

超高效液相色谱-串联四级杆/飞行时间质谱法在 饮用水检测中的应用

王 卉^{1,2,3}, 陆安祥^{1,2,3}, 韩 平^{1,2,3}, 郝建雄⁴, 罗 娜^{1,2,3}, 吴彤娇⁴, 王纪华^{1,2,3*}

(1. 北京农业质量标准与检测技术研究中心, 北京 100097; 2. 农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100097; 3. 农产品产地环境监测北京市重点实验室, 北京 100097;
4. 河北科技大学生物科学与工程学院, 石家庄 050018)

摘 要: **目的** 应用超高效液相色谱-串联四级杆/飞行时间质谱结合二元比较的方法, 对 2 种水样品进行检测研究, 建立辨别饮用水质量的检测方法。**方法** 样品经 Oasis HLB 固相萃取柱和滤膜过滤处理后, 用含有 10 mmol/L 乙酸铵的水溶液和含有 10 mmol/L 乙酸铵的甲醇溶液进行洗脱, 再经超高效液相色谱分离后进入四级杆飞行时间质谱, 实验通过保留时间、精确质量数、质量偏差等参数进行定性研究。**结果** 通过二元比较找出 2 种水之间的差异, 并鉴定出百治磷、阿特拉津、脱乙基阿特拉津、环嗪酮、莠谷隆、另丁津、邻苯二甲酸丁苄酯、噻嗪酮等 8 种污染物。**结论** 此方法不仅能够直观地辨别出 2 种水样品的差异, 而且可以准确鉴定差异化合物, 适用于饮用水的检测研究。

关键词: 二元比较; 饮用水; 超高效液相色谱-串联四级杆/飞行时间质谱

Application of ultra performance liquid chromatography tandem quadrupole-time of flight mass spectrometry in the detection of drinking water

WANG Hui^{1,2,3}, LU An-Xiang^{1,2,3}, HAN Ping^{1,2,3}, HAO Jian-Xiong⁴, LUO Na^{1,2,3},
WU Tong-Jiao⁴, WANG Ji-Hua^{1,2,3*}

(1. Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097; 2. Risk Assessment Lab for agro-products (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing 100097; 3. Beijing Municipal Key Laboratory of Agriculture Environment Monitoring, Beijing 100097;
4. College of bioscience Bioscience and Bioengineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

ABSTRACT: Objective To establish a detection method for distinguish the quality of drinking water through detecting the two kinds of water samples by ultra performance liquid chromatography tandem quadrupole-time of flight mass spectrometry (UPLC-QTOF-MS). **Methods** The pretreatments of water samples were conducted by Oasis HLB solid phase extraction column and organic filter. Then sample solvent was diluted with water (with 10 mmol/L ammonium acetate) and methanol (with 10 mmol/L ammonium acetate). The eluent from the UPLC was further detected by QTOF-MS. The retention time, exact mass and mass error were used to qualify the compounds

基金项目: 北京市博士后科研活动项目(2015 ZZ-66)

Fund: Supported by Beijing Postdoctoral Research Foundation (2015 ZZ-66)

*通讯作者: 王纪华, 博士, 研究员, 主要研究方向为农产品安全。E-mail: wangjh@brcast.org.cn

*Corresponding author: WANG Ji-Hua, Ph.D, Researcher, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Shuguang Road, Haidian District, Beijing 100097, China. E-mail: wangjh@brcast.org.cn

screened in this study. **Results** Differences between the two kinds of water were characterized by binary comparison, and 8 kinds of pollutants were identified, including dicrotophos, atrazine, atrazine-desethyl, hexazinone, metobromuron, sebuthylazine, benzyl butyl phthalate and buprofezin. **Conclusion** The established method not only can distinguish the differences between the two kinds of water samples, but also can accurately identify the different compounds, which is suitable for the detection of drinking water.

KEY WORDS: binary comparison; water; ultra performance liquid chromatography tandem quadrupole-time of flight mass spectrometry

1 引言

水是一种无色无味的液体,是日常生活中必不可少的物质。饮用水的质量会影响人的身体健康^[1]。优质饮用水中含有人体所需的微量营养素和矿物质,而劣质饮用水中则可能含有农药残留^[2]、兽药残留^[3]、重金属^[4]等污染物,在经济利益的趋势下,个别不法商贩,用劣质水冒充纯净水或者矿泉水进行销售,干扰了市场的秩序,损害了饮用水生产商和消费者的利益。因此,检测水的质量,对于保证饮用水的饮用安全性,保障生产者和消费者的利益具有重要意义。

近年来,常用的检测饮用水中污染物的方法有分光光度法^[5]、离子色谱法^[6]、气相色谱法^[7]、液相色谱法等^[8]。随着质谱联用技术的发展,气质联用和液质联用技术也被应用于检测水中苯系物、雌激素、抗生素等污染物^[9,10],其中,液相色谱-串联四级杆/飞行时间质谱具有检测精确度高、测定质量范围宽泛、分析速度快、能提供的信息量丰富等优点^[11]。

然而,目前没有应用液相色谱-串联四级杆/飞行时间质谱结合二元比较的方法,对饮用水质量进行检测的研究报道,因此,本实验通过对2种水进行检测,一方面可直接定性辨别实验所用的2种水是否相同,另一方面,通过对差异点进行鉴别,可以鉴定出水样品中的差异化合物,旨在提供一种可应用于市场饮用水检测的方法。

2 材料与amp;方法

2.1 实验材料

样品1是购置于超市的某品牌矿泉水;样品2是由实验室废置纯水机制得的纯水。

2.2 试剂与仪器

甲醇、乙腈:质谱级(美国Fisher公司);亮氨酸脑啡肽、甲酸钠、乙酸铵等试剂均为质谱级(美国Sigma公司)。

Milli-Q超纯水仪(美国Millipore公司);ACQUITY UPLC I-Class(美国Waters公司);Xevo G2-S Qtof飞行时间质谱(美国Waters公司);N-EVAP氮吹仪(美国Organomation公司);Oasis HLB固相萃取柱(6 mL, 150 mg),

0.2 μm 微孔滤膜(美国PALL公司)。

2.3 试验方法

2.3.1 样品前处理

Oasis HLB固相萃取柱依次使用10 mL甲醇和10 mL水活化、平衡后,取300 mL水样品上样,再用5 mL水淋洗,最后使用5 mL甲醇洗脱,洗脱液经氮气吹干,用1 mL初始流动相复溶后,过0.2 μm滤膜,精密吸取同一供试样品,连续进样6次。

2.3.2 色谱条件

色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C₁₈(2.1 μm×100 mm, 1.7 μm);流动相A:10 mmol/L乙酸铵水溶液(pH=5);流动相B:10 mmol/L乙酸铵(pH=5)的甲醇溶液;梯度条件:0~0.25 min, 98%A;0.25~12.25 min, 98%A~1%A;12.25~13.00 min, 1%A;13.00~13.01 min, 1.0%A~98%A;13.01~17.00 min, 98%A;流速:0.45 mL/min;进样量:2 μL。

2.3.3 质谱条件

离子化模式:ESI+;毛细管电压:1.0 kV;离子源温度:120 °C;脱溶剂气温度:550 °C;脱溶剂气流量:1000 L/h;MS^E低碰撞能量:4V;MS^E高碰撞能量:10~45 V;质量范围(*m/z*):50~1200;LockSpray溶液:亮氨酸脑啡肽。

2.3.4 数据处理

应用UNIFI科学信息管理系统进行数据处理,在UNIFI中,数据经过峰顶检测和校准处理算法处理后,再进行分析。UNIFI数据筛查库中存有638种污染物的UPLC-Qtof-MS检测信息,具体包括化合物的名称、分子式、结构mol文件、保留时间、碎片离子的精确质量数、碎片离子个数等信息。本研究基于UNIFI数据筛查库,采用二元数据比较处理功能对2种不同水样品进行比较分析。

3 结果与分析

3.1 2种水样品的二元比较

2种水样品二元比较图谱给出的两者之间的差异信息如图1所示,结合化合物的保留时间、精确质量数、碎片离子信息等,在UNIFI农兽药筛查数据库中对存在于样品2中的差异点进行筛查鉴定,结果如表1所示,在样品2中,存在2种杀虫剂:百治磷和噻嗪酮^[12,13];4种除草剂:阿特拉津、环嗪酮、秀谷隆、另丁津;1种增塑剂:邻苯

二甲酸苯酯^[14], 以及除草剂阿特拉津的降解产物, 脱乙基阿特拉津^[15]。

3.2 Qtof 数据分析

本研究的质量精度偏差设置为-5 mDa~5 mDa, 保留时间偏差为 0.4 min, 在测定的碎片离子信息至少有一个与理论碎片离子相同的条件下, 检测到样品 2 中存在 8 种污

染物, 其中, 以百治磷为例, 其在样品 2 中的提取离子流图, 以及在高低能量条件下的质谱图如图 2 所示。百治磷的精确分子质量为 238.084, 其失去一个甲基和一个氨基, 形成了精确质量数为 193.0261 的碎片; 百治磷分子的碳氧键断裂形成了精确质量数为 127.0156 的二甲基磷酸酯碎片, 如图 2 质谱图所示。

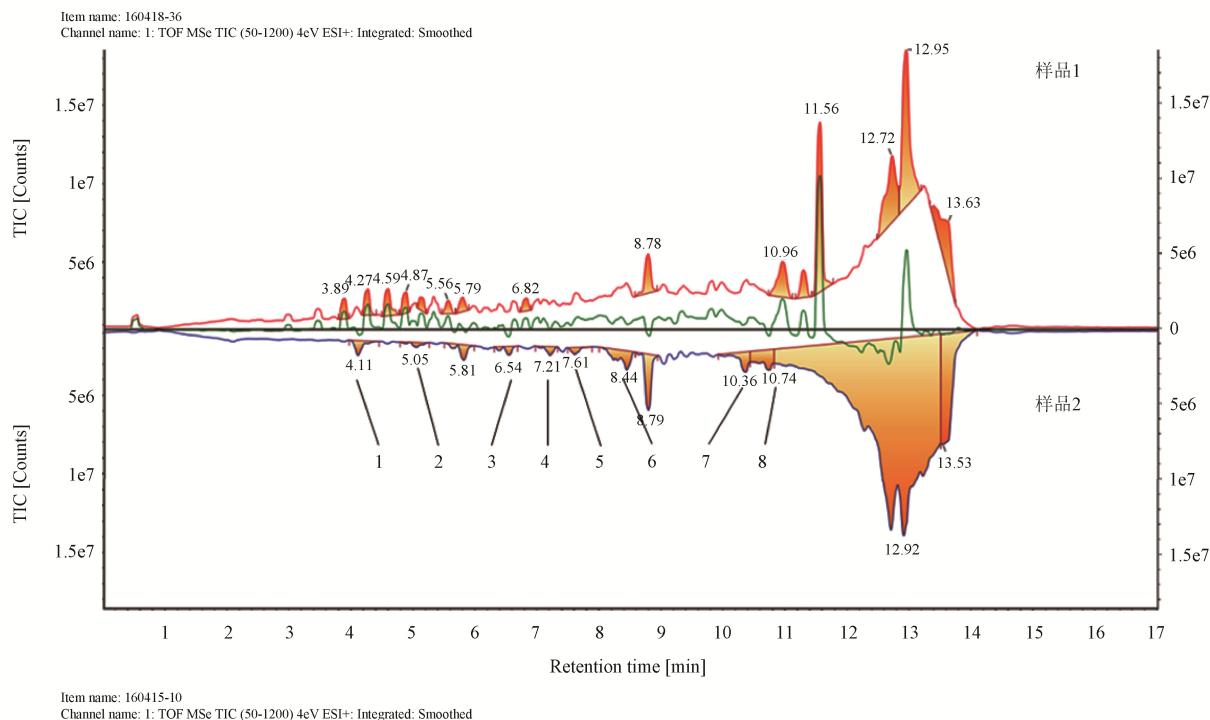


图 1 2 种水样品的二元比较
Fig. 1 Binary comparison between two kinds of water samples

表 1 样品 2 中污染物的质谱信息
Table 1 Mass spectrometry information of the contaminants in sample 2

序号	中文名称	英文名称	化学式	<i>m/z</i>	保留时间 (min)	质量偏差 (mDa)	碎片离子个数	加合离子
1	百治磷	dicrotophos	C ₈ H ₁₆ NO ₅ P	238.084	4.14	0.1	2	+H, +K, +Na, +NH ₄
2	脱乙基阿特拉津	atrazine-desethyl	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	188.0699	5.03	0.1	1	+H
3	环嗪酮	hexazinone	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	253.1662	6.54	0.3	3	+H, +K, +Na
4	秀谷隆	metobromuron	C ₉ H ₁₁ BrN ₂ O ₂	259.0075	7.23	-0.2	1	+H, +NH ₄
5	阿特拉津	atrazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	216.1007	7.4	-0.3	2	+H
6	另丁津	sebuthylazine	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	230.117	8.2	0.3	3	+H
7	邻苯二甲酸丁苄酯	benzyl butyl phthalate	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	335.1253	10.29	0	1	+Na, +H, +K
8	噻嗪酮	buprofezin	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS	306.1638	10.73	0.3	2	+H, +K, +Na

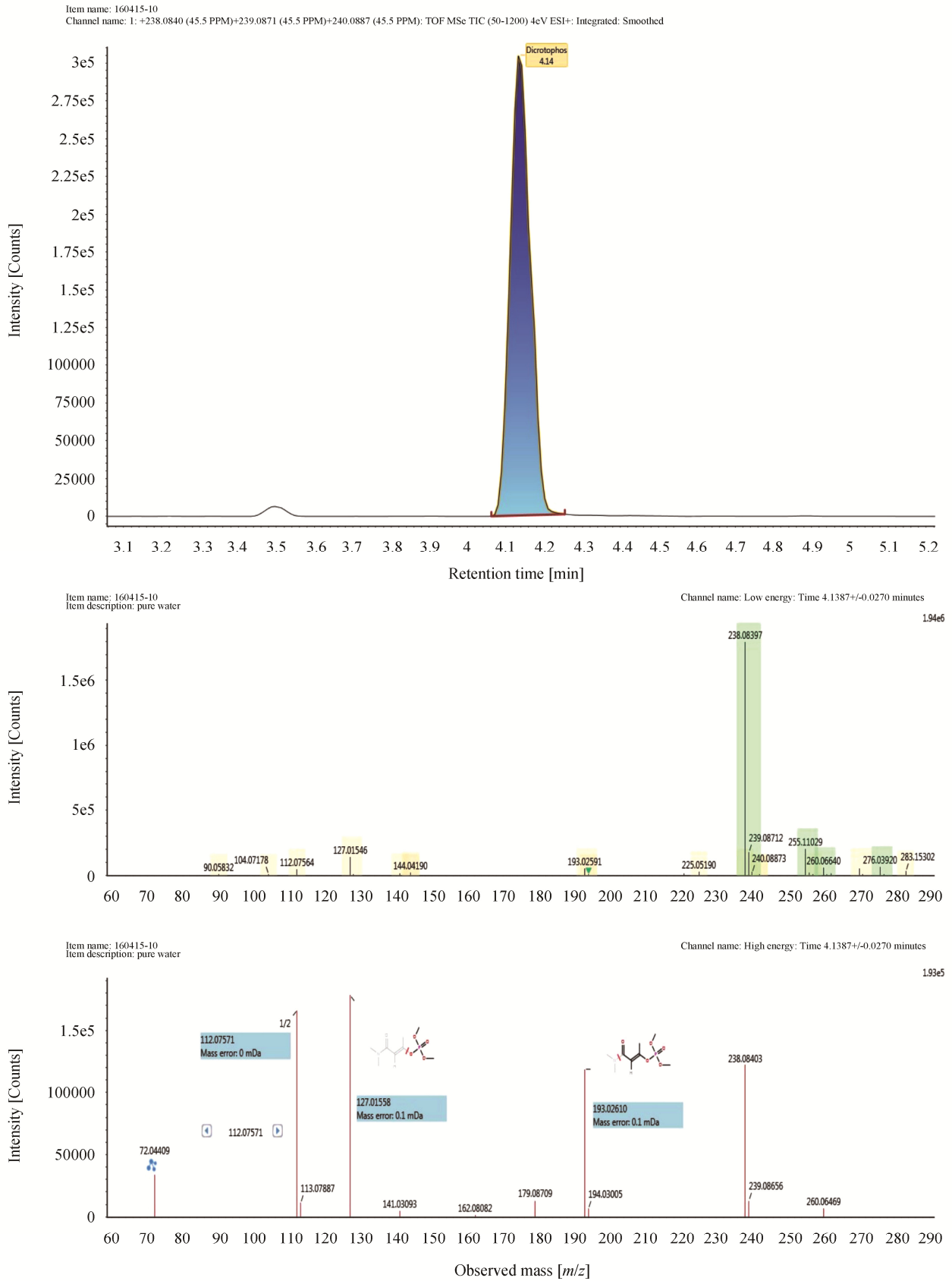


图 2 样品 2 中百治磷的提取离子流图及其在高低碰撞能量下的质谱图

Fig. 2 Extraction ion current chromatogram and mass spectrums of dicrotophos under high and low energy collision in sample 2

4 结 论

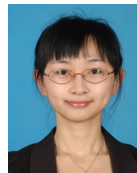
通过应用超高效液相色谱-串联四级杆/飞行时间质谱结合二元比较的方法, 对 2 种水的质量进行了比较辨别分析, 鉴定出 8 种污染物成分, 本研究所使用的方法可直观地对 2 种水的异同进行辨别, 并对水样中的差异性成分进行鉴定分析, 此方法不仅适用于水的检测, 也可拓展到其他饮品的真伪及其中特异性组分的检测分析。

参考文献

- [1] 刘昌明, 曹英杰. 我国水污染状况及其对人类健康的影响与主要对策[J]. 科学与社会, 2009, (2): 16–22.
Liu CM, Cao YJ. Main solutions on the contamination of our country and its effect on people [J]. Sci Soc, 2009, (2): 16–22.
- [2] 于建, 查玉娥, 卞战强, 等. 我国南北典型省份农村饮用水中农药残留的现状调查[J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(8): 721–723.
Yu J, Cha YE, Bian ZQ, *et al.* Investigation on pesticides residues in rural drinking water in typical provinces of north and south China [J]. J Environ Health, 2015, 32(8): 721–723.
- [3] 黄土新, 李丹妮, 张文刚, 等. 畜禽场周边土壤和水中环丙氨嗪和三聚氰胺污染情况调查[J]. 农业资源与环境学报, 2010, 27(2): 87–90.
Huang SX, Li DN, Zhang WG, *et al.* Investigation on the pollution of cyclamazine and melamine in the soil and water around livestock and poultry farm [J]. Agro-Environ Dev, 2010, 27(2): 87–90.
- [4] 胡春华, 周文斌, 黄宗兰, 等. 环鄱阳湖区农村饮用水重金属健康风险评估[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2010, 34(1): 102–106.
Hu CH, Zhou WB, Huang ZL, *et al.* Health risk assessment of heavy metals in rural drinking waters around the district of poyang lake [J]. J Jiangxi Norm Univ: Nat Sci Ed, 2010, 34(1): 102–106.
- [5] 杨晓芬, 赵美萍, 李元宗, 等. 水中苯胺类化合物的分光光度法测定[J]. 分析化学, 2002, 30(5): 540–543.
Yang XF, Zhao MP, Li YZ, *et al.* Spectrophotometric methods for the determination of aniline in water [J]. Chin J Anal Chem, 2002, 30(5): 540–543.
- [6] 刘勇建, 牟世芬, 林爱武, 等. 大体积直接进样离子色谱法测定饮用水中 9 种卤代乙酸和 6 种阴离子[J]. 色谱, 2003, 21(2): 181–183.
Liu YJ, MU SF, Lin AW, *et al.* Determination of nine haloacetic acids and six anions in drinking water by ion chromatography with large volume direct injection [J]. Chin J Chromatogr, 2003, 21(2): 181–183.
- [7] 王坚民. 水中环丁砜气相色谱测定法研究[J]. 预防医学情报杂志, 2005, 21(6): 749–751.
Wang JM. Experiment study on detection of sulfolane in water by gas chromatography [J]. J Pre Med Inf, 2005, 21(6): 749–751.
- [8] 李彦文, 莫测辉, 赵娜, 等. 高效液相色谱法测定水和土壤中磺胺类抗生素[J]. 分析化学, 2008, 36(7): 954–958.
Li YW, MO CH, Zhao N, *et al.* Determination of sulfonamides antibiotics in water and soil using high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2008, 36(7): 954–958.
- [9] 俞博凡, 温丽丽, 宋永会, 等. 膜进样/飞行时间质谱实时分析水源水中挥发性有机污染物[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(8): 2259–2262.
Yu BF, Wen LL, Song YH, *et al.* Realtime analysis of volatile organic compounds in source water by membrane inlet/time-of-flight mass spectrometry [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2011, 31(8): 2259–2262.
- [10] 尹燕敏, 沈颖青, 顾海东, 等. 固相萃取-液质联用法同时测定水中的喹诺酮类和磺胺类抗生素[J]. 化学分析计量, 2013, (3): 29–32.
Yin YM, Shen YQ, Gu HD, *et al.* Simultaneous determination of quinolones and sulfonamides in water samples by solid phase extract ion-ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry [J]. Chem Anal Meter, 2013, (3): 29–32.
- [11] 张晓波, 黄丽英, 陈万勤, 等. 应用飞行时间质谱测定食品中多种真菌毒素的研究进展[J]. 浙江农业科学, 2013, (7): 849–852.
Zhang XB, Huang LY, Chen WQ, *et al.* Advances in determination of mycotoxins by time-of-flight mass spectrometry in foods [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2013, (7): 849–852.
- [12] 权彦. 薄层扫描法检测益母草中农药百治磷的限量[J]. 陕西中医学院学报, 2007, 30(3): 47.
Quan Y. Determination of the pesticide limit of leonurus japonicus by TLC scanning [J]. J Shaanxi Coll Tradit Chin Med, 2007, 30(3): 47.
- [13] 谢梦醒, 李学德, 花日茂, 等. 高效液相色谱法测定甘蔗及土壤中环嗪酮的残留量[J]. 农药学报, 2011, 13(1): 95–98.
Xie MX, Li XD, Hua RM, *et al.* Determination of hexazinone residues in sugarcane and soil by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Pest Sci, 2011, 13(1): 95–98.
- [14] 张璐璐, 刘静玲, 何建宗, 等. 中国典型城市水环境中邻苯二甲酸酯类污染水平与生态风险评估[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 421–435.
Zhang LL, Liu JL, He JZ, *et al.* The occurrence and ecological risk assessment of phthalate esters(PAEs) in urban aquatic environments of China [J]. Asian J Ecotoxicol, 2016, 11(2): 421–435.
- [15] 霍丽娟. 阿特拉津及其两种代谢产物在砂质壤土中吸附、降解和淋溶规律的实验研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2006.
Huo LJ. Experimental study on adsorption, degradation and leaching of atrazine and its metabolites in sandy loamy soil [D]. Beijing: China Agriculture University, 2006.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



王 卉, 助理研究员, 主要研究方向为农产品安全检测技术。

E-mail: wangh@bracast.org.cn



王纪华, 研究员, 主要研究方向为农产品安全。

E-mail: wangjh@bracast.org.cn