

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250416002

引用格式: 侯俐南, 陈静, 吕沈亮, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测主要肉类与谷物类食品中 8 种有机磷酸酯类阻燃剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(16): 75-85.

HOU LN, CHEN J, LV SL, *et al.* Simultaneous determination of 8 kinds of organophosphate ester flame retardants in major meat and cereal food products by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(16): 75-85. (in Chinese with English abstract).

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测 主要肉类与谷物类食品中 8 种有机磷酸酯类阻燃剂

侯俐南, 陈静*, 吕沈亮, 韩宇, 童仁平, 陈燕*

(上海市食品药品检验研究院, 上海 201203)

摘要: **目的** 建立 QuEChERS 净化技术结合超高效液相色谱-串联质谱法同时测定主要肉类与谷物类食品中 8 种有机磷酸酯类阻燃剂的分析方法。**方法** 采用 Agilent EC-C₁₈ (3 mm×150 mm, 2.7 μm) 色谱柱, 流动相为 0.1% 甲酸水溶液-乙腈, 梯度洗脱, 流速为 0.4 mL/min, 电喷雾离子源正离子(positive electrospray ionization, ESI+)模式, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式检测。**结果** 8 种有机磷酸酯类阻燃剂分离良好, 在 1.0~50.0 ng/mL 范围内具有良好线性关系, 相关系数均大于 0.99; 检出限均为 1.0 μg/kg; 定量限均为 2.0 μg/kg; 方法回收率为 70.0%~119.6%, 相对标准偏差为 0.2%~12.7%。**结论** 本研究建立的方法前处理简单、快速、萃取效率高, 并成功应用于食品(谷物、畜肉)中有机磷酸酯类阻燃剂的分析检测。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 有机磷酸酯类阻燃剂; QuEChERS

Simultaneous determination of 8 kinds of organophosphate ester flame retardants in major meat and cereal food products by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HOU Li-Nan, CHEN Jing*, LV Shen-Liang, HAN Yu, TONG Ren-Ping, CHEN Yan*

(Shanghai Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201203, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the simultaneous determination of 8 kinds of organophosphate ester flame retardants of major meat and cereal food products by QuEChERS purification technology coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** Separation was achieved on a Agilent EC-C₁₈ column (3 mm×150 mm, 2.7 μm) with a mobile phase consisting of 0.1% formic acid aqueous solution and acetonitrile under gradient elution at a flow rate of 0.4 mL/min. Detection was performed in positive electrospray ionization (ESI+) mode with multiple reaction monitoring (MRM). **Results** The 8 kinds of organophosphate ester flame retardants exhibited good separation and showed excellent linearity in the range of

收稿日期: 2025-04-16

第一作者: 侯俐南(1991—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与食品安全。E-mail: 1057162547@qq.com

*通信作者: 陈静(1981—), 女, 硕士, 副主任药师, 主要研究方向为食品质量与食品安全。E-mail: chenjingsifdc@163.com

陈燕(1978—), 女, 硕士, 副主任药师, 主要研究方向为食品质量与食品安全。E-mail: cheniansifdc@163.com

1.0–50.0 ng/mL, with correlation coefficients all greater than 0.99. The limits of detection and limits of quantitation were 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The recoveries of this method were 70.0%–119.6%, and the relative standard deviations were 0.2%–12.7%. **Conclusion** The established method is simple, rapid and highly efficient in extraction, and has been successfully applied to the analysis of organophosphate ester flame retardants in food samples (including cereals and meat products).

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; organophosphate ester flame retardants; QuEChERS

0 引言

有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)具有良好的阻燃性能,是阻燃剂和塑化剂的主要原料,通常以添加剂形式存在于各种材料中,在生产和使用过程中伴随磨损和挥发易释放到环境中,现已成为新型污染物^[1–6],受到高度关注。目前,已经在水^[7]、空气^[8]、室内灰尘^[9]、沉积物^[10]和土壤^[11]等多种介质中广泛检出 OPEs,毒理学研究已证实该类化合物具有神经毒性、致癌性、破坏内分泌系统以及生殖系统等毒性^[12–15],而食品摄取是 OPEs 进入人体的重要方式之一^[16–17],食品样品中 OPEs 的检测成为近年来关注的热点。OPEs 主要分为 3 类,一类为烷基类 OPEs,取代基主要是由 C、H 元素组成的直链或支链化合物;一类为卤化类 OPEs,取代基是由氯和溴 2 种卤素取代烷烃链上 H 的化合物;另一类为芳香类 OPEs,取代基一般含有一个或多个芳香环^[18–21]。目前,OPEs 的分析研究主要集中在粉尘、纺织品、水体及各种鱼类^[22–25],欧盟和国内关于食品中 OPEs 的限值尚未有相关规定^[26],仅有少量研究调查了动物源性食品中 OPEs 的残留^[27–28]。

本研究拟采用 QuEChERS 技术,结合超高效液相色谱-串联质谱法对谷物(大米、小麦、玉米)和畜肉(猪肉、牛肉、羊肉)样品中 8 种 OPEs[包括磷酸三甲酯(trimethyl phosphate, TMP)、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯[tris(2,3-dibromopropyl)phosphate, TDBPP]、磷酸三丙酯(tripropyl phosphate, TnPP)、磷酸三异丁酯(triisobutyl phosphate, TiBP)、磷酸三正丁酯(tributyl phosphate, TnBP)、2,2-二(氯甲基)-1,3-丙二醇双[双(2-氯乙基)磷酸酯](antiblaze V6, V6)、磷酸三(2-氯丙基)酯[tris(1-chloro-2-propyl)phosphate, TCiPP]、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯[tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate, TDCiPP]]进行同时测定,以期为解决我国目前食品中 OPEs 的检测技术方法提供参考,并为食品中 OPEs 的质量控制及相关标准的研究提供实验依据及数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

市售猪肉样品、牛肉样品、羊肉样品、大米样品、小

麦粉样品、玉米样品,均购于线下超市以及线上平台,实验前取 500 g 以上样本均质后冷冻保存,实验前解冻后取样。

去离子水符合 GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》的一级水;无水硫酸镁、无水硫酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);乙腈(色谱纯,美国 JT.Baker 公司);甲醇、甲酸、二氯甲烷(色谱纯,德国默克公司);乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(primary secondary amine, PSA)粉、C₁₈粉、EMR-Lipid、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)(美国安捷伦公司);标准品及同位素内标信息详见表 1。

表 1 标准品及同位素内标信息

Table 1 Information of standard and isotopic internal standard

序号	缩写	来源	批号	质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
1	TMP		S191497	100.3
2	TDBPP		S191497	100.9
3	TnPP		S191497	101.1
4	TiBP		S191497	99.6
5	TnBP		S191497	101.0
6	V6		S191497	99.8
7	TCiPP	天津阿尔塔 科技有限 公司	S191497	100.1
8	TDCiPP		S191497	100.8
9	TMP-D ₉		S193067	100.1
10	TDBPP-D ₁₅		S193067	100.0
11	TnPP-D ₂₁		S193067	99.8
12	TnBP-D ₂₇		S193067	99.8
13	V6-D ₁₆		S193067	100.0
14	TCiPP-D ₁₈		S193067	99.7
15	TDCiPP-D ₁₅		S193067	99.5

1.2 仪器与设备

Waters Acquity BSM 超高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); AB TRIPLE QUAD 5500+质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); BT224S 电子天平(精度 0.01 g)、5810R 离心机(德国 Eppendorf 公司); MS3 basic 涡旋混合器、T18 均质机(美国 IKA 公司); CPX8800H-C 超声波清洗仪(美国 BRANSON 公司); 氮吹仪(美国 Organomation 公司); Milli-Q 超纯水

器(美国 Millipore 公司); Agilent EC-C₁₈ (3 mm×150 mm, 2.7 μm)(美国 Agilent 公司); 聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)、微孔滤膜(0.2 μm)(天津腾实验设备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

OPEs 混合标准工作溶液(100 ng/mL): 精密量取 OPEs 混合标准溶液 0.01 mL 至 10 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释定容至刻度。

混合内标工作溶液(1 μg/mL): 精密量取混合内标溶液 0.1 mL 至 10 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释定容至刻度。

标准曲线溶液的制备: 分别准确吸取 OPEs 混合标准工作溶液(100 ng/mL) 10、20、50、100、200、500 μL, 加入混合内标工作溶液(1 μg/mL) 10 μL, 用乙腈-0.1%甲酸水溶液(8:2, V:V)溶液定容至 1.0 mL, 制备成质量浓度分别为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 ng/mL 的系列标准工作溶液。

1.3.2 试剂配制

0.5%甲酸乙腈: 取 0.5 mL 甲酸, 用乙腈溶解并稀释至 100 mL。

0.1%甲酸水溶液: 取 1 mL 甲酸, 用去离子水溶解并稀释至 1000 mL。

乙腈-0.1%甲酸水溶液(8:2, V:V): 量取 800 mL 乙腈, 加入 200 mL 0.1%甲酸水溶液, 混匀。

1.3.3 样品提取

谷物: 称取 1.0 g(精确至 0.01 g)混合均匀的样品于 50 mL 离心管中, 加入 1 μg/mL 混合内标工作溶液 10 μL, 加入 2 mL 水混匀, 静置 10 min。加入 0.5%甲酸乙腈溶液 10 mL, 涡旋混匀 2 min, 超声(25 kHz)提取 10 min, 加入 4 g Na₂SO₄, 涡旋 2 min, 10000 r/min 离心 5 min, 上清液待净化。

畜肉: 称取 1.0 g(精确至 0.01 g)混合均匀的样品于 50 mL 离心管中, 加入 1 μg/mL 混合内标工作溶液 10 μL, 加入 2 mL 水混匀, 静置 10 min。加入 0.5%甲酸乙腈溶液 10 mL, 涡旋混匀 2 min, 超声(25 kHz)提取 10 min, 加入 4 g Na₂SO₄, 1 g EMR-Lipid 粉, 涡旋 2 min, -20 °C 冷冻 30 min。取出样品, 10000 r/min 离心 5 min, 吸取上清液加入 10 mL 二氯甲烷溶液, 涡旋混匀 1 min, 10000 r/min 离心 5 min, 取下层液体待净化。

1.3.4 样品净化

吸取待净化液 6 mL 置于 15 mL 净化管中(600 mg 硫酸镁, 200 mg PSA, 150 mg C₁₈), 涡旋混匀。10000 r/min 离心 5 min, 吸取上清液 4 mL 在微弱的氮气流下吹干(30 °C 水浴), 用 0.4 mL 乙腈-0.1%甲酸水溶液(8:2, V:V)复溶, 混合均匀。10000 r/min 离心 5 min, 0.2 μm PTFE 滤膜过滤, 供超高效液相色谱-串联质谱仪测定。

1.3.5 色谱条件

色谱柱: Agilent EC-C₁₈ (3 mm×150 mm, 2.7 μm); 柱温: 40 °C; 流速: 0.4 mL/min; 流动相 A: 0.1%甲酸水溶液; 流动相 B: 乙腈; 梯度洗脱程序详见表 2。

表 2 梯度洗脱程序

Table 2 Program of gradient elution

时间/min	A/%	B/%
0	95	5
1.0	95	5
4.0	40	60
8.0	36	64
8.5	25	75
16.0	0	100
25.0	0	100
25.1	95	5
28.0	95	5

1.3.6 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI); 扫描方式: 正离子扫描。检测方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 电喷雾电压: 4500 V; 气帘气: 68.95 kPa; 雾化气: 310.26 kPa; 辅助气: 310.26 kPa; 离子源温度: 600 °C; 目标化合物质谱参数详见表 3。

表 3 目标化合物质谱参数

Table 3 Mass spectrometry parameters of the target compound

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇 电压/V	碰撞 能量/eV	内标
1	TMP	141.1	109.1 63.1	110	38 61	TMP-D ₉
2	TDBPP	698.3	99.1 369.4	130	43 31	TDBPP-D ₁₅
3	TnPP	225.2	99.0 141.2	70	37 14	TnPP-D ₂₁
4	TiBP	267.2	99.1 155.0	75	27 15	TnBP-D ₂₇
5	TnBP	267.2	99.1 155.0	75	27 15	TnBP-D ₂₇
6	V6	583.0	297.0 361.2	174	42 28	V6-D ₁₆
7	TCiPP	327.1	99.1 175.0	85	35 19	TCiPP-D ₁₈
8	TDCiPP	431.0	99.1 209.1	110	33 21	TDCiPP-D ₁₅
IS-1	TMP-D ₉	150.2	115.1	110	30	/
IS-2	TDBPP-D ₁₅	713.4	102.3	130	43	/
IS-3	TnPP-D ₂₁	246.4	102.0	70	28	/
IS-4	TnBP-D ₂₇	294.3	102.1	80	25	/
IS-5	V6-D ₁₆	600.2	237.1	153	50	/
IS-6	TCiPP-D ₁₈	345.3	102.1	90	32	/
IS-7	TDCiPP-D ₁₅	448.5	148.2	110	38	/

注: /表示无此项。

1.4 数据处理

使用 AB TRIPLE QUAD 5500+质谱仪配套的 SCIEX OS 数据处理软件完成色谱图绘制、线性计算与积分定量,使用 Excel 2021 进行数据处理,使用 Origin 2022 Pro 进行绘图与色谱图处理。方法学考察的回收率实验平行测定 6 份,结果以平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)表示。

2 结果与分析

2.1 方法优化

2.1.1 质谱条件优化

将 8 种 OPEs 及其内标用甲醇配制质量浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液,使用流动注射泵进样的方式,在电喷雾离子源模式下分析目标化合物,分别在正、负离子模式下根据化合物的分子量大小,对各物质进行全扫描,确定 8 种有机磷酸酯类阻燃剂及其内标的分子离子,将分子离子作为母离子,给予一定的碰撞能量,全扫描二级离子。综合考虑各待测化合物的灵敏度和检测效率,最终选择以正离子模式进行质谱参数的优化。选取丰度较高的子离子分别作为定量和定性离子,以 MRM 正模式优化去簇电压、碰撞能量等质谱参数。确定化合物的母离子、子离子、去簇电压、碰撞能量后,再对化合物的电喷雾电压、离子源温度这些主要的质谱参数进行优化。最终选择电喷

雾电压为 4500 V,离子源温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 。各化合物优化后的主要质谱参数详见表 3。

2.1.2 液相色谱条件优化

(1) 色谱柱的选择

本研究对比了 Waters BEH- C_{18} (2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μm)、Waters XTerra- C_{18} (2.1 mm \times 100 mm, 2.7 μm)、Agilent SB-Phenyl (2.1 mm \times 150 mm, 5 μm)、Agilent SB-Aq (2.1 mm \times 100 mm, 5 μm)和 Agilent EC- C_{18} (3 mm \times 150 mm, 2.7 μm) 5 种色谱柱对待测化合物的分离效果。流动相组成为 A (0.1%甲酸水溶液), B(甲醇),按照表 2 进行梯度洗脱,由相同浓度的标准溶液进样后的分离情况以及峰面积响应结果可知,Agilent EC- C_{18} (3 mm \times 150 mm, 2.7 μm)中各待测化合物的峰形尖锐并对称、响应更高,最终选取 Agilent EC- C_{18} (3 mm \times 150 mm, 2.7 μm)色谱柱来分析待测物。

(2) 流动相的选择

选定色谱柱后,继续优化流动相的组成,通过查阅相关文献,本研究选用甲醇、乙腈作为有机相,去离子水、5 mmol/L 乙酸铵溶液、0.05%甲酸溶液、0.1%甲酸溶液、0.2%甲酸溶液、5 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1%甲酸)作为水相,探究不同流动相组成对待测化合物峰形及离子化效率的影响。结果表明,当乙腈作为有机相,0.1%甲酸水溶液作为水相时,各待测化合物响应好,灵敏度高,离子化效率高。因此,本研究采用 0.1%甲酸水溶液-乙腈作为流动相进行梯度洗脱,8 种化合物的提取离子流图详见图 1。

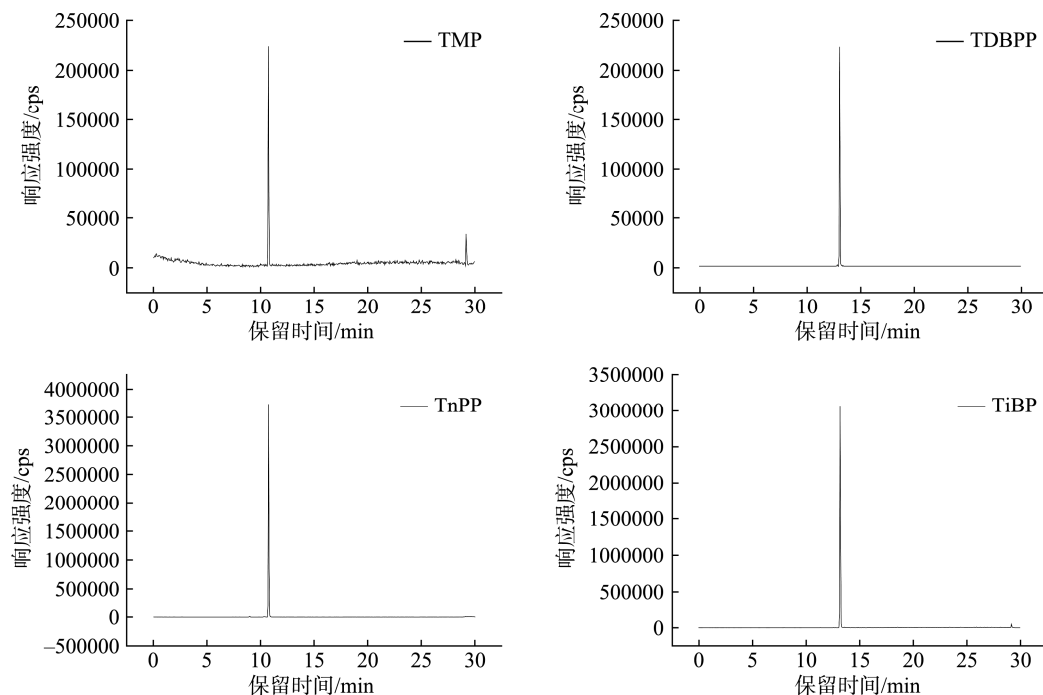


图 1 8 种目标物的提取离子流色谱图

Fig.1 Extracted ion current chromatograms of 8 kinds of targets

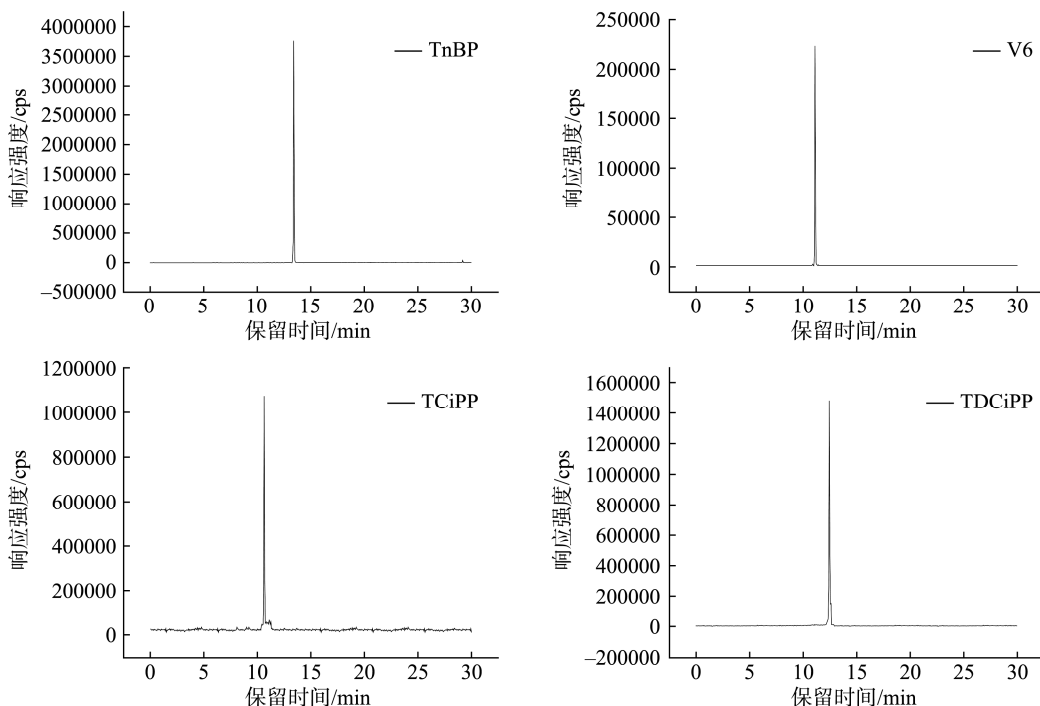


图 1(续) 8 种目标物的提取离子流色谱图
Fig.1 Extracted ion current chromatograms of 8 kinds of targets

2.1.3 提取方式优化

(1)提取溶剂的优化

选择小麦粉、羊肉为典型基质, 先加入 2 mL 水分散基质, 然后加入相同浓度的待测物质, 比较不同提取溶剂的提取效果。选用实验室常用的有机溶剂甲醇、乙腈、0.1%甲酸甲醇、0.1%甲酸乙腈、0.5%甲酸甲醇、0.5%甲酸乙腈作为提取溶剂, 分别对试样中 8 种 OPEs 污染物的提取回收率进行考察。用相同溶剂同步提取相应的基质空白溶液, 并用基质空白溶液配制同浓度水平的溶液。提取后待测物的绝对峰面积与相同空白基质配制的同浓度标准品峰面积进行比较, 得到提取回收率, 结果详见图 2、3。

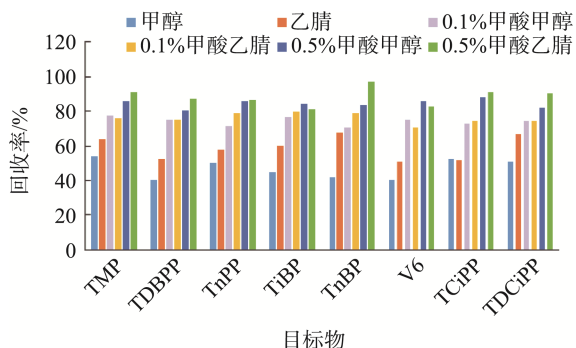


图 2 小麦粉基质中 8 种目标物在不同提取溶剂中提取效率的比较
Fig.2 Comparison of extraction efficiency of 8 kinds of targets in wheat flour with different solvents

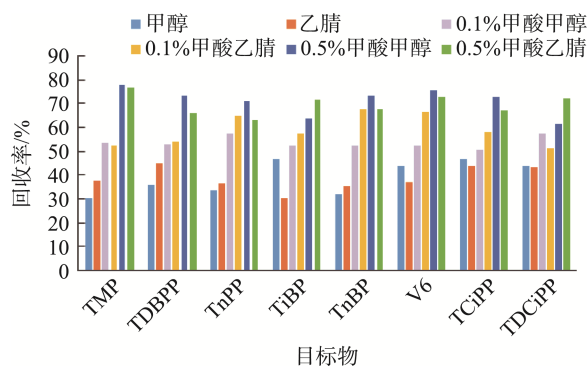


图 3 羊肉基质中 8 种目标物在不同提取溶剂中提取效率的比较
Fig.3 Comparison of extraction efficiency of 8 kinds of targets in mutton with different solvents

由图 2、3 可知, 乙腈相对于甲醇提取率相近, 但在小麦粉基质中可以看出个别化合物如 TMP、TnPP、TnBP、TDCiPP 采用乙腈进行提取, 回收率相对更高。且随着酸浓度的增加, OPEs 回收率有所提高。此外小麦粉基质中 8 种目标化合物的 RSDs 为 2.4~6.1% (n=6), 羊肉基质中 8 种目标化合物的 RSDs 为 2.9~6.6% (n=6), 故最终确立了以 0.5%甲酸乙腈作为 8 种 OPEs 污染物的提取溶剂。

(2)提取时间和方式的优化

在确定提取溶剂的基础上考察提取时间、提取方式的提取效果。选用小麦粉和羊肉为典型基质, 加入相同浓度的待测物质, 静置 10 min, 再加 0.5%甲酸乙腈后分别同步

涡旋混匀 2、5、10、15、20 min 以及同步超声提取 2、5、10、15、20 min, 提取后待测物的绝对峰面积与相同空白基质配制的同浓度标准品峰面积进行比较, 得到提取回收率, 详见图 4~7。

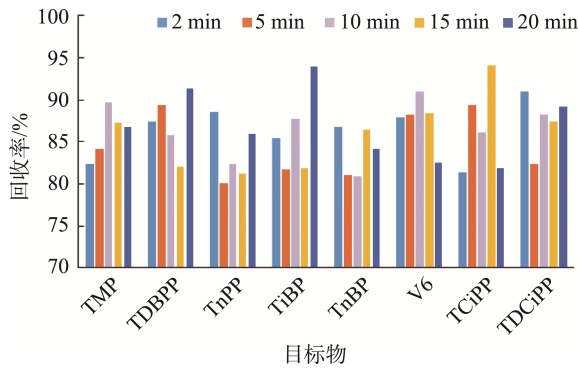


图4 小麦粉基质中 8 种目标物涡旋混匀不同时间提取效率的比较

Fig.4 Comparison of extraction efficiency of 8 kinds of targets in wheat flour with different vortexing times

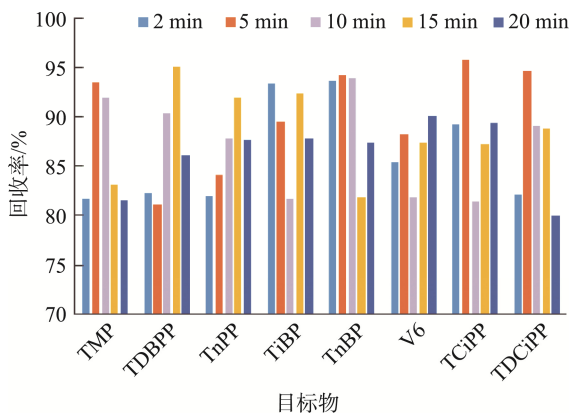


图5 羊肉基质中 8 种目标物涡旋混匀不同时间提取效率的比较

Fig.5 Comparison of extraction efficiency of 8 kinds of targets in mutton with different vortexing times

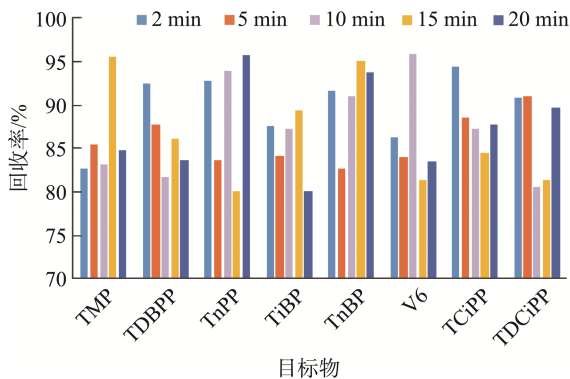


图6 小麦粉基质中 8 种目标物超声混匀不同时间提取效率的比较

Fig.6 Comparison of extraction efficiency of 8 kinds of targets in wheat flour with varied sonication times

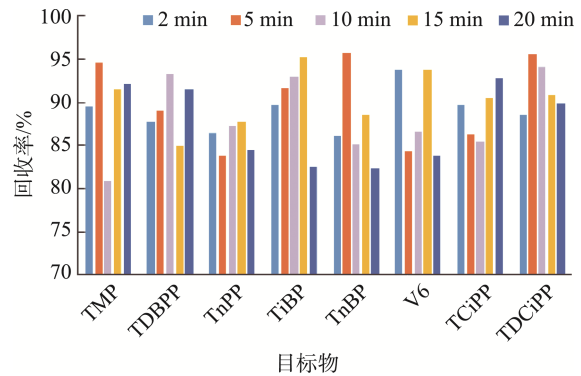


图7 羊肉基质中 8 种目标物超声混匀不同时间提取效率的比较

Fig.7 Comparison of extraction efficiency of 8 kinds of targets in mutton with varied sonication times

由图 4~7 可知, 涡旋时长 2~20 min, 超声时长 2~20 min, 两种基质样品中 8 种 OPEs 提取回收率均能达到 80%。且小麦粉基质中 8 种目标化合物的 RSDs 为 2.8~6.1% ($n=6$), 羊肉基质中 8 种目标化合物的 RSDs 为 2.2~6.6% ($n=6$)。从样品实际提取状态上看, 涡旋可使样品快速均匀地分散于提取液中, 但整体颗粒度较大。与此相比, 采用超声提取的方式, 可使样品更细腻地分散于提取液中, 但此过程较为缓慢, 前 10 min 仍能发现试管底部有少量成团现象。故本研究采用先涡旋混匀 2 min, 再超声提取 10 min 相结合的方式, 进行样品提取。

2.1.4 分散剂的考察和优化

选择小麦粉、羊肉为典型基质, 提取前在基质中加入 2 mL 水起到基质分散的作用, 水与提取溶剂(0.5%甲酸乙腈)会部分混溶, 影响提取效果。本研究称取 1 g 不同基质的空白样品, 加入一定浓度的待测物质, 分别添加 1、2、4 g 氯化钠及 1、2、4 g 无水硫酸钠, 得终质量浓度为 20 ng/mL 待测溶液, 观察不同分散剂的分散提取效果, 离心后取上清液进样。同时制备空白基质提取液, 并用空白基质提取液配制同浓度水平的溶液。提取后待测物的绝对峰面积与相同空白基质配制的同浓度标准品峰面积进行比较, 得到提取回收率, 详见图 8、9。

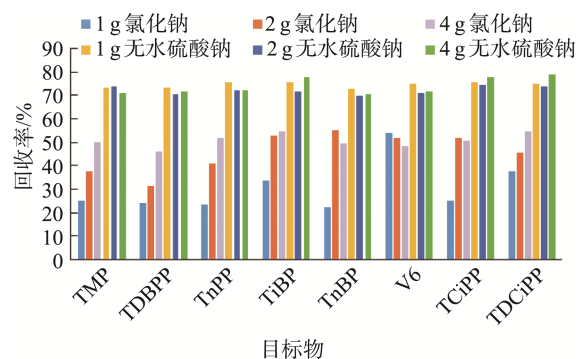


图8 小麦粉基质中 8 种目标物在不同分散剂中提取效率的比较

Fig.8 Comparison of extraction efficiency of 8 kinds of targets in wheat flour with various dispersants

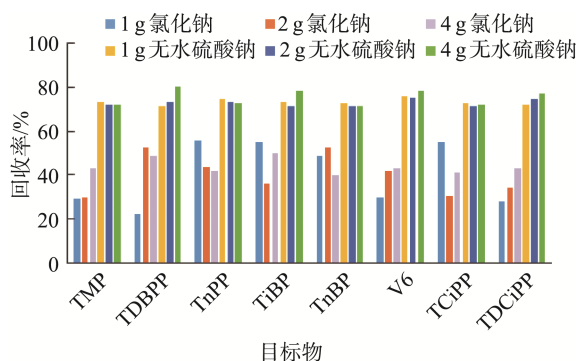


图 9 羊肉基质中 8 种目标物在不同分散剂中
提取效率的比较

Fig.9 Comparison of extraction efficiency of 8 kinds of targets in mutton with various dispersants

由图 8、9 可知, 当添加不同量氯化钠时, 样品中 8 种 OPEs 提取回收率均未达到 60%。这是由于加入氯化钠的样品中的水分与乙腈仍有一定比例的混溶情况, 水和乙腈分层不明显, 从而影响 OPEs 的提取率。而添加不同量无水硫酸钠时, 8 种 OPEs 提取回收率均大于 70%。这是由于在无水硫酸钠的作用下, 水和乙腈达到很好的分层效果。当添加 4 g 无水硫酸钠时, 无水硫酸钠过量存在, 水相被无水硫酸钠完全消耗, 大大提高 OPEs 在乙腈中的萃取效果, 故最终选取 4 g 无水硫酸钠作为分散剂促进水与乙腈两相分离, 促进乙腈对 OPEs 的提取。且小麦粉基质中 8 种目标化合物的 RSDs 为 2.6~6.7% ($n=6$), 羊肉基质中 8 种目标化合物的 RSDs 为 3.2~5.6% ($n=6$)。

在测定空白基质配制的标准品溶液时发现, 羊肉基质空白溶液配制的标准溶液与小麦粉基质相比绝对响应值偏低, 这是由于羊肉基质溶液中存在磷脂类物质所致。故本研究在处理畜肉样品时, 加入分散剂 4 g 无水硫酸钠后再添加 1 g EMR-Lipid 粉末, 并在提取后加入 10 mL 二氯甲烷, 用于吸附及除去畜肉中的油脂类物质, 从而减轻该类物质对响应值的抑制作用^[29]。

2.1.5 净化方式的优化

为了达到更好的净化效果, 本研究选择了 QuEChERS 净化包的净化手段。选择小麦粉、羊肉作为典型基质, 添加以下不同组成的净化包, 如净化包 1 (1200 mg 硫酸镁、400 mg PSA), 净化包 2 (1200 mg 硫酸镁、400 mg PSA、400 mg C₁₈), 净化包 3 (600 mg 硫酸镁、200 mg PSA、150 mg C₁₈), 净化包 4 (600 mg 硫酸镁、200 mg PSA、400 mg GCB), 净化包 5 (600 mg 硫酸镁、200 mg PSA、150 mg C₁₈、200 g GCB)。在净化包中加入一定浓度的混合标准溶液, 用 0.5% 甲酸乙腈进行提取, 得终质量浓度为 20 ng/mL 待测溶液。用 0.5% 甲酸乙腈同步提取相应的基质空白溶液, 并用基质空白溶液配制相同浓度水平的溶液。净化包提取液中待测物的绝对峰面积与相同空白基质配制的同浓度标准品峰面积进行比较, 得到提取回收率, 详见图 10、11。

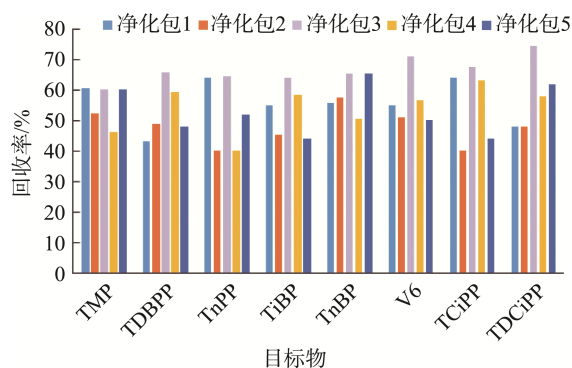


图 10 小麦粉基质中 8 种目标物在不同净化包中
净化效果的比较

Fig.10 Comparison of purification efficiency of 8 kinds of targets in wheat flour using different cleanup kits

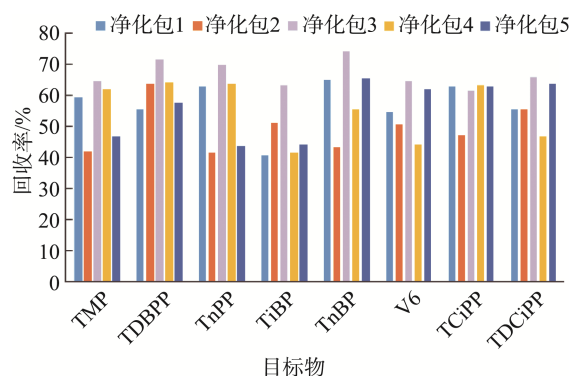


图 11 羊肉基质中 8 种目标物在不同净化包中
净化效果的比较

Fig.11 Comparison of purification efficiency of 8 kinds of targets in mutton using different cleanup kits

由图 10、11 可知, 净化包 3 (600 mg 硫酸镁、200 mg PSA、150 mg C₁₈) 相对于其他净化包的净化效果最佳, 故本研究选用净化包 3 进行净化处理。且小麦粉基质中 8 种目标化合物的 RSDs 为 3.2~5.7% ($n=6$), 羊肉基质中 8 种目标化合物的 RSDs 为 2.8~5.9% ($n=6$)。

2.1.6 复溶溶剂的选择

因流动相为 0.1% 甲酸水溶液-乙腈, 且 OPEs 易溶于酸性溶液中, 本研究分别考察了 100 ng/mL 质量浓度标准溶液氮气吹干后, 在不同比例乙腈-0.1% 甲酸水溶液复溶溶剂 (8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、V:V) 中溶解, 溶解后测定各复溶溶剂中各目标化合物质谱响应峰面积, 选择该化合物中响应最高的峰面积为参比, 求出各化合物响应峰面积与参比峰面积求百分比, 得到差异影响分析图 (图 12)。结果表明, 乙腈-0.1% 甲酸水溶液 (8:2, V:V) 为复溶溶剂时各目标化合物质谱响应强度最高, 且不同比例乙腈-0.1% 甲酸水溶液复溶后各化合物峰面积的 RSDs 为 1.2~2.6% ($n=6$), 因此, 选择乙腈-0.1% 甲酸水溶液 (8:2, V:V) 作为最终的复溶溶剂。

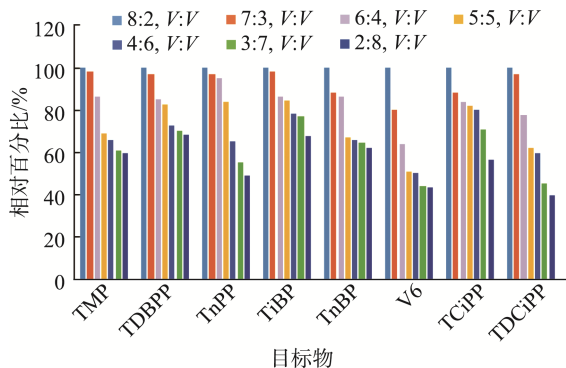


图 12 8 种目标物在不同复溶剂中响应强度的比较

Fig12 Comparison of response intensity of 8 kinds of targets in different solvent solutions

2.2 方法学考察结果

2.2.1 线性范围、相关系数与灵敏度

按 1.3.1 配制 OPEs 系列标准工作溶液, 内标法进行定量分析。在上述确定的仪器条件下, 按浓度由低到高依次进样, 供超高效液相色谱-串联质谱仪测定。以各组分对应的质量浓度(X , ng/mL)为横坐标, 各待测物与其相应的内标物峰面积比值(Y)为纵坐标, 绘制标准工作曲线, 各物质线性回归方程及相关系数结果见表 4。由表 4 可知, 8 种有机磷酸酯类化合物在 $1.0\sim 50.0 \text{ ng/mL}$ 范围内具有良好线性关系, 相关系数均大于 0.99。

考虑到有机磷酸酯类阻燃剂在实际检测过程中仪器会有残留且样品会存在微量本底的情况, 为了排除样品在实际检测过程中出现假阳性的可能, 方法的检出限与定量限不宜采用信噪比估计法。同时方法在不同仪器、不同实验室之间还存在灵敏度差异。综合以上因素本方法选择当谷物和畜肉取样量为 1.0 g 时, 8 种 OPEs 的检出限均为 $1.0 \mu\text{g/kg}$, 定量限均为 $2.0 \mu\text{g/kg}$ 。具体操作为分别取

谷物(大米、玉米、小麦粉)和畜肉(牛肉、猪肉、羊肉) 1.0 g , 每个基质各取两份进行检出限、定量限加标实验, 分别加入 OPEs 混合标准工作溶液(100 ng/mL) $10 \mu\text{L}$ 、 $20 \mu\text{L}$, 制成添加水平为 $1.0 \mu\text{g/kg}$ 、 $2.0 \mu\text{g/kg}$ 样品, 同样品前处理进行制备, 计算其信噪比。不同样品基质各添加浓度的信噪比结果见表 5。

表 4 8 种目标化合物的线性方程和相关系数

Table 4 Linear equations and correlation coefficients of 8 kinds of target compounds

序号	化合物名称	线性方程	相关系数(r)
1	TMP	$Y=0.05405X+0.00203$	0.99985
2	TDBPP	$Y=0.17553X-0.13862$	0.99510
3	TnPP	$Y=0.22650X+0.02284$	0.99422
4	TiBP	$Y=0.10096X+0.00538$	0.99845
5	TnBP	$Y=0.11748X-0.00858$	0.99681
6	V6	$Y=0.31833X+0.09074$	0.99650
7	TCiPP	$Y=0.10918X+0.184705$	0.99463
8	TDCiPP	$Y=0.08194X+0.06121$	0.99890

由表 5 可知, 当谷物和畜肉样品加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/kg}$ 时, 其信噪比为 $9.8\sim 11.0$; 当谷物和畜肉样品加标浓度为 $2.0 \mu\text{g/kg}$ 时, 其信噪比为 $19.9\sim 21.3$ 。

2.2.2 准确度、精密度

以谷物(大米、玉米、小麦粉)和畜肉(牛肉、猪肉、羊肉)进行加标回收实验。分别称取空白样品(无空白测定一式两份样品本底, 扣除样品本底后计算回收率), 添加 8 种 OPEs 污染物, 分别制成添加水平 1.5 、 10.0 、 $40.0 \mu\text{g/kg}$ 样品。按样品前处理方法平行制备 6 份试样进行加标回收实验, 计算平均回收率和 RSDs, 考察方法的准确度和精密度。结果见表 6。

表 5 不同基质信噪比结果

Table 5 Signal-to-noise ratio results for different substrates

序号	基质	添加水平/ $(\mu\text{g/kg})$	信噪比(S/N)							
			TMP	TDBPP	TnPP	TiBP	TnBP	V6	TCiPP	TDCiPP
1	大米	1.0	10.3	9.9	10.5	10.2	10.7	10.2	10.9	10.3
2	玉米		10.2	10.7	10.2	10.9	10.3	10.4	10.3	9.9
3	小麦粉		10.9	10.3	10.5	9.9	9.9	10.1	10.2	10.3
4	牛肉		9.9	10.5	9.9	9.9	10.3	10.5	10.9	10.6
5	猪肉		10.5	11.0	10.1	10.7	10.1	10.3	10.2	10.3
6	羊肉		9.8	10.1	10.1	10.3	10.5	10.0	10.1	10.2
7	大米	2.0	20.1	20.1	20.6	20.1	21.1	20.2	21.1	20.4
8	玉米		20.3	21.0	20.1	20.9	20.3	20.3	20.3	20.0
9	小麦粉		20.2	20.2	20.3	20.1	20.0	20.0	20.1	20.4
10	牛肉		19.9	20.1	20.3	20.0	20.6	20.4	20.8	20.8
11	猪肉		21.3	21.1	20.5	21.0	20.0	20.5	20.4	20.3
12	羊肉		20.0	20.5	20.7	20.3	20.5	20.2	20.3	20.3

表 6 8 种目标化合物基质加标回收率和 RSDs ($n=6$)
Table 6 Matrix spike recoveries and RSDs of 8 kinds of target compounds ($n=6$)

序号	分析物	添加水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	大米		玉米		小麦粉		牛肉		猪肉		羊肉	
			回收率 /%	RSDs /%	回收率 /%	RSDs /%	回收率 /%	RSDs /%	回收率 /%	RSDs /%	回收率 /%	RSDs /%	回收率 /%	RSDs /%
1	TMP	1.5	96.7	3.6	96.3	2.4	98.0	3.0	97.2	5.6	88.3	3.0	95.6	4.3
		10.0	104.5	3.2	106.3	0.9	102.6	4.5	105.9	2.4	103.6	3.2	101.0	1.2
		40.0	105.0	2.1	104.6	2.0	97.3	2.2	102.7	0.9	105.9	1.5	89.8	1.3
2	TDBPP	1.5	107.3	5.5	109.7	5.9	105.6	5.6	105.8	6.6	110.2	1.0	107.9	5.2
		10.0	112.3	2.0	110.6	3.5	111.0	2.1	108.6	3.6	111.0	1.3	113.7	0.7
		40.0	109.6	3.3	101.4	9.4	111.1	2.4	109.0	2.8	112.4	2.3	104.3	7.9
3	TnPP	1.5	79.6	7.5	78.7	4.6	93.2	2.7	75.6	8.4	76.2	4.6	74.1	7.3
		10.0	105.7	1.2	110.5	2.1	106.5	1.4	94.5	12.7	112.4	2.8	109.6	3.9
		40.0	118.5	1.3	116.0	1.5	117.3	2.3	112.8	2.5	116.9	1.4	116.4	2.2
4	TiBP	1.5	91.9	2.4	116.6	1.8	96.1	6.9	95.3	2.8	87.7	8.2	99.0	3.7
		10.0	116.4	3.2	117.1	1.8	117.9	1.8	115.3	2.4	118.0	1.2	117.7	1.6
		40.0	117.3	1.3	116.2	2.9	107.6	3.3	116.8	1.2	113.4	3.5	113.8	3.7
5	TnBP	1.5	70.7	0.5	118.0	1.2	102.0	0.9	88.5	1.3	89.6	1.5	89.9	3.1
		10.0	111.3	1.6	119.2	0.6	118.9	0.3	111.8	1.0	109.8	1.2	117.4	0.4
		40.0	115.3	0.6	117.3	0.5	115.5	0.7	107.1	1.4	119.6	0.2	116.3	1.4
6	V6	1.5	88.4	1.4	70.0	0.7	81.9	1.0	70.5	1.3	86.5	5.4	82.9	5.4
		10.0	117.2	0.9	119.3	0.4	107.9	1.2	106.6	0.8	118.7	0.4	119.3	0.6
		40.0	92.3	0.9	115.3	0.9	99.1	2.0	94.1	0.4	114.4	0.8	116.3	1.0
7	TCiPP	1.5	101.2	1.4	117.8	1.1	79.5	1.0	101.4	1.1	117.5	1.0	77.0	2.4
		10.0	82.6	0.7	118.4	0.6	118.9	0.4	119.6	0.3	92.0	1.4	118.9	0.3
		40.0	103.9	0.4	117.1	0.6	118.8	0.5	113.0	1.3	93.6	0.7	96.9	1.3
8	TDCiPP	1.5	105.7	4.8	75.2	1.9	84.5	2.2	83.2	8.3	72.5	2.6	89.4	3.3
		10.0	101.1	1.4	117.7	0.9	111.2	1.1	77.0	0.8	74.1	1.4	102.7	1.5
		40.0	115.0	1.2	118.3	1.1	115.1	0.6	115.8	1.6	70.8	1.8	117.6	0.9

由表 6 可知, 大米各添加水平的平均回收率为 70.7%~118.5%, RSDs 为 0.4%~7.5%; 玉米各添加水平的平均回收率为 70.0%~119.3%, RSDs 为 0.4%~9.4%; 小麦粉各添加水平的平均回收率为 79.5%~118.9%, RSDs 为 0.3%~6.9%; 牛肉各添加水平的平均回收率为 70.5%~119.6%, RSDs 为 0.3%~12.7%; 猪肉各添加水平的平均回收率为 70.8%~119.6%, RSDs 为 0.2%~8.2%; 羊肉各添加水平的平均回收率为 74.1%~119.3%, RSDs 为 0.3%~7.9%。方法的准确度、精密度的均满足 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求。

2.3 实际样品测定

采用本方法对市售小麦粉样品 4 批、大米样品 8 批、玉米样品 2 批、羊肉样品 2 批、牛肉样品 2 批、猪肉样品

3 批进行测定, 测定结果详见表 7。

由表 7 可知, 21 批样品中, TnPP、TiBP、TnBP、V6、TCiPP 均为未检出, TMP 的检出率为 23.8%, 含量分别为 2.76~15.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 主要集中在畜肉类样品; TDBPP 的检出率为 57.1%, 含量分别为 2.68~29.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 主要集中在小麦粉、大米样品; TDCiPP 的检出率为 38.1%, 含量分别为 8.49~34.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 主要集中在大米样品。谷物相对于畜肉类样品有机磷酸酯检出率更高一些, 这可能是由于有机磷酸酯类物质与材料之间是以物理方式结合, 没有化学键的形成, 因此较容易经磨损、浸泡后扩散到水、土壤等各种环境介质中^[30-31]。而大米、小麦是农作物, 尤其水稻长期处于湿润土壤环境中, 因而更容易受到有机磷酸酯类物质的污染, 检出率更高。

表 7 实际样品测定结果($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 7 Actual sample measurement results ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

样品类型	TMP	TDBPP	TnPP	TiBP	TnBP	V6	TCiPP	TDCiPP
小麦粉-1	-	25.60	-	-	-	-	-	-
小麦粉-2	-	27.30	-	-	-	-	-	-
小麦粉-3	-	27.70	-	-	-	-	-	-
小麦粉-4	-	29.00	-	-	-	-	-	-
大米-1	-	7.24	-	-	-	-	-	15.40
大米-2	-	7.36	-	-	-	-	-	18.50
大米-3	-	7.83	-	-	-	-	-	20.60
大米-4	-	9.72	-	-	-	-	-	34.20
大米-5	-	2.68	-	-	-	-	-	8.49
大米-6	-	7.04	-	-	-	-	-	17.20
大米-7	-	10.40	-	-	-	-	-	17.10
大米-8	-	14.00	-	-	-	-	-	21.30
玉米-1	-	-	-	-	-	-	-	-
玉米-2	-	-	-	-	-	-	-	-
羊肉-1	7.93	-	-	-	-	-	-	-
羊肉-2	9.68	-	-	-	-	-	-	-
牛肉-1	6.19	-	-	-	-	-	-	-
牛肉-2	-	-	-	-	-	-	-	-
猪肉-1	2.76	-	-	-	-	-	-	-
猪肉-2	15.40	--	-	-	-	-	-	-
猪肉-3	-	-	-	-	-	-	-	-

注: -表示未检出。

3 结 论

食品基质复杂, 不同类型 OPEs 的物理化学性质差异较大^[32], 本研究聚焦于部分烷基类 OPEs、卤化类 OPEs, 采用 QuEChERS 净化技术, 结合超高效液相色谱-串联质谱法分析, 建立了同时测定谷物、畜肉食品中 8 种 OPEs 的分析方法, 探明谷物、畜肉食品中 OPEs 污染情况。本方法前处理操作简单, 检出限低, 回收率和精密度较好, 满足谷物、畜肉食品中 OPEs 的痕量分析要求, 为食品中 OPEs 的质量控制及相关标准的建立提供了科学依据。

参考文献

- 丁锦建, 邓童庆, 徐萌萌, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定食物中有机磷酸酯阻燃剂[J]. 环境化学, 2017, 36(10): 2155-2164.
DING JJ, DENG TQ, XU MM, *et al.* Determination of organophosphate ester flame retardants in foodstuffs by QuEChERS and ultra-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(10): 2155-2164.
- VANDER VEEN I, DE-BOER J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J].

Chemosphere, 2012, 88: 1119-1153.

- 唐艳, 闻胜, 曹文成, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测动物源性食品中 8 种有机磷酸酯[J]. 色谱, 2025, 43(4): 309-316.
TANG Y, WEN S, CAO WC, *et al.* Determination of 8 organophosphate esters in animal-derived foods by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(4): 309-316.
- 李素珍, 付卫强, 冯承莲. 有机磷酸酯阻燃剂的环境暴露、环境行为和毒性效应研究进展[J]. 环境工程, 2018, 36(9): 180-184.
LI SZ, FU WQ, FENG CL. Research progress in environmental exposure, behaviour and toxic effect of organophosphorus flame retardants [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(9): 180-184.
- LAO JY, LIN HJ, QIN X, *et al.* Insights into the atmospheric persistence transformation, and health implications of organophosphate esters in urban ambient air [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(17): 12003-12013.
- ZHANG Z, WANG Y, TAN F, *et al.* Characteristics and risk assessment of organophosphorus flame retardants in urban road dust of Dalian, Northeast China [J]. Science of the Total Environment, 2020, 705: 135995.
- HOU MM, SHI YL, NA GS, *et al.* Increased human exposure to organophosphate esters via ingestion of drinking water from water dispensers: Sources, influencing factors, and exposure assessment [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2021, 8(10): 884-889.
- YUN J, ZHANG Q, DOU MS, *et al.* Characteristics, sources, bio-accessibility, and health risks of organophosphate esters in urban surface dust, soil, and dustfall in the arid city of Urumqi in China [J]. Science of the Total Environment, 2024, 912: 169125.
- 吴文琪, 王晓霞, 刘文彬, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定血清和尿液中有机磷酸酯及其代谢物[J]. 分析化学, 2024, 52(9): 1346-1354.
WU WQ, WANG XX, LIU WB, *et al.* Determination of organophosphate esters and metabolites in serum and urine by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2024, 52(9): 1346-1354.
- CAO DD, GUO JH, WANG YW, *et al.* Organophosphate esters in sediment of the great lakes [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(3): 1441-1449.
- CUI K, WEN J, FENG Z, *et al.* Occurrence and distribution of organophosphate esters in urban soils of the subtropical city Guangzhou, China [J]. Chemosphere, 2017, 175: 514-520.
- SHIN B, HONG SH, SEO S, *et al.* Hepatocellular metabolic abnormalities induced by long-term exposure to novel brominated flame retardant, hexabromobenzene [J]. Toxics, 2023, 11(2): 101.
- LUO D, LU WY, TAO Y, *et al.* Prenatal exposure to organophosphate flame retardants and the risk of low birth weight: A nested case-control study in China [J]. Environmental Science and Technology, 2020, 54(6): 3375-3385.
- SHIN B, HONG SH, SEO S, *et al.* Hepatocellular metabolic abnormalities induced by long-term exposure to novel brominated flame retardant, hexabromobenzene [J]. Toxics, 2023, 11(2): 10111.
- 宋玉, 周妮妮, 王晓刚, 等. 重庆市孕妇与新生儿体内有机磷阻燃剂负荷水平、组成分布和相关性研究[J]. 中华疾病控制杂志, 2024, 28(5): 503-509, 529.

- SONG Y, ZHOU NY, WANG XG, *et al.* A Study on the load level, composition distribution, and correlation of organophosphorus flame retardants in pregnant women and newborns in Chongqing [J]. *Chinese Journal of Disease Control and Prevention*, 2024, 28 (5): 503–509, 529.
- [16] GUO XD, MU TN, XIAN YP, *et al.* Ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the rapid simultaneous analysis of nine organophosphate esters in milk powder [J]. *Food Chemistry*, 2016, 196: 673–681.
- [17] 徐怀洲, 王智志, 张圣虎, 等. 有机磷酸酯类阻燃剂毒性效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(3): 19–30.
- XU HZ, WANG ZZ, ZHANG SH, *et al.* Research progress on toxicity effects of organophosphate flame retardants [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(3): 19–30.
- [18] 曾铭, 喻零春, 蒋小良, 等. 气相色谱法测定玩具中的 3 种有机磷阻燃剂[J]. *化学试剂*, 2014, 36(7): 643–645.
- ZENG M, YU LC, JIANG XL, *et al.* Determination of 3 kinds of organophosphorous flame retardants in toys by gas chromatography [J]. *Chemical Reagent*, 2014, 36(7): 643–645.
- [19] 单岳, 王诗雨, 谷雷严, 等. 有机磷酸酯暴露水平与毒性效应的研究进展[J]. *环境科学与管理*, 2019, 44(6): 15–18.
- SHAN Y, WANG SY, GU LY, *et al.* Research progress on exposure levels and toxic effects of organophosphates [J]. *Environmental Science and Management*, 2019, 44(6): 15–18.
- [20] 赵曼淇, 刘璟. 有机磷酸酯类阻燃剂内分泌干扰效应研究进展[J]. *生态毒理学报*. DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20241111001
- ZHAO MQ, LIU J. Endocrine-disrupting effect of organophosphate ester flame retardants [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*. DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20241111001
- [21] HOU R, XU Y, WANG Z. Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research [J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 78–90.
- [22] MEEKERS JD, STAPLETON M. House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters [J]. *Environment Health Perspect*, 2010, 118: 318.
- [23] BRANDSMA SH, BOER JD, MARTIN JM, *et al.* Organophosphorus flame retardants (PFRs) and plasticizers in house and car dust and the influence of electronic equipment [J]. *Chemosphere*, 2014, 116: 3–9.
- [24] HOU R, XU Y, WANG Z. Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research [J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 78–90.
- [25] ANDRESEN J, GRUNDMANN A, BESTER K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 332: 155–166.
- [26] 陈世存, 陶芳, 丁锦建, 等. 新型有机磷阻燃剂环境污染物的研究进展[J]. *环境化学*, 2021, 40(4): 949–963.
- CHEN SC, TAO F, DING JJ, *et al.* Research progress of emerging organophosphate flame retardants environmental pollutants [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(4): 949–963.
- [27] 王溪, 凌映茹, 张昊, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测婴儿米粉中 11 种有机磷阻燃剂[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(17): 298–305.
- WANG X, LING YR, ZHANG H, *et al.* Determination of 11 kinds of organophosphorus flame retardants in baby rice cereal by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(17): 298–305.
- [28] 全海倩, 陈坤, 鹤鸣. GC-MS/MS 同时测定水产品中的 6 种有机磷酸酯类阻燃剂[J]. *中国酿造*, 2024, 43(10): 265–270.
- QUAN HQ, CHEN K, HENG M. Simultaneous determination of 6 organophosphoric flame retardants in aquatic products by GC-MS/MS [J]. *China Brewing*, 2024, 43(10): 265–270.
- [29] 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 HX, CHEN KY, JU X, *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.
- [30] 李晓辉, 刘嘉颖, 邵兵. 有机磷酸酯阻燃剂健康危害研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(17): 5595–5603.
- LI XH, LIU JY, SHAO B. Research progress on health hazards of organophosphate flame retardants [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(17): 5595–5603.
- [31] 彭凌峰, 赵芳, 申长鑫, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测小龙虾中 7 种有机磷酸酯类阻燃剂[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(8): 2405–2412.
- PENG LF, ZHAO F, SHEN CX, *et al.* Determination of 7 kinds of organophosphate flame retardants in *Procambarus clarkii* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(8): 2045–2412.
- [32] 杨吉双, 张庆合, 苏立强. 食品中有机磷酸酯阻燃剂检测技术的研究进展[J]. *色谱*, 2020, 38(12): 1369–1380.
- YANG JS, ZHANG QH, SU LQ. Advances in the development of detection techniques for organophosphate ester flame retardants in food [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(12): 1369–1380.

(责任编辑: 于梦娇 安香玉)