

超高效液相色谱-串联质谱法测定沉积物中 54种PPCPs

宋晓娟*, 程 汗, 李婷婷

(江苏省连云港环境监测中心, 江苏 连云港 222001)

摘 要: 建立了超声提取-QuEChERS净化结合超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)测定沉积物中54种药品与个人护理品(PPCPs)的分析方法。样品中加入 Na_2EDTA -McIlvaine缓冲液、0.5%甲酸乙腈溶液,经涡旋、超声、离心后,上清液通过无水 MgSO_4 、PSA、 C_{18} 和GCB组合材料进行净化。以甲醇和0.1%甲酸的5 mmol/L 甲酸铵溶液为流动相,经ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)分离,在多反应监测(MRM)模式下采集质谱数据,内标法定量。结果表明,54种PPCPs在各自质量浓度范围内线性良好,相关系数(r)为0.997 9~0.999 9,检出限和定量下限分别为0.024~0.787 $\mu\text{g/kg}$ 和0.094~3.145 $\mu\text{g/kg}$,2.0、5.0、10 $\mu\text{g/kg}$ 3个加标水平下的回收率为74.5%~114%,相对标准偏差为2.7%~12%。将该方法应用于典型河流与近岸海域沉积物的测定,共检出4种PPCPs,含量为0.058~0.127 $\mu\text{g/kg}$ 。该方法可避免使用大量溶剂,前处理过程简单,灵敏度高、准确度好且稳定可靠,适用于沉积物中PPCPs的分析。

关键词: 药品与个人护理品;超声提取;QuEChERS;超高效液相色谱-串联质谱;沉积物

中图分类号: O657.7; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)01-0030-10

Simultaneous Determination of 54 PPCPs in Sediment by Ultra-high Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

SONG Xiao-juan*, CHENG Han, LI Ting-ting

(Lianyungang Environmental Monitoring Center of Jiangsu Province, Lianyungang 222001, China)

Abstract: A method was established for the determination of 54 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in sediments by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) coupled with ultrasonic extraction and QuEChERS purification. Samples were treated with Na_2EDTA -McIlvaine buffer and acetonitrile containing 0.5% formic acid. Followed by vortex mixing, ultrasonic extraction and centrifugation, the supernatant was purified by a sorbent mixture of anhydrous magnesium sulfate, N-propylethylenediamine (PSA), octadecyl bonded silica gel (C_{18}) and graphitized carbon black (GCB). Chromatographic separation was achieved on an ACQUITY UPLC BEH C_{18} column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) with a mobile phase consisting of methanol and 5 mmol/L ammonium formate containing 0.1% formic acid. Mass spectrometric detection was performed in multiple reaction monitoring (MRM) mode, with quantification using the internal standard method. The results showed that 54 PPCPs had good linear relationships within their respective mass concentration ranges, with correlation coefficients (r) ranging from 0.997 9 to 0.999 9. The limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) ranged from 0.024 to 0.787 $\mu\text{g/kg}$ and 0.094 to 3.145 $\mu\text{g/kg}$, respectively. Recoveries of the 54 PPCPs at 2.0, 5.0, and 10 $\mu\text{g/kg}$ spiked levels were in the range of 74.5%~114%, and the relative standard deviations (RSDs) for parallel groups were in the range of 2.7%~12%. 11 samples of riverine and coastal sediments were analyzed using the established method and 4 PPCPs were detected with the contents ranged from 0.058 to 0.127 $\mu\text{g/kg}$. The method is simple, solvent-saving, sensitive, accurate and stable. It is suitable for the simultaneous determination of PPCPs in sediment.

收稿日期: 2025-06-11; 修回日期: 2025-08-17

基金项目: 连云港市科技计划项目(基础研究计划, JCYJ2330)

* 通讯作者: 宋晓娟, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 环境监测和有机物分析, E-mail: 452057109@qq.com

网络首发日期: 2025-11-26

Key words: pharmaceuticals and personal care products (PPCPs); ultrasonic extraction; QuEChERS; UPLC-MS/MS; sediment

药品与个人护理品(PPCPs)是环境中的新兴污染物,最早由 Daughton 于 1999 年提出,主要包括人类与兽类各种用药,如抗生素、降压药、抗病毒药、激素类药物等,以及人类日常生活中广泛使用的各种护理品,如清洁剂、抗菌剂、防晒剂、保健品等^[1]。这些物质使用后会经不同途径排入环境,尽管 PPCPs 不具备持久性有机污染物(POPs)难降解的特征,但由于人类活动的持续排放,其在环境中会呈现假持久的状态^[2-3]。如上海地表、地下水体中检出 PPCPs 单体浓度分别高达 186、1 720 ng/L^[4-5],广东东部地表水体为 35.47 ng/L^[6],白洋淀沉积物中为 68.91 ng/g^[7],太湖入湖河流水体、沉积物中分别为 94.91 ng/L、18.27 ng/g^[8],深圳龙岗河水体、沉积物中分别为 55.86 ng/L、19.24 ng/g^[9]。

环境中 PPCPs 的持续存在会引发对生态系统及人类健康的潜在危害^[10-11]。如抗炎镇痛类药物可以干扰藻类光合作用的电子传递链,破坏其叶绿体结构,对水生生态系统造成危害,还可作用于植物根系,抑制植物的根长、株高和生物量,对陆生生态系统的初级生产力构成威胁^[12-13];激素类药物会干扰生物的内分泌系统,引起广泛的生殖和发育影响^[2,14],其雌激素效力甚至比外源性内分泌干扰化学物质高几万倍^[15-16]。2023 年,国家发布新版《生活饮用水标准检验方法》^[17],首次将“药品及个人护理品”纳入检测指标体系,开始从国家标准层面对此类新兴污染物进行系统性监测与管控。

沉积物是水环境的重要组成部分,富含蒙脱石、高岭石等黏土矿物,兼具层状结构和孔隙特征,比表面积可达几百 m²/g,能够高效捕获水中的污染物^[18-19]。当水体理化性质改变时,吸附的污染物可能会被重新释放,沉积物又成为潜在的“二次源”。准确检测沉积物中 PPCPs 的赋存特征,对于揭示污染物的迁移转化、评估其环境风险和健康效应具有重要意义。现有检测方法中,前处理技术以超声提取-固相萃取净化为主^[6,8,20-25]。超声提取操作简便、普适性强、溶剂用量少,通常可在 40 °C 以下完成,可降低目标物热分解的风险,但固相萃取步骤繁琐、耗时较长。本研究采用 QuEChERS 技术代替固相萃取,在便捷、绿色的同时,可高选择性去除基质干扰,达到较好的富集效果,结合高灵敏度的超高效液相色谱-串联质谱技术,建立了一种稳定可靠的沉积物中 PPCPs 的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

1.1.1 仪器与材料 Xevo TQD 超高效液相色谱-串联质谱联用仪(美国 Waters 公司);L200 真空冷冻干燥机(瑞士 Buchi 公司);Turbo Vap II 全自动氮吹仪(美国 Caliper 公司);DT5-2 台式自动平衡离心机(北京时代北利离心机有限公司);Vortex Genie 2 涡旋混合器(美国 Scientific Industries 公司);TH-1200BY 大功率超声清洗仪(济宁天华超声电子仪器有限公司);MS204TS 电子天平(美国梅特勒-托利多公司);Genie G5 超纯水仪(上海乐枫生物科技有限公司);石英砂颗粒(20~30 目,瑞士 Buchi 公司);针式过滤器(直径:13 mm、孔径:0.22 μm,美国颇尔公司);N-丙基乙二胺(PSA, 40~63 μm)、十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈, 40~63 μm)、石墨化炭黑(GCB, 120~400 目)等(上海安谱实验科技股份有限公司)。

1.1.2 试剂 54 种 PPCPs 标准品:32 种激素类药物(HDs);9 种降压药(AHDs);5 种硝基咪唑类药物(NIDs);4 种抗病毒药物(AVDs);3 种抗真菌药物(AFDs);避蚊胺(DEET)。7 种内标标准品:倍氯米松-D₅(BEC-D₅)、甲睾酮-D₃(MT-D₃)、利血平-D₉(RES-D₉)、甲硝唑-D₃(MNZ-D₃)、金刚烷胺-D₁₅(AMA-D₁₅)、金刚乙胺-D₄(RMT-D₄)、避蚊胺-D₇(DEET-D₇)。HDs 标准品的溶剂为乙腈/甲醇(1:1),其余均为甲醇,所有标准品的质量浓度均为 100 mg/L,均购自上海迪柯马科技发展有限公司。

其他试剂:甲醇、乙腈等(色谱纯,美国 Fisher 公司);甲酸(FA,色谱纯,国药集团);甲酸铵、盐酸、氢氧化钠、乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)、柠檬酸、无水 Na₂HPO₄、无水 MgSO₄等(分析纯,国药集团)。

1.2 标准溶液的配制

PPCPs 标准品分别用甲醇稀释配成 1.0 mg/L 的混合标准使用液,BEC-D₅用甲醇稀释配成 1.0 mg/L 的使用液,其余 6 种内标用甲醇稀释配成 1.0 mg/L 的内标混合使用液,均置于-20 °C 冰箱保存。使用

时,用初始流动相将 PPCPs 混合标准使用液稀释成 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0、50.0、100 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液,每个系列的 BEC-D₅ 内标质量浓度均为 10 $\mu\text{g/L}$,其余内标均为 5 $\mu\text{g/L}$,初始流动相为:0.1%(体积分数)FA 的 5 mmol/L 甲酸铵溶液和甲醇以 90:10 体积比混合。

1.3 样品采集与处理

采用抓斗式采泥器采集表层沉积物样品,置于棕色广口玻璃瓶,采样量约 1 kg,0~4 $^{\circ}\text{C}$ 下运输至实验室,置于冷冻干燥机 -55 $^{\circ}\text{C}$ 、40 Pa 下进行干燥,研磨过 1 mm 金属网筛,混匀,4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、避光、密封保存。

称取 10.0 g 样品至 50 mL 离心管中,加入 5 mL Na₂EDTA-McIlvaine 缓冲液(pH 为 4.0),涡旋振荡 2 min,加入 10 mL 0.5% FA-乙腈溶液,涡旋 5 min,超声提取 15 min,6 000 r/min 离心 2 min。将上清液转入 50 mL 离心管中,加入 100 mg 无水 MgSO₄、25 mg PSA、25 mg C₁₈、2 mg GCB 涡旋混合 2 min,6 000 r/min 离心 2 min,取 10 mL 上清液,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下氮吹至 0.5 mL,加入 10 μL BEC-D₅ 标准使用液、5 μL 其余内标混合使用液,用初始流动相定容至 1.0 mL,过针式过滤器待测。

1.4 仪器条件

1.4.1 色谱条件 色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C₁₈(100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm);流动相 A:0.1% FA 的 5 mmol/L 甲酸铵溶液;流动相 B:甲醇;流速:0.4 mL/min;进样量:5 μL ;梯度洗脱:0~1 min, 10% B;1~7 min, 10%~40% B;7~10 min, 40%~90% B;10~12 min, 90% B;12~12.01 min, 90%~10% B;12.01~14 min, 10% B。

1.4.2 质谱条件 离子源:电喷雾离子源;离子源温度:150 $^{\circ}\text{C}$;正离子模式(ESI⁺);毛细管电压:0.86 kV;脱溶剂气温度:600 $^{\circ}\text{C}$;脱溶剂气流速:1 000 L/h;锥孔气(氮气)流速:50 L/h;扫描方式:多反应监测(MRM)扫描模式。各目标物的质谱参数如表 1 所示。

表 1 54 种 PPCPs 及其内标的仪器分析参数
Table 1 Instrument analysis parameters of 54 PPCPs and their internal standards

Compound	CAS	Retention time/min	Precursor ion(<i>m/z</i>)	Product ion(<i>m/z</i>)	Cone/V	Collision energy/eV	Internal standard
32 Hormones							
Betamethasone(BET)	378-44-9	14.34	393.2	147.0, 373.2 [*]	4, 4	30, 8	BEC-D ₅
9-Fluoroprednisolone(9-FP)	338-95-4	13.07	379.2	341.0, 359.0 [*]	30, 30	10, 10	
Cortisone 21-acetate(CA)	50-04-4	13.22	403.2	162.8 [*] , 343.0	30, 30	31, 19	
Prednisolone 21-acetate(PA)	52-21-1	13.20	403.2	146.8 [*] , 384.9	30, 30	27, 3	
Desonide(DSN)	638-94-8	13.32	417.2	147.1, 323.2 [*]	4, 20	30, 10	
Methylprednisolone 21-acetate(MP21A)	53-36-1	14.59	417.2	161.1 [*] , 321.2	36, 36	22, 12	
Budesonide(BUD)	51333-22-3	13.99	431.2	147.0, 413.1 [*]	20, 20	30, 10	
Hydrocortisone 17-butyrate(HB)	13609-67-1	13.82	433.3	120.8, 345.0 [*]	30, 30	27, 11	
Betamethasone 21-acetate(BA)	987-24-6	13.51	435.2	309.0, 337.0 [*]	20, 20	10, 10	
Flunisolide(FLU)	3385-03-3	13.20	435.2	321.2, 397.1 [*]	30, 30	13, 10	
Flurandrenolide(FRD)	1524-88-5	13.37	437.2	91.0 [*] , 105.0	36, 36	60, 46	
Hydrocortisone 17-valerate(HV)	57524-89-7	14.14	447.3	120.8 [*] , 345.2	30, 30	35, 11	
Fluocinolone acetonide(FAN)	67-73-2	13.23	453.2	121.0 [*] , 337.2	25, 25	30, 10	
Halcinonide(HCN)	3093-35-4	14.24	455.2	104.9 [*] , 237.1	30, 46	43, 24	
Loteprednol etabonate(LE)	82034-46-6	14.21	467.2	171.1 [*] , 265.1	30, 20	26, 15	
Betamethasone 17-valerate(BV)	2152-44-5	14.43	477.3	278.8 [*] , 354.9	30, 30	15, 7	
Diflucortolone valerate(DFV)	59198-70-8	14.76	479.3	375.3, 459.3 [*]	20, 40	10, 8	
Halobetasol propionate(HP)	66852-54-8	14.12	485.2	121.0, 371.1 [*]	28, 28	30, 12	
Diflorasone diacetate(DDA)	33564-31-7	13.81	495.2	299.2, 317.2 [*]	30, 30	14, 12	
Fluticasone propionate(FP)	80474-14-2	14.21	501.2	292.9, 313.2 [*]	30, 28	15, 14	
Amcinonide(AMC)	51022-69-6	14.45	503.2	321.0 [*] , 483.3	30, 10	15, 8	MT-D ₃
Betamethasone dipropionate(BDP)	5593-20-4	14.53	505.3	278.9, 411.3 [*]	30, 10	15, 10	
Ciclesonide(CIC)	126544-47-6	16.23	541.3	147.1, 523.2 [*]	42, 30	36, 10	
Methyltestosterone(MT)	58-18-4	13.96	303.2	97.2 [*] , 109.1	20, 20	30, 25	
Gestrinone(GN)	16320-04-0	13.62	309.2	115.1, 199.1 [*]	44, 28	72, 34	
Norgestrel(NG)	6533-00-2	13.89	313.2	91.1, 245.1 [*]	30, 30	50, 18	
Progesterone(PT)	57-83-0	14.44	315.2	97.0 [*] , 109.0	98, 98	20, 22	

(续表 1)

Compound	CAS	Retention time/min	Precursor ion(<i>m/z</i>)	Product ion(<i>m/z</i>)	Cone/V	Collision energy/eV	Internal standard
21-Hydroxyprogesterone (HPT)	64-85-7	13.65	331.2	97.0, 109.0*	35, 35	23, 22	
Megestrol acetate (MA)	595-33-5	14.41	385.2	267.2, 325.2*	46, 46	16, 14	
Medroxyprogesterone acetate (MPA)	71-58-9	14.25	387.3	123.0*, 327.3	30, 30	28, 16	
Chlormadinone acetate (CMA)	302-22-7	14.30	405.2	309.3, 345.2*	30, 44	18, 12	
Hydroxyprogesterone caproate (HPC)	630-56-8	15.41	429.3	97.0, 313.2*	24, 20	30, 13	
9 Hypotensive drugs							
Atenolol (ATN)	29122-68-7	3.22	267.2	74.1, 145.1*	20, 40	22, 25	RES-D ₉
Clonidine (CLD)	4205-90-7	3.98	230.0	44.0*, 69.0	22, 30	24, 20	
Captopril (CPT)	62571-86-2	6.09	218.1	116.0*, 172.1	30, 30	14, 10	
Felodipine (FEL)	72509-76-3	12.43	384.1	338.1*, 352.1	8, 8	8, 8	
Reserpine (RES)	50-55-5	12.97	609.3	195.1*, 397.2	50, 30	40, 25	
Amlodipine (AML)	88150-42-9	13.17	409.2	238.0*, 294.1	20, 20	10, 8	
Nitrendipine (NIT)	39562-70-4	13.77	361.1	315.1, 329.1*	34, 34	12, 12	
Nimodipine (NIM)	66085-59-4	13.94	419.2	301.0, 343.1*	12, 12	20, 8	
Prazosin (PRZ)	19216-56-9	14.54	384.2	95.0*, 247.0	6, 6	46, 28	
5 Nitroimidazoles							
Metronidazole hydroxy (MNZ-OH)	4812-40-2	1.97	188.1	126.0*, 144.0	30, 22	15, 16	MNZ-D ₃
Dimetridazole-2-hydroxy (DMZ-OH)	936-05-0	2.45	158.1	55.0, 140.0*	30, 30	15, 15	
Ronidazole (RNZ)	7681-76-7	2.88	201.1	55.0, 140.0*	25, 25	20, 10	
Metronidazole (MNZ)	443-48-1	2.90	172.1	82.0, 128.0*	30, 30	21, 15	
Hydroxy ipronidazole (IPZ-OH)	35175-14-5	5.54	186.1	122.0, 168.0*	30, 30	18, 13	
4 Antiviral drugs							
Ribavirin (RBV)	36791-04-5	15.56	245.1	96.0, 113.0*	30, 30	30, 10	AMA-D ₁₅
Adamantylamine (AMA)	768-94-5	6.26	152.1	93.0, 135.0*	30, 30	25, 15	
Rimantadine (RMT)	13392-28-4	10.74	180.2	81.0, 163.1*	30, 30	22, 11	RMT-D ₄
Memantine (MEM)	19982-08-2	11.53	180.2	107.0, 163.1*	30, 30	23, 17	
3 Wide-spectrum antibiotics							
Thiabendazole (TBZ)	148-79-8	5.73	202.0	131.0, 175.0*	45, 45	30, 25	AMA-D ₁₅
Fluconazole (FLC)	86386-73-4	7.32	307.1	126.9, 238.0*	28, 28	36, 16	
Miconazole (MCZ)	22916-47-8	14.59	415.0	123.0, 158.9*	20, 20	55, 27	RMT-D ₄
Others							
N, N-Diethyl-3-methylbenzamide (DEET)	134-62-3	12.90	192.1	91.0, 119.0*	30, 30	25, 20	DEET-D ₇
Internal standards							
Beclomethasone-D ₅ (BEC-D ₅)	1263143-48-1	13.17	414.8	396.1	30	7	-
17-Methyltestosterone-D ₃ (MT-D ₃)	96425-03-5	13.96	306.2	112.1	20	25	
Reserpine-D ₉ (RES-D ₉)	84759-11-5	12.95	618.3	204.1	50	40	
Metronidazole-D ₃ (MNZ-D ₃)	83413-09-6	2.90	175.1	131.0	30	15	
Adamantanamine-D ₁₅ (AMA-D ₁₅)	33830-10-3	6.11	167.1	150.0	30	15	
Rimantadine-D ₄ (RMT-D ₄)	350818-67-6	10.69	184.1	167.0	30	11	
N, N-Diethyl-3-methylbenzamide-D ₇ (DEET-D ₇)	1219799-37-7	12.85	199.1	98.0	30	25	

*: quantitative ion pair

1.5 质量保证与质量控制

为确保操作过程准确可靠,采取以下质控手段:实验室空白、校准曲线、平行样和基体加标。每批次样品分析 1 个实验室空白,用石英砂代替样品,目标物浓度均低于方法检出限;校准曲线的线性相关系数为 0.998 1~0.999 9,每批次样品选 1 个中间浓度点进行校核,相对误差为-0.9%~7.8%;每批次样品分析 1 个实验室平行,相对偏差为-3.3%~7.9%,随机抽 1 个样品进行基体加标,目标物回收率为 82.7%~103%。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

考察了水-甲醇(流动相 I)、水-乙腈(流动相 II)、0.1% FA 水溶液-甲醇(流动相 III)、0.1% FA 水溶液-0.1% FA 甲醇溶液(流动相 IV)、0.1% FA 的 5 mmol/L 甲酸铵溶液-甲醇(流动相 V)、0.1% FA 的 5 mmol/L 甲酸铵溶液-0.1% FA 甲醇溶液(流动相 VI)6 种流动相对 PPCPs 出峰的影响。

结果表明,在流动相 I 下,大部分 PPCPs 的峰形较差,仅 DEET、TBZ、RMT 等个别物质的峰形平滑对称但响应较低;因乙腈的洗脱能力更强,将有机相改为乙腈进行实验,结果并无显著改善;随后在水相中加入 0.1% FA,以提高正离子模式下的电离效率,出峰情况得到改善,抗炎类、抗病毒类化合物的峰形均有显著改善,DEET 等物质的响应值提高了 20% 左右;在有机相中也加入 0.1% FA,以进一步提高离子化效率,但改善情况并不显著;最后在水相酸化的基础上再加入甲酸铵,出峰情况显著改善,大部分物质的峰形平滑对称,DEET 等物质的响应值较初始提高了 1 个数量级左右;比较流动相 V 和 VI,无论有机相是否酸化均能得到较好的峰形,有机相的酸化对峰形和响应值并无显著改善,最终选择 0.1% FA 的 5 mmol/L 甲酸铵溶液-甲醇作为流动相,54 种 PPCPs 的峰形如图 1 所示。

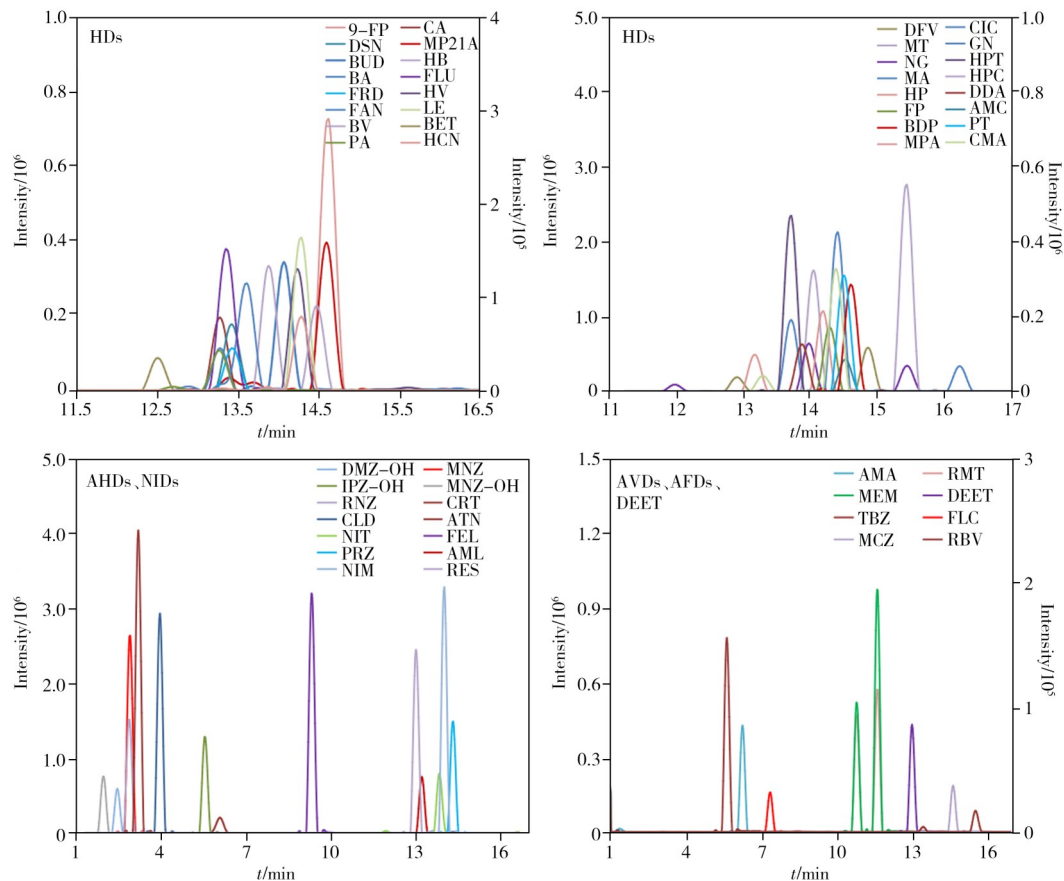


图 1 54 种 PPCPs (100 µg/L) 的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatograms of 54 PPCPs (100 µg/L)

BET, HCN, PA, BA, HP, DDA, FP, AMC, BDP, PT, MPA, CMA and RBV use the secondary axis

2.2 提取条件的优化

参考现有方法,沉积物中 PPCPs 常用的提取溶剂为有机溶剂与缓冲溶液相结合,其中有机溶剂以乙腈、甲醇为主^[6,8,20-25],部分研究会加入少量的丙酮等其他溶剂调节极性^[25],或加入少量的甲酸、乙酸等调节酸度^[25];常用的缓冲溶液包括磷酸盐缓冲液^[6,21,23,25]、柠檬酸缓冲液^[8,20]等,pH 值以酸性为主。

2.2.1 有机溶剂的优化 首先考察了乙腈、10% 丙酮-乙腈溶液、0.5% FA-乙腈溶液、0.5% FA-甲醇溶液 4 种有机溶剂的提取效果,对沉积物样品加标 10 µg/kg,其他前处理条件同“1.3”(下同)。图 2 结果表明,加入丙酮对整体提取效果无显著改善,对比乙腈溶剂,仅避蚊胺的回收率由 68.3% 升至 70.1%,其余化合物均有不同程度的下降;而加入甲酸可显著提升回收率,

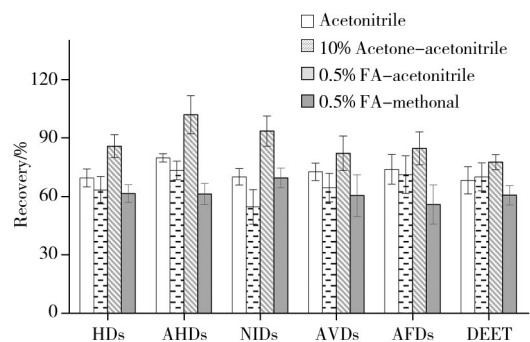


图 2 有机溶剂对 PPCPs 回收率的影响 (n=3)

Fig. 2 Effect of organic solvents on the recoveries of PPCPs (n=3)

以0.5% FA-乙腈溶液为提取溶剂时,54种PPCPs的回收率由68.3%~79.9%提升至77.7%~102%。对比酸化的甲醇和乙腈体系,大部分化合物在乙腈体系下的回收率更优,如激素类药物的回收率由61.5%提升至85.8%,因此选择有机溶剂为0.5% FA-乙腈溶液。

2.2.2 缓冲溶液的优化 随后考察了McIlvaine缓冲液(pH分别为2.0、4.0、7.0)和磷酸盐缓冲液(pH为4.0)4种缓冲溶液对回收率的影响。图3结果表明,pH 7.0的McIlvaine缓冲液下,PPCPs的回收率最差,为53.8%~66.1%,随着缓冲溶液酸度升高,回收率有所改善。对比不同酸度的McIlvaine缓冲液,pH 4.0时提取效果最好;pH 2.0时,抗真菌类、硝基咪唑类、降压药类、激素类等部分物质的回收率显著下降;对比pH 4.0的磷酸盐体系,McIlvaine体系下的回收率更优,降压药类化合物的回收率由85.9%提升至102%,因此选择pH 4.0的McIlvaine缓冲液,并加入 Na_2EDTA 以去除沉积物中金属离子的干扰。

2.2.3 萃取时间的优化 超声萃取通过超声波能量破坏样品基质,使目标物溶出,萃取时间过短可能导致目标物溶出不充分,过长则可能导致目标物挥发、分解损失,并增加杂质溶出风险。根据现有研究^[7,24,26-28],设置了10、15、20 min 3个萃取时间进行优化,结果表明,20 min时的回收率较差,为60.7%~144%,FLU、CA、MT、DEET等部分物质的回收率超过120%,基质干扰较显著;10 min时的回收率为63.5%~109%,可以满足分析要求;相比之下,15 min时的回收率整体更优,因此选择萃取时间为15 min。

2.3 净化条件的优化

2.3.1 GCB用量的优化 QuEChERS法常用的净化剂包括无水 MgSO_4 、 C_{18} 、PSA和GCB等^[29-32]。首先选择非极性吸附剂 C_{18} 和极性吸附剂PSA,去除沉积物中大部分非极性与极性杂质;其次选择高效干燥剂无水 MgSO_4 ,降低水溶性杂质的干扰,减少水对极性位点的竞争,提高PSA的去除效率^[29]。GCB可去除色素、甾醇等具有平面分子结构的杂质,吸附能力强、范围宽,需严格控制用量。依据“1.3”固定前3种净化剂的用量,对GCB用量(0、1、2、5 mg)进行了优化。结果表明,加入GCB后PPCPs的回收率呈先升后降趋势。当GCB为1 mg时,多数PPCPs的回收率有所改善,如激素类药物的回收率由67.1%提升至72.3%;当GCB增至2 mg时,回收率进一步改善,如抗真菌类药物的回收率由75.9%上升至84.7%,降压药类化合物变化不大,由94.1%变为102%;当GCB为5 mg时,整体回收率有所下降,由77.7%~102%降至65.6%~83.5%,因此选择GCB的最佳用量为2 mg。

2.3.2 其余净化剂用量的优化 采用相同方法对其余3种净化剂用量进行优化, C_{18} 和PSA用量分别设置15、20、25、30、35 mg 5个梯度,无水 MgSO_4 设置25、50、100、150、200 mg 5个梯度。结果表明,PPCPs的回收率随吸附剂用量的增加均呈先升后降趋势,用量过高会导致目标物的回收率下降。以硝基咪唑类化合物为例, C_{18} 、PSA、无水 MgSO_4 用量分别为25、25、100 mg时,回收率最佳,为93.6%,当 C_{18} 用量增至30 mg时,回收率降至78.6%;当PSA用量增至30 mg时,回收率降至72.5%;当无水 MgSO_4 用量增至150 mg时,回收率降至62.7%,因此最终确定 C_{18} 、PSA、无水 MgSO_4 的用量分别为25、25、100 mg。

2.4 方法性能

2.4.1 基质效应 选择不含目标物的海洋沉积物与河流沉积物样品,按“1.3”进行萃取、净化,分别用沉积物处理液、初始流动相依据“1.2”配制标准系列溶液,按照“1.4”进行分析。以目标物的质量浓度为横坐标,目标物与内标的定量离子峰面积之比为纵坐标绘制校准曲线,根据线性拟合的曲线斜率计算基质效应(ME): $\text{ME}=(A/B-1)\times 100\%$,其中,A、B分别为沉积物处理液、初始流动相配制校准曲线的斜率。当 $|\text{ME}|<20\%$,表明ME不明显;当 $20\%\leq |\text{ME}|\leq 50\%$,表明ME中等;当 $|\text{ME}|>50\%$,表明ME很强。当ME中等或很强时,需采用沉积物处理液配制标准系列溶液进行定量分析。经计算,海洋沉积物、河流沉积物中54种PPCPs的ME分别为-9.6%~11.9%、-6.3%~12.6%, $|\text{ME}|$ 均 $<20\%$,说明

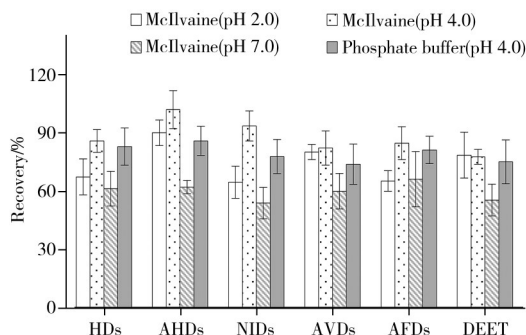


图3 缓冲溶液对PPCPs回收率的影响($n=3$)
Fig. 3 Effect of buffer solutions on the recoveries of PPCPs ($n=3$)

2种沉积物的基质效应均不明显,可采用初始流动相配制标准系列溶液进行定量分析。

2.4.2 线性关系、检出限与定量下限 依据“1.2”配制标准系列溶液,以目标物的质量浓度为横坐标,目标物与内标的定量离子峰面积之比为纵坐标进行线性拟合,得到标准曲线。由表2可知,54种PPCPs的相关系数(r)为0.997 9~0.999 9,线性关系良好。

表2 54种PPCPs的线性范围、回归方程、相关系数、检出限、定量下限、回收率和相对标准偏差

Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients, limits of detection, limits of quantitation, recoveries and RSDs of 54 PPCPs

Compound	Linear range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Regression equation	Correlation coefficient(r)	LOD /($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	LOQ /($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Recovery/%	RSD/%
						Added 2.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Added 2.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
BET	0.5~100	$y=0.057\ 79x+0.003\ 923$	0.999 4	0.272	1.088	84.8, 105, 94.1	5.3, 3.9, 6.2
9-FP	1~100	$y=0.123\ 5x+0.000\ 221\ 4$	0.999 6	0.787	3.145	108, 102, 90.8	4.5, 6.7, 4.8
CA	0.05~100	$y=0.352\ 8x+0.001\ 134$	0.999 6	0.255	1.017	85.3, 104, 82.3	9.8, 6.6, 4.7
PA	1~100	$y=0.063\ 83x+0.000\ 451\ 3$	0.998 2	0.714	2.855	103, 95.3, 107	8.5, 7.4, 5.5
DSN	0.5~100	$y=0.087\ 34x+0.003\ 511$	0.998 5	0.240	0.960	83.4, 82.3, 74.9	3.8, 8.4, 6.3
MP21A	0.5~100	$y=0.438\ 6x+0.000\ 291\ 6$	0.998 8	0.217	0.867	101, 85.2, 108	4.2, 6.6, 5.4
BUD	0.5~100	$y=0.214\ 7x+0.004\ 133$	0.999 6	0.234	0.934	79.6, 97.5, 74.5	8.2, 8.9, 8.9
HB	0.2~100	$y=0.487\ 4x+0.003\ 384$	0.999 6	0.111	0.444	94.3, 103, 96.7	5.1, 5.8, 4.5
BA	1~100	$y=0.044\ 58x+0.002\ 473$	0.999 6	0.682	2.728	89.0, 104, 89.5	3.5, 5.8, 4.6
FLU	0.5~100	$y=0.194\ 7x+0.003\ 282$	0.999 4	0.264	1.056	93.0, 88.9, 96.1	5.7, 12, 5.2
FRD	0.5~100	$y=0.089\ 37x+0.003\ 784$	0.998 1	0.322	1.288	95.3, 86.5, 99.7	9.2, 6.4, 5.8
HV	0.5~100	$y=0.365\ 2x+0.000\ 270\ 6$	0.998 8	0.243	0.972	108, 95.8, 104	9.2, 5.8, 8.6
FAN	0.5~100	$y=0.164\ 7x+0.002\ 962$	0.998 0	0.214	0.853	105, 88.0, 107	4.8, 9.9, 3.4
HCN	0.5~100	$y=0.089\ 37x+0.004\ 280$	0.999 9	0.259	1.034	83.9, 88.4, 79.3	6.3, 7.6, 4.8
LE	0.5~100	$y=0.223\ 7x+0.003\ 614$	0.999 0	0.237	0.948	92.1, 83.3, 104	5.5, 4.6, 5.4
BV	0.5~100	$y=0.245\ 8x+0.001\ 613$	0.999 4	0.278	1.111	85.8, 103, 84.2	5.4, 7.1, 7.1
DFV	1~100	$y=0.056\ 38x+0.004\ 852$	0.998 6	0.582	2.326	93.3, 104, 113	4.9, 5.4, 6.7
HP	1~100	$y=0.063\ 84x+0.005\ 681$	0.999 2	0.631	2.522	106, 91.6, 109	7.1, 7.8, 5.8
DDA	0.5~100	$y=0.237\ 5x+0.004\ 603$	0.999 0	0.208	0.829	79.8, 89.1, 104	3.7, 6.6, 8.5
FP	0.5~100	$y=0.329\ 5x+0.004\ 852$	0.998 2	0.172	0.686	104, 82.0, 92.2	8.1, 7.7, 8.5
AMC	0.5~100	$y=0.265\ 4x+0.004\ 154$	0.999 2	0.239	0.955	87.6, 92.3, 109	4.2, 8.9, 5.1
BDP	0.1~100	$y=1.232x+0.003\ 294$	0.998 6	0.044	0.175	109, 101, 114	9.1, 4.3, 9.0
CIC	0.5~100	$y=0.332\ 1x+0.003\ 422$	0.999 6	0.232	0.928	85.1, 83.5, 89.0	8.3, 8.5, 10
MT	0.05~100	$y=0.164\ 5x+0.001\ 452$	0.999 0	0.043	0.171	102, 88.9, 78.6	9.3, 8.4, 7.6
GN	0.05~100	$y=0.244\ 3x+0.001\ 553$	0.999 8	0.045	0.180	108, 103, 104	7.1, 7.9, 6.8
NG	0.5~100	$y=0.033\ 22x+0.002\ 462$	0.998 4	0.279	1.115	90.7, 96.1, 93.7	3.8, 8.7, 8.3
PT	0.5~100	$y=0.043\ 55x+0.001\ 481$	0.999 9	0.217	0.867	108, 102, 93.6	6.1, 6.5, 9.4
HPT	0.05~100	$y=0.166\ 4x+0.003\ 752$	0.999 6	0.047	0.188	83.6, 92.5, 109	7.3, 5.4, 9.2
MA	0.05~100	$y=0.163\ 5x+0.001\ 103$	0.999 8	0.046	0.183	97.0, 87.7, 83.9	9.3, 3.8, 6.7
CMA	1~100	$y=0.028\ 63x+0.002\ 844$	0.999 8	0.621	2.483	86.3, 103, 78.7	7.5, 5.9, 5.5
MPA	0.05~100	$y=0.182\ 3x+0.003\ 523$	0.998 2	0.043	0.169	94.6, 101, 88.6	4.4, 9.3, 5.8
HPC	0.05~100	$y=0.174\ 6x+0.001\ 031$	0.998 6	0.049	0.194	103, 87.1, 108	9.3, 3.2, 8.9
ATN	0.05~100	$y=0.422\ 5x+0.001\ 592$	0.999 4	0.031	0.124	101, 81.2, 83.4	7.5, 11, 8.4
CLD	0.02~100	$y=0.634\ 4x+0.002\ 641$	0.999 5	0.026	0.102	93.8, 104, 108	8.7, 4.2, 4.3
CPT	0.5~100	$y=0.056\ 94x+0.002\ 913$	0.999 4	0.242	0.967	106, 96.5, 85.5	7.5, 6.5, 6.1
FEL	0.1~100	$y=0.139\ 6x+0.002\ 502$	0.998 9	0.073	0.290	79.5, 103, 78.4	4.2, 10, 7.8
RES	0.05~100	$y=0.472\ 3x+0.002\ 671$	0.998 8	0.044	0.175	109, 102, 103	3.2, 9.6, 4.2
AML	0.5~100	$y=0.124\ 9x+0.004\ 230$	0.999 6	0.205	0.820	81.2, 102, 108	6.1, 5.4, 8.1
NIT	0.1~100	$y=0.374\ 7x+0.003\ 533$	0.999 6	0.093	0.371	103, 104, 113	9.3, 7.6, 6.1
NIM	0.05~100	$y=0.634\ 6x+0.004\ 954$	0.999 0	0.044	0.176	85.0, 101, 108	5.7, 9.8, 4.6
PRZ	0.02~100	$y=0.682\ 3x+0.003\ 853$	0.999 8	0.027	0.105	108, 87.9, 112	4.4, 8.1, 6.1
MNZ-OH	0.5~100	$y=0.051\ 42x+0.001\ 561$	0.998 4	0.233	0.931	107, 89.7, 102	8.8, 5.7, 2.8
DMZ-OH	0.5~100	$y=0.039\ 87x+0.001\ 972$	0.999 2	0.266	1.064	105, 81.6, 91.6	5.5, 8.8, 3.3
RNZ	0.05~100	$y=0.142\ 4x+0.001\ 040$	0.999 8	0.046	0.182	95.6, 85.5, 78.7	7.4, 9.2, 5.5
MNZ	0.05~100	$y=0.252\ 4x+0.002\ 412$	0.999 6	0.052	0.205	103, 103, 108	7.3, 2.7, 6.4
IPZ-OH	0.05~100	$y=0.179\ 4x+0.002\ 923$	0.999 0	0.041	0.162	81.9, 87.3, 105	5.7, 7.8, 10
RBV	1~100	$y=0.002\ 123x+0.000\ 911\ 5$	0.998 7	0.662	2.646	80.5, 103, 79.7	6.5, 7.3, 5.3
AMA	0.05~100	$y=0.125\ 4x+0.000\ 173\ 4$	0.999 3	0.054	0.213	89.2, 81.2, 104	9.5, 7.5, 4.2
MEM	0.01~100	$y=0.227\ 5x+0.001\ 732$	0.997 9	0.024	0.094	108, 101, 106	9.5, 9.6, 6.3
RMT	0.05~100	$y=0.160\ 6x+0.001\ 580$	0.999 0	0.042	0.167	106, 97.5, 92.0	6.8, 3.4, 12

(续表 2)

Compound	Linear range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Regression equation	Correlation coefficient(<i>r</i>)	LOD /($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	LOQ /($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Recovery/%	RSD/%
						Added 2.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Added 2.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
TBZ	0.02~100	$y=0.6018x+0.001962$	0.999 2	0.035	0.137	94.5, 93.3, 97.1	3.8, 6.5, 8.4
FLC	0.05~100	$y=0.1613x+0.001673$	0.999 4	0.052	0.207	81.3, 82.6, 106	5.4, 5.7, 9.6
MCZ	0.05~100	$y=0.2239x+0.0009947$	0.998 9	0.054	0.215	80.7, 84.9, 87.0	5.3, 8.7, 4.1
DEET	0.02~100	$y=0.6330x+0.0008105$	0.999 6	0.031	0.123	98.9, 101, 103	4.1, 4.8, 4.6

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》^[33]对 PPCPs 的检出限进行测定。向 7 个阴性沉积物样品中加入线性范围下限 3 倍的 PPCPs，根据 7 个样品的测定结果，计算方法检出限(LOD)为 0.024~0.787 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量下限(LOQ)为 0.094~3.145 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。将本方法的检出限与其他研究进行比较(见表 3)，除 CMA 的检出限高于文献报道外，其余化合物的检出限均低于文献报道，说明本方法整体具有更高的灵敏度。

表 3 本方法与其他方法检出限的比较

Table 3 Comparison for limits of detection of this study with other literatures

Compound	LOD of this method/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	LOD of literatures/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Method of literatures
BET	0.272	0.47 ^[26]	Ultrasonic extraction(UE), solid phase extraction(SPE) and UPLC-MS/MS
BUD	0.234	0.70 ^[26] , 0.51 ^[27]	
FLU	0.264	0.57 ^[26]	
FAN	0.214	0.38 ^[26] , 0.29 ^[27]	
FP	0.172	0.47 ^[26-27]	
AMC	0.239	0.57 ^[26-27]	
MT	0.043	50 ^[34]	Pressurized liquid extraction(PLE), gel permeation chromatography(GPC) purification and LC-MS/MS
		0.180 ^[28]	
PT	0.217	0.7 ^[35]	Microwave-assisted extraction(ME), SPE, derivatization procedure and GC-MS
		0.9 ^[36]	
MPA	0.043	0.094 ^[28]	Accelerated solvent extraction(ASE), GPC purification and GC-MS
CMA	0.621	0.094 ^[28]	UE, SPE and UPLC-MS/MS
HPC	0.049	0.087 ^[28]	UE, SPE and UPLC-MS/MS
DEET	0.031	0.04 ^[37]	UE, SPE and UPLC-MS/MS

2.4.3 回收率与相对标准偏差 向阴性沉积物样品中分别加入 2.0、5.0、10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 PPCPs，每个浓度样品数为 7 个，根据 21 个样品的测定结果，得到 3 个水平下的加标回收率分别为 79.5%~109%、81.2%~105%、74.5%~114%，相对标准偏差(RSD)分别为 3.2%~9.8%、2.7%~12%、2.8%~12%。本方法具有较好的回收率与 RSD，定量可靠、稳定性好。

2.5 实际样品分析

采集连云港近岸海域及典型河流的 9 个沉积物样品进行分析，依据“1.5”进行分析过程中的质量保证和质量控制。表 4 结果表明，近岸海域沉积物($S_1\sim S_5$)共检出 2 种 PPCPs，甲硝唑仅在 S_2 中检出，含量为 0.127 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，呋喃唑酮分别在 S_1 和 S_3 中检出，含量为 0.058~0.092 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；河流沉积物($S_6\sim S_9$)共检出 2 种 PPCPs，噻苯达唑仅在 S_6 中检出，含量为 0.108 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，避蚊胺分别在 S_7 和 S_9 中检出，含量为 0.086~0.104 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本次检出的 PPCPs 种类少、含量低，可能与采样点位受人为干扰少有关。近岸海域监测点为省级考核点位，受养殖、陆源排放影响较小，典型河流监测点属于市级饮用水源地点位，受工农业生产及生活排污影响较小，本次监测结果基本反映了连云港市清洁区域的河流及海域沉积物中 PPCPs 的浓度水平。

表 4 实际沉积物样品中 PPCPs 的检测结果

Table 4 Detection results of PPCPs in real sediment samples

Sampling site	Location/(E° , N°)	Content/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
		MNZ	PRZ	TBZ	DEET
S_1	119.460 9, 34.905 6	—*	0.058	—	—
S_2	119.700 4, 34.770 1	0.127	—	—	—
S_3	120.006 5, 34.633 7	—	0.092	—	—
S_4	119.602 2, 34.941 1	—	—	—	—

(续表 4)

Sampling site	Location/(E°, N°)	Content/(μg·kg ⁻¹)			
		MNZ	PRZ	TBZ	DEET
S ₅	119. 769 1, 34. 872 1	—	—	—	—
S ₆	119. 528 9, 34. 502 2	—	—	0. 108	—
S ₇	118. 913 7, 34. 506 2	—	—	—	0. 104
S ₈	119. 326 7, 34. 441 9	—	—	—	—
S ₉	119. 253 9, 34. 135 8	—	—	—	0. 086

*: not detected

2.6 与其他研究比较

本方法与其他方法的前处理过程比较如表 5 所示。从前处理过程来看, 超声萃取过程简便、耗时短、溶剂用量小, 而索氏提取、加压溶剂萃取等方式需优化溶剂、压力、温度等多个参数, 耗时长、溶剂用量大。QuEChERS 净化操作快、回收率好, 而固相萃取则需优化活化、上样、洗脱等多个参数, 过程繁琐、耗时长。从研究对象来看, 多数方法的目标物范围窄, 以抗生素为主^[21,23-25,37], 研究已较为成熟^[29-31], 本研究将抗生素以外的 54 种 PPCPs 纳入分析范围, 方法灵敏度高、回收率好、稳定可靠, 能够更全面、准确、快速地反映沉积物中 PPCPs 的污染状况, 为污染解析、风险评估及管控提供更详实的数据支撑。

表 5 本方法与其他方法前处理过程比较

Table 5 Comparison for pretreatment processes of this study with others

Pretreatment process		Time consumed/min	Solvent volume/mL	Parameter
Extraction	UE (this study)	<20	<20	Solvent and time
	Soxhlet extraction	>300	>100	Solvent, time and cycle
	PLE/ASE	>30	>100	Pressure, temperature, time and cycle
Purification	QuEChERS (this study)	<20	—	Mass of purifying agent
	SPE	>30	—	SPE cartridge, activation solvent, activation time, sampling rate, elution solvent and so on

3 结 论

本研究通过优化液相色谱流动相、超声提取与 QuEChERS 净化相关参数, 建立了超高效液相色谱-串联质谱同时测定沉积物中 54 种 PPCPs 的分析方法。所建方法操作便捷, 避免使用大量有机溶剂, 且灵敏度高、重现性好、准确度高, 能够满足实际样品分析需求, 为沉积物中 PPCPs 的检测与风险评估提供了可靠的方法学保证。

参考文献:

- [1] Daughton C G, Ternes T A. *Environ. Health Perspect.*, **1999**, 107: 907-938.
- [2] Liu J L, Wong M H. *Environ. Int.*, **2013**, 59: 208-224.
- [3] Daughton C G. *Environ. Health Perspect.*, **2003**, 111: 757-774.
- [4] Shen L, Chen X Q, Liu M. *J. Environ. Occup. Med.* (沈璐, 陈晓倩, 刘敏. 环境与职业医学), **2023**, 40(12): 1379-1386.
- [5] Hu L Y. *Environ. Sci. Technol.* (胡丽雅. 环境科学与技术), **2023**, 46(S1): 216-223.
- [6] Zhou C Y, Wang G A, Han D H, Diao J Y, Xie Y X, Ren P X, Su C H, Liu W H, Wang T Y. *Mar. Pollut. Bull.*, **2025**, 216: 117991.
- [7] Yan L, Liu L, Yang Y P, Bai Y H, Liao S Y, Deng Z Y, Wu M, Luo Y L, Zhao G F. *Asian J. Ecotoxicol.* (闫亮, 刘琳, 杨元平, 白艺涵, 廖思远, 邓梓懿, 吴冕, 罗永丽, 赵高峰. 生态毒理学报), **2025**, 20(2): 261-269.
- [8] Li L, Zhao X L, Liu D, Song K, Liu Q, He Y J. *J. Environ. Manag.*, **2021**, 285: 112176.
- [9] Yang Y H, Hu M, Lu W M, Xue L X, Lin X F, Liu E L. *Desalin. Water Treat.*, **2020**, 189: 196-206.
- [10] Cheng M H, Li M N, Zhang Y M, Gu X Y, Gao W S, Zhang S L, Liu J F. *Environ. Int.*, **2025**, 196: 109324.
- [11] Li Y, Xu Q, Li J, Wang T Q, Yang J W, Yu X F. *J. Instrum. Anal.* (李珏, 徐巧, 李剑, 王天琦, 杨继伟, 俞晓峰. 分析测试学报), **2024**, 43(5): 722-730.
- [12] Cleuvers M. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2004**, 59(3): 309-315.
- [13] An J, Zhou Q, Sun F, Zhang L. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 169(1/3): 751-757.
- [14] Lai K M, Scrimshaw M D, Lester J N. *Crit. Rev. Toxicol.*, **2002**, 32: 113-132.
- [15] Khanal S K, Xie B, Thompson M L, Sung S, Ong S K, van Leeuwen J H. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40: 6537-6546.

- [16] Jobling S, Williams R, Johnson A, Taylor A, Gross-Sorokin M. *Environ. Health Perspect.*, **2006**, 114: 32-39.
- [17] GB/T 5750-2023. Standard Examination Methods for Drinking Water. National Standards of the People's Republic of China(生活饮用水标准检验方法. 中华人民共和国国家标准).
- [18] Mayer L M. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1994**, 58: 1271-1284.
- [19] Chen Y Y, Li W J, Hou Z F, Yu S Y, Chen S Y, Song Y G. *Quat. Int.*, **2023**, 673: 53-61.
- [20] Gao Y, Li J, Xu N, Ni J R. *Environ. Chem.* (高月, 李杰, 许楠, 倪晋仁. 环境化学), **2018**, 37(8): 1706-1719.
- [21] Wu Y S, Huang T Y, Zhang J G, Tian Y J, Pang Y, Xu Q J. *Environ. Sci.* (武宇圣, 黄天寅, 张家根, 田永静, 庞燕, 许秋瑾. 环境科学), **2023**, 44(6): 3217-3227.
- [22] Hu Y K, Li L, Li B Q, Peng L, Xu Y F, Zhou X, Li R H, Song K. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2023**, 174: 828-837.
- [23] Chen Y, Xu Y N, Xiang S, Chen S Q, Huang T Y, Pang Y, Huang J H. *Environ. Sci. Res.* (陈宇, 许亚南, 项颂, 陈书琴, 黄天寅, 庞燕, 黄家浩. 环境科学研究), **2021**, 34(8): 1835-1843.
- [24] Zhang P W, Zhao G F, Zhou H D, Yu L Q, Li K, Wen W, Li K L. *China Environ. Monit.* (张盼伟, 赵高峰, 周怀东, 余丽琴, 李昆, 文武, 李科林. 中国环境监测), **2014**, 30(1): 138-143.
- [25] Xie J Y. *Occurrence Characteristics of PPCPs in the Aquatic Environment of the Haihe River and the Removal Technology Based on CW-MFC*. Tianjin: Nankai University(谢静怡. 海河水环境中典型PPCPs的赋存特征及其基于CW-MFC的去除技术研究. 天津: 南开大学), **2022**.
- [26] Zhou Y S. *Trace Analysis of Environmental Corticosteroids (ECs) in Suspended Particulate Matter and Sediment Samples and Its Application in Monitoring the ECs in Rivers of the Pearl River Delta*. Guangzhou: Guangzhou University(周永顺. 悬浮颗粒物/沉积物中环境皮质激素的痕量分析研究及其在珠三角河流监测中的应用. 广州: 广州大学), **2021**.
- [27] Zhou Y S, Gong J, Yang K X, Lin C Y, Wu C Q, Zhang S H. *Chin. J. Chromatogr.* (周永顺, 龚剑, 杨可欣, 林繁荣, 吴翠琴, 张舒寒. 色谱), **2022**, 40(2): 165-174.
- [28] Yang L, Zhang J N, Xu M, Peng T, Shi W J, Shi Y J, Ying G G. *Environ. Sci.* (杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国. 环境科学), **2019**, 40(11): 4879-4888.
- [29] Qian Z Z, Tang S F, Liang Y, Wei S H, Luo F F, Chen S. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.* (钱卓真, 汤水粉, 梁焱, 位绍红, 罗方方, 陈思. 质谱学报), **2019**, 40(4): 356-368.
- [30] Yang Y M, Li J D, Qin S. *J. Instrum. Anal.* (杨艳梅, 李晋栋, 秦曙. 分析测试学报), **2023**, 42(7): 808-816.
- [31] Chen L, Wu Y Q, Zhao Z Y, Zhao X Y, Zhou C Y. *J. Instrum. Anal.* (陈磊, 吴赟琦, 赵志勇, 赵晓燕, 周昌艳. 分析测试学报), **2019**, 38(2): 194-200.
- [32] Ding J F, Xu C M, Zhang W, Zou N, Mu W. *Chin. J. Pestic. Sci.* (丁金凤, 徐春梅, 张薇, 邹楠, 慕卫. 农药学报), **2018**, 20(1): 83-89.
- [33] HJ 168-2020. Technical Guideline for the Development of Environmental Monitoring Analytical Method Standards. National Standards of the People's Republic of China(环境监测分析方法标准制订技术导则. 中华人民共和国国家标准).
- [34] Xiang W. *Mod. Chem. Ind.* (项玮. 现代化工), **2017**, 37(9): 206-210.
- [35] Jin W, Huang B, Wang B, Wang D W, Zhao S M, Pan X J. *Chin. J. Anal. Chem.* (金伟, 黄斌, 王彬, 王道玮, 赵世民, 潘学军. 分析化学), **2013**, 41(2): 205-209.
- [36] Li X M. *Pollution Characteristics of Phenols and Steroids EDCs in Erhai Lake Catchment*. Kunming: Kunming University of Science and Technology(李晓曼. 洱海水系烷基酚和类固醇类环境激素污染特征研究. 昆明: 昆明理工大学), **2015**.
- [37] Wu Y S. *Study on PPCPs Pollution Characteristics and Multi-media Regression Behavior of Typical Lakes in the Huaihe River Basin*. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology(武宇圣. 淮河流域典型湖泊PPCPs污染特征及多介质归趋行为研究. 苏州: 苏州科技大学), **2023**.

(责任编辑: 丁 岩)