

基于Online SPE-SCIEX 液质联用系统测定水样中24种内分泌干扰物

Determination of 24 endocrine disrupting chemicals in water with Online SPE-SCIEX system

柯帆, 杨总, 刘冰洁

Ke Fan, Yang Zong, Liu Bingjie

SCIEX China

Key words: LC-MS/MS ; Online SPE ; Endocrine disrupting chemicals

引言

环境内分泌干扰物 (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs), 也称为环境激素, 是一类外源性化学物质。它们能够干扰生物体内分泌系统的正常功能, 引起内分泌紊乱, 进而导致生殖和免疫系统异常, 甚至增加致癌风险。EDCs具有化学性质稳定、半衰期长、不易降解等特点, 并可通过食物链富集, 因此即使在极低浓度下仍存在长期暴露风险。常见的EDCs包括农药和除草剂、邻苯二甲酸酯类、烷基酚和双酚A类、激素类物质等。

我国自2020年起不断加强新污染物治理工作, 并将内分泌干扰物列为重点管控对象。2022年12月, 生态环境部联合多个部门印发《重点管控新污染物清单 (2023年版) 》, 明确将壬基酚等EDCs列入重点管控名单, 禁止其用于农药生产、壬基酚聚氧乙烯醚制造以及化妆品成分。因此, 开展对内分泌干扰物等新污染物的监测及相关检测技术研究显得尤为重要。

因此, SCIEX开发了基于在线固相萃取 (Online SPE) 与液质联用 (LC-MS/MS) 技术相结合的分析方案, 能够高效、可靠地完成水样中24种内分泌干扰物的定量测定。

方案优势 (Online SPE-SCIEX LC-MS/MS系统)

本方案整合了珂睿Online SPE技术的自动化前处理优势与SCIEX 三重四极杆质谱的高灵敏度特性, 形成了一套高效、可靠的检测体系。整体方案具有以下突出优势:

- 1. 方法稳健, 结果可靠:** 本方法结合了SPE技术优异的净化能力和LC-MS/MS技术高特异性、高灵敏度的检测优势, 具备较强的抗基质干扰能力, 分析结果在稳定性、重复性及准确性方面表现优异, 全面符合方法学验证的相关要求。
- 2. 符合法规要求:** 该方法在线性范围、灵敏度、重复性和准确度等关键性能指标方面上, 均达到甚至高于国内相关领域的标准规定, 为环境监测提供了有力依据。



图1. SCIEX Triple Quad™质谱串联珂睿在线SPE液相系统

实验方法

1. 液相方法:

色谱柱: Phenomenex Luna Omega Polar C18 (3.0 μm , 3.0 mm $\times$ 100 mm)

在线固相萃取柱: Oasis®HLB Direct Connect HP 20 μm (2.1 mm $\times$ 30 mm)

针外壁清洗液：甲醇

P1泵流动相 A相：纯水 B相：甲醇

P2泵流动相 A相：水（0.5 mM氯化铵） B：乙腈

柱温：40℃

洗脱程序：

表1. P1泵 流动相洗脱程序

Time(min)	流速ml/min	A (%)	B (%)
0.0	2.0	95	5
10	2.0	95	5
10.1	2.0	5	95
18	2.0	5	95
18.1	2.0	95	5
20	2.0	95	5

表2. P2泵 流动相洗脱程序

Time(min)	流速ml/min	A (%)	B (%)
0.0	0.6	90	10
1.5	0.6	90	10
1.8	0.6	55	45
6	0.6	50	50
6.1	0.6	10	90
11	0.6	5	95
14	0.6	5	95
14.1	0.6	90	10
20	0.6	90	10

表3. 阀切换程序

Time(min)	阀门状态
0.0	A
1.5	B
8	A

2. 质谱方法：

离子源：ESI源，负离子模式

扫描模式：MRM（离子对见附表1）

源气参数：

Curtain gas (psi): 35CAD gas: high

ionspray voltage (V): -4500Temperature(℃) : 450

Ion source gas1 (psi): 55Ion source gas2 (psi): 60

3. 样品前处理、标准曲线配置

水样调pH中性后取一定体积加入甲醇使甲醇体积占比30%，混匀后过滤即可进样。配置标准曲线的溶剂使用水-甲醇（体积比7：3），且注意配置过程中尽量使用玻璃容器，某些品牌的塑料离心管会吸附此类化合物造成信号严重下降。

结果与讨论

1. 提取离子流色谱图：

本文涉及到的24种内分泌干扰物提取离子流色谱图如下（图2），所有化合物都有较好的保留，且通过捕集柱实现了干扰峰与目标峰的有效分离（图3）。

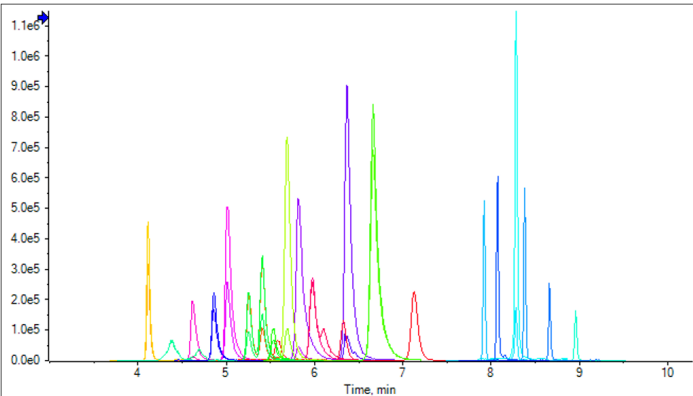


图2. 24种内分泌干扰物提取离子流色谱图

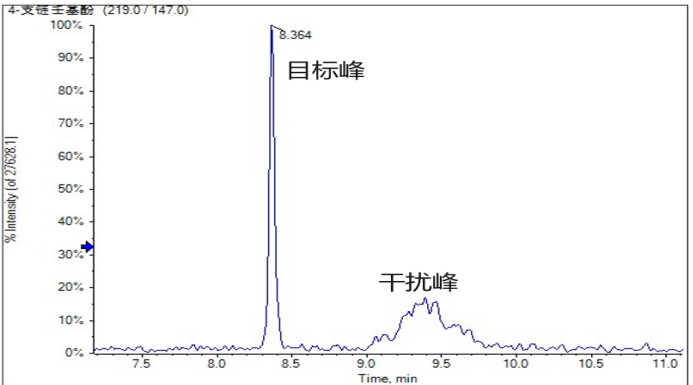


图3. 通过捕集柱实现4-支链壬基酚目标峰与干扰峰的有效分离

2. 灵敏度、线性、精密度

本方法灵敏度高，检测下限可达pg级别。在2-500 ng/L的线性范围内，所有化合物均具有良好的线性关系，相关系数r均大于0.998（图4）。在空白基质中加标10 ng/L浓度并连续进样6针，各化合物的峰面积重复性好，相对标准偏差（RSD）均在5%以内（图5），完全符合团体标准《水中内分泌干扰物的测定 在线固相萃取-液相色谱-三重四极杆质谱法》的相关检测要求。

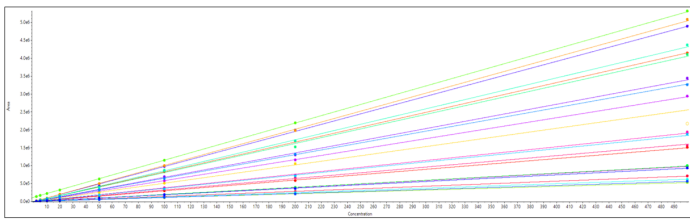


图4. 24种EDCs的线性关系

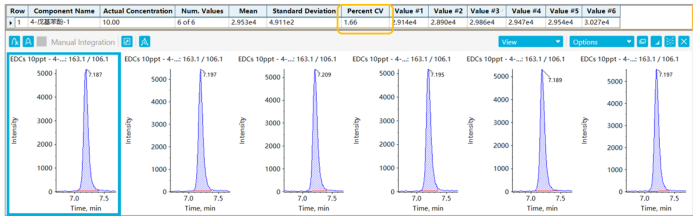


图5. 空白基质加标10 ng/L 并连续进样6针，4-壬基苯酚峰面积稳定

总结

基于Online SPE-SCIEX三重四极杆系统的检测方案，是当前用于水样中多类别污染物及相关代谢物痕量分析的重要手段之一。它成功地解决了复杂基质、痕量浓度、高通量需求等核心难题，为环境水体监测领域提供了一个强大、高效、可靠的技术工具，可为环境监测部门、第三方检测机构及科研单位提供高效可靠的技术手段，有力支撑新污染物EDCs的日常监测、风险筛查与相关科学研究，为保障环境生态安全与公众健康提供精准、高效的检测数据支撑。

附表1 化合物MRM质谱参数

化合物	ID	Q1	Q3	DP	CE
双酚A	双酚A-1	227	212	-90	-24
	双酚A-2	227	133	-90	-31
双酚AF	双酚AF-1	335.1	177.1	-117	-58
	双酚AF-2	335.1	265	-117	-31
双酚AP	双酚AP-1	289.1	274.1	-115	-27
	双酚AP-2	289.1	195.1	-115	-38
双酚B	双酚B-1	241	212	-83	-24
	双酚B-2	241	211	-83	-38
双酚E	双酚E-1	213.1	198.2	-110	-23
	双酚E-2	213.1	119.2	-110	-30
双酚S	双酚S-1	249	108	-85	-35
	双酚S-2	249	92	-85	-45
双酚Z	双酚Z-1	267.1	173	-130	-36
	双酚Z-2	267.1	223	-130	-42
4-n-壬基酚	4-n-壬基酚-1	219	106	-76	-28
4-支链壬基酚	4-支链壬基酚-1	219	133	-90	-47
	4-支链壬基酚-2	219	147	-90	-30
4-丁基苯酚	4-丁基苯酚-1	149.1	106.1	-75	-19
4-戊基苯酚	4-戊基苯酚-1	163.1	106.1	-80	-21
4-己基苯酚	4-己基苯酚-1	177.1	106.1	-70	-25
4-庚基苯酚	4-庚基苯酚-1	191.1	106.1	-75	-26
4-辛基酚	4-辛基酚-1	205.1	106.1	-85	-26
4-叔丁基苯酚	4-叔丁基苯酚-1	149	133	-50	-26
	4-叔丁基苯酚-2	149	117	-50	-52
4-叔辛基苯酚	4-叔辛基苯酚-1	205	133	-95	-32
	4-叔辛基苯酚-2	205	134	-95	-21
雌二醇	雌二醇-1	270.9	182.9	-106	-57
	雌二醇-2	270.9	145	-106	-55
雌三醇	雌三醇-1	286.9	144.9	-120	-55
	雌三醇-2	286.9	170.9	-120	-51
雌酮	雌酮-1	269	144.9	-130	-51
	雌酮-2	269	159	-130	-48

附表1 化合物MRM质谱参数（续）

化合物	ID	Q1	Q3	DP	CE
己烯雌酚	己烯雌酚-1	267.1	251.1	-100	-35
	己烯雌酚-2	267.1	237.1	-100	-37
炔雌醇	炔雌醇-1	295	144.8	-130	-53
	炔雌醇-2	295	268.8	-130	-43
17 α -雌二醇	17 α -雌二醇-1	270.9	145	-106	-55
	17 α -雌二醇-2	270.9	239.2	-106	-55
2,3,4,5-四氯酚	2,3,4,5-四氯酚-1	229	193	-70	-29
	2,3,4,5-四氯酚-2	231	195	-70	-29
2,3,5,6-四氯酚	2,3,5,6-四氯酚-1	229	193	-70	-25
	2,3,5,6-四氯酚-2	231	195	-70	-25

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。

© 2025 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-36581-A