DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260304004
引用格式: 于浩洋, 刘顺鑫, 华正罡. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鱼肉中 22 种有机磷酸酯类化合物含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(17): 45–55.
Yu Haoyang, Liu Shunxin, Hua Zhenggang. Simultaneous determination of 22 kinds of organophosphate esters compounds content in fish meat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(17): 45–55. (in Chinese with English abstract).

超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鱼肉中 22 种有机磷酸酯类化合物含量

于浩洋, 刘顺鑫, 华正罡*
(辽宁省疾病预防控制中心, 沈阳 110172)

摘 要: 目的 建立超高效液相色谱-串联质谱法检测鱼肉中 22 种有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)类化合物的方法。**方法** 样品用 0.1%甲酸-乙腈溶液超声提取, 提取液经通过式 HLB-Prime 固相萃取柱净化, 氮吹、0.5 mL 50%乙腈-0.1%甲酸复溶后上机检测, 以 A 相(乙腈)、B 相(含 2 mmol/L 甲酸铵水溶液)为流动相梯度洗脱, 流速为 0.2 mL/min, 进样体积为 2 μL, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式检测。目标化合物在 ACQUITY UPLC® BEH C_{18} 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)上实现分离, 在电喷雾正离子(18 种 OPEs)、负离子(4 种 OPEs)扫描模式下进行 MRM, 同位素内标法定量。**结果** 通过优化色谱条件, 22 种 OPEs 化合物均达到了基线分离。22 种 OPEs 化合物在 0.5~50.0 μg/L 范围内线性关系良好, 相关系数均大于等于 0.997。检出限为 0.1~0.2 μg/kg, 定量限为 0.3~0.6 μg/kg。鱼肉中低、中、高 3 个添加浓度水平的加标回收率在 77.4%~109.3%之间, 相对标准偏差(n=6)在 1.8%~8.6%之间。运用建立的方法分析了 7 份鱼肉样品, OPEs 检出率达 71.4%, 其中舌鳎鱼中磷酸三乙酯(triethyl phosphate, TEP)的残留量高达 29.60 μg/kg。**结论** 该方法简单可靠、灵敏度高、重现性好, 覆盖的 OPEs 种类多, 适用于鱼肉中 OPEs 化合物的检测。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 鱼肉; 有机磷酸酯
中图分类号: TS207.3; R115 **文献识别码:** A **文章编号:** 2095–0381(2026)17–0045–11

Simultaneous determination of 22 kinds of organophosphate esters compounds content in fish meat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

YU Hao-Yang, LIU Shun-Xin, HUA Zheng-Gang*
(*Liaoning Province Center for Disease Control and Prevention*, *Shenyang* 110172, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 22 kinds of organophosphate esters (OPEs) compounds in fish meat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** Samples

收稿日期: 2026-03-04
基金项目: 辽宁省科技厅面上项目(2026-MS-370)
第一作者: 于浩洋(1988—), 女, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1098543350@qq.com
***通信作者:** 华正罡(1983—), 男, 硕士, 主任技师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: huazhenggang2004@163.com

were extracted by ultrasonic treatment with 0.1% formic acid-acetonitrile solution, and the extracts were purified through an HLB-Prime solid-phase extraction column. The samples were then dissolved in a nitrogen-blowed 0.5 mL mixture of 50% acetonitrile-0.1% formic acid before detection. The A phase (acetonitrile) and the B phase (2 mmol/L ammonium formate aqueous solution) were used as the mobile phase for gradient elution, with a flow rate of 0.2 mL/min and an injection volume of 2 μL. Multiple reaction monitoring (MRM) mode was employed for detection. The target compounds were separated on an ACQUITY UPLC® BEH C_{18} chromatographic column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) and detected via MRM in electrospray positive (18 kinds of OPEs) and negative (4 kinds of OPEs) ion modes, with isotope internal standard quantification. **Results** Through optimization of chromatographic conditions, baseline separation was achieved for all 22 kinds of OPEs compounds. The 22 kinds of OPEs compounds exhibited good linearity within the range of 0.5–50.0 μg/L, with correlation coefficients all greater than or equal to 0.997. The limits of detection were 0.1–0.2 μg/kg, and the limits of quantitation were 0.3–0.6 μg/kg. The spiked recovery rates at low, medium and high concentration levels in fish meat ranged from 77.4% to 109.3%, with relative standard deviations (n=6) ranging from 1.8% to 8.6%. Using the established method, 7 fish meat samples were analyzed, and the detection rate of OPEs was 71.4%, and the residue of triethyl phosphate (TEP) in the sole was 29.60 μg/kg. **Conclusion** The method is simple, reliable, sensitive, reproducible and covers a wide range of OPEs, which is suitable for the detection of OPEs in fish meat.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; fish meat; organophosphate esters

0 引 言

有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)类化合物是一种新型有机污染物, 较为常见的 OPEs 共有 22 种。根据化学结构中取代基团的不同可分为烷基类 OPEs、卤代烷基类 OPEs 和芳香基类 OPEs[1]。OPEs 是一类用途广泛的工业化学品, 其核心作用覆盖阻燃、增塑、润滑、消泡、萃取等多个领域, 不同结构的 OPEs 功能差异显著, 其中烷基类和芳香类 OPEs 主要应用于润滑剂、合成橡胶等; 而卤代烷基类 OPEs 常混合聚氨酯材料, 用于家具、电子设备等产品[2−3]。近年来随着溴代阻燃剂的禁用, OPEs 类化合物被认为是其适合的替代品[4], 其产量逐年增加, 截至 2023 年中国年生产量约为 38 万吨[5]。

OPEs 与材料之间不以化学键形式相结合, 仅以物理混合的方式添加到产品中[6], 这也导致在产品的全生命周期 OPEs 都会持续释放到环境中, 致使空气、土壤、水、尘埃中都有 OPEs 检出, 且残留量与日俱增[7]。在所有环境介质中, 水环境是 OPEs 的主要储存库。有报道指出, OPEs 在中国大连沿海地区、黄海和东海海水中检出, 在太湖中严重污染[8−10]。因此, 水产品中 OPEs 污染及其健康风险评估受到国内外学者的普遍关注[11]。鱼类是 OPEs 的典型富集生物之一。在全球各地, 几乎所有工业生产的 OPEs 在海洋和淡水鱼类样品中都有检出[12]。高浓度 OPEs 暴露会引起神经毒性、致癌性、生殖毒性、内分泌干扰性等[13−14]。OPEs 对生态系统和人体健康造成了巨大影响与潜在威胁。

近年来, 国际上陆续出台了 OPEs 的相关规定限定标准: 2011 年美国华盛顿州《儿童安全产品法》要求制造商向州政府报告儿童产品中的磷酸三(2-氯乙基)酯[tris(2-chloroethyl) phosphate, TCEP]、磷酸三苯酯(triphenyl phosphate, TPhP)、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯[tris(1,3-dichloroisoprophy)phosphate, TDCPP]的含量[15]; 2014 年欧盟官方发布了对玩具安全指令 2009/48/EC 附件二附录 C 的修订, 最新规定了玩具中 TCEP、磷酸三(2-氯丙基)酯[tris(2-chloroisopropyl)phosphate, TCPP]和 TDCPP 均不能超过 5 mg/kg。但目前国内外均无食品中 OPEs 相关限定标准, 尚未建立关于检测食品中 OPEs 的标准方法。关于食品中 OPEs 含量的检测方法报道较少, 可能是因为食品中 OPFRs 含量更低、基体成分更为复杂、质量控制要求更加严格[1]。王溪等[16]同时测定了婴儿米粉中 11 种有机磷阻燃剂, 全海倩等[17]同时测定了水产品中 6 种有机磷阻燃剂, 索莉莉等[18]同时检测水产品中 11 种 OPEs 类阻燃剂, 目前现有研究中同时测定食品中 22 种 OPEs 类化合物的检测方法未见报道, 无法实现多种 OPEs 的同时测定。Li 等[19]研究发现, 不同地区食品中多种 OPEs 的含量水平与空间分布特征存在明显差异, 应寻求构建一种适配的多残留提取分离技术及通用的检测分析标准。

目前 OPEs 的测定方法主要有气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)[17,20]和超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)等。但 GC-MS/MS 在分析一些挥发性较低的 OPFRs, 如磷酸三(2-乙基己基)酯[tris(2-ethylhexyl) phosphate, TEHP]和 2-乙基己基二苯基磷

酸酯(2-ethylhexyl diphenyl phosphate, EHDPP)时, 灵敏度和准确度不如 UPLC-MS/MS[21]。UPLC-MS/MS 具有分析快速、灵敏度高、抗干扰能力强的优点, 因而得到普遍应用。亲水-亲脂平衡聚合物(polymeric hydrophile-lipophile balance, HLB-P)是一种通用型反相固相萃取(solid-phase extraction, SPE)填料, 专为复杂基质(如水产品、生物样品、环境水样)中极性至非极性有机化合物的富集与净化设计。本研究采用通过式 HLB-P SPE 柱进行样品净化, 建立鱼肉中 22 种 OPEs 的 UPLC-MS/MS 检测方法, 以满足鱼肉中多组分 OPEs 痕量分析要求, 可为鱼肉等高蛋白复杂基质中 OPEs 的暴露水平和残留监测提供技术支持。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

鱼肉: 市售。

22 种 OPEs 阻燃剂混标: 磷酸三甲酯(trimethyl phosphate, TMP)、磷酸三乙酯(triethyl phosphate, TEP)、磷酸三丙酯(tri-n-propyl, TnPP)、磷酸三异丙酯(triisopropyl phosphate, TiPP)、磷酸三正丁酯[tris(nonylphenyl) phosphite, TnBP]、磷酸三异丁酯(triisobutyl phosphate, TiBP)、TEHP、磷酸三(丁氧基乙基)酯[tris(2-butoxyethyl) phosphate, TBOEP]、TPhP、磷酸三甲苯酯[tris(methylphenyl) phosphate, TMPP]、EHDPP、TCEP、磷酸三(2-氯丙基)酯[tris(2-chloroisopropyl) phosphate, TciPP]、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯[tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate, TDCiPP]、2,2-二(氯甲基)-1,3-丙二醇双[双(2-氯乙基)磷酸酯]{2,2-bis(chloromethyl)trimethylene bis[bis(2-chloroethyl) phosphate], V6}、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯[tris(2,3-dibromopropyl) phosphate, TDBPP]、磷酸二正丁酯(dibutyl phosphate, DnBP)、磷酸二苯酯(diphenyl phosphate, DPhP)、双(1-氯-2-丙基)磷酸酯[bis(1-chloro-2-propyl) phosphate, BciPP]、磷酸二邻甲苯基酯(di-o-cresyl phosphate, DoCP)、二(丁氧乙基)磷酸酯[bis(2-butoxyethyl) phosphate, BBOEP]、二(1,3-二氯-2-丙基)磷酸酯[bis(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate, BDCiPP](批号: 2566487, 质量浓度 1000 mg/L, 溶于甲醇)、18 种 OPEs 阻燃剂内标混标: TMP-D_9、TEP-D_{15}、TnPP-D_{21}、TnBP-D_{27}、TEHP-D_{51}、TBOEP-D_{27}、TPhP-D_{15}、TCEP-D_{12}、TCPP-D_{18}、TDCPP-D_{15}、V6-D_{16}、TDBPP-D_{15}、DnBP-D_{18}、DPhP-D_{10}、BCiPP-D_{12}、DoCP-D_{14}、BBOEP-D_8、BDCiPP-D_{10}(批号: 2566838, 质量浓度 10 mg/L, 溶于甲醇)(上海安谱璀世标准技术服务有限公司); 甲酸、乙腈(质谱级)、甲酸铵(色谱纯)(美国 Fisher 公司); 氯化钠(NaCl)(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 实验用水为屈臣氏蒸馏水。

1.2　仪器与设备

Xevo TQS 超高效液相色谱质谱联用仪、ACQUITY UPLC® BEH C_{18} 柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); BS 300S 电子天平(精度 0.001 g, 北京赛多利斯天平有限公司); HLB-P SPE 小柱(300 mg, 6 mL)(上海纳鸥科技有限公司); Vortex genie2 多用途漩涡混合器(美国 Scientific Industries 公司); ST16R 高速台式冷冻离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); KQ-500DE 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器公司); XcelVap™ 氮吹仪(美国 Horizon Technology 公司)。

1.3　实验方法

1.3.1　溶液配制

50%乙腈-0.1%甲酸溶液: 量取 50 mL 乙腈于 50 mL 水中, 加入 100 μL 甲酸, 混匀。

2 mmol/L 甲酸铵水溶液: 称取 0.126 g 甲酸铵, 加水溶解并定容至 1 L。

10 mg/L 混合标准中间液: 准确吸取 22 种 OPEs 阻燃剂混标 0.1 mL 至 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 混匀。转移至密封性良好的棕色玻璃瓶中, 于–20 ℃下保存, 保存期 6 个月。

1 mg/L 混合标准使用液: 准确移取 100 μL 混合标准中间液(10 mg/L)于进样瓶中, 加入 900 μL 甲醇, 混匀, 临用现配。

50 ng/mL 混合标准使用液: 准确移取 50 μL 混合标准使用液(1 mg/L)于进样瓶中, 加入 950 μL 甲醇, 混匀, 临用现配。

1 mg/L 内标使用液: 准确移取 18 种 OPEs 阻燃剂内标混标 1 mL 于 10 mL 容量瓶中, 加入甲醇稀释并定容至刻度, 混匀。转移至密封性良好的棕色玻璃瓶中, 于–20 ℃下保存, 保存期 6 个月。

22 种 OPEs 标准系列溶液: 分别准确移取 10、20、40 μL 混合标准使用液(50 ng/mL); 5、10、20、50 μL 混合标准使用液(1 mg/L)于样品瓶中, 加入 1 mg/L 混合内标使用液 10 μL, 用 50%乙腈-0.1%甲酸溶液补充溶液体积至 1000 μL, 混匀, 得到浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg/L 标准系列溶液。

1.3.2　样品前处理

采集鱼类样品 200~500 g, 取有代表性的可食部分, 切成小块, 用带不锈钢或玻璃杯体的均质器或绞肉机搅碎均匀, 四分法取 50~100 g 用锡纸包裹严实, 再置于密封包装袋中, –18 ℃密封保存。

称取 1.0 g(精确至 0.001 g)混合均匀的试样于 30 mL 螺口玻璃试管中, 依次加入 5 mL 水、1 mg/L 混合内标使用液 10 μL, 混匀。加入 10 mL 0.1%甲酸-乙腈, 涡旋混匀 2 min, 超声(25 kHz)提取 10 min, 加入 2.5 g NaCl, 涡旋 2 min, 3000 r/min 4 ℃离心 10 min, 取上清液待净化。HLB-P SPE 小柱用 2 mL 乙腈冲洗。吸取上清液 5 mL 过柱, 用 10 mL 螺口玻璃试管接收流出液, 再用 1 mL 乙腈冲洗, 合并流出

液，在微弱的氮气流下吹干(30 ℃水浴)，用 0.5 mL 50%乙腈-0.1%甲酸复溶，混合均匀。3000 r/min 离心 10 min，供 UPLC-MS/MS 测定。

1.3.3 仪器工作条件

(1)液相色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC® BEH C_{18}柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)；柱温: 45 ℃；流动相: A 相为乙腈, B 相为含 2 mmol/L 甲酸铵水溶液；进样量: 2 μL。流速: 0.2 mL/min。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度淋洗程序

Table 1 Program of gradient washing

时间/min	体积分数/%	
	A 相	B 相
0	10.0	90.0
0.2	10.0	90.0
5.5	60.0	40.0
9.5	70.0	30.0
13.0	99.5	0.5
16.5	99.5	0.5
18.0	10.0	90.0
21.0	10.0	90.0

(2)质谱条件

离子源：电喷雾离子源(electro sprayionization, ESI)；毛细管电压：2.5 kV (ESI^+)、1.0 kV (ESI^-)；离子源温度：150 ℃；脱溶剂温度：550 ℃；去溶剂流速 1000 L/Hr；锥孔流速 150 L/Hr；雾化气压力 7.0 bar；碰撞气流速 0.15 mL/min；扫描方式：正负离子同时扫描；检测方式：多反应检测(multiple reaction monitoring, MRM)。其他监测参数见表 2。

1.4 数据处理

本研究每份样品重复测定 3 次，取平均值表示最终结果。采用外标法进行定量分析，标准曲线相关系数 r 大于 0.995，保证定量结果准确可靠。方法学验证采用 6 次重复验证实验。使用 Xevo TQS 仪器所配置的工作站进行数据采集处理，使用 Office Excel 2007 统计分析数据及绘制图形。

2 结果与分析

2.1 色谱行为

按照仪器工作条件测定 20.0 μg/mL 混合标准溶液，得到的正离子总离子流色谱图见图 1、负离子总离子流色谱图见图 2。峰 1~22 号对应的化合物名称同表 2。

表 2 目标化合物质谱参数

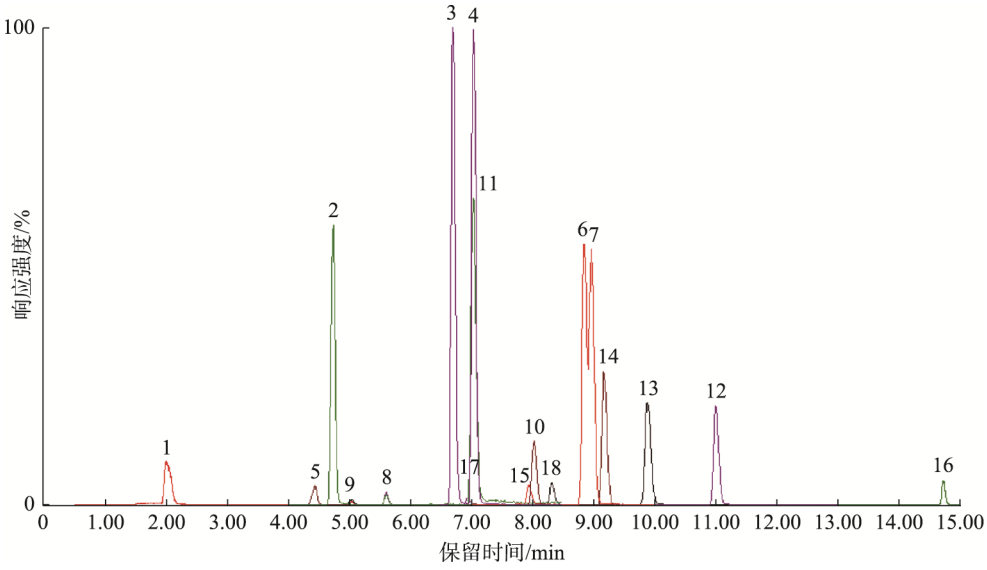
Table 2 Mass spectrometry parameters of target compounds

编号	化合物	对应内标	扫描模式	母离子(*m*/z)	子离子(*m*/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
1	TMP	TMP-D_9	ESI^+	141.1	79.0/109.0*	38	21/15
2	TEP	TEP-D_{15}	ESI^+	183.0	99.0*/127.0	8	18/12
3	TiPP	TnPP-D_{21}	ESI^+	225.1	99.0*/141.0	10	16/10
4	TnPP	TnPP-D_{21}	ESI^+	225.0	99.0*/141.0	6	16/10
5	BCiPP	BCiPP-D_{12}	ESI^+	251.0	77.0*/153.0	20	25/17
6	TiBP	TnBP-D_{27}	ESI^+	267.0	99.0*/155.0	2	14/10
7	TnBP	TnBP-D_{27}	ESI^+	267.0	99.0*/155.0	2	14/10
8	TCEP	TCEP-D_{12}	ESI^+	285.0	63.0/99.0*	6	32/30
9	BDCiPP	BDCiPP-D_{10}	ESI^+	321.0	99.0*	10	17
10	TPhP	TPhP-D_{15}	ESI^+	327.1	77.0*/215.1	10	35/25
11	TCiPP	TCiPP-D_{18}	ESI^+	327.1	99.0*/251.0	20	20/9
12	EHDPP	TPhP-D_{15}	ESI^+	363.2	77.0/251.0*	20	40/26
13	TMPP	TPhP-D_{15}	ESI^+	369.4	91.0*/166.1	10	35/30
14	TBOEP	TBOEP-D_{27}	ESI^+	399.4	199.1/299.2*	10	15/12
15	TDCiPP	TDCiPP-D_{15}	ESI^+	431.1	99.0*/209.0	10	25/15
16	TEHP	TEHP-D_{51}	ESI^+	435.3	99.0*/71.1	22	15/10
17	V6	V6-D_{16}	ESI^+	582.9	297.0/361.0*	10	26/17
18	TDBPP	TDBPP-D_{15}	ESI^+	698.6	99.0*	10	28
19	DnBP	DnBP-D_{18}	ESI^-	209.0	79.0*/153.0	2	20/14
20	DPhP	DPhP-D_{10}	ESI^-	248.9	93.0*/155.0	54	28/20
21	DoCP	DoCP-D_{14}	ESI^-	276.9	107.0*/168.9	2	26/22
22	BBOEP	BBOEP-D_8	ESI^-	297.1	78.9*/197.0	2	26/18

表 2(续)

编号	化合物	对应内标	扫描模式	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
23	TMP-D_9	/	ESI^+	150.0	115.0	10	17
24	TEP-D_{15}	/	ESI^+	198.0	102.0	2	18
25	TnPP-D_{21}	/	ESI^+	246.1	102.0	2	20
26	BCiPP-D_{12}	/	ESI^+	261.3	101.0	20	23
27	TnBP-D_{27}	/	ESI^+	294.2	102.0	10	18
28	TCEP-D_{12}	/	ESI^+	297.0	102.1	2	24
29	BDCiPP-D_{10}	/	ESI^+	329.2	101.0	10	16
30	TPhP-D_{15}	/	ESI^+	342.1	82.1	10	37
31	TCiPP-D_{18}	/	ESI^+	345.1	102.0	10	22
32	TBOEP-D_{27}	/	ESI^+	426.4	208.0	10	15
33	TDCiPP-D_{15}	/	ESI^+	446.1	102.0	10	24
34	TEHP-D_{51}	/	ESI^+	486.4	102.0	10	25
35	V6-D_{16}	/	ESI^+	598.9	369.0	10	19
36	TDBPP-D_{15}	/	ESI^+	713.6	102.0	10	27
37	DnBP-D_{18}	/	ESI^-	226.9	78.9	2	22
38	DPhP-D_{10}	/	ESI^-	258.9	98.0	2	28
39	DoCP-D_{14}	/	ESI^-	290.9	114.0	2	32
40	BBOEP-D_8	/	ESI^-	305.1	78.9	70	24

注: *为定量离子对; /表示该化合物在本研究中无需对应内标。



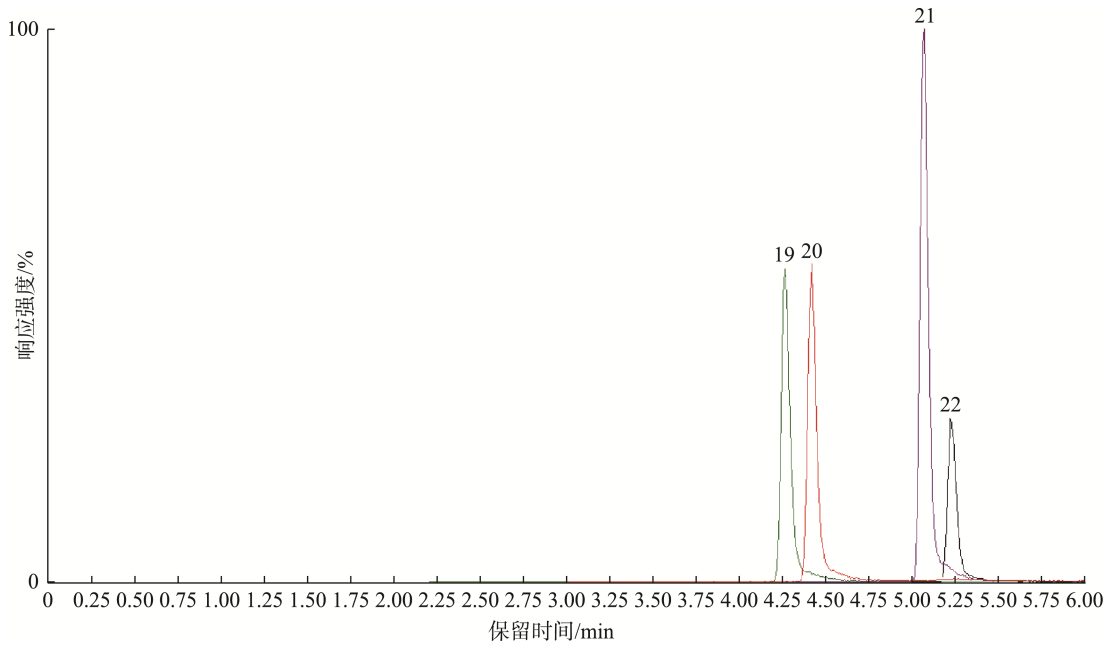
注: 峰 1~18 对应的化合物名称同表 2。

图 1　正离子总离子流色谱图

Fig.1　Total ion current chromatogram of positive ion

2.2　色谱条件的优化

OPEs 类化合物及其内标含有磷酸根基团, 属于中等极性化合物。常选用乙腈-甲酸水溶液、甲醇-甲酸水溶液或乙腈-甲酸铵水溶液体系作为流动相[22–24], 本研究考察了不同流动相(乙腈-甲酸铵溶液体系、甲醇-甲酸铵溶液体系、乙腈-甲酸体系、甲醇-甲酸溶液体系)对目标物分离效果的影响。结果显示: 以甲醇作为有机相时, 以乙腈作为有机相时目标物的保留减弱; 在水中加入甲酸铵比甲酸更能明显改善峰形、减少拖尾, 提高各化合物的响应值。研究证明以 2 mmol/L 甲酸铵溶液为水相时, 响应值最高, 且峰形较好。本研究 22 种 OPEs 中有两对同分异构体(TiPP 和 TnPP, TiBP 和 TnBP), 实验通过调整流动相梯度, 减缓同分异构体出峰时间附近有机相比例的增加, 实现了同分异构体的良好分离。



注：峰 19~22 对应的化合物名称同表 2。

图 2 负离子总离子流色谱图

Fig.2 Total ion current chromatogram of negative ion

同时，本研究考察了不同色谱柱[ACQUITY UPLC® BEH C_{18} 柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)和 Acquity UPLC HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)]对目标物分离效果的影响。结果显示：使用 Acquity UPLC HSS T3 色谱柱时，目标物峰形较差；而使用 ACQUITY UPLC® BEH C_{18} 色谱柱时，22 种 OPEs 峰形对称且灵敏度较高。

2.3 质谱条件的优化

由于磷酸三酯类 OPEs 化合物 P 原子连接了 3 个酯基，因此本研究中 16 种磷酸三酯类 OPEs 选择 ESI^+模式进行全扫描；磷酸二酯类 OPEs 化合物 P 原子连接了两个酯基和一个酸性羟基，容易失去 H^+，形成稳定的$[M–H]^-$，因此本研究中 DnBP、DPhP、DoCP、BBOEP 4 种磷酸二酯类 OPEs 选择 ESI^-模式进行全扫描。BCiPP、BDCiPP 虽然也属磷酸二酯类 OPEs，但其在 ESI^+模式下响应值更高，可能是因为酸性条件下促使二者以中性分子形态存在。本研究进一步优化了毛细管电压、脱溶剂气温度、锥孔电压、碰撞能量等关键质谱参数，选择互不干扰且响应最高的两个子离子作为特征离子，其中响应较高的作为定量离子，另一个作为定性离子，确定各化合物的最佳质谱条件。优化的质谱参数见表 2。

2.4 提取剂的优化

本研究比较了不同溶剂的提取效率，通过在空白样品中加标 10 μg/kg，分别采用 4 种提取溶剂(乙腈、甲醇、0.1%甲酸-乙腈、0.5%甲酸-乙腈)进行提取，按照 1.3.3 处理，计算回收率。结果见图 3。结果表明：以乙腈为提取剂时，蛋白类化合物的沉淀效果好，提取液澄清，基质效应低，乙腈的提取效果明显优于甲醇；采用乙腈、0.1%甲酸-乙腈、0.5%甲酸-乙腈为提取溶剂时，18 种 ESI^+模式扫描的 OPEs 回收率差别不大。但对 4 种 ESI^-模式扫描的 OPEs 有较大区别，当使用 0.1%甲酸-乙腈为提取溶剂时，4 种化合物平均回收率分别为 81.5%、87.4%、96.8%、96.9%。可能由于 0.1%甲酸-乙腈提供的弱酸性环境可抑制磷酸二酯的解离，使其保持分子态更易被乙腈溶解。因此本研究最终选择 0.1%甲酸-乙腈为提取溶剂。

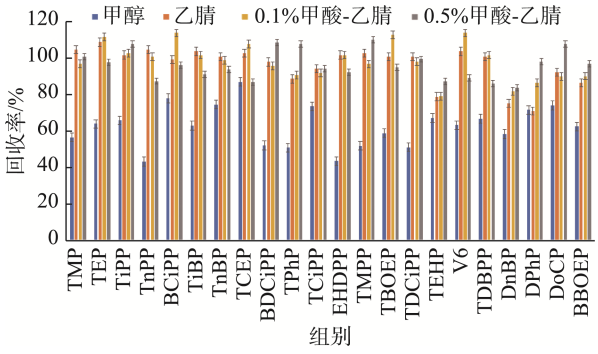


图 3 提取剂对 22 种 OPEs 回收率的影响

Fig.3 Effects of extractant on the recovery rates of 22 kinds of OPEs

2.5 固相萃取柱的优化

目前，水产品中 OPEs 的净化技术呈现多元化发展，主要方法包括固液萃取(solid-liquid extraction, SLE)、SPE、分散固相萃取(dispersive solid-phase extraction, d-SPE)等[25]。其中 SPE 是一种基于吸附剂与目标化合物之间选择性相

互作用的样品前处理技术, 适用于 OPEs 的分析[26]。有报道采用 C_{18} 反向柱、石墨化炭黑/氨基复合柱等来净化水产品中 OPEs[23,25]。但这二者都更适合抓取非极性至弱极性化合物, 由表 3 可知, 本研究中的 22 种 OPEs 涵盖了非极性至高级性多种极性类型的化合物, 因此 C_{18} 反向柱、石墨化炭黑/氨基复合柱不适用于本研究中全部 22 种 OPEs 的净化。本研究考察了 Anavo HLB-P SPE 6cc (300 mg)、Oasis HLB-Prime SPE 3cc (150 mg)、Anavo HMR-Lipid 3cc (300 mg) 3 种 SPE 柱的净化效果。结果表明: 使用 Oasis HLB-Prime SPE 3cc (150 mg)时, TBOEP 回收率为 170.6%、TCiPP 回收率为 159.7%。使用 Anavo HMR-Lipid 3cc (300 mg)时, TCiPP、TDCiPP 回收率超过 200%。这可能是由于这两种净化柱中含有这些 OPEs 的本底所致。使用 Anavo HLB-P SPE 6cc (300 mg) 回收率为 77.4%~109.0%。HLB-P 是一种亲水亲脂平衡聚合物 SPE 柱, 适用于强极性至弱极性的 OPEs, 对水产品中脂肪、磷脂等基质干扰去除效果好, 因此本研究选择通过式 HLB-P SPE 作为样品的净化柱。

表 3　目标化合物分子式、CAS 号、结构特性和性质

Table 3　Molecular formula, CAS number, structural characteristics and properties of the target compounds

编号	化合物	分子式	CAS 号	结构特性	lg*P*
1	TMP	$C_3H_9O_4P$	512-56-1	R_1=R_2=R_3=–CH_3	–0.52
2	TEP	$C_6H_{15}O_4P$	78-40-0	R_1=R_2=R_3=–CH_2CH_3	1.08
3	TiPP	$C_9H_{21}O_4P$	513-02-0	R_1=R_2=R_3=–$CH(CH_3)_2$	3.37
4	TnPP	$C_9H_{21}O_4P$	513-08-6	R_1=R_2=R_3=–$CH_2CH_2CH_3$	2.67
5	BCiPP	$C_6H_{13}Cl_2O_4P$	789440-10-4	R_1=R_2=–$CH(CH_3)CH_2Cl$	0.91
6	TiBP	$C_{12}H_{27}O_4P$	126-71-6	R_1=R_2=R_3=–$CH(CH_3)_3$	3.71
7	TnBP	$C_{12}H_{27}O_4P$	126-73-8	R_1=R_2=R_3=–$CH_2CH_2CH_2CH_3$	4.26
8	TCEP	$C_6H_{12}Cl_3O_4P$	115-96-8	R_1=R_2=R_3=–CH_2CH_2Cl	0.48
9	BDCiPP	$C_6H_{11}Cl_4O_4P$	72236-72-7	R_1=R_2=–$CH(CH_2CH_2Cl)_2$	2.81
10	TPhP	$C_{18}H_{15}O_4P$	115-86-6	R_1=R_2=R_3=–C_6H_6	4.10
11	TCiPP	$C_9H_{18}Cl_3O_4P$	13674-84-5	R_1=R_2=R_3–$CH(CH_3)CH_2Cl$	1.53
12	EHDPP	$C_{20}H_{27}O_4P$	1241-94-7	R_1=R_3=–C_6H_6, R_2=–$CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$	6.64
13	TMPP	$C_{21}H_{21}O_4P$	1330-78-5	R_1=R_2=R_3=$C_6H_5CH_3$	5.48
14	TBOEP	$C_{18}H_{39}O_7P$	78-51-3	R_1=R_2=R_3=–$CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$	4.30
15	TDCiPP	$C_9H_{15}Cl_6O_4P$	13674-87-8	R_1=R_2=R_3=–$CH(CH_2Cl)_2$	1.79
16	TEHP	$C_{24}H_{51}O_4P$	78-42-2	R_1=R_2=R_3=–$CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$	10.09
17	V6	$C_{13}H_{24}Cl_6O_8P2$	38051-10-4	$(ClCH_2)_2C[CH_2OP(O)(OCH_2CH_2Cl)_2]_2$	5.72
18	TDBPP	$C_9H_{15}Br_6O_4P$	126-72-7	R_1=R_2=R_3=–$CH_2CHBrCH_2Br$	3.71
19	DnBP	$C_8H_{19}O_4P$	107-66-4	R_1=R_2=–$CH_2CH_2CH_2CH_3$	2.20
20	DPhP	$C_{12}H_{11}O_4P$	838-85-7	R_1=R_2=–C_6H_6	1.34
21	DoCP	$C_{14}H_{15}O_4P$	35787-74-7	R_1=R_2=–$C_6H_4CH_3$	3.86
22	BBOEP	$C_{12}H_{27}O_6P$	14260-97-0	R_1=R_2=–$CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$	2.75

2.6　基质效应

采用 UPLC-MS/MS 测定样品时, 目标物易受样品基质的干扰, 产生基质效应, 这主要是由于共提取物与目标分析物在电喷雾离子源上存在竞争效应。常见的降低基质效应的方法有同位素内标法、基质匹配法、减小进样量等。同位素内标与目标化合物具有相同的化学结构和物理化学性质, 在色谱保留及质谱电离过程中行为一致, 能够同步受到基质效应的影响。通过计算目标物与同位素内标的响应比值, 可有效消除基质效应对定量结果的干扰, 显著提高定量准确性。因此, 本研究选择合适的同位素内标(表 2)进行定量, 以降低基质效应对 OPEs 测定的影响, 可获得准确可靠的测定结果。

2.7　方法的线性范围和检出限

在 1.3.3 仪器条件下测定 1.3.1 配制的系列混合标准溶液, 以待测化合物的质量浓度为横坐标(*X*, μg/L), 对应的色谱峰面积为纵坐标(*Y*), 建立线性方程。以 3 倍信噪比(*S*/*N*)对应的 OPEs 质量分数作为检出限, 10 倍信噪比对应的 OPEs 质量分数作为定量限。计算得到的线性范围、回归方程、相关系数、检出限及定量限结果见表 4。由表 4 可知, 22 种 OPEs 质量浓度与对应的色谱峰面积线性关系良好, 标准曲线的线性范围均为 0.5~50.0 μg/L, 相关系数大于等于 0.997, 线性关系良好。检出限为 0.1~0.2 μg/kg, 定量限为 0.3~0.6 μg/kg, 检出限和定量限均满足痕量分析的测定要求。

表 4 22 种 OPEs 线性方程、相关系数、检出限及定量限

Table 4 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation of 22 kinds of OPEs

化合物	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
TMP	0.5~50.0	Y=0.145X–0.020	0.999	0.1	0.3
TEP	0.5~50.0	Y=1.507X+0.187	0.999	0.1	0.3
TiPP	0.5~50.0	Y=1.496X+0.258	0.999	0.1	0.3
TnPP	0.5~50.0	Y=1.071X+0.138	0.999	0.1	0.3
BCiPP	0.5~50.0	Y=0.651X+0.084	0.999	0.1	0.3
TiBP	0.5~50.0	Y=0.421X+0.076	0.999	0.1	0.3
TnBP	0.5~50.0	Y=0.413X+0.055	0.999	0.1	0.3
TCEP	0.5~50.0	Y=1.1747X–0.186	0.999	0.1	0.3
BDCiPP	0.5~50.0	Y=0.987X+0.082	0.997	0.1	0.3
TPhP	0.5~50.0	Y=0.524X+0.015	0.999	0.1	0.3
TCiPP	0.5~50.0	Y=0.220X+0.011	0.999	0.1	0.3
EHDPP	0.5~50.0	Y=1.664X+0.011	0.999	0.1	0.3
TMPP	0.5~50.0	Y=1.077X+0.064	0.999	0.1	0.3
TBOEP	0.5~50.0	Y=1.381X+0.024	0.999	0.1	0.3
TDCiPP	0.5~50.0	Y=0.161X–0.013	0.998	0.2	0.6
TEHP	0.5~50.0	Y=6.082X+0.880	0.998	0.1	0.3
V6	0.5~50.0	Y=0.639X+0.042	0.998	0.1	0.3
TDBPP	0.5~50.0	Y=0.841X+0.011	0.997	0.1	0.3
DnBP	0.5~50.0	Y=0.081X–0.034	0.999	0.1	0.3
DPhP	0.5~50.0	Y=0.103X–0.033	0.999	0.1	0.3
DoCP	0.5~50.0	Y=0.101X–0.047	0.999	0.1	0.3
BBOEP	0.5~50.0	Y=0.103X–0.060	0.999	0.1	0.3

2.8 加标回收试验与精密度试验

准确称取 18 份空白样品, 分成低、中、高 3 个加标含量组, 每组 6 份。分别向其中添加低、中、高(2、10、40 μg/kg) 3 个不同浓度水平的待测物。计算出 22 种特征目标化合物的加标回收率及相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs), 相关结果见表 5。由表 5 可知: 低、中、高 3 组加标样品 RSD 范围为 1.8%~8.6%, 加标回收率范围为 77.4%~109.3%。与已有报道相比[15,18], 本研究加标回收率更高。综上, 该方法的精密度、回收率均满足实际样品的测定要求。

2.9 样品分析

按照试验方法对 7 份市售鱼肉样品(包括冻黄花鱼、鲅鱼、鲫鱼、鲳鱼等)进行测定, 结果表明: 7 份鱼肉样品的 OPEs 检出率达 71.4%, 其中冻黄花鱼、鲫鱼 2 份样品中未检出 OPEs, 剩余 5 份样品均检出 OPEs, 包括 TCiPP(检出量: 4.34 μg/kg)、TEP(检出量: 1.81~29.60 μg/kg)、BCiPP(检出量: 0.528 μg/kg)、TiBP(检出量: 0.119 μg/kg)、BDCiPP(检出量: 0.736 μg/kg)、TBOEP(检出量: 0.155~0.616 μg/kg), 其中舌鳎鱼中 TEP 的残留量高达 29.60 μg/kg。OPEs 在鱼体内的检测数据国外也有报道[27]: 在挪威银鱼肝脏中检测到 TCPP、TCEP 和 TDCPP, 其中 TCPP 含量最高, 浓度为 30 μg/kg。Mcgoldrick 等[28]在鱼的肌肉中检测到 TCiPP (1.4~2.9 μg/kg)、TCEP (0.5~5.0 μg/kg)、TDCPP (<0.3~6.7 μg/kg)。Anita 等[29]发现, 一些受人为污染影响较大的河流中, 水生生物体内的 OPEs 浓度更高, 如在污水处理厂下游 1~2 km 处的鱼脂肪中也检测出高浓度的 TBEP (240~1000 ng/g)。以上都说明人类活动会影响水生生物中 OPEs 的含量分布[30]。

表 5　加标回收率与 RSDs (*n*=6)

Table 5　Spiked recoveries and RSDs (*n*=6)

化合物	添加水平/(μg/kg)	平均值/(μg/kg)	回收率/%	RSDs/%	化合物	添加水平/(μg/kg)	平均值/(μg/kg)	回收率/%	RSDs/%
TMP	2	2.14	107.0	5.3	EHDPP	2	1.98	99.0	5.3
	10	10.52	105.2	4.5		10	10.22	102.2	3.7
	40	43.03	107.6	3.8		40	40.28	100.7	2.6
TEP	2	2.18	109.0	7.5	TMPP	2	2.10	105.0	6.1
	10	10.90	109.0	5.5		10	10.32	103.2	4.7
	40	42.63	106.6	3.4		40	39.41	98.5	4.9
TiPP	2	2.06	103.0	6.4	TBOEP	2	1.99	99.5	5.2
	10	10.18	101.8	4.6		10	10.08	100.8	4.4
	40	41.43	103.6	3.5		40	41.02	102.6	2.3
TnPP	2	2.06	103.0	4.8	TDCiPP	2	2.00	100.0	8.5
	10	10.47	104.7	5.8		10	10.12	101.2	5.4
	40	41.76	104.4	4.2		40	39.11	97.8	4.8
BCiPP	2	1.84	92.0	5.1	TEHP	2	1.55	77.5	7.2
	10	9.94	99.4	4.8		10	7.92	79.2	6.2
	40	40.62	101.6	2.9		40	36.04	90.1	5.7
TiBP	2	2.03	101.5	6.7	V6	2	2.12	106.0	6.5
	10	10.42	104.2	3.5		10	10.38	103.8	5.7
	40	40.41	101.0	3.2		40	40.71	101.8	3.1
TnBP	2	2.05	102.5	4.5	TDBPP	2	2.06	103.0	6.3
	10	10.09	100.9	4.4		10	10.08	100.8	5.0
	40	41.42	103.6	2.8		40	41.42	103.6	3.5
TCEP	2	2.07	103.5	5.4	DnBP	2	1.68	84.0	6.2
	10	10.34	103.4	5.0		10	8.39	83.9	5.3
	40	41.16	102.9	2.4		40	34.81	87.0	4.5
BDCiPP	2	1.94	97.0	8.6	DPhP	2	2.07	103.5	5.2
	10	9.82	98.2	6.0		10	9.82	98.2	4.1
	40	39.33	98.3	5.7		40	39.81	99.5	3.8
TPhP	2	1.78	89.0	7.0	DoCP	2	1.95	97.5	8.7
	10	8.89	88.9	5.3		10	10.80	108.0	4.5
	40	39.30	98.3	2.7		40	42.69	106.7	4.7
TCiPP	2	2.08	104.0	8.4	BBOEP	2	2.12	106.0	5.1
	10	9.46	94.6	5.6		10	9.73	97.3	2.4
	40	38.71	96.8	3.8		40	39.92	99.8	1.8

3　结　论

本研究基于 UPLC-MS/MS, 建立了适用于鱼肉样品中 22 种 OPEs 的检测方法。本方法优化了提取溶剂, 以 0.1%甲酸-乙腈提取, 可保证 22 种 OPEs 的提取效果, 采用通过式 HLB-P SPE 柱, 可有效去除鱼肉中蛋白质、磷脂等干扰物质; 采用同位素内标法降低基质效应, 更加快速、高效地检测鱼肉中 22 种 OPEs。本方法建立的检测 22 种 OPEs 方法线性关系良好, 检出限低, 灵敏度高。鱼肉中低、中、高 3 个添加浓度水平的加标回收率结果均较为满意, 可以满足鱼肉中多种 OPEs 的定量分析。本方法建立鱼肉中 22 种 OPEs 的检测方法, 可以为不同地区鱼肉中多种 OPEs 的含量水平提供重要的数据支撑, 对食品中 OPEs 的监控有参考意义。但本次研究检测的样品数量仅 7 份, 样本量相对有限, 所得出的检出率不具有代表性。后续可扩大采样范围与样本数量, 开展更大规模的实地监测, 从而获得更具普遍性与可靠性的环境污染概况及健康风险评估结论。

参考文献

[1] 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 Jishuang, Zhang Qinghe, Su Liqiang. Advances in the development of detection techniques for organophosphate ester flame retardants in food [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(12): 1369–1380.

[2] 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 Yue, Wang Shiyu, Gu Leiyan, et al. Research progress on exposure levels and toxic effects of organophosphates [J]. Environmental Science and Management, 2019, 44(6): 15–18.

[3] 郭佳佳, 姚帮本, 祝红蕾. 有机磷酸酯类阻燃剂检测方法研究进展[J]. 安徽化工, 2018, 44(6): 3–5, 10.
Guo Jiajia, Yao Bangben, Zhu Honglei. Analysis methods research progress on organophosphate ester flame retardants [J]. Anhui Chemical Industry, 2018, 44(6): 3–5, 10.

[4] Tang Bin, Poma G, Bastiaensen M, et al. Bioconcentration and biotransformation of organophosphorus flame retardants (PFRs) in common carp (*Cyprinus carpio*) [J]. Environment International, 2019, 126: 512–522.

[5] Gong Feijie, Zhang Tianqi, Zhao Tong, et al. Comparison of indoor and outdoor atmospheric organophosphorus flame retardants (OPFRs) from the petrochemical industrial area in North China: occurrence, gas-$PM_{2.5}$ distribution, source appointment and health implications [J]. Environmental Pollution, 2025, 367: 125529.

[6] 何明靖, 杨婷, 杨志豪, 等. 有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征[J]. 环境科学, 2017, 38(12): 5256–5261.
He Mingjing, Yang Ting, Yang Zhihao, et al. Occurrence of organophosphate esters in soils of the Three Gorges Reservoir [J]. Environmental Science, 2017, 38(12): 5256–5261.

[7] 王艺璇, 张芹, 宋宁慧, 等. 南京市雪水中有机磷阻燃剂的污染特征及健康风险评价[J]. 中国环境科学, 2019, 39(12): 5101–5109.
Wang Yixuan, Zhang Qin, Song Ninghui, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of organic phosphorus flame retardant in snow water of Nanjing [J]. China Environmental Science, 2019, 39(12): 5101–5109.

[8] Bekele T G, Zhao Hongxia, Wang Qingzhi, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of emerging organophosphate flame retardants in the marine food webs of Laizhou Bay, North China [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(22): 13417–13426.

[9] Wang Xiaolei, Zhong Wenjue, Xiao Bowen, et al. Bioavailability and biomagnification of organophosphate esters in the food web of Taihu Lake, China: impacts of chemical properties and metabolism [J]. Environment International, 2019, 125: 25–32.

[10] Wang Yan, Wu Xiaowei, Zhang Qiaonan, et al. Occurrence, distribution, and air-water exchange of organophosphorus flame retardants in a typical coastal area of China [J]. Chemosphere, 2018, 211: 335–344.

[11] 康亚茹, 张瑞杰, 余克服, 等. 广西北部湾典型水产品中有机磷酸酯的生物富集特征和食用风险评估[J]. 上海海洋大学学报, 2026, 35(1): 130–143.
Kang Yaru, Zhang Ruijie, Yu Kefu, et al. Accumulation and dietary risk assessment of organophosphate esters in typical aquatic products of the Beibu Gulf [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2026, 35(1): 130–143.

[12] 王小虎, 赵明军, 王宇光, 等. 基于营养当量的水产品营养价值评价研究[J]. 水产学杂志, 2022, 35(3): 80–85.
Wang Xiaohu, Zhao Mingjun, Wang Yuguang, et al. Evaluation of fishery products nutritional value based on nutrient equivalent [J]. Chinese Journal of Fisheries, 2022, 35(3): 80–85.

[13] 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 Huaizhou, Wang Zhizhi, Zhang Shenghu, et al. Research progress on toxicity effects of organophosphate flame retardants [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(3): 19–30.

[14] 高立红, 厉文辉, 史亚利, 等. 有机磷酸酯阻燃剂分析方法及其污染现状研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(10): 1750–1761.
Gao Lihong, Li Wenhui, Shi Yali, et al. Analytical methods and pollution status of organophosphateflame retardants [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(10): 1750–1761.

[15] Blum A, Behl M, Birnbaum L, et al. Organophosphate ester flame retardants: are they a regrettable substitution for polybrominated diphenyl ethers [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2019, 6(11): 638–649.

[16] 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 Xi, Ling Yingru, Zhang Hao, et al. Determination of 11 kinds of organophosphorus flame retardants in baby rice cereal by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(17): 298–305.

[17] 全海倩, 陈坤, 何明. 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 Haiqian, Chen Kun, He Ming. Simultaneous determination of 6 organophosphoric flame retardants in aquatic products by GC-MS/MS [J]. China Brewing, 2024, 43(10): 265–270.

[18] 索莉莉, 朱群英, 胡美华. 超声辅助萃取-液相色谱-串联质谱法同时检测水产品中 11 种有机磷酸酯类阻燃剂[J]. 食品工业科技, 2018, 39(6): 210–216.
Suo Lili, Zhu Qunying, Hu Meihua. Simultaneous determination of 11 organophosphate esters in aquatic product by ultrasound-assisted extraction coupled with LC-MS/MS [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(6): 210–216.

[19] Li Jianhua, Zhao Luming, Letcher R J, 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.

[20] 杜成, 刘佳, 丁雅伦, 等. 气相色谱-质谱联用法测定聚乳酸制品中 7 种有机磷酸酯的迁移量[J]. 分析测试学报, 2025, 44(9): 1971–1977.
Du Cheng, Liu Jia, Ding Yalun, et al. Determination of migration amounts of seven organic phosphate esters in polylactic acid products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2025, 44(9): 1971–1977.

[21] 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.
Wang Xi, Sun Chen, Wei Juan, et al. Analytical method of

organophosphorus flame retardants in fish by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on EMR-Lipid purification [J]. Journal of Hygiene Research, 2022, 51(6): 1002–1010.

[22] 秦威振, 毛丽莎, 陈裕华, 等. 超声辅助提取—固相萃取—同位素稀释高效液相色谱串联质谱测定室内灰尘中 5 种有机磷酸酯阻燃剂[J]. 环境卫生学杂志, 2020, 10(1): 76–80.
Qin Weizhen, Mao Lisha, Chen Yuhua, et al. Determination of five organophosphate flame retardants in indoor dust using ultrasound assisted extraction-solid phase extraction-isotopic dilution high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2020, 10(1): 76–80.

[23] 曹慧, 杨春, 来肖京, 等. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定可降解食品接触材料中 28 种有机磷酸酯类阻燃剂[J]. 分析科学学报, 2025, 41(3): 292–298.
Cao Hui, Yang Chun, Lai Xiaojing, et al. Simultaneous analysis of organophosphorus flame retardants in degradable food contact materials by in-syringe dispersive solid-phase filter clean-up followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2025, 41(3): 292–298.

[24] 许娃丽, 曾远伟, 刘虹, 等. 液相色谱-串联质谱法检测食品中有机磷酸酯的方法综述[J]. 预防医学论坛, 2025, 31(10): 796–800.
Xu Wali, Zeng Yuanwei, Liu Hong, et al. Review on the methods for detecting organophosphate esters in food by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Preventive Medicine Tribune, 2025, 31(10): 796–800.

[25] 胡馨方, 郭萌萌, 李欣雨, 等. 水产品中有机磷酸酯阻燃剂检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(24): 269–279.
Hu Xinfang, Guo Mengmeng, Li Xinyu, et al. Research progress on detection methods of organophosphate flame retardants in aquatic products [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(24): 269–279.

[26] 闫振飞, 廖伟, 冯承莲, 等. 典型有机磷酸酯阻燃剂分析方法研究进展[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(1): 94–108.
Yan Zhenfei, Liao Wei, Feng Chenglian, et al. Research progress on analysis methods of typical organophosphate esters (OPEs) flame retardants [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(1): 94–108.

[27] Norman W G, Martin S, Torgeir B, et al. Screening of selected metals and new organic contaminants 2007 NIVA Report 5569-2008 [Z]. 2008, https://www. miljodirektoratet. no/link/bdb696b240c245d4bd2434e03fb8fa09.aspx.

[28] Mcgoldrick D J, Letxher R J, Barresi E, et al. Organophosphate flame retardants and organosiloxanes in predatory freshwater fish from locations across Canada [J]. Environmental Pollution, 2014, 193: 254–261.

[29] Anita E, Henritte L, Guttorm N, et al. Screening of new contaminants in samples from Norwegian Arctic NIVA Report 4351-1 [Z]. 2009. https://www. miljodirektoratet. no/globalassets/publikasjoner/klif2/publikasjoner/2510/ta2510. pdf

[30] 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, 35.
Li Suzhen, Fu Weiqiang, Feng Chenglian. Research progress in environmenatal exposure, behaviour and toxic effect of organophosphorus flame retardants [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(9): 180–184, 35.

(责任编辑: 安香玉　曹岱琳)