

实验技术与方法

超高效液相色谱-高分辨质谱法测定牛奶中7种有机磷酸酯类阻燃剂

王轩¹, 郭战辉², 张弛¹, 方从容¹, 李少华¹, 赵云峰¹, 陈达炜¹

(1. 国家食品安全风险评估中心, 国家卫生健康委员会食品安全风险评估重点实验室, 中国医学科学院创新单元 2019RU014号, 北京 100021; 2. 内蒙古伊利实业股份有限公司, 内蒙古呼和浩特 010110)

摘要:目的 建立牛奶中7种有机磷酸酯类(OPEs)阻燃剂的超高效液相色谱-高分辨质谱分析方法。方法 基于乙腈-冷冻诱导液液萃取技术提取、净化和富集样品,以甲醇-水作为流动相,梯度洗脱程序,HSS T3色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm)分离,高分辨质谱靶向单一离子监测模式测定,内标法定量。结果 7种OPEs在0.2~20 μg/L范围内呈良好的线性关系($R^2>0.99$),方法检出限为0.01~0.21 μg/L,定量限为0.04~1.72 μg/L,3个不同加标水平的回收率为88.4%~118%,相对标准偏差为1.15%~7.15%。结论 该方法操作简便,重复性好,灵敏度高,可应用于牛奶中OPEs的痕量检测。

关键词:有机磷酸酯; 牛奶; 冷冻诱导液液萃取; 高分辨质谱法

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2023)05-0692-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2023.05.009

Determination of seven organophosphate esters in milk by ultra-high-performance liquid chromatography-high-resolution mass spectrometryWANG Xuan¹, GUO Zhanhui², ZHANG Chi¹, FANG Congrong¹, LI Shaohua¹,
ZHAO Yunfeng¹, CHEN Dawei¹

(1. NHC Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment, Chinese Academy of Medical Sciences Research Unit No. 2019RU014, China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China; 2. Inner Mongolia Yili Industrial Group Co., Ltd., Inner Mongolia Hohhot 010110, China)

Abstract: Objective An analytical method was established to determine seven organophosphate esters (OPEs) flame retardant residues in milk by ultra-high-performance liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry. **Methods** Samples were extracted, cleaned up, and enriched using an acetonitrile-water cold-induced liquid-liquid extraction (CI-LLE) technique. The chromatographic separation of OPEs was performed on an HSS T3 column (2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm) by gradient elution using methanol-water as mobile phases. The analytes were detected by high-resolution mass spectrometry using targeted single-ion monitoring mode, and the internal standard method was used for quantitative analysis. **Results** The determination of seven OPEs showed a good linear relationship ranging from 0.2 to 20 μg/L ($R^2 > 0.99$). The limits of detection and quantitation were in the ranges of 0.01-0.21 μg/L and 0.04-1.72 μg/L, respectively. At three different spiked levels, the recoveries for pesticides in blank samples ranged from 88.4% to 118%, with relative standard deviation of 1.15-7.15%. **Conclusion** This method is simple, reproducible, and sensitive and can be applied to determine trace OPEs in milk.

Key words: Organophosphate ester; milk; cold-induced liquid-liquid extraction; high-resolution mass spectrometry

阻燃剂是一种可以防止易燃聚合物燃烧的化学助剂。近年来,作为已禁用的溴化阻燃剂替代品,有机磷酸酯类(Organophosphate esters, OPEs)阻

燃剂已被广泛应用在食品包装、纺织品、电子设备及家具中^[1]。由于其添加方式主要以机械混合方式为主,因而在其生产和使用过程中会不可避免地分散至周围环境^[2]。目前,已在空气^[3]、水体^[4]、沉积物^[5]和土壤^[6]等多种介质中检测到OPEs。此外,OPEs也在水果、蔬菜、水稻、水产品及奶粉等食品中有检出^[7-9]。研究表明OPEs对人体健康具有潜在危害,长期暴露会破坏人体的内分泌系统及神经系统,而且饮食是OPEs进入人体的主要途径之

收稿日期:2023-03-02

基金项目:国家自然科学基金(21607035)

作者简介:王轩 男 助理研究员 研究方向为食品安全

E-mail:wangxuan@cfas.net.cn

通信作者:陈达炜 男 研究员 研究方向为食品安全

E-mail:chendw@cfas.net.cn

—^[10-11]。尽管当前已有一些关于食品基质中 OPEs 检测方法的研究^[12-13],但是关于液态奶中 OPEs 的检测研究尚未见报道。而液态奶是人们最重要的营养来源之一,因此,开发一种监测液态奶中 OPEs 含量和种类的方法具有重要意义。

目前检测 OPEs 的常见方法有气相色谱法^[14]、气相色谱-串联质谱法^[15]等。由于 OPEs 各成分沸点差异较大,采用上述方法检测时,如果进样口温度设定不合理,则会影响多种组分同时检测的准确性和灵敏度。液相色谱-质谱法(Liquid chromatography-mass spectrometric, LC-MS)因其分离条件温和、检测灵敏度高等特点,也被成功应用于食品中 OPEs 的测定^[9,16]。LC-MS 在复杂样品分析中具有较高的选择性和灵敏度,已成为重要的分析技术之一。但在使用 LC-MS 分析前,选择合适的提取和净化步骤十分重要^[9]。

分析 OPEs 时常用的前处理方法有超声萃取法^[17]、固相萃取法^[18]、溶解-沉淀法^[19]以及 QuEChERS 法^[9]等。但这些方法存在操作繁琐、净化效果欠佳、富集倍数不高以及有机溶剂消耗较大等问题,因此寻找一个更加便捷、净化效果及富集倍数更加理想的前处理方式是当前检测 OPEs 亟待解决的问题之一。冷冻诱导液液萃取(Cold-induced liquid-liquid extraction, CI-LLE)是一项新型的液液萃取技术,该技术操作简单,不需要使用复杂的实验室设备和大量的化学试剂和消耗品^[20]。由于乙腈在水相中的溶解度在临界温度(-1.32 °C)下降。因此,在乙腈-水混合液中,可通过低温诱导使乙腈与水实现相分离。在该体系中,高极性化合物主要分布在下层水相中,而大量的目标分析物主要分布在上层乙腈相中。可以通过改变冻结温度、时间和乙腈-水的比例来调节分析目标物的富集和净化^[21]。

基于以上背景,本研究拟开发一种同时分析牛奶中7种 OPEs 的检测方法。采用 CI-LLE 技术对样品进行提取、净化和富集处理,同时结合超高效液相色谱-高分辨质谱(Ultra high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry, UPLC-HRMS)建立牛奶中 OPEs 的定性、定量分析方法,以期为液态奶中 OPEs 的监测工作提供准确、便捷的方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Dionex U3000/Q Exactive UPLC-HRMS、超低温冰箱(美国 Thermo 公司),Vortex Genie 2 涡旋混合器(美国 Scientific Industries 公司),3K15 离心机(德

国 Sigma 公司)。

7 种有机磷酸酯混合标准品溶液(10 mg/L):磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP, CAS 115-96-8)、磷酸三(2-氯丙基)酯(TCPP, CAS 1367-84-5)、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)磷酸酯(TDCP, CAS 13674-87-5)、磷酸三乙酯(TEP, CAS 78-40-0)、磷酸三丙酯(TPrP, CAS 513-08-6)、磷酸三丁酯(TnBP, CAS 126-73-8)、磷酸三苯酯(TPhP, CAS 115-86-6),纯度均>98%,购自美国 Cambridge Isotope Laboratories(CIL)公司;7 种同位素内标混合液(10 mg/L):磷酸三(2-氯乙基)酯-D₁₂(TCEP-D₁₂, CAS 1276500-47-0)、磷酸三(2-氯丙基)酯-D₁₈(TCPP-D₁₈, CAS 1447569-78-9)、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)磷酸酯-D₁₅(TDCP-D₁₅, CAS 1447569-77-8)、磷酸三乙酯-D₁₅(TEP-D₁₅, CAS 135942-11-9)、磷酸三丙酯-D₂₁(TPrP-D₂₁, CAS 1219794-92-9)、磷酸三丁酯-D₂₇(TnBP-D₂₇, CAS 61196-26-7)、磷酸三苯酯-D₁₅(TPhP-D₁₅, CAS 1173020-30-8),纯度均>98%,购自美国 Cambridge Isotope Laboratories(CIL)公司。甲醇、乙腈、甲酸均为色谱纯,购自美国 Fisher Scientific 公司。试验用水由美国 Millipore 纯水仪制备。牛奶样品采购于超市和农贸市场。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制

分别准确移取 100 μL 混合标准和混合内标至 1 mL 容量瓶中,用乙腈稀释至刻度定容,作为中间液,混合标准中间液和内标混合中间液浓度均为 1 mg/L,于-4 °C 贮存。

7 种 OPEs 标准工作曲线:准确吸取适量混合标准中间液和混合内标混合中间液,用乙腈溶液稀释成质量浓度分别为 0.2、0.5、1、5、10、20 μg/L 的系列标准工作曲线,每个标准质量浓度点均含有 50 μL 100 μg/L 的混合同位素内标。

1.2.2 样品制备

准确称取牛奶样品 7 mL 于 15 mL 离心管中,加入 50 μL 100 μg/L 混合同位素内标,涡旋混合 60 s,加入 4.5 mL 乙腈混匀,置于-30 °C 冰箱冷冻处理 40 min,待乙腈-水相分离后,吸取上层乙腈相 1 mL,经 13 000 r/min 高速离心 5 min 后,取上清液检测分析。

1.2.3 仪器条件

色谱条件:HSS T3 色谱柱(2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm),柱温 40 °C,流动相 A:甲醇,B:水,梯度洗脱,流速为 0.3 mL/min。梯度洗脱程序:0~1 min, 30% A;1~8 min, 30%~85% A;8~9.5 min, 85% A;9.5~12 min, 85%~99% A;12~12.1 min, 99%~30%

A; 12. 1~15 min, 30% A, 进样体积为 5 μ L。

质谱条件: 采用 HESI 离子化方式; 喷雾电压为 3.5 kV; 毛细管温度为 320 $^{\circ}$ C; 加热温度为 400 $^{\circ}$ C; 鞘气为 40 arb (4×10^7 Pa), 辅助气为 10 arb (10^7 Pa); 采集模式为 tSIM/ddMS², 正离子扫描; 分辨率为 17 500 FWHM, 自动增益控制 (Automatic gain control, AGC) 为 3×10^6 , 最大注射时间为 200 ms; Loop Count 为 1, TopN 为 5, 逐级碰撞裂解能量 (Normalized collision energy, NCE) 为 15%、35% 和 55%。

2 结果

2.1 仪器条件的选择

根据之前的研究, OPEs 常用的流动相体系有甲醇-水体系和乙腈-水体系^[22-24]。因此, 本研究比较了甲醇-水和乙腈-水对 OPEs 的分离情况。结果显示, 在相同洗脱程序下, 尽管乙腈-水流动相表现出更强的洗脱能力, 出峰时间稍快于甲醇-水流动相, 但是一些 OPEs 在乙腈-水流动相并未有效分离, 且已分离的物质峰型较差, 而甲醇-水流动相中各 OPEs 均可以得到很好地分离, 并且响应强度均高于乙腈-水流动相。有研究表明向流动相中加入 0.1% 甲酸可提高离子化效率和改善峰型, 本研究也考察了甲醇-0.1% 甲酸水流动相对于 OPEs 的分离情况^[24]。结果发现添加了 0.1% 甲酸的甲醇-水流动相并未明显改善 OPEs 的峰型, 并且 OPEs 在甲醇-水流动相中的相应强度均为 0.1% 甲酸的甲醇-水中 1.5 倍左右, 因此最终选择甲醇-水作为流动相。优化后的 7 种 OPEs 色谱图见图 1。

本研究还比较了高分辨质谱技术中全扫描采集 (Full scan, FS) 和靶向单一离子监测采集 (Target single ion monitoring, tSIM) 的定量检测模式。FS 和 tSIM 采集模式均是以分析物的精确母离子信息进行定量。已有研究表明, 由于质量范围窄, 在低浓度水平下 tSIM 模式的检测灵敏度要明显优于 FS 模式^[20-21]。本研究比较了两种模式在 0.2 μ g/L 浓度下的相应效果。结果与之前的比较研究类似, 7 种 OPEs 在 tSIM 模式下均具有很好的响应, 然而在 FS 模式下, 一些 OPEs 则无法检测到相应的信号。另外, 对比两种采集模式还发现, 一些 OPEs 虽然在 FS 下仍有检测信号, 但其响应值较低, 这是因为其存在信号采集点数缺失, 从而无法满足 15 个采集点的定量要求, 而在同样条件下 tSIM 具有更多的定量采集点, 这说明 tSIM 模式对于检测 OPEs 具有更高的检测灵敏度以及更稳定的定量准确度。分析目标物的定性通过保留时间和二级质谱碎片进行

确证, 其中, 二级质谱碎片通过 ddMS² 采集模式在 15%、35% 和 55% 的三个均一化 NCE 能量下获取, 各目标物 OPEs 的保留时间和二级质谱碎片离子信息见表 1。

2.2 样品前处理的选择

已有研究发现, 低温可以诱导乙腈与水产生相分离, 且温度越低, 相分离完成稳态的时间越短^[25]。根据该原理一些研究人员将其应用于样品前处理的净化和富集, 不同的化合物根据其自身的性质会随着冷冻诱导相分离集中分布于乙腈相或水相, 从而达到目标物的富集与净化目的^[20-21]。同时, 低温可以诱导脂质沉降从而达到有效去除脂质的效果^[21]。因此, 本研究采用 CI-LLE 技术应用于处理脂质含量较高的牛奶样品, 通过调整乙腈-水的体积比例来实现样品中 OPEs 的最佳净化和富集效果, 本研究采用富集倍数和绝对回收率对其进行评价。

本研究首先分析了含 20 μ g/L OPEs 的 60% 乙腈-水混合物在 -30 $^{\circ}$ C 冷冻诱导后 OPEs 在上下层的分布情况。如图 2 所示, 各 OPEs 在上层乙腈相的绝对回收率为 85.0%~112%, 而在下层水相中的绝对回收率仅为 0.04%~0.42%, 这表明 OPEs 主要分布在上层乙腈相。由此可推测, 随着乙腈-水比例的降低, 冷冻诱导后的乙腈相体积会逐渐降低, OPEs 的富集倍数则会相应增大。

比较 37%、38%、39%、40% 和 50% 乙腈-水混合物比例的富集倍数和绝对回收率, 结果见图 3。从图 3 中可以看出, OPEs 的富集倍数随着乙腈比例的下降而逐渐升高, 当混合比例降至为 38% 时, 7 种 OPEs 的富集倍数达到最高, 富集倍数在 3~6.25 之间, 且绝对回收率除了 TDCP 为 37.0%, 其余均在 40% 以上。当乙腈-水混合物比例为 37% 时, 乙腈和水相的分层消失。综合以上分析, 最终选择 38% 乙腈水溶液作为 CI-LLE 最佳体积比。

此外, 本试验还对不同冷冻诱导时间 (30、40、50、60 min) 的富集倍数和绝对回收率进行了优化, 结果表明, 当冷冻时间大于 40 min 以上时, 乙腈-水的分层体积没有变化, 并且 OPEs 的富集倍数和绝对回收率也无显著变化。因此本研究的冷冻诱导时间确定为 40 min。

2.3 基质效应、线性范围和定量限

基质效应是影响分析方法灵敏度、精密度和准确度的关键参数^[20], 分别以空白牛奶基质和纯溶剂来配制 OPEs 系列标准曲线。通过比较基质匹配和纯溶剂校准曲线的斜率比来确定基质效应, 结果如表 2 所示。OPEs 的基质效应在 0.92~1.17 之间,

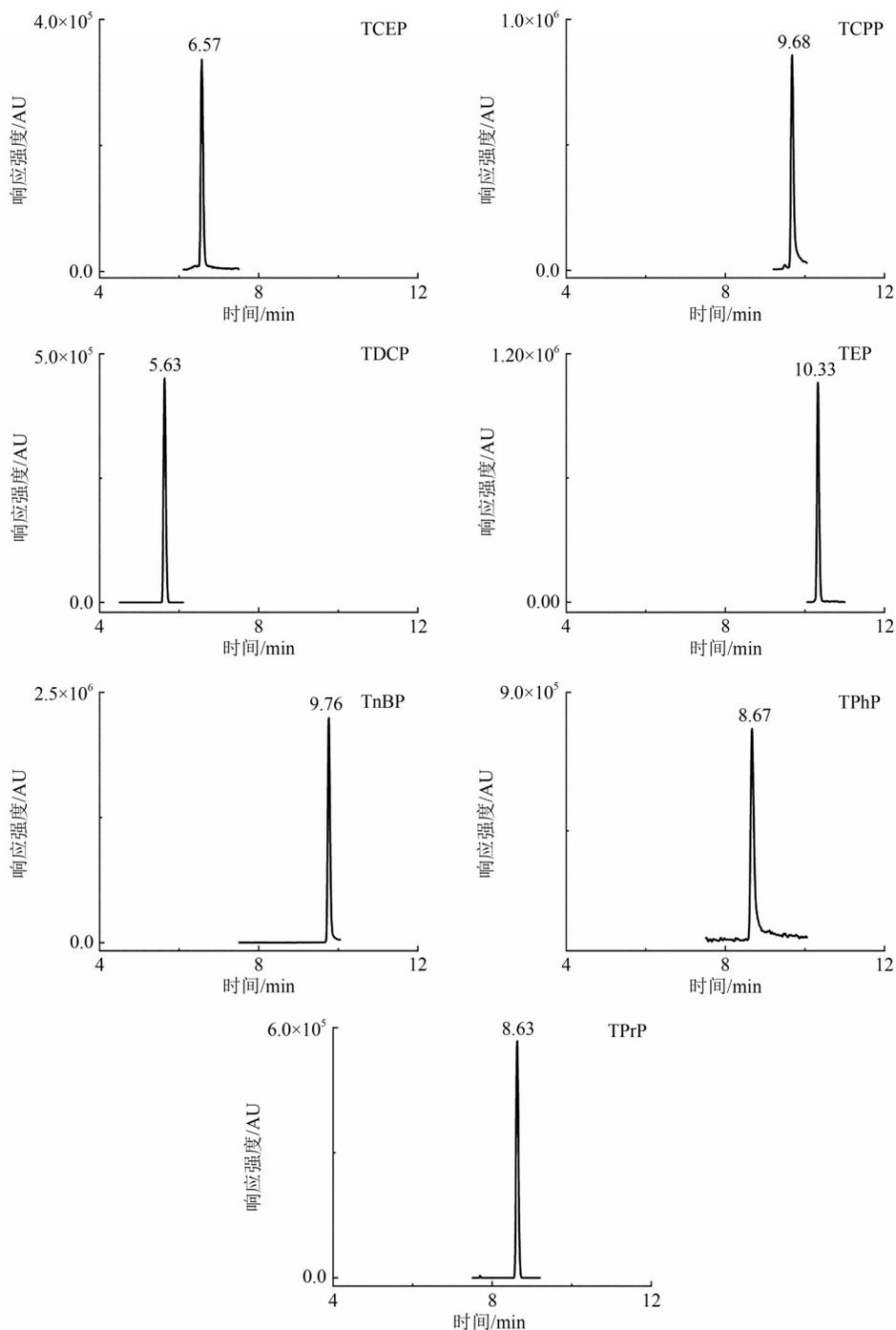


图1 7种OPEs(2 μg/L)在tSIM模式下的色谱图

Figure 1 Extracted ion chromatograms of tSIM of seven OPEs (2 μg/L)

而基质效应通常在 0.8~1.2 被认为是可接受的^[21]。因此,本方法可直接用于实际牛奶样品的测定,不需要配制基质匹配的校准曲线。此外,为降低因不同样品间基质效应所导致的差异及样品前处理过程中可能存在的损失,本研究进一步采用同位素内标配制纯溶剂混合标准曲线进行内标法定量。

配制质量浓度为 0.2~20 μg/L 的系列标准混合溶液,分别加入 50 μL 同位素内标混合液(100 μg/L)进行测定。结果如表 2 所示,7 种 OPEs 均呈良好的线性关系, R^2 均大于 0.99。以标准曲线低浓度水

平添加空白样品,经样品前处理后分析测定分别通过 3 倍和 10 倍信噪比考察方法检出限(Limits of detection, LOD)和方法定量限(Limits of quantitation, LOQ),测定 7 种 OPEs 的 LOD 为 0.01~0.21 μg/L, LOQ 为 0.04~1.72 μg/L。

2.4 准确度和精密度

以空白牛奶样品作为空白加标基质,选定低、中、高三个加标水平(0.2、0.4、2 μg/L),按照 1.2.2 方法处理样品,每个加标水平重复 6 次,考察方法的加标回收率和相对标准偏差(Relative standard

表1 7种OPEs的保留时间、母离子和碎片离子信息

Table 1 Retention time and information for precursor and fragment ions of seven OPEs

分析物	保留时间/min	母离子/(m/z)	定性离子/(m/z)
TCEP	6.57	284.961 2	160.976 7, 222.909 0
TCPP	9.68	327.008 1	116.995 2, 174.992 3
TDCP	5.63	428.891 2	158.963 9, 198.861 9
TEP	10.33	183.078 0	127.015 7, 155.046 8
TPrP	8.67	225.125 0	141.031 3, 165.054 9
TnBP	9.76	267.172 0	155.048 7, 211.133 8
TPhP	8.63	327.078 1	215.025 7, 233.036 8
TCEP-D ₁₂	6.55	297.036 5	130.030 1, 167.013 7
TCPP-D ₁₈	9.66	345.121 1	183.041 8, 264.177 9
TDCP-D ₁₅	5.61	443.985 3	215.996 4, 385.177 9
TEP-D ₁₅	10.31	198.172 2	134.059 2, 166.115 4
TPrP-D ₂₁	8.65	246.256 8	150.087 2, 198.171 6
TnBP-D ₂₇	9.75	294.341 4	123.024 0, 183.173 9
TPhP-D ₁₅	8.63	342.172 2	183.173 9, 221.116 6

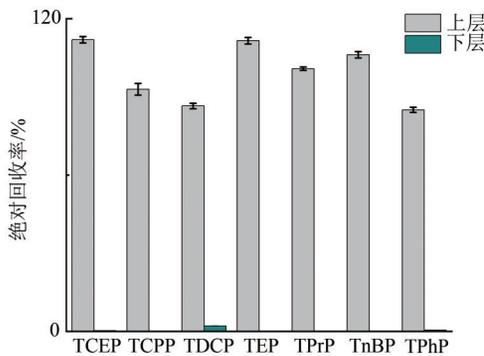


图2 OPEs在60%乙腈-水混合物中上层和下层的绝对回收率

Figure 2 Absolute recoveries of OPEs in the upper and lower layers of 60% acetonitrile-water mixtures

表2 7种OPEs的方法学数据

Table 2 Method validation results of seven OPEs

分析物	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	R^2	检出限/($\mu\text{g/L}$)	定量限/($\mu\text{g/L}$)	加标回收率/%	RSD/%	基质效应
TCEP	0.2~20	0.995 6	0.150	0.61	101.0~113.0	2.75	1.13
TCPP	0.2~20	0.994 3	0.210	0.84	90.3~104.0	4.32	0.92
TDCP	0.2~20	0.995 9	0.030	0.12	88.4~107.0	6.88	1.17
TEP	0.2~20	0.994 6	0.430	1.72	94.3~114.0	7.15	1.11
TPrP	0.2~20	0.996 2	0.015	0.061	97.0~115.0	2.27	1.14
TnBP	0.2~20	0.996 7	0.046	0.18	90.6~117.0	1.15	1.08
TPhP	0.2~20	0.995 3	0.012	0.048	107.0~118.0	3.98	1.13

2.5 实际样品的测定

本研究采用已建立的方法对12种市售牛奶的OPEs进行测定,结果发现,除一份样品中检出TEP浓度为0.23 $\mu\text{g/L}$ 外,12份牛奶样品中未检出其它OPEs。图4为实际样品中检出的TEP的色谱图。

3 结论

本研究采用CI-LLE技术作为牛奶样品的前处理技术,建立了牛奶样品中7种OPEs的高分辨质

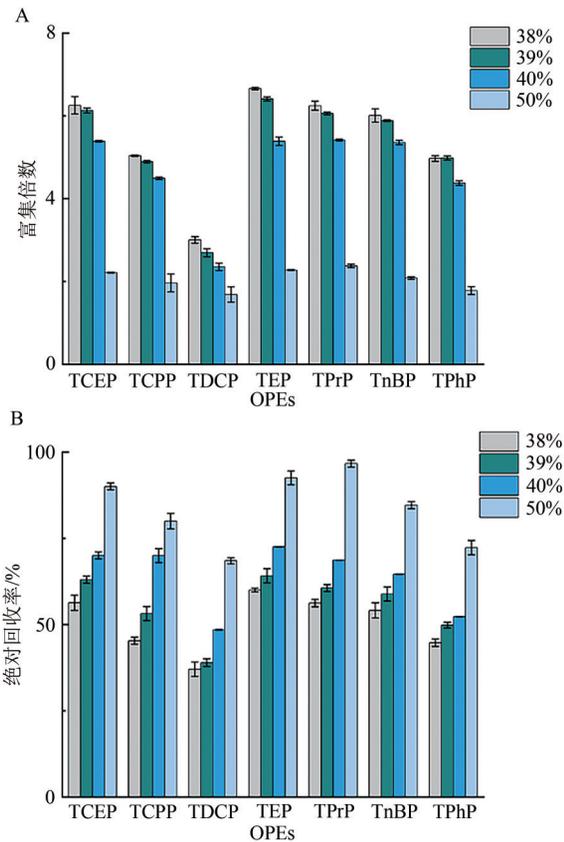


图3 7种OPEs在不同比例乙腈-水混合物中的富集倍数和绝对回收率

Figure 3 Enrichment factor and absolute recovery of seven OPEs at different proportion of acetonitrile-water mixture

deviation, RSD)。如表2所示,牛奶样品中7种OPEs平均回收率为88.4%~118%,RSD为1.15%~7.15%。以上结果表明该检测方法具有较好的准确度和精密度。

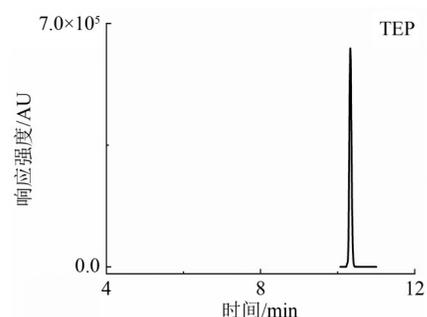


图4 牛奶样品检出的TEP色谱图

Figure 4 The Chromatogram of TEP detected from milk sample

谱检测方法。该方法操作简单,重现性好,能显著降低基质效应对 OPEs 检测的影响,具有较高的灵敏度、准确度和精密度,为牛奶样品中 OPEs 的日常监测及食品中 OPEs 的检测方法开发奠定技术基础。

参考文献

- [1] YE L, SU G. Elevated concentration and high Diversity of organophosphate esters (OPEs) were Discovered in Sediment from Industrial, and E-Waste Recycling Areas [J]. *Water Research*, 2022, 217: 118362.
- [2] Murugavel R, Choudhury A, Walawalkar M G, et al. Metal complexes of organophosphate esters and open-framework metal phosphates: Synthesis, structure, transformations, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(9): 3549-3655.
- [3] SANCHEZ C, ERICSSON M, CARLSSON H, et al. Determination of organophosphate esters in air samples by dynamic sonication-assisted solvent extraction coupled on-line with large-volume injection gas chromatography utilizing a programmed-temperature vaporizer [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 993(1-2): 103-110.
- [4] Hou M M, Shi Y L, Na G S, et al. Increased human exposure to organophosphate esters via ingestion of drinking water from water dispensers: Sources, influencing factors, and exposure assessment [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2021, 8(10): 884-889.
- [5] Bester K. Comparison of TCPP concentrations in sludge and wastewater in a typical German sewage treatment plant-comparison of sewage sludge from 20 plants [J]. *Journal of Environmental Monitoring: JEM*, 2005, 7(5): 509-513.
- [6] CUI K, WEN J, FENG Z, et al. Occurrence and distribution of organophosphate esters in urban soils of the subtropical city, Guangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 514-520.
- [7] LI J, ZHAO L, 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.
- [8] XING L Q, TAO M, ZHANG Q, et al. Occurrence, spatial distribution and risk assessment of organophosphate esters in surface water from the Lower Yangtze River Basin [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 734: 139380.
- [9] GUO X D, MU T N, XIAN Y P, et al. Ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the rapid simultaneous analysis of nine organophosphate esters in milk powder [J]. *Food Chemistry*, 2016, 196: 673-681.
- [10] 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 H Z, WANG Z Z, ZHANG S H, et al. Research progress on toxicity effects of organophosphate flame retardants [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(3): 19-30.
- [11] HOU R, XU Y, WANG Z. Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research [J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 78-90.
- [12] 刘世龙, 张华, 胡晓辉, 等. 气相色谱-串联质谱法测定沉积物中有机磷酸酯 [J]. *分析化学*, 2016, 44(2): 192-197.
- LIU S L, ZHANG H, HU X H, et al. Analysis of organophosphate esters in sediment samples using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(2): 192-197.
- [13] LIU Y E, HUANG L Q, LUO X J. Determination of organophosphorus flame retardants in fish by freezing-lipid precipitation, solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1532: 68-73.
- [14] 王成云, 谢堂堂, 肖来龙, 等. 微波辅助萃取-气相色谱法同时测定纺织品中6种禁用有机磷阻燃剂 [J]. *分析实验室*, 2011, 30(12): 38-41.
- WANG C Y, XIE T T, XIAO L L, et al. Simultaneous determination of six banned organophosphorous flame retardants in textiles by gas chromatography combined with microwave-assisted extraction [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2011, 30(12): 38-41.
- [15] 董政, 马玉龙, 李珺琪, 等. 潍坊滨海经济技术开发区饮用水中有机磷酸酯的水平及人体暴露风险评估 [J]. *环境科学*, 2017, 38(10): 4212-4219.
- DONG Z, MA Y L, LI J Q, et al. Occurrence and human exposure risk assessment of organophosphate esters in drinking water in the Weifang Binhai economic-technological development area [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(10): 4212-4219.
- [16] DING J, DENG T, XU M. Residuals of organophosphate esters in foodstuffs and implication for human exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 986-991.
- [17] 张晓利, 麦晓霞, 周长征. 纺织品中磷酸三酯类化合物的超声提取-GC/MS检测 [J]. *印染*, 2017, 43(6): 39-45.
- ZHANG X L, MAI X X, ZHOU C Z. Determination of several organophosphate esters in textiles by ultrasonic extraction combined with GC/MS [J]. *Dyeing & Finishing*, 2017, 43(6): 39-45.
- [18] YANG X, ZHANG H, LIU Y. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry: Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC-MS [J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(2): 855-865.
- [19] MIYAKE Y, TOKUMURA M, WANG Q, et al. Identification of novel phosphorus-based flame retardants in curtains purchased in Japan using orbitrap mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5(7): 448-455.
- [20] LI S H, CHEN D W, LV B, et al. One-step cold-induced aqueous two-phase system for the simultaneous determination of fipronil and its metabolites in dietary samples by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry and the application in Total Diet Study [J]. *Food Chemistry*, 2020, 309: 125748.
- [21] LI S H, REN J, ZHANG Y P, et al. A highly-efficient and cost-effective pretreatment method for selective extraction and detection of perchlorate in tea and dairy products [J]. *Food Chemistry*, 2020, 328: 127113.
- [22] 张恒, 郭昌胜, 吕佳佩, 等. 在线固相萃取-超高效液相色谱法检测水中14种有机磷酸酯 [J]. *环境化学*, 2020, 39(4):

- 1047-1054.
ZHANG H, GUO C S, LYU J P, et al. Determination of 14 organic phosphate esters in water by high performance liquid chromatography coupled with online solid phase extraction [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4): 1047-1054.
- [23] TOLLBACK J, TAMBURRO D, CRESCENZI C, et al. Air sampling with Empore solid phase extraction membranes and online single-channel desorption/liquid chromatography/mass spectrometry analysis: Determination of volatile and semi-volatile organophosphate esters [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1129(1): 1-8.
- [24] 彭凌峰, 赵芳, 申长鑫, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测小龙虾中7种有机磷酸酯类阻燃剂. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(8): 2405-2412.
PENG L F, ZHAO F, SHEN C X, et al. Determination of 7 kinds of organophosphate flame retardants in *Procambarus clarkii* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(8): 2405-2412.
- [25] GU T, GU Y, ZHENG Y, et al. Phase separation of acetonitrile-water mixture in protein purification [J]. Separations Technology, 1994, 4(4): 258-260.

(上接第651页)

- 刘弘(上海市疾病预防控制中心)
刘长青(河北省疾病预防控制中心)
刘成伟(江西省疾病预防控制中心)
刘兆平(国家食品安全风险评估中心)
刘守钦(济南市疾病预防控制中心)
刘烈刚(华中科技大学公共卫生学院)
刘爱东(国家食品安全风险评估中心)
孙长颢(哈尔滨医科大学)
李宁(国家食品安全风险评估中心)
李黎(中华预防医学会)
李凤琴(国家食品安全风险评估中心)
李业鹏(国家食品安全风险评估中心)
李国梁(陕西科技大学食品与生物工程学院)
李静娜(武汉市疾病预防控制中心)
杨方(福州海关技术中心)
杨钧(青海省卫生健康委员会卫生监督所)
杨大进(国家食品安全风险评估中心)
杨小蓉(四川省疾病预防控制中心)
杨杏芬(南方医科大学公共卫生学院)
肖荣(首都医科大学公共卫生学院)
吴永宁(国家食品安全风险评估中心)
何更生(复旦大学公共卫生学院)
何来英(国家食品安全风险评估中心)
何洁仪(广州市疾病预防控制中心)
- 姜毓君(东北农业大学食品学院)
聂俊雄(常德市疾病预防控制中心)
贾旭东(国家食品安全风险评估中心)
徐娇(国家卫生健康委员会食品标准与监测评估司)
徐海滨(国家食品安全风险评估中心)
高志贤(军事科学院军事医学研究院)
郭云昌(国家食品安全风险评估中心)
郭丽霞(国家食品安全风险评估中心)
唐振柱(广西壮族自治区疾病预防控制中心)
黄薇(深圳市疾病预防控制中心)
黄锁义(右江民族医学院药学院)
常凤启(河北省疾病预防控制中心)
崔生辉(中国食品药品检定研究院)
章宇(浙江大学生物工程与食品学院)
章荣华(浙江省疾病预防控制中心)
梁进军(湖南省疾病预防控制中心)
程树军(广州海关技术中心)
傅武胜(福建省疾病预防控制中心)
谢剑炜(军事科学院军事医学研究院)
赖卫华(南昌大学食品学院)
裴晓方(四川大学华西公共卫生学院)
廖兴广(河南省疾病预防控制中心)
熊丽蓓(上海市疾病预防控制中心)
樊永祥(国家食品安全风险评估中心)