

液相色谱串联高分辨质谱在水环境监测领域中的应用研究

周旭, 巫丹, 黄毕原, 凌虹, 黄夏银

(江苏省环境工程重点实验室, 江苏省环境科学研究院, 江苏 南京 210036)

摘要: 简述了液相色谱串联高分辨质谱(LC-HRMS)的优势和其在水环境监测领域中的实际工作流程。分析了LC-HRMS在水环境监测应用中面临的数据库储备相对匮乏和优先锁定定性目标相对滞后的问题, 提出, 通过建立目标化合物数据库, 从厂家或供应商处购买与仪器匹配的数据库, 建立高通量靶向监测和高通量非靶向筛查的体制机制, 以及建立具有地方特色的特征污染物数据库等几种方式, 以期进一步提高鉴别工作效率, 更好地满足水环境监测的筛查需求。

关键词: 液相色谱; 高分辨质谱; 水环境监测

中国分类号: X832; O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2018)06-0040-03

Application of Liquid Chromatography Coupled with High Resolution Mass Spectrometry in Water Environment Monitoring

ZHOU Xu, WU Dan, HUANG Bi-yuan, LING Hong, HUANG Xia-yin

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering, Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: The advantages of liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (LC-HRMS) and its practical workflow in water environment monitoring are summarized in this article. The problems confronting the application of LC-HRMS for water monitoring are the shortage of database and lag of prior locking on qualitative targets. It is proposed to establish the corresponding databases, identify the target peaks of qualitative screening, share data resources, establish and perfect the system mechanism of high-throughput targeted monitoring and high-throughput non-targeted screening, by building target chemical databases, purchasing databases that match the instruments from a manufacturer or supplier, and building a characteristic contaminant database with local features, so as to improve the efficiency of the identification process further, and meet the needs of water environmental monitoring.

Key words: Liquid chromatography; High resolution mass spectrometry; Water environment monitoring

当前,我国水环境面临着污染物累积和水环境事件突发的双重风险,水环境安全保障体系面临巨大的挑战^[1]。目前,我国水环境监测主要以有限项目定向监测为主,即已经确定了监测目标物,然后按照标准和流程把它检测出来,但是这种方法不能有效预防数量巨大的未知潜在污染物,无法为“高效快速、纵向到底、横向到边”的污染事故应急反应机制的建立提供技术保障。我国的水环境监测体系将由有限的靶向监测向高通量靶向监测和高通量非靶向筛查并重的趋势转变。

气相色谱-质谱联用法(GC-MS)在有机物筛查方面具有通用性高、灵敏度高、定性定量能力强、假阳性率低、功能可扩展等优势。早期,GC-

MS技术迅速成为高通量筛查有机污染物最有效的手段,但其只能筛查、检测挥发性化合物和部分半挥发性化合物,而对于非挥发性化合物却无法检测^[2]。FENN^[3]等发明了电喷雾电离技术以后,除了挥发性有机污染物,极性的、水溶性的、更大分子的有机化合物如杀虫剂、药物、食品添加剂、天然毒素和滥用药物等都可以被检测到^[4]。液相色谱-质谱联用法(LC-MS)在筛查水环境有机污染物

收稿日期:2018-10-12;修订日期:2018-10-23

基金项目:江苏省环保科研基金资助项目(2017024);江苏省环境工程重点实验室开放基金资助项目(ZX2017006)

作者简介:周旭(1989—),女,工程师,硕士,从事水环境研究、分析方法开发、区域规划环评工作。

方面起到了与 GC-MS 技术同等重要的作用。现对液相色谱串联高分辨质谱(LC-HRMS)在水环境监测领域中的应用进行研究。

1 LC-HRMS 概述

LC-MS 常用的质谱仪有扇形磁质谱仪、四级杆质谱仪、三重四级杆质谱仪、离子阱仪、傅里叶变换回旋共振质谱仪、飞行时间质谱仪和杂交质谱仪等。每种质谱仪各具优缺点,例如,三重四级杆质谱仪通常采用的多反应监测模式需要已知的标准品来优化仪器参数,对未知分子质量和断裂途径的化合物往往无法监测;离子阱质谱仪虽然能够做全扫描分析,但其灵敏度受被检测化合物数量的影响,筛选的化合物越多,对灵敏度影响也越大。

串联质谱法或多级质谱法涉及两级以上的质谱分析,主要应用于化合物结构鉴定、目标化合物类别选择和定量分析等领域。杂交质谱仪是将不同类型的质谱仪串联起来,设计性能更好的仪器。杂交质谱仪主要有四级杆-飞行时间质谱仪、四级杆-线性离子阱质谱仪、四级离子阱-飞行时间质谱仪、线性离子阱-傅里叶变换质谱仪、线性离子阱-轨道阱质谱仪等^[5]。目前市售的杂交高分辨质谱仪有 SCIEX 公司、Agilent 公司、Waters 公司和岛津公司的四级杆-飞行时间质谱仪,以及 Thermo 公司的四级杆-静电场轨道阱质谱仪等。

质谱中包含许多信息,分子质量是最重要的信息。平均分子质量由分子中各元素的(相对)平均原子质量计算所得。单同位素分子质量由分子中各元素中丰度最高的同位素的(相对)原子质量计算所得。如果质谱的分辨率足以分离各同位素峰,则质谱法测定的为单同位素质量。第二个重要信息是元素组成。如果离子质量测定的准确度足够高,即“高分辨”(一般给出至少 6 位有效数字的质谱测定结果),则可以得到该离子确定的元素组成。仪器的分辨率和质量测定的准确度是两个不同的概念。但一般质谱仪质量测定准确是以高分辨率为前提的。高分辨质谱法提高了目标化合物筛选和定量测定的选择性。

高分辨质谱相对于低分辨质谱的优势在于,由于采用全扫描数据采集方式,因此不需要预先设定待测物的分子量等相关信息,而是在检测结束后对质谱信息进行分析,这样不但能一次性分析大量的目标化合物,还能检测出非目标化合物,并对未知

化合物进行鉴定。分子式确定的化合物其分子质量是唯一的,借助超高分辨率可以区分复杂背景中的杂质和共流出物,进行痕量分析,降低样品前处理要求和色谱条件优化要求。另外,超高分辨率保证了复杂样品分析所需的高质量精度,即使同时进行多组分分析也不会降低灵敏度^[6]。高分辨质谱让高通量靶向监测和高通量非靶向筛查成为可能。

2 LC-HRMS 在水环境监测中的应用

LC-HRMS 在水环境监测领域中的应用分为靶向分析和非靶向分析(图 1)。靶向分析的流程为根据不同的检测目的对水样进行前处理,水中的水溶性、半挥发性或非挥发性的有机污染物通过离心、过滤或富集后采用 LC-HRMS 进行数据采集,数据结果用于评价水环境质量。

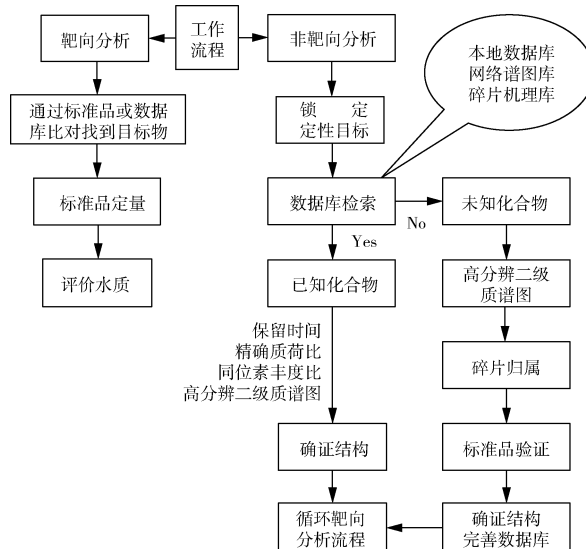


图 1 LC-HRMS 在水环境监测领域中的工作流程

与靶向分析相比,非靶向分析的工作流程显得更加复杂。采集到的非靶向数据往往通过与空白或其他样品间比对找不同、多样品间主成分分析及聚类等方法锁定目标峰,然后将目标峰与本地或在线数据库进行信息比对,通过保留时间、精确质荷比、同位素丰度比及高分辨二级质谱图等可反映分子结构特性的指标,与数据库里已有的化合物进行匹配,从而确证目标物结构。对于无法与数据库中化合物进行匹配的未知化合物,则要依据高分辨二级质谱图进行碎片归属分析,然后进行标准品验证。当未知化合物被定性后,则可以进行靶向定量

分析,从而完成水环境质量评价工作。与低分辨质谱的靶向分析相比,高分辨质谱的关键优势在于可以建立水环境数字档案,即通过质谱全扫数据存储当下的水样信息,以便日后分析溯源。

3 LC - HRMS 在水环境监测应用中存在的问题

3.1 数据库储备相对匮乏

虽然通过高分辨质谱技术可以直接获取化合物的保留时间、质荷比、同位素分布和碎片离子等信息,但在进行结构推导时需通过大量文献检索和依靠分析人员的经验才能完成,导致化合物鉴定效率低下,因此利用化合物的质谱数据库能够大大提高工作效率。购买 GC - MS 上的电子轰击(EI)质谱仪时可同时订购通用的“标准质谱库”,这使得 GC - MS 在水环境监测领域得到广泛应用。而对于 LC - HRMS,尤其是电喷雾(ESI)质谱仪,一级质谱主要生成以准分子离子为主的质谱,缺乏结构信息,为了得到结构信息则需要用到串联质谱技术,但同一化合物用不同的仪器所得到的二级质谱图不尽相同,因此,很少有通用的“标准质谱库”。使用 LC - HRMS 的实验室往往需要建立自己的数据库,仪器厂商也会做数据库的积累工作,但这些远远不能满足水环境监测的筛查需求。

3.2 优先锁定定性目标相对滞后

在实际采集环境水样进行 LC - HRMS 高通量筛查时,即使具备了上千种数据库基础,但面对成千上万个响应信号,也只有几百个污染物能够通过二级质谱图的比对,通过标准品确认的只有几十个,其他化合物信息需要通过文献检索花费大量时间去鉴定。因此在实际应用时需要通过优先级的方法解析最相关的化合物(例如有毒的、持久的、转化的或突发异常的化合物),筛查方法包括质谱信号的强弱、数据集中出现的频率、可疑物质筛选、碎片信息追踪迁移转化等,也可通过主成分分析(PCA)法等统计学方法锁定筛查目标。

4 LC - HRMS 在水环境监测应用中的建议

(1) 通过对水环境管理的成果梳理和现场调查,识别流域典型污染物,并结合其风险大小,构建重点防控污染物清单。通过文献检索,判断目标污染物是否适合用 LC - HRMS 进行检测;通过质谱信号的强弱、数据集中出现的频率、可疑物质筛选、碎片信息追踪迁移转化、PCA 统计学方法等,锁定

定性筛查的目标峰进行进一步的鉴别工作。

(2) 从仪器厂家或在线数据库供应商处购买已有的农残、兽残、抗生素、化工原料等与仪器相匹配的数据库,作为可疑化合物数据比对。

(3) 针对当地的工业企业等具有地方特征性的排放源,收集原辅材料、中间产物、产品、废水等样本进行数据采集,建立具有地方特色的特征污染物数据库,重点物质列入目标检测项,进行长期跟踪监测,并通过环境监测垂直管理系统共享数据资源,提高区域间沟通协作能力。

(4) 建立高通量靶向监测和高通量非靶向筛查的机制,制定行业指南和技术规范,同时将基础数据库积累工作渗透到区域规划、环境影响评价、水污染防治、排污许可证管理、污染物溯源等工作中。

5 结语

2015 年,中央政治局常务委员会审议通过“水十条”^[7],我国将在污水处理、污染物排放等多方面进行强力的监管。高通量靶向监测和高通量非靶向筛查技术将成为推进生态文明建设的重要手段。虽然该技术推广成本较高、难度较大,同时需要配套制定行业标准和规范,但可有效避免污染事件对群众的危害,让环保管理工作做到“有的放矢”,从而做到“精准环保”。

[参考文献]

- [1] 江桂斌,刘维屏,安大成,等. 环境化学前沿[M]. 北京:科学出版社,2017.
- [2] VINAIXA M, SCHYMANSKI E L, NEUMANN S, et al. Mass spectral databases for LC/MS and GC/MS based metabolomics: State of the field and future prospects[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2016, 78: 23 - 35.
- [3] FENN J B, MANN M, MENG C K, et al. Electrospray ionization for mass - spectrometry of large biomolecules[J]. Science, 1989, 246(4926): 64 - 71.
- [4] SCHWARZENBACH R P, ESCHER B I, FENNER K, et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems[J]. Science, 2006, 313 (5790): 1072 - 1077.
- [5] 盛龙生,汤坚. 液相色谱质谱联用技术在食品和药品分析中的应用[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- [6] 李晓雯,沈保华,卓先义. 液相色谱 - 高分辨质谱联用技术在毒物筛选分析中的应用[J]. 法医学杂志, 2011, 27(5): 376 - 381.
- [7] 国务院. 国务院正式发布“水十条”(全文) [EB/OL]. (2015 - 04 - 16) [2018 - 08 - 08]. <http://env. people. com. cn/n/2015/0416/c1010 - 26854928. html>.

栏目编辑 李文峻 周立平