称取 10 g 蔬菜匀浆于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 乙腈和盐包(4 g MgSO₄+1 g NaCl)，然后将离心管置于 QuEChERS 自动样品制备系统中，先于 4500 r/min 下匀浆提取 3 min，然后在 4200 r/min 转速下离心 5 min，吸取 5 mL 上清液于玻璃试管中，在 40 ℃水浴中旋转浓缩至约 3 mL，待净化。

样品净化：将配比好的净化材料(150 mg MgSO₄+25 mg PSA+25 mg GCB)装入净化桶内，先 2000 r/min 涡旋 3 min，再 12000 r/min 离心 5 min，后于 40 ℃水浴中氮吹浓缩至干。然后用 1 mL 乙腈溶解，混匀后经 0.22 μm 滤膜过滤，供超高效液相色谱-飞行时间质谱仪测定。

1.3.3 色谱条件

色谱柱为 Acquity CORTECS UPLC C₁₈ (100 mm×3.0 mm, 1.7 μm)；柱温为 20 ℃；进样体积为 5 μL；流动相 A 为 0.1%甲酸水溶液；流动相 B 为甲醇/乙腈(85:15, V/V)溶液；梯度洗脱程序：0~1 min, 5% B；1~8 min, 5%~40% B；8~12.5 min, 40%~70% B；12.5~17.0 min, 70%~95% B；17~20 min, 95% B；20.1~22.0 min, 5% B。流速：0.4 mL/min。

1.3.4 质谱条件

扫描模式：TOF-IDA-10MS/MS 正离子模式，质量扫描范围 m/z 50~1000。电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)离子源参数：喷雾电压设置为 5500V；气帘气设置为 35 psi；雾化气设置为 50 psi；离子源温度为 550 ℃；去簇电压设为 80 V，碰撞能为 35 eV，扩展碰撞能为 CES15 eV；每次实验前，利用厂家提供的调谐液对仪器做质量精度校

正, 样品批序列运行过程中, 为确保质谱记录仪的稳定性和准确性, 每隔 5 个样品, CDS 系统会对 TOF MS 和 Product Ion 模式进行一次自动校正。

1.4 数据库建立

1.4.1 一级精确质量数据库

在最优色谱-质谱条件下, 用质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准混标溶液进样, 对所有目标化合物进行一级质谱全扫描, 获得各物质的精确质量数、保留时间以及离子化方式等信息。再将 124 种 PPCPs 的名称、化学式、液相保留时间编入 MasterView 软件, 完成一级精确质量数据库的创建。

1.4.2 二级碎片离子库

本研究采用 Triple TOF (AB SCIEX 6600+) 的 Product Ion 模式, 在 (35 ± 15) eV 碰撞能量下采集各化合物标准物的碎片离子质谱信息, 并导入 Analyst TF 1.7 软件的数据库 Library 模块中, 创建包括 124 种 PPCPs 的 CID 碎片离子谱图库。数据库中包含各物质的名称、分子式、精确质量数、CAS 号等信息。

1.5 数据处理

使用 SciexTripleTOF 6600 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱联用仪自带处理软件 Analyst Software 1.7 进行处理数据。自动筛查时, 利用精确质量数、保留时间和同位素丰度比等信息对样本中的化合物做初步判定, 再结合碎片离子质谱图做进一步确证。根据精确质量数偏差、同位素丰度比、保留时间偏差及产生的二级碎片离子谱图与库中参考谱图相似度等 4 个指标的得分情况对样品中 124 种 PPCPs 的存在做阳性或阴性判定。利用 MultiQuant 软件对已确证阳性结果进行定量, 并使用 WPS12.1.0.16388 制表和 Origin 8.0 绘图。

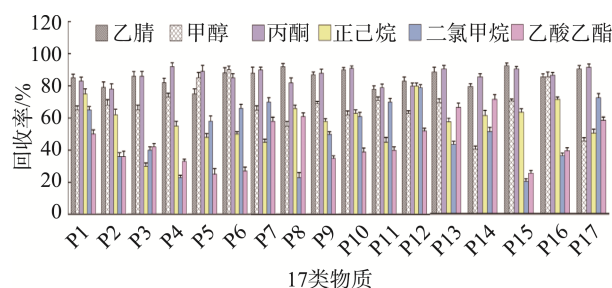
2 结果与分析

2.1 提取条件的优化

QuEChERS 处理方法中萃取剂、萃取时间、净化材料等因素都会影响目标污染物的提取效果^[20-24]。由于本研究 124 种 PPCPs 性质差别各异、蔬菜样品基质也各不相同, 所以不同污染物, 不同蔬菜的最优提取条件也不尽相同。如何确定一个可以同时兼顾这些差异, 针对不同蔬菜基质, 124 种物质均能满足相关标准要求的折中方法是本研究的难点所在。

本研究比较了乙腈、甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯等常用提取剂对 124 种 PPCPs 的提取效果。结果表明, 乙腈和丙酮的适用范围最广, 大部分物质的回收率在 79%~103%, 但丙酮提取时引入过多杂质为后续净化带来困难(图 1), 最终选用乙腈萃取。研究还比较了萃取时间对提取效果的影响(图 2), 结果显示大部分物质在不同萃

取时间下回收率区别不大, 但时间过长时甲睾酮、氢化可的松等较为敏感的物质因分解回收率大大降低。综合考虑实验效率及回收率, 最终确定提取时间为 3 min。



注: P1~P17依次为甾体激素类、精神类、兽药、糖尿病、阻滞剂、哮喘镇咳类、兴奋剂、解热镇痛类、心血管类、广谱抗菌类、胃病、氨基甲酸酯、喹诺酮类、磺胺类、大环内酯类、 β 内酰胺类、四环素类药物, 下同。

图1 不同萃取剂下各类目标物提取效果对比($n=6$)

Fig.1 Comparison of the extraction effect of substances under different extractants ($n=6$)

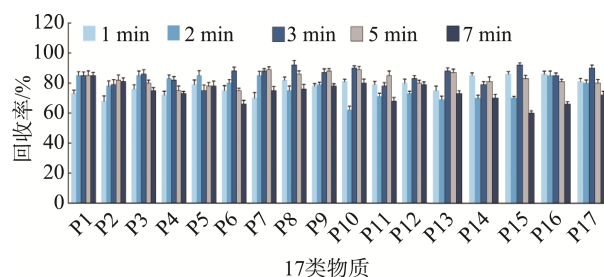


图2 不同萃取时间下各类目标物提取效果对比($n=6$)

Fig.2 Comparison of extraction effects of substances under different extraction times ($n=6$)

2.2 色谱质谱条件的优化

2.2.1 色谱柱的选择

PPCPs 的分离一般通过反相色谱柱实现, 不同尺寸(直径、长度、粒度)的 C_{18} 色谱柱应用最为广泛^[25-26], 也有使用 C_8 ^[27]和 T_3 ^[28]反相色谱柱的例子。为兼顾 124 种目标化合物的性质和极性差异, 研究选用反相键合相使用极性基团封端的 Acquity CORTECS UPLC C_{18} 色谱柱, 对极性较强和较弱的化合物均具有良好的保留和分离效果^[29-30]。

2.2.2 流动相的优化

本研究比较了 1%甲酸水溶液-甲醇、1%甲酸水溶液-乙腈、1%甲酸水溶液-甲醇/乙腈(1:1, $V:V$)、1%甲酸水溶液-甲醇/乙腈(85:15, $V:V$)等流动相下 124 种物质的质谱响应强度及色谱峰形。结果显示(图 3), 4 种体系中, 大部分化合物在 1%甲酸水溶液-甲醇/乙腈(85:15, $V:V$)流动相下平均响应值最高, 且峰形尖锐, 基质干扰分离度高, 所以最后选取 1%甲酸水溶液-甲醇/乙腈(85:15, $V:V$)为流动相。

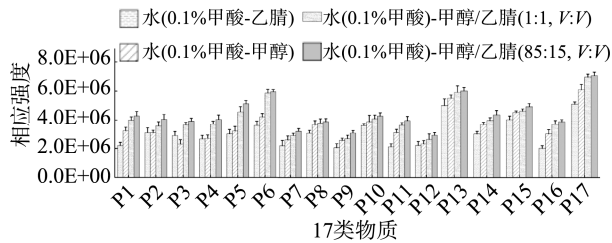


图3 不同流动相下各类目标物响应情况对比($n=6$)

Fig.3 Comparison of responses of various targets under different mobile phases ($n=6$)

2.3 靶向未知物筛查确证方法

参照 SANCO/12495/2011《欧盟分析方法指南》, 样

品与库中标准品的色谱峰保留时间偏差在 $\pm 2.5\%$ 之内, 母离子精确质量数偏差小于或等于 5 ppm, 由此建立筛查评分标准(图 4)。

未知物筛查时, 先从样品数据中自动搜寻是否存在筛查列表中规定的一级母离子; 如果存在, 对质量误差以及该母离子的同位素丰度打分; 将样品中该母离子的保留时间和筛查列表中预期的保留时间作比较; 将样品中采集到的该母离子的二级碎片离子图谱和二级谱库中的标准谱图进行相似度比较。

从质量偏差、同位素丰度比、保留时间和二级谱图匹配度等 4 个置信条件做综合评分, 依此判定未知物阳性与否。

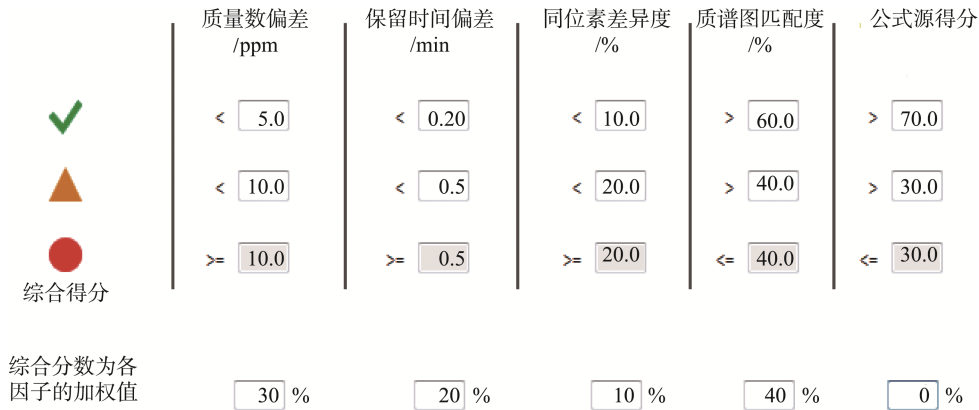


图4 定性确证综合评分参数设置

Fig.4 Parameter setting of comprehensive score for qualitative confirmation

2.4 方法学验证

2.4.1 定性方法的准确度及精密度

选用豇豆基质, 按照 50 $\mu\text{g/kg}$ 的浓度添加标准溶液作为样品进行测定。由图 5 可知, 所有物质的精确质量数偏差在 5 ppm 之内, 二级谱图相似度在 81%以上, 满足相关标准要求。

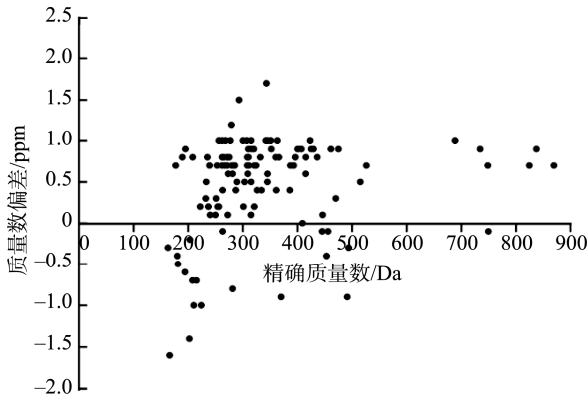


图5 124种物质质量数偏差情况

Fig.5 Mass number deviation of 124 kinds of substances

2.4.2 线性方程和定量限

在定性筛查的基础上, 本研究亦对该方法做了同步定量分析。设置质量浓度梯度为 5、10、25、50、100、150、200 和 500 $\mu\text{g/L}$ 。然后以质量浓度($X, \mu\text{g/L}$)为横坐标, 峰面积(Y)为纵坐标绘制基质标准曲线。结果表明, 大部分目标化合物在 5~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数(r) >0.99 。基于欧盟 SANTE/11945/2015《农药残留分析方法确证和质量监控程序》对回收率和相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)的要求, 以 10 倍信噪比($S/N=10$)作为方法定量限, 124 种物质的定量限在 0.10~2.50 $\mu\text{g/kg}$, 加标实验结果如表 2 所示。

2.4.3 加标回收率和精密度

通过对藕、豇豆等基质的添加实验, 考察了 124 种 PPCPs 在 10、50 和 200 $\mu\text{g/kg}$ 3 个添加水平下的回收率及精密度。如表 3 所示, 124 种化合物在藕中 3 个加标水平下的平均回收率为 62.7%~115.2%, RSDs 为 2.5%~6.8% ($n=6$); 在豇豆中 3 个加标水平下的平均回收率分别为 63.0%~117.2%, RSDs 为 1.6%~8.9% ($n=6$)。

表 2 PPCPs 目标物的线性方程及定量限
Table 2 Linear equations and quantitative limits of PPCPs targets

名称	线性方程	<i>r</i>	定量限 /(μg/kg)	名称	线性方程	<i>r</i>	定量限 /(μg/kg)
安宫黄体酮	$Y=6509.9X-22222.1$	0.9997	0.30	雷尼替丁	$Y=4360.9X-20277.3$	0.9980	0.46
甲睾酮	$Y=6549.8X+16815.1$	0.9985	0.34	西咪替丁	$Y=1595.8X+991.1$	0.9994	1.37
丙酸睾丸素	$Y=7312.9X+76697.0$	0.9969	0.18	仲丁威	$Y=11022.7X+780.6$	0.9992	0.58
卡马西平	$Y=5685.6X+41268.6$	0.9995	0.69	异丙威	$Y=7615.2X+129.8$	0.9976	1.70
苯海拉明	$Y=2512.1X-175.2$	0.9998	0.74	残杀威	$Y=2976.8X+26763.3$	0.9990	1.07
氟西汀	$Y=4341.3X+32836.0$	0.9969	0.35	恩诺沙星	$Y=10016.6X-98119.4$	0.9989	0.13
阿普唑仑	$Y=9302.1X+57297.6$	0.9989	0.49	诺氟沙星	$Y=5394.4X-40682.2$	0.9993	0.23
地西泮	$Y=15373.0X+24538.3$	0.9996	0.37	培氟沙星	$Y=9474.9X-47471.8$	0.9994	0.17
硝西泮	$Y=7160.5X+149041.0$	0.9904	0.31	磺胺嘧啶	$Y=6894.7X+57666.0$	0.9991	0.45
格列本脲	$Y=6971.4X+35908.4$	0.9983	0.32	磺胺吡啶	$Y=8955.5X+10341.4$	0.9979	0.25
格列美脲	$Y=8841.1X-29644.5$	0.9999	0.15	磺胺喹恶啉	$Y=7113.0X-7940.4$	0.9998	0.81
格列吡嗪	$Y=11415.0X-132715.0$	0.9961	0.19	红霉素	$Y=10618.2X-57339.4$	0.9997	0.41
阿替洛尔	$Y=3167.4X-1903.7$	0.9995	1.03	林可霉素	$Y=3711.1X-8443.5$	0.9998	0.28
纳多洛尔	$Y=8577.1X-18494.1$	0.9977	0.26	克林霉素	$Y=14513.2X-105215.0$	0.9995	0.39
索他洛尔	$Y=1798.3X-2020.0$	0.9991	1.18	苯唑西林	$Y=1555.1X-30716.8$	0.9920	0.27
沙丁胺醇	$Y=4625.1X-13909.9$	0.9997	0.26	土霉素	$Y=3889.5X-41702.1$	0.9996	1.35
克伦特罗	$Y=13190.9X+138472.0$	0.9998	0.25	四环素	$Y=4960.7X-21728.1$	0.9997	2.36
可待因	$Y=10330.4X-68703.5$	0.9995	0.20	地尔硫卓	$Y=24763.0X-18618.6$	0.9934	0.10
咖啡因	$Y=5792.6X-27162.3$	0.9996	1.44	氨氯地平	$Y=1503.1X+11372.0$	0.9992	2.18
可替宁	$Y=3099.4X+12876.7$	0.9999	0.70	伊贝沙坦	$Y=25345.6X-38238.7$	0.9908	0.21
氨基比林	$Y=8997.7X-9943.0$	0.9995	0.34	三氯卡班	$Y=1902.2X-7772.2$	0.9988	0.18
非那西丁	$Y=13176.5X+2366.3$	0.9998	0.25	咪康唑	$Y=9347.2X+2249.9$	0.9964	2.12
安替比林	$Y=30294.3X+48331.1$	0.9996	0.13	头孢噻肟	$Y=3655.9X-5682.3$	0.9969	2.50

注: 124 种 PPCPs 按照性质用途可分为 17 类, 表中每类物质只选取 2~3 种代表物说明情况。

表 3 典型 PPCPs 在豇豆、藕基质中的加标实验结果
Table 3 Test results of typical PPCPs in cowpea and lotus root substrates

中文名称	豇豆		藕	
	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
安宫黄体酮	63.2~80.6	5.6~8.1	62.7~83.6	5.6~6.7
甲睾酮	72.6~80.6	3.2~6.6	80.6~85.7	4.3~6.2
卡马西平	72.3~98.7	5.2~8.9	70.0~100.2	3.5~6.5
苯海拉明	75.1~89.8	2.7~5.6	72.5~93.5	3.1~5.2
米帕明	79.5~106.7	3.8~6.0	78.5~102.6	3.1~3.8
咪咕唑仑	78.2~100.8	2.9~6.6	77.3~105.3	2.9~6.2
奥沙西洋	72.1~100.2	5.6~5.9	69.2~102.6	4.2~5.9
硝西洋	75.6~98.2	2.6~6.2	70.0~105.3	2.6~5.1
格列美脲	85.2~90.7	1.9~2.6	85.1~88.1	3.5~6.3
格列吡嗪	75.5~92.4	3.1~5.1	70.2~86.7	4.9~5.8
纳多洛尔	81.1~90.2	1.9~5.9	77.8~95.6	2.7~3.1
索他洛尔	68.5~85.6	4.1~5.8	70.3~85.7	2.9~3.9
沙丁胺醇	75.1~90.2	5.8~6.9	72.1~89.6	3.6~5.7

表 3(续)

中文名称	豇豆		藕	
	平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
福莫特罗	68.1~105.2	3.2~5.2	70.3~101.9	4.2~5.9
咖啡因	65.6~80.2	4.1~5.8	77.3~80.1	2.7~6.6
可替宁	80.7~95.6	2.8~6.1	79.5~100.3	3.5~5.8
氨基比林	80.2~98.5	3.2~5.2	78.2~100.7	3.4~4.9
西地那非	70.5~92.1	3.1~4.5	69.5~95.6	2.9~4.5
替米沙坦	68.9~91.2	2.7~6.0	70.3~90.5	2.7~6.0
三氯卡班	75.3~100.9	4.1~6.2	72.3~105.3	5.6~6.2
西咪替丁	88.9~94.5	3.1~6.7	90.5~95.6	5.7~6.6
雷尼替丁	89.5~102.3	5.2~6.6	85.7~100.2	2.8~5.9
涕灭威	85.3~105.2	2.2~4.9	89.6~106.8	2.7~4.1
灭多威	85.5~95.6	3.3~6.8	82.5~91.7	3.9~6.8
氧氟沙星	75.6~89.6	3.2~6.3	72.1~86.7	5.1~6.3
伊贝沙坦	63.0~93.9	1.6~5.4	72.3~89.6	3.2~5.9
磺胺嘧啶	80.2~90.7	4.9~5.6	80.0~90.5	4.2~6.1
地尔硫卓	95.8~112.3	6.5~7.2	93.5~115.2	3.6~5.9
红霉素	71.2~95.5	3.2~6.1	69.9~90.8	3.1~4.5
右美沙芬	95.3~117.2	3.1~6.3	72.3~90.5	2.5~6.5
苯唑西林	73.1~82.6	2.7~7.2	72.0~78.0	2.7~5.8
土霉素	95.2~110.2	3.6~5.6	89.6~105.3	2.7~3.7
四环素	75.2~105.6	2.1~6.2	70.3~103.5	3.1~6.0

注: 124 种 PPCPs 按照性质用途可分为 17 类, 表中每类物质只选取 2~3 种代表物说明情况。

3 结 论

本研究利用 LC-QTOF/MS 对蔬菜样品进行测定, 22 min 可完成 124 种 PPCPs 的高通量筛选和确认。利用高分辨率质谱, 构建了 124 种 PPCPs 的筛查数据库, 消除了基质干扰, 结合改进的 QuEChERS 前处理方法, 极大提高了方法定性的准确性和定量限水平。该方法具有样品前处理简单, 定性分析特异性强, 定量测定灵敏度高的优点, 可满足突发公共卫生事件快速定性定量的检测要求, 为农产品中药物和个人护理品残留的快速筛查提供了可靠的技术支撑。

参考文献

[1] 刘邓平, 李彦澄, 钟雄. 农村污水中药物及个人护理产品的污染水平及去除研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2020, 36(12): 1514–1521.
LIU DP, LI YC, ZHONG X. Research progress on pollution levels and removal of pharmaceutical and personal care products in rural sewage [J]. J Ecol Rur Environ, 2020, 36(12): 1514–1521.

[2] PATRICK JF, MELODY JB, JASON CD, *et al.* Detection of pharmaceuticals personal care products (PPCPs) in near-shore habitats of southern Lake Michigan [J]. Sci Total Environ, 2013, 458(3): 187–196.

[3] 潘寻, 苏都, 宋光明, 等. 围场县农田典型药物和个人护理品污染特征与生态风险评价[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(5): 184–192.

PAN X, SU D, SONG GM, *et al.* Pollution characteristics and ecological risk assessment of typical drugs and personal care products in farmland of Weichang County [J]. Asian J Ecoto, 2017, 12(5): 184–192.

[4] 代朝猛, 周雪飞, 张亚雷, 等. 环境介质中药物和个人护理品的潜在风险研究进展[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(2): 77–80.
DAI CM, ZHOU XF, ZHANG YL, *et al.* Research progress on potential risks of drugs and personal care products in environmental media [J]. Environ Pollut Contr, 2009, 31(2): 77–80.

[5] 张海燕, 李艳美, 华鹏. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定 4 种果品中 99 种农药残留[J]. 农药学报, 2023, 25(1): 193–209.
ZHANG HY, LI YM, HUA P. Determination of 99 pesticide residues in 4 kinds of fruits by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pesti Sci, 2023, 25(1): 193–209.

[6] 罗丹, 张玲玲, 闫正, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定蔬菜中 8 种磺胺类抗生素[J]. 化学分析计量, 2017, 26(5): 50–54.
LUO D, ZHANG LL, YAN Z, *et al.* Determination of 8 sulfonamides in vegetables by solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. Chem Anal Met, 2017, 26(5): 50–54.

[7] 彭悦, 文春露, 杨春杰, 等. 利用青海弧菌 Q67 评估 5 种农药的毒性作用[J]. 食品科学, 2023, 44(9): 15–24.
PENG Y, WEN CL, YANG CJ, *et al.* Evaluation of toxic effects of five pesticides by *Vibrio Qinghaiensis* Q67 [J]. Food Sci, 2023, 44(9): 15–24.

[8] 李红霞, 邹睿琦, 苏长顺, 等. 荧光纳米探针在农药残留检测中的研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(5): 205–211.

- LI HX, ZOU RQ, SU CS, *et al.* Research progress of fluorescent nanoprobe for detection of pesticide residues [J]. *Food Sci*, 2023, 44(5): 205–211.
- [9] 王元清, 李莎, 周巧, 等. 粮油原料中农药使用与残留现状及快速检测技术研究进展[J]. *食品科学*, 2023, 44(9): 287–296.
- WANG YQ, LI S, ZHOU Q, *et al.* Current situation of pesticide use and residue in grain and oil raw materials and research progress of rapid detection technology [J]. *Food Sci*, 2023, 44(9): 287–296.
- [10] 焦伟, 姚志建. 自然环境中药物和个人护理用品的监测技术研究进展[J]. *环境保护与循环经济*, 2021, 41(3): 78–82.
- JIAO W, YAO ZJ. Research progress in monitoring technology of drugs and personal care products in natural environment [J]. *Environ Prot Circ Econ*, 2021, 41(3): 78–82.
- [11] 刘玉灿, 朱玉良, 纪现国, 等. 水中药物和个人护理品分析方法研究进展[J]. *化学通报*, 2022, 85(2): 228–234.
- LIU YC, ZHU YL, JI JG, *et al.* Research progress in analysis methods of pharmaceuticals and personal care products in water [J]. *Chemistry*, 2022, 85(2): 228–234.
- [12] 黄珂, 赵东豪, 杨宏亮, 等. 渔业环境及水产品中药物和个人护理用品 (PPCPs) 的研究进展[J]. *南方水产科学*, 2016, 12(3): 119–126.
- HUANG K, ZHAO DH, YANG HL, *et al.* Research progress of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in fishery environment and aquatic products [J]. *South China Fish Sci*, 2016, 12(3): 119–126.
- [13] 侯梦滢. 磁性石墨烯固相萃取与气相色谱-质谱法在一些环境污染物测定中的应用[D]. 保定: 河北农业大学, 2014.
- HOU MY. Application of magnetic graphene solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry in the determination of some environmental pollutants [D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2014.
- [14] 蒋勋, 陶会, 宋杰玉, 等. 基于 UPLC-Q-Orbitrap 高分辨质谱分析贵州红茶的品质特征[J]. *中国食品学报*, 2023, 23(5): 341–351.
- JIANG X, TAO H, SONG JY, *et al.* Analysis of quality characteristics of Guizhou black tea by UPLC-Q-Orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2023, 23(5): 341–351.
- [15] 张申平, 周静, 杜茹芸, 等. 高分辨质谱在食品农药残留检测中的研究进展[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(4): 502–509.
- ZHANG SP, ZHOU J, DU RY, *et al.* Research progress of high-resolution mass spectrometry for detection of pesticide residues in food [J]. *J Inst Anal*, 2023, 42(4): 502–509.
- [16] 郑耀林, 林秋凤, 杨乐, 等. 液相色谱-高分辨质谱技术在兽药残留检测中的研究进展[J]. *食品科学*, 2023, 44(3): 359–365.
- ZHENG YL, LIN QF, YANG L, *et al.* Research progress of liquid chromatography-high resolution mass spectrometry for detection of veterinary drug residues [J]. *Food Sci*, 2023, 44(3): 359–365.
- [17] 梁先长, 石美莲, 秦捷. 高分辨质谱技术在食品检测中的应用分析[J]. *现代食品*, 2023, 29(12): 45–48.
- LIANG XC, SHI ML, QIN J. Application of high resolution mass spectrometry in food detection [J]. *Mod Food*, 2023, 29(12): 45–48.
- [18] 邵影, 张鸿伟, 高瑞刚, 等. 超高压液相色谱-高分辨质谱法同时筛查蓝莓中 90 种农药残留[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(5): 230–240.
- SHAO Y, ZHANG HW, GAO RG, *et al.* Simultaneous screening of 90 pesticide residues in blueberry by ultra-high pressure liquid chromatography-High resolution mass spectrometry [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2023, 44(5): 230–240.
- [19] 刘二花, 刘松雁. 高分辨质谱法在农产品及饲料残留分析中应用[J]. *今日畜牧兽医*, 2023, 39(5): 20–22.
- LIU ERH, LIU SY. Application of high resolution mass spectrometry in analysis of agricultural and livestock products and feed residues [J]. *Today Anim Husbandry*, 2023, 39(5): 20–22.
- [20] 贺丽迎, 唐晓琴, 赵舰, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法测定毒蘑菇中 5 种鹅膏蕈类毒素[J]. *色谱*, 2023, 41(1): 94–103.
- HE LY, TANG XQ, ZHAO J, *et al.* Determination of 5 amanita peptide toxins in poisonous mushroom by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2023, 41(1): 94–103.
- [21] 高娃, 徐艳伟, 王志峰, 等. Q-Exactive 高分辨质谱同时测定生乳中 5 类 32 种兽药残留[J]. *中国饲料*, 2022, (7): 72–80.
- GAO W, XU YW, WANG ZF, *et al.* Simultaneous determination of 32 veterinary drug residues in raw milk by Q-Exactive high resolution mass spectrometry [J]. *China Feed*, 2022, (7): 72–80.
- [22] 王昌钊, 李子豪, 张亚莉, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法同时筛查和测定番茄中 11 种真菌毒素[J]. *食品科学*, 2023, 44(12): 368–375.
- WANG CZ, LI ZH, ZHANG YL, *et al.* Simultaneous screening and determination of 11 mycotoxins in tomato by ultra-high performance liquid chromatography-Quadrupole/electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2023, 44(12): 368–375.
- [23] 秦富, 汪文龙, 蒙宗武, 等. 高分辨质谱法对坚果类食品中 55 种真菌毒素的快速筛查和确证[J]. *分析仪器*, 2023, (3): 31–39.
- QIN F, WANG WL, MENG ZW, *et al.* Rapid screening and confirmation of 55 mycotoxins in nut food by high-resolution mass spectrometry [J]. *Anal Inst*, 2023, (3): 31–39.
- [24] 刘成文, 曾懿, 孙丽萍. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中硝基呋喃类代谢物、三苯甲烷类、磺胺类、喹诺酮类和酰胺醇类药物残留[J]. *农产品质量与安全*, 2023, (4): 74–93.
- LIU CW, ZENG Y, SUN LP. Simultaneous determination of nitrofurans metabolites, triphenylmethane, sulfonamides, quinolones and aminoalcohols residues in aquatic products by ultra-high performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry [J]. *Qual Saf Agro-Prod*, 2023, (4): 74–93.
- [25] 胡飞杰, 张露, 徐美玲, 等. 新型固相萃取结合超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱分析乳品中 8 种兽药残留[J]. *食品与发酵科技*, 2022, 58(2): 124–129.
- HU FJ, ZHANG L, XU ML, *et al.* Analysis of 8 veterinary drug residues in dairy products by novel solid phase extraction combined with ultra-high performance liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Food Ferm Sci Technol*, 2022, 58(2): 124–129.
- [26] 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 SJ, WANG YJ, ZHU B, *et al.* Determination of penicillin

- residues in water by ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *China Wat Wast*, 2021, 37(2): 112–116.
- [27] 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 YZ, QI WX, LI J, *et al.* Simultaneous Determination of 13 drugs and personal care products in water by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Environ Chem*, 2018, 37(2): 255–263.
- [28] 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 XM, YU PF, YANG LQ, *et al.* Simultaneous determination of 40 drugs and personal care products in bivalve aquatic products by QuEChERS ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Environ Chem*, 2021, 40(5): 1575–1582.
- [29] 邓子逸, 胡培豪, 刘品品, 等. 克氏原螯虾中药物与个人护理品污染的筛查研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(8): 2398–2404.
- DENG ZY, HU PH, LIU PP, *et al.* Screening study on contamination of drugs and personal care products in *Procambarus clarkii* [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(8): 2398–2404.
- [30] 秀措, 王尘辰, 吕永龙, 等. 潮汕地区入海河流及水生生物中 PPCPs 分布特征及风险评估[J]. *环境科学*, 2020, 41(10): 4518–4520.
- XIU C, WANG CC, LV YL, *et al.* Distribution characteristics and risk assessment of PPCPs in Marine rivers and aquatic organisms in Chaoshan region [J]. *Environ Sci*, 2020, 41(10): 4518–4520.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)

作者简介



刘宇航, 硕士研究生, 主要研究方向为农产品农残检测方向。

E-mail: 21121231@bjtu.edu.cn

肖志勇, 硕士, 正高级农艺师, 主要研究方向为农产品质量安全检测技术。

E-mail: hjzncp@126.com