

doi: 10.12452/j.fxcxb.25101601

微型基质固相分散萃取结合气相色谱-质谱法测定 鱼中11种有机磷阻燃剂

王孝飞¹, 席雅睿¹, 胡心怡², 孙悦莹¹, 王俊霞^{1*}

(1. 苏州科技大学 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009; 2. 东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 该文开发了一种基于微型基质固相分散萃取(m-MSPD)结合气相色谱-质谱(GC-MS)测定鱼类样品中11种有机磷阻燃剂(OPFRs)的方法。通过响应面模型对吸附剂、洗脱溶剂和涡旋时间等关键参数进行了优化, 确定最佳萃取条件为: 300 mg PSA 为吸附剂, 4 mL 丙酮为洗脱溶剂, 涡旋2 min。该方法在5~500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内线性良好($r^2>0.998$), 检出限(LOD)和定量下限(LOQ)分别为0.13~5.33 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和0.44~17.78 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。加标回收率为68.3%~116%, 相对标准偏差(RSD)为0.020%~8.7%。该方法成功用于野生及养殖鲫鱼、鳊鱼等实际鱼类样品中OPFRs的检测, 具有有机溶剂用量少、分析速度快、基质干扰小的优势, 适用于水产品中多种OPFRs的高效同步分析。

关键词: 鱼类样品; 微型基质固相分散萃取; 响应面法; 有机磷阻燃剂; 气相色谱-质谱法

中图分类号: O657.7; TS207.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)04-0812-08

Determination of 11 Organophosphate Flame Retardants in Fish by Miniaturized Matrix Solid-phase Dispersion Extraction Combined with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WANG Xiao-fei¹, XI Ya-rui¹, HU Xin-yi², SUN Yue-ying¹, WANG Jun-xia^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Herein, a novel analytical method based on miniaturized matrix solid-phase dispersion (m-MSPD) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was developed for the determination of 11 organophosphate flame retardants (OPFRs) in fish samples. Response surface methodology was performed for the systematic optimization of key extraction parameters, including adsorbent, eluent, and vortex time. The optimal extraction conditions were confirmed as follows: 300 mg of PSA adsorbent, 4 mL of acetone as eluent, and a vortex time for 2 min. The method exhibited excellent linearity over the concentration range of 5–500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($r^2>0.998$). The limits of detection (LODs) and quantification (LOQs) were in the ranges of 0.13–5.33 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.44–17.78 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The spiked recoveries ranged from 68.3% to 116%, with relative standard deviations (RSDs) of 0.020% to 8.7%. The method was successfully applied for the detection of OPFRs in actual fish samples, including wild and cultured crucian carp and bighead carp. Owing to its advantages of low organic solvent consumption, fast analysis speed, and minimal matrix interference, it is suitable for the efficient and simultaneous analysis of multiple OPFRs in aquatic products.

Key words: fish samples; miniaturized matrix solid-phase dispersion extraction (MSPD); response surface methodology; organophosphate flame retardants (OPFRs); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

有机磷阻燃剂(OPFRs)作为一类重要的工业添加剂, 具有阻燃和增塑功能, 广泛应用于纺织、建

收稿日期: 2025-10-16; 修回日期: 2026-01-22

基金项目: 苏州科技大学苏州市绿色低碳水处理与资源化利用技术国际联合实验室开放课题(SZLSDT202404)

* 通讯作者: 王俊霞, 博士, 讲师, 研究方向: 基于微型化样品前处理技术开展环境与食品中新污染物的分析方法研究, E-mail: wangjunxia@usts.edu.cn

网络首发日期: 2026-02-27

材及电子电器产品中。由于其以物理方式添加至材料中,在生产、使用和废弃过程中易释放至环境中^[1-3],并通过吸附、沉降等作用在水体及生物体内累积。目前已在全球多种环境介质^[4],以及长江中下游小龙虾^[5]、鱼类等生物体中被广泛检出,且鲫鱼中OPFRs的总浓度显著高于鲢鱼^[6]。太湖为苏州核心水体,兼具饮用水源地、渔业养殖基地及生态调节功能,通过望虞河与漕湖紧密联通,二者水文交换活跃。研究证实,食用鱼类等水产品是人类摄入OPFRs的重要暴露途径^[7],可能构成潜在健康风险。因此,建立快速、准确的生物体中OPFRs分析方法,对太湖及连通水域鱼类的OPFRs残留检测至关重要。

鱼类作为典型的高脂质、高蛋白复杂基质,会与OPFRs产生强烈相互作用,严重干扰痕量OPFRs的定量分析。常见前处理技术包括索氏提取^[8]、超声萃取^[9]、溶剂萃取^[10]、固相萃取^[11]、高效溶剂萃取-固相萃取^[12]以及基质固相分散萃取(MSPD)^[13]等,上述技术大多存在有机溶剂用量大、操作繁琐、样品用量高、分析周期长等缺陷。MSPD技术集研磨、提取与净化步骤于一体,已被广泛用于复杂基质中污染物的分析^[14-15]。例如,Campone等^[16]采用MSPD结合Florisil净化,实现了鱼样中13种OPFRs的高回收率(70%~110%)。Castro等^[17]运用该技术从贻贝中提取18种OPFRs,同样取得满意回收率(69%~122%)。然而,常规的MSPD技术在样品转移过程中易造成目标物损失,影响方法重现性。近年来,通过引入涡旋^[18]、超声^[19]、电场^[20]等辅助手段并发展微型化基质固相分散萃取(m-MSPD)技术,实现了操作简便性与分析效率的同步提升^[21-22]。

针对太湖及其连通水域渔业资源的监测需求,本文基于m-MSPD技术结合气相色谱-质谱法(GC-MS),建立了鱼体中11种OPFRs的高效分析方法。通过单因素实验与响应面中心复合设计,系统优化了吸附剂用量、洗脱溶剂体积及涡旋时间等关键参数。该方法将组织研磨、吸附剂混合与目标物洗脱等步骤整合于离心管中完成,避免了传统MSPD技术中因样品转移引起的损失;同时结合微量有机溶剂与涡旋辅助洗脱,实现了目标物的快速提取与高效净化,具体流程见图1。该研究既能满足痕量污染物的精准定量需求,又能极大限度降低样品前处理对环境的二次污染,可为区域水环境OPFRs溯源、风险评估及污染控制提供技术支撑,具有重要的学术价值与环境意义。

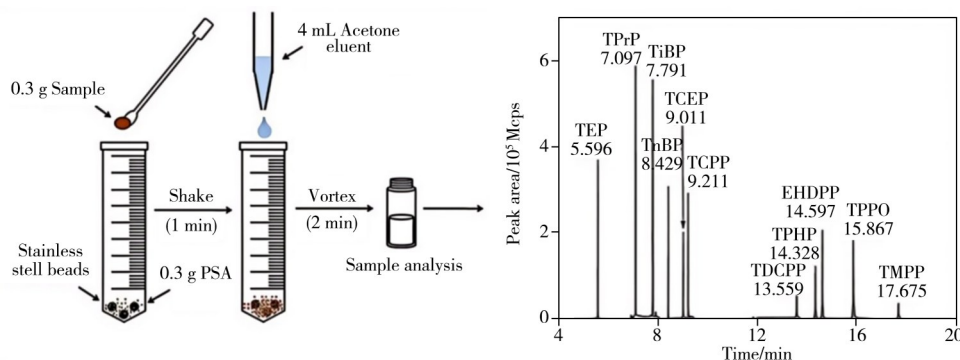


图1 鱼类样品中OPFRs的微型MSPD过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the m-MSPD process of OPFRs in fish samples

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

超声波细胞破碎仪(美国Sonics公司); LA204E/A电子天平(梅特勒托利多公司); LP涡旋振荡器(美国Thermo Fisher公司); FB1410M台式马弗炉(美国Thermo Fisher公司); TTL-DCI型氮吹浓缩仪(北京同泰联科技公司); 8890GC-5977BMS气相色谱-质谱仪、DB-5 MS柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)(美国Agilent公司)。

有机磷阻燃剂标准贮备液(100 μg·mL⁻¹, 上海TCI公司): 包括磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三丙酯(TPrP)、磷酸三异丁酯(TiBP)、磷酸三正丁酯(TnBP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)、磷酸三(1, 3-二氯-2-丙基)酯(TDCPP)、磷酸三苯酯(TPHP)、2-乙基己基二苯基磷酸酯(EHDPP)、三苯基氧磷(TPPO)、磷酸三间甲苯酯(TMPP)11种化合物。甲醇、乙腈、丙酮、二氯甲

烷和正己烷(色谱纯,美国Tedia公司);乙酸乙酯和无水硫酸钠(分析纯,上海泰坦公司)。超纯水制备系统(18.25 M Ω ·cm,美国Millipore公司)。

C₁₈、Florisil、PSA、石墨化碳黑(GCB)、碳纳米管(MWCNT)、2,6-二苯吡喃多孔聚合物树脂(Tenax)和苯乙烯-二乙烯基苯复合聚合物(HLB)(100~200目,Supelco公司);0.22 μ m针式PVDF滤膜(天津市津腾试验设备有限公司)。

1.2 样品采集

本研究选取鲫鱼(*Carassius auratus*)和鳊鱼(*Parabramis pekinensis*)为样品,核心依据如下:两者均为我国重要淡水鱼及居民日常食材,OPFRs残留检测对膳食风险评估意义重大;栖息范围覆盖天然与养殖水域,能全面反映不同场景的污染累积情况;高脂质高蛋白基质与多数淡水鱼一致,建立的检测方法通用性强、易推广。

实际样品中养殖鲫鱼与鳊鱼样品购自江苏省苏州市某连锁超市,产自本地漕湖流域^[23]。另在江苏苏州相城区漕湖垂钓获得野生鲫鱼。样品经清洗、解剖后,进行超声破碎(1 min)、冷冻干燥并研磨成粉末备用。

1.3 m-MSPD程序

m-MSPD提取步骤见图1。称取0.3 g鱼样、0.3 g PSA吸附剂、0.1 g Al₂O₃分散剂于50 mL聚丙烯试管中,加入3个不锈钢珠(直径9.5 mm),手动振荡1 min,加4 mL丙酮洗脱液,涡旋辅助洗脱2 min。静置分层后,移取有机层,过无水硫酸钠柱除水分,氮吹至近干,再用0.4 mL正己烷重溶,过0.22 μ m有机滤膜除颗粒,转移至进样瓶中,待GC-MS测定。

1.4 GC-MS仪器分析

1.4.1 色谱条件 采用DB-5MS毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)分离,载气为高纯度氮气(99.999%),恒定流速1.2 mL \cdot min⁻¹。进样口温度280 $^{\circ}$ C,不分流进样,进样体积为2.0 μ L。柱温程序如下:初始温度为40 $^{\circ}$ C,保持1 min;以25 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹升至230 $^{\circ}$ C,保持2 min;再以5 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹升至280 $^{\circ}$ C,保持1.5 min。

1.4.2 质谱条件 质谱采用电子轰击(EI)电离源,离子源温度230 $^{\circ}$ C,传输线温度280 $^{\circ}$ C;选择离子监测模式(SIM),溶剂延迟3 min。11种OPFRs在该条件下均实现有效分离,峰形良好,总离子流图见图1。

1.5 质量控制与质量保证

为降低实验室环境中潜在OPFRs污染的影响,确保数据准确,所有玻璃器皿经溶剂清洗和高温烘烤处理。每批样品分析过程同时测定全程序空白、实验室空白、样品加标及平行实验以保证分析数据的质量。测定结果扣除空白本底值,以校正背景污染。

1.6 数据处理

使用Origin 2021软件进行数据分析和绘图。通过下式评估基质效应(ME): $ME=(B/A-1)\times 100\%$,其中,A和B分别为OPFRs在纯溶剂和样品基质中的色谱峰面积。|ME|<20%为弱基质效应,可忽略;|ME|在20%~50%之间为中等基质效应;|ME|>50%为强基质效应^[24]。

2 结果与讨论

2.1 单因素条件优化

在m-MSPD中,吸附剂种类及用量、洗脱溶剂种类及用量和涡旋时间是关键因素^[25]。利用单因素法,考察以上5种因素对鱼肉中OPFRs萃取效率的影响。

2.1.1 吸附剂的选择 吸附剂种类的选择是基质固相分散萃取的关键环节,鉴于本研究11种OPFRs的极性存在显著差异,筛选合适的吸附剂尤为重要。为此,系统比较了C₁₈、Florisil、HLB、PSA、Tenax、GCB和MWCNT 7种吸附剂对鱼肉中OPFRs的萃取效果。结果表明,PSA对多数OPFRs表现出较优的提取性能(图2A),这主要归因于其有效去除脂质、蛋白质等基质干扰物的能力,从而显著改善净化效果,与已有报道一致^[26]。因此,综合考虑选择PSA作为吸附剂。

2.1.2 吸附剂用量的影响 吸附剂用量不足可能导致目标物吸附不完全;而用量过高则会过度吸附

脂质等基质干扰物, 增加洗脱难度或引入额外净化需求^[27]。因此, 考察了100~500 mg范围内不同PSA用量对OPFRs萃取效果的影响(图2B)。结果表明, 随着吸附剂用量增加, 各OPFRs的峰面积呈先增后降趋势。其中, TiBP、TnBP、TCEP、TCPP、TPHP、EHDPP和TPPO在300 mg时达到峰值; 而TEP、TPrP、TDCPP和TMPP则在400 mg时响应最高。吸附剂超过400 mg, 所有目标物的响应均下降, 可能与过量吸附剂竞争性吸附目标物或加剧共萃取杂质而干扰洗脱效率有关。多数OPFRs在300 mg吸附剂用量下呈现最大响应值, 同时为减少固体废物、降低实验成本, 确定吸附剂的优化用量为300 mg。

2.1.3 洗脱溶剂的选择 洗脱溶剂的极性是影响目标物解吸效率的关键参数。基于相似相溶原理及溶剂极性顺序(甲醇>乙酸乙酯>丙酮>二氯甲烷>正己烷^[28]), 本研究评估了上述溶剂对鱼肉中OPFRs的洗脱性能(如图2C)。

结果显示, 使用强极性的甲醇或弱极性的正己烷时, 多数OPFRs的洗脱效率较低。二氯甲烷对强疏水性组分(如TDCPP、TPHP和EHDPP)表现出特异性优势, 而乙酸乙酯虽能洗脱大部分OPFRs, 但对强极性的TEP效果欠佳。相比之下, 丙酮在整体洗脱性能上表现最优, 能使绝大多数OPFRs的峰面积达到最大值, 尤其对TEP的洗脱效率显著高于其他溶剂, 最终选择丙酮作为洗脱溶剂。

2.1.4 洗脱体积的影响 为确定最佳洗脱体积, 在1~5 mL范围内考察了丙酮体积对OPFRs萃取效率的影响。如图2D所示, 随着丙酮用量增加, 各OPFRs的峰面积总体呈上升趋势。当洗脱体积达到4 mL时, 除TEP、TCPP和TPHP外的大部分目标物响应均达到峰值。体积为5 mL时, 上述3种物质的峰面积均无显著提升, 且部分OPFRs的响应值下降, 可能由于目标物被稀释, 虽洗脱完全但后续检测灵敏度下降^[29]。洗脱体积过大, 杂质也被大量洗脱下来, 这些杂质可能与OPFRs性质相近而出现杂峰干扰。综合考虑萃取效率与溶剂消耗, 最终选择4 mL作为最佳洗脱体积。

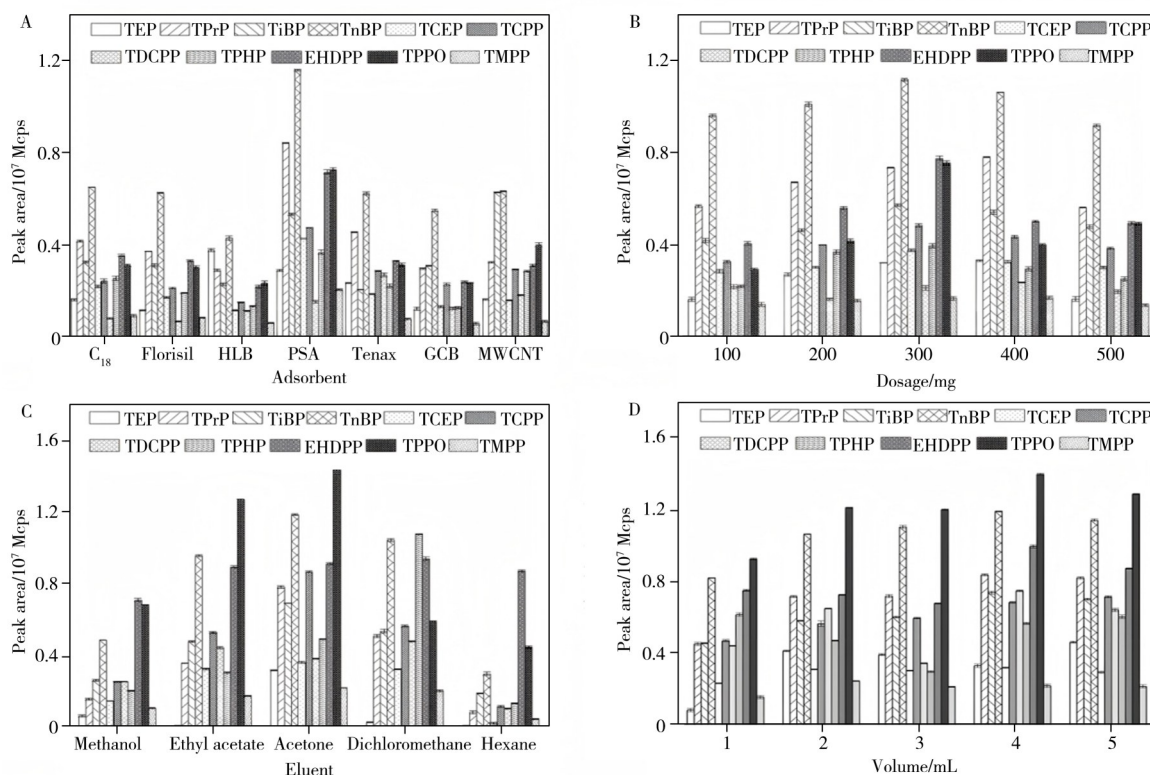


图2 吸附剂类型(A)、吸附剂用量(B)、洗脱剂类型(C)和洗脱剂体积(D)对峰面积的影响

Fig. 2 Effects of adsorbent type(A), adsorbent dosage(B), eluent type(C) and eluent volume(D) on the peak area

2.1.5 涡旋时间 涡旋辅助洗脱增加了洗脱剂与目标物的接触, 从而使更多目标物从吸附剂中脱附进入洗脱剂中, 最终提高提取效率, 但涡旋时间过长, 使得吸附剂重新吸附目标物, 导致提取效率降低^[30]。因此考察了涡旋时间分别为1、2、3、4、5 min时OPFRs的峰面积。涡旋时间为1~2 min时, 所有OPFRs的峰面积均增加; 2 min时, 大部分OPFRs的峰面积达到最大值; 之后峰面积下降, 这与已有研究结果相似^[31]。因此, 最终选择涡旋2 min以减少前处理时间。

2.2 响应面法优化

2.2.1 实验设计与结果分析 根据 m-MSPD 的单因子优化结果, 选取吸附剂用量(A)、洗脱溶剂体积(B)和涡旋时间(C)3个连续变量, 采用3因素5水平的中心复合设计(CCD)进行优化, 以11种OPFRs的平均峰面积为响应值(Y), 各因素水平编码见表1。采用 Design-Expert13.0 软件共设计20组实验, 含5个中心点。

表1 CCD响应面法的因素水平
Table 1 Factors and levels of the CCD design

Factor		Level				
		$-\alpha$	-1	0	1	α
Adsorbent dosage/mg	A	100	200	300	400	500
Eluent volume/mL	B	2	3	4	5	6
Vortexing time/min	C	0	1	2	3	4

通过回归拟合得到二阶多项式方程:

$$Y = -956\,500 + 27\,835.19 \times A + 7\,290.94 \times B + 10\,105.81 \times C + 7\,831.38 \times AB + 7\,945.13 \times AC + 25\,074.38 \times BC - 102\,300 \times A^2 - 70\,999.66 \times B^2 - 83\,332.91 \times C^2$$

2.2.2 CCD模型可靠性分析 方差分析(表2)显示模型F值为3739.55, $P < 0.0001$, 失拟项 $P > 0.05$, 说明模型拟合良好。各因素(A、B、C)及其交互项(AB、AC、BC)与二次项(A^2 、 B^2 、 C^2)均对响应值具有极显著影响($P < 0.005$), 证明所选变量对OPFRs的萃取效率作用显著, 模型拟合度(R^2)为0.9997, 预测 R^2 (0.9981)与调整后 R^2 (0.9994)的差小于0.2, 说明模型与实验数据高度吻合, 适用于分析与预测 m-MSPD 萃取鱼样中11种OPFRs的萃取条件。变异系数(C.V.%)为0.47%, 远低于10%, 精密密度(Adeq precision)为185.3831, 显著大于4, 表明模型信噪比高、预测可靠性强。

表2 方差分析
Table 2 Analysis of variance

Source	Sum of squares	df	Mean square	F-value	P-value	
Model	4.231×10^{11}	9	4.701×10^{10}	3739.55	<0.0001	Significant
A-Adsorbent dosage	1.240×10^{10}	1	1.240×10^{10}	986.10	<0.0001	
B-Eluent volume	8.505×10^8	1	8.505×10^8	67.65	<0.0001	
C-Vortex time	1.634×10^9	1	1.634×10^9	129.98	<0.0001	
AB	4.906×10^8	1	4.906×10^8	39.03	<0.0001	
AC	5.050×10^8	1	5.050×10^8	40.17	<0.0001	
BC	5.030×10^9	1	5.030×10^9	400.09	<0.0001	
A^2	2.630×10^{11}	1	2.630×10^{11}	20921.37	<0.0001	
B^2	1.267×10^{11}	1	1.267×10^{11}	10081.79	<0.0001	
C^2	1.746×10^{11}	1	1.746×10^{11}	13888.60	<0.0001	
Residual	1.257×10^8	10	1.257×10^7			
Lack of fit	9.867×10^7	5	1.973×10^7	3.65	0.0909	Not significant
Pure error	2.704×10^7	5	5.048×10^6			
Cor total	4.232×10^{11}	19				

2.2.3 交互作用分析 基于表2分析结果, 各因素间存在显著交互作用。图3展示了交互项对OPFRs平均峰面积的3D响应曲面和2D等高线图。3D曲面坡度越陡、颜色越深, 表明交互作用越强。图3A、B显示当吸附剂用量为中心点(300 mg)时, BC交互曲面的曲率最大, 说明洗脱体积与涡旋时间对OPFRs响应值的影响最显著。图3C、D(AC交互)曲面坡度次之, 反映吸附剂用量与涡旋时间之间存在较强的耦合效应。图3E、F(AB交互)曲面相对平缓, 说明该交互作用较弱。所有响应曲面均显示响应值(Y)随因素水平的增加呈先增后减趋势, 表明各因素存在复杂的非线性相互作用。模型优化得到最佳 m-MSPD 条件为: 吸附剂314 mg, 洗脱体积4 mL, 涡旋时间2 min, 预测最大平均峰面积为959089.64 Mcps(信号强度单位)。在接近条件(300 mg, 4 mL, 2 min)下验证, 实测值为956995 Mcps, 相对偏差仅为0.22%, 表明模型预测准确可靠。此时, 鱼样中11种OPFRs的回收率为80.1%~118%, 符合痕量有机污染物分析中回收率的要求(80%~120%), 能够满足本研究对鱼样中OPFRs定量分析的准确性要求。

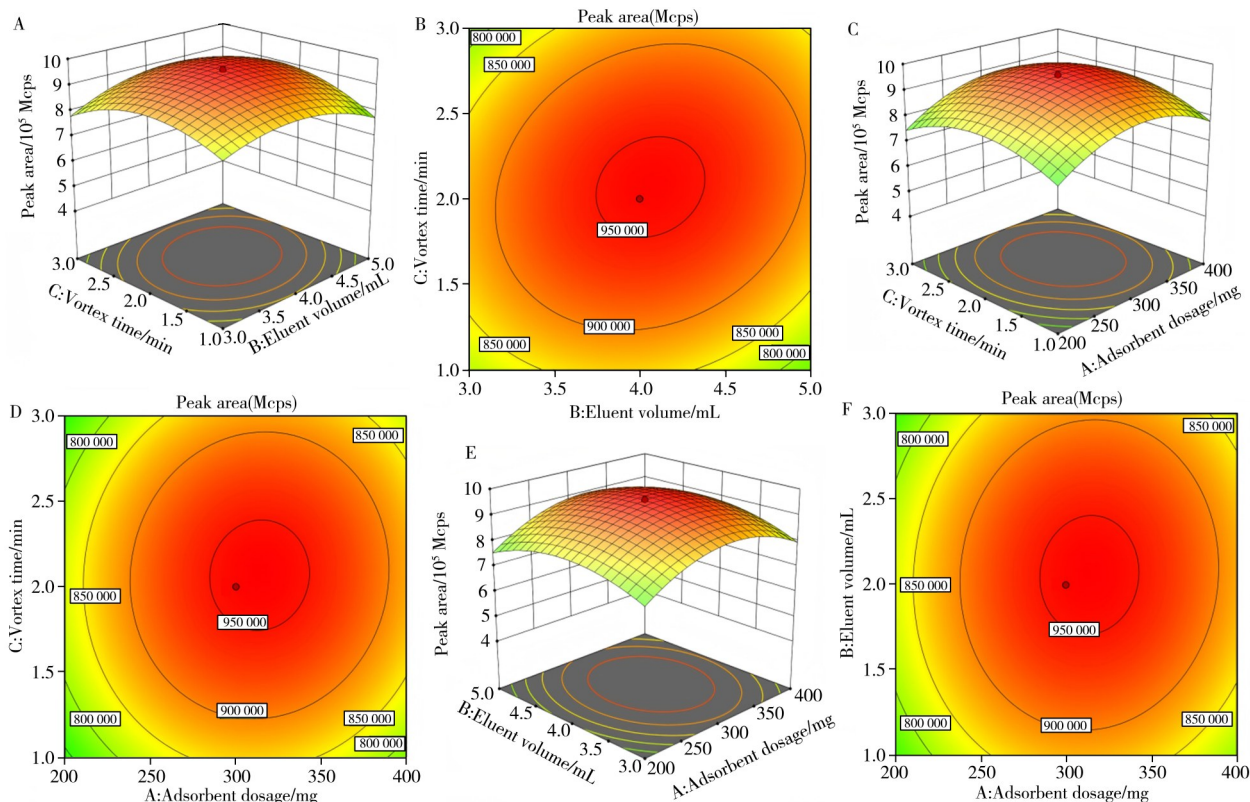


图3 交互项(AB、AC和BC)对OPFRs平均峰面积的响应面和等高线图

Fig. 3 Response surfaces and contour plots of the interaction terms(AB, AC, and BC) to the response of OPFRs

2.3 方法学验证

2.3.1 线性范围、检出限和定量下限 利用 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的11种OPFRs混合标准溶液，配制 $5\sim 500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内6个浓度水平的标准曲线溶液，以质量浓度($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)为横坐标，响应值为纵坐标进行拟合。结果显示，11种OPFRs的 r^2 均大于0.998，表明该方法具有良好的线性关系。基于0.3 g鱼肉，按信噪比 $S/N=3$ 计算方法检出限为 $0.13\sim 5.33 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，以 $S/N=10$ 计算定量下限为 $0.44\sim 17.78 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.3.2 加标回收率、精密度和基质效应 取0.3 g鱼样，分别添加20、100、500 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 3个水平的OPFRs，在最优条件下进行方法验证，结果见表3。11种OPFRs的平均回收率(R)为68.3%~116%，相对标准偏差(RSD)为0.020%~8.7%，符合方法学要求。除鲫鱼中TiBP和鳊鱼中TPrP的基质效应(ME)分别为-27.6%和-23.5%外，其余OPFRs的ME值均在 $\pm 20\%$ 范围内，表明基质效应较弱，方法适用于实际样品分析。

表3 3个实际样品中11种OPFRs的含量($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)及其加标回收率、RSD和ME($n=3$)

Table 3 Contents of 11 OPFRs in three actual samples, along with their spiked recoveries, RSDs and ME($n=3$)

OPFRs	Spiked/ ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	Blank sample		Wild crucian carp				Market crucian carp				Market bighead carp			
		R/%	RSD/%	Measured ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	ME/%	R/%	RSD/%	Measured ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	ME/%	R/%	RSD/%	Measured/ ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	ME/%	R/%	RSD/%
TEP	20	99.1	2.8	4.96	5.83	111	0.76	16.4	-16.4	105	3.5	4.28	-6.79	97.6	4.9
	100	103	2.7			92.3	0.71			103	2.5			92.9	2.0
	500	89.3	2.2			91.4	6.7			83.2	0.97			82.3	2.4
TPrP	20	101	2.9	2.22	-18.3	74.9	1.6	9.20	19.5	82.0	7.0	2.31	-23.5	80.4	1.2
	100	82.6	4.4			106	1.9			93.2	2.6			92.0	6.8
	500	86.6	4.5			97.7	0.81			88.8	6.5			89.6	7.9
TiBP	20	105	3.9	ND	-27.6	82.4	1.4	ND	19.8	71.2	7.3	ND	-19.8	94.4	3.3
	100	83.6	6.8			107	3.5			101	6.9			101	2.9
	500	88.7	3.4			101	0.73			98.4	1.3			83.3	2.9
TnBP	20	86.4	8.7	6.89	13.4	94.0	2.9	8.04	12.6	104	6.5	3.88	15.5	75.0	1.7
	100	101	0.96			96.7	2.2			101	3.9			103	2.4
	500	84.0	5.8			97.1	6.0			94.1	0.45			97.6	1.8
TCEP	20	101	6.1	2.14	-15.3	68.3	3.3	5.10	10.2	93.4	8.5	5.23	-19.1	82.2	0.62
	100	107	5.7			102	6.1			101	0.34			93.0	7.2
	500	90.7	1.7			97.9	1.8			93.0	6.7			96.6	4.0

(续表 3)

OPFRs	Spiked/ (ng·g ⁻¹)	Blank sample		Wild crucian carp				Market crucian carp				Market bighead carp			
		R/%	RSD/%	Measured (ng·g ⁻¹)	ME/%	R/%	RSD/%	Measured (ng·g ⁻¹)	ME/%	R/%	RSD/%	Measured/ (ng·g ⁻¹)	ME/%	R/%	RSD/%
TCPP	20	91.4	5.3	4.30	-12.2	80.9	0.60	4.21	13.8	82.0	4.4	ND	9.50	73.8	3.4
	100	90.7	8.2			102	5.4			99.3	1.7		101	0.43	
	500	96.9	3.4			103	2.5			87.7	1.4		88.2	7.2	
TDCPP	20	95.6	0.78	13.6	-9.95	70.3	1.8	ND	-0.570	83.8	6.0	10.7	-4.82	84.3	6.0
	100	103	0.29			98.5	5.1			109	8.0		95.1	5.2	
	500	101	0.32			101	1.7			94.7	0.020		100	6.2	
TPHP	20	91.4	7.1	4.98	10.3	98.8	7.1	ND	2.34	103	6.5	ND	-7.18	80.9	1.0
	100	104	5.6			104	5.5			112	4.6		104	3.5	
	500	102	1.4			103	0.37			96.6	3.1		93.8	6.2	
EHDPP	20	79.4	2.2	ND	13.9	84.4	6.1	ND	-6.34	75.9	6.0	ND	8.21	96.3	4.6
	100	101	8.6			94.2	4.3			102	7.6		89.8	6.1	
	500	103	0.050			94.8	0.72			93.8	6.3		95.3	5.4	
TPPO	20	93.7	2.9	ND	15.4	116	7.8	3.12	2.35	107	6.2	1.65	9.88	88.4	8.7
	100	98.8	4.5			107	0.40			97.5	3.5		95.6	4.7	
	500	85.3	4.3			92.2	0.99			97.7	2.4		95.7	5.6	
TMPP	20	100	2.0	3.75	-7.38	106	7.8	ND	3.00	104	3.8	ND	-4.12	99.4	8.2
	100	99.1	3.2			106	2.1			101	0.47		99.4	7.2	
	500	97.4	2.5			100	4.8			88.9	2.8		93.4	7.7	

2.4 方法对比

将本方法与其他方法进行比较, 如表 4 所示。本方法的有机溶剂用量仅为 4 mL, 远低于 MSPD-GC 法和 QuEChERS 法, 有效降低了实验成本与环境风险; 分析时间(约 30 min)较其他方法缩短 20% 以上, 显著提升了检测效率; 最低检出限(0.13 ng·g⁻¹) 低于文献方法, 检测灵敏度更高; 回收率(68.3%~116%)略低于 QuEChERS 法(72.8%~120%), 但整体在痕量分析可接受范围, 且综合性能更优。

本方法通过不锈钢珠强化研磨效率、涡旋辅助提升洗脱效果, 结合全程无样品转移的策略, 不仅显著减少了有机溶剂用量、缩短了分析时间, 还无需额外离心步骤, 操作更简便高效, 符合绿色分析的发展需求。

2.5 实际样品检测

采用本方法对实际鱼样中 11 种 OPFRs 进行测定, 加标样品(加标 100 ng·g⁻¹)的色谱图见图 4。结果显示, 野生鱼体中干扰峰较多, 可能存在除本文目标物之外的其他 OPFRs 类化合物。实际样品中 11 种 OPFRs 的色谱峰存在一定的基质干扰, 但仍能准确定量。表 3 显示, 在 3 个实际样品中, 除 TiBP、EHDPP 未检出外, 其余 OPFRs 的总浓度为 28.02~46.11 ng·g⁻¹, 与文献报道一致^[32]。

3 结论

本研究建立了一种基于 m-MSPD 结合 GC-MS 的分析方法, 实现了鱼类样品中 11 种 OPFRs 的同步检测。该方法将样品、吸附剂与不锈钢珠共同置于离心管中, 通过振荡研磨实现均匀分散与吸附, 显著简化了前处理流程。经系统优化后, 该方法在显著降低有机溶剂用量与分析时间的同时, 有效抑制了基质干扰, 具有良好的准确度与精密度, 适用于实际鱼类样品中多类 OPFRs 的快速、环保检测, 为复杂生物基质中污染物同步分析提供了参考。

表 4 本方法与其他方法的性能比较

Table 4 Comparative performance evaluation of the proposed method with other reported methods

Performance parameter	m-MSPD-GC-MS	MSPD-GC ^[16]	QuEChERS ^[33]
有机溶剂	丙酮	正己烷:二氯甲烷:丙酮	乙腈:甲醇
有机溶剂用量/mL	4	9:2.5:4	6.5
分析时间/min	约 30	40~50	45~60
检出限/(ng·g ⁻¹)	0.13~5.33	0.2~3.1	1.1~9.0
回收率/%	68.3~116	70.0~110	72.8~120

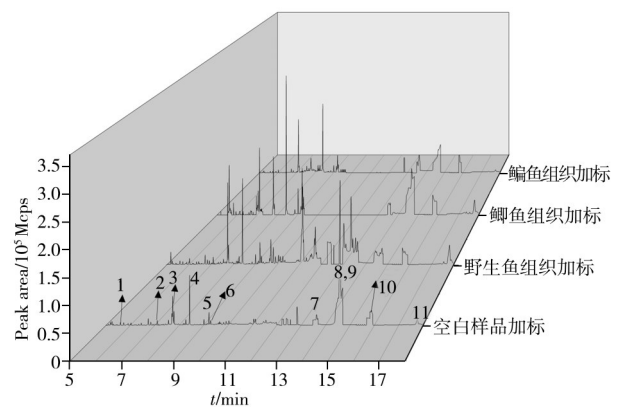


图 4 实际鱼样中 11 种 OPFRs 的色谱图

Fig. 4 Chromatograms of 11 OPFRs in actual fish samples peaks: 1. TEP, 2. TPrP, 3. TiBP, 4. TnBP, 5. TCEP, 6. TCPP, 7. TDCPP, 8. TPHP, 9. EHDPP, 10. TPPO, 11. TMPP

参考文献:

- [1] Wang X, Zhu Q Q, Yan X T, Wang Y, Liao C Y, Jiang G B. *Sci. Total Environ.*, **2020**, (731): 139071.
- [2] Van Der Veen I, De Boer J. *Chemosphere*, **2012**, (10): 1119-1153.
- [3] Zeng X Y, Xu L, Hu Q P, Liu Y, Hu J F, Liao W S, Yu Z Q. *Mar. Pollut. Bull.*, **2020**, (151): 110843.
- [4] Liang C, Zeng M X, Yuan X Z, Liu L Y. *Sci. Total Environ.*, **2024**, (906): 167656.
- [5] Peng Q H, Peng L F, Liu J, Liu Y, Liu X, Yin J J, Duan S, Liu X F, Li Y Z, Gong Z Y, Wang Q. *Sci. Total Environ.*, **2024**, (912): 168859.
- [6] Qin H Y, Bu D P, Zhang Z H, Han G X, Huang K, Liu C S. *Chemosphere*, **2024**, (354): 141663.
- [7] Mitchell C A, Reddam A, Dasgupta S, Zhang S, Stapleton H M, Volz D C. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, (53): 3908-3916.
- [8] Gao L H, Li W H, Shi Y L, Liu J M, Cai Y Q. *Environ. Chem.* (高立红, 厉文辉, 史亚利, 刘杰民, 蔡亚岐. 环境化学), **2014**, 33(10): 1750-1761.
- [9] Wang C Y, Li L X, Xie T T, Zhang E S, Shen Y L, Chen H P, Liu C M. *J. Instrum. Anal.* (王成云, 李丽霞, 谢堂堂, 张恩颂, 沈雅蕾, 陈华鹏, 刘彩明. 分析测试学报), **2011**, 30(8): 917-921.
- [10] Shi H F, Xu B P, Xu C X, Zhou X Q, Zhou Y F, Liu K Y, Guo M X. *J. Instrum. Anal.* (史洪飞, 徐伯芑, 徐成鑫, 周修齐, 周亦飞, 刘柯宇, 郭明鑫. 分析测试学报), **2025**, 44(7): 1406-1412.
- [11] Du C, Liu J, Ding Y L, Wang J F, Feng Y C, Liu Y, Gao X. *J. Instrum. Anal.* (杜成, 刘佳, 丁雅伦, 王建凤, 冯月超, 刘艳, 高峡. 分析测试学报), **2025**, 44(9): 1971-1977.
- [12] Zhang T Q, Li S Z, Zhang H Y, Qi A A, Xu P, Yang L X. *J. Instrum. Anal.* (张天琪, 李圣增, 张厚勇, 齐安安, 徐鹏, 杨凌霄. 分析测试学报), **2022**, 41(11): 1600-1606.
- [13] Wang S L, Pan C P, Li L, Jiang S R, Qian C F, Liu F M. *J. Instrum. Anal.* (王素利, 潘灿平, 李莉, 江树人, 钱传范, 刘丰茂. 分析测试学报), **2007**, 26(6): 808-812.
- [14] Pérez R A, Alberio B, Tadeo J L. *Solid-Phase Extraction*. Amsterdam: Elsevier, **2020**: 531-549.
- [15] Yang J S, Zhang Q H, Su L Q. *Chin. J. Chromatogr.* (杨吉双, 张庆合, 苏立强. 色谱), **2020**, 38(12): 1369-1380.
- [16] Campone L, Piccinelli A L, Östman C, Rastrelli L. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, 397(2): 799-806.
- [17] Castro V, Montes R, Quintana J B, Rodil R, Cela R. *Talanta*, **2020**, (208): 120470.
- [18] Xu L Z, Li X Y, Xian Y P, He M H, Fang J, Huang J F, Guo X D. *J. Instrum. Anal.* (许丽珠, 李秀英, 洗燕萍, 何敏恒, 方军, 黄金凤, 郭新东. 分析测试学报), **2015**, 34(8): 923-927.
- [19] Li Y, Wu J Z, Wang Y, Sun J D, Gu J P, Xiao X H, Li G K, Guo W. *J. Instrum. Anal.* (李游, 吴君章, 王予, 孙健达, 古君平, 肖小华, 李攻科, 郭文. 分析测试学报), **2025**, 44(9): 1978-1984.
- [20] Wang C Y, Li L X, Xie T T, Lin J F, Zhu N Q. *J. Instrum. Anal.* (王成云, 李丽霞, 谢堂堂, 林君峰, 褚乃清. 分析测试学报), **2016**, 35(12): 1554-1562.
- [21] Wei Y, Fang C R, Zhao Y F, Chen D W, Li J G. *J. Instrum. Anal.* (韦昱, 方从容, 赵云峰, 陈达炜, 李敬光. 分析测试学报), **2021**, 40(4): 583-588.
- [22] Yang Z M, Chang Q Y, Li J, Xu X H, Xue H L, Zhu R Y. *J. Instrum. Anal.* (杨志敏, 常巧英, 李坚, 许晓辉, 薛华丽, 朱仁愿. 分析测试学报), **2022**, 41(6): 827-834.
- [23] Zhou L. *Investigation on Basic Information and Conservation Status of Various Types in Ecological Red Line Areas*. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology (周琳. 生态红线区域各类基础信息及保护现状调查探讨. 苏州: 苏州科技大学), **2021**.
- [24] Xie J S, Ge Q H. *Chin. J. Pharm. Anal.* (谢家树, 葛庆华. 药物分析杂志), **2008**, 28(8): 1386-1389.
- [25] Li Z Y, Zhang Z C, Zhou Q L, Zhu C S, Wang Q M, Wang Q S. *Chin. J. Anal. Lab.* (李朝阳, 张智超, 周其林, 朱昌寿, 汪清民, 王琴孙. 分析实验室), **2003**, 22(3): 13-15.
- [26] Theurillat X, Dubois M, Huertas-Pérez J F. *Food Chem.*, **2021**, (353): 129039.
- [27] Zhu X Q. *Study on Detection Methods for Five Organophosphorus Pesticide Residues in Tea*. Wuhan: Wuhan University (朱雪琴. 茶叶中5种有机磷农药残留检测方法的研究. 武汉: 武汉大学), **2020**.
- [28] Zhang L H, Qin R X, Yan X, Zheng J, Tang B, Cai F S, Zhuang X. *Environ. Chem.* (张洛红, 秦瑞欣, 严骁, 郑晶, 唐斌, 蔡凤珊, 庄僖. 环境化学), **2020**, 39(1): 197-206.
- [29] Rezaei M, Rajabi H R, Bavarsad-Esfandiari N, Shokrollahi A, Setayeshfar I. *J. Chromatogr. B*, **2022**, 1199: 123262.
- [30] Lai L H, Wang R X, Tang Y Q. *Acta Phys.-Chem. Sin.* (来鲁华, 王任小, 唐有祺. 物理化学学报), **1994**, (11): 963-965.
- [31] Zeng S P, Hu C Y, Feng Z Q. *Food Sci.*, **2020**, 41(18): 275-282.
- [32] Gao W. *Study on the Pollution Characteristics and Bioaccumulation of PBDEs and MBDEs in Coastal Marine Environment and in Fish*. Zhoushan: Zhejiang Ocean University (郜文. 多溴联苯醚和甲氧基多溴联苯醚在近岸海洋环境中的污染特征及在鱼体内的富集研究. 舟山: 浙江海洋大学), **2022**.
- [33] Ding J J, Deng T Q, Xu M M, Wang S, Yang F X. *Environ. Pollut.*, **2018**, (233): 986-991.