

# 应用SCIEX高质量精度质谱高通量分析环境新型有机污染物

## High Throughput Analysis of Emerging Contaminants in Ambient Water by High Resolution Mass Spectrometry

李广宁, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Li Guangning, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

**Key Words:** Emerging Contaminants, Ambient Water, X500R, PPCPs, Antibiotics, Pesticide residue

新污染物 (Emerging Contaminants, 简称ECs) 是指那些具有生物毒性、环境持久性、生物累积性等特征的有毒有害化学物质。这些有毒有害化学物质对生态环境或者人体健康存在较大风险, 但尚未纳入环境管理或者现有管理措施不足。我国对新污染物治理高度重视, 2022年12月29日, 由生态环境部牵头更新了2023年新版《重点管控新污染物清单》(下指清单), 并将于今年3月1日正式施行。今年年初, 以此清单为主要依据, 各省市陆续出台了各自的新污染物治理方案。

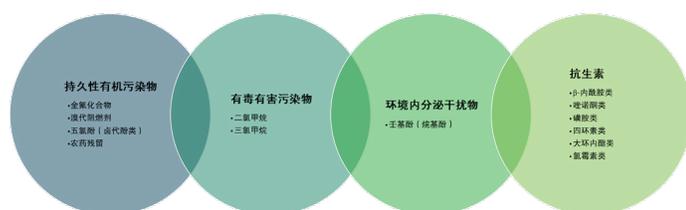


图1. 国家《重点管控新污染物清单》及其分类

由于新污染物具有危害严重, 隐蔽性高, 持久性强, 来源广泛和治理复杂等特征。所以其治理总体思路是通过有毒有害化学物质环境进行风险筛查和评估, “筛” “评” 出需要重点管控的新污染物。

我们依托SCIEX高灵敏耐基质的液质联用仪, 分别从靶向, 拟靶向及非靶向筛查方向建立了相应的应用解决方案, 可迅速高效的完成环境新污染物相关“筛” “评” 工作。

### 该方案具有以下特点:

1. 靶向方案覆盖面全: 方案基本覆盖《清单》规定的须LCMS检测的污染物需求, 并在此基础上针对全氟化合物, 阻燃剂, 烷基酚类, 药品及个人护理品, 紫外吸收剂及常见不易代谢的农药类等有所拓展。
2. 实验方案包含完整的化合物信息, 包含分子式, 加合方式, 色谱条件, 质谱条件, 保留时间, 二级质谱谱库等信息, 可拿来即用, 节省方法开发时间。
3. 结合SCIEX OS软件强大的特征碎片离子及中性丢失匹配功能, 使用拟靶向的方式可从大量的质谱数据信息中迅速筛选出具有相同结构特点的新型的未知污染物, 并利用数据库或SCIEX OS软件进行相关鉴定, 流程快速方便。
4. 耐基质: SCIEX质谱标配的Turbo V™离子源和气帘气接口设计, 具有很强的抗污染能力, 可用于分析相对较“脏”的环境样本而无明显的基质效应。
5. 高灵敏: 针对部分具有定量需求的化合物, SCIEX高分辨质谱除可使用一级质谱信息进行定量外, 独特的类四级杆定量模式MRM<sup>HR</sup>提供更低的检出下限及更强的选择特异性。
6. 准确度高: 数据依赖型采集IDA模式结合的自动背景扣除DBS技术, 可避免强背景干扰下的二次重复采集, 提高实验通量。创新的SWATH®数据非依赖型采集技术, 能够将母离子分成不同的采集窗口, 并得到连续的全质量轴二级谱图。结合丰富的SCIEX本地数据库及网络数据库, 提供高精度的一级和二级匹配信息, 让化合物的鉴定更加准确可靠。

## 高分辨质谱筛查流程

四级杆-飞行时间 (QTOF) 质谱作为一种高质量精度质谱, 目前已大量应用于农药, 兽药及环境污染物的筛查工作。根据不同的应用方向, SCIEX提供从靶向、拟靶向到非靶向筛查三种不同的工作流程, 筛查结果以高精度的一级质量精度, 同位素偏差及高质量的二级图谱吻合度为判断依据, 具有准确度高, 判断快捷等优势。

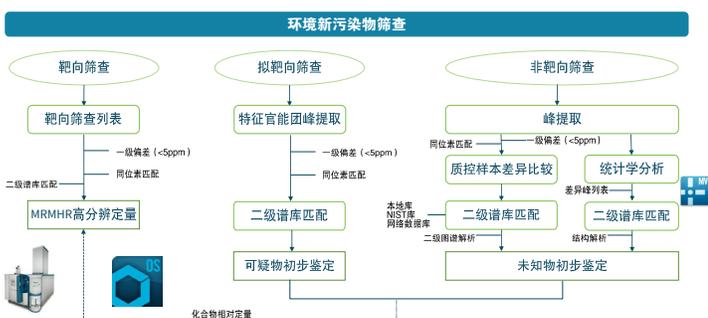


图2. SCIEX 环境新污染物筛查流程

### 色谱方法:

色谱柱: C18 1.7 $\mu$ m 100 mm $\times$ 3.0 mm。

正模式: A相H<sub>2</sub>O 含0.1%甲酸, B相MeOH/ACN 85:15。

负模式: A相 H<sub>2</sub>O含5mmol/L甲酸铵, B相MeOH含5mmol/L甲酸铵。

### 质谱方法:

扫描方式: IDA / SWATH® 采集模式

离子源: ESI

CDS自动校正

离子源参数:

IS电压: 5500V/-4500V

气帘气CUR: 30 psi

雾化气GS1: 45 psi

辅助气GS2: 60 psi

源温度TEM: 500°C

碰撞气CAD: 7

去簇电压 DP: (  $\pm$  ) 80V

碰撞能量CE  $\pm$  CES: (  $\pm$  ) 35  $\pm$  15V

## 结果与讨论:

### 1. 靶向筛查

基于2023版《重点管控新污染物清单》, 我们建立了463种有机污染物的靶向筛查方案, 方案基本囊括《清单》包括的PPCPs类, 抗生素类, 内分泌干扰物, 农药及其他有机干扰物。

表1. 新污染物靶向筛查分类

个人护理及护理品		持久性有机污染物		抗生素类		内分泌干扰物	
安眠镇静类	11	全氟化合物	22	大环内酯类	13	邻苯二甲酸酯类	20
激素类	61	阻燃剂	14	磺胺类	21	烷基酚类	8
降糖类	6	<b>其他有机污染物</b>		喹诺酮类	22	其他	1
降压类	9	芳香胺	16	氯霉素类	3	<b>农药</b>	
解热镇痛类	20	化工类原料	19	四环素类	5	除草剂	40
精神类药物	21	偶氮类染料	2	硝基咪唑类	13	杀虫剂	33
肾上腺素	8	真菌毒素	6	驱虫类	4	杀菌剂	25
受体类药物	10	紫外线吸收剂	3	其他	7	-	-
其他	11	其他	9	-	-	-	-

我们建立了完整的靶向筛查方法, 包含各化合物相应的分子式, CAS 编号, 加合方式, 参考保留时间, 以及其对应的二级质量谱库, 见表2及图3。

SCIEX OS软件可自动根据化合物的质量误差、同位素分布、保留时间和二级碎片谱图“四大关”对目标化合物进行筛查验证, 保证结果的准确性。

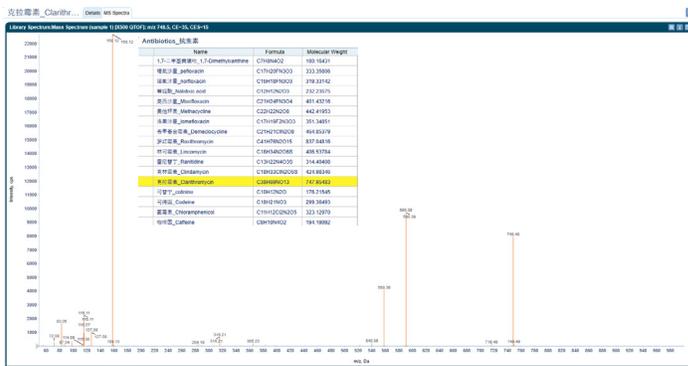


图3. 新污染物二级谱库示例

表2. 部分新污染物靶向筛查列表

中文名称	英文名称	CAS No.	分子式	加合方式	参考保留时间(min)
唑吡坦	Zolpidem	82626-48-0	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	9.39
阿米替林	Amitriptyline	50-48-6	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> N	[M+H] <sup>+</sup>	12.47
苜蓿菊酯	Resmethrin(l)	10453-86-8	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	18.05
克仑特罗	Clenbuterol	21898-19-1	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	8.4
甲基泼尼松龙	Methylprednisolone	83-43-2	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	13.3
精喹禾灵乙酯	Quizalofop-p-ethyl	100646-51-3	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	16.54
2-甲基-4-氯丙酸	Mecoprop	93-65-2	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>	[M-H] <sup>-</sup>	9.35
邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	131-11-3	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	11.2
可替宁	Cotinine	486-56-6	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	2
壬基酚聚氧乙烯醚	4-NonylPhenolDiethoxylate	20427-84-3	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	18.31
三氯生	Triclosan	3380-34-5	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M-H] <sup>-</sup>	12.71
甲苯咪唑	mebendazole	31431-39-7	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	12.22
喹啉	Quinoline	91-22-5	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	[M+H] <sup>+</sup>	7.29
莠去津-脱乙基	Artrazine-dsethyl	6190-65-4	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	9.49
磷酸三异丁酯	Tri-iso-butyl phosphate	126-71-6	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	[M+H] <sup>+</sup>	16.37
米诺环素	Minocycline	10118-90-8	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	6.84
氟苯尼考	Florfenicol	73231-34-2	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> FNO <sub>4</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	6.67

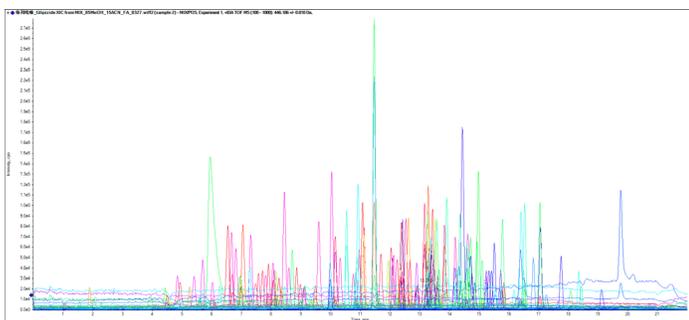


图4. 新污染物提取离子流图

利用靶向筛查方案，我们采集数条河流样品进行新污染物筛查分析，发现在个人护理及药物在部分河流中有检出，其中喹诺酮类药物，大环内酯类抗生素检出率较高，另外除虫类，除草类农药残留也在一部分河流水样中有相关检出。

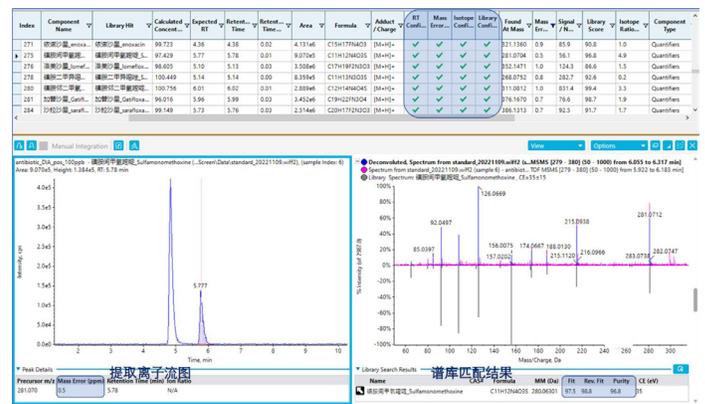


图5. 靶向筛查结果验证

表3. 部分环境样品新污染物靶向筛查结果

化合物	Sample09 ng/L	Sample15 ng/L	Sample23 ng/L	Sample25 ng/L	Sample28 ng/L	Sample35 ng/L	Sample43 ng/L	Sample44 ng/L
去氢硝苯地平	-	-	3.5	-	-	-	-	-
多效唑	14.2	-	3.1	2.8	-	3.4	3.5	2.4
二氯喹啉酸	74.0	-	8.2	13.4	-	11.9	74.5	12.9
磺胺甲噁唑	-	1.5	-	0.8	-	-	3.5	-
氧氟沙星	-	1.6	-	-	-	-	-	-
克拉霉素	-	-	3.6	-	-	-	-	-
氟吡菌胺	-	-	-	0.5	-	-	-	-
缬沙坦	20.9	-	19.2	-	-	-	-	-
双草醚	-	-	-	-	-	-	34.2	12.8
苄嘧磺隆	6.0	0.8	2.0	0.8	0.2	1.1	8.9	1.2
多菌灵	2.8	-	1.2	-	-	2.1	9.3	2.0
吡虫啉	11.7	3.4	12.1	-	-	-	-	-
咖啡因	30.6	-	61.7	6.3	-	-	-	-
左氧氟沙星	-	1.6	-	-	-	-	-	-
替米沙坦	6.3	3.7	8.1	-	-	-	5.6	1.6
噻虫嗪	-	1.4	-	-	-	-	-	-
啉菌酯	13.9	0.3	1.8	1.4	-	0.8	2.3	1.0
罗红霉素	-	-	3.0	-	-	-	-	-

## 2. 拟(半)靶向筛查

随着日常生产生活中大量工业化学品的使用,有些化学品在复杂的环境条件下并不会保持原有分子结构一成不变,其会在适应的条件下发生结构修饰变化,形成新的环境代谢产物。此外,还有一些较稳定的有机污染物,由于早期人们对其认识不够,导致其不断“合法”汇入到环境沉积物中,从而在使用靶向筛查方法不可避免会出现“漏筛”的情况。我们利用SCIEX OS软件强大的二级特征碎片离子及中性丢失提取功能,可在复杂的样品数据中迅速提取具有相似特征的同系列化合物污染物,结合SCIEX强大的二级数据库和软件的碎片结构自动匹配功能,可高效对其进行鉴定,从而弥补靶向筛查的遗漏。

以全氟羧酸类化合物为例,其在负模式下容易断裂C-C键产生[C2F5], [C3F7], [C4F9], 中性丢失[CF2] (约50Da), 形成m/z为118.99, 168.99, 218.99的质谱碎片, 因此,可采用m/z 118.99, 168.99, 中性丢失49.99作为其特征碎片对质谱数据进行过滤,可轻松得到具有相似质谱碎片和中性丢失的一系列质谱信息。

通过数据库搜索,可得到m/z 312.97,362.97等化合物为全氟己酸,全氟庚酸等,使用Fragment Pane碎片自动匹配功能,可自动匹配318.98等离子分别为为1个H取代的全氟己烷,全氟庚烷,全氟辛烷等。

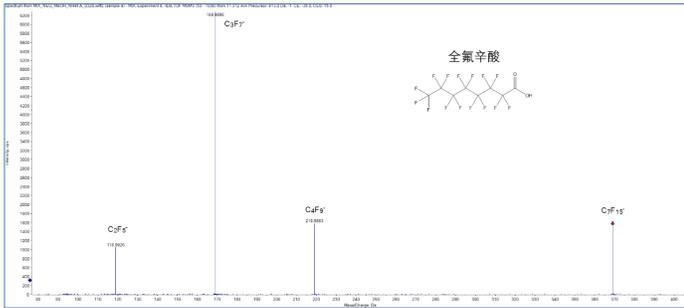


图6. 全氟辛酸的典型二级质谱图

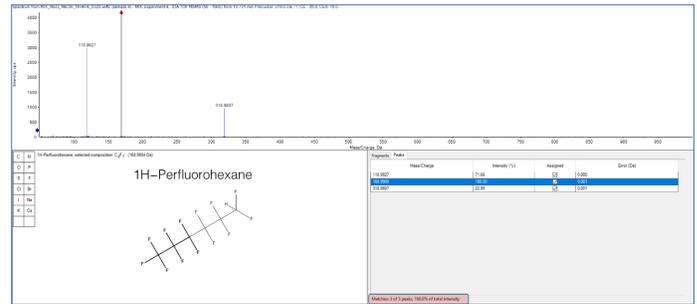


图8. 利用Fragments Pane进行化合物鉴定

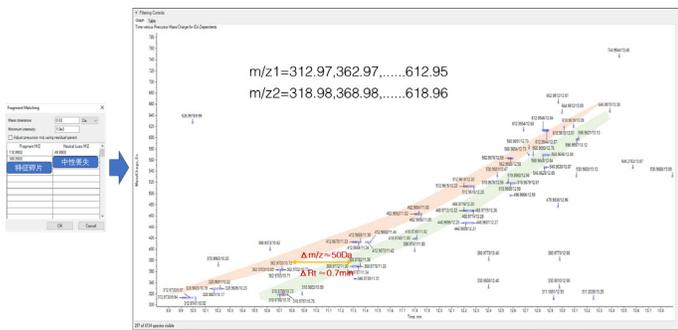


图7. SCIEX OS的特征碎片及中性丢失过滤功能

同样的，对于具有类似特征碎片或中性丢失的一系列化合物，如磺胺类，喹诺酮类等，均可采用相应的特征碎片或中性丢失进行相应的分析，这一软件功能也可用于具有相同代谢物基团的类似的有机污染物筛查工作。

### 3. 非靶向筛查

对于筛查方向未知的非靶向筛查，软件可自动比较空白样本和目标样本之间的差异实现相关的鉴定工作。当目标样本数量较大且具有一定统计学意义时，可通过代谢组学分析模式进行相应的PCA统计分析找到具有显著差异的目标物进行鉴定，但当样品量较少则有赖于通过比较污染物在空白样本及目标样本在响应上差异的方式，结合较全面的数据库搜索，完成相应的筛查工作。

结合在线ChemSpider搜索及数据库匹配结果，可快速准确的完成非靶向筛查数据分析。



图9. SCIEX Non-Targeted筛查流程



图10. SCIEX Non-targeted筛查结果验证

## 总结

针对紧迫的新污染物监测需求，SCIEX有针对性的推出一整套环境中新污染物的检测方案，方案从靶向定量，拟靶向筛查到非靶向的未知污染物筛查鉴定，均可无缝衔接，帮您轻松解决环境新污染物监测中的难题，更好更快的完成相应监测任务。

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。

© 2023 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15626-ZH-A



### SCIEX中国

北京分公司  
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

全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心  
上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话：021-2419-7201  
传真：021-2419-7333

官网：[sciex.com.cn](http://sciex.com.cn)

广州办公室  
广州国际生物岛星岛环北路1号  
B2栋501、502单元  
电话：020-8842-4017

官方微信：[SCIEX-China](#)