



应用通讯#704424

利用EVOQ™ Elite LC-MS/MS分析饮用水中的微囊藻毒素

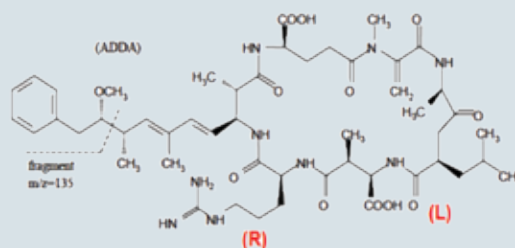
摘要

建立了应用EVOQ™ Elite三重四级杆质谱仪直接进样分析饮用水中微囊藻毒素的LC-MS/MS法。方法灵敏度可达到检测出水中0.05 ppb的藻毒素，方法重现性良好，RSD≤10% (n=7)，在0.05到50 ppb范围内线性极佳。

前言

微囊藻毒素 (MCs) 是一种藻类富营养化的湖泊和水库中，由蓝藻自然生成的环状多肽类物质 (图1)。众所周知，MCs对动物和人类具有肝毒性，所以世界卫生组织 (WHO) 已经建立了一个1 μg/L的标准来控制饮用水中MC-LR (蓝藻细菌的标记物) 的含量，这个限制值目前已经被很多国家应用。^[1,2]

本研究建立了一种直接进样的LC-MS/MS方法用于检测和定量饮用水中三种常见的蓝藻细菌毒素 (MC-LR, -YR, 和 -RR)。



MC Variants	R	L
MC-LR	Leucine	Arginine
MC-RR	Arginine	Arginine
MC-YR	Tyrosine	Arginine

图1 蓝藻细菌毒素MC-LR及其R和L端残基变化产生的变体MC-RR和MC-YR的结构式

实验

样品制备

微囊藻毒素MC-LR, YR和RR的混合标准溶液 (5 ug/mL 溶于甲醇) 购于Sigma-Aldrich公司, 用超纯水稀释制备0.05到50 ppb的标准系列溶液。

色谱条件 (Advance UHPLC)

- 色谱柱: ACE Excel 2 C18(100 mm x 2.1 mm i.d)
- 进样体积: 50 μ L
- 流速: 0.4 mL/min
- 柱温: 40 $^{\circ}$ C
- 流动相A: 0.1%甲酸水溶液
- 流动相B: 乙腈
- 梯度条件:
 - 0.00 min 30% B
 - 1.00 min 30% B
 - 7.00 min 95% B
 - 7.10 min 30% B
 - 10.00 min 30% B

质谱条件 (EVOQ Elite)

- 喷雾电压: +4500v
- 真空隔层加热电喷雾源 (VIP-HESI) 加热温度: 350 $^{\circ}$ C
- 加热气体流量: 50 unit
- 雾化气流量: 50 units
- 锥孔气温度: 200 $^{\circ}$ C
- 锥孔气流量: 15 units
- 主动排空: on
- 碰撞气: 氦气1.5 mTorr
- 优化MRM条件:
 - MC RR (MW: 1038): m/z 520>135 (CE=24 V)
 - MC LR (MW: 995): m/z 498>135 (CE=11 V)
 - MC YR (MW: 1045): m/z 523>135 (CE=9 V)

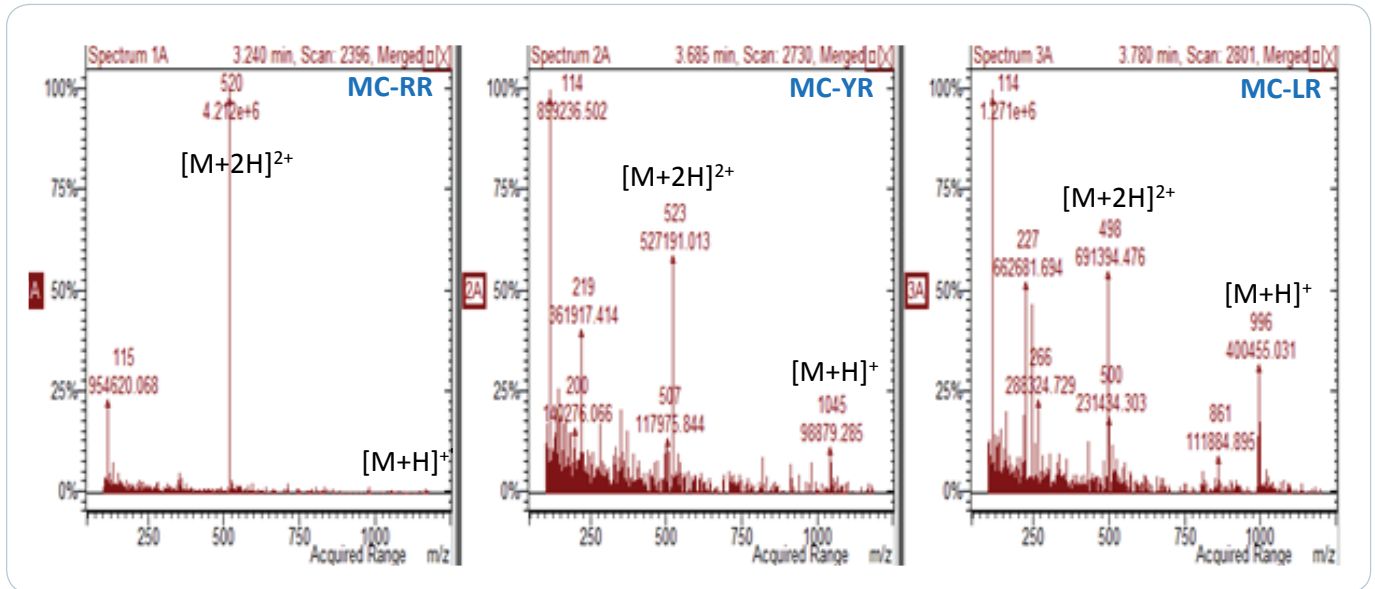


图2 MCs全扫描质谱图

结果与讨论

三种藻毒素的全扫描质谱图如图2所示, 主要特征离子为二价离子。由于他们的高灵敏度而被用于MRM方法建立中的前体离子。藻毒素都有共同的产物离子 m/z 135。[PhCH₂CH(OCH₃)]⁺是ADDA残基丢失甲氧基产生的。

通过LC-MS/MS法检验, 灵敏度达到可以检测水体中0.05 ppb的藻毒素, 重现性良好 (RSD≤10%, n = 7)。0.05 ppb的标准溶液的典型色谱图如图3所示, 表1为0.05 ppb的标准溶液重复进样7针的数据汇总。图4显示了在0.05到50 ppb 范围内藻毒素的标准曲线, 表明线性良好R²>0.997。

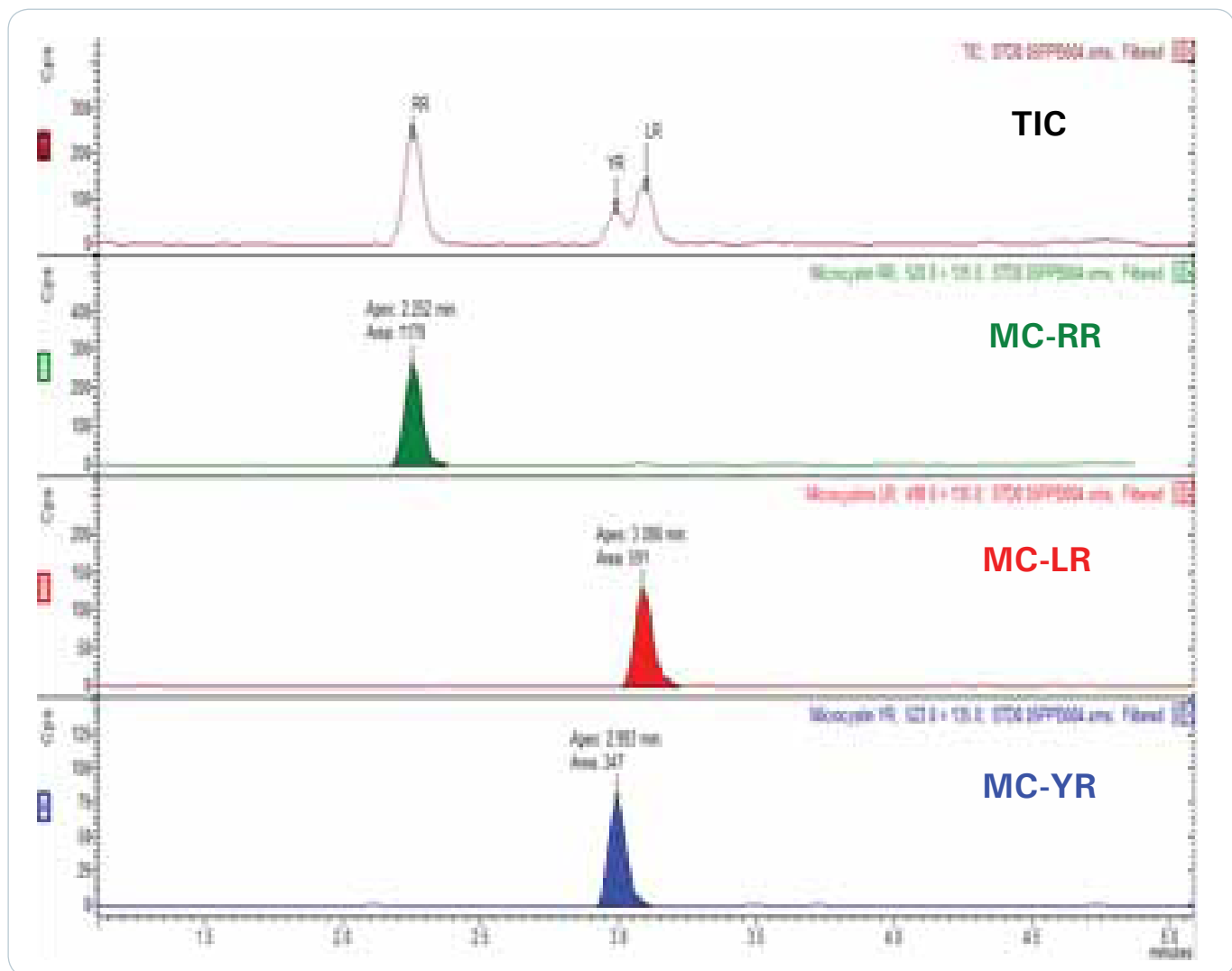


图3 0.05 ppb藻毒素混合标准溶液色谱图

结论

藻毒素LR, YR和RR在EVOQ™ Elite三重四极杆质谱系统上进行分析, 可覆盖三个数量级的动态范围(0.05–50 ppb)。该方法无疑符合了监测饮用水中的微囊藻毒素的需要。

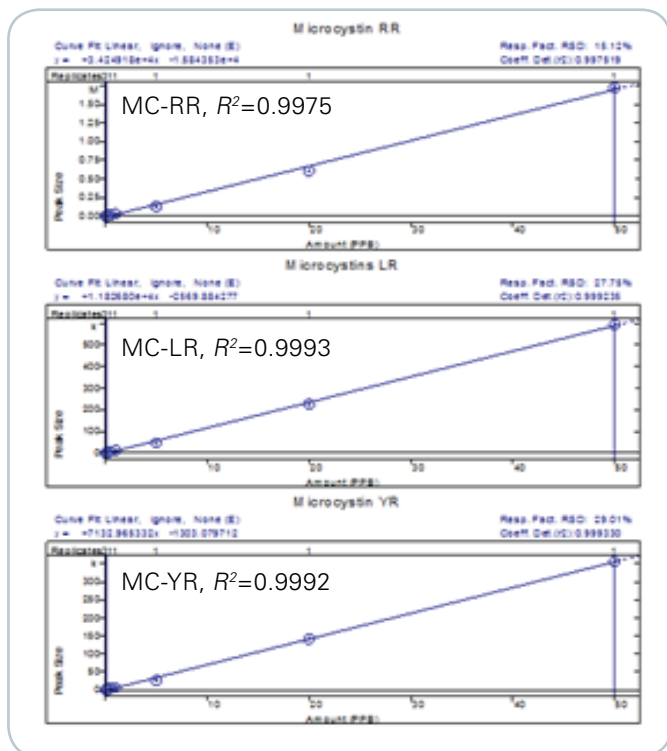


图4 藻毒素MCs的标准曲线

	MC-RR	MC-YR	MC-LR
Inj. #1	1246	300	478
Inj. #2	1239	364	584
Inj. #3	1396	340	620
Inj. #4	1157	345	585
Inj. #5	1166	339	527
Inj. #6	1189	318	585
Inj. #7	1147	384	487
Average	1220	341	552
Std. Dev.	87	28	55
%RSD	7.1	8.1	10

表1 0.05 ppb MCs的重现性

作者

KH Cha¹, Kefei Wang²

¹Chemical and Applied Market, Bruker Korea, Korea

²Chemical and Applied Market, Bruker Fremont, CA USA

参考文献

1. WHO. Guidelines for drinking water quality. second ed. Health Criteria and Other Supporting Information, vol. 2. World Health Organization, Geneva, 1998.
2. WHO, 1999, Toxic Cyanobacteria in Water : A guide to their public health consequences, monitoring and management, Chapter 13. Laboratory analysis of cyanotoxins

For research use only. Not for use in diagnostic procedures.

本产品仅用于研究, 不能用于诊断过程

● Bruker Daltonik GmbH

Bremen · Germany
Phone +49 (0)421-2205-0
Fax +49 (0)421-2205-103
sales@bdal.de

www.bruker.com/ms

Bruker Daltonics Inc.

Billerica, MA · USA
Phone +1 (978) 663-3660
Fax +1 (978) 667-5993
ms-sales@bdal.com

Bruker Daltonics Inc.

Fremont, CA · USA
Phone +1 (510) 683-4300
Fax +1 (510) 490-6586
ms-sales@bdal.com