

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2025.80112

HPLC-MS/MS 法测定可降解食品接触材料中有机磷阻燃剂向食品模拟物的迁移

朱李娜¹ 曹慧² 王瑾² 唐纱丽² 张慧¹ 肖功年¹

(1. 浙江科技大学生物与化学工程学院, 浙江 杭州 310023; 2. 浙江省质量科学研究院, 浙江 杭州 310018)

摘要: [目的] 探索可降解食品接触材料中 22 种有机磷阻燃剂(OPFRs) 迁移量的测定方法和迁移规律。[方法] 样品分别经 4 种食品模拟液浸泡, 10% 乙醇和 3% 乙酸模拟物经乙腈提取、NaCl 盐析处理, 橄榄油经甲醇—乙腈(体积比 2:3) 提取, 50% 乙醇食品模拟物过滤后直接测定; OPFRs 提取物经 C₁₈ 色谱柱分离, 三重四级杆质谱正离子(ESI+)、多反应监测模式测定, 基质外标法定量; 分析磷酸三苯酯(TPhP) 在模拟物中的迁移规律, 并应用于可降解食品包装袋和一次性手套中 OPFRs 迁移量的测定。[结果] 22 种 OPFRs 加标回收率为 76.7%~119.9%, 相对标准偏差为 0.23%~11.30%, 检出限为 0.06~1.14 μg/L, 定量限为 0.20~3.75 μg/L。可降解食品接触材料中 TPhP 向 50% 乙醇和橄榄油迁移时, 随着浸泡时间和温度的增加, 迁移量呈增长趋势。26 个样品中 OPFRs 迁移量样品检出率为 76.9%, 检出物质为 TPhP, 仅在 50% 乙醇和橄榄油中有迁移。[结论] 可降解食品包装袋和一次性手套长时间接触含油脂食品或乳制品等存在 OPFRs 迁移至食品中的安全风险。

关键词: 高效液相色谱—三重四级杆串联质谱; 可降解食品接触材料; 有机磷阻燃剂; 迁移; 食品模拟物

Migration of organophosphate flame retardants from biodegradable food contact materials into food simulants by HPLC-MS/MS

ZHU Lina¹ CAO Hui² WANG Jin² TANG Shali² ZHANG Hui¹ XIAO Gongnian¹

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science & Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China; 2. Zhejiang Institute of Quality Science, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract: [Objective] To explore the determination methods and migration patterns of 22 organophosphate flame retardants (OPFRs) in degradable food contact materials. [Methods] Samples were soaked in four kinds of food simulants. Ten percent ethanol and 3% acetic acid simulants were extracted with acetonitrile and salted out with NaCl. Olive oil was extracted with methanol/acetonitrile (v/v, 2/3), and 50% ethanol simulants were filtered and directly measured. OPFR extracts were separated by a C₁₈ column and determined by positive electrospray ionization (ESI+) in multiple reaction monitoring mode, with quantification by matrix external standard method. The migration pattern of triphenyl phosphate (TPhP) in simulants was analyzed and applied to determine migration of OPFRs in biodegradable food packaging bags and disposable gloves. [Results] The recoveries of 22 OPFRs ranged from 76.7% to 119.9%, with relative standard deviations of 0.23% to 11.30%. Limits of detection ranged from 0.06 to 1.14 μg/L, and limits of quantification ranged from 0.20 to 3.75 μg/L. Migration of TPhP from degradable food contact materials into 50% ethanol and olive oil increased with soaking time and temperature. Among 26 samples, the detection rate of OPFR migration was 76.9%, with only TPhP detected, migrating exclusively into 50% ethanol and olive oil. [Conclusion] Prolonged contact of degradable food packaging bags and disposable gloves with fatty foods or dairy products poses a safety risk due to OPFR migration into food.

基金项目: 浙江省市场监督管理局科技计划项目(编号: ZD2024003)

通信作者: 张慧(1972—), 女, 浙江科技大学教授级高级工程师, 博士。E-mail: zhanghui0461@163.com

收稿日期: 2025-02-16 改回日期: 2025-08-01

引用格式: 朱李娜, 曹慧, 王瑾, 等. HPLC-MS/MS法测定可降解食品接触材料中有机磷阻燃剂向食品模拟物的迁移[J]. 食品与机械, 2025, 41(10): 223-234.

Citation: ZHU Lina, CAO Hui, WANG Jin, et al. Migration of organophosphate flame retardants from biodegradable food contact materials into food simulants by HPLC-MS/MS[J]. Food & Machinery, 2025, 41(10): 223-234.

Keywords: high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; degradable food contact materials; organophosphate flame retardants; migration; food simulants

可降解食品接触材料由于可降解、绿色、环保等优点,逐渐替代传统塑料被广泛应用于食品领域^[1-2]。可降解食品包装袋、一次性手套等产品材质多为聚乳酸、聚对苯二甲酸一己二酸丁二醇酯或淀粉基等可生物降解材料,在食品行业或餐饮行业中用于食品包装、打包或食品传递。这些材料在与食品接触过程中,其中的加工助剂、添加剂等有意或非有意添加物可能会通过材料磨损、浸出等迁移途径扩散至食品中。一般情况下,阻燃剂添加至塑料中可起到抑制塑料燃烧的作用,若阻燃剂发生迁移也会引发食品安全问题,美国 FDA 已禁止在任何食品接触材料中出现溴化阻燃剂。作为卤系阻燃剂的替代品,有机磷阻燃剂(OPFRs)因更符合环保和高效等要求被逐渐应用到高分子材料中,起到阻燃和增塑等多重作用。毒理学研究表明,OPFRs 在生物体内大量积累仍可产生内分泌干扰、生殖/发育毒性^[3-4]、神经毒性^[5]或致癌^[6]等多种不利影响。一些典型的 OPFRs,如磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)已被欧盟委员会列为 2 类致癌物^[7]。GB 9685—2016 规定,磷酸三叔丁酯(TiBP)、磷酸三丁酯(TnBP)在食品接触材料及制品中可按生产需要量使用;磷酸-2-乙基己基二苯酯(EHDPP)在聚氯乙烯和聚氨酯中可按生产需要适量使用;而磷酸三乙酯(TEP)在饱和和聚酯中的最大使用限量为 2%;其他更多的 OPFRs 尚无限量标准。因此,食品接触材料尤其是新型可降解食品接触材料中 OPFRs 向食品迁移的安全问题迫切需要关注。

目前,有关 OPFRs 的研究多集中在食品或材料中 OPFRs 含量的测定,如大米^[8]、肉类^[9]、鸡蛋^[10]、鱼类^[11-13]等,检测方法主要有气相色谱法^[14]、气相色谱—质谱法^[11]、液相色谱法^[15]、液相色谱—质谱法^[16]等。Wang 等^[17]采用 UPLC-MS/MS 方法测定了 12 类包装食品和 5 类新鲜食品中 OPFRs 含量,其中包装食品如水果和肉类中 OPFRs 含量明显高于相应的新鲜食品,且其 OPFRs 种类一致,认为食品包装材料可能是包装食品中 OPFRs 的重要污染源。林春梅等^[18]使用高效液相色谱—串联质谱法研究了塑料聚合物中 9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)在食品模拟物中的迁移,发现其在 10% 乙醇和 50% 乙醇模拟物中较易迁出,且迁移温度和时间对迁移量的影响较大。OPFRs 种类较多,有关 OPFRs 向食品中的迁移研究仅涉及某几个特定的物质,尚缺乏食品模拟物中多种 OPFRs 迁移量的高通量测定方法及磷酸三苯酯(TPhP)迁移规律的研究。

试验拟建立高效液相色谱—串联质谱技术同时测定食品模拟物中 22 种 OPFRs 迁移量的检测方法,探究可降解食品接触材料中 OPFRs 向多种食品模拟物中的迁移规

律,并对市售可降解食品包装袋和一次性手套产品进行迁移量的风险监测,为食品安全控制和食品安全监管提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

可降解食品包装袋、可降解一次性手套等:市售;

磷酸三甲酯(TMP)、磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三丙酯(TnPP)、磷酸三异丙酯(TiPP)、磷酸三丁酯(TnBP)、磷酸三叔丁酯(TiBP)、磷酸三苯酯(TPhP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(2-丁氧乙基)酯(TBOEP)、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯(TDCP)、磷酸-2-乙基己基二苯酯(EHDPP)、(2-氯乙基)二氯异戊基磷酸酯(V6)、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯(TDBPP)、磷酸三正戊酯(TPeP)、磷酸二苯甲酯(MDPP)、三苯基氧磷(TPPO)、间苯二酚四苯基二磷酸酯(RDP)、磷酸三(异丙基苯基)酯(TIPPP)、二-(2,3-二溴丙基)磷酸酯(BIS)、磷酸苯基(二叔丁基苯基)酯(DBPP)、磷酸三间甲苯酯(TMCP)、磷酸三邻甲苯酯(TOTP);纯度>98%,上海安谱实验科技股份有限公司;

乙腈、甲醇:色谱纯,德国 Merck 公司;

乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

试验用水为 Milli-Q 超纯水。

1.2 仪器与设备

串联质谱仪:5500QTRAP 型,美国 AB SCIEX 公司;

高效液相色谱仪:LC 20AD 型,日本 Shimadzu 公司;

超纯水仪:Milli-Q 型,美国 Millipore 公司;

电子天平:FA2004 型,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;

漩涡混合器:VORTEX2 型,德国 IKA 公司。

1.3 方法

1.3.1 仪器工作条件

(1) 色谱条件:色谱柱为 AtlantisTM C₁₈(2.1 mm×150 mm, 3 μm);流动相 A 为甲醇,流动相 B 为 0.1% 甲酸—水;进样量 2.0 μL;柱温 40 °C;梯度洗脱程序见表 1。

(2) 质谱条件:电喷雾离子源(ESI)采用正离子模式;多反应监测(MRM)模式;喷雾电压为 5 500 V;离子源温度为 550 °C;雾化气(N₂)压力为 379 kPa;气帘气(N₂)为 207 kPa;辅助加热气(N₂)为 413 kPa;质谱参数见表 2。

1.3.2 溶液配制

(1) 混合标准溶液配制:准确吸取各单标储备液(1 mg/mL)于同一容量瓶中,配制 22 种 OPFRs 混标溶液,其中 BIS、TDCP、TDBPP 和 V6 质量浓度为 10 mg/L, TCEP、MDPP 和 TIPPP 质量浓度为 5 mg/L、其余化合物质

表1 梯度洗脱程序

时间/min	流速/(mL·min ⁻¹)	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	0.3	20	80
0.2	0.3	20	80
2.5	0.3	65	35
5.5	0.3	70	30
12.0	0.3	75	25
20.0	0.3	95	5
23.0	0.3	100	0
25.0	0.3	100	0
26.0	0.3	20	80
28.0	0.3	20	80

量浓度为1 mg/L, 4 °C贮藏。

(2) 标准工作曲线绘制: 准确吸取22种OPFRs混合标准溶液, 用甲醇配制系列混合标准工作液, 其中BIS、TDCP、TDBPP和V6质量浓度为2~400 μg/L, TCEP、MDPP和TIPPP质量浓度为1~200 μg/L, 其余化合物质量浓度为0.2~40.0 μg/L。以待测物质质量浓度为横坐标, 以

定量离子峰面积为纵坐标, 绘制各标准曲线。

1.3.3 样品前处理 根据GB 5009.156—2016, 采用6 dm²可降解接触材料对应1 L食品模拟物, 分别在10%乙醇溶液、50%乙醇溶液、3%乙酸溶液和橄榄油4种模拟液中进行迁移试验。取50%乙醇迁移溶液, 经0.22 μm尼龙滤头直接过滤后待测。分别取2 mL 10%乙醇、3%乙酸迁移溶液于10 mL试管中, 加入2 mL乙腈振荡混匀, 再加入0.4 g NaCl涡旋振荡至NaCl溶解, 静置分层, 取上层乙腈溶液层经0.22 μm尼龙滤头过滤后待测。取橄榄油迁移溶液2 mL于10 mL试管中, 加入1 mL甲醇—乙腈溶液(体积比2:3)涡旋振荡5 min, 静置分层, 取上层甲醇—乙腈溶液经0.22 μm尼龙滤头过滤, 重复提取3次, 合并提取液待测。

1.3.4 提取方法优化

(1) NaCl用量: 取2 mL模拟液(10%乙醇、3%乙酸)进行加标, 按照1.3.3中10%乙醇、3%乙酸迁移溶液中阻燃剂的提取方法进行提取, 分别加入0.00, 0.15, 0.20, 0.40, 0.60 g NaCl进行盐析, 选择适合的NaCl用量。

(2) 提取溶剂: 取2 mL加标橄榄油, 分别采用2 mL

表2 22种OPFRs的质谱参数[†]

Table 2 Mass spectrometric parameters of 22 OPFRs

化合物	保留时间/min	监测离子对(<i>m/z</i>)	去簇电压/V	碰撞能量/V	化合物	保留时间/min	监测离子对(<i>m/z</i>)	去簇电压/V	碰撞能量/V
TMP	3.12	140.9, 109.0*	110	23	TiBP	12.07	267.1, 99.0*	90	19
		140.9, 79.1		28			267.1, 155.0		12
TEP	4.93	183.1, 99.0*	80	23	TnBP	12.54	267.1, 99.0*	90	19
		183.1, 155.1		11			267.1, 155.0		12
TCEP	5.28	285.0, 223.0*	74	19	MDPP	12.70	341.0, 152.1*	100	44
		285.0, 160.9		23			341.0, 229.0		32
TiPP	6.79	225.1, 99.0*	60	20	TBOEP	14.12	399.3, 198.9	150	19
		225.1, 141.0		12			399.3, 298.9*		17
TPPO	6.81	279.2, 201.1*	80	37	TOTP	16.56	369.1, 166.1*	200	36
		279.2, 173.1		43			369.1, 243.0		36
TnPP	7.32	225.1, 99.0*	60	20	RDP	16.76	575.1, 481.0*	130	50
		225.1, 141.0		12			575.1, 419.2		51
V6	7.65	583.1, 234.9*	100	53	TMCP	16.96	369.1, 166.1*	200	36
		583.1, 297.0		51			369.1, 243.0		36
BIS	8.04	498.7, 298.8	130	20	EHDPP	18.15	363.1, 251.0*	60	13
		498.7, 98.9*		25			363.1, 77.1		50
TDCP	9.90	429.1, 99.0	120	56	TPeP	18.34	309.3, 99.0*	50	22
		430.9, 98.9*		55			309.3, 169.0		15
TPhP	10.55	327.1, 152.1*	150	47	DBPP	20.88	439.2, 327.1*	160	38
		327.1, 215.2		34			439.2, 383.1		47
TDBPP	11.50	698.5, 98.9*	190	46	TIPPP	21.06	453.2, 327.0	200	41
		698.5, 299.1		22			453.2, 411.1*		23

[†] *为定量离子。

乙腈、甲醇—乙腈(体积比 1:4)、甲醇—乙腈(体积比 2:3)、甲醇—乙腈(体积比 1:1)、甲醇溶液进行提取,选择合适的提取溶剂。

(3) 提取方式:取 2 mL 加标橄榄油,采用 1 mL 甲醇—乙腈(体积比 2:3)分别提取 1,2,3 次,筛选出最优的提取方式。

1.3.5 方法学验证 以 10% 乙醇、50% 乙醇、3% 乙酸和橄榄油模拟液为基质,分别添加低、中、高 3 个水平的 22 种混标溶液,按照 1.3.3 进行样品提取,同时做空白对照试验,计算相对标准偏差和加标回收率。

1.3.6 OPFRs 迁移试验 选择前期筛查含有 TPhP 的一次性可降解手套作为阳性样品,按照 1.3.3 中的样品迁移方法,分析其在模拟液 10% 乙醇溶液、50% 乙醇溶液、3% 乙酸溶液和橄榄油中的迁移情况和迁移规律。

温度、接触时间对 OPFRs 迁移的影响:根据一次性可降解手套实际适用的场景,选择 4, 20, 40 °C 作为迁移温度,分别采用 0.5, 2.5, 5.0, 15.0, 30.0, 60.0, 120.0, 240.0 min 作为迁移时间;迁移后的样品参照 1.3.3 进行处理,上机测定。

1.3.7 数据处理 采用 Analyst Software 软件采集质谱数据,MultiQuant 3.0.2 软件分析数据,Microsoft Excel 软件处理数据。

2 结果与分析

2.1 OPFRs 提取方法的选择

22 种 OPFRs 总离子流图见图 1,各化合物在 28 min 内获得了较好分离。

由于可降解食品包装袋和一次性手套在实际使用中与各类食品均有可能接触,因此,选取 10% 乙醇、50% 乙醇、3% 乙酸和橄榄油 4 种食品模拟物,分别模拟日常表面含游离水食品、乳制品、酸性食品和含油脂食品,并对食品模拟物进行加标提取试验。结果发现,10% 乙醇、50% 乙醇和 3% 乙酸模拟物的加标溶液经 0.22 μm 滤头过滤并检测后,仅 50% 乙醇模拟物中 22 种 OPFRs 均有检出且回

收率较好,而 10% 乙醇和 3% 乙酸两种模拟物中 TPeP、TPhP、EHDPP、MDPPD 和 TOTP 等多个 OPFRs 回收率低甚至未检出,说明滤头对不同食品模拟物基质中 OPFRs 有不同的吸附作用,从而影响结果的准确性。因此,需进一步对提取方法进行优化。

2.1.1 10% 乙醇和 3% 乙酸模拟物前处理优化 采用乙腈提取 10% 乙醇或 3% 乙酸食品模拟物中 OPFRs 时,由于乙腈与水溶液互溶而影响 OPFRs 提取效果,因此,采用盐析的方法提取 OPFRs。以 NaCl 为盐析试剂,不同 NaCl 用量对 10% 乙醇模拟物中 OPFRs 回收率的影响如图 2(a) 所示。在 10% 乙醇模拟物中,NaCl 用量由 0.15 g 增加至 0.20 g 时,各 OPFRs 回收率显著增加,当 NaCl 用量为 0.40 g 时,22 种 OPFRs 回收率为 85.9%~111.7%,回收效果均较好。这是由于 NaCl 的加入会增加溶液的离子强度,使 OPFRs 在溶液中的溶解度逐渐降低而被有机溶剂提取出。因此,选择 0.40 g NaCl 作为 10% 乙醇模拟物盐析处理条件。

不同 NaCl 用量对 3% 乙酸模拟物中 OPFRs 回收率的影响如图 2(b) 所示。当 NaCl 用量由 0.15 g 增加至 0.40 g 时,多数 OPFRs 回收率呈下降趋势;当 NaCl 用量为 0.40 g 时,22 种 OPFRs 回收率在 88.9%~118.9%,回收效果较好。这是由于随着 NaCl 的加入,乙腈—3% 乙酸溶液开始出现分层,OPFRs 迅速溶入乙腈层,NaCl 用量逐渐增加则析出的乙腈层体积逐渐增大,提取出的 OPFRs 浓度被稀释,使得 OPFRs 回收率降低;当 NaCl 用量为 0.4 g 时,乙腈层的体积达到最大并与 3% 乙酸溶液的体积相当,此时,各 OPFRs 回收率均在较好范围内。因此,采用 0.40 g NaCl 作为 3% 乙酸模拟物中 OPFRs 的提取条件。

2.1.2 橄榄油前处理优化 由图 3 可知,提取溶剂对 OPFRs 回收率的影响较大,提取回收率为 80%~120% 的 OPFRs 数量分别为 14, 15, 17, 9, 0 种,其中甲醇—乙腈(体积比 2:3)提取出的 OPFRs 数量最多。以甲醇—乙腈(体积比 2:3)为提取溶剂,不同提取方式对橄榄油中 OPFRs 回收率的影响如图 4 所示。经 2 mL 提取溶剂提取 1 次或

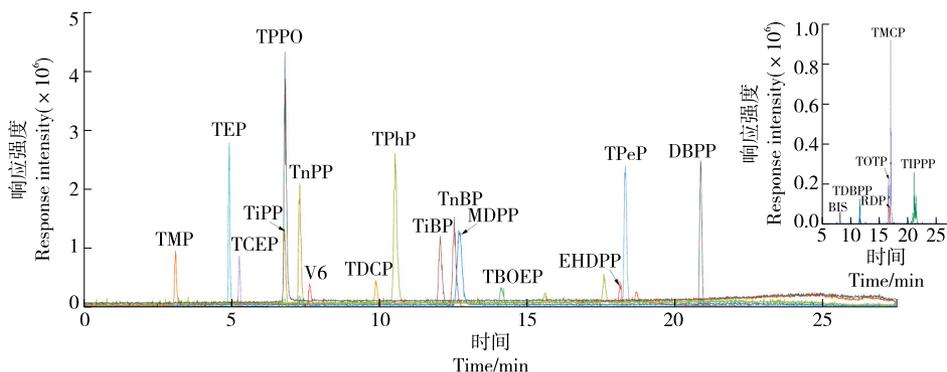


图 1 22 种 OPFRs 总离子流图

Figure 1 Total ion chromatograms of 22 OPFRs

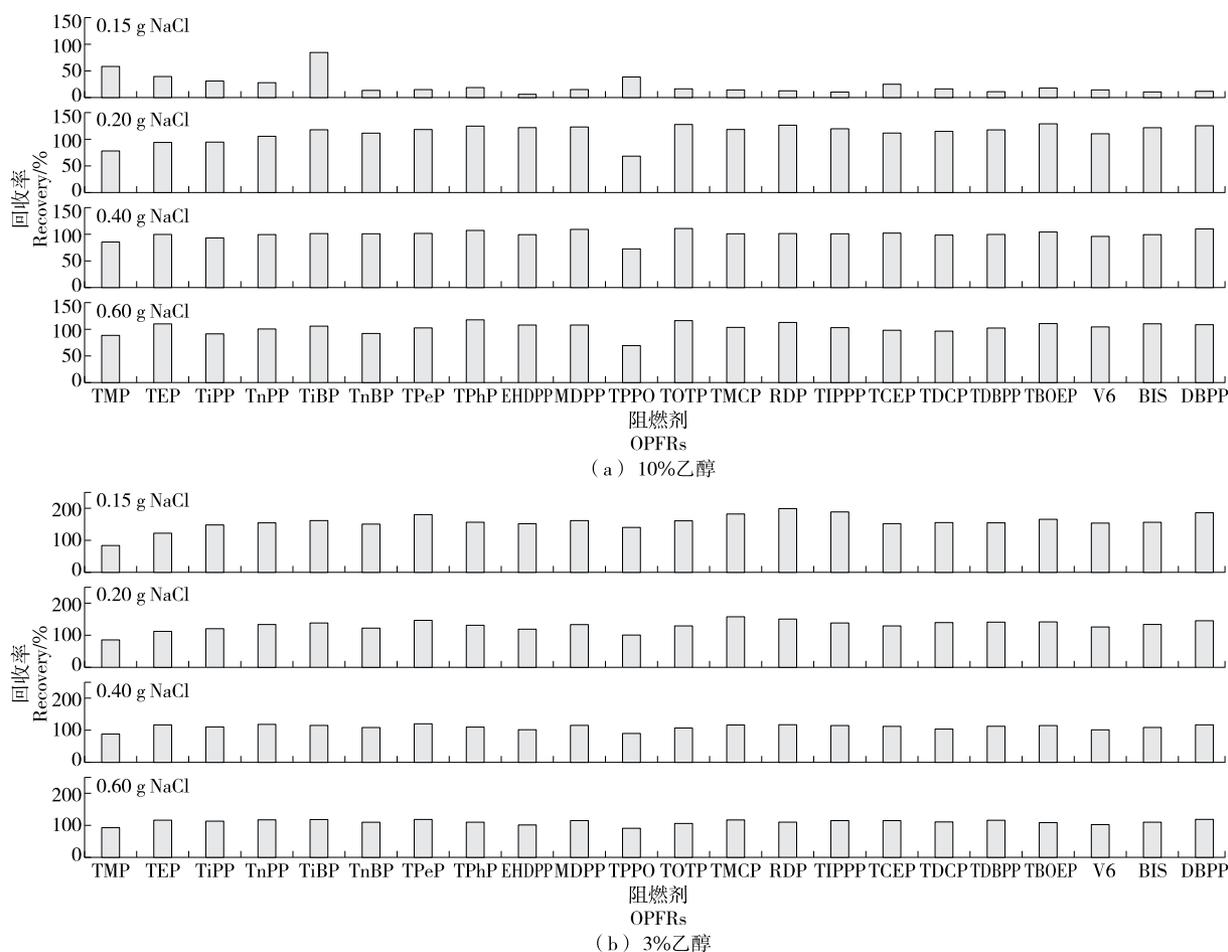


图2 在10%乙醇、3%乙酸中NaCl用量对22种OPFRs回收率的影响

Figure 2 Effect of NaCl on recovery of 22 OPFRs in 10% ethanol and 3% acetic acid

分2次提取时, EHDPP、TOTP、TMCP、TIPPP、BIS 5种OPFRs回收率较低, 为54.7%~77.4%;采用3 mL溶剂分3次提取时, 22种OPFRs回收率为76.9%~111.9%, 提取效果良好。因此, 采用甲醇—乙腈(体积比2:3)溶液进行3次提取的方式作为后续橄榄油处理的条件。

2.2 基质效应评价

采用样品空白基质标准曲线斜率(k_1)与流动相标准曲线斜率(k_2)的比值(ME)来评价不同食品模拟物的基质效应。一般认为, ME为0.8~1.2基质效应影响不明显; ME<0.8, 说明存在基质抑制作用; ME>1.2, 说明存在基质增强作用。由表3可知, 橄榄油和50%乙醇模拟物的ME值分别为0.91~1.10和0.85~1.13, 均在0.8~1.2范围内, 说明基质效应影响较小。10%乙醇模拟物的ME值为0.78~11.40, 3%乙酸模拟物的ME值为0.48~1.25, 说明模拟物对有些化合物呈离子抑制效应, 而对另一些化合物呈离子增强效应。为减少基质效应的干扰, 采用样品空白基质溶液配制标准曲线的方法进行定量测定。

2.3 线性方程、检出限与定量限

分别以3倍信噪比和10倍信噪比确定OPFRs的检出限和定量限, 具体见表4。由表4可知, 22种OPFRs线性相关系数均在0.996~0.999, 线性关系良好。22种OPFRs在50%乙醇、10%乙醇和3%乙酸模拟物中的检出限为0.06~0.75 $\mu\text{g/L}$, 定量限为0.2~2.0 $\mu\text{g/L}$; 在橄榄油中的检出限为0.09~1.14 $\mu\text{g/L}$, 定量限为0.30~3.75 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 回收率与相对标准偏差

由表5、表6可知, 22种OPFRs在食品模拟物10%乙醇、3%乙酸、50%乙醇和橄榄油中的回收率分别为82.1%~119.9%, 81.4%~119.8%, 76.8%~116.2%, 76.7%~114.1%, 相对标准偏差($n=3$)分别为0.23%~9.45%, 1.23%~9.01%, 1.08%~11.20%, 0.25%~11.30%。方法回收率和相对标准偏差较好, 适合不同类型食品模拟物中22种OPFRs的测定。

2.5 阻燃剂的迁移规律

由图5可知, 不同浸泡温度和时间下可降解食品接触材料中TPhP在两种食品模拟物中均有迁出, 随着浸泡温

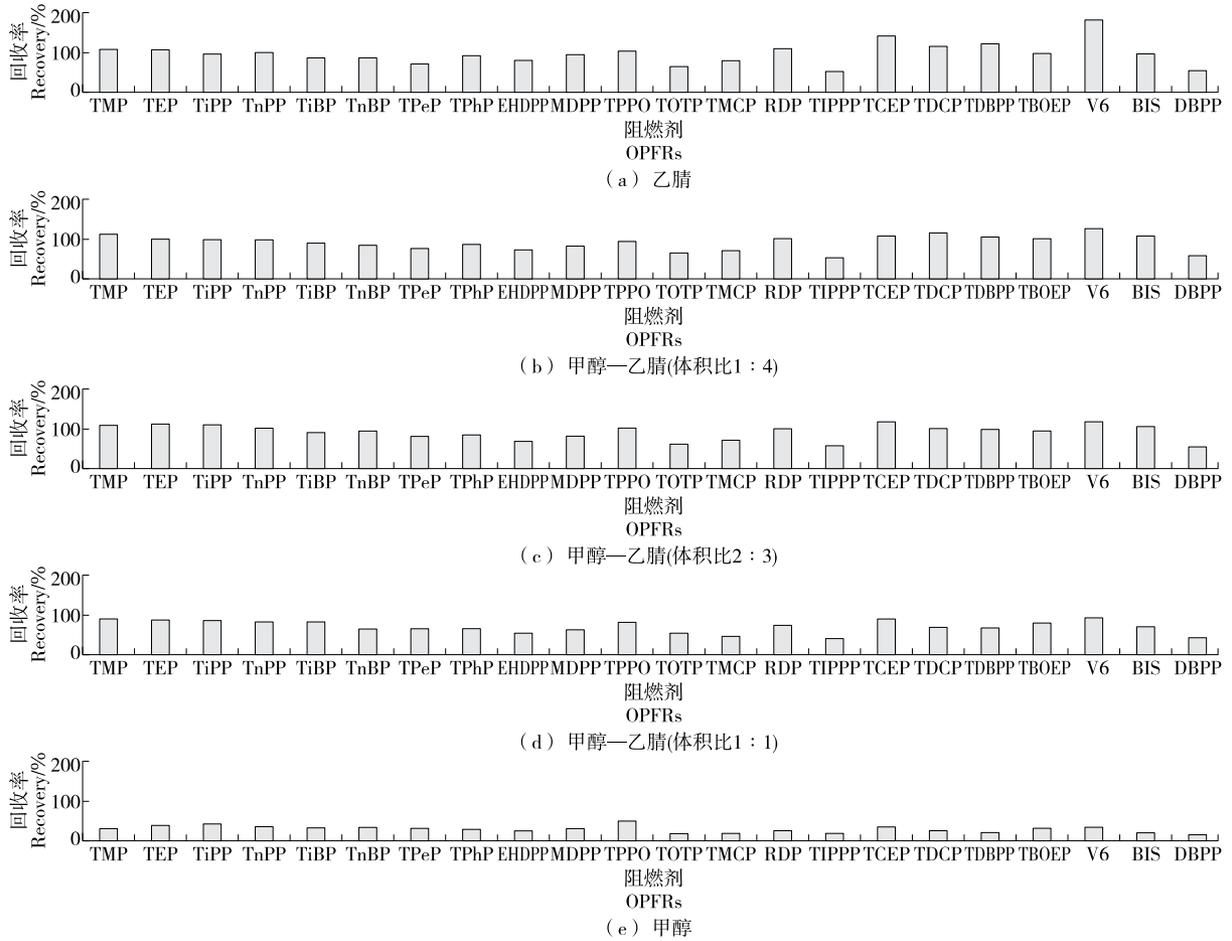


图3 不同提取溶剂对橄榄油中22种OPFRs的回收率

Figure 3 Recovery of 22 OPFRs in olive oil by different extraction solvents

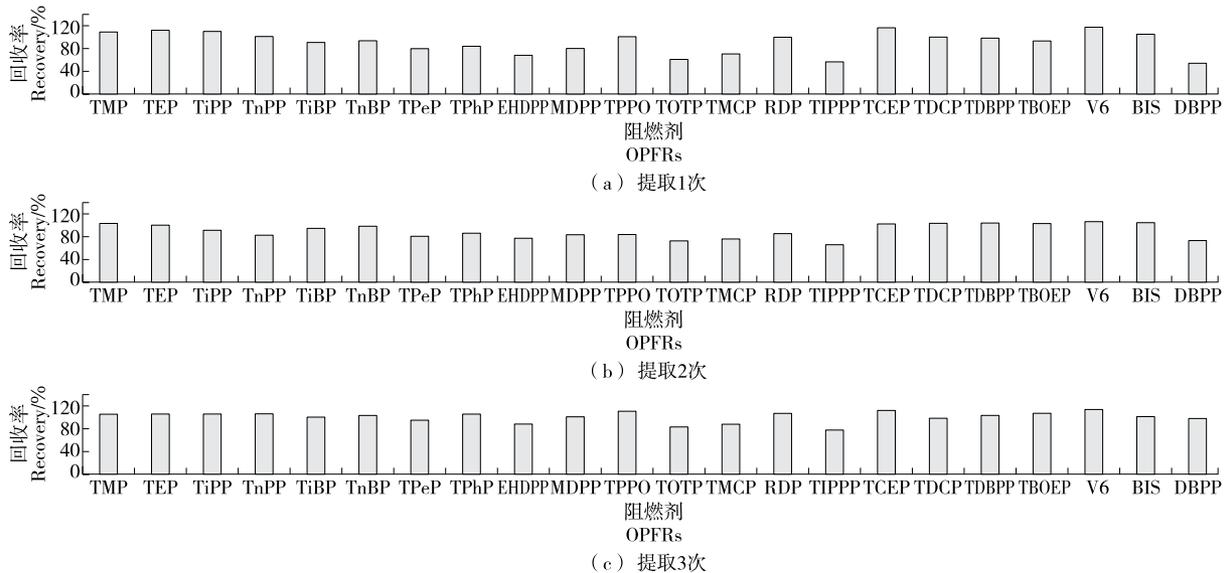


图4 提取方法对橄榄油中22种OPFRs回收率的影响

Figure 4 Effect of different extraction methods on the recovery of 22 OPFRs in olive oil

表3 不同基质中OPFRs的基质效应

Table 3 Matrix effect of OPFRs in different matrices

化合物	橄榄油	50%乙醇	10%乙醇	3%乙酸	化合物	橄榄油	50%乙醇	10%乙醇	3%乙酸
TMP	0.92	1.02	0.94	1.16	TOTP	1.01	0.86	2.92	0.48
TEP	0.91	1.02	1.07	1.10	TMCP	1.06	0.87	0.99	0.98
TiPP	1.03	1.06	0.97	0.97	RDP	1.02	0.96	0.84	0.85
TnPP	1.02	1.07	1.12	1.14	TIPPP	1.10	0.88	1.04	1.01
TiBP	0.94	0.89	0.93	0.91	TCEP	1.08	1.13	4.94	0.98
TnBP	0.90	0.88	0.83	0.83	TDCP	1.02	1.03	0.78	1.20
TPeP	0.99	0.97	0.93	0.91	TDBPP	0.91	0.99	11.4	1.20
TPhP	1.10	1.03	1.16	1.11	TBOEP	1.03	0.96	1.13	1.12
EHDPP	0.94	0.92	0.99	0.96	V6	1.03	1.13	1.09	1.08
MDPP	1.00	0.97	1.13	1.15	BIS	1.03	1.09	1.24	1.25
TPPO	0.99	0.92	0.91	1.00	DBPP	1.06	0.85	0.95	0.94

表4 OPFRs的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 4 Linear equations, correlation coefficients, LODs, and LOQs of OPFRs

化合物	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性方程	相关 系数	50%乙醇、10%乙醇和3%乙酸		橄榄油	
				检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
TMP	0.5~40.0	$y=3.05\times 10^5x-2.61\times 10^4$	0.999 6	0.15	0.5	0.23	0.75
TEP	0.5~40.0	$y=5.54\times 10^5x+1.89\times 10^5$	0.999 5	0.15	0.5	0.23	0.75
TiPP	0.2~40.0	$y=4.66\times 10^5x+6.04\times 10^3$	0.999 4	0.06	0.2	0.09	0.30
TnPP	0.2~40.0	$y=6.81\times 10^5x+2.73\times 10^4$	0.999 5	0.06	0.2	0.09	0.30
TiBP	0.2~40.0	$y=6.33\times 10^5x+1.86\times 10^5$	0.999 9	0.06	0.2	0.09	0.30
TnBP	0.2~40.0	$y=8.85\times 10^5x+3.28\times 10^5$	0.999 3	0.06	0.2	0.09	0.30
TPeP	0.2~40.0	$y=1.04\times 10^6x+3.40\times 10^4$	0.999 2	0.06	0.2	0.09	0.30
TPhP	0.2~40.0	$y=1.09\times 10^6x+4.01\times 10^5$	0.999 0	0.06	0.2	0.09	0.30
EHDPP	0.2~40.0	$y=1.95\times 10^5x+1.64\times 10^4$	0.999 8	0.06	0.2	0.09	0.30
MDPP	2.5~200.0	$y=1.67\times 10^5x+1.60\times 10^4$	0.998 3	0.75	2.5	1.14	3.75
TPPO	0.2~40.0	$y=1.29\times 10^6x+3.92\times 10^6$	0.999 5	0.06	0.2	0.09	0.30
TOTP	0.2~40.0	$y=8.48\times 10^4x+1.37\times 10^3$	0.999 2	0.06	0.2	0.09	0.30
TMCP	0.2~40.0	$y=2.40\times 10^5x+3.21\times 10^3$	0.999 3	0.06	0.2	0.09	0.30
RDP	0.2~40.0	$y=4.99\times 10^4x-5.16\times 10^2$	0.999 8	0.06	0.2	0.09	0.30
TIPPP	1.0~200.0	$y=3.52\times 10^4x+1.51\times 10^5$	0.997 8	0.30	1.0	0.45	1.50
TCEP	1.0~200.0	$y=4.48\times 10^4x+2.06\times 10^4$	0.998 7	0.30	1.0	0.45	1.50
TDCP	2.0~400.0	$y=1.72\times 10^4x+6.54\times 10^4$	0.999 3	0.60	2.0	0.90	3.00
TDBPP	2.0~400.0	$y=5.50\times 10^3x+2.33\times 10^3$	0.998 5	0.60	2.0	0.90	3.00
TBOEP	0.2~40.0	$y=2.21\times 10^5x+1.21\times 10^4$	0.999 5	0.06	0.2	0.09	0.30
V6	2.0~400.0	$y=1.38\times 10^4x+4.83\times 10^3$	0.997 5	0.60	2.0	0.90	3.00
BIS	2.0~400.0	$y=1.12\times 10^3x+1.09\times 10^3$	0.996 3	0.60	2.0	0.90	3.00
DBPP	0.2~40.0	$y=7.71\times 10^5x+2.82\times 10^4$	0.999 3	0.06	0.2	0.09	0.30

度和时间的增加,TPhP迁移量在50%乙醇和橄榄油中均呈逐渐增加趋势,且分别在迁移30,60 min后趋于平缓;同时在50%乙醇模拟物中的迁移量均高于橄榄油中的。

而阳性样品在10%乙醇和3%乙酸模拟物中浸泡迁移至4 h后,均未检出TPhP。这可能由于TPhP的分子结构中有较多苯环结构,使其易溶于含油脂或乳制品的食品

表 5 OPFRs 在 10% 乙醇、3% 乙酸和 50% 乙醇中的回收率与相对标准偏差
Table 5 Recovery and RSD of OPFRs in 10% ethanol, 3% acetic acid, and 50% ethanol

化合物	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	10% 乙醇		3% 乙酸		50% 乙醇	
		回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
TMP	0.5	106.4	6.79	102.2	2.06	114.0	4.11
	20.0	103.3	4.65	93.7	3.16	91.9	2.15
	40.0	82.7	5.77	81.4	4.15	87.2	2.30
TEP	0.5	97.8	2.36	116.8	2.12	83.8	5.64
	20.0	103.7	4.62	97.7	1.36	93.3	6.15
	40.0	109.1	5.61	108.4	2.56	90.0	2.01
TiPP	0.5	111.8	8.32	113.4	6.54	115.4	3.02
	20.0	114.7	5.47	103.8	4.56	92.4	2.56
	40.0	98.1	7.65	101.2	8.47	90.1	4.86
TnPP	0.5	106.6	6.48	119.8	4.78	112.0	8.01
	20.0	114.4	6.24	101.7	5.89	92.5	9.10
	40.0	114.9	4.65	107.9	6.12	93.5	7.65
TiBP	0.5	107.6	5.21	108.6	2.36	111.0	4.11
	20.0	109.2	2.36	106.5	3.65	83.1	5.20
	40.0	90.1	0.23	94.3	5.46	81.9	6.34
TnBP	0.5	111.4	8.15	108.8	8.19	114.0	3.65
	20.0	109.4	7.56	94.3	5.14	83.8	4.66
	40.0	82.1	6.57	81.6	4.16	82.2	5.22
TPeP	0.5	119.8	2.45	114.4	8.13	116.2	3.44
	20.0	110.1	5.16	113.8	7.56	92.6	5.02
	40.0	80.5	4.15	105.8	8.14	87.3	6.30
TPhP	0.5	94.6	6.23	119.6	7.95	91.2	4.02
	20.0	112.9	8.14	112.5	4.65	94.7	7.02
	40.0	99.7	6.87	98.8	6.15	89.2	6.20
EHDPP	0.5	117.4	4.86	109.8	2.36	96.0	4.32
	20.0	92.2	3.96	112.2	3.65	86.8	5.16
	40.0	93.1	5.69	90.9	4.56	80.2	5.11
MDPP	2.5	104.6	7.45	114.3	2.45	98.8	11.10
	100.0	107.5	5.47	110.3	5.89	104.7	6.30
	200.0	101.5	5.46	105.1	4.89	98.7	4.01
TPPO	0.5	96.4	6.45	101.2	4.78	103.0	5.36
	20.0	95.4	2.36	95.6	2.36	86.1	9.18
	40.0	86.4	3.84	81.5	3.46	81.4	5.06
TOTP	0.5	105.2	2.46	98.8	5.49	76.8	3.06
	20.0	96.1	6.58	117.1	2.68	88.5	5.31
	40.0	98.1	1.47	98.5	6.45	86.6	6.32
TMCP	0.5	96.6	2.58	116.6	7.81	114.4	4.62
	20.0	96.3	3.69	106.4	2.48	88.5	3.10
	40.0	119.1	3.19	115.9	1.89	95.7	2.56
RDP	0.5	116.8	6.80	118.8	4.56	113.6	4.78
	20.0	115.0	1.51	116.4	1.23	96.6	7.89
	40.0	89.7	5.16	87.1	7.89	102.1	5.40

续表 5

化合物	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	10% 乙醇		3% 乙酸		50% 乙醇	
		回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
TIPPP	2.5	113.4	4.36	114.8	2.55	105.6	4.40
	100.0	119.9	8.25	113.7	2.66	95.7	6.32
	200.0	114.9	7.21	113.3	3.14	94.6	5.16
TCEP	2.5	118.8	9.12	116.6	2.50	106.9	8.14
	100.0	114.4	4.59	116.6	6.02	98.4	7.26
	200.0	92.0	5.67	104.2	3.14	95.1	4.68
TDCP	5.0	118.2	2.38	111.5	3.05	100.1	6.11
	200.0	107.8	3.18	112.3	6.40	100.6	1.08
	400.0	106.6	6.48	113.4	8.15	103.5	4.26
TDBPP	5.0	91.3	3.68	112.3	6.15	106.2	11.20
	200.0	104.7	3.48	119.6	4.01	95.3	2.63
	400.0	102.2	2.59	118.4	5.08	99.7	1.62
TBOEP	0.5	113.2	4.57	109.4	2.36	116.0	6.25
	20.0	108.1	1.26	113.7	4.78	93.1	4.56
	40.0	107.4	3.58	110.1	6.05	95.8	3.11
V6	5.0	100.3	6.45	110.8	7.11	108.9	2.56
	200.0	107.5	9.45	112.9	2.10	98.3	5.40
	400.0	92.6	1.95	116.4	3.56	103.1	7.64
BIS	5.0	96.9	2.89	118.8	4.65	109.8	8.15
	200.0	105.3	4.89	119.6	2.89	100.3	10.50
	400.0	99.2	6.78	118.8	9.01	97.9	4.26
DBPP	0.5	112.0	3.56	117.6	7.44	113.6	5.21
	20.0	116.7	2.36	117.9	8.01	86.3	4.56
	40.0	99.3	5.16	101.5	2.10	80.8	2.10

模拟物而不易溶于水基食品模拟物;同时也可能是阳性样品中 TPhP 含量有限,在 10% 乙醇和 3% 乙酸模拟物中迁出太少甚至未检出。综上,TPhP 在食品模拟物中的迁移情况为 50% 乙醇模拟物>橄榄油模拟物>酸性模拟物或 10% 乙醇模拟物。考虑到可降解一次性手套和食品包装袋实际使用场景,选择 20 °C 作为迁移温度,30 min 作为 OPFRs 向 50% 乙醇迁移的时间,60 min 作为向橄榄油、3% 乙酸和 10% 乙醇迁移的时间。

2.6 样品中 OPFRs 迁移量

对随机购买的 26 个可降解食品包装袋和一次性手套样品进行 22 种 OPFRs 迁移量的测定,以 4 种食品模拟物为迁移基质,迁移温度为 20 °C,迁移时间分别为 30, 60 min,测定结果见表 7。由表 7 可知,26 个样品中 OPFRs 在 10% 乙醇和 3% 乙酸食品模拟物中均未检出;在 50% 乙醇和橄榄油模拟物中有 20 个样品有 TPhP 迁出,迁出率为 76.9%。TPhP 在橄榄油中的最大迁移量为 11.9 $\mu\text{g}/\text{L}$;在 50% 乙醇模拟物中的最大迁移量为 21.2 $\mu\text{g}/\text{L}$;同一产品

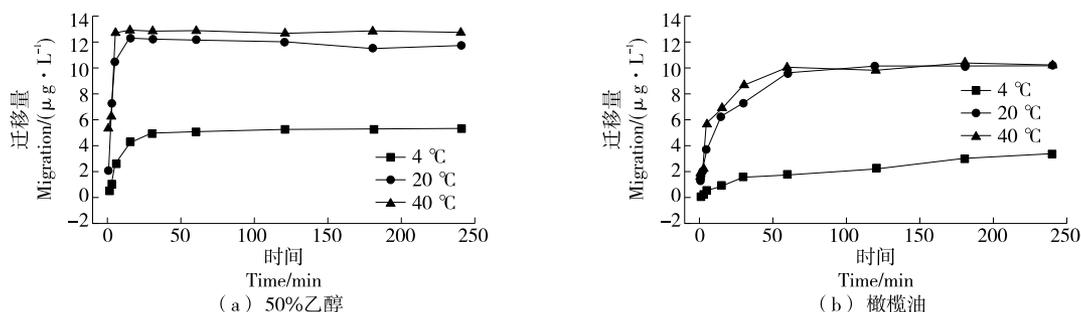


图 5 TPhP 在 50% 乙醇和橄榄油中的迁移规律

Figure 5 Migration regularity of TPhP in 50% ethanol and olive oil

表 6 OPFRs 在橄榄油中的回收率与相对标准偏差

Table 6 Recovery and RSD of OPFRs in olive oil

化合物	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	橄榄油		化合物	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	橄榄油	
		回收率/%	相对标准偏差/%			回收率/%	相对标准偏差/%
TMP	0.75	99.0	5.11	TOTP	0.75	101.6	0.25
	30.00	105.8	3.90		30.00	83.0	4.63
	60.00	112.1	4.34		60.00	80.6	5.52
TEP	0.75	98.8	3.75	TMCP	0.75	104.6	2.34
	30.00	106.1	4.53		30.00	87.8	5.63
	60.00	101.8	3.75		60.00	76.7	5.97
TiPP	0.75	100.6	2.59	RDP	0.75	101.0	6.29
	30.00	106.1	6.41		30.00	106.4	6.43
	60.00	104.6	6.47		60.00	104.9	6.11
TnPP	0.75	102.8	0.82	TIPPP	3.75	81.6	4.42
	30.00	106.3	5.89		150.00	76.9	8.49
	60.00	100.9	10.90		300.00	88.8	7.93
TiBP	0.75	111.2	11.20	TCEP	3.75	105.4	5.16
	30.00	99.9	4.34		150.00	111.9	3.54
	60.00	101.1	4.78		300.00	112.8	3.78
TnBP	0.75	113.2	1.91	TDCP	7.50	104.4	3.71
	30.00	103.0	3.09		300.00	97.6	6.29
	60.00	99.1	4.07		600.00	102.2	0.58
TPeP	0.75	111.6	2.29	TDBPP	7.50	96.4	3.27
	30.00	94.9	0.98		300.00	103.3	1.29
	60.00	83.5	5.68		600.00	97.7	0.93
TPhP	0.75	109.0	0.78	TBOEP	0.75	102.6	4.45
	30.00	105.2	3.25		30.00	106.6	6.86
	60.00	86.9	6.90		60.00	109.5	4.24
EHDPP	0.75	100.6	9.72	V6	7.50	104.5	7.14
	30.00	88.1	10.40		300.00	113.4	1.91
	60.00	82.6	6.19		600.00	114.1	2.82
MDPP	3.75	98.6	0.92	BIS	7.50	99.6	8.49
	150.00	100.5	1.22		300.00	100.3	11.30
	300.00	85.4	9.87		600.00	111.6	5.03
TPPO	0.75	101.6	9.19	DBPP	0.75	81.4	6.75
	30.00	110.1	6.59		30.00	97.3	5.32
	60.00	91.7	6.76		60.00	87.6	8.81

TPhP 在 50% 乙醇中的迁移量均大于在橄榄油中的,说明 TPhP 在 50% 乙醇食品模拟物中更易迁出。Wang 等^[19]发现茶叶中的 TPhP 主要来源于茶叶包装材料的迁移。目前还没有食品中 TPhP 迁移量的限量标准。钟代银^[20]研究发现,TPhP 对海洋青鲈鱼的肝脏和骨骼发育、繁殖力等影响显著。因此,针对食品接触材料中 TPhP 可迁移至食品中的安全风险应予以关注。图 6 为样品 ST-04 在 50% 乙醇和橄榄油食品模拟物中 OPFRs 迁移量检测的色谱图。

3 结论

研究建立了一种液相色谱—串联质谱法同时测定食品模拟物中 22 种有机磷阻燃剂的检测方法。结果表明,10% 乙醇和 3% 乙酸模拟物可采用乙腈提取、0.4 g NaCl 盐析的方法处理;橄榄油采用甲醇—乙腈(体积比 2:3)溶液重复提取 3 次进行处理,50% 乙醇食品模拟物滤液可直接测定。有机磷阻燃剂在 4 种食品模拟物中的回收率为 76.8%~119.9%,相对标准偏差为 0.23%~11.30%;检出限为 0.06~1.14 $\mu\text{g}/\text{L}$,定量限为 0.20~3.75 $\mu\text{g}/\text{L}$,方法线性良

表7 样品中TPhP的迁移量[†]
Table 7 Migration of TPhP in samples

样品序号	标签标称材质	迁移量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			
		10%乙醇	3%乙酸	50%乙醇	橄榄油
BZD-01	PLA+PBAT	ND	ND	2.12±0.16	0.91±0.08
BZD-02	PLA+PBAT	ND	ND	ND	ND
BZD-03	PLA+PBAT	ND	ND	ND	ND
BZD-04	PLA+PBAT	ND	ND	ND	ND
BZD-05	PLA+PBAT	ND	ND	9.42±0.27	3.89±0.13
BZD-06	PLA+PBAT	ND	ND	5.39±0.67	3.10±0.18
BZD-07	PLA	ND	ND	3.04±0.23	1.29±0.06
BZD-08	PLA	ND	ND	2.84±0.12	1.16±0.25
BZD-09	PLA	ND	ND	4.01±0.14	1.56±0.12
BZD-10	PBAT+TD	ND	ND	ND	ND
BZD-11	PLA+PBAT	ND	ND	ND	ND
BZD-12	玉米料	ND	ND	ND	ND
BZD-13	玉米料	ND	ND	20.10±1.08	5.52±0.07
BZD-14	玉米料	ND	ND	21.20±1.62	6.78±1.15
BZD-15	PLA+PBAT	ND	ND	5.06±0.09	4.05±0.17
BZD-16	PBAT+TD	ND	ND	0.51±0.14	0.16±0.06
BZD-17	PLA+PBAT	ND	ND	5.61±0.31	6.19±1.07
BZD-18	PLA	ND	ND	5.38±1.19	1.55±0.54
BZD-19	PBAT	ND	ND	3.32±0.62	1.42±0.43
BZD-20	PLA+PBAT	ND	ND	1.31±0.36	0.64±0.15
ST-01	PLA+PBAT	ND	ND	4.07±0.63	1.47±0.19
ST-02	PLA+PBAT	ND	ND	16.90±0.38	11.9±0.26
ST-03	PLA+PBAT	ND	ND	7.51±0.10	2.56±0.08
ST-04	PLA+PBAT	ND	ND	11.60±0.91	5.87±0.23
ST-05	PLA+PBAT	ND	ND	8.41±0.72	3.02±0.22
ST-06	PLA+PBAT	ND	ND	9.58±1.14	3.80±0.35

† ND代表未检出。

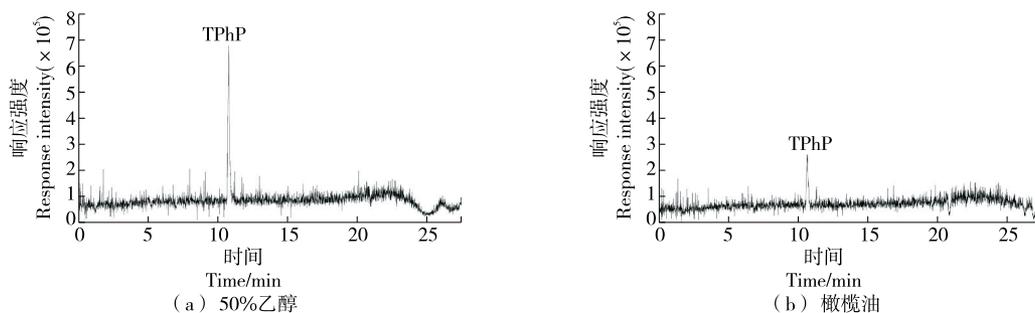


图6 样品中OPFRs在食品模拟物中迁移量检测的色谱图

Figure 6 Chromatogram of OPFR migration in food simulants

好。可降解食品接触材料中磷酸三苯酯在不同食品模拟物中的迁移情况不同,食品模拟物为10%乙醇和3%乙酸时,磷酸三苯酯迁移量均为未检出;食品模拟物为50%乙醇和橄榄油时,随着迁移时间的延长、迁移温度的增加,磷酸三苯酯迁移量逐渐增加,且分别在30,60 min后趋于

平缓。对市售可降解食品包装袋和一次性手套中有机磷阻燃剂在食品模拟物中的迁移量进行监测,仅发现有磷酸三苯酯迁出且迁出率为76.9%,迁移量范围为ND~21.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。可降解食品包装袋和一次性手套产品中有机磷阻燃剂存在向食品中迁移的风险,在实际使用中应避

免类似产品长时间接触含油脂食品或乳制品,同时可采用试验建立的有机磷阻燃剂迁移量测定方法,进行食品安全控制和产品质量监管。

参考文献

- [1] 胡预龙,张如强,李文俊,等.生物可降解食品包装材料的进展[J].精细化工,2025,42(6):1 211-1 220.
HU Y L, ZHANG R Q, LI W J, et al. Research progress on biodegradable food packaging materials[J]. Fine Chemicals, 2025, 42(6): 1 211-1 220.
- [2] 李寅萱.聚乳酸在食品包装中的研究进展与应用[J].绿色包装,2023(2):15-19.
LI Y X. Research progress and application of PLA in food packaging[J]. Green Packaging, 2023(2): 15-19.
- [3] SLOTKIN T A, SKAVICUS S, STAPLETON H M, et al. Brominated and organophosphate flame retardants target different neurodevelopmental stages, characterized with embryonic neural stem cells and neuronotypic PC12 cells[J]. Toxicology, 2017, 390: 32-42.
- [4] WANG X T, HALES B F, ROBAIRE B. Effects of flame retardants on ovarian function[J]. Reproductive Toxicology, 2021, 102: 10-23.
- [5] SUN L W, TAN H N, PENG T, et al. Developmental neurotoxicity of organophosphate flame retardants in early life stages of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2016, 35(12): 2 931-2 940.
- [6] YU K, DU Z B, XUAN H Q, et al. Comprehensive analysis based in silico study of organophosphate flame retardants-environmental explanation of bladder cancer progression[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2022, 92: 103851.
- [7] SANCHIS Y, COSCOLLÀ C, YUSÀ V. Comprehensive analysis of photoinitiators and primary aromatic amines in food contact materials using liquid chromatography high-resolution mass spectrometry[J]. Talanta, 2019, 191: 109-118.
- [8] ZHANG X L, ZOU W, MU L, et al. Rice ingestion is a major pathway for human exposure to organophosphate flame retardants (OPFRs) in China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318: 686-693.
- [9] HAN L J, SAPOZHNIKOVA Y, NUÑEZ A. Analysis and occurrence of organophosphate esters in meats and fish consumed in the United States[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(46): 12 652-12 662.
- [10] LI Z R, HE C, THAI P, et al. Organophosphate esters and their specific metabolites in chicken eggs from across Australia: occurrence, profile, and distribution between yolk and albumin fractions[J]. Environmental Pollution, 2020, 262: 114260.
- [11] CASTRO Ó, POCURULL E, BORRULL F. Determination of organophosphate ester flame retardants and plasticisers in fish samples by QuEChERS followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry. Exposure and risk assessment through fish consumption[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1 626: 461356.
- [12] WANG W J, QING X, WANG J, et al. Bioaccumulation and potential risk of organophosphate flame retardants in coral reef fish from the Nansha Islands, South China Sea[J]. Chemosphere, 2022, 287: 132125.
- [13] MEKNI S, BARHOUMI B, TOUIL S, et al. Occurrence of halogenated and organophosphate flame retardants in sediments and eels (*Anguilla anguilla*) from Bizerte Lagoon, Tunisia[J]. Frontiers in Environmental Science, 2020, 8: 67.
- [14] CAMPONE L, PICCINELLI A L, OSTMAN C, et al. Determination of organophosphorous flame retardants in fish tissues by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 397(2): 799-806.
- [15] KOWALSKI B, PŁASZCZYK M. UAE-SPE-UHPLC-UV method for the determination of flame retardants in fish tissues [J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(8): 2 902-2 907.
- [16] LORENZO M, CAMPO J, PICÓ Y. Determination of organophosphate flame retardants in soil and fish using ultrasound-assisted extraction, solid-phase clean-up, and liquid chromatography with tandem mass spectrometry[J]. Journal of Separation Science, 2018, 41(12): 2 595-2 603.
- [17] WANG X, WANG W Y, ZHU Q 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): 8 609-8 618.
- [18] 林春梅,刘莹峰,张子豪,等.高效液相色谱—串联质谱测定塑料聚合物中有机磷阻燃剂DOPO的迁移量及其迁移规律研究[J].分析测试学报,2019,38(3):277-282.
LIN C M, LIU Y F, ZHANG Z H, et al. Study on analysis of migration of organophosphorus flame retardant DOPO in plastic polymers by HPLC-MS/MS and its migration regularity [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(3): 277-282.
- [19] WANG X, DONG S J, ZHU Q Q, et al. Nationwide investigation on organophosphate flame retardants in tea from China: migration from packaging materials and implications for global risk assessment[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(33): 14 786-14 796.
- [20] 钟代银.典型有机磷阻燃剂磷酸三苯酯(TPhP)对海洋青鲈鱼的世代毒性研究[D].厦门:厦门大学,2019:75-86.
ZHONG D Y. Two-generation toxicological study of triphenyl phosphate (TPhP) in marine medaka (*Oryzias melastigma*) [D]. Xiamen: Xiamen University, 2019: 75-86.