

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.05.021

色谱高分辨质谱法在水质检测中的应用研究进展

宋艳¹, 孙小玲², 王明泉¹, 赵清华¹, 辛晓东¹, 孙韶华¹,
贾瑞宝¹

(1. 山东省城市供排水水质监测中心, 山东 济南 250101; 2. 海阳市建设工程事务服务中心, 山东 海阳 265100)

摘要: 高分辨质谱(HRMS)技术在水质检测分析领域的应用日益广泛。对HRMS的分类及特点进行了综述,简述了HRMS的技术优势;介绍了以提高水环境中污染物筛查效率为导向的目标、疑似和非目标HRMS高通量筛查工作流程,其中涵盖了基于不同类别的目标化合物数据库和具有流域特色的特征污染物数据库;分析了高分辨前处理技术的局限性和筛查软件标准化的滞后性等问题,并对高分辨质谱筛查技术在保障城镇水安全领域的应用进行了展望。

关键词: 水质检测; 高分辨质谱; 数据库; (非)目标筛查; 样品前处理

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)05-0131-08

Advances in Application of Chromatogram/High Resolution Mass Spectrometry in Water Quality Detection

SONG Yan¹, SUN Xiao-ling², WANG Ming-quan¹, ZHAO Qing-hua¹,
XIN Xiao-dong¹, SUN Shao-hua¹, JIA Rui-bao¹

(1. Urban Water Monitoring Centre of Shandong Province, Jinan 250101, China; 2. Haiyang Construction Services Centre, Haiyang 265100, China)

Abstract: High resolution mass spectrometry (HRMS) has been widely applied in the field of water quality detection and analysis. This paper summarized the classification and characteristics of HRMS, and described the technical advantages of HRMS. The procedure of target, suspected and non-target HRMS high-throughput screening directed at improving the efficiency of pollutant screening in water environment was introduced, which included a database of target compounds based on different categories and a database of particular pollutants with local watershed characteristics. The limitations of high resolution pre-processing technology and the lag of screening software standardization were analyzed, and the application of HRMS screening technology in ensuring urban water supply and drainage safety was prospected.

Key words: water quality detection; high resolution mass spectrometry; database; (non-)

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07501003、2017ZX07502002、2018ZX07502001); 山东省泰山学者建设工程专项(ts201712084); 国家自然科学基金青年基金资助项目(51808512); 山东省自然科学基金资助面上项目(ZR2017MC047)

通信作者: 贾瑞宝 E-mail: jiaruibao1968@163.com

targeted screening; sample pretreatment

全球范围内大量化学品的生产和使用已对环境造成不同程度的污染,严重威胁了人类健康及整个生态系统,尤其是传染病流行期间,还需加强对抗生素、止痛药、退烧药等药物的水质检测,对潜在的环境危害作预先研判。然而水中污染物来源复杂、基质干扰大,特别是当新型污染物层出不穷、同分异构体存在广泛、标准样品合成不足时,水环境质量标准及监管范围内污染物检测方法出现缺失,技术人员要耗费大量时间和精力对未知物进行定性和溯源。

高分辨率质谱(HRMS)是指分辨率 $>10^4$ 半峰宽(FWHM)、质量准确度 $<5.0\times 10^{-6}$ 的质谱^[1]。HRMS对质量数的测定可精确到小数点后4位,通过精确质量数不仅能获得元素组成、物质结构的信息,还能区分质量数非常接近的基质干扰物和待测物,且对色谱分离的要求显著降低^[2]。因此,HRMS为复杂样品中广泛的、已知化合物的高通量筛查,以及未知化合物的识别开辟了新的分析窗口。笔者综述了基于HRMS、数据库搜索、色谱保留特征等筛查识别化合物的方法,总结了近年来化合物的筛查和识别在水环境中污染物检测方面的应用,并分析了化合物筛查和识别所存在的问题及应用前景。

1 HRMS的种类及特点

按质量分析器的不同,HRMS可分为磁质谱(MS)、飞行时间质谱(TOF-MS)、静电场轨道阱质谱(Orbitrap-MS)和傅里叶变换离子回旋共振质谱(FTICR-MS)。目前在污染物高通量检测中应用较多的HRMS技术主要包括TOF-MS和Orbitrap-MS,二者在单次分析中均能同时完成定性和定量分析。

1.1 磁质谱

MS通过磁场中不同质荷比的离子作不同的偏转来分析物质。MS具有灵敏度高、稳定性好、技术成熟、定量能力强、分辨率高(可达到 10^5 FWHM)等特点,多应用于痕量二噁英、多氯联苯等持久性有机污染物的检测分析。因其对实验室环境要求高、运行维护成本高、分析速度慢、操作复杂,一般不用于兽药和农药残留、非法添加等常规检测^[3]。

1.2 飞行时间质谱

TOF-MS利用恒定电场中动能相同而质荷比不

同的离子经过恒定距离所需时间不同的原理,完成对物质成分或结构的解析。TOF-MS扫描速度快,质量准确度达 10^{-6} 级,质量分析范围大。国内外利用基于气相色谱(GC)的GC-Q-TOF/MS检测食品中多农药残留已成为新的研究方向,基于液相色谱(LC)的LC-Q-TOF/MS也是复杂基质中多组分残留筛查的有效分析方法之一,但TOF-MS对电场稳定性要求极高,仪器质量准确度受温度和湿度的影响较大^[4]。

1.3 静电场轨道阱质谱

Orbitrap-MS利用离子在特定静电场中运动频率的不同,对阱内离子进行质量分析,Orbitrap-MS分辨率高(高达 4.5×10^5 FWHM)、质量精度高($10^{-7}\sim 10^{-6}$)、质量范围宽、动态范围广^[5]。GC-Orbitrap、LC-Orbitrap已经广泛用于农药残留检测、环境分析^[6]等领域,但Orbitrap-MS的扫描速度会随着分辨率的升高而降低,与超高效液相色谱(UHPLC)联用时Orbitrap-MS的优势不明显^[7]。

1.4 傅里叶变换离子回旋共振质谱

FTICR-MS采用离子回旋共振的方式同时记录所有离子的信号,在最大程度上降低了离子分离不彻底所带来的相互干扰的影响。FTICR-MS分辨率和质量精确度高,分辨率可达到 10^6 FWHM,在100~1 500质荷比范围内准确度 $<1.0\times 10^{-6}$,能够准确认定500 u以下小分子化合物的元素组成,是研究确证化合物分子结构、分子重排反应的有力工具。但FTICR-MS操作繁琐、价格高昂,主要应用在气相离子反应动力学研究、化合物结构鉴定分析和复杂体系化学成分分析等方面^[8]。

2 HRMS筛查方法及在水质检测中的应用

水质风险与污染物的种类、浓度水平密切相关,虽然通过HRMS对污染物进行目标分析可以排除复杂基质的影响,提供高选择性、高精度的检测结果,但有可能会忽略其他污染物,有效性难以保障。为了解决目标分析的局限性,研究人员提出并推动了将疑似物筛查、非目标筛查用于识别检测环境中的未知污染物^[9],尤其在欧洲18个研究所及有关科学家的推动下^[1],基于HRMS的筛查识别已经开始应用于环境领域,筛查流程见图1^[9]。

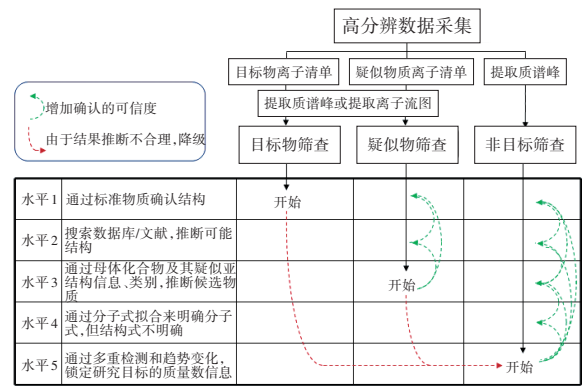


图1 HRMS 筛查流程

Fig.1 Flow chart of HRMS screening

2.1 目标化合物快速筛查

传统的目标化合物分析方法是利用三重四极杆低分辨系统、采用多反应监测(MRM)模式对目标物分段建立方法。四极杆质谱筛查方法灵敏度高,检出限和定量限低,线性范围宽,定量准确,但在筛查方法建立过程中存在以下缺陷:①需要借助标准品来优化仪器参数,分段扫描只能在特定时间段筛查有限的特定离子,筛查目标物的数量受限;②受到四极杆质谱分辨率、扫描速率和扫描模式的制约,不能完全满足高通量快速筛查分析的要求。高分辨目标物筛查方法即 HRMS 法则是采用全扫描对目标物进行精确测定,通过检索、匹配数据库中标准物质的保留时间,以及母离子和碎片离子的精确质量数等信息完成目标物分析。相对于低分辨四级杆质谱,HRMS 质量范围宽、分辨率高、分析速度快,更利于快速而灵敏地筛查复杂基质样品中的多目标物,表 1 展示了几种 HRMS 在目标筛查中的方法检出限和质量精度。

表1 多目标筛查中 HRMS 的方法检出限和质量精度

Tab.1 Detection limit and quality accuracy of HRMS in multi-objective screening

分析物	前处理方法	高分辨分析方法	检出限/(ng·L ⁻¹)	精密 度/%	参考文献
8 种多氯萘	固相萃取	HRGC/HRMS	0.005~0.01	<15	[10]
41 种持久性有机污染物	固相萃取	HRGC/HRMS	0.002~0.15	4.2~19.4	[11]
16 种痕量亚硝胺	固相萃取	GC-Orbitrap-MS	0.05~0.5	0.8~9.5	[12]
42 种违禁药物和代谢物	固相萃取	UPLC-QTOF/MS/MS	1~100	19	[13]

2.1.1 农药

农药残留对生态环境造成的污染,以及对饮用水安全和人类健康构成的威胁日趋严重。目前我国主要是针对一种或一类多农药残留进行检测,而数百种不同极性、不同化学性质的农药残留检测,对分析技术的灵敏度、分辨率、特异性、重现性、检测范围和快速性都提出了更高的要求。胡小键等^[14]采用气相色谱-高分辨磁质谱法对淮河流域江苏段水源水、出厂水、河水和深井水等不同水质中的 25 种有机氯农药进行筛查,在所有样品中均检出有机氯农药,以 DDT 及其降解产物、甲氧氯、六六六和氯丹为主,含量在 0.04~8.68 ng/L 之间。Casado 等^[15]基于 LC-Q Orbitrap 建立了 250 多种农药残留的定量筛查方法,大部分化合物定量限低于 5 ng/L,远低于当前欧洲监管值,使用该方法在英格兰西南部四条不同河流中发现了 33 种农药。Masiá 等^[16]对 63 个地表水和污水样品采用固相萃取技术进行预处理和富集,并同时采用 LC-QqQ-MS/MS 和 LC-QTOF-MS 两种方法进行目标筛查,LC-QqQ-MS/MS 共筛查到 33 种农药,LC-QTOF-MS 通过数据库目标筛查辅以标准品又确证了其他三嗪类除草剂及其转化产物、杀菌剂等农药,证明了 LC-QTOF-MS 对水中农药高通量筛查的适用性。

2.1.2 消毒副产物(DBPs)

饮用水消毒是城市给水处理工艺的重要环节,为预防水源性流行病提供了有效保障,而水源水中的天然有机物和环境污染物在消毒过程中会与消毒剂发生化学反应,生成消毒副产物(DBPs),目前已有超过 800 多种 DBPs 被文献报道^[17]。饮用水中的 DBPs 含量较低,且成分复杂,需要选择灵敏度高、抗基质干扰能力强的分析方法对其进行定性和定量分析。李美萍等^[12]采用 GC-Orbitrap 方法对北京地区的 12 个实际水样进行测定,有 5 种亚硝胺被检出,含量为 0.9~20.4 ng/L。Lee 等^[18]应用 HPLC-Q-Orbitrap/MS 研究污水处理过程中 N-亚硝胺的去除效果,发现 N-亚硝胺的浓度水平为 5~20 ng/L,在初级污水中浓度最大的是 N-亚硝基二甲胺和 N-亚硝基吗啉。Krasner 等^[19]建立了饮用水中 7 种 N-亚硝胺前体物的 HPLC-Q-Trap/MS 筛查方法,样品经简单过滤后直接上样,11 min 内即可完成样品的分离和筛查,方法检出限为 0.02~5 μg/L,实现了饮用水中亚硝胺前体物的快速准确筛查。

2.1.3 药物及个人护理品

水中的药物及个人护理品(PPCPs)种类繁多、来源广泛,包括各种处方药、非处方药、化妆品及洗化用品等,在被去除的同时也在源源不断地进入到环境中,导致其形成“假持续”现象,且许多组分具有较强的生物活性,对环境的影响不可忽视。

近10年来,国内外应用液质高分辨技术实现对药物快速筛查的研究较多^[20]。王和兴等^[21]基于固相萃取建立了5种雌激素的超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF/MS)检测方法,并对上海生活饮用水和地表水中的雌激素水平进行了筛查,研究显示生活饮用水中未检出雌激素,而黄浦江和苏州河的各个河段水样中均检测出雌三醇(0.8~10.5 ng/L)和雌酮(1.6~5.6 ng/L)。程家兴等^[22]结合UPLC-Q-TOF/MS、UPLC-MS/MS两种技术筛查了养鱼河水中的抗生素,共筛查到4类15种抗生素,其中氯霉素类和喹诺酮类的检出率相对较高,部分采样点的浓度接近6 μg/L,既弥补了TOF灵敏度不高、定量准确度差的不足,又有效避免了使用三重四极杆质谱检测抗生素的盲目性。张蓓蓓等^[23]基于LC-QTOF研发了质谱数据库,建立了在线固相萃取-LC-QTOF/MS分析水中60种目标物的筛查确证方法,在太湖流域水体中筛查出磺胺类和氯霉素类抗生素,其中氟甲磺氯霉素检出率为100%,并阐明了太湖流域新型污染物的分布状况和污染规律。

相对于常规药物,新兴滥用药物属于许多不同的化学类别,只有通过适当的分析筛选程序检测和量化水中这些污染物,才能通过基于水和废水的流行病学来认识到它们的消耗和滥用。Andrés-Costa等^[13]建立了高分辨快速筛查定量分析方法,并对河水和水厂的进出水样品进行了研究,结果识别出了安非他命、色胺、哌嗪、吡咯烷酮、芳基环己胺、可卡因阿片类和大麻类药物,检测到了对乙酰氨基酚、卡马西平、伊比利亚沙坦、缬沙坦、磺胺、甲恶唑、特布美通、敌草隆等(包括3-羟基卡马西平或脱乙基特布津等降解产物),证明该方法在筛选、鉴定和定量分析传统和新型精神活性药物及其他水污染物方面的适用性。Wood等^[24]采用UPLC-QTOF对南非地表水中的99种药物进行目标定量分析,结果发现超过50%的目标分析物在任何样本中都无法检测到,而通过疑似、非目标筛选检测到45%的化合

物在目标筛选模式中可检测到。因此在进行目标筛查之前,先采用疑似和非目标筛选,可以指导选择目标筛查量化的范围。

2.2 疑似化合物筛查

疑似化合物筛查是根据质荷比从总离子流中提取化合物的色谱及质谱峰,或经合适算法及参数设定后进行谱峰的识别与提取,再通过谱库检索或者文献资料分析预测,在无标准品参考确证时,完成筛选并锁定疑似化合物,亦被称为后目标筛查策略(post-target screening method 或 post-run target screening)^[25]。

疑似化合物筛查在有机污染物的降解中间产物(TPs)鉴定及机理分析中应用广泛,可通过相关文献和软件工具预测获得可能存在的污染物TPs及其结构信息和保留时间,是快速筛选和确定环境水体中降解产物的有效方法。Moschet等^[26]将疑似物筛查策略应用于那些很少被评估调查的农药及其转化产物在地表水中的调查,结果在76个样品中发现了两种首次和环境样品中出现的TPs。Deeb等^[27]将疑似筛选策略用于评估水处理工艺对245个不同类别化合物的处理效果,研究发现臭氧氧化和生物处理后的废水中母体化合物的相对浓度水平有所下降,而臭氧氧化后生成的TPs在随后的生物处理中被降解。

新精神活性物质(NPS)是一类特别的痕量污染物,其分子式结构不断变化,总是以高度动态的新化合物不断进入市场,在缺少标准物质的情况下,低分辨质谱无法及时追踪检测,对水质检测分析领域提出了新的挑战。Baz-Lomba等^[28]基于HRMS建立了疑似物质筛查方法,在HRMS筛选平台上设置 5.0×10^{-6} 的质量准确度,通过鉴定核糖核酸对NPS进行疑似化合物筛选。该方法已被应用于1000多种药物和代谢产物的筛查,为确认水中残留NPS提供了可靠的工具。疑似化合物一经得到确认,便可将其加入目标化合物筛查数据库,不断扩大目标筛查的范围。

2.3 非目标化合物筛查

非目标化合物筛查与目标物和疑似物筛查的区别关键在于,能够在没有参考、推测信息的情况下对物质进行筛查鉴定。将样品与空白、其他样品的采集数据进行二元或者多元比对,通过统计分析方法锁定目标峰,再将目标峰与数据库里已有的化

合物进行保留时间、精确质量数、同位素、二级质谱图等信息检索、匹配,确证目标物结构;对于无法匹配的化合物,则通过分析二级质谱图推断碎片归属,推测目标物结构。

近几年,基于HRMS的非目标筛查在污水、地表水和饮用水等不同水体中对未知物的识别应用获得了较大进展。Gago-Ferrero等^[29]依据质量准确度、同位素模式、色谱保留时间和MS/MS谱图对化合物进行初步鉴定,同时补充了母体化合物与代谢物浓度的日变化和/或周浓度趋势信息,在污水样品中筛查出34种未知化合物,并首次在废水中发现磺化表面活性剂二甘醇醚硫酸盐。Ruff等^[30]通过高分辨质谱筛查策略首次在莱茵河水中发现了肌肉松弛剂替扎尼定和溶剂1,3-二甲基-2-咪唑烷酮。Wang等^[31]利用FTICR/MS在模拟消毒的自来水样品中筛查出了659种Cl-DBPs、478种Br-DBPs和206种I-DBPs。云莉芬^[32]建立了LC-HRMS未知卤代有机物筛查鉴定方法,从武汉市自来水中筛查出了127种卤代消毒副产物,其中104种在自来水中未曾见过报道。Muz等^[33]针对环境样品中芳香胺类化合物建立了LC-HRMS非目标物筛查方法,在废水样品中筛查到了几种新型的芳香胺衍生物。Hug等^[9]基于LC-HRMS建立了识别化合物的筛选程序,在废水样品中确定了6种疑似化合物、5种非目标化合物和2种在环境中尚未报道的污染物。Broecker等^[34]建立了基于LC-TOF/MS的2500多种化合物谱库,在对50份历史样品解析时发现了更多新的物质,证明了LC-TOF/MS可有效用于毒理学分析,为非目标污染物的定性提供了重要的数据库支持;同时也证明了HRMS通过质谱全扫描数据记录水质信息、具有构建水质信息档案的技术优势,在发生水体突发污染或者由于其他原因导致水质发生变化时,有利于对水质污染因子进行溯源。

3 HRMS筛查存在的问题

3.1 前处理方法局限性较强

水环境中痕量有机化合物种类繁多、理化性质差异较大,如何无遗漏、无丢失地快速提取目标化合物,是高分辨筛查的重点和难点。液液萃取(LLE)、固相萃取(SPE)和QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)等是目前常用的复杂基质样品的前处理方法。LLE方法操作简单、普适

性高,但实际应用时需要消耗较多高纯有机试剂,存在相分离不完全、乳化、目标物回收率低、基质干扰大等问题;SPE填料的选择性强,比较适用于目标化合物的筛查;QuEChERS所需样品量大,为满足回收率的要求需要优化提取条件,有可能发生化合物的遗漏^[35]。因此需要研究开发筛查范围更广、适用性更强的前处理方法^[36],提高抗基质干扰的能力,扩大筛查的极性范围,实现水中痕量有机物的高通量筛查。

3.2 筛查应用软件标准化滞后

利用HRMS完成样品分析时会产生大量的数据,如何高效、准确地解析这些数据是高分辨筛查分析的关键。首先,不管是目标筛查、疑似筛查还是非目标筛查,筛查方法和筛查结果很大程度上都依赖于研究人员使用的软件,针对不同的筛查目的,不同软件嵌入的算法、设定的法则都有所不同^[37];其次,筛查鉴定的结果离不开HRMS数据库,包括质谱数据库和化学数据库,常用的质谱数据库有NIST Mass Spectral Library (<http://www.Nist.gov/srd/nistla.cfm>)、MassBank (<http://www.Massbank.jp>)等,汇集了几万个化合物的质谱信息,ChemSpider (<http://cssp.chemspider.com>)等化学数据库则提供了化合物分子式、结构式等信息,研究人员也可根据研究目的自建数据库^[34],另外不同的仪器生产商也会提供一些高分辨质谱数据库。但这些软件和数据库的选择和应用取决于研究者的关注点,即使采用统一的高分辨筛查方法对同一个样品进行分析,筛查结果仍然会出现差异,且应用软件进行数据解析时缺乏标准化。

除此之外,现有的筛查过程特别是目标物的筛查会考虑环境实测数据,数据来源于文献报道或日常监测积累,文献报道的数据多数是跟踪不同国家研究热点,缺乏特定流域筛查的针对性;日常监测的数据则通常是按照现有标准进行例行监测,所涵盖的目标物数量及种类不足。

4 展望

水环境中痕量有机污染物种类繁多,仅仅针对有限数量的、不同性质的目标物进行定量分析已无法满足新形势下水安全保障的要求,采用HRMS技术有效地筛查和鉴定水环境中的众多污染物,已成为水质安全监管的重要技术手段。特别是在传染

病流行期间或者发生水质突发污染的情况下,更需要对潜在的环境污染物进行监测预警研判。尽管目前已经提出了HRMS筛查工作流程,但从长远发展看,尚需从以下几个方面加强系统研究:

① 样品前处理技术仍然是制约HRMS筛查的瓶颈,因此开发多组分、低损失、快速简便、溶剂用量少、富集倍数高的前处理方法,是HRMS筛查未来发展的重要方向。

② HRMS配套软件和算法不断发展,化合物谱图信息日益丰富,HRMS具有更加广阔的应用前景,但急需研究建立跨仪器厂家的共享数据库。

③ 建立具有行业特点的目标数据库和疑似物质清单,实现对庞大数据的准确匹配,推进HRMS筛查流程的标准化,减少筛查结果的主观差异性。

④ 将综合应用效应导向分析方法和HRMS筛查技术结合,可有效降低HRMS筛查对非目标物质鉴定的复杂程度和盲目性,必要时还可借助核磁共振、傅里叶红外等其他分析手段,更全面地提供未知化合物的结构信息,减少筛查结果的假阳性。

参考文献:

- [1] 覃玲. 食品中非法添加物质筛查模式的研究[D]. 北京:中国食品药品检定研究院, 2018: 14.
QIN Ling. Study on the Screening Mode of Illegal Additives in Food [D]. Beijing: National Institutes for Food and Drug Control, 2018: 14 (in Chinese).
- [2] 孙兴权, 赵禹, 杨春光, 等. 液相色谱-高分辨质谱联用技术在食品欺诈检测鉴别中的应用[J]. 色谱, 2016, 34(7): 647-656.
SUN Xingquan, ZHAO Yu, YANG Chunguang, *et al.* Application of liquid chromatography-high resolution mass spectrometry in the identification and detection of food fraud [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(7): 647-656 (in Chinese).
- [3] 饶钦全, 徐方曦, 余彬彬. 二恶英实验室建设成本分析[J]. 资源节约与环保, 2015(7): 179, 185.
RAO Qinquan, XU Fangxi, YU Binbin. Cost analysis of dioxin laboratory construction [J]. Resources Economization & Environment Protection, 2015 (7): 179, 185 (in Chinese).
- [4] 夏曦, 李晓薇, 丁双阳, 等. 液相色谱-高分辨质谱在兽药残留分析中的应用进展[J]. 质谱学报, 2011, 32(6): 333-340.
XIA Xi, LI Xiaowei, DING Shuangyang, *et al.* Advances on application of liquid chromatography-high resolution mass spectrometry in veterinary drug residues analysis [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2011, 32(6): 333-340 (in Chinese).
- [5] 贺美莲, 郭常川, 石峰, 等. Orbitrap高分辨质谱技术在药物分析领域中的应用进展[J]. 药物分析杂志, 2019, 39(1): 105-110.
HE Meilian, GUO Changchuan, SHI Feng, *et al.* Application progress of Orbitrap high resolution mass spectrometry in the field of pharmaceutical analysis [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2019, 39(1): 105-110 (in Chinese).
- [6] PHUNGSAI P, KURISU F, KASUGA I, *et al.* Molecular characterization of low molecular weight dissolved organic matter in water reclamation processes using Orbitrap mass spectrometry [J]. Water Research, 2016, 100: 526-536.
- [7] 熊岑, 李苑雯, 郑彦婕, 等. 静电场轨道阱质谱分析技术在食品分析中的应用进展[J]. 食品科学, 2015, 36(13): 283-287.
XIONG Cen, LI Yuanwen, ZHENG Yanjie, *et al.* Progress in application of Orbitrap mass spectrometry technique in food analysis [J]. Food Science, 2015, 36(13): 283-287 (in Chinese).
- [8] 宋爱华, 李文, 韩飞. 傅立叶变换离子回旋共振质谱法在药学领域的应用进展[J]. 沈阳药科大学学报, 2017, 34(4): 350-356.
SONG Aihua, LI Wen, HAN Fei. Application progress of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer (FT-ICR MS) in the field of pharmaceutical research [J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 2017, 34(4): 350-356 (in Chinese).
- [9] HUG C, ULRICH N, SCHULZE T, *et al.* Identification of novel micropollutants in wastewater by a combination of suspect and nontarget screening [J]. Environmental Pollution, 2014, 184: 25-32.
- [10] 王荟, 穆肃, 章勇, 等. 气相色谱-高分辨双聚焦磁质谱测定水中超痕量多氯萘[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(3): 38-40.
WANG Hui, MU Su, ZHANG Yong, *et al.* Determination for ultra-trace PCNs in water by gas chromatography-double-focusing high-resolution mass spectrometry [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2014, 26(3): 38-40 (in Chinese).

- [11] 陆一夫,邱天,胡小键,等. 自动固相萃取-气相色谱-高分辨质谱法测定地表水中 41 种持久性有机污染物[J]. 环境卫生学杂志, 2019, 9(3): 280-286.
LU Yifu, QIU Tian, HU Xiaojian, *et al.* Determination of 41 persistent organic pollutants in surface water by automatic solid phase-extraction gas-chromatography high resolution-mass spectrometry [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2019, 9 (3) : 280-286 (in Chinese).
- [12] 李美萍,李蓉,王志娟,等. 气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱法测定水中 16 种痕量亚硝胺[J]. 分析化学, 2019, 47(2): 288-296.
LI Meiping, LI Rong, WANG Zhijuan, *et al.* Determination of 16 kinds of N-nitrosamines in water by gas chromatography-quadrupole-orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(2): 288-296 (in Chinese).
- [13] ANDRÉS-COSTA M J, ANDREU V, PICÓ Y. Analysis of psychoactive substances in water by information dependent acquisition on a hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometer [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1461: 98-106.
- [14] 胡小键,许宁,张森,等. 淮河江苏段水中有机氯农药污染特征分析[J]. 环境与健康杂志, 2016, 33(4): 332-334.
HU Xiaojian, XU Ning, ZHANG Miao, *et al.* Pollution characteristics of organochlorine pesticides in water of Jiangsu reach of Huaihe river basin [J]. Journal of Environment and Health, 2016, 33 (4) : 332-334 (in Chinese).
- [15] CASADO J, SANTILLO D, JOHNSTON P. Multi-residue analysis of pesticides in surface water by liquid chromatography quadrupole-orbitrap high resolution tandem mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1024: 1-17.
- [16] MASIÁ A, IBÁÑEZ M, BLASCO C, *et al.* Combined use of liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry and liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry in systematic screening of pesticides and other contaminants in water samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 761: 117-127.
- [17] DING S, CHU W. Recent advances in the analysis of nitrogenous disinfection by-products [J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2017, 14: 19-27.
- [18] LEE J H, OH J E. A comprehensive survey on the occurrence and fate of nitrosamines in sewage treatment plants and water environment [J]. Science of the Total Environment, 2016, 556: 330-337.
- [19] KRASNER S W, MITCH W A, MCCURRY D L, *et al.* Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: a review [J]. Water Research, 2013, 47(13): 4433-4450.
- [20] 陈溪,吴慈,王龙祥,等. 基于超高效液相色谱-高分辨质谱技术的水中 112 种药品和个人护理用品的高通量筛查和定量方法[J]. 色谱, 2018, 36(11): 1147-1157.
CHEN Xi, WU Ci, WANG Longxiang, *et al.* High-throughput screening and quantitative analysis method of 112 pharmaceutical and personal care products in water based on ultra-high performance liquid chromatography with high-resolution mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36 (11): 1147-1157 (in Chinese).
- [21] 王和兴,周颖,王霞,等. 超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱法筛查上海市生活饮用水和地表水中的雌激素水平[J]. 复旦学报(医学版), 2011, 38(5): 396-401, 406.
WANG Hexing, ZHOU Ying, WANG Xia, *et al.* Screening estrogens in drinking water and surface water of Shanghai City using ultra-performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. Fudan University Journal of Medical Sciences, 2011, 38 (5) : 396-401, 406 (in Chinese).
- [22] 程家兴,赵起越,李令军,等. 固相萃取/超高效液相色谱-质谱法筛查及检测养鱼河水中抗生素[J]. 分析测试学报, 2018, 37(3): 275-281.
CHENG Jiaxing, ZHAO Qiyue, LI Lingjun, *et al.* Screening and detection of antibiotics in fish pond water by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry with solid phase extraction [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37 (3) : 275-281 (in Chinese).
- [23] 张蓓蓓,胡冠九,赵永刚,等. 在线固相萃取-液相色谱-四极杆/飞行时间质谱法快速筛查水体中 60 种有机毒物[J]. 环境化学, 2018, 37(10): 2159-2170.
ZHANG Beibei, HU Guanjiu, ZHAO Yonggang, *et al.* Rapid screening and confirmation of 60 organic contaminants in water by online solid phase extraction and liquid chromatography-quadrupole/time-of-flight mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(10): 2159-2170 (in Chinese).

- [24] WOOD T P, PREEZ C D, STEENKAMP A, *et al.* Database-driven screening of South African surface water and the targeted detection of pharmaceuticals using liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 453-462.
- [25] LÓPEZ A, DUALDE P, YUSÀ V, *et al.* Retrospective analysis of pesticide metabolites in urine using liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2016, 160: 547-555.
- [26] MOSCHET C, PIAZZOLI A, SINGER H, *et al.* Alleviating the reference standard dilemma using a systematic exact mass suspect screening approach with liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Analytical chemistry*, 2013, 85(21): 10312-10320.
- [27] DEEB A A, STEPHAN S, SCHMITZ O J, *et al.* Suspect screening of micropollutants and their transformation products in advanced wastewater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 601/602: 1247-1253.
- [28] BAZ-LOMBA J A, REID M J, THOMAS K V. Target and suspect screening of psychoactive substances in sewage-based samples by UHPLC-QTOF [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 914: 81-90.
- [29] GAGO-FERRERO P, SCHYMANSKI E L, BLETSON A A, *et al.* Extended suspect and non-target strategies to characterize emerging polar organic contaminants in raw wastewater with LC-HRMS/MS [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12333-12341.
- [30] RUFF M, MUELLER M S, LOOS M, *et al.* Quantitative target and systematic non-target analysis of polar organic micro-pollutants along the river Rhine using high-resolution mass-spectrometry-identification of unknown sources and compounds [J]. *Water Research*, 2015, 87: 145-154.
- [31] WANG X, WANG J, ZHANG Y, *et al.* Characterization of unknown iodinated disinfection byproducts during chlorination/chloramination using ultrahigh resolution mass spectrometry [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 554/555: 83-88.
- [32] 云莉芬. 液相色谱串联高分辨质谱筛查鉴定未知卤代有机物的策略及应用研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2018.
- YUN Lifan. Strategy for the Screening and Identification of Unknown Halogenated Organic Compounds Based on Liquid Chromatography Tandem High Resolution Mass Spectrometry and the Application [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2018 (in Chinese).
- [33] MUZ M, OST N, KÜHNE R, *et al.* Nontargeted detection and identification of (aromatic) amines in environmental samples based on diagnostic derivatization and LC-high resolution mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2017, 166: 300-310.
- [34] BROECKER S, HERRE S, WÜST B, *et al.* Development and practical application of a library of CID accurate mass spectra of more than 2 500 toxic compounds for systematic toxicological analysis by LC-QTOF-MS with data-dependent acquisition [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 400: 101-117.
- [35] MARTÍNEZ-DOMÍNGUEZ G, PLAZA-BOLAÑOS P, ROMERO-GONZÁLEZ R, *et al.* Analytical approaches for the determination of pesticide residues in nutraceutical products and related matrices by chromatographic techniques coupled to mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2014, 118: 277-291.
- [36] WANG X, JIA R, SONG Y, *et al.* Determination of pesticides and their degradation products in water samples by solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 149: 104013.
- [37] 林必桂, 于云江, 向明灯, 等. 基于气相/液相色谱-高分辨率质谱联用技术的非目标化合物分析方法研究进展[J]. *环境化学*, 2016, 35(3): 466-476.
- LIN Bigui, YU Yunjiang, XIANG Mingdeng, *et al.* Advances in non-target analytical methods based on high-resolution mass spectrometry coupled to gas liquid chromatography [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(3): 466-476 (in Chinese).

作者简介:宋艳(1982-),女,山东蓬莱人,硕士,高级工程师,研究方向为水质检测技术。

E-mail:sdndsongyan@163.com

收稿日期:2020-08-12

修回日期:2020-10-12

(编辑:刘贵春)