DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251210003
引用格式: 李倩, 牛静琪, 胡梦溪, 等. 气相色谱-串联质谱法检测肉类中 16 种氟代液晶化合物含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(11): 321–328.
LI Q, NIU JQ, HU MX, *et al*. Determination of the content of 16 kinds of fluorinated liquid-crystal compounds in meats by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(11): 321–328. (in Chinese with English abstract).

气相色谱-串联质谱法检测肉类中 16 种氟代液晶化合物含量

李 倩[1], 牛静琪[1], 胡梦溪[1], 陈 东[2], 林 强[3*]

[1. 北京市大兴区疾病预防控制中心(北京市大兴区卫生健康监督所), 北京 102600;
2. 北京市疾病预防控制中心, 北京 100013; 3. 北京市延庆区疾病预防控制中心
(北京市延庆区卫生健康监督所), 北京 102100]

摘 要: 目的 建立气相色谱-串联质谱法测定肉类(猪肉、牛肉、羊肉和鸡肉)中 16 种氟代液晶化合物含量的方法。**方法** 样品经正己烷/二氯甲烷(1:1, *V:V*)超声提取后, 经弗罗里硅土固相萃取柱净化, 再经 DB-5MS 气相色谱柱分离, 采用大气压化学电离源正离子模式, 以气相色谱-串联质谱法进行多反应监测, 内标法定量。**结果** 16 种氟代液晶化合物在 0.1~50.0 μg/L 范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.995, 检出限为 0.02~0.18 μg/kg, 定量限为 0.07~0.59 μg/kg。3 个加标水平(1.0、10.0、50.0 μg/kg)的回收率为 86.3%~113.7%, 相对标准偏差为 1.4%~11.2%。**结论** 该方法前处理简单、快速、准确、灵敏, 适用于肉类食品中氟代液晶化合物的定性和定量检测, 可以为肉类食品的质量安全筛查提供方法参考与技术支撑。

关键词: 同位素内标; 气相色谱-串联质谱法; 氟代液晶化合物; 肉类

Determination of the content of 16 kinds of fluorinated liquid-crystal compounds in meats by gas chromatography-tandem mass spectrometry

LI Qian[1], NIU Jing-Qi[1], HU Meng-Xi[1], CHEN Dong[2], LIN Qiang[3*]

[1. *Daxing District Center for Disease Control and Prevention* (*Daxing District Health Supervision Institute*), *Beijing* 102600, *China*; 2. *Beijing Center for Disease Control and Prevention*, *Beijing* 100013, *China*; 3. *Yanqing District Center for Disease Control and Prevention* (*Yanqing District Health Supervision Institute*), *Beijing* 102100, *China*]

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 16 kinds of fluorinated liquid-crystal compounds in meats including pork, beef, lamb and chicken by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** After ultrasonic extraction with *N*-hexane/dichloromethane (1:1, *V*:*V*), the samples were purified via Florisil solid-phase extraction column, and then separated by DB-5MS gas chromatographic column. Atmospheric pressure chemical ionization source in positive ion mode was adopted, and multiple reaction monitoring was performed by gas

收稿日期: 2025-12-10
第一作者: 李倩(1978—), 女, 副主任技师, 主要研究方向为理化检验。E-mail: 38679960@qq.com
***通信作者:** 林强(1986—), 男, 硕士, 副主任医师, 主要研究方向为卫生检验。E-mail: 120884767@qq.com

chromatography-tandem mass spectrometry with internal standard method for quantitative analysis. **Results** The linear relationship of the 16 kinds of fluorinated liquid-crystal compounds was good within the range of 0.1–50.0 μg/L, and the correlation coefficient was greater than 0.995. The limits of detection were 0.02–0.18 μg/kg, and the limits of quantitation were 0.07–0.59 μg/kg. At the spiked levels of 1.0, 10.0 and 50.0 μg/kg, the recoveries ranged from 86.3% to 113.7%, the relative standard deviations were 1.4%–11.2%. **Conclusion** The method is simple, quick, accurate and sensitive. It is suitable for the confirmation and quantification of fluorinated liquid-crystal compounds in meat samples. This method can provide a reference and technical support for the quality and safety screening of meat samples.

KEY WORDS: isotope labeling; gas chromatography-tandem mass spectrometry; fluorinated liquid-crystal compounds; meat

0 引 言

液晶单体(liquid-crystal monomers, LCMs)是一类近年来被认定为新兴关注化学品的化合物。1889 年, 奥地利植物学家和化学家 FRIEDRICH 首次发现了 LCMs[1–2], 目前 LCMs 被广泛用于电子设备的显示面板中[2–4]。中国是液晶显示器的主要生产国和消费国, 据报道, 2021 年我国生产的液晶显示器约占全球总产量的 60%[5]。

随着电子产品使用频率的增加和生命周期的缩短[6–8], 全球产生了大量电子垃圾[9–11]。目前已合成并商业化了数千种具有不同化学结构的 LCMs[12–15], 其中氟代液晶化合物(fluorinated liquid-crystal monomers, FLCMs)因其稳定性好、电压保持率高和电阻率高等优良特性而成为主要材料[16]。然而, 由于 FLCMs 回收的难度和高成本, FLCMs 在显示器拆解和回收过程中通常不会被回收[17–21]。而热解、焚烧或填埋等处理方法[13,22], 使得非共价键结合的 FLCMs 很容易被释放并进入环境[13,20], 可能造成严重的环境和健康危害[17–18]。预计 5~10 年后, 全球每年从废弃电子产品的液晶显示(liquid crystal display, LCD)面板直接释放到环境的 LCMs 约为 800 t[23]。

迄今为止, 有 20 种以上的 FLCMs 在大气、灰尘、土壤、河底沉积物和垃圾填埋场渗滤液等非生物样品和鱼类、无脊椎动物、甚至人类血清等生物样品中被发现[24]。该类化合物具有潜在的高亲脂性、生物富集性和远距离传输性。有限的体外毒理学研究表明这些化合物具有与二恶英类似物、有机磷酸酯、溴代阻燃剂相类似的潜在内分泌干扰特性, 其潜在生态环境和人类健康危害值得关注[18], 因此, 亟需对 FLCMs 的毒性进行研究, 为 FLCMs 的风险管理提供科学基础。

FLCMs 的检测方法主要为气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)。FLCMs 分子量较小, 遇高温不稳定, 常用的电子轰击电离源(electron ionization, EI)易碎裂成多个小碎片的分子, 降低总离子流, 导致灵敏度下降, 而且产生的一些特有的异常碎片还会带来干扰, 因此文献[25–30]报道中多采用大气压化学电离源(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)。APCI 的核心优势在于其“软电离”特性, 能将热不稳定的氟代液晶化合物“软电离”, 获得可靠的分子离子峰, 同时降低背景干扰, 提升灵敏度。国外文献报道了室内灰尘和母乳[25]、婴幼儿配方奶粉[26]、母婴尿液[27]、土壤[28]和污泥[29]中 FLCMs 的检测方法, 但鲜少有专门针对肉类食品中 FLCMs 检测方法的报道。

FLCMs 进入动物体后常聚集于肌肉组织中, 鉴于此, 本研究建立 GC-MS/MS 检测肉类食品中的 FLCMs, 并对北京市场上的猪肉、牛肉、羊肉和鸡肉等肉类样品进行了检测。因此, 本研究结果对于了解肉类中 FLCMs 的污染水平, 开展该类物质的风险管理和风险交流提供了方法依据, 具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

猪肉、牛肉、羊肉和鸡肉购买自当地市场。

16 种 FLCMs(纯度≥99.0%, J&K 化学有限公司), 具体信息如表 1; 同位素内标: $^{13}C_{12}$-多氯联苯-52 ($^{13}C_{12}$-polychlorinated biphenyl-52, $^{13}C_{12}$-PCB-52)、$^{13}C_{12}$-多氯联苯-180 ($^{13}C_{12}$-polychlorinated biphenyl-180, $^{13}C_{12}$-PCB-180)(纯度≥99.0%, 美国剑桥同位素实验室); 弗罗里硅土(Florisil)固相萃取柱(500 mg, 6 cc)、二氯甲烷(色谱纯)、正己烷(色谱纯)(北京纳鸥科技有限公司); 异辛烷(色谱纯, 美国赛默飞世尔科技公司)。

1.2 仪器与设备

Waters Xevo TQ-XS 三重四级杆质谱仪(美国沃特世公司); Agilent 7890A GC 气相色谱仪、石英柱(30 m×250 mm)(美国安捷伦公司); DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.10 μm, 美国 J&W Scientific 公司); Allegra X-22R 离心机(美国 Beckman 公司); KH-300GDV 超声器(昆山禾创公司); FA2004 电子天平(感量 0.0001 g, 上海天平仪器厂); FJ200-S 均质机(上海力辰科技公司); mill-Q 超纯水系统(德国默克公司)。

表 1　16 种 FLCMs 信息
Table 1　Information of16 kinds of FLCMs

化合物	英文全称	英文简称
4-乙基苯甲酸-4-氰基-3-氟苯酯	4-cyano-3-fluorophenyl 4-ethylbenzoate	CFPEB
4-乙氧基-2,3-二氟-4-(4-丙基苯基)苯	4-ethoxy-2,3-difluoro-4-(4-propylphenyl)-benzene	EDPBB
1-乙基-4-[(4-氟苯基)乙炔基]苯	1-ethyl-4-[(4-fluorophenyl)ethynyl] benzene	EFPEB
1-乙氧基-2,3-二氟-4-(反式-4-丙基环己基)苯	1-ethoxy-2,3-difluoro-4-(trans-4-propylcyclohexyl)benzene	EDPrB
2,3-二氟-1-甲基-4-[(反式, 反式)-4'-戊基(1,1'-联环己基)-4-基]苯	2,3-difluoro-1-methyl-4-[(trans,trans)-4'-pentyl(1,1'-bicyclohexyl)-4-yl]benzene	DMPBB
1-乙氧基-2,3-二氟-4-[(反式, 反式)-4'-丙基(1,1'-联环己基)-4-基]苯	1-ethoxy-2,3-difluoro-4-[(trans,trans)-4'-propyl(1,1'-bicyclohexyl)-4-yl]benzene	EDFPBB
1-[4-(4-丁基环己基)环己基]-4-乙氧基-2, 3-二氟-苯	1-[4-(4-butylcyclohexyl)cyclohexyl]-4-ethoxy-2,3-difluorobenzene	BCEDB
2-氟-4-[4'-丙基-1,1'-双(环己基)-4-基]苯基三氟甲基醚	2-fluoro-4-[4'-propyl-1,1'-bi (cyclohexyl)-4-yl] phenyl trifluoromethyl ether	FPrBP
丙基环己基-2,6-二氟苯基-二氟甲氧基-3,4,5-三氟苯	propylcyclohexyl-2,6-difluorophenyl-difluoromethoxy-3,4,5-trifluoro benzene	PDDMTB
4-[二氟(3,4,5-三氟苯氧基)甲基]-2',3,5-三氟-4"-丙基-1,1:4,1'-三联苯	4-[difluoro(3,4,5-trifluorophenoxy)methyl]-2',3,5-trifluoro-4"-propyl-1,1':4,1"-terphenyl	PDTFMTFT
1-丁氧基-2,3-二氟-4-(反式-4-丙基环己基)苯	1-butoxy-2,3-difluoro-4-(trans-4-propylcyclohexyl)benzene	BDPrB
反式-1-乙氧基-2,3-二氟-4-(4-戊基环己基)苯	trans-1-ethoxy-2,3-difluoro-4-(4-pentylcyclohexyl)benzene	EDPeB
2,3-二氟-4-甲基-4'-(反式-4-丙基环己基)-1,1'-联苯	2,3-difluoro-4-methyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-1,1'-biphenyl	DMPrB
4-乙氧基-2,3-二氟-4'-(反式-4-乙基环己基)-1,1'-联苯	4-ethoxy-2,3-difluoro-4'-(trans-4-ethylcyclohexyl)-1,1'-biphenyl	EDEB
2',3,4,5-四氟-4'-(反式-4-丙基环己基)联苯	2',3,4,5-tetrafluoro-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-1,1'-biphenyl	TePrB
4-[反式-4-(反式-4-丙基环己基)环己基]-1-三氟甲氧基苯	4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl) cyclohexyl]-1-trifluoromethoxybenzene	PCTB
4-丁基-4"-乙基-2'-氟-1,1':4',1"-三联苯	4-butyl-4"-ethyl-2'-fluoro-1,1':4',1"-terphenyl	BEFT
4-[二氟-(3,4,5-三氟-2-甲基-苯氧基)-甲基]-3,5-二氟-4'-丙基-1,1-联苯	4-[difluoro-(3,4,5-trifluoro-2-methyl-phenoxy)-methyl]-3,5-difluoro-4'-propyl-1,1-biphenyl	DTMPMDB

1.3　标准曲线溶液的配制

内标溶液的配制: 将多氯联苯同位素内标标准使用液用异辛烷按照适当的比例稀释, 配制成 100 g/L 的同位素内标标准使用液。

氟代液晶单体标准储备液(1 mg/mL): 分别准确称取 10 mg(精确到 0.01 mg) 16 种氟代液晶单体标准品, 用正己烷分别溶解定容至 10 mL, –18 ℃保存 12 个月。

混合氟代液晶单体标准中间液(10.0 mg/L): 分别准确吸取上述 1 mg/mL 标准储备液各 0.1 mL 至 10 mL 容量瓶中, 用正己烷定容刻度, 配制成质量浓度为 10.0 mg/L 的混合标准中间液。

混合氟代液晶单体标准使用液(100 μg/L): 准确吸取上述 10.0 mg/L 标准中间液 0.1 mL 至 10 mL 容量瓶中, 用异辛烷定容刻度, 配制成质量浓度为 100 μg/L 的混合标准使用液。

16 种含氟液晶化合物标准曲线溶液的配制: 分别吸取 10.0 μg/L 混合含氟液晶单体标准应用液 100、500、1000、5000 μL; 100.0 μg/L 混合含氟液晶单体标准应用液 1000、2000、5000 μL, 各加入 500.0 μg/L 的同位素内标应用液 100 μL, 用异辛烷定容至 10.0 mL, 制备成上机质量浓度为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg/L 的含氟液晶单体混合标准曲线溶液。

1.4　实验方法

1.4.1　色谱条件

DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.10 μm)串接一段约 0.4 m 无填料的熔融石英柱(30 m×250 mm)。脉冲不分离模式进样, 样品进样量为 1 μL。后进样口温度设定为 280 ℃。氦气流速为 1.2 mL/min。程序升温设置为: 初始柱温为 80 ℃, 保持 1 min, 再以 40 ℃/min 升温至 160 ℃, 然后以 10 ℃/min 升温至 240 ℃, 保持 5 min; 最后以 5 ℃/min 升温至 300 ℃, 保持 6 min。

1.4.2　质谱条件

离子源: APCI, 正离子扫描, 传输线温度设定为 380 ℃; 氮气做尾吹气(350 mL/min); 辅助气(250 L/h); 锥孔气(250 L/h); 电晕针放电电流为 3.0 μA; 离子源温度为 150 ℃; 扫描方式: 二级子离子监测。其他质谱参数参考条件见表 2。

表 2 化合物的主要质谱参数

Table 2 Main mass spectrometry parameters of all analytes

化合物	保留时间/min	母离子(*m*/z)	子离子(*m*/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV	内标
CFPEB	13.75	270.3	133.5*	20	15	$^{13}C_{12}$-PCB-52
			105.5		45	
EDPBB	12.01	276.9	219.4*	10	20	$^{13}C_{12}$-PCB-52
			249.0		10	
$^{13}C_{12}$-PCB-52	11.52	304.1	234.2*	35	22	/
			269.1		18	
EDPrB	11.31	282.4	169.4*	35	20	$^{13}C_{12}$-PCB-52
			197.3		15	
DMPBB	22.66	362.5	154.1*	20	40	$^{13}C_{12}$-PCB-180
			141.5		50	
EDFPBB	22.46	364.4	156.4*	35	35	$^{13}C_{12}$-PCB-180
			169.4		25	
BCEDB	24.34	378.3	184.4*	35	25	$^{13}C_{12}$-PCB-180
			156.4		30	
FPrBP	15.75	386.4	206.4*	25	30	$^{13}C_{12}$-PCB-52
			83.1		25	
PDDMTB	15.57	415.2	265.3*	50	25	$^{13}C_{12}$-PCB-52
			291.2		25	
BDPrB	13.40	310.3	254.4*	15	10	$^{13}C_{12}$-PCB-52
			156.4		10	
EDPeB	13.50	310.4	197.4*	30	15	$^{13}C_{12}$-PCB-52
			169.4		20	
DMPrB	19.68	328.3	230.4*	10	30	$^{13}C_{12}$-PCB-180
			243.4		25	
EDEB	21.73	344.3	197.4*	45	50	$^{13}C_{12}$-PCB-180
			232.4		50	
TePrB	15.86	350.3	250.3*	5	40	$^{13}C_{12}$-PCB-52
			219.3		40	
PCTB	15.75	368.4	188.3*	40	20	$^{13}C_{12}$-PCB-52
			69.6		20	
BEFT	24.73	333.2	289.9*	35	35	$^{13}C_{12}$-PCB-180
			228.9		35	
DTMPMDB	19.27	423.3	202.2*	5	45	$^{13}C_{12}$-PCB-180
			259.3		30	
$^{13}C_{12}$-PCB-180	19.40	407.9	338.0*	40	40	/
			373.0		45	

注: *表示定量离子。/表示无此项。

1.4.3 样品前处理

准确称取 5.0 g 匀浆的肉类样品于 50 mL 塑料离心管中, 添加 10 ng 同位素内标混合应用液, 涡旋振荡 2 min, 用 20 mL 正己烷/二氯甲烷(1:1, *V*:*V*)在 40 ℃下超声提取 30 min。将混合物在 4 ℃, 10000 r/min 下离心 10 min。将上清液旋转蒸发至近干, 然后用 2 mL 二氯甲烷复溶。预先用 6 mL 二氯甲烷活化弗罗里硅土固相萃取柱, 然后将复溶液转移至固相萃取柱上, 并在重力作用下流出, 上样完毕后用 6 mL 二氯甲烷洗脱, 待液体流出后逐渐施加压力以排空过滤柱, 使过滤柱中不留下可见液体, 收集洗脱液。洗脱液在温和的氮气流下浓缩至近干, 然后用 1 mL 异辛烷定容, 上 GC-MS/MS 分析。

1.5 数据处理

所有样品检测采用平行双样测定, 以检测结果的平均值计算。利用 WPS Office 2013 和 SPSS 19.0 软件对数据进行分析处理。

2　结果与分析

2.1　提取溶剂的选择

本研究中的 16 个目标化合物 log Kow 在 3.831~12.049 之间, 因此提取溶剂首先考察了非极性的正己烷。以正己烷为提取液, 大部分目标化合物的回收率均达到了 80%以上, 但是 log Kow 3.831 的 CFPEB 和 log Kow 6.259 的 EDPBB 回收率分别为 63%与 78%, 因此又考察了正己烷/二氯甲烷(1:1, *V*:*V*)作为提取液的回收率情况, 发现所有目标化合物的回收率均大于 86%, 因此最终采用正己烷/二氯甲烷(1:1, *V*:*V*)作为提取溶剂。

2.2　提取时间的选择

准确称取 5.0 g 匀浆的猪肉样品于 50 mL 塑料离心管中, 添加 10 ng 同位素内标, 加标水平 50 μg/kg, 以 20 mL 正己烷/二氯甲烷(1:1, *V*:*V*)作为提取溶剂, 分别在 40 ℃下超声提取 10、20、30 和 40 min, 16 种化合物的回收率见图 1。从图 1 中可以明显看出各 FLCMs 的回收率随提取时间的延长而增加, 但当提取时间达到 30 min 以后, 各目标物的浓度再无明显增加, 因此提取时间选择了超声提取 30 min。

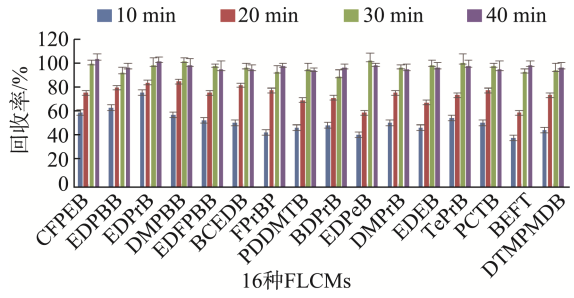


图 1　超声提取时间对 16 种 FLCMs 回收率的影响
Fig.1　Effects of ultrasound extraction time on 16 kinds of FLCMs recoveries

2.3　净化柱的选择

肉类食品含有蛋白质、多肽、脂类、色素(血红蛋白等)和有机酸, 成分复杂, 种类多, 常常会与目标物结合, 对分析产生干扰, 影响分析的准确性, 因此本研究对比了肉类食物分析中除脂能力较强的弗罗里硅土、氧化铝和硅胶 3 种固相萃取柱, 通过回收率考察了 3 种固相萃取小柱对目标化合物的富集效果。准确称取 5.0 g 匀浆的猪肉样品于 50 mL 塑料离心管中, 添加 10 ng 同位素内标, 加入浓度水平为 50 μg/kg 的混合标准溶液, 按照方法 1.4.3 进行处理, 考察 3 种不同固相萃取小柱, 各目标化合物的回收率见图 2, 图 2 结果表明, 使用弗罗里硅土固相萃取柱时, 各目标化合物的回收率为 92.5%~115.2%, 整体回收率优于其他两种固相萃取柱, 因此, 弗罗里硅土去除肉类食品中脂类和色素对 FLCMs 的干扰能力更强, 最终选择弗罗里硅土固相萃取柱进行净化。

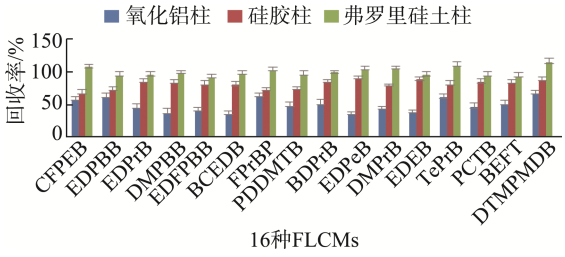


图 2　净化柱对 16 种 FLCMs 回收率的影响
Fig.2　Effects of purification column on 16 kinds of FLCMs recoveries

2.4　方法学验证

2.4.1　标准曲线、线性范围、检出限和定量限

以 16 种 FLCMs 的质量浓度为横坐标(*X*, μg/L), 以峰面积/内标面积为纵坐标(*Y*), 绘制标准曲线。16 种目标化合物在 0.1~50.0 μg/L 范围内具有良好线性关系, 相关系数(*r*)均大于 0.995。分别以 3 倍和 10 倍信噪比(*S*/*N*), 计算检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ), 所得的 LODs 在 0.02~0.18 μg/kg, LOQs 在 0.07~0.59 μg/kg, 具体结果见表 3, 能够满足实际检测的需要。

2.4.2　准确度和精密度

按照测定 1.4.3 方法进行 1.0、10.0、50.0 μg/kg, 3 个浓度水平的加标回收试验, 每个浓度水平平行测定 6 次, 方法的回收率为 86.3%~113.7%, 相对标准偏差为 1.4%~11.2%, 说明方法具有良好的准确度和精密度, 具体结果见表 3。16 种分析物及同位素内标在空白牛肉基质中的定量离子色谱图见图 3(添加量为 50 μg/kg)。

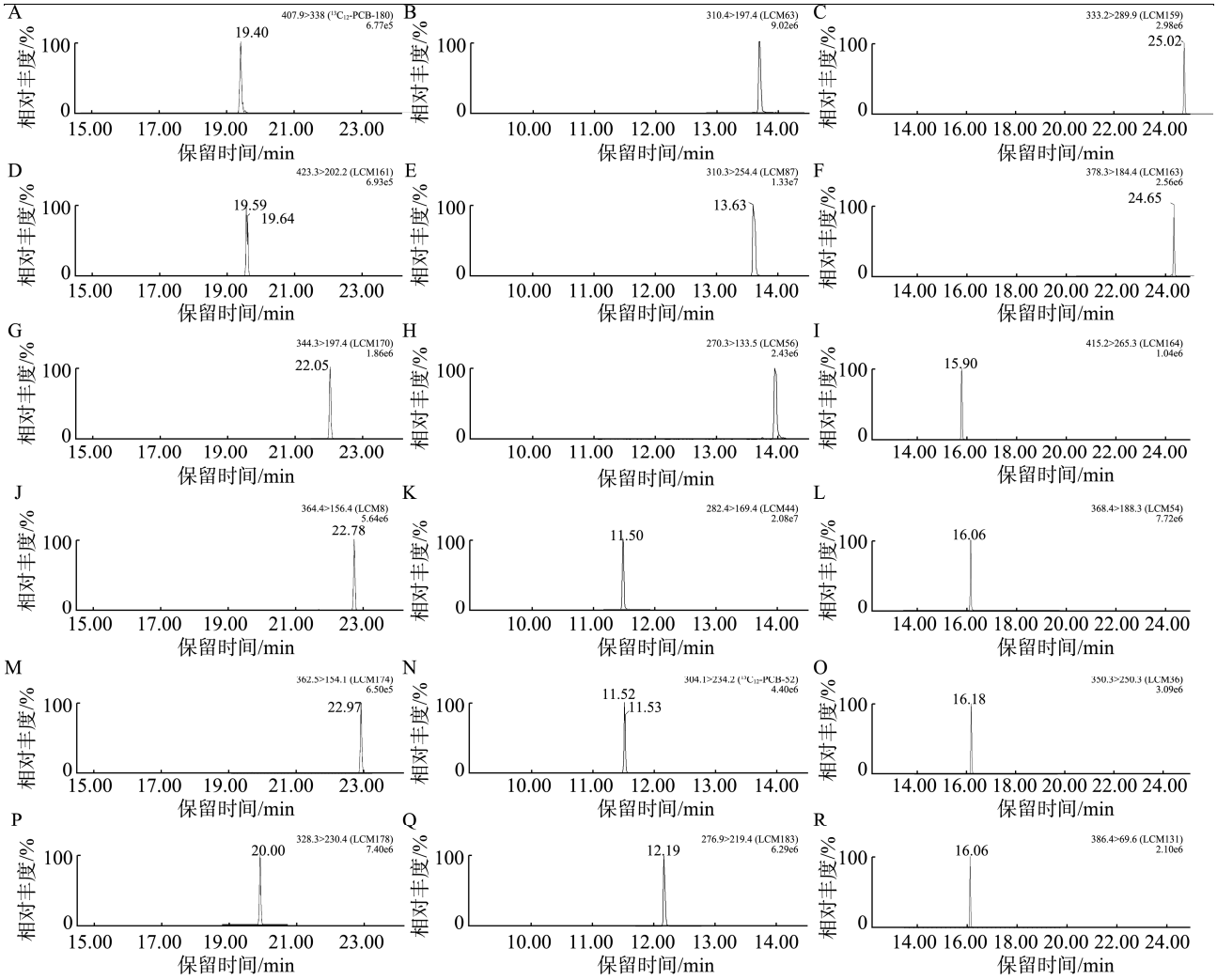
2.5　实际样品测定

按照建立的检测方法对从市场上购买的 5 件猪肉、5 件牛肉、5 件羊肉和 5 件鸡肉进行了测定, 其中检测出 BDPrB、EDPrB、DTMPMDB、EDEB、BCEDB、EDFPBB、DMPBB、TePrB、PDDMTB、DMPrB、PCTB 和 CFPEB 等 12 个氟代液晶化合物, BDPrB 的检出率最高, 达到了 90%。样本中单体最高的化合物是 BCEDB, 浓度达到了 32.6 μg/kg。单一样本中氟代液晶化合物的总含量范围为 13.8~85.2 μg/kg, 平均含量为 20.6 μg/kg。食品中 FLCMs 的高检出率, 可能会引起人们对人体健康的担忧。目前关于 FLCMs 危害评估方面的毒理学研究较少, 因此在更全面地了解 FLCMs 对人体健康潜在的不良影响的同时, 还应对 FLCMs 的溯源和迁移转化规律进行研究, 以了解 FLCMs 从进入食物到人体摄入的过程和规律, 以便于理清可能对风险评估结果产生影响的因素。

表 3 16 种 FLCMs 回收率、LODs 和 LOQs (*n*=6)

Table 3 Recoveries, LODs and LOQs of 16 kinds of FLCMs (*n*=6)

化合物	线性方程	相关系数(*r*)	LODs /(μg/kg)	LOQs /(μg/kg)	(回收率±相对标准偏差)/%		
					1.0 μg/kg	10.0 μg/kg	50.0 μg/kg
CFPEB	$Y=5.21\times10^{-2}X+3.19\times10^{-1}$	0.9993	0.04	0.13	112.6±5.2	98.3±4.2	105.8±3.1
EDPBB	$Y=4.76\times10^{-2}X+3.54\times10^{-1}$	0.9992	0.09	0.29	103.2±4.2	95.3±4.6	99.6±7.2
EDPrB	$Y=8.63\times10^{-1}X+2.37\times10^{-1}$	0.9998	0.08	0.26	89.4±2.6	90.2±3.5	97.1±4.2
DMPBB	$Y=9.40\times10^{-2}X+3.72\times10^{-1}$	0.9996	0.06	0.20	92.8±9.5	94.6±8.4	102.4±6.3
EDFPBB	$Y=5.37\times10^{-1}X+6.32\times10^{-2}$	0.9992	0.10	0.34	86.3±5.4	89.1±6.7	93.0±8.4
BCEDB	$Y=8.36\times10^{-2}X+5.22\times10^{-1}$	0.9991	0.08	0.27	99.6±6.8	105.8±6.3	97.2±5.7
FPrBP	$Y=6.81\times10^{-2}X+6.10\times10^{-1}$	0.9994	0.11	0.36	96.7±8.1	95.4±6.8	102.6±5.2
PDDMTB	$Y=8.94\times10^{-1}X+5.32\times10^{-2}$	0.9993	0.18	0.59	88.0±4.7	90.5±4.1	98.7±6.5
BDPrB	$Y=7.68\times10^{-2}X+1.15\times10^{-1}$	0.9994	0.06	0.19	94.3±1.4	95.6±4.4	103.5±4.9
EDPeB	$Y=3.92\times10^{-1}X+2.67$	0.9990	0.07	0.25	97.6±2.7	102.4±3.9	109.2±5.7
DMPrB	$Y=7.78\times10^{-1}X+6.31\times10^{-2}$	0.9998	0.08	0.26	92.5±10.2	105.7±11.2	99.8±9.3
EDEB	$Y=5.98\times10^{-1}X+2.69\times10^{-1}$	0.9992	0.04	0.12	92.9±6.7	95.7±5.2	97.1±2.9
TePrB	$Y=6.34\times10^{-2}X+8.64\times10^{-1}$	0.9996	0.03	0.10	106.1±8.2	101.1±7.9	103.7±6.0
PCTB	$Y=9.08\times10^{-2}X+7.22\times10^{-1}$	0.9995	0.07	0.25	102.6±7.3	99.5±10.1	97.1±8.6
BEFT	$Y=6.34\times10^{-2}X+2.06$	0.9995	0.02	0.07	89.1±10.1	92.4±9.2	94.3±6.1
DTMPMDB	$Y=4.66\times10^{-2}X+5.16\times10^{-1}$	0.9993	0.04	0.12	110.2±10.8	102.5±7.6	113.7±8.4



注: A~I 分别为 $^{13}C_{12}$-PCB-180、EDPeB、BEFT、DTMPMDB、BDPrB、BCEDB、EDEB、CFPEB、PDDMTB、EDFPBB、EDPrB、PCTB、DMPBB、$^{13}C_{12}$-PCB-52、TePrB、DMPrB、EDPBB、FPrBP。

图 3 16 种分析物及同位素内标在空白牛肉基质中的色谱图(添加量为 50 μg/kg)

Fig.3 Chromatograms of 16 kinds of analytes and isotope internal standard added to blank beef matrix (addition amount of 50 μg/kg)

3　结　论

本研究优化了肉类食品中 FLCMs 提取液的种类和提取时间, 最终以正己烷/二氯甲烷(1:1, *V*:*V*)为提取液, 并优化了提取液的净化条件, 以弗罗里硅土固相萃取柱作为净化柱, 有效去除了肉类中各种蛋白质、脂肪等杂质对分析结果的影响, 提高了目标化合物的回收率, 建立了肉类食品中 16 种常见氟代液晶化合物的同位素稀释-GC-MS/MS 快速测定方法。该方法前处理简单、准确度和精密度良好, 能够满足肉类中 FLCMs 的检测需要。本研究选取了百姓餐桌上最常见的猪肉、牛肉、羊肉和鸡肉作为研究对象进行检测分析, 结果显示 FLCMs 检出率较高, 这提示肉类食品中可能普遍存在该类化合物。基于此, 亟需开展 FLCMs 在肉类中的迁移转化规律及毒性研究, 本研究建立的检测方法可为该类物质的毒理学研究、风险管理及风险交流工作提供可靠的检测依据。

参考文献

[1] LI RR, REN KF, SU HJ, *et al*. Target and suspect analysis of liquid crystal monomers in soil from different urban functional zones [J]. Science of The Total Environment, 2023, 854: 158408.

[2] KIM KH, SONG JK. Technical evolution of liquid crystal displays [J]. Nature Publishing Group Asia Materials, 2009, 1(1): 29–36.

[3] SU HJ, REN KF, LI RR, *et al*. Suspect screening of liquid crystal monomers (LCMs) in sediment using an established database covering 1173 LCMs [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(12): 8061–8070.

[4] KAWAMOTO H. The history of liquid-crystal displays [J]. Proceedings of the IEEE, 2002, 90(4): 460–500.

[5] 中国电子信息产业发展研究院. 2021—2022 年中国电子信息产业发展蓝皮书[M]. 北京: 电子工业出版社, 2023.
China Center for Information Industry Development. Blue book on the development of China's electronic information industry 2021—2022 [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2023.

[6] CHEN H, LAM JCW, ZHU MS, *et al*. Combined effects of dust and dietary exposure of occupational workers and local residents to short- and medium-chain chlorinated paraffins in a mega E-waste recycling industrial park in South China [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52: 11510–11519.

[7] FORTI V, BALD C, KUEHR R, *et al*. The global E-waste monitor 2020. Quantities, flows, and the circular economy potential [M]. Bonn/Geneva/Rotterdam: United Nations University/United Nations Institute for Training and Research, International Telecommunication Union, and International Solid Waste Association, 2020.

[8] AKCIL A, AGCASULU I, SWAIN B. Valorization of waste LCD and recovery of critical raw material for circular economy: A review [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 149: 622–637.

[9] ZHANG K, SCHNOOR JL, ZENG EY. E-waste recycling: Where does it go from here? [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(20): 10861–10867.

[10] BI XY, LI ZG, ZHUANG XC, *et al*. High levels of antimony in dust from e-waste recycling in southeastern China [J]. Science of The Total Environment, 2011, 409(23): 5126–5128.

[11] LEUNG AOW, ZHENG JS, YU CK, *et al*. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in surface dust at an E-waste processing site in Southeast China [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(13): 5775–5782.

[12] CHENG JW, LI XJ, YUAN YW, *et al*. Environmental behavior, toxic potencies, and risks of liquid crystal monomers: A critical review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2024, 54(24): 1902–1919.

[13] SU H, SHI S, ZHU M, *et al*. Persistent, bioaccumulative, and toxic properties of liquid crystal monomers and their detection in indoor residential dust [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019, 116(52): 26450–26458.

[14] HUSSAIN Z, QAZI F, AHMED M, *et al*. Liquid crystals based sensing platform-technological aspects [J]. Biosens Bioelectron, 2016, 85: 110–127.

[15] FENG JJ, SUN XF, ZENG EY. Emissions of liquid crystal monomers from obsolete smartphone screens in indoor settings: Characteristics and human exposure risk [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(12): 8053–8060.

[16] 王刚. 含氟液晶材料概述[J]. 浙江化工, 2021, 52(4): 12–15.
WANG G. Overview of fluorinated liquid crystal materials [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2021, 52(4): 12–15.

[17] WANG XY, LU XB, ZHANG ST. Study on the waste liquid crystal display treatment: Focus on the resource recovery [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 244–245: 342–347.

[18] ZHANG KH, LI B, WU YF, *et al*. Recycling of indium from waste LCD: A promising non-crushing leaching with the aid of ultrasonic wave [J]. Waste Management, 2017, 64: 236–243.

[19] AMATO A, BEOLCHINI F. End of life liquid crystal displays recycling: A patent review [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 225: 1–9.

[20] ZHANG LG, WU B, CHEN Y, *et al*. Treatment of liquid crystals and recycling indium for stripping product gained by mechanical stripping process from waste liquid crystal display panels [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 162: 1472–1481.

[21] LI JH, SU GY, LETCHER RJ, *et al*. Liquid crystal monomers (LCMs): A new generation of persistent bioaccumulative and toxic (PBT) compounds? [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52: 5005–5006.

[22] CHIEN YC, LIANG CP, SHI PH. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of liquid crystal wastes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2-3): 910–914.

[23] LIANG X, XIE R, ZHU C, *et al*. Comprehensive identification of liquid crystal monomers—biphenyls, cyanobiphenyls, fluorinated biphenyls, and their analogues—in waste LCD panels and the first estimate of their global release into the environment [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(18): 12424–12436.

[24] 杨倩玲, 周婷婷, 翁冀远, 等. 新型污染物液晶单体的环境行为和人体暴露研究进展[J]. 生态毒理学报, 2023, 18(1): 160–173.
YANG QL, ZHOU TT, WENG JY, *et al*. A review on environmental occurrence and human exposure of emer-ging liquid crystal monomers [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2023, 18(1): 160–173.

[25] YANG RH, WANG XY, NIU YM, *et al*. Fluorinated liquid-crystal monomers in paired breast milk and indoor dust: A pilot prospective study [J]. Environment International, 2023, 176: 107993.

[26] LIU RQ, YANG RH, JIANG Q, *et al*. Fluorinatedliquid-crystalmonomersininfantformulasandimplicationfor healthrisk [J]. Environmental Pollution, 2024, 358: 124502.

[27] YANG RH, ZHANG YL, GAO Q, *et al*. Fluorinated liquid-crystal monomers distribution in paired urine from mothers and infants [J]. Environmental Pollution, 2025, 375: 126283.

[28] SU HJ, SHI SB, ZHU M, *et al*. Liquid crystal monomers (LCMs) in sediments: Method validation and detection in sediment samples from three typical areas [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55: 2336–2345.

[29] FENG ZQ, DU BB, SHEN MJ, *et al*. Nationwide occurrence and distribution of liquid crystal monomers in municipal sewage sludge of China [J]. Science of the Total Environment, 2023, 892: 164453.

[30] KONG Y, WEN Y, SU GY, *et al*. Tissue-specific uptake and distribution of liquid crystal monomers (LCMs) in mice [J]. Environment International, 2023, 174: 107894.

(责任编辑: 韩晓红 安香玉)