DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251119002
引用格式: 孙明浩, 范赛, 施致雄. 冷冻诱导前处理结合高效液相色谱-串联质谱法测定肉类食品中 12 种有机磷酸酯[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(9): 279–287.
SUN MH, FAN S, SHI ZX. Determination of 12 kinds of organophosphate esters in meats by cold-induced pretreatment combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(9): 279–287. (in Chinese with English abstract).

冷冻诱导前处理结合高效液相色谱-串联质谱法测定肉类食品中 12 种有机磷酸酯

孙明浩[1], 范 赛[2], 施致雄[1*]
(1. 首都医科大学公共卫生学院, 北京 100069; 2. 北京市疾病预防控制中心营养与食品卫生所, 北京 100013)

摘 要: 目的 建立一种冷冻诱导前处理结合高效液相色谱-串联质谱法快速高效检测肉类食品中 12 种有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)的方法。**方法** 肉样经冷冻干燥后用乙腈提取, 提取液经十八烷基键合硅胶(C_{18})和 N-丙基乙二胺(N-propylethylenediamine, PSA)吸附剂净化后, 加水调节样品中乙腈:水比例至 35:65 (*V*:*V*), 随后–20 ℃下冷冻诱导分离富集 OPEs。采用高效液相色谱-串联质谱结合稳定性同位素内标对目标化合物进行定量测定。对冷冻诱导前处理流程进行优化, 并验证该方法的线性关系、检出限、回收率、精密度和基质效应。**结果** 标准溶液在 0.1~100.0 ng/mL 范围内线性良好, 相关系数(*r*)均大于等于 0.9993; 在 1 ng/g 和 5 ng/g 两个加标水平下, 12 种 OPEs 平均回收率为 82.6%~115.9%, 相对标准偏差小于等于 15.9%; 检出限范围为 0.1~19.2 pg/g, 定量限为 0.2~64.0 pg/g; 采用所建立方法测定了市售肉类生鲜食品及预制菜, 实际样品中可普遍检出 OPEs, 且预制菜样中 OPEs 污染更为严重。**结论** 所建立的检测方法简单、快速, 灵敏度高, 试剂耗材用量少, 适用于大批量食物样本的监测。

关键词: 高效液相色谱-串联质谱法; 冷冻诱导前处理; 有机磷酸酯; 肉类

Determination of 12 kinds of organophosphate esters in meats by cold-induced pretreatment combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

SUN Ming-Hao[1], FAN Sai[2], SHI Zhi-Xiong[1*]
(1. *School of Public Health*, *Capital Medical University*, *Beijing* 100069, *China*; 2. *Institute of Nutrition and Food Hygiene*, *Beijing Center for Disease Prevention and Control*, *Beijing* 100013, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid and efficient method for the determination of 12 kinds of organophosphate esters (OPEs) in meat products by cold-induced pretreatment combined with high performance

收稿日期: 2025-11-19
基金项目: 北京市自然科学基金-北京市教育委员会联合资助重点项目(KZ20231002549); 北京市高层次公共卫生技术人才建设项目(2023-03-46)
第一作者: 孙明浩(1999—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为食品污染物检测。E-mail: sun1536578728@163.com
***通信作者:** 施致雄(1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全风险评估。E-mail: szx0127@ccmu.edu.cn

liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** Freeze-dried meat samples were extracted with acetonitrile and then purified using C_{18} and N-propylethylenediamine (PSA) adsorbents; further, the acetonitrile/water ratio of the solution was adjusted to 35:65 (*V*:*V*) and then the solution was frozen in a −20 ℃ refrigerator to separate and enrich OPEs. The target compounds were quantified using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with stable isotope internal standards. The cold-induced procedure was optimized and the linear relation, limits of detection, recovery, precision and matrix effect of the method were validated. **Results** Standard solutions exhibited excellent linearity across 0.1–100.0 ng/mL. The correlation coefficients (*r*) were all greater than or equal to 0.9993. For the tested 12 kinds of OPEs, the average recovery rates at spiking levels of 1 ng/g and 5 ng/g ranged from 82.6% to 115.9%, with relative standard deviations of lower than or equal to 15.9%. The limits of detection for OPEs ranged from 0.1 to 19.2 pg/g, while the limits of quantitation ranged from 0.2 to 64.0 pg/g. The established method was used for the measurement of fresh and pre-cooked meats and OPEs were ubiquitous in the tested real samples. Moreover, the contamination levels of OPEs in pre-cooked foods were much higher than that in fresh foods. **Conclusion** The established analytical method is simple, rapid and highly sensitive; and only a small quantity of reagents and consumables is needed, making it suitable for monitoring large-scale food samples.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; cold-induced pretreatment; organophosphate esters; meats

0 引 言

有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)是一类小分子磷酸衍生物的统称, 作为添加剂应用于塑料、建材、纺织品、家具等产品中, 起到阻燃、增塑等作用[1–3]。OPEs 通过物理混合方式添加于产品基体中, 因此容易通过挥发、浸出和磨损等方式释放到周围环境[4], 目前在多种环境和生物基质中均检测到 OPEs[5–9]。体内外染毒实验则发现 OPEs 具有致癌性[10]、生殖发育毒性[11–13]、内分泌干扰效应[14–15]、细胞毒性[16]及神经毒性[17]等多种不良健康效应。普通人群可通过多种途径摄入环境污染物[18–19], 其中经膳食摄入是主要途径[20–23]。但当前食品中 OPEs 检测方法尚不成熟, 也仅有少量文献报道食品中 OPEs 残留水平。在仪器分析技术方面, 由于 OPEs 为难挥发物质, 通常采用液相色谱-质谱法分析[24–29]。由于食品尤其是肉类食品中富含蛋白质和脂肪等干扰性杂质, 同时待测物浓度较低, 因此样本前处理更为重要。现有研究通常采用固相萃取法进行前处理。CHEN 等[20]采用固相萃取法结合液相色谱-高分辨质谱技术开发了食品中 OPEs 检测方法; WANG 等[25]采用两阶段固相萃取法对食品样本进行预处理, 并结合液相色谱-串联质谱法建立了 OPEs 检测方法。但固相萃取法具有操作较为复杂、成本高等缺点。本研究开发了一种以冷冻诱导相分离为核心的低成本样本前处理方法, 结合高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS), 实现对复杂食品基质中多种 OPEs 的同时提取、净化、富集与定量分析。该方法基于乙腈-水体系在特定体积比和低温条件下发生分层的现象, 利用 OPEs 在有机相中选择性富集的原理, 并结合吸附剂净化步骤, 有效去除杂质干扰。本方法可为食品中 OPEs 的监测提供快速准确技术, 并为食品化学污染物管控提供数据与技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

50 份预制菜样本购自本地超市或网上商城, 其中以猪肉为主要原料的样本 28 份, 鸡肉 5 份, 鱼肉 8 份, 牛肉 9 份; 50 份生鲜肉类样本购自本地超市, 包含猪肉样 22 份、鸡肉 13 份、鱼肉 8 份、牛肉 7 份。

甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 乙酸(色谱纯, 中国上海麦克林公司); 醋酸铵(色谱纯, 中国上海阿拉丁公司); N-丙基乙二胺(N-propylethylenediamine, PSA)、十八烷基键合硅胶(C_{18})(40 μm, 美国安捷伦科技公司); 12 种 OPEs 的标准溶液(具体信息见表 1)、$^{13}C_6$-TBOEP、d_{27}-TNBP(质量浓度 100 μg/mL, 美国 AccuStandard 公司); $^{13}C_6$-TPHP、d_{16}-V6、d_{15}-TDBPP、d_{15}-TDCIPP、d_{12}-TCEP(质量浓度 100 μg/mL, 英国 LGC Standards 公司); d_{21}-TPRP、d_{15}-TEP、d_{21}-TMPP(质量浓度 100 μg/mL, 美国 Wellington Laboratories 公司)。

1.2 仪器与设备

GISS-HP C_{18} 色谱柱(150 mm×2.1 mm, 3 μm)(日本 SHIMADZU 公司); UltiMate 3000 LC 型高效液相色谱仪(配备 TSQ Altis Quantum Ultra 三重四极杆串联质谱检测器, 配备电喷雾电离源)(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);

表 1　12 种 OPEs 的基本信息与质谱参数

Table 1　Basic information and mass spectrometry parameters of the 12 kinds of OPEs

序号	中文全称	英文全称	简称	CAS 号	极性	母离子 (*m*/*z*)	子离子 (*m*/*z*)	碰撞电压/V	同位素内标
1	磷酸三乙酯	triethyl phosphate	TEP	78-40-0	$[M+H]^+$	183.1	99.1*	20	d_{15}-TEP
						183.1	127.2	10	
						183.1	155.0	10	
2	三(2-氯乙基)磷酸酯	tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	115-96-8	$[M+H]^+$	285.0	99.0	23	d_{12}-TCEP
						285.0	161.0	15	
						285.0	223.0*	12	
3	三丙基磷酸酯	tri-*n*-propyl phosphate	TPRP	513-08-6	$[M+H]^+$	225.2	99.0*	20	d_{21}-TPRP
						225.2	141.1	11	
						225.2	183.1	10	
4	四(2-氯乙基)二氯异戊基二磷酸酯	tetrakis(2-chloroethyl)dichloroisopentyl diphosphate	V6	38051-10-4	$[M+H]^+$	583.1	235.1	33	d_{16}-V6
						583.1	359.0	19	
						583.1	360.8*	19	
5	三(1,3-二氯-2-丙基)磷酸酯	tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	TDCIPP	13674-87-8	$[M+H]^+$	431.0	99.1*	25	d_{15}-TDCIPP
						431.0	209.0	15	
						431.0	320.9	10	
6	三苯基磷酸酯	triphenyl phosphate	TPHP	115-86-6	$[M+H]^+$	327.1	152.2*	38	$^{13}C_6$-TPHP
						327.1	215.2	27	
						327.1	251.1	26	
7	三(2,3-二溴丙基)磷酸酯	tris(2,3-dibromopropyl) phosphate	TDBPP	126-72-7	$[M+H]^+$	698.6	298.9*	17	d_{15}-TDBPP
						698.6	496.7	13	
						698.6	498.6	10	
8	三丁基磷酸酯	tri-*n*-butyl phosphate	TNBP	126-73-8	$[M+H]^+$	267.0	99.0*	19	d_{27}-TNBP
						267.0	155.1	10	
						267.0	211.0	10	
9	三(2-丁氧乙基)磷酸酯	tris(2-butoxyethyl) phosphate	TBOEP	78-51-3	$[M+H]^+$	399.0	199.0	15	$^{13}C_6$-TBOEP
						399.0	299.1*	12	
10	磷酸甲苯二苯酯	cresyl diphenyl phosphate	CDPP	26444-49-5	$[M+H]^+$	341.1	152.1*	36	$^{13}C_6$-TBOEP
						341.1	165.1	34	
						341.1	229.0	26	
11	磷酸三甲苯酯	tris(methylphenyl) phosphate	TMPP	1330-78-5	$[M+H]^+$	369.4	91.2	36	d_{21}-TMPP
						369.4	165.1*	44	
						369.4	243.1	27	
12	2-乙基已基二苯基磷酸酯	2-ethylhexyl diphenyl phosphate	EHDPP	1241-94-7	$[M+H]^+$	363.0	153.1	31	d_{21}-TMPP
						363.0	215.0	33	
						363.0	251.3*	10	

注: *表示定量离子。

ZX-LGJ-1A 冷冻干燥机(上海知信实验仪器技术有限公司); Talboys 945605 涡旋混合器(美国 Henry Troemner 公司); TDZ5-WS 高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); N-EVAP 111 型氮吹仪(美国 Organomation Associates 公司); KQ-500 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); GL2004C 电子天平(精度 0.1 mg, 上海佑科仪器有限公司)。

1.3　实验方法

1.3.1　溶液的配制

混合标准储备液与应用液配制: 分别移取 100 μL 单个标准品的储备液(质量浓度 100 μg/mL)于 10 mL 容量瓶

中, 用甲醇定容, 配制成 1 μg/mL 的混合标准储备液, 于 –18 ℃ 储存。取该储备液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容, 配制成 100 ng/mL 的混合标准应用液, 于 4 ℃ 储存。混合内标储备液与应用液用同样方法配制。

1.3.2 样品前处理

食物样本经冷冻干燥后研磨成粉末, 取样本(1.00±0.01) g 和 5 ng 内标分别加入 50 mL 聚丙烯离心管中。加入 4.0 mL 含 1.0% (*V*:*V*)乙酸的乙腈溶液, 涡旋振荡 1 min, 超声提取 20 min, 于 4 ℃, 8000 r/min 离心 10 min, 将所有上清液转移至玻璃管中。重复萃取两次, 合并提取液, 缓慢氮气吹干至约 2 mL, 转移至 15 mL 离心管中。加入 200 mg C_{18} 和 100 mg PSA 吸附剂, 涡旋混合 1 min, 于 4 ℃, 8000 r/min 离心 10 min, 上清液转移至另一 15 mL 离心管。根据 15 mL 离心管中刻度显示, 得到乙腈体积, 加入纯水调节乙腈-水比例至 35:65 (*V*:*V*), 充分混合后置于 –20 ℃冰箱中冷冻 2 h 促进乙腈-水混合液冷冻诱导分离, 取上层溶液检测。

1.3.3 色谱条件

(1)色谱条件

色谱柱: GISS-HP C_{18} 色谱柱(150 mm×2.1 mm, 3 μm); 柱温: 35 ℃; 进样体积: 5 μL。以含 5 mmol/L 醋酸铵的水(A)和甲醇(B)为流动相, 梯度洗脱: 0.0~0.5 min, 10% B; 0.5~3.0 min, 10%~60% B; 3.0~8.0 min, 60%~100% B; 8.0~11.0 min, 100% B; 11.0~11.5 min, 100%~10% B, 平衡 3 min。流速: 0.4 mL/min。

(2)质谱条件

喷雾电压: 3.5 kV(正离子模式); 离子传输线温度: 325 ℃; 蒸发器温度: 350 ℃。氮气作为鞘气和辅助气, 流量分别为 50 Arb 和 10 Arb。选择反应监测(selected reaction monitoring, SRM)模式检测, 各待测物质谱检测参数见表 1。各化合物以相对应的同位素内标定量, 部分物质尚无商品化同位素内标, 因此计算这些物质的加标回收率时, 选择与其保留时间相同或相近的多个内标分别进行计算, 从中优选出回收率最佳的内标用于后续定量分析。

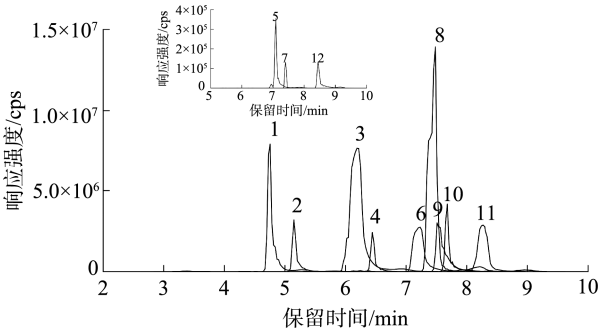
1.4 数据处理

采用 Thermo station 工作站收集实验数据, 并获取质谱峰图谱, 绘制工作曲线。用 Excel (Microsoft, 2021 版)软件对数据进行计算和分析, 用 GraphPad Prism 8 进行绘图。所有实验平行重复 3 次以上。

2 结果与分析

2.1 仪器分析条件的优化

使用各标准品溶液, 在 HPLC-MS/MS 中以全扫描模式检测各化合物, 确定各化合物的母离子和子离子。采用自动调谐模式对各化合物的碰撞电压, 碰撞能量以及保留时间进行了优化, 获得最佳响应强度。表 1 列出了待测物的极性、母离子、子离子、碰撞能量及对应的内标等参数。OPEs在液相色谱条件下检测常用的流动相为水和甲醇, 但以纯水和纯甲醇作为流动相时, 待测物的响应均较低。醋酸铵作为一种常用的流动相添加剂, 可以调节流动相的酸碱度以减少次级保留并改善峰型。本研究发现常采用 5 mmol/L 的醋酸铵溶液作为水相时, 各 OPEs 可获得最佳响应。标准溶液质量色谱图如图 1 所示。



注: 化合物序号与表 1 一致; 插图中为响应强度较低的 TDCIPP、TDBPP 和 EHDPP。

图 1 12 种 OPEs 的标准溶液色谱图(25 ng/mL)

Fig.1 Chromatograms of standard solutions for 12 kinds of OPEs (25 ng/mL)

2.2 吸附剂用量优化

样本前处理大致分为 3 个步骤。第 1 步是使用有机溶剂进行固液萃取提取待测物。乙腈可有效提取各类不同极性的有机物, 还能有效沉淀并通过离心除去部分蛋白质, 因此采用乙腈作为提取溶剂。由于乙腈会同时提取出大量易干扰检测的脂类杂质, 因此前处理的第 2 步是采用 C_{18} 吸附剂去除脂类。采用 3 种不同剂量的 C_{18} (100、200、300 mg)并比较回收率差异。如图 2 所示, 当添加 C_{18} 吸附剂 200 mg 时, 多数目标物质回收率良好, 接近 100%。当添加 100 mg 和 300 mg C_{18} 时, 部分物质如 TCEP、TBOEP 和 TDBPP 的回收率不佳, 故后续研究采用 200 mg C_{18}。肉类食物中还可能含有色素和有机酸类杂质, 可同时添加一些 PSA 吸附剂去除这些杂质。对不同的 PSA 添加量(100、200、300 mg)进行回收率差异对比, 如图 3 所示, 采用 100 mg PSA 时回收率接近 100%, 而添加 200 mg 和 300 mg PSA 时多数待测物质回收率下降, 其中 TPRP、TCEP 和 TDCIPP 回收率降至 80%以下, 表明 100 mg PSA 足以去除色素类杂质, 而过多添加可能吸附待测物导致回收率变差, 因此最终选择 200 mg C_{18}+100 mg PSA 进行吸附操作。

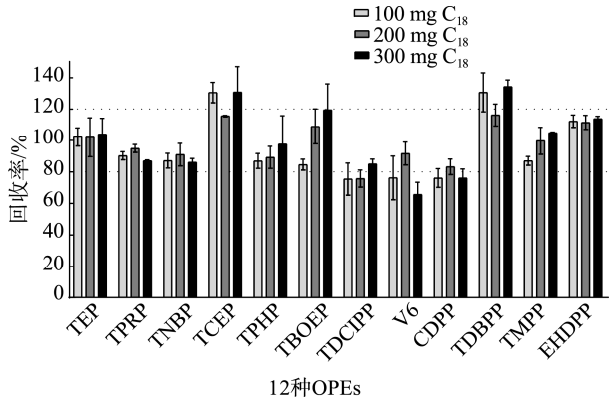


图 2　100、200、300 mg C_{18} 添加量组各 OPEs 的回收率(n=3)
Fig.2　Recovery rates of OPEs in the 100, 200 and 300 mg C_{18} dosage groups (n=3)

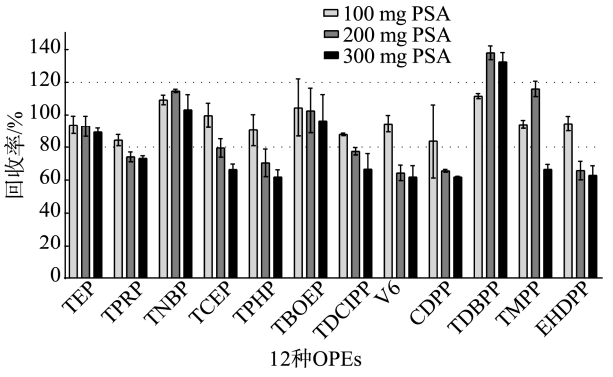


图 3　100、200、300 mg PSA 添加量组各 OPEs 的回收率(n=3)
Fig.3　Recovery rates of OPEs in the 100, 200 and 300 mg PSA dosage groups (n=3)

2.3　冷冻诱导富集过程中乙腈比例的优化

完成样本提取和脂溶性杂质吸附去除之后, 前处理的第 3 步是向萃取液中加入适量水以调节乙腈在溶液中的比例, 随后在适宜温度和时间下冷冻诱导相分离。该步骤是本研究的特色, 其原理是合适比例的乙腈-水混合物在低温下可相分离形成乙腈层和水层, 在相分离过程中特定化合物会显著富集至乙腈层, 同时杂质尤其是水溶性杂质保留在水层中。相分离后乙腈层可直接取出进行液相色谱-质谱法分析。通过调整乙腈与水的体积比, 对比回收率和富集因子以优化分离效果。富集因子定义为乙腈层中待测物浓度与原始样本溶液中的浓度之比。研究中发现当乙腈比例低于 30%或高于 50%时, 混合物冷冻后难以分层, 因此重点开展了 3 组乙腈-水比例实验(35%、40%、45%乙腈)中。发现在 35%乙腈组中多数物质回收率普遍接近 100%; 随着乙腈比例增加, 大部分回收率呈下降趋势; 部分待测物(如 EHDPP)回收率甚至低于 80%(图 4)。进一步比较 3 组间富集因子发现, 35%乙腈组中多数待测物的富集因子均高于其余两组, 表明在该比例下待测物更易富集至乙腈层, 因此后续在冷冻富集之前将乙腈-水比例调节为 35:65 (V:V)。

前处理过程 3 步净化步骤效果如图 5 所示, 该样本为咖喱猪肉预制菜。样本经乙腈提取后, 提取液较为黏稠, 且颜色很深, 显然存在大量共提取的脂肪和色素类杂质; 提取液经 C_{18} 和 PSA 吸附剂净化后, 整体基本澄清透明, 提示大量杂质已通过吸附去除; 经冷冻诱导分离富集后, 提取液更加清澈透明, 体现出良好的杂质去除效果。

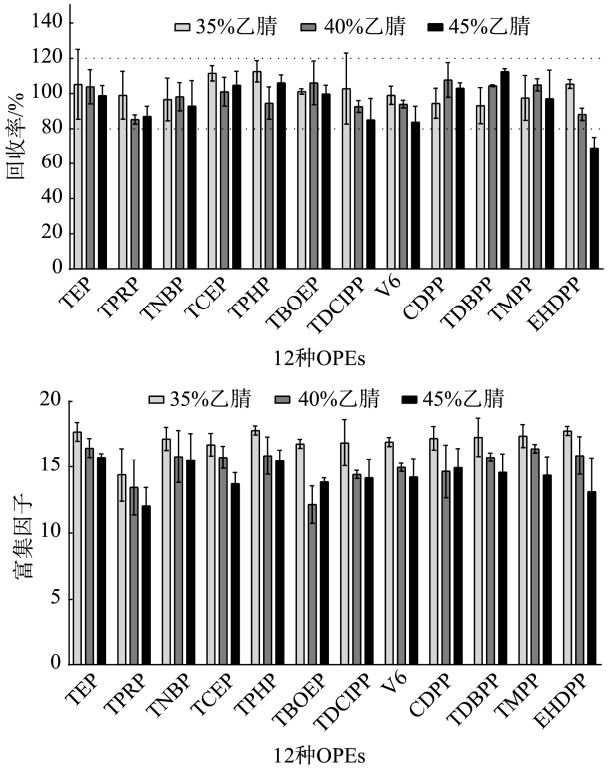
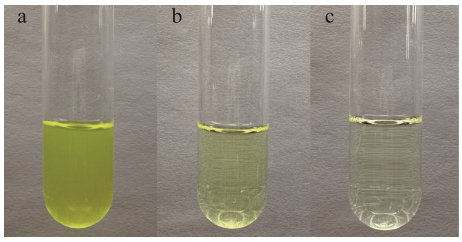


图 4　35%~45%乙腈组各 OPEs 的回收率和富集因子(n=3)
Fig.4　Recovery rates and enrichment factors of OPEs in groups with acetonitrile ratios of 35% to 45% (n=3)



注: a. 肉样的乙腈粗提液; b. 经 PSA 和 C_{18} 吸附剂净化后的提取液; c. 经过冷冻诱导富集后的上清液。
图 5　前处理过程中各步骤提取液图
Fig.5　Pictures of the extracts during various stages of sample pretreatment

2.4　方法学验证

依据优化后的前处理和仪器分析条件开展方法学验证实验, 对线性、检出限(limit of detection, LOD)、定量限(limit of quantitation, LOQ)、回收率和相对标准偏差

(relative standard deviation, RSD)进行评估, 结果见表 2。

通过线性回归分析建立各目标物的标准曲线, 以待测物与内标峰面积比值为纵坐标, 标准溶液中待测物浓度为横坐标绘制标准曲线。标准溶液中待测物质量浓度设为 7 个梯度(0.1、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 ng/mL), 每质量浓度水平平行分析 3 次, 各标准溶液中内标质量浓度均保持为 5 ng/mL。待测分析物的标准溶液均呈现良好线性关系, 相关系数(r)均大于等于 0.9993。根据对低加标猪肉样本的分析, 以 3 倍信噪比(S/N)计算 LOD, 10 倍信噪比计算 LOQ。LODs 为 0.1~19.2 pg/g, LOQs 为 0.2~64.0 pg/g, 表明本方法具有良好的灵敏度。

采用猪肉样作为代表性基质进行加标回收实验, 设定高加标和低加标两个加标水平(1 ng/g 和 5 ng/g), 每个加标水平做 5 组平行试验, 流程如下: 取猪肉样本(1.00±0.01) g 置于离心管中, 加入 5 ng 内标和一定量的 OPEs 标准液, 制成含 OPEs 1 ng/g 和 5 ng/g 的加标样, 随后按 1.3 中的方法进行前处理和检测, 并计算加标回收率。12 种 OPEs 的平均回收率为 82.6%~115.9%, RSDs 均小于等于 15.9%, 表明该方法在测定肉类食物时具有良好的精密度和准确度。

2.5 基质效应

尽管在前处理过程中已通过吸附剂吸附和冷冻诱导分离分别去除脂溶性和水溶性杂质, 但溶液中依然可能残留部分杂质, 并在质谱分析中抑制或增强待测物响应并影响检测。为评估基质效应(matrix effect, ME), 本研究通过向猪肉基质提取液和空白溶剂中添加标准品溶液, 配制了基质匹配溶液和相同添加量(5 ng/mL 和 50 ng/mL)的标准溶液并进行测定。根据基质匹配溶液与标准溶液峰面积比值计算 ME, 以相对响应百分比表示。MEs 通常要求在 80~120, 小于 50 或大于 150 表示 ME 强烈, 体现为显著抑制或增强。如图 6 所示, 大部分物质的 ME 值接近 100%, 仅有 TPHP、CDPP、EHDPP、TMPP 显示出微弱的基质抑制。MEs 检测结果表明本研究所建立的样本前处理技术可有效去除各类杂质, 部分物质呈现的微弱基质抑制效应也可通过稳定性同位素内标的使用有效补偿。

表 2 12 种 OPEs 的线性方程、相关系数、LODs、LOQs、回收率和 RSDs

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, LODs, LOQs, average recovery rates and RSDs of the 12 kinds of OPEs

分析物	线性回归方程	相关系数(r)	LODs/(pg/g)	LOQs/(pg/g)	加标量/(ng/g)	平均回收率/%	RSDs/% (n=5)
TEP	Y=1.5635X+0.0387	0.9993	1.7	5.6	1	98.7	6.4
					5	103.1	11.9
TPRP	Y=1.5355X+0.0427	0.9996	1.7	5.8	1	87.9	12.2
					5	85.8	15.9
TNBP	Y=1.1551X+0.0508	0.9998	0.1	0.2	1	114.5	3.4
					5	113.4	5.3
TCEP	Y=12.629X+0.1555	0.9997	8.1	27.0	1	85.1	13.9
					5	91.3	6.8
TPHP	Y=2.2191X+0.9376	0.9999	0.3	1.1	1	83.6	10.3
					5	103.6	2.8
TBOEP	Y=0.7277X–0.0982	0.9998	0.2	0.6	1	93.6	1.4
					5	96.1	2.9
TDCIPP	Y=0.656X–0.0059	0.9996	14.0	46.6	1	89.7	2.5
					5	89.5	15.4
V6	Y=0.4125X–0.0064	0.9998	1.7	5.5	1	115.7	4.1
					5	115.9	5.5
TDBPP	Y=0.6907X+0.0674	0.9997	1.8	6.0	1	109.7	6.9
					5	108.4	5.1
EHDPP	Y=0.4892X+0.0325	0.9995	7.5	25.1	1	107.8	1.0
					5	113.9	0.7
CDPP	Y=0.6142X–0.0096	0.9999	0.6	1.9	1	108.5	4.1
					5	108.9	5.1
TMPP	Y=2.4452X–0.0063	0.9994	19.2	64.0	1	88.5	6.5
					5	82.6	4.5

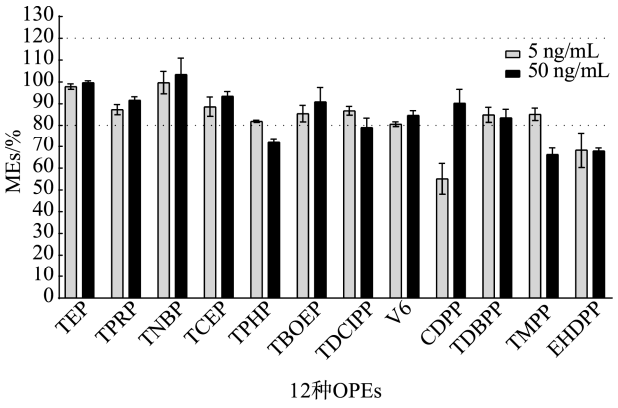


图 6　5 ng/mL 和 50 ng/mL 组中的 MEs
Fig.6　MEs in the 5 ng/mL and 50 ng/mL groups

2.6　实际样品检测

本研究旨在建立检测方法, 为大规模样本监测提供技术支持。因此在实际样本检测部分, 仅采集并测定北京市售的肉类生鲜样本和预制菜样本各 50 份用于 OPEs 污染初探。结果如表 3 所示。样本中可普遍检出 OPEs, 表明肉类食物普遍存在 OPEs 污染。生鲜肉样中 TEP、TCEP、TBOEP、TDCIPP、EHDPP 的检出率高于 80%, $\sum_{12}$OPEs 的平均浓度为 2.01 ng/g。其中 TDCIPP 的中位数浓度最高(0.29 ng/g), 其次为 TCEP (0.07 ng/g)、V6 (0.06 ng/g)和 EHDPP (0.06 ng/g)。预制菜样本中 TEP、TNBP、TCEP、TPHP、TDCIPP、TMPP、EHDPP、CDPP 的检出率均高于 80%, $\sum_{12}$OPEs 的平均浓度为 73.13 ng/g, 是生鲜样本的近 40 倍。其中 EHDPP 的中位数浓度最高(0.35 ng/g), 其次为 TPHP (0.33 ng/g)、TEP (0.29 ng/g)和 TCEP (0.21 ng/g)。统计分析结果表明预制菜中 OPEs 污染远高于生鲜食品(P<0.05)。OPEs 常用于食品包装材料, 已有研究发现塑料食品接触材料中可检出多种 OPEs, 且含量远高于纸质材料[30]。

表 3　食物样本中 OPEs 污染水平
Table 3　Levels of OPEs contamination in food samples

样品	分析物	检出率/%	最小值/(ng/g)	最大值/(ng/g)	均值/(ng/g)	中位数/(ng/g)	标准偏差
肉类生鲜样 (n=50)	TEP	90	<LOD	16.04	0.36	0.03	2.24
	TPRP	23	<LOD	0.23	0.01	<LOD	0.03
	TNBP	33	<LOD	1.00	0.13	<LOD	0.23
	TCEP	100	<LOD	1.76	0.15	0.07	0.27
	TPHP	23	<LOD	0.04	0.00	<LOD	0.01
	TBOEP	100	<LOD	1.03	0.08	0.02	0.19
	TDCIPP	83	<LOD	2.40	0.41	0.29	0.43
	V6	76	<LOD	1.60	0.21	0.06	0.33
	TDBPP	23	<LOD	0.17	0.01	<LOD	0.03
	TMPP	67	<LOD	0.12	0.01	0.01	0.02
	EHDPP	93	<LOD	17.27	0.55	0.06	2.42
	CDPP	77	<LOD	1.42	0.08	0.01	0.24
	$\sum_{12}$OPEs	-	<LOD	18.63	2.01	1.26	3.32
肉类预制菜 (n=50)	TEP	85	<LOD	17.56	1.88	0.29	11.53
	TPRP	23	<LOD	3.76	0.21	<LOD	0.53
	TNBP	89	<LOD	8.00	0.52	0.20	1.19
	TCEP	88	<LOD	2.18	0.39	0.21	0.46
	TPHP	97	<LOD	5.50	0.87	0.33	1.24
	TBOEP	73	<LOD	0.75	0.12	0.10	0.14
	TDCIPP	96	<LOD	2.80	0.36	0.17	0.49
	V6	67	<LOD	1.12	0.05	0.02	0.16
	TDBPP	24	<LOD	0.99	0.61	<LOD	0.81
	TMPP	93	<LOD	13.43	1.01	0.13	3.47
	EHDPP	94	<LOD	18.43	1.21	0.35	4.01
	CDPP	97	<LOD	0.14	0.91	0.06	2.74
	$\sum_{12}$OPEs	-	<LOD	74.66	73.13	24.41	13.83

注: -表示无数值; $\sum_{12}$OPEs 表示 12 种 OPEs 之和。

本研究采集的预制菜样均采用塑料包装，塑料包装主要包含聚丙烯和聚乙烯材质，POMA 等[31]研究发现聚乙烯中存在的 OPEs 范围在 43.00~153.00 ng/g，聚丙烯中 OPEs 的范围在 6.70~40.00 ng/g，其中占主要贡献的 OPEs 为 TBOEP、TPHP 和 TEHP，其中 TPHP 在生鲜食品中检出率并不高，但在预制菜样品中却普遍检出且对总 OPEs 的贡献水平较高。因此推测 OPEs 从包装材料到食物的迁移污染可能是预制菜中存在高 OPEs 污染的来源，提示后续应加强预制/外卖食品监测，以避免大量使用塑料包装带来 OPEs 污染与人群健康风险。

3 结 论

本研究开发了一种同时提取、净化及定量检测肉类食品中 12 种常用 OPEs 的检测方法。该方法采用冷冻诱导前处理结合高效液相色谱-串联质谱技术，并根据肉类食品基质特性优化了前处理条件和仪器参数。方法学验证显示出良好的线性、准确度和精密度，并证明可用于食品中痕量水平 OPEs 的检测。所建立的方法简便、快速且灵敏度高，试剂耗材消耗量少。相较于当前常用的固相萃取前处理技术[32]，本研究建立的前处理方法步骤简单，前处理时间短，并具有无需昂贵的固相萃取柱的低成本优势，同时方法验证试验显示本方法具有良好的灵敏度和稳定性，适用于大批量食品样本的监测。实际样本检测中发现肉类生鲜食品和预制菜样本中均普遍检出 OPEs，但预制菜中 OPEs 污染水平远高于生鲜食品，由于 OPEs 大量应用于塑料包装材料中作为增塑剂、阻燃剂或稳定剂，在接触油脂和高温条件下，OPEs 会直接迁移到食物中并加剧食物污染。而且预制菜从生产到消费可能有较长的储存期，导致 OPEs 在食物中的积累会随着时间的延长而加剧，因此在后续监测中应加强对食品包装材料和预制食品中 OPEs 污染的监测。

参考文献

[1] DU J, LI H, XU S, *et al*. A review of organophosphorus flame retardants (OPFRS): Occurrence, bioaccumulation, toxicity, and organism exposure [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(22): 22126–22136.

[2] SCHROTT R, AMES JL, BARRETT ES, *et al*. Prenatal organophosphate ester exposure and epigenetic changes at birth: A characterization of the methylome in the echo cohort [J]. Environment International, 2025, 205: 109908.

[3] CHEN L, YU L, HAN B, *et al*. Characteristics of organophosphate ester contamination and multiple influencing factors in various agricultural soils across China: A national-scale investigation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 500: 140390.

[4] LI J, ZHAO L, LETCHER RJ, *et al*. A review on organophosphate ester (OPE) flame retardants and plasticizers in foodstuffs: Levels, distribution, human dietary exposure, and future directions [J]. Environment International, 2019, 127: 35–51.

[5] PANG L, YANG H, YANG P, *et al*. Trace determination of organophosphate esters in white wine, red wine, and beer samples using dispersive liquid-liquid microextraction combined with ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2017, 229: 445–451.

[6] WANG S, DENG X, DENG R, *et al*. Identification and prioritization of organophosphate esters and related compounds in offshore sediments across China [J]. Journal of Environmental Management, 2025, 394: 127450.

[7] LIU Y, ZHANG M, WANG Y, *et al*. Prenatal opes trimester- and sex-specifically linked to trajectories of preschoolers' emotional and behavioral problems: Insights from cord blood metabolomics [J]. Environmental Science & Technology, 2025, 59(39): 21039–21051.

[8] CUI Q, LIU J, HUANG H, *et al*. Discovery of novel spiro-pentaerythritol and dominant organophosphate esters in indoor dust via automated non-targeted screening [J]. Science of the Total Environment, 2025, 1000: 180476.

[9] CAI Y, XU M, OUYANG M, *et al*. Concentrations, compositions and human exposure risks to organophosphate esters in indoor air from various microenvironments in guangzhou, China [J]. Toxics, 2025, 13(7): 531.

[10] LI Z, CHEN R, XING C, *et al*. Understanding the environmental fate and risks of organophosphate esters: Challenges in linking precursors, parent compounds, and derivatives [J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 497: 139596.

[11] MENDY A, PERCY Z, BRAUN JM, *et al*. Epigenome-wide association study of gestational exposure to organophosphate esters and replacement brominated flame retardants with newborn DNA methylation [J]. Science of the Total Environment, 2025, 995: 180079.

[12] JIN H, ZHOU X, WANG X, *et al*. Associations of urinary organophosphate ester metabolites with bone mineral density in U.S. children and adolescents aged 8-19 years: A cross-sectional study based on nhanes 2011—2018 [J]. European Journal of Pediatrics, 2025, 184(7): 389.

[13] CHUPEAU Z, MERCIER F, BOT BL, *et al*. Early-life exposure to organophosphate esters and child neurodevelopment in the french national birth cohort [J]. Environment International, 2025, 200: 109558.

[14] LI Y, FU Y, LIAO X, *et al*. Effects of organophosphate esters on thyroid function during pregnancy: Risk of endocrine disruptors during early- and mid-pregnancy [J]. Journal of Environmental Management, 2025, 377: 124570.

[15] LIU Y, GONG S, YE L, *et al*. Organophosphate (op) diesters and a review of sources, chemical properties, environmental occurrence, adverse effects, and future directions [J]. Environment International, 2021, 155: 106691.

[16] GILES BH, SUBRAMANIAM NK, CARUANA V, *et al*. A mixture of organophosphate esters sex-specifically impacts monocyte-macrophages in sprague-dawley rats [J]. Toxicological Sciences, 2025, 207(1): 148–160.

[17] 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 organophosphorus ester flame retardants [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(17): 5595–5603.

[18] QIU SQ, HU LX, TANG YJ, *et al*. One-year dynamics of atmospheric

organophosphate esters: Size-fractionated distribution, seasonal trends, and machine learning-based driver identification [J]. Environment International, 2025, 204: 109815.

[19] WANG H, BIAN R, STUBBINGS WA, *et al*. Human exposure to organophosphate esters (opes): A comparison between home and school microenvironments and inter-individual variations [J]. Environmental Pollution, 2025, 383: 126839.

[20] CHEN X, FAN S, LYU B, *et al*. Occurrence and dietary intake of organophosphate esters via animal-origin food consumption in China: Results of a chinese total diet study [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(46): 13964–13973.

[21] LOUIS LM, BUCKLEY JP, KUIPER JR, *et al*. Exposures to organophosphate esters and respiratory morbidity among school-aged children with asthma [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(16): 6435–6443.

[22] YAO S, SHI Z, CAO P, *et al*. A global survey of organophosphate esters and their metabolites in milk: Occurrence and dietary intake via milk consumption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 442: 130080.

[23] LI W, CHEN J, BIE Q, *et al*. Exploring organophosphate ester contamination and distribution in food: A meta-analysis [J]. Food Chemistry, 2024, 456: 140035.

[24] HE C, WANG X, TANG S, *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] WANG X, WANG W, ZHU Q, *et al*. Organophosphate esters in foodstuffs from multiple provinces in China: Possible sources during food processing and implications for human exposure [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(28): 8609–8618.

[26] UCHIDA T, TOKUMURA M, WANG Q, *et al*. Occurrence and risk assessment of organophosphorus esters in drinking water collected from water dispenser systems in Japan [J]. Science of the Total Environment, 2025, 986: 179780.

[27] SU ZH, WANG C, ZHOU X, *et al*. Organophosphate esters and phthalate esters in marine fishes from a coastal area of China: Occurrence, tissue distribution, trophic transfer, and human exposure [J]. Marine Environmental Research, 2025, 208: 107135.

[28] TANG Y, ZHOU P, WANG X, *et al*. Organophosphate esters in raw cow milk and cow's drinking water and feed from China: Occurrence, regional distribution, and dietary exposure assessment [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2024, 72(33): 18434–18444.

[29] 袁蕊, 佟晶, 李文萱, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定食品接触材料中有机磷酸酯、亚磷酸酯及对羟基苯甲酸酯迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(14): 30–39.
YUAN R, TONG J, LI WX, *et al*. Simultaneous determination of migration levels of organic phosphate esters, phosphite esters, and paraben esters in food contact materials by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(14): 30–39.

[30] WANG L, XIAO Q, YUAN M, *et al*. Discovery of 18 organophosphate esters and 3 organophosphite antioxidants in food contact materials using suspect and nontarget screening: Implications for human exposure [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(24): 17870–17879.

[31] POMA G, FUJII Y, LIEVENS S, *et al*. Occurrence, patterns, and sources of hazardous organic chemicals in edible insects and insect-based food from the Japanese market [J]. Food and Chemical Toxicology, 2021, 154: 112311.

[32] WANG H, QIN Z, BIAN R, *et al*. Single injection by lc-esi-ms/ms for simultaneous determination of organophosphate tri- and di-esters in plant tissue based on ultrasonic-assisted sequential extraction and single-step purification [J]. Food Chemistry, 2024, 437(Pt 2): 137917.

(责任编辑: 安香玉　蔡世佳)