

土壤中氟环唑代谢产物的鉴定

Identification of epoxiconazole metabolites with the SCIEX ZenoTOF™ 7600 system

张景然¹, 贺泽英², 孙小杰¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹
Zhang Jinran¹, He Zeying², Sun Xiaojie¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

¹ SCIEX 中国; ² 农业农村部环境保护科研监测所

Keywords: Epoxiconazole, Metabolites, SCIEX ZenoTOF™ 7600 system, Molecule Profiler

引言

氟环唑作为畅销的三唑类杀菌剂, 广泛的应用于农业生产过程中, 在提高农产品产量的同时, 残留的氟环唑也会转移到土壤中, 对环境产生潜在危害。氟环唑的降解速度缓慢且容易受到环境类型等因素的影响, 对其代谢物的鉴定和研究将有助于进一步阐明氟环唑对环境的潜在影响。

本方案基于SCIEX ZenoTOF™ 7600系统, 对土壤中氟环唑的代谢产物进行鉴定分析。土壤样品经过前处理后, 经SCIEX ZenoTOF™ 7600系统进行数据采集, 结合SCIEX OS软件与Molecule Profiler专用代谢物分析软件进行数据处理, 对氟环唑相关代谢产物进行快速的发现与鉴定。使用手性色谱柱在SCIEX Qtrap®质谱系统对鉴定的代谢产物进行拆分检测, 为代谢产物的毒性与代谢规律的研究提供参考。

实验方案特点:

1. 基于SCIEX ZenoTOF™ 7600系统快速的扫描速度 (133Hz), 一针进样可以同时采集到高质量的一级和二级数据, 增加代谢物发现的数量和鉴定准确性;
2. SCIEX OS软件结合专用代谢物分析软件Molecule Profiler, 流程化操作可以快速提取代谢物一级和二级数据信息并进行比对鉴定, 操作简单, 准确性高;
3. SCIEX Qtrap®质谱系统的MRM-IDA-EPI采集模式, 灵敏度高, 一

针进样在检测低含量代谢产物的同时, 提供二级数据增强定性结果的准确性。

仪器设备

液质系统: SCIEX ExionLC™2.0系统 + SCIEX ZenoTOF™ 7600系统



液相方法

色谱柱: C18 (2.1 × 100 mm, 1.8 μm)

流动相: A相为水 (含2mM甲酸铵和0.01%甲酸),
B相为甲醇 (含2mM甲酸铵和0.01%甲酸)。

流动相梯度条件见表1;

流速: 0.3 mL/min

柱温: 40 °C

表1. 流动相梯度条件

TIME(min)	B (%)
0	3
1	3
1.5	15
2.5	50
18	70
23	98
27	98
27.1	3
30	3

质谱方法

离子源：ESI+（正离子模式）

喷雾电压（IS）：5500 V； 离子源温度（TEM）：350 °C；

气帘气（CUR）：35 psi； 碰撞气（CAD）：9 psi；

雾化气（GS1）：50 psi； 辅助雾化气（GS2）：50psi

结果与讨论

氟环唑代谢产物的鉴定

使用SCIEX OS软件结合Molecule Profiler进行代谢物的发现及鉴定，同时结合SCIEX OS软件的Fragments Pane插件进行质谱数据的解析。本次实验中共鉴定出5种氟环唑的代谢产物，其中4种为羟基化代谢产物（编号为M-OH 1、M-OH 2、M-OH3和M-OH4），1种为甲氧基化代谢产物（编号为M-OCH3）。根据代谢产物二级碎片信息与氟环唑母体二级碎片差异，拟合出代谢产物的结构式和二级碎片归属，详见图1-图5。

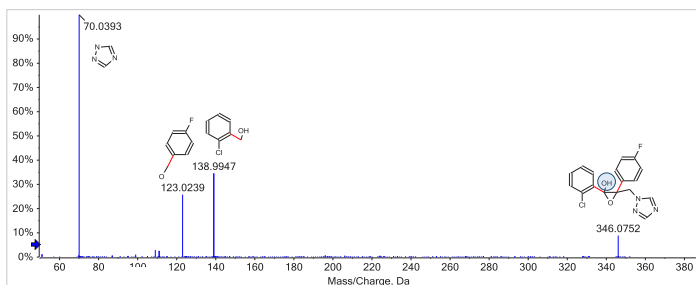


图1. 氟环唑代谢产物M-OH 1（Rt=10.93min）结构解析示例

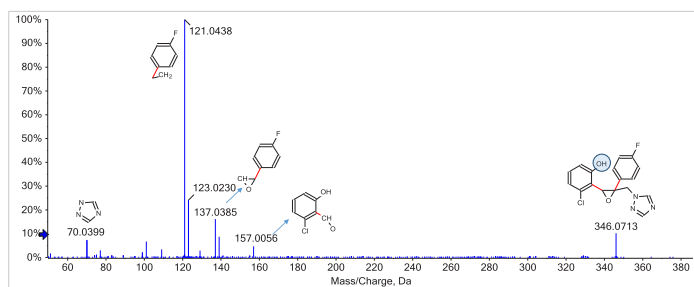


图2. 氟环唑代谢产物M-OH 2（Rt=11.50min）结构解析示例

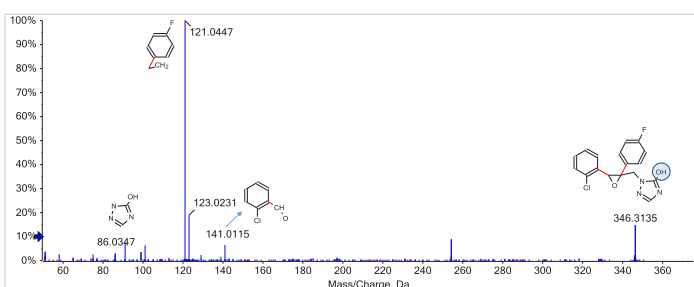


图3. 氟环唑代谢产物M-OH 3（Rt=13.07min）结构解析示例

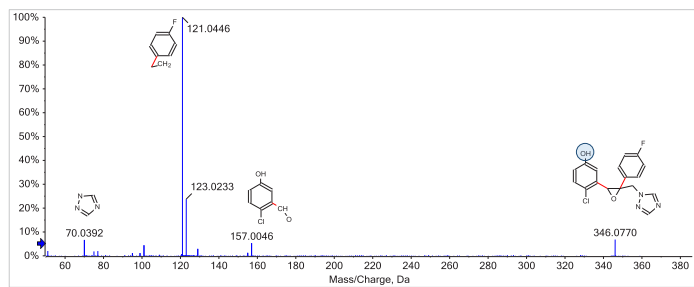


图4. 氟环唑代谢产物M-OH 4（Rt=14.04min）结构解析示例

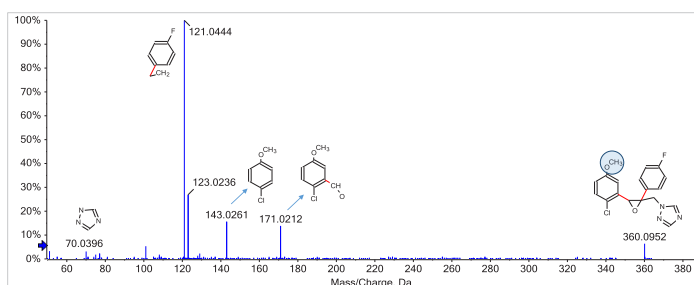


图5. 氟环唑代谢产物M-OCH3（Rt=15.92min）结构解析示例

氟环唑代谢产物的手性拆分

氟环唑分子具有2个手性中心，共4种立体异构体，其商业化的产品为顺式氟环唑外消旋体，构型分别为2R, 3S-(+)-氟环唑和2R, 3S-(-)-氟环唑。

将已鉴定的代谢产物二级数据信息转化为MRM方法信息（详见表2），在SCIEX Qtrap®质谱系统上，采用MRM-IDA-EPI的采集模式，结合Lux 3u Cellulose-1 (2.0 × 150 mm, 3 μm)手性色谱柱，可以将5种代谢产物的异构体进行手性拆分，详见图6和图7（以代谢产物M-OCH3为例）。

表2. 氟环唑代谢产物MRM信息

代谢产物编号	Q1	Q3	DP	CE
M-OH	346	70	60	55
M-OH 1	346	139	60	30
M-OH 2	346	121	60	25
M-OH 3	346	86	60	55
M-OH 4	346	157	60	25
M-OCH3	360	121	50	25

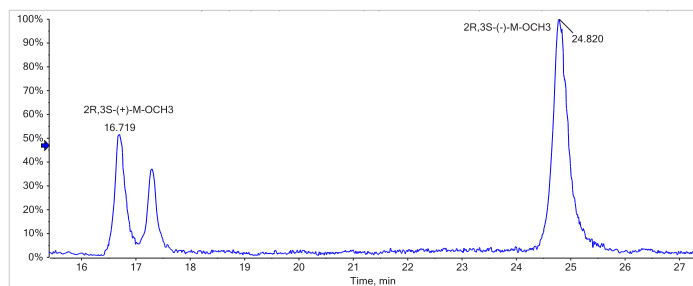


图6. 氟环唑代谢产物M-OCH3手性拆分离谱图（Rt=16.72min为2R,3S-(+)-M-OCH3，Rt=24.82min为2R,3S-(-)-M-OCH3）

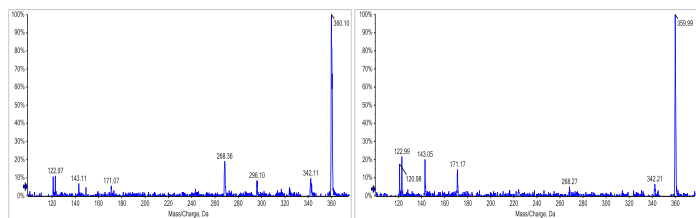


图7. 氟环唑代谢产物M-OCH3 EPI质谱图（左图：2R,3S-(+)-M-OCH3，右图：2R,3S-(-)-M-OCH3）

总结

本文使用ZenoTOF™ 7600系统对氟环唑代谢产物进行鉴定，SCIEX OS软件结合专用代谢物分析软件Molecule Profiler，将繁琐的代谢产物发现与鉴定工作流程化、自动化，操作简便，结果准确性高。在SCIEX QTRAP®质谱系统上，采用MRM-IDA-EPI的采集模式，对代谢产物进行了手性拆分，一针进样可以同时采集到定量与定性数据，灵敏度高，准确性好，为代谢产物的深入研究提供方法参考。

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。

© 2022 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15370-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

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