

分散固相萃取-气相色谱-三重四级杆串联质谱法 测定肉制品中15种有机磷酸酯

李海霞, 陈克云, 鞠香, 梁秀清, 田其燕, 李洁, 李霞, 王艳丽, 崔玉花, 刘艳明^{*}
(山东省食品药品检验研究院, 国家市场监督管理总局重点实验室(肉及肉制品监管技术),
产业技术基础公共服务平台, 山东济南 250101)

摘要: 该研究基于分散固相萃取-气相色谱-三重四级杆串联质谱法建立了检测肉制品中15种有机磷酸酯的分析方法。试样中有机磷酸酯经乙腈提取, 增强型基质去除吸附剂EMR-Lipid净化, HP-5MS色谱柱分离, 采用GC-MS/MS动态多反应离子监测模式进行测定, 基质匹配外标法定量。研究表明, 15种有机磷酸酯的目标化合物在21 min内即可完成色谱分离和分析, 并且目标物在0.01~100 ng/mL范围内线性关系良好, 相关系数均大于0.999。在1.25、12.5、25 ng/g 3个不同质量浓度加标水平下的15种有机磷酸酯平均加标回收率为72.8%~123.8%, 相对标准偏差($n=6$)为1.6%~14.7%。方法检出限为0.25~0.40 ng/g, 定量限为0.80~1.25 ng/g。将该方法应用到市售的70份肉制品样品中, 结果显示, 58份样品检测到7种有机磷酸酯, 检出率82.8%, 其中检出率较高的三种有机磷酸酯分别为磷酸三(2-氯-1-(氯甲基)乙基)酯、磷酸三(2-氯乙基)酯和磷酸三苯酯。该研究建立的方法具备操作简单、快速、净化效果好等优势, 可用于肉制品中15种有机磷酸酯的快速检测。

关键词: 分散固相萃取; 气相色谱-三重四级杆串联质谱; 肉制品; 有机磷酸酯; EMR-Lipid

文章编号: 1673-9078(2024)10-379-388

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.10.1096

Determination of 15 Organophosphate Esters in Meat Products by Dispersive Solid Phase Extraction-gas Chromatography-triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry

LI Haixia, CHEN Keyun, JU Xiang, LIANG Xiuqing, TIAN Qiyun, LI Jie,
LI Xia, WANG Yanli, CUI Yuhua, LIU Yanming^{*}

(Shandong Institute for Food and Drug Control, Key Laboratory of Supervising Technology for Meat and Meat Products for State Market Regulation, Industrial Technology Foundation Public Service Platform, Jinan 250101, China)

Abstract: In this study, an analytical method for the determination of 15 organophosphate esters (OPEs) in meat

引文格式:

李海霞,陈克云,鞠香,等.分散固相萃取-气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定肉制品中15种有机磷酸酯[J].现代食品科技,2024,40(10):379-388.

LI Haixia, CHEN Keyun, JU Xiang, et al. Determination of 15 organophosphate esters in meat products by dispersive solid phase extraction-gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(10): 379-388.

收稿日期: 2023-09-13

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目(SDSJKJ202309); 山东省药品监督管理局科研项目(SDNMPAFZLS202301)

作者简介: 李海霞(1989-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品安全检测与科研, E-mail: 740611880@qq.com

通讯作者: 刘艳明(1981-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 食品安全检测与科研, E-mail: msymlu@163.com

products was established based on dispersive solid phase extraction-gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). The organophosphates in the sample was extracted with acetonitrile, purified with enhanced matrix removal adsorbent (enhanced matrix removal-lipid, EMR-Lipid), separated by HP-5MS column, determined by GC-MS/MS dynamic multi-reaction ion monitoring (dMRM) mode, and quantified by the matrix matching external standard method. The results showed that chromatographic separation and analysis of 15 OPEs were completed within 21 min, and good linear relationship of the target substances was obtained in the range of 0.01~100 ng/mL, with the correlation coefficients greater than 0.999. The average spike recoveries of 15 kinds of organic phosphate esters at different spiking levels (1.25, 12.5 and 25 ng/g) were 72.8%~123.8%, with the relative standard deviations (RSDs) ($n=6$) being 1.6%~14.7%, the detection limit (LOD) of the method being 0.25~0.40 ng/g and the limit of quantification (LOQ) being 0.80~1.25 ng/g. The method was applied to 70 commercial meat products samples. The results showed that 7 organophosphate esters were detected in 58 samples with a detection rate of 82.8%. Among which, the three organophosphate esters with higher detection rates were tri (2-chloro-1-(chloromethyl) ethyl) phosphate, tri (2-chloro-ethyl) phosphate and triphenyl phosphate. The method established in this study has the advantages of simple operation, high speed and good purification effect, and can be used for the rapid detection of 15 organophosphate esters in meat products.

Key words: dispersed solid phase extraction; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; meat products; organophosphate ester; EMR-Lipid

随着多溴联苯醚类溴代阻燃剂逐步被禁用^[1], 有机磷酸酯 (Organophosphate Esters, OPEs) 被广泛应用成为新兴替代型增塑剂和阻燃剂^[2]。作为物理添加并未发生化学键合作用的一类添加剂, OPEs 的持续生产和使用使其在环境中呈全球性分布。研究表明, OPEs 具有较强的生物毒害性^[3]和环境持久性^[4], 能抑制细胞活力^[5], 对激素产生干扰作用^[6,7], 具有神经毒性^[8,9]和生殖发育毒性^[10,11]。由于其潜在的危害性, 国内外相继出台了食品包装材料中限制其使用的标准及法规, 而关于食品中 OPEs 我国还未制定相关的限量要求。

目前, OPEs 的研究大多集中在空气^[12]、灰尘^[13]、水体^[14,15]及淤泥沉淀物^[16,17]等环境介质以及海洋生物^[18,19]和食品接触材料^[20,21]中, 肉制品中 OPEs 的检测方法鲜有报道。2015 年 Poma 等^[22]在分析瑞典 12 类食品 (含肉制品) 中 OPEs 时, 建立了采用乙腈提取, 分散固相萃取 (Z-Sep) 净化, GC-EI/MS 分析, 基质匹配内标法定量的检测技术。2019 年 Han 等^[23]在分析美国食品 (肉类和鱼肉) 中 OPEs 时, 建立了样品经乙腈提取, QuEChERS 净化, 以及全自动固相萃取分析系统净化, 采用 GC-MS/MS 和 UHPLC-MS/MS 测定, 基质匹配内标法定量的检测方法。同时, He 等^[24]和 Zhang 等^[25]也分别建立了采用 LC-MS/MS、GC-MS/MS 对肉类中 OPEs 分析测定的方法。

研究发现, OPEs 常存在脂质含量较高的食品

样品中^[20], 但因食品基质复杂多样, 检测过程干扰物较多、定量准确度性较差等问题, 及食品中 OPEs 常以痕量级别存在, 导致食品中 OPEs 很难被发现和检测。有机磷酸酯的相关检测方法主要集中在气相色谱质谱法 GC-MS^[22]、气相色谱-串联质谱法 GC-MS/MS^[23,26]和液相色谱-串联质谱法 LC-MS/MS^[23,27-29]。LC-MS/MS 对分子量大、不易挥发的 OPEs 具有较好的电离分析等优点, 目前, OPEs 的检测分析多以 LC-MS/MS 为主, 但 LC-MS/MS 在同分异构体分析上效果不大理想, 且分析复杂样品时存在严重基质干扰, 灵敏度较低等局限性^[4]。GC-MS/GC-MS/MS 能分离同分异构体, 具有标准谱库、定性能力强大等优势, 是目前典型 OPEs 分析中应用最多的方法。

本文拟发展肉制品中高效脂质去除的前处理方法, 结合 GC-MS/MS, 对肉制品中 15 种检出率较高的典型 OPEs 进行测定, 建立灵敏度高, 准确性好的检测技术, 能够满足肉制品中痕量 OPEs 准确定量分析要求。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

Agilent 8890-7010B 气相色谱-三重四级杆串联质谱仪, 美国 Agilent 公司; 涡旋混合器-MS3, 德国 IKA 公司; 氮吹仪-N-EVAP116, 美国

Organomation 公司；超声清洗机 -KQ-800DE，昆山市超声仪器有限公司；离心机 -3-18KS，德国 Sigma 公司；电子天平 -SQP 型（感量 0.01 g），北京赛多利斯天平有限公司。色谱柱 -HP-5MS（30 m×0.25 mm×0.25 μm），美国 Agilent 公司。

1.2 试剂与材料

氯化钠（分析纯），国药集团化学试剂有限公司；乙腈（色谱纯），德国默克有限公司；EMR-Lipid 增强型脂质去除净化管、PSA 净化管（150 mg）和 PSA/C18 净化管（150 mg+150 mg），美国 Agilent 公司。标准品：磷酸三异丁酯和磷酸三正戊酯（纯度≥99.8%），广州佳途科技股份有限公司；其余 13 种有机磷酸酯标准品（纯度≥93.0%），北京曼哈格生物科技有限公司；肉制品（扒鸡、熏煮香肠、酱卤肉等 70 份）：市售。

1.3 标准溶液的配制

混合标准储备溶液：准确称取 15 种有机磷酸酯标准品各 10 mg 至 10 mL 容量瓶中，用乙酸乙酯溶解，并稀释至刻度，配制成质量浓度为 1 000 ng/mL 的标准储备液。

基质标准工作溶液：分别移取有机磷酸酯标准储备溶液适量，用阴性样品提取净化液配制成含质量浓度为 0.01、0.5、1、5、10、50、100 ng/mL 的系列标准工作溶液，现用现配。

1.4 前处理方法

提取：称取（2±0.01）g 试样于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 乙腈溶液，涡旋 1 min，超声提取 5 min，加入 0.5 g 氯化钠，涡旋 1 min，超声 10 min，8 000 r/min 离心 5 min，上清液待净化。

净化与浓缩：移取上清液 4 mL 到 EMR-lipid 净化管中（预先用 3 mL 水活化），涡旋 1 min，8 000 r/min 离心 5 min。取全部净化液至 15 mL 离心管中，加入 0.5 g 氯化钠，涡旋 1 min，8 000 r/min 离心 5 min。将 2 mL 净化液转移至 15 mL 离心管中，在 40 °C 水浴条件下氮吹至近干，加入 1.0 mL 乙酸乙酯复溶，供 GC-MS/MS 测定。

空白按上述前处理步骤进行。

1.5 仪器条件

1.5.1 气相色谱条件

进样量：1.0 μL；进样模式：不分流；进样口温

度：280 °C；载气：氦气，流量：1 mL/min；程序温度：50 °C 保持 1 min，40 °C/min 升温至 180 °C，15 °C/min 升温至 300 °C 保持 4 min。

1.5.2 质谱条件

离子化模式：电子轰击离子源（Electron Ionization, EI, 70 eV）；采集模式：动态多反应监测模式（dMRM）；四级杆温度：150 °C；传输线温度：290 °C；离子源温度：320 °C；溶剂延迟时间：3 min。15 种化合物信息及质谱参数见表 1。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的优化

2.1.1 提取溶剂的选择

在经典的 QuEChERS 分析方法中，常用萃取溶剂为纯乙腈，一方面是由于乙腈这种溶剂能有效提取极性较宽范围内的目标物^[30]，另一方面是因为能被乙腈共提取的脂肪杂质较少^[31]。本研究研究的肉制品基质作为动物源性食品，含有大量的蛋白质和脂肪，由于乙腈具有沉淀蛋白及对不同极性目标化合物均有一定的溶解能力特性，故选择乙腈作为提取溶剂。

2.1.2 分散固相萃取净化条件的确定

肉制品是一种脂肪含量较高的食品，如果共萃取目标物中存在较多脂肪杂质，这不仅会干扰目标物的精确分析，也会对仪器造成损耗缩短仪器使用寿命，因此，脂类基质的去除是动物源食品残留分析的关键。本研究考察了 PSA（150 mg）、PSA/C18（150 mg+150 mg）和 EMR-Lipid 三种吸附剂对样品提取液的净化效果。三种净化液的总离子流色谱图见图 1a。PSA 主要去除极性物质，包括有机酸、极性色素和脂肪酸。C18 能去除非极性干扰物质及脂类物质。EMR-Lipid 是一种新型吸附材料，其作用机理是基于体积排阻和吸附剂与脂质的长脂肪链官能团之间的疏水相互作用来选择性除去样品萃取物中脂质^[32,33]。由图 1a 可以看出，EMR-Lipid 作为吸附剂时，样品总离子流色谱图的背景干扰明显要低于其它两种吸附剂，且经 EMR-Lipid 吸附剂净化后的样品总离子流色谱图基线整体更加平稳。

表 1 15种有机磷酸酯信息及质谱参数

Table 1 Information and mass spectrometry parameters of 15 kinds of organic phosphate esters

序号	名称	简称	CAS 号	定量离子对 (碰撞电压/eV)	定性离子对 (碰撞电压/eV)	保留时间 /min
1	磷酸三甲酯	TMP	512-56-1	110>79(10)	110>47(30) 80.1>78.9(5)	3.825
2	磷酸三乙酯	TEP	78-40-0	155>99.1(10)	99>81(20) 127>99.1(5)	5.535
3	磷酸三丙酯	TPrP	513-08-6	99>81(20)	99>62.9(40) 141>99(5)	7.423
4	磷酸三异丁酯	TiBP	126-71-6	99>81(20)	99>63.1(40) 139>99(10)	8.312
5	磷酸三丁酯	TnBP	126-73-8	99>81(20)	99>63.1(40) 155>99.1(5)	9.109
6	磷酸三(2-氯乙基)酯	TCEP	115-96-8	143>116.9(10)	205>63(20) 143>80.9(25)	9.860
7	磷酸三正戊酯	TPeP	2528-38-3	99>80.9(10)	169>98.9(5) 169>80.9(35)	11.011
8	磷酸三(2-氯-1-(氯甲基)乙基)酯	TDCP	13674-87-8	190.7>74.9(10)	208.6>98.9(5) 190.7>57.1(15)	15.384
9	磷酸三(2-丁氧基乙基)酯	TBEP	78-51-3	125>98.9(10)	125>45.1(20) 125>80.9(30)	16.182
10	磷酸三苯酯	TPhP	115-86-6	215>168(20)	325>77(40) 215>139(45)	16.269
11	磷酸二苯异辛酯	DPOP	1241-94-7	251>77.1(35)	251>153.1(15) 249>169(20)	16.563
12	磷酸三(2-乙基己基)酯	TEHP	78-42-2	99>81(20)	99>63(4) 112>81.9(10)	16.985
13	磷酸三邻甲苯酯	ToTP	78-30-8	165>164(30)	368>165.1(45) 277>178.1(30)	18.678
14	磷酸三间甲苯酯	TMCP	1330-78-5	243>195.1(30)	367>91(40) 368>165.1(40)	19.807
15	磷酸三对甲苯酯	TCP	78-32-0	261>243(10)	261>196.1(25) 367>91(35)	20.607

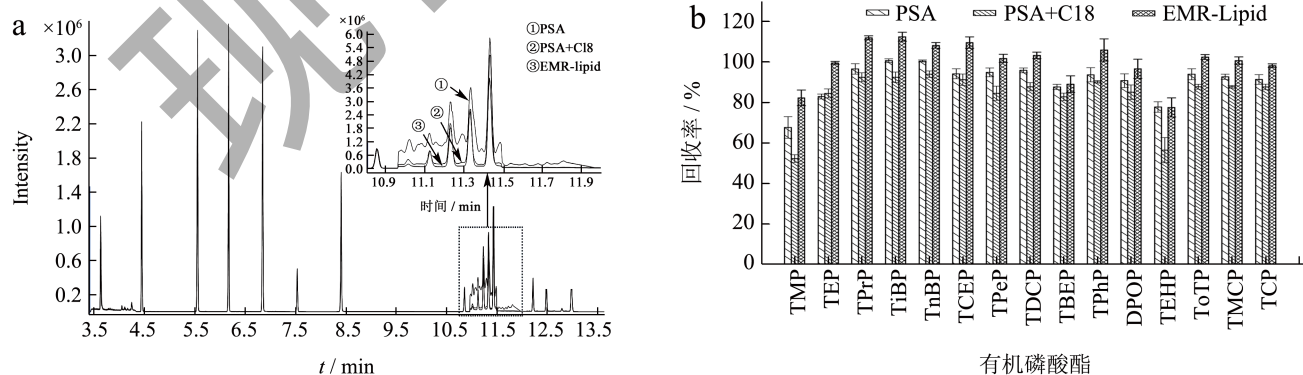


图 1 不同吸附剂对 15 种 OPEs 净化的总离子流色谱图 (a) 及回收率的影响 (b)

Fig.1 Effect of different dispersive solid phase extractants on total ion flow chromatograms purified by 15 organophosphate esters (a) and effect of different adsorbents on recovery rate of 15 kinds of organophosphate esters (b)

本实验同时考察了三种吸附材料对 15 种 OPEs 的回收率。在空白样品中添加质量浓度为 25 ng/g 标准混合溶液, 对比三种净化方式的回收率, 见图 1b。回收率实验结果显示, EMR-Lipid 净化后各目标化合物回收率明显高于其他两种净化方式, 回收率达到 77.6%~111.9%。由此可看出, EMR-Lipid 既能高选择性、高效地去除脂质, 且不造成目标物损失, 因此, 本实验选择 EMR-Lipid 作为最终的净化吸附剂。

2.1.3 复溶溶剂的选择

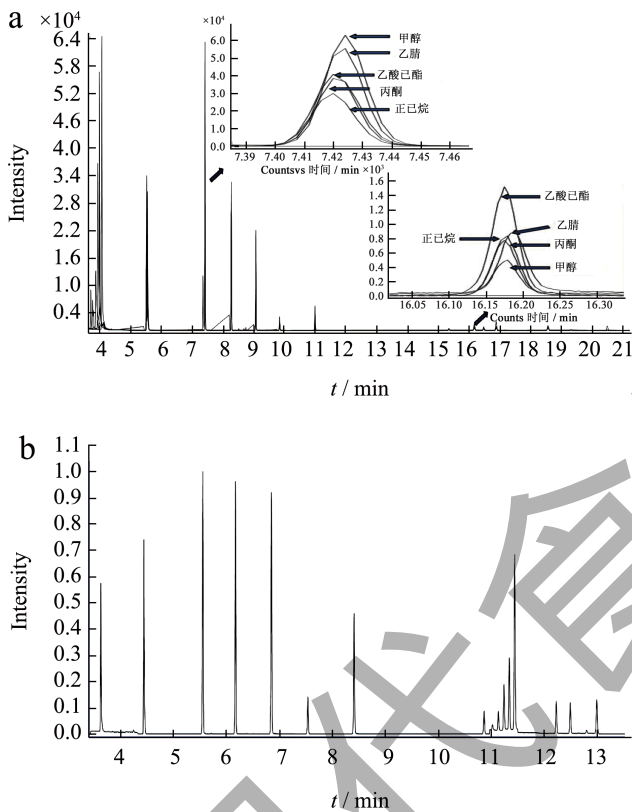


图2 不同溶剂对 15 种有机磷酸酯总离子流色谱图的影响 (a) 及 15 种有机磷酸酯的总离子流色谱图 (100 ng/mL) (b)

Fig.2 Effect of different solvents on total ion flow chromatograms of 15 organophosphate esters (a) and total ion flow chromatogram of 15 kinds of organophosphate esters (100 ng/mL) (b)

本研究发现, 溶剂种类对高沸点部分 OPEs 的信号响应强度存在差异影响, 为提高痕量 OPEs 检测的灵敏度、准确度, 因此, 需使用恰当的复溶溶剂。本研究分别考察了 100 ng/mL 质量浓度条件下不同复溶溶剂 (正己烷、丙酮、乙腈、甲醇、乙酸乙酯) 对各目标化合物质谱响应的差异影响分析 (见图 2a)。结果表明, 乙酸乙酯作为复溶溶

剂时各目标化合物质谱响应强度最高, 因此, 选择乙酸乙酯来作为最终的复溶溶剂。

2.2 仪器条件的优化

通过全扫描模式对 15 种 OPEs 的标准溶液进行定性分析, 优化母离子、子离子、碰撞能, 采用 dMRM 模式对 15 种 OPEs 进行采集。15 种 OPEs 的质谱参数、保留时间见表 1, 基质匹配混合标准溶液的总离子流色谱图见图 2b。

2.2.1 进样口温度的优化

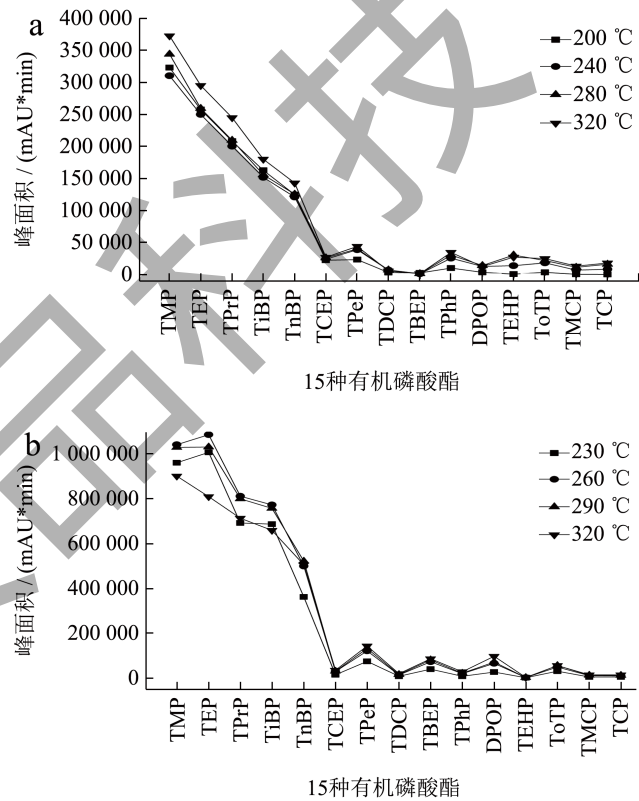


图3 不同进样口温度下 15 种有机磷酸酯的峰面积折线图 (100 ng/mL) (a) 及不同离子源温度下 15 种有机磷酸酯的峰面积折线图 (100 ng/mL) (b)

Fig.3 Peak area line chart of 15 kinds of organophosphate esters at different inlet temperature (100 ng/mL) (a) and peak area line chart of 15 organophosphate esters at different ion source temperature (100 ng/mL) (b)

本实验中 15 种 OPEs 沸点在 197~430 °C 之间, 相差较大, 若 GC-MS/MS 进样口温度不足, 气化效果不理想, 将导致目标物出峰效果不理想。本研究比较了不同进样口温度 (200、240、280、320 °C) 下 15 种 OPEs 总离子流图的响应 (100 ng/mL 质量浓度条件下), 结果表明, 前

6 种 OPEs (TMP、TEP、TPrP、TiBP、TnBP、TCEP) 化合物响应几乎无差别, 从第 7 种化合物 (TPeP) 开始随进样口温度升高, 化合物 TPeP、TDCP、TBEP、TPhP、DPOP、TEHP、ToTP、TMCP、TCP 的响应随之升高, 图 3a 为 15 种 OPEs 化合物在不同进样口温度下的峰面积折线图, 可看出, 进样口温度在 280 °C 与 320 °C 相差不大, 但考虑到进样口温度过高时色谱柱固定相容易流失, 最终选择 280 °C 作为进样口温度 (见图 3a)。

2.2.2 离子源温度的优化

本研究在建立定量标准曲线时发现, 出峰时间较早的化合物线性关系良好, 出峰时间较晚的化合物线性关系较差, 且在一定标准曲线浓度范围内, 标准曲线的最高点浓度越高, 标准曲线线性关系越差, 并成二次拟合, 有研究认为可能是因为 OPEs 在离子源中的离子化效率随浓度增加而增大导致^[34]。因此, 本研究考察了不同离子源温度对质谱响应和标准曲线的影响, 离子化温度优化范围为 230~320 °C (230、260、290、320 °C)。

结果表明, 提高离子化温度, 校准曲线线性关系良好, 而且对于部分化合物峰形也得到明显改善, 可见, 离子源温度对有机磷酸酯的质谱响应和线性关系影响较大。但对于有些化合物质谱响应并没有明显的升高趋势, 反而在 320 °C 的离子化温度下该化合物质谱响应有降低趋势 (见图 3b)。通过综合考虑, 最终将离子源温度设置为 320 °C。

2.3 定量方式的考察

本文通过测定溶剂标准曲线和基质匹配的空白提取液标准曲线的斜率来评价基质效应, $ME = \text{基质匹配标准溶液斜率} / \text{溶剂标准溶液斜率}$ 。

基质效应 (ME) 在气相系统中主要表现为“基质诱导色谱响应增强现象”, 即基质增强效应^[35]。基质增强效应不能彻底消除只能通过合适的净化方法和优化进样方式等手段减少^[35]。本研究过程中发现, 肉制品中 OPEs 的测定存在基质增强效应 (见表 2), Poma 等^[22]的研究报道也证实了这一点; 为克服基质效应, 常见的基质效应消除手段有: 基质匹配标准曲线法、采用性质相近或稳定同位素内标法、减小进样量等^[36]。其中, 基质匹配标准曲线法具有成本低, 效果良好, 而且可操作性强, 易于获得的特点。因此本研究使用配制基质匹配标准曲线的方法降低基质效应。

2.4 方法学参数

2.4.1 线性范围、方法检出限与定量限

实验采用空白样品提取液配制 15 种基质匹配的 OPEs 标准溶液。按照该研究建立的仪器方法进行分析后, 以 15 种 OPEs 的质量浓度为横坐标 (X), 峰面积为纵坐标 (Y), 绘制标准曲线, 得到线性方程。结果表明, 在 0.01~100 ng/mL 范围内, 各 OPEs 呈良好的线性关系, 且相关系数均大于 0.999, 符合定量要求。向空白样品中添加不同水平浓度的目标化合物, 以信噪比 ($S/N \geq 3$) 对应的添加水平作为检出限, $S/N \geq 10$ 对应的添加水平作为定量限。其中, 化合物 TMP、TEP、TPrP、TiBP、TnBP、TPeP、TEHP 方法检出限为 0.25 ng/g, 定量限为 0.80 ng/g; 化合物 TCEP、TDCP、TBEP、TPhP、DPOP、ToTP、TMCP、TCP 方法检出限为 0.40 ng/g, 定量限为 1.25 ng/g 结果见表 2。

2.4.2 精密度及准确度

在最优实验条件下, 对 15 种 OPEs 的空白样品添加 3 个不同质量浓度水平的标准混合溶液进行加标实验, 各加标水平平行测定 6 次。结果表明, 15 种 OPEs 的平均加标回收率在 72.8%~123.8% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 1.6%~14.7% 之间。方法的精密度和准确性满足肉制品中 15 种有机磷酸酯的检测要求。见表 3。

2.5 实际样品的测定

对 70 份肉制品中 15 种 OPEs 的含量应用本研究建立的方法进行检测分析, 结果显示, 58 份样品共检出 7 种 OPEs, 检出率为 82.8%。检出率较高的三种 OPEs 分别为 TDCP (1.1~375.7 ng/g ww)、TCEP (2.3~50.9 ng/g ww) 和 TPhP (2.5~32.4 ng/g ww)。其中, TDCP 有 50 个样品检出; TCEP 有 24 个样品检出; TPhP 22 个样品检出。分别低于 Ma 等^[37]报道的肉 (鸡肉和鸭肉) 中 OPEs 检出水平 (TCEP : 33.7~162 ng/g lw 和 TPhP : ND-209 ng/g lw)。此外, TEP (6.2~220.7 ng/g ww) 有 4 个样品检出; DPOP (1.4~6.8 ng/g ww) 3 个样品检出; TiBP (1.7~27.4 ng/g ww) 2 个样品检出; TMP (1.6 ng/g ww) 1 个样品检出。与 He 等^[38]报道的肉 (猪、鸡和牛肉) 中 OPEs 检出水平 (TEP : ND-14.8 ng/g ww、TiBP (20.1~370 ng/g ww、TMP (ND-50.0 ng/g ww) 相比, TEP 数值略高, TiBP 和 TMP 数值略低。其它 8 种 OPEs 均未在肉制品中检出。实际样品中 OPEs 测定结果及与文献资料对比数据详见下表 4。

表 2 15种有机磷酸酯的线性方程、相关系数、检出限、定量限和基质效应

Table 2 Linear equations, correlation coefficient, detection limit, quantification limit and matrix effects of 15 kinds of organophosphate esters

化合物	线性方程	相关系数	检出限/(ng/g)	定量限/(ng/g)	基质效应/%
磷酸三甲酯	$Y=7\ 780\ 233X+43\ 113$	0.999 3	0.25	0.80	1.1
磷酸三乙酯	$Y=6\ 749\ 217X+43\ 609$	0.999 3	0.25	0.80	1.3
磷酸三丙酯	$Y=13\ 930\ 677X+78\ 968$	0.999 5	0.25	0.80	1.7
磷酸三异丁酯	$Y=15\ 560\ 090X+598\ 247$	0.999 8	0.25	0.80	2.0
磷酸三丁酯	$Y=16\ 378\ 616X+7\ 696$	0.999 9	0.25	0.80	2.8
磷酸三(2-氯乙基)酯	$Y=1\ 747\ 264X+5\ 146$	0.999 9	0.40	1.25	2.7
磷酸三正戊酯	$Y=14\ 852\ 762X-49\ 001$	0.999 7	0.25	0.80	5.2
磷酸三(2-氯-1-(氯甲基)乙基)酯	$Y=1\ 157\ 967X+694$	0.999 9	0.40	1.25	4.9
磷酸三(2-丁氧基乙基)酯	$Y=971\ 403X-6\ 460$	0.999 5	0.40	1.25	16.6
磷酸三苯酯	$Y=2\ 221\ 516X+2\ 714$	0.999 9	0.40	1.25	2.3
磷酸二苯异辛酯	$Y=7\ 031\ 853X-12\ 423$	0.999 9	0.40	1.25	9.4
磷酸三(2-乙基己基)酯	$Y=15\ 401\ 822X-46\ 520$	0.999 9	0.25	0.80	10.8
磷酸三邻甲苯酯	$Y=1\ 632\ 314X+983$	0.999 9	0.40	1.25	2.1
磷酸三间甲苯酯	$Y=770\ 635X-840$	0.999 9	0.40	1.25	3.2
磷酸三对甲苯酯	$Y=701\ 769X-1\ 228$	0.999 8	0.40	1.25	2.9

表 3 肉制品中15种有机磷酸酯的添加回收率和精密度(%)

Table 3 Average recoveries and RSDs of 15 kinds of organophosphate esters in meat sample matrices (n=6)

化合物	1.25 ng/g		12.5 ng/g		25 ng/g	
	回收率	RSDs	回收率	RSDs	回收率	RSDs
磷酸三甲酯	86.4	11.2	88.3	10.6	85.8	5.8
磷酸三乙酯	86.0	3.8	75.5	8.3	119.5	8.9
磷酸三丙酯	92.8	14.2	92.8	6.0	123.3	5.5
磷酸三异丁酯	107.4	14.7	80.0	7.1	123.8	4.7
磷酸三丁酯	109.4	7.2	100.8	2.7	119.0	3.0
磷酸三(2-氯乙基)酯	117.8	7.9	119.6	5.5	121.7	4.2
磷酸三正戊酯	98.0	1.9	102.3	3.4	101.2	3.4
磷酸三(2-氯-1-(氯甲基)乙基)酯	89.8	7.4	95.4	4.2	108.2	5.3
磷酸三(2-丁氧基乙基)酯	86.2	4.9	101.5	3.0	77.2	9.4
磷酸三苯酯	93.7	5.2	110.0	5.3	110.5	4.8
磷酸二苯异辛酯	89.5	1.9	102.7	2.7	94.5	7.3
磷酸三(2-乙基己基)酯	89.2	4.2	86.1	4.3	72.8	10.0
磷酸三邻甲苯酯	99.6	1.6	107.3	7.0	100.5	4.3
磷酸三间甲苯酯	100.1	5.2	105.6	5.4	100.3	5.3
磷酸三对甲苯酯	105.6	7.2	108.5	5.6	99.7	5.6

表 4 实际样品中15种有机磷酸酯的测定结果及与其他文献数据对比

Table 4 Determination results of 15 kinds of organophosphate esters in actual samples and comparison with data from other literatures

参考文献	食品种类	Unit	检出情况汇总						
			TCEP	TMP	TEP	TiBP	TPhP	TDCP	DPOP
本研究	肉制品 (扒鸡、熏煮香肠、酱卤肉)	ng/g ww	2.3~50.9	1.6	6.2~220.7	1.7~27.4	2.5~32.4	1.1~375.7	1.4~6.8
[37]	鸡肉、鸭肉	ng/g lw	33.7~162	ND*	ND	—	ND-209	—	—
	猪肉		11.1~116	0.69~50.0	ND-8.02	20.1~141	2.64~36.4	—	—
[38]	鸡肉	ng/g lw	9.31~135	1.59~15.6	0.94~9.52	28.6~262	3.76~92.1	—	—
	牛肉		15.3~123	ND-18.2	2.39~14.8	23.9~370	3.82~44.4	—	—

注: *ND: 未检出。*ww: 湿重。*lw: 脂重。

3 结论

本研究提出了一种测定肉制品中 15 种 OPEs 的分析方法。该方法在分散固相萃取净化基础上, 采用气相色谱-三重四级杆串联质谱法进行测定。乙腈作为提取溶剂, EMR-Lipid 作为吸附剂, 方法学验证表明所建立的方法具有良好的线性范围、较低的检出限、较高的准确度和精密度, 是一种快速、高效的分析方法, 适用于肉制品中 OPEs 的测定。将其应用于 70 份市售肉制品样品的分析中, 其中, 58 份样品共检出 7 种 OPEs, 质量浓度范围 LOQ~375.7 ng/g ww, 通过比对, 本文与已报道的肉类样品中的 OPEs 检出值质量浓度相似。本研究首次将 EMR-Lipid 作为吸附剂应用到肉制品中的 OPEs 测定, 具有高选择性、高效去除脂质的优势, 能准确且快速地监测肉制品中 OPEs 的迁移情况, 为肉制品中 OPEs 的风险监测和风险评估提供有力技术支持。

参考文献

- [1] REEMTSMA T, QUINTANA J B, RODIL R, et al. Report of the conference of the parties of the stockholm convention on persistent organic pollutants on the work of its fourth meeting; united nations environment programme: stockholm convention on persistent organic pollutants: geneva, 2009 [C]// Trends in Analytical Chemistry, 2008: 727-737.
- [2] 李旭. 室内外灰尘中 PAEs 和 OPEs 的污染特征及健康风险评估 [D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2021.
- [3] 魏莱, 肖芳. 有机磷阻燃剂生物毒性及相关机制 [J]. 卫生研究, 2023, 52(1): 160-167.

- [4] 廖梓聪, 李会茹, 杨愿愿, 等. 有机磷酸酯 (OPEs) 的环境污染特征、毒性和分析方法研究进展 [J]. 环境化学, 2022, 41(4): 1193-1215.
- [5] AN J, HU J W, SHANG Y, et al. The cytotoxicity of organophosphate flame retardants on hep2, a549 and caco-2 cells [J]. Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2016, 51(11): 980-988.
- [6] PELLETIER G, RIGDEN M, WANG G S, et al. Comparison of tris (2-ethylhexyl) phosphate and di (2-ethylhexyl) phosphoric acid toxicities in a rat 28-day oral exposure study [J]. Journal of Applied Toxicology, 2020, 40(5): 600-618.
- [7] REN X M, CAO L Y, YANG Y, et al. *In vitro* assessment of thyroid hormone receptor activity of four organophosphate esters [J]. Journal of Environmental Sciences (China), 2016, 45: 185-190.
- [8] JAREMA K A, HUNTER D L, SHAFFER R M, et al. Acute and developmental behavioral effects of flame retardants and related chemicals in zebrafish [J]. Neurotoxicol Teratol, 2015, 52(Pt B): 194-209.
- [9] DISHAW L V, POWERS C M, RYDE I T, et al. Is the penta BDE replacement, tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP), a developmental neurotoxicant? studies in PC12 cells [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2011, 256(3): 281-289.
- [10] MEEKER J D, STAPLETON H M. House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters [J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(3): 318-323.
- [11] KANDA K, ITO S, KOH D H, et al. Effects of tris(2-chloroethyl) phosphate exposure on chicken embryos in a shell-less incubation system [J]. Ecotoxicology and Environmental

- Safety, 2021, 207: 111263.
- [12] HOU M M, FANG J L, SHI Y L, et al. Exposure to organophosphate esters in elderly people: Relationships of OPE body burdens with indoor air and dust concentrations and food consumption [J]. *Environment International*, 2021, 157: 106803.
- [13] DU B B, SHEN M J, CHEN H, et al. Beyond traditional organophosphate triesters: prevalence of emerging organophosphate triesters and organophosphate diesters in indoor dust from a mega e-waste recycling industrial park in south China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12001-12012.
- [14] CRISTALE J, OLIVEIRA SANTOS I, FAGNANI E. Organophosphate esters by GC-MS: An optimized method for aquatic risk assessment [J]. *Journal of Separation Science*, 2020, 43(4): 748-755.
- [15] CASTRO V, RODIL R, QUINTANA J B, et al. Determination of human metabolites of chlorinated phosphorous flame retardants in wastewater by N-tert-butyltrimethylsilyl-N-methyltrifluoroacetamide-derivatization and gas chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1602: 450-457.
- [16] MA Y X, XIE Z Y, LOHMANN R, et al. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in ocean sediments from the north pacific to the arctic ocean [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7): 3809-3815.
- [17] WANG Y, KANNAN P, HALDEN R U, et al. A nationwide survey of 31 organophosphate esters in sewage sludge from the united states [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 655: 446-453.
- [18] LI X X, YAO Y M, CHEN H, et al. Identification of novel organophosphate esters in hydroponic lettuces (*Lactuca sativa* L.): biotransformation and acropetal translocation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(15): 10699-10709.
- [19] LI J H, ZHANG Y Y, BI R F, et al. High-resolution mass spectrometry screening of emerging organophosphate esters (OPEs) in wild fish: occurrence, species-specific difference, and tissue-specific distribution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(1): 302-312.
- [20] WANG L, XIAO Q R, YUAN M D, et al. Discovery of 18 organophosphate esters and 3 organophosphate antioxidants in food contact materials using suspect and nontarget screening: Implications for human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(24): 17870-17879.
- [21] 潘城,黄永辉,吴凌,等.同位素内标-气相色谱-质谱联用法测定食品接触材料中的有机磷酸酯[J].*分析科学学报*, 2022,38(6):741-745.
- [22] POMA G, GIYNN A, MALARVANNAN G, et al. Dietary intake of phosphorus flame retardants (PFRs) using swedish food market basket estimations[J]. *Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, 2017, 100: 1-7.
- [23] HAN L J, SAPOZHNIKOVA Y, NUNEZ A. Analysis and occurrence of organophosphate esters in meats and fish consumed in the united states [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(46): 12652-12662.
- [24] HE C, WANG X U, TANG S Y, et al. Concentrations of organophosphate esters and their specific metabolites in food in southeast queensland, australia: Is dietary exposure an important pathway of organophosphate esters and their metabolites? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12765-12773.
- [25] ZHANG X L, ZOU W, MU L, et al. Rice ingestion is a major pathway for human exposure to organophosphate flame retardants (OPFRs) in China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318(15): 686-693.
- [26] SANTOS J L, MALVAR J L, ABRIL C, et al. Selective pressurized extraction as single-step extraction and clean-up for the determination of organophosphate ester flame retardant in citrus aurantium leaves by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412(11): 2665-2674.
- [27] CASTRO V, MONTES R, QUINTANA J B, et al. Determination of 18 organophosphorus flame retardants/plasticizers in mussel samples by matrix solid-phase dispersion combined to liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2020, 208: 120470.
- [28] 凌云,雍炜,何佩霞,等.超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱法同时测定饮料中11种磷酸酯类增塑剂含量[J].*中国食品卫生杂志*,2019,31(6):528-532.
- [29] ZHAO L M, JIAN K, SU H J, et al. Organophosphate esters (OPEs) in Chinese foodstuffs: dietary intake estimation via a market basket method, and suspect screening using high-resolution mass spectrometry [J]. *Environment International*, 2019, 128: 343-352.
- [30] TUZIMSKI T, REJCZAK T. A review of recent developments and trends in the quechers sample preparation approach [J]. *Open Chemistry*, 2015, 13: 980-1010.
- [31] 胡飞杰,张露,徐美玲,等.新型固相萃取结合超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱分析乳品中8种兽药残留[J].*食品与发酵科技*, 2022,58(2):124-129.
- [32] 黄泽玮,闵宇航,杜钢,等.QuEChERS EMR-Lipid技术结合 LC/MS/MS快速筛查与确证猪肉中55种兽药残留[J].*食*

- 品工业科技,2019,40(11):270-276,283.
- [33] 王溪,孙晨,韦娟,等.基于EMR-Lipid净化的鱼肉中多种有机磷阻燃剂超高效液相色谱-串联质谱分析法[J].卫生研究,2022,51(6):1002-1010.
- [34] 秦宏兵,范苓,顾海东.固相萃取-气相色谱/质谱法测定水中6种有机磷酸酯类阻燃剂和增塑剂[J].分析科学学报,2014,30(2):259-262.
- [35] 许炳雯,孙程鹏,葛祥武,等.气相色谱-串联质谱法测定30种果蔬中61种农药的基质效应及其克服方式[J].食品安全质量检测学报, 2021,12(15):6068-6076.
- [36] 宁霄,张景然,金绍明,等.超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱分析牛乳及婴幼儿配方乳粉中500种农药残留[J].食品科学,2023,44(18):339-346.
- [37] MA Y Q, CUI K Y, ZENG F, et al. Microwave-assisted extraction combined with gel permeation chromatography and silica gel cleanup followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in biological samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 786: 47-53.
- [38] HE M J, LU J F, WEI S Q. Organophosphate esters in biota, water, and air from an agricultural area of chongqing, western China: concentrations, composition profiles, partition and human exposure [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 2019, 244: 388-397.