

应用SCIEX LC-MS/MS液质联用系统快速测定水样中28种内分泌干扰物

Rapid Detection of 28 endocrine disrupting chemicals in water with SCIEX LC-MS/MS System

艾梦杰, 杨总, 刘冰洁

Ai Mengjie, Yang Zong, Liu Bingjie

SCIEX, China

Key words: SCIEX Triple Quad; endocrine disrupting chemicals;

引言

环境内分泌干扰物（Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs），又称环境激素，是一类外源性化学物质，能够干扰生物体内分泌系统的正常功能，引发内分泌紊乱，导致生殖与免疫系统异常，甚至具有致癌风险。EDCs化学性质稳定、半衰期长、难以降解，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。

目前我国环境监测系统已建立水体中烷基酚类及双酚A等物质的标准检测方法，常用方法包括固相萃取-高效液相色谱法（SPE-HPLC）和固相萃取-高效液相色谱串联质谱法（SPE-HPLC-MS/MS）。这些方法通常需对水样进行离线或在线固相萃取富集，前处理过程较为复杂。

针对以上问题，SCIEX开发了一种直接进样同时检测水中28种内分泌干扰物的分析方法，具有以下优势：

- 1、**高效便捷**：样品无需复杂前处理，直接进样，单针分析时间仅需10分钟；
- 2、**灵敏度高**：28种目标物的检测限均满足行业检测要求；
- 3、**通量高、覆盖广**：一针进样即可实现28种EDCs的同时定性定量；
- 4、**稳健可靠**：方法经过充分验证，线性关系良好，稳定性强，符合方法学规范。

仪器设备

SCIEX Exion LC™系统 + SCIEX Triple Quad™系统



化合物信息

表1. 化合物信息

化合物名称	CAS号	分子式
双酚A	80-05-7	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
双酚AF	1478-61-1	C ₁₅ H ₁₀ F ₆ O ₂
双酚AP	1571-75-1	C ₂₀ H ₁₈ O ₂
双酚B	77-40-7	C ₁₆ H ₁₈ O ₂
双酚E	2081-08-5	C ₁₄ H ₁₂ O ₂
双酚S	80-09-1	C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S
双酚Z	843-55-0	C ₁₈ H ₂₀ O ₂
4-n-壬基酚	104-40-5	C ₁₅ H ₂₄ O
4-支链壬基酚（支链异构体混合物）	84852-15-3	C ₁₅ H ₂₄ O
4-丁基苯酚	1638-22-8	C ₁₀ H ₁₄ O
4-戊基苯酚	14938-35-3	C ₁₁ H ₁₆ O
4-己基苯酚	2446-69-7	C ₁₂ H ₁₈ O
4-庚基苯酚	1987-50-4	C ₁₃ H ₂₀ O
4-辛基酚	1806-26-4	C ₁₄ H ₂₂ O
4-叔丁基苯酚	98-54-4	C ₁₀ H ₁₄ O
4-叔辛基苯酚	140-66-9	C ₁₄ H ₂₂ O
17 α-雌二醇	57-91-0	C ₁₈ H ₂₄ O ₂
雌二醇	50-28-2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂
炔雌醇	57-63-6	C ₂₀ H ₂₄ O ₂
雌三醇	50-27-1	C ₁₈ H ₂₄ O ₃
(E,Z)-己烯雌酚	6898-97-1	C ₁₈ H ₂₀ O ₂
雌酮	53-16-7	C ₁₈ H ₂₂ O ₂
2, 4-二氯酚	20-83-2	C ₆ H ₄ Cl ₂ O
2,4,6-三氯酚	88-06-2	C ₆ H ₃ Cl ₃ O
2,3,4,6-四氯酚	58-90-2	C ₆ H ₂ Cl ₄ O
2,3,4,5-四氯酚	4901-51-3	C ₆ H ₂ Cl ₄ O
2,3,5,6-四氯酚	935-95-5	C ₆ H ₂ Cl ₄ O
五氯酚	87-86-5	C ₆ Cl ₅ OH

实验方法

1. 色谱条件

色谱柱：Phenomenex Kinetex C18 2.6 μm 3.0 × 50 mm

捕集柱：Phenomenex Kinetex C18 2.6 μm 3.0 × 100 mm

流动相：A：水（含0.02 mM氟化铵）；B：乙腈；

流速：0.4 mL/min；

柱温：40 °C；

洗脱程序：梯度洗脱（表2）

表2. 梯度条件

Time (min)	B(%)
0	20
6	90
8	90
8.1	20
10	20

2. 质谱条件

喷雾电压IS: -4500 V

源温度 TEM: 500 °C

气帘气 CUR: 35 psi

碰撞气 CAD: 8

雾化气 GS1: 50 psi

辅助气 GS2: 55 psi

表3. 离子对参数

ID	RT(min)	Q1	Q3	DP	CE
双酚A-1	3.93	227	212	-90	-24
双酚A-2	3.93	227	133	-90	-31
双酚AF-1	4.62	335.1	177.1	-117	-58
双酚AF-2	4.62	335.1	265	-117	-31
双酚AP-1	4.57	289.1	274.1	-115	-27
双酚AP-2	4.57	289.1	195.1	-115	-38
双酚B-1	4.27	241	212	-83	-24
双酚B-2	4.27	241	211	-83	-38
双酚E-1	3.68	213.1	198.2	-110	-23
双酚E-2	3.68	213.1	119.2	-110	-30

表3. 离子对参数（续）

ID	RT(min)	Q1	Q3	DP	CE
双酚S-1	2.73	249	108	-85	-35
双酚S-2	2.73	249	92	-85	-45
双酚Z-1	4.66	267.1	173	-130	-36
双酚Z-2	4.66	267.1	223	-130	-42
4-n-壬基酚-1	7.06	219	106	-95	-24
4-支链壬基酚-1	6.55	219	133	-90	-47
4-支链壬基酚-2	6.55	219	147	-90	-30
4-丁基苯酚-1	4.79	149.1	106.1	-75	-19
4-戊基苯酚-1	5.27	163.1	106.1	-80	-21
4-己基苯酚-1	5.74	177.1	106.1	-70	-25
4-庚基苯酚-1	6.2	191.1	106.1	-75	-26
4-辛基酚-1	6.63	205.1	106.1	-85	-26
4-辛基酚-2	6.03	205.1	133.1	-57	-27
4-叔丁基苯酚-1	4.49	149	133	-80	-30
4-叔丁基苯酚-2	4.49	149	117	-80	-52
4-叔辛基苯酚-1	6.03	205	133	-95	-32
4-叔辛基苯酚-2	6.03	205	134	-95	-21
雌二醇-1	4.1	270.9	182.9	-106	-57
雌二醇-2	4.1	270.9	145	-106	-55
雌三醇-1	2.8	286.9	144.9	-120	-55
雌三醇-2	2.8	286.9	170.9	-120	-51
雌酮-1	4.41	269	144.9	-130	-51
雌酮-2	4.41	269	159	-130	-48
己烯雌酚-1	4.67	267.1	251.1	-100	-35
己烯雌酚-2	4.67	267.1	237.1	-100	-37
炔雌醇-1	4.34	295	144.8	-130	-53
炔雌醇-2	4.34	295	268.8	-130	-43
17α-雌二醇-1	4.23	270.9	145	-106	-55
17α-雌二醇-2	4.23	270.9	239.2	-106	-55
2,4-二氯酚-1	4.22	160.9	125	-40	-24
2,4-二氯酚-2	4.22	160.9	88.9	-40	-31
2,4,6-三氯酚-1	4.63	194.9	35	-50	-50
2,4,6-三氯酚-2	4.63	196.9	37	-50	-50
2,3,4,6-四氯酚-1	4.74	229	35	-50	-55
2,3,4,6-四氯酚-2	4.74	231	35	-50	-55

ID	RT(min)	Q1	Q3	DP	CE
2,3,4,5-四氯酚-1	5.16	229	193	-70	-29
2,3,4,5-四氯酚-2	5.16	231	195	-70	-29
2,3,5,6-四氯酚-1	4.44	229	193	-70	-25
2,3,5,6-四氯酚-2	4.44	231	195	-70	-25
五氯苯酚-1	4.35	264.8	35	-80	-56
五氯苯酚-2	4.35	264.8	37	-80	-56

实验结果

1. 实验条件的优化

实验中对色谱条件进行了详细优化，通过比较不同品牌和型号的色谱柱以及流动相组成，进一步提高了方法的灵敏度，从而实现了更准确的定量结果。在优化有机相的过程中，比较了甲醇和乙腈对化合物灵敏度的影响，结果显示双酚A在乙腈中的灵敏度比在甲醇中高约8倍（图1），其他多数化合物在乙腈体系中亦表现出更高的响应，因此最终选择乙腈作为有机相。进一步通过优化氟化铵在流动相中的添加量，有效提高了目标化合物的响应强度（图2），确定选用0.02 mM氟化铵作为流动相A的添加剂。针对4-支链壬基酚存在的严重干扰问题，通过优化捕集柱条件实现了干扰峰与目标峰的有效分离（图3）。经上述色谱条件系统优化后，所有28种内分泌干扰物均获得良好的峰形和较高的灵敏度（图4）。

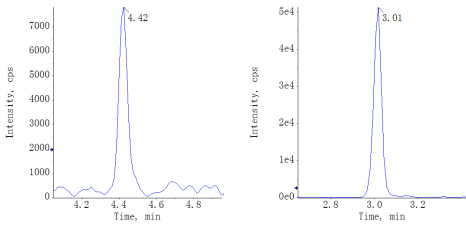


图1. 双酚A的典型色谱图（左：甲醇；右：乙腈）

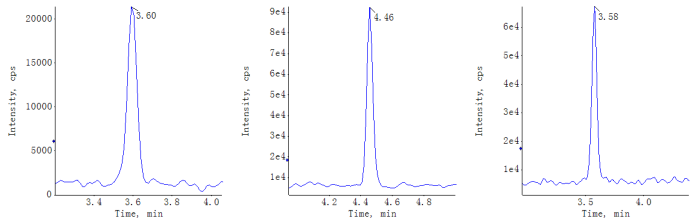


图2. 4-叔丁基苯酚的典型色谱图（左：纯水；中：0.02 mM氟化铵；右：0.1 mM氟化铵）

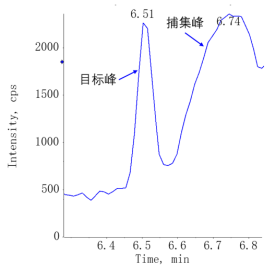


图3. 4-支链壬基酚的典型色谱图

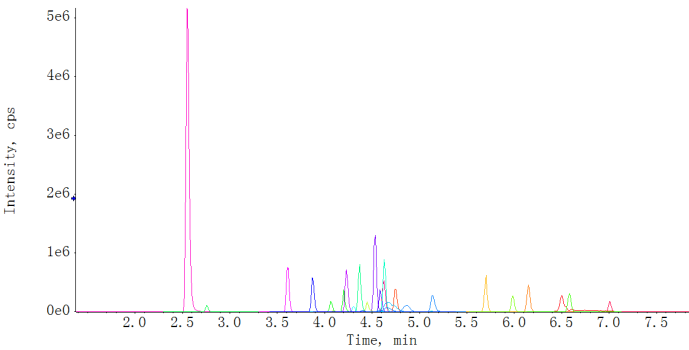


图4. 28种内分泌干扰物的的典型色谱图

2. 方法线性和重复性

采用空白基质加标法配制系列标准工作溶液。结果显示，28种内分泌干扰物在相应浓度范围内线性关系良好，相关系数(r)均大于0.995（图5）。连续进样6次，各化合物峰面积的相对标准偏差（RSD）均小于3%。以双酚A为例，低、中、高三个浓度水平的峰面积RSD分别为2.95%、1.47%和2.50%（图6），表明该方法重复性良好。综上所述，本方法灵敏度、线性及精密度均符合痕量残留定量分析的要求。

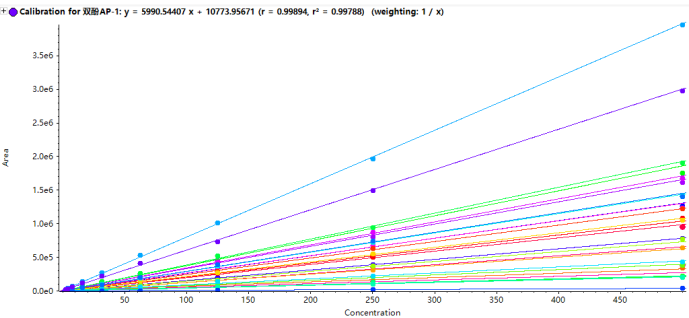


图5. 28种内分泌干扰物标准曲线



图6. 双酚A的重复性结果（n=6）

3. 实际样本测定

通过对某市地表水中内分泌干扰物的含量测定，结果检出双酚A（图7）。该实验方法完全满足定量检测的要求。

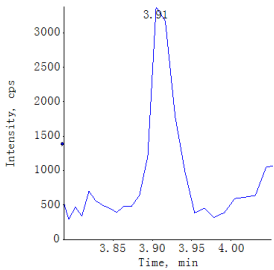


图7. 某市地表水种双酚A色谱峰

总结

本方案基于SCIEX先进的LC-MS/MS技术平台，成功建立了水体中28种内分泌干扰物的高通量快速检测方法。该方案显著克服了传统方法前处理繁琐、分析周期长、通量低等瓶颈，具备操作简便、灵敏度高、重现性好的显著优势。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，为保障生态环境安全与公众健康提供精准、高效的检测数据支撑。

参考文献

- [1] 商弘颖,王海勇,王剑,等.环境内分泌干扰物检测技术研究进展[J].广州化工, 2025, 53(10):160-162,173.
- [2] 阳陈,张欢燕.固相萃取/高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定地表水中12种酚类内分泌干扰物[J].化学分析计量, 2025, 34(1):58-63.DOI:10.3969/j.issn.1008-6145.2025.01.010.
- [3] 沈朝烨,裴赛峰,陈宇航,等.饮用水中16种双酚类化合物的在线固相萃取超高效液相色谱串联质谱法测定方法研究[J].环境与职业医学, 2024, 41(10):1173-1179.

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. RUO-MKT-02-36298-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市昌平区生命科学园科学园路
18号院A座一层
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

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](#)