

- [7] 梁剑,江一帆,叶海峰.水产品中组胺含量测定方法的比较研究[J].安徽农业科技,2011,39(32):20033-20034.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 5009.45—2003 水产品卫生标准的分析方法[S].北京:标准出版社,2003.
- [9] 朱文慧,周德庆.分光光度法测定鱼罐头中组胺的方法改进[J].食品科技,2008,1(1):223-225.
- [10] 张继红,马俊华,刘平.分光光度法测定鱼类产品中组胺[J].医学动物防制,2013,29(9):1060-1061.
- [11] 胡红美.青条鱼中组胺检测方法探讨[J].安徽预防医学杂志,2011,17(6):468-469.
- [12] 刘阳,张石宁,张颖冬.毛细管区带电泳测定血浆中丙戊酸钠浓度[J].中华检验医学杂志,2006,29(2):164-166.
- [13] 张丽瑶,黄卫华,王宗礼,等.NDA柱前衍生毛细管电泳高灵敏安培检测组胺[J].分析科学学报,2004,20(1):1-4.
- [14] ZHAO L G, ZHOU J P, XIE H, et al. Quaternized celluloses as new dynamic coatings in capillary electrophoresis for basic protein separation[J]. Electrophoresis, 2012, 33(12):1703-1708.
- [15] ZHAO L G, ZHOU J P, ZHOU H T, et al. Hydrophobically modified quaternized celluloses as new dynamic coatings in CE for basic protein separation[J]. Electrophoresis, 2013, 34(11):1593-1599.
- [16] YOU J, ZHAO L G, WANG G W, et al. Quaternized cellulose-supported gold nanoparticles as capillary coatings to enhance protein separation by capillary electrophoresis [J]. Journal of Chromatography A, 2014(1343):160-166.
- [17] 朱丽丽,汪云,曹玉华.柱前衍生毛细管电泳-电化学检测组胺[J].分析科学学报,2009,25(3):344-346.
- [18] 徐学平,李琳,丁莉芳,等.柱前衍生法测定胸腺中组胺的含量[J].中国药物警戒,2013,10(1):22-24.
- [19] 房科腾,谢东华,丁斌,等.在线自动化柱前衍生-高效液相色谱法测定食品中组胺的研究[J].分析试验室,2008,27(12):66-68.
- [20] 黄新华.高效液相色谱柱后衍生法测定豚鼠鼻粘膜中组胺[J].湖南医科大学学报,2000,25(3):294-296.
- [21] 梅光明,郭远明,陈雪昌.高效液相色谱法测定鱼粉中组胺含量[J].浙江海洋学院学报,2011,30(5):397-400.

实验技术与方法

固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法检测面粉及面制品中的氨基脒

王丹,陈颖,宋书锋,高洁,梁江,赵云峰

(国家食品安全风险评估中心 卫生部食品安全风险评估重点实验室,北京 10021)

摘要:目的 建立面粉及面制品中氨基脒的超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱方法。方法 在样品中加入同位素取代的氨基脒,以0.2 mol/L HCl提取后,与衍生剂邻硝基苯甲醛反应。衍生产物在中性条件下经HLB柱净化,乙酸乙酯洗脱,吹干复溶后,以超高效液相色谱的C₁₈柱(50 mm×2.1 mm,1.7 μm)分离,质谱法检测。以保留时间与质谱离子对定性,内标法定量。结果 氨基脒在0.5~100 μg/kg范围内呈线性相关。方法精密度良好(RSD<20%,n=6),回收率在60%~120%之间,定量限为0.5 μg/kg(S/N=10)。结论 本方法特异性强,灵敏度高,适合于面粉及面制品中的氨基脒检测。

关键词:氨基脒;SPE纯化;超高效液相色谱-串联三重四级杆质谱法;面粉与面制品;食品污染物;食品安全
中图分类号:R155;O657.7;TS213.2 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)06-0579-05
DOI:10.13590/j.cjfh.2014.06.016

Determination of semicarbazide in flour and flour products by SPE purification ultra-high performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry

WANG Dan, CHEN Ying, SONG Shu-feng, GAO Jie, LIANG Jiang, ZHAO Yun-feng
(Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment of Ministry of Health, China National Center For Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective An ultra-high performance liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method was developed for the determination of emicarbazide (SEM) in flour and flour products. **Methods**

收稿日期:2014-6-30

基金项目:973“食品加工过程安全性评价及危害物风险评估”(2012CB720804)

作者简介:王丹 男 助理研究员 研究方向为食品安全 E-mail:wangdan@cfsa.net.cn

通讯作者:赵云峰 男 研究员 研究方向为食品安全 E-mail:zhaoyf@cfsa.net.cn

Stable isotope labeled internal standard was added to the sample and SEM reacted with o-nitrobenzaldehyde in 0.2 mol/L HCl to produce stable derivatization. The derivatization was cleaned up with HLB SPE cartridge, eluted with ethyl acetate, dried with nitrogen, and redissolved with 0.1% formic acid. The sample was separated on a waters BEH C₁₈ column. The detection was performed with waters Xevo TQ-S using positive electrospray ionization mode and multiple-reaction monitoring mode. **Results** The results showed that the linear range for SEM was 0.5-100 µg/kg in flour. The method showed good accuracy with *RSD* < 20% (*n* = 6) and recovery in between 60% to 120%. **Conclusion** This method is fast, simple and has good reproducibility. It is suitable for semicarbazide determination in flour and flour products.

Key words: Semicarbazide; SPE purification; ultra-high performance liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry; flour and flour products; food safety; food contaminant

有报道显示^[1],食品中的氨基脒有多个来源,主要途径包括硝基咪唑类药物的使用、塑料发泡剂或面粉改良剂中偶氮甲酰胺的受热分解、食品经次氯酸盐处理、一些动物和植物中检测到的天然存在的氨基脒。氨基脒具有致癌性和可能的遗传毒性,是倍受食品安全关注的高风险物质。

研究发现^[2],作为面粉处理剂的偶氮甲酰胺在加水条件下分解产生联二脒,在酸性条件下进而产生氨基脒(semicarbazide, SEM)。基于此,自赛百味使用偶氮甲酰胺引起争议后,再次引起媒体和专家对偶氮甲酰胺的关注。人们关注偶氮甲酰胺使用后,其产生的氨基脒量的水平,对健康影响的程度,产生的氨基脒的可能影响因素等。而回答这些问题,需要可靠的分析技术作为保证。

此前,氨基脒检测主要针对动物源食品中硝基咪唑及其代谢产物^[3-5],这些方法对于面粉和面制品的适用性需要验证和优化。近期,有文献报道^[6-8]采用液相色谱-串联质谱法测定面粉等基质中氨基脒的方法,由于氨基脒的分子量小,热稳定性差,需要进行衍生后测定。为提高面粉及面制品中痕量氨基脒测定的可靠性,采用同位素取代的氨基脒为内标。但上述文献没有对于衍生化条件、固相萃取(SPE)前溶液 pH 值、SPE 淋洗洗脱条件等参数进行探讨。本文在梳理文献方法的基础上,通过检测参数的验证与优化,建立了面粉和面制品中氨基脒的超高效液相色谱-串联质谱测定方法。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

1.1.1 样品

市售面粉、面包、油条、包子等 15 份样品。

1.1.2 主要仪器与试剂

Xevo TQ-S 型超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪(配备 Mass Lynx 色谱工作站,美国 Waters)、Oasis HLB C₁₈ SPE 柱(3 ml,美国 Waters)、SPE 215 全自动固相萃取仪(美国 Gilson)、漩涡混合器、离心机、高速万能粉碎机、恒温水浴装置、氮吹仪、滤膜

(孔径 0.22 µm, PVDF 材质)。

氨基脒盐酸盐(SEM·HCl)对照用标准品(CAS: 563-41-7,纯度 ≥ 95.0%,德 Dr. E),氨基脒同位素内标(SEM-[1,2-¹⁵N₂¹³C]·HCl)(纯度 > 95%,德国 Witega),乙腈、乙酸乙酯、甲酸均为色谱纯,浓盐酸(优级纯),三水磷酸钾、氢氧化钠、邻硝基苯甲醛均为分析纯,去离子水(电阻率 ≥ 18 MΩ·cm, 25 °C)。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

从原始样品中取出 200 g,充分捣碎、混匀。如果样品含油量较高(如油条),向样品中加入乙醚(至完全浸没样品),震荡混匀 30 min 后,4 °C, 10 000 r/min 离心 10 min,弃去乙醚,样品于室温下干燥后,装入洁净容器中,密封并标记。将样品置于 -20 °C 下避光保存。

准确称取 2 g 样品(准确至 0.001 g)于 50 ml 塑料离心管中,加入 8 ml 甲醇以及 2 ml 1.0 mol/L 盐酸,在涡旋混合器上混合均匀。加入 0.10 µg/ml 的氨基脒同位素内标溶液 50 µl, 0.1 mol/L 邻硝基苯甲醛溶液 100 µl,涡旋混合器上混合均匀,震荡混匀 30 min 后,于 37 °C 恒温箱中反应 16 h。

将衍生化后的样品冷却至室温。向样品中加入 5 ml 0.3 mol/L 磷酸钾溶液,于 4 °C, 10 000 r/min 离心 10 min。将 SPE 净化小柱首先依次使用 3 ml 甲醇与 3 ml 去离子水活化,取离心后的上清液 10 ml 上样,使用 6 ml 去离子水淋洗,淋洗后使用空气吹干,使用 3 ml 乙酸乙酯洗脱。洗脱物在 40 °C 下氮吹至干,残渣使用 1 ml 0.1% 甲酸溶液溶解,过 0.22 µm 滤膜后,进行仪器检测。

1.2.2 基质匹配标准溶液的制备

使用不含氨基脒的面粉作为空白基质。准确称取 2 g 阴性样品(准确至 0.001 g)于 50 ml 塑料离心管中,加入 10 ml 0.2 mol/L 盐酸,在涡旋混合器上混合均匀。分别加入 0、25、50、100、200、500、1 000 µl 的 0.020 µg/ml 的氨基脒标准溶液,再加入 50 µl 0.10 µg/ml 的氨基脒同位素内标溶液。其余操作同 1.2.1 采用邻硝基苯甲醛衍生化步骤。

1.2.3 质量控制

由于市场上没有含有氨基脒的面粉或是面包作为标准参考物,因此以样品的加标回收率进行质量控制。根据欧盟 2002/657/EC 指令^[9]要求,在实际样品检测过程中,对未检出氨基脒的样品中分别加入 0.5、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的氨基脒,计算加标回收率,加标回收率应满足表 1 的要求。

表 1 方法真实性的最低要求

质量浓度范围	允许偏差
$\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$	-50% ~ 20%
$> 1 \sim 10 \mu\text{g}/\text{kg}$	-30% ~ 10%
$\geq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$	-20% ~ 10%

1.2.4 试验条件

色谱条件: Waters BEH C_{18} 色谱柱 (50 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm), 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ 。进样量 5 μl 。流动相与梯度见表 2。

表 2 流动相及梯度洗脱条件

时间/min	流速/(ml/min)	流动相 A/%	流动相 B/%
0	0.3	10	90
1	0.3	10	90
6	0.3	30	70
8	0.3	90	10
10	0.3	90	10
12	0.3	10	90

注: A 为乙腈; B 为 0.1% 甲酸

质谱条件: 采用正离子模式, 毛细管电压 3.5 kV, 离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 锥孔反吹气流量 50 L/h, 脱溶剂气温度 350 $^{\circ}\text{C}$, 脱溶剂气流量 600 L/h, 碰撞池压力 3.0×10^{-3} mbar。

表 3 质谱参数

化合物	母离子 /(m/z)	锥孔电压 /V	子离子 /(m/z)	碰撞能 /eV
SEM	209	50	166 [*] /192	10
SEM-[1,2- $^{15}\text{N}_2^{13}\text{C}$]	212	50	168 [*] /195	10

注: * 为定量离子

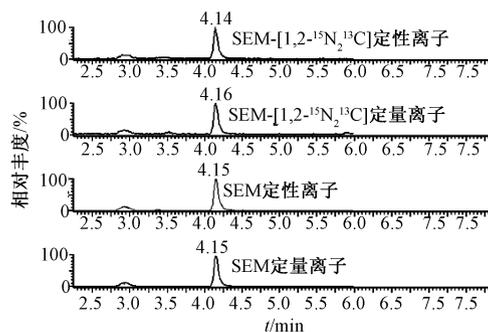
2 结果与分析

2.1 方法优化

2.1.1 流动相条件的选择

农业部 781 号公告《动物源食品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定 高效液相色谱-串联质谱法》^[10]中采用 5 mmol/L 甲酸铵-0.1% 甲酸作为流动相分析硝基呋喃的代谢产物。为此, 本文考察了流动相 B 为 0.1% 甲酸以及 5 mmol/L 甲酸铵-0.1% 甲酸时对分离以及检测的影响。结果发现, 在流动相 B 中是否添加甲酸铵对 SEM 的保留时间与质谱信号响应没有影响。但是, 添加甲酸铵后,

质谱的背景信号值提高, 造成信噪比下降。因而, 选取 0.1% 甲酸水溶液作为流动相。基质加标样品的质量色谱图见图 1。



注: 由上到下依次为氨基脒同位素内标的定性离子色谱图、氨基脒同位素内标的定量离子色谱图、氨基脒的定性离子色谱图、氨基脒的定量离子色谱图

图 1 基质匹配样品中 SEM 与 SEM-[1,2- $^{15}\text{N}_2^{13}\text{C}$] 经前处理产物的质量色谱图

Figure 1 Mass chromatography of SEM and SEM-[1,2- $^{15}\text{N}_2^{13}\text{C}$] derivative in spiked matrix matched samples

2.1.2 样品衍生化条件的选择

Noonan 等^[11]比较了酸度对衍生化的影响, 发现采用 pH = 4.5 的缓冲盐体系, 衍生化可以在 4 h 内完成, 但是在此条件下, 无法将 SEM 与蛋白结合物分解, 只能检测样品中游离态的 SEM。因而本文最终选取了 0.2 mol/L 盐酸作为衍生化条件。在 2 g 空白面粉样品中, 加入 100 ng 氨基脒标准品, 按照 1.2.1 的前处理条件, 比较了衍生化温度为 25、37 及 60 $^{\circ}\text{C}$ 下, 反应时间分别为 2、4、8、16 h, 经 SPE 处理后样品中氨基脒衍生物的定量离子峰面积响应值, 见图 2。

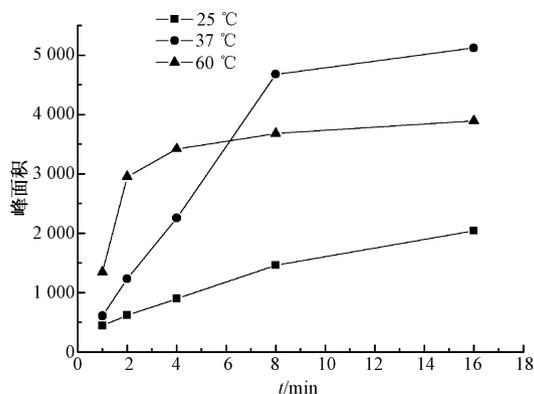


图 2 衍生化时间、温度对衍生化效率的影响

Figure 2 Effect of derivatization time and temperature

可见, 使用 25 $^{\circ}\text{C}$ 的反应条件, 反应进行较慢; 60 $^{\circ}\text{C}$ 的反应进行较快, 但是最终产生的衍生物峰面积比 37 $^{\circ}\text{C}$ 低, 产生这一现象的原因可能是因为衍生化试剂邻硝基苯甲醛在强酸条件下不稳定, 可能在

较高温度下发生副反应。因此,最终采用了 37 °C 反应 16 h 的衍生化条件。

2.1.3 样品 SPE 条件的优化

GB/T 20752—2006《猪肉、牛肉、鸡肉、猪肝和水产品中硝基咪唑类代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[12]中要求在提取前将 pH 值定在中性条件下(pH = 7.4),手动调节 pH 值费时、费力且易引起样品的交叉污染,影响测定结果。为此,将同一份衍生化后的溶液(空白基质中加入 100 ng/g SEM,并进行衍生化后得到),利用 0.3 mol/L 磷酸钾溶液调节至不同的 pH 值(pH = 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0)考察了衍生化后溶液 pH 值对于 SPE 净化结果的影响。结果发现,在 pH = 4~8 的范围内,使用本文描述的 SPE 方法进行前处理,最终检测结果氨基脒的定量离子色谱峰面积差别在 10% 以内,表明采用固相萃取的方式进行衍生化产物的前处理对溶液 pH 值要求较为宽泛,可以省去手动调节 pH 值的过程,有利于提高检测速度、减少交叉污染可能性。

通过对已知浓度的 SEM 衍生物上样,每 1 ml 淋洗液逐管接收的方式,对 SPE 纯化的淋洗体积进行了优化。由图 3 可知,使用 3 ml 的淋洗体积足以将 80% 以上的衍生物淋洗下来,因此最终选取了 3 ml 的淋洗体积。

2.2 方法参数验证

2.2.1 线性试验

使用不含氨基脒的面粉作为空白基质,在 2 g 样品中分别加入 0、25、50、100 μl 的 0.020 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的氨基脒标准溶液,20、50、100 μl 的 0.20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的氨基脒标准溶液。再加入 50 μl 0.10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的氨基脒

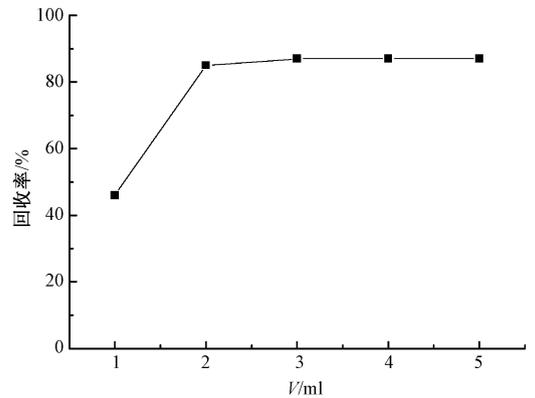


图3 SEM 的 SPE 淋洗曲线

Figure 3 SPE elution curve of SEM

同位素内标溶液。经前处理后进行仪器检测,利用氨基脒定量离子的峰面积与同位素内标定量离子的峰面积之比作为纵坐标,以在样品中加入的氨基脒质量浓度作为横坐标,进行线性拟合,得到基质匹配的标准曲线。基质匹配标准曲线的线性范围为 0.5~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$,线性相关系数为 0.996,线性方程为 $y = 0.97x + 1.89$ 。

2.2.2 灵敏度、添加回收率与精密度试验

在上述样品处理与色谱条件下,根据 10 倍信噪比确定标准品在仪器的定量限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,利用基质加标样品得到方法的定量限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

在面粉、面包、包子皮、面条的阴性样品中,分别添加浓度为 1、10 与 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 SEM,按照 1.2 的方法进行测定,每个添加浓度测定 6 次,测定结果见表 3,可知检测方法的加标回收率满足表 1 要求,表明方法准确度良好;相对标准偏差 < 20%,表明方法精密度良好。

表 4 不同基质中不同 SEM 添加水平下的回收率与 RSD(n = 6)

Table 4 Recovery rate and RSD of the method in different matrix

添加水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	面粉		面包		包子		面条	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	114	20.5	106	14.1	103	12.2	86	10.3
10	110	10.2	85	10.2	83	6.8	82	6.9
50	95	3.3	89	3.7	91	4.4	98	2.6

3 讨论

通过本方法,对市售面粉、面包、油条、包子等 15 份样品进行了检测,并利用空白基质加标的方式进行质量控制。在一份面包粉中检出了 SEM,含量为 9.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (此份样品标签中说明使用了偶氮甲酰胺,采用液相色谱法检测其中偶氮甲酰胺的浓度为 41 mg/kg)。Pereira 等^[13]采用液相色谱串联质谱测定了含有偶氮甲酰胺的面粉中的氨基脒含量,测得面粉中氨基脒的含量在 2~5 ng/g,在 1 份面包样品中检出了 SEM 的含量为 140 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。偶氮甲酰

胺在含有水、加热的条件下,会首先生成联二胺,进而产生氨基脒,而氨基脒的检测方法需要进行在酸性条件下的衍生化,因此不能确定测得的氨基脒是面粉中原本含有的还是在样品前处理过程中产生的。Noonan 等^[11]对美国市售面包中 SEM 检测的结果发现,添加偶氮甲酰胺的面包中 SEM 的含量在 10~1 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的范围内,表明偶氮甲酰胺在面制品中的使用会导致较高水平氨基脒的产生。应用本文建立的方法对含偶氮甲酰胺的面粉进行热加工处理的考察,发现热加工条件影响氨基脒的产

生,且含量需要引起高度关注。

由于氨基脒的致癌、致畸胎副作用,偶氮甲酰胺的使用可以直接导致氨基脒的形成。为此,需要更进一步研究偶氮甲酰胺的添加水平、烹调条件与产生氨基脒的含量的关系。

参考文献

- [1] 龙彪,单军,杨立军. 食品中氨基脒的风险评估[J]. 食品研究和开发,2012,33(7):237-238.
- [2] Stadler R H, Mottier P, Guy P, et al. Semicarbazide is a minor thermal decomposition product of azodicarbonamide used in the gaskets of certain food jars[J]. Analyst,2004,129(3):276-281.
- [3] McCalla D R, Voutsinos D. On the mutagenicity of nitrofurans[J]. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis,1974,26(1):3-16.
- [4] 彭涛,储晓刚,杨强,等. 高效液相色谱/串联质谱法测定奶粉中的硝基呋喃类代谢物[J]. 分析化学,2005,33(8):1073-1076.
- [5] 余建新,胡小钟,林雁飞,等. 液相色谱-串联质谱联用法测定蜂蜜及水产品中硝基呋喃类抗生素代谢物残留量[J]. 分析科学学报,2004,20(4):382-384.
- [6] 于慧娟,李冰,蔡友琼,等. 液相色谱-串联质谱法测定甲壳类水产品中氨基脒的含量[J]. 分析化学,2012,40(10):1530-1535.
- [7] 刘谦,刘丽丽,颜红. 面粉及制品中的氨基脒的测定[J]. 农药科学与管理,2013,34(7):26-29.
- [8] YE J, WANG X H, SANG Y X, et al. Assessment of the determination of azodicarbonamide and its decomposition product semicarbazide: investigation of variation in flour and flour products[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2011,59(17):9313-9318.
- [9] The Commission of The European Communities. 2002/657/EC: Implementing council directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results[S]. 2002,221:8-36.
- [10] 中华人民共和国农业部. 农业部 781 号公告—4—2006 动物源食品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定 高效液相色谱-串联质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [11] Noonan G O, Warner C R, Hsu W, et al. The determination of semicarbazide (*N*-Aminourea) in commercial bread products by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2005,53(12):4680-4685.
- [12] 中华人民共和国农业部. GB/T 20752—2006 猪肉、牛肉、鸡肉、猪肝和水产品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [13] Pereira A S, Donato J L, De Nucci G. Implications of the use of semicarbazide as a metabolic target of nitrofurazone contamination in coated products[J]. Food Additives and Contaminants,2004,21(1):63-69.

《中国食品卫生杂志》2015 年征稿征订启事

《中国食品卫生杂志》创刊于 1989 年,由中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会主管,中华预防医学会、中国疾病预防控制中心营养与食品安全所主办,国内公开发行人。为中文核心期刊、中国科技核心期刊。被中国知网(CNKI)中国期刊全文数据库收录。2011 年版影响因子 1.031,在预防医学领域影响因子连续 8 年排前 7 名。是中国食品卫生专业唯一的核心期刊。该杂志于 2003~2004、2005~2006 和 2007~2008 年度连续获得中华预防医学会优秀期刊一等奖;获得卫生部首届医药卫生优秀期刊三等奖。

所设栏目有:专家述评、论著、研究报告、实验技术与方法、监督管理、调查研究、食品安全标准、风险评估、风险交流、食物中毒、综述等,及时报道食品卫生领域的最新科研动向、食品安全监管、事件处理以及国内、国际有关食品卫生的政策、法律法规和标准等最新信息。

刊发周期:审稿通过后 3 个月左右能刊出。对具有创新性的优秀论文开绿色通道,加急审稿、优先发表。

在线投稿:<http://www.zgspws.com>

订阅:由北京报刊发行局发行,邮发代号为 82-450。双月刊,每期定价 28 元,全年 168

地址:北京市朝阳区广渠路 37 号院 803 室《中国食品卫生杂志》编辑部

元。可汇款到编辑部订阅过刊(免费邮寄、挂号加收 3 元)。

电话/传真:010-52165449/5456 邮政编码:100022 电子邮箱:spws462@163.com

欢迎投稿、欢迎订阅