

实验技术与方法

超高效液相色谱-高分辨质谱法测定蜂蜜中12种有机磷酸酯类阻燃剂

张弛^{1,2}, 申慧婧^{1,2}, 陈达炜², 吴永宁^{1,2}

(1. 北京工商大学食品与健康学院, 北京 100048; 2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100021)

摘要:目的 建立一种超高效液相色谱-高分辨质谱检测蜂蜜中12种有机磷酸酯(OPEs)类阻燃剂的方法。方法 采用糖诱导乙腈-水液液萃取体系提取、富集和净化分析目标物,以甲醇-甲酸水进行梯度洗脱,采用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结合同位素内标法进行定量。结果 在0.2~20 μg/L范围内,12种OPEs呈良好线性关系($R^2>0.99$),方法检出限为0.05~0.3 μg/kg,定量限为0.1~0.9 μg/kg,3个不同加标水平的回收率为86.2%~119.5%,相对标准偏差为1.24%~8.16%。在16份蜂蜜样品的检测分析中,磷酸三苯酯的检出率达100%,浓度范围为1.7~11.8 μg/kg,磷酸三乙酯的检出率为50%,浓度范围为未检出~1.5 μg/kg。结论 该方法操作便捷,重现性好,灵敏度高,为蜂蜜中OPEs的痕量检测提供了技术支持。

关键词:有机磷酸酯类;糖诱导液液萃取;蜂蜜;超高效液相色谱-高分辨质谱法

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2024)12-1342-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2024.12.006

Determination of 12 organophosphate esters in honey by ultra-high-performance liquid chromatography-high-resolution mass spectrometryZHANG Chi^{1,2}, SHEN Huijing^{1,2}, CHEN Dawei², WU Yongning^{1,2}

(1. School of Food and Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective To develop a method for the determination of 12 organophosphate esters (OPEs) fire retardants in honey by ultra-high-performance liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry. **Methods** The samples were enriched, extracted and cleaned-up by a sugar-induced acetonitrile-water liquid-liquid extraction system, eluted with a gradient of methanol-formic acid-water, and then separated on a HSS T3 chromatographic column (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm). The analytes were determined by high-resolution mass spectrometry in the targeted single-ion monitoring mode, with the quantification by isotope internal standard method. **Results** The linearity of the 12 OPEs, with $R^2>0.99$, was observed from 0.2 to 20 μg/L, while the range of the LODs and the LOQs were 0.05-0.3 μg/kg and 0.1-0.9 μg/kg, respectively. Recoveries of the 12 OPEs at three different spiked levels ranged from 86.2% to 119.5%, with RSDs ranging from 1.24% to 8.16%. Analysis of 16 honey samples revealed 100% detection of TPhP at concentrations ranging from 1.7 to 11.8 μg/kg and 50% detection of TEP at levels from LOD to 1.5 μg/kg. **Conclusion** The method is convenient, reproducible, sensitive and suitable for the trace determination of OPEs in honey.

Key words: Organophosphate esters; sugar-induced liquid-liquid extraction; honey; ultra-high-performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry

有机磷酸酯类(Organophosphate esters, OPEs)阻燃剂是一组由不同取代基(烷烃、芳香烃和卤代烷烃)取代磷酸分子上氢原子的磷酸酯类化合物^[1]。OPEs在我国已广泛应用于各种行业,在2011年应

用量已达到100万吨,且每年以15%的速度持续增长^[2]。OPEs在生产使用过程中不可避免地通过溶解和磨损等方式进入环境介质^[3]。目前,已在空气^[4]、水体^[5]、沉积物^[6]和土壤^[7]等多种介质中检测到OPEs。此外,OPEs在水果、蔬菜、水稻、水产品以及奶粉等食品中也有检出^[8-9]。研究证明,长期暴露于某些OPEs会危害人的生殖、神经及内分泌系统,而且食品摄取是OPEs进入人体的重要方式之一^[10-11]。虽然目前已有一些对于食品来源中OPEs的研究^[12-14],但是还未有针对于蜂蜜中OPEs的报道。

收稿日期:2024-03-28

基金项目:国家重点研发计划(2023YFF1105301)

作者简介:张弛 男 在读研究生 研究方向为食品科学与工程

E-mail: chi3131@126.com

通信作者:陈达炜 男 研究员 研究方向为食品安全

E-mail: chendw@cfsa.net.cn

蜂蜜作为一种天然甜味食品,受到全球消费者的广泛喜爱。面对 OPEs 的污染问题,有必要开发一种高灵敏度,快速便捷监测蜂蜜中 OPEs 的检测方法。

目前,超高效液相色谱-高分辨质谱(Ultra-high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry, UHPLC-HRMS)因其分离条件温和、灵敏度高、选择性强而被广泛地应用于食品中 OPEs 的测定^[10,15]。尽管 UHPLC-HRMS 具有很大的优势,但对分析前样本处理阶段的高效净化与目标提取要求相对较高。在 OPEs 的样品前处理方法中,常用的有固相萃取^[16]、超声萃取^[17]以及 QuEChERS^[10]等,但这些方法操作繁琐、富集倍数难以满足要求、无法有效消除基质干扰,面对蜂蜜样本很难避免仪器受到污染,因此寻找一个合适的前处理方式是亟待解决的问题之一。蜂蜜是一种非常独特的物质,其主要成分为葡萄糖和果糖,这两种糖的含量约占蜂蜜总质量的 80%。高糖蜂蜜因其高糖基质导致的高黏稠度、复杂的成分、糖的化学性质等特点^[18],容易在分析和检测过程中产生干扰和误差,故在蜂蜜样品前处理的选择与开发还存在诸多挑战。然而,MOHARKAR 等^[19]研究发现将单糖或二糖引入乙腈水溶液能够达到分离乙腈的效果,这种现象被称为糖诱导乙腈-水液液萃取(Sugar-induced liquid-liquid extraction, SU-LLE),该方法成本低廉、操作简单,可凭借蜂蜜自身的糖类物质达到诱导乙腈相与水相分离的目的。在该体系中,上层分布了大量弱极性化合物,下层水相中主要分布高极性化合物。基于此,本研究拟建立一种同时分析蜂蜜中 12 种 OPEs 的高效检测方法,通过对蜂蜜浓度、乙腈-水的比例等参数进行优化,获得最佳的 SU-LLE 技术条件,并将其应用于蜂蜜样品中 OPEs 的提取、净化与富集。通过 UHPLC-HRMS 建立蜂蜜中 OPEs 的定性方法并结合同位素内标法进行定量,旨在为蜂蜜中 OPEs 的风险监测提供高效、准确可行的方法。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

Dionex U3000/Q Exactive UHPLC-HRMS(美国 Thermo 公司),3K15 离心机(德国 Sigma 公司),Vortex Genie 2 涡旋混合器(美国 Scientific Industries 公司)。12 种有机磷酸酯类混合标准品溶液(10 mg/L)购自美国 Cambridge Isotope Laboratories(CIL)公司,纯度均>98%:磷酸三乙酯(TEP, CAS, 78-40-0)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP, CAS, 115-96-8)、磷酸三丙酯(TPP, CAS, 513-08-6)、磷酸三(2-氯丙基)酯

(TCIPP, CAS, 13674-84-5)、2,2-双(氯甲基)-1,3-丙二基四(2-氯乙基)酯(V6, CAS, 38051-10-4)、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)磷酸酯(TDCPP, CAS, 13674-87-5)、磷酸三苯酯(TPhP, CAS, 115-86-6)、磷酸(4-甲基苯基)二苯基(CDPP, CAS, 26444-49-5)、磷酸三丁酯(TBP, CAS, 126-73-8)、磷酸三(2-丁氧基乙基)酯(TBOEP, CAS, 78-51-3)、磷酸-1,3-亚苯基四苯酯(RDP, CAS, 57583-54-7)、[4-[2-(4-二苯氧基磷氧基苯基)丙-2-基]苯基]磷酸二苯酯(BABP, CAS, 5945-33-5)。7 种同位素内标混合液(10 mg/L)购自美国 Cambridge Isotope Laboratories(CIL)公司,纯度均>98%:磷酸三乙酯-D15(TEP-D₁₅, CAS, 135942-11-9)、磷酸三(2-氯乙基)酯-D12(TCEP-D₁₂, CAS, 1276500-47-0)、磷酸三丙酯-D21(TPP-D₂₁, CAS, 1219794-92-9)、磷酸三(2-氯丙基)酯-D18(TCIPP-D₁₈, CAS, 1447569-78-9)、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)磷酸酯-D15(TDCPP-D₁₅, CAS, 1447569-77-8)、磷酸三丁酯-D27(TBP-D₂₇, CAS, 61196-26-7)、磷酸三苯酯-D15(TPhP-D₁₅, CAS, 1173020-30-8)。甲醇、乙腈和甲酸均为色谱级,购自美国 Fisher Scientific 公司。实验所需超纯水由通过美国 Millipore 公司的纯水设备制得。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制

分别精确吸取 100 μL 含 12 种 OPEs 标准品的混合标准溶液和 100 μL 内标溶液转移至 1 mL 容量瓶中,使用乙腈定容,作为初始标准曲线稀释液(浓度为 1 mg/L),再将其逐级稀释为 100 μg/L 和 10 μg/L 中间稀释液,在-20 °C 下保存。使用时,分别吸取 10 μg/L 的中间稀释液 20、50、100、200、500 μL,100 μg/L 浓度中间稀释液 100 μL 和 200 μL,并移取 20 μL 的混合同位素内标溶液(100 μg/L),定容为 1 mL,配制浓度为 0.2、0.5、1、2、5、10、20 μg/L 的标准工作溶液。

1.2.2 样品制备

准确称量 0.25 g 蜂蜜样品加入至 1.5 mL 聚丙烯离心管中,加入 20 μL 内标溶液与 0.5 mL 超纯水,涡旋 30 s 混匀后使用超声波处理 10 min,待样品完全溶解后,加入 0.48 mL 乙腈,再涡旋混合 30 s。以 15 300 r/min 离心 10 min,取上清液进行仪器分析。

1.2.3 仪器条件

色谱分析条件:HSS T3 色谱柱(2.1 mm×100 mm,粒径 1.8 μm),柱温 40 °C,流动相由甲醇(流动相 A)和 0.02% 甲酸水溶液(流动相 B)组成,梯度洗脱,流速为 0.3 mL/min。梯度洗脱程序:0~1 min, A 为

30%; 1~8 min, A 从 30% 增加至 85%; 8~9.5 min, 保持 85% A; 9.5~12 min, A 相从 85% 提高至 99%; 12~12.1 min, A 相降至 30%; 12.1~15 min, 维持 30% A 相以平衡色谱柱。进样体积为 5 μ L。

质谱检测条件: 加热式电子喷雾电离源 (Heated electrospray ionization, HESI); 喷雾电压为 3.8 kV; 毛细管温度为 320 $^{\circ}$ C; 加热温度为 400 $^{\circ}$ C; 鞘气与辅助气压分别为 40 arb (约 4×10^7 Pa) 和 10 arb (约 10^7 Pa)。数据采集模式为靶向单一离子监测/数据依赖二级质谱 (tSIM/ddMS²), 正离子模式扫描; tSIM 和 ddMS² 的分辨率分别为 35 000 和 17 500 FWHM, 自动增益控制目标分别为 3×10^6 和 1×10^5 , 最大允许注射时间分别为 200 ms 和 50 ms。循环次数 (Loop Counts) 为 1, Top N 为 5, 逐级碰撞能量分别为 15%、35% 和 55%。吴婷等^[20]利用 OPEs 在不同极性状态下的电离效率, 并基于键解离能分析了 OPEs 的碰撞诱导解离。根据上述结果并结合待测物结构最终选定了 12 种 OPEs 的监测离子^[21]。

2 结果与讨论

2.1 检测条件优化

在 OPEs 检测的研究中, 常用的液相分离流动相包括乙腈-水和甲醇-水这两种体系^[22-23]。本次实验针对上述两种流动相, 对 12 类 OPEs 的洗脱性能

进行了考察。结果表明, 在相同的液相条件中, 乙腈-水混合物展现了相较于甲醇-水更佳的洗脱效果, 并缩短了出峰时间。然而, 一些 OPEs 在乙腈-水体系中的峰型较差, 部分目标物无法进行有效的分离。因此, 优先选择了甲醇-水体系作为流动相。

在 HESI 离子源的电离模式下, 通过在流动相中添加适量的甲酸作为有机改性剂, 可以提高电离效率并改善峰形, 从而提升方法灵敏度。故对流动相中甲酸的比例进行了优化, 考察了 0.001% 至 0.1% 不同比例甲酸对 OPEs 信号响应的影响。图 1 所示, 高比例 0.1% 甲酸水体系在检测 12 种 OPEs 时的信号响应并不理想。当流动相中甲酸的比例逐步降至 0.02% 时, 除 TPhP 外, 其他几种 OPEs 的响应强度显著提升。然而, 随着甲酸比例进一步降低至 0.001%, 所有 OPEs 的响应也同步减弱。这种现象可能是由于在更高浓度的甲酸中会发生较强的离子抑制效应, 而更低浓度的甲酸无法提供了一个适度的酸性环境, 来促进 OPEs 的质子化并提高离子化效率, 所以较高或较低浓度的甲酸环境都会影响 OPEs 的响应强度。最终, 确定 0.02% 甲酸含量的甲醇-水体系作为最佳流动相。图 2 展示了该条件下的色谱分析结果, 证明了该体系为目标化合物提供了良好的分析效果, 具有更稳定的分离与电离。

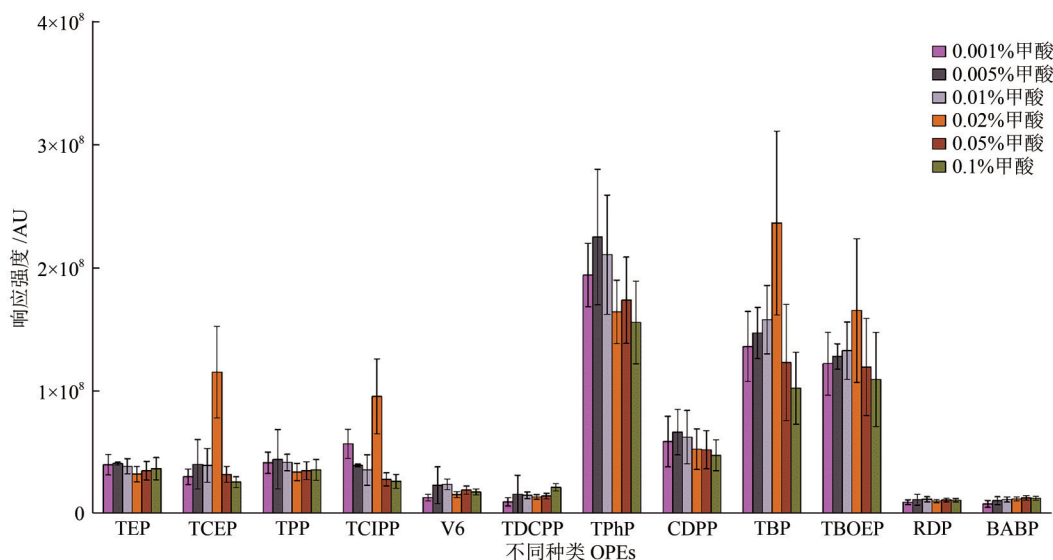


图 1 不同比例甲酸的甲醇-水体系作为流动相对 12 种 OPEs 响应强度的影响

Figure 1 Effect of different ratios of formic acid in methanol-water as a mobile phase on the response strength of 12 OPEs

2.2 前处理方法优化

在乙腈-水溶液的萃取体系中, 引入单糖或二糖可以促进相分离, 而蜂蜜由于含糖量高, 仅需在蜂蜜样本中加入合适比例的乙腈-水并混匀静置一段时间后, 即可引导化合物根据自身不同的极性, 选择分布于上层的有机相或下层的水相中。据此, 利

用蜂蜜样本特性, 通过优化蜂蜜浓度与乙腈-水比例, 实现样品净化与 OPEs 的高效富集。本研究将有机相中和初始样品溶液中分析物的浓度之比, 以及目标物质在有机相中的量与初始样品溶液中的量的百分比定义为富集倍数和绝对回收率, 并通过测定两者来评价方法结果。

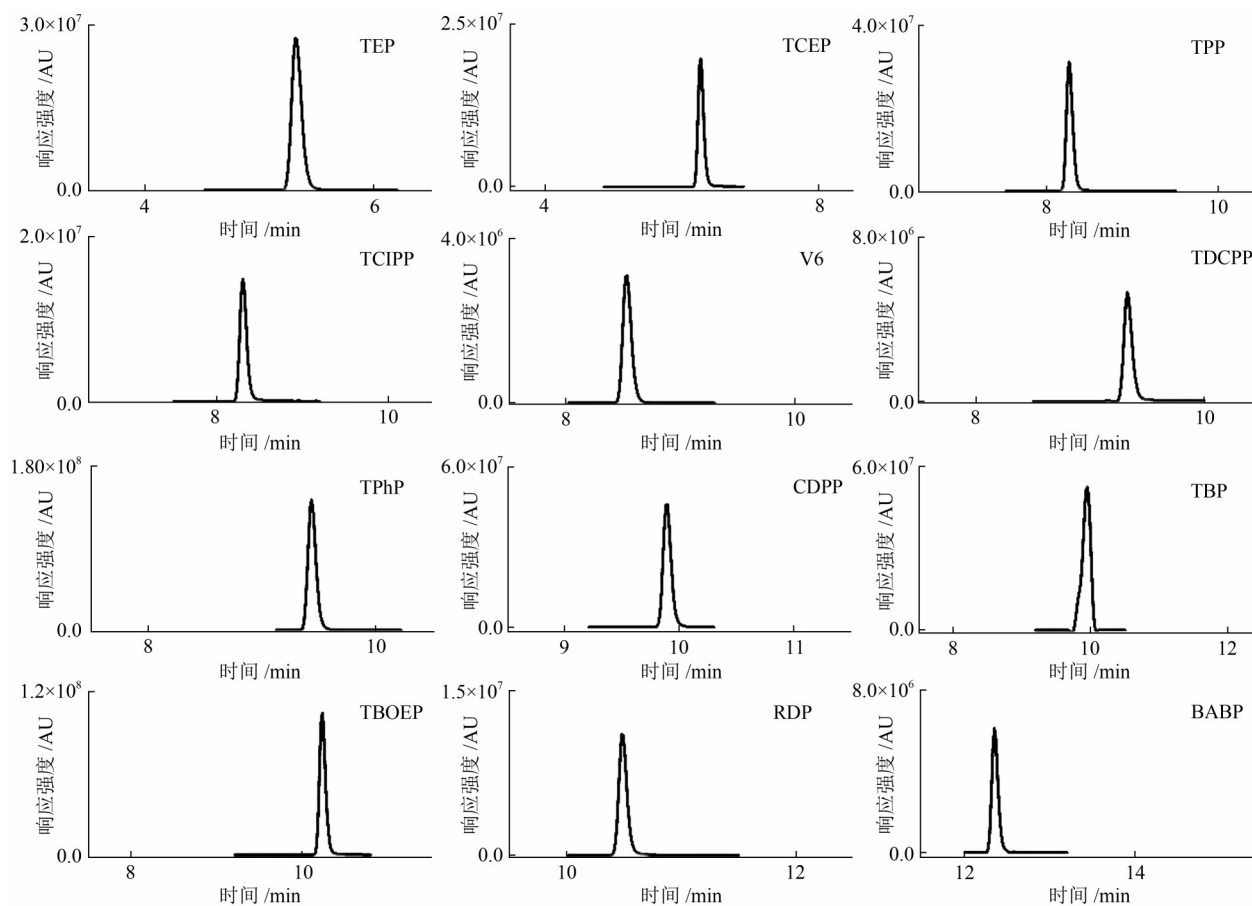


图2 12种OPEs在tSIM模式下的色谱图

Figure 2 Extracted ion chromatograms of 12 OPEs in tSIM mode

鉴于蜂蜜的高黏性很难完成小重量的精确称量,故本实验初始步骤是通过添加恰当量的水,以溶解蜂蜜并制备出各种浓度的蜂蜜水溶液,便于进一步的实验操作。当乙腈与水的混合比例维持在50%时,实验观察到当蜂蜜的浓度在0.23 g/mL时溶液开始出现分层现象。在蜂蜜溶液中糖的含量未达到饱和状态时,相分离后的上层乙腈相的体积也会随着蜂蜜浓度的提高而增多。当蜂蜜浓度升高到0.25 g/mL时,相分离后溶液上层的乙腈相体积增加至约100 μ L,满足了仪器分析的要求。因此,选定将0.25 g/mL作为后续实验中选用的蜂蜜样品浓度。

本研究调整了乙腈-水混合比例,在40%、50%、60%和70%的乙腈含量下,对其富集性能及回收效率进行了探究。图3所示,当乙腈含量的比例上升时,OPEs的富集能力呈现出减少的趋势,绝对回收率随着乙腈比例提高而增加。当乙腈比例为40%时虽然拥有较好的富集能力,但绝对回收率在4个浓度中却最低。当乙腈含量为50%时,显示出较好的富集性能和较高的绝对回收率。综合考察后,最终将50%的乙腈-水混合物比例作为SU-LLE技术的最优参数。

2.3 基质效应、线性范围及定量限

以纯溶剂和不含待测物的蜂蜜基质提取液,分别制备了12种OPEs的标准曲线,通过比较两种标准曲线的斜率比值来评估基质效应的影响。表1的结果显示12种OPEs的基质效应在可接受的范围内(0.80~1.20)。因此,本研究采用溶剂标准曲线进行线性范围的考察,并考虑以弥补前处理的损失,采用同位素内标法对12种OPEs进行定量分析。线性关系的评估通过制备一系列不同浓度的标准溶液(0.2~20 μ g/L),每种溶液中均添加了20 μ L的同位素标记内标溶液(浓度为100 μ g/L)以进行仪器分析。在空白样本中以标准曲线范围内低浓度水平作为添加,对经前处理的样本进行检测分别通过3倍和10倍信噪比考察方法检出限和方法定量限,详细信息见表1。

2.4 准确度和精密度

本研究使用空白蜂蜜样本作为加标基质,评估了该方法的加标回收效率与相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD)。通过在蜂蜜样本中添加不同浓度的标准溶液(定量限、2、10 μ g/kg)并按照本研究方法处理,每个加标水平重复操作6次。表2所示,所检测12种OPEs的平均加标回收率为

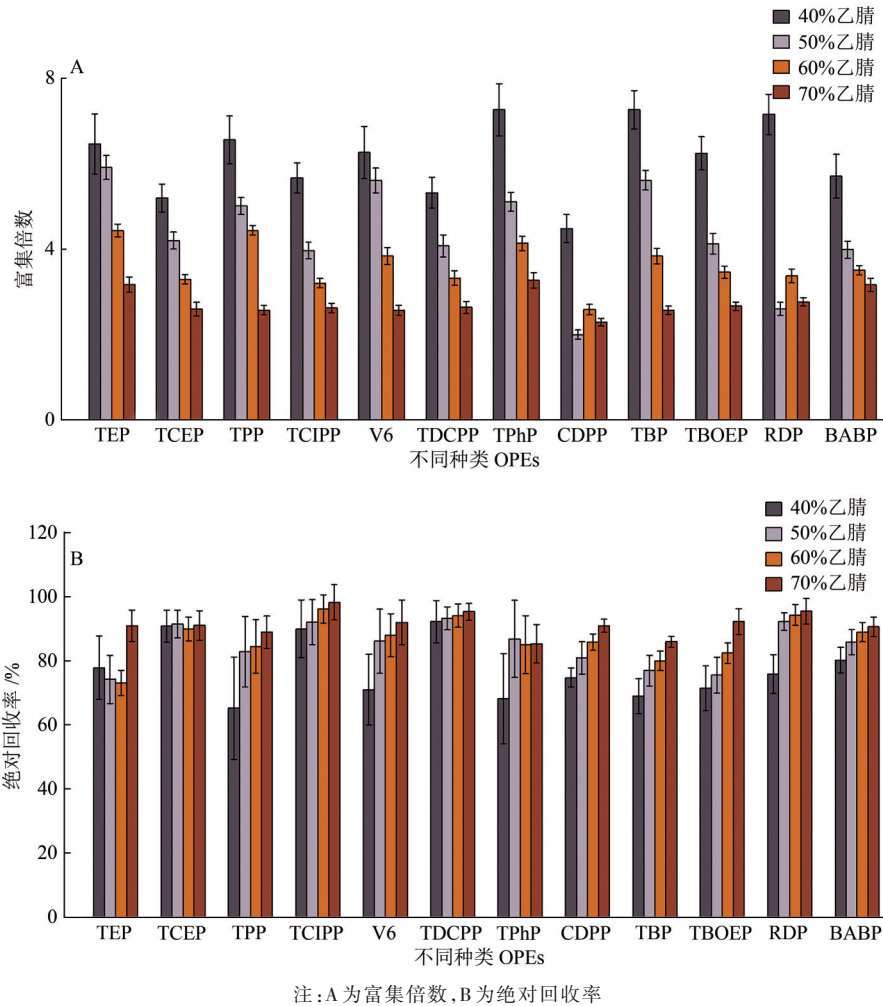


图3 12种OPEs在不同比例乙腈-水混合物中的富集倍数和绝对回收率

Figure 3 Enrichment factor and absolute recovery of 12 OPEs in acetonitrile-water mixtures of different ratios

表1 12种OPEs的详细检测信息

Table 1 Detailed detection information for 12 OPEs

分析物	内标	保留时间/min	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	R^2	基质效应
TEP	TEP-D ₁₅	5.31	183.079 4	155.055 1	0.3	0.9	0.995 7	0.86
TCEP	TCEP-D ₁₂	6.27	284.960 1	160.984 3	0.1	0.3	0.998 8	0.96
TPP	TPP-D ₂₁	8.26	225.126 7	165.065 8	0.05	0.1	0.997 2	0.89
TCIPP	TCIPP-D ₁₈	8.3	327.079 0	175.003 5	0.1	0.3	0.993 4	1.16
V6	TCIPP-D ₁₈	8.53	582.901 1	234.850 4	0.2	0.6	0.993 5	0.88
TDCPP	TDCPP-D ₁₅	9.33	428.890 4	198.883 7	0.05	0.2	0.998 4	0.89
TPhP	TPhP-D ₁₅	9.43	327.078 5	215.054 8	0.05	0.2	0.993 7	0.98
CDPP	TPhP-D ₁₅	9.89	341.052 1	152.117 3	0.05	0.1	0.997 3	1.03
TBP	TBP-D ₂₇	9.96	267.173 3	211.108 5	0.05	0.1	0.998 1	0.92
TBOEP	TCIPP-D ₁₈	10.23	399.251 3	199.079 5	0.1	0.3	0.990 5	1.19
RDP	TPhP-D ₁₅	10.48	575.100 9	419.104 7	0.05	0.1	0.991 9	0.89
BABP	TPhP-D ₁₅	12.35	693.105 5	367.089 2	0.2	0.6	0.996 0	1.09

86.2%~119.5%,RSD为1.51%~10.23%。这一结果表明,本检测方法具有良好的准确度和精密度。

2.5 实际样品的测定

利用本方法对16份市售蜂蜜样本进行分析,其中TEP的检出率为50%,浓度范围为未检出~1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,TPhP由于常见且高产量的特性并可能通过高亲脂性在生物体内富集,故在市售样品中100%检出,浓度范围为1.7~11.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其余10种

OPEs在蜂蜜样本中均未检出。

3 结论

本研究通过应用SU-LLE技术,结合蜂蜜样品自身特性,成功开发了一种针对蜂蜜中12种OPEs的高效样品前处理方法,并构建了一套高分辨率质谱分析策略。该方法操作简便、重复性高,显著降低了基质效应对OPEs检测准确性的潜在影响,同

表2 12种OPEs在蜂蜜中的回收率和相对标准偏差($n=3$)Table 2 Spiked recoveries and relative standard deviations of 12 OPEs in honey ($n=3$)

分析物	加标量 定量限		加标量 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标量 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	加标回收率/%	RSD/%	加标回收率/%	RSD/%	加标回收率/%	RSD/%
TEP	106.8	6.52	117.0	8.16	103.0	4.67
TCEP	103.0	4.35	107.7	7.68	101.1	2.91
TPP	119.5	8.15	104.4	6.55	98.4	3.44
TCIPP	103.0	7.06	89.6	6.99	97.6	4.91
V6	87.6	6.82	97.5	5.54	106.8	7.95
TDCPP	108.1	2.65	114.2	6.49	105.8	7.43
TPhP	86.2	8.00	96.3	3.66	103.5	1.51
CDPP	100.1	3.89	92.6	4.79	104.9	5.42
TBP	114.3	10.23	105.2	5.58	96.2	4.97
TBOEP	94.6	2.29	97.3	1.58	94.5	3.61
RDP	103.6	6.40	87.8	5.31	97.1	5.15
BABP	88.8	6.55	88.2	3.88	106.1	2.46

时展现了出色的灵敏度、准确性和精确度。此研究不仅为蜂蜜中 OPEs 的常规检测提供了有力工具,还为食品安全领域中 OPEs 检测技术的进一步开发和应用奠定了坚实的技术基础。

参考文献

- [1] GREAVES A K, LETCHER R J. A review of organophosphate esters in the environment from biological effects to distribution and fate [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, 98(1): 2-7.
- [2] LAO J Y, LIN H J, QIN X, et al. Insights into the atmospheric persistence transformation, and health implications of organophosphate esters in urban ambient air [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(17): 12003-12013.
- [3] ZHANG Z, WANG Y, TAN F, et al. Characteristics and risk assessment of organophosphorus flame retardants in urban road dust of Dalian, Northeast China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 705: 135995.
- [4] YUN J, ZHANG Q, DOU M S, et al. Characteristics, sources, bio-accessibility, and health risks of organophosphate esters in urban surface dust, soil, and dustfall in the arid city of Urumqi in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 912: 169125.
- [5] 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.
- [6] CAO D D, GUO J H, WANG Y W, et al. Organophosphate esters in sediment of the great lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3): 1441-1449.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] DING J, DENG T, XU M. Residuals of organophosphate esters in foodstuffs and implication for human exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 986-991.
- [16] ZHAO S, LIU S L, ZHANG H, et al. Optimization of purification method for organophosphate esters determination in plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(1): 1-4.
- [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] 图雅, 崔建平, 赵宏. 同位素内标-超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中氯霉素及甲硝唑 [J]. *中国食品卫生杂志*, 2017, 29(4): 450-453.
- TU Y, CUI J P, ZHAO H. Determination of chloramphenicol and metronidazole in honey by ultra performance liquid

- chromatography-mass spectrometry with isotope-labelled internal standards[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2017, 29(4): 450-453.
- [19] MOHARKAR S, DHAMOLE P B, GOLE V L, et al. Integrated ultrasound-mediated sugaring-out extraction of erythromycin from fermentation broth[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 278: 119517.
- [20] 吴婷,熊简然,杜一平,等.一种基于液相色谱质谱联用数据的有机磷酸酯非靶向筛选算法:202310654945[P]. [2024-03-28].
WU T, XIONG Y R, DU Y P, et al. A non-targeted screening algorithm for organic phosphate esters based on liquid chromatography-mass spectrometry data: 202310654945[P]. [2024-03-28].
- [21] XIONG Y R, LIU J Y, YU J, et al. OPEs-ID: A software for non-targeted screening of organophosphate esters based on liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 465: 133275.
- [22] WANG X W, LIU J F, YIN Y G. Development of an ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for high throughput determination of organophosphorus flame retardants in environmental water[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(38): 6705-6711.
- [23] 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.

《中国食品卫生杂志》投稿须知

《中国食品卫生杂志》是中华预防医学会、中国卫生信息与健康医疗大数据学会共同主办的国家级食品卫生学术期刊,为中文核心期刊、中国科技核心期刊。《中国食品卫生杂志》的办刊方针是普及与提高并重。设专家述评、论著、研究报告、实验技术与方法、监督管理、调查研究、风险监测、风险评估、食品安全标准、食物中毒、综述等栏目。《中国食品卫生杂志》既报道食品安全领域的重大科研成果,也交流产生、发现于实际工作的研究结论;既涉足实验室,又深入监督管理现场;全方位报道国内外食品安全的政策、理论、实践、动态。

1 投稿的基本要求

文稿应具有创新性、科学性、实用性,文字精练,数据准确,逻辑性强。文章一般不超过5000字,如遇特殊情况请与编辑部联系。投稿时邮寄单位推荐信,介绍该文的作者、单位,文章的真实性,是否一稿两投,是否属于机密,是否受各类基金资助。如为基金资助项目,应附带资助的合同文本封面和课题参加者名单页复印件或获奖证书复印件。

2 文稿中应注意的问题

投稿前最好先阅读本刊,以便对本刊有基本的了解。尤其要注意以下问题。

- 2.1 作者和单位的中英文名字、所在地、邮编分别列于中英文题目之下,单位的英文名称应是系统内认可的、符合规范的。
- 2.2 个人署名作者在2人(含2人)以上以及集体作者,应指定一位通信作者(corresponding author)。第一作者及通信作者应有简短的中文自传:姓名、性别、学位、职称、主攻研究方向,放在文稿第一页的左下方。副高级职称以上的作者应有亲笔签名。
- 2.3 受资助的情况(资助单位、项目名称、合同号)用中英文分别列于文稿左下方。
- 2.4 所有稿件都应有中英文摘要。一般科技论文的摘要包括:目的、方法、结果、结论。作者应能使读者通过阅读摘要就能掌握该文的主要内容或数据。为便于国际读者检索并了解文章的基本信息,英文摘要应比中文摘要更详细。
- 2.5 每篇文章应标注中英文关键词各3~8个。
- 2.6 缩略语、简称、代号除了相邻专业的读者清楚的以外,在首次出现处必须写出全称并注明以下所用的简称。如新术语尚无合适的中文术语译名可使用原文或译名后加括号注明原文。
- 2.7 用于表示科学计量和具有统计意义的数字要使用阿拉伯数字。
- 2.8 研究对象为人时,须注明试验组、对照组受试者的来源、选择标准及一般情况等。研究对象为试验动物时需注明动物的名称、种系、等级、数量、来源、性别、年龄、体重、饲养条件和健康状况等。动物试验和人体试验均需伦理审查文件。
- 2.9 药品、试剂使用化学名,并注明主要试剂的剂量、单位、纯度、批号、生产单位和日期。
- 2.10 主要仪器、设备应注明名称、型号、生产单位、精密度或误差范围。
- 2.11 图、文字和表格的内容不要重复,图、表应有自明性,即不看正文就能理解图意、表意。
- 2.12 所引的参考文献仅限于作者亲自阅读过的。未公开发表或在非正式出版物上发表的著作如确有必要引用,可用圆括号插入正文或在当页地脚加注释说明。原文作者若不超过3人应将作者姓名依次列出,中间用“,”隔开,3位以上作者则列出前3位,逗号后加“等”。参考文献格式如下: