

实验技术与方法

婴幼儿配方奶粉中六溴环十二烷的超高效液相色谱-串联质谱法测定

沈菲, 王溪, 朱峰, 张立辉, 谷静, 吉文亮
(江苏省疾病预防控制中心, 江苏南京 210009)

摘要:目的 建立超高效液相色谱-串联质谱法测定婴幼儿配方奶粉中六溴环十二烷的方法。方法 样品经水溶解, 乙腈溶液提取, 用增强型脂质去除净化填料(EMR-Lipid)结合 QuEChERS 分散吸附剂净化除杂, 以水和甲醇/乙腈(50:50, V/V)为流动相进行梯度洗脱, 经 ACQUITY UPLC BEH C₁₈(2.1×100 mm, 1.7 μm)色谱柱分离, 负离子模式下以多反应监测方式检测, 同位素稀释法定量。结果 在 0.5~50 μg/L 范围内, 3种六溴环十二烷的相关系数(*r*)均在 0.999 以上, 检出限为 0.01~0.04 μg/kg, 定量限为 0.03~0.13 μg/kg, 回收率为 92.1%~100.2%, 相对标准偏差为 1.2%~3.8%。结论 该方法简便、灵敏、准确, 适用于婴幼儿配方奶粉中六溴环十二烷的检测。

关键词:婴幼儿配方奶粉; 六溴环十二烷; 增强型脂质去除净化填料; 超高效液相色谱-串联质谱法

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2025)05-0432-06

DOI: 10.13590/j.cjfh.2025.05.004

Determination of hexabromocyclododecanes in infant formula by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

SHEN Fei, WANG Xi, ZHU Feng, ZHANG Lihui, GU Jing, JI Wenliang

(Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Jiangsu Nanjing 210009, China)

Abstract: Objective To establish a method for the determination of hexabromocyclododecanes in infant formula using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The samples were dissolved in water, extracted with acetonitrile, and purified with enhanced matrix removal lipid (EMR-Lipid) combined with QuEChERS dispersed adsorbent. The analytes were separated on an ACQUITY UPLC BEH C₁₈ column (2.1×100 mm, 1.7 μm) with water and methanol/acetonitrile (50:50, V/V) as mobile phases. The target compounds were analyzed by multiple reaction monitoring mode (MRM) and quantified by isotope dilution internal standard method in negative scanning mode. **Results** The correlation coefficients (*r*) of three hexabromocyclododecanes were above 0.999 in the range of 0.5-50 μg/L. The detection limits and quantitative limits were in the range of 0.01-0.04 μg/kg and 0.03-0.13 μg/kg, respectively. The recoveries ranged from 92.1% to 100.2%, and the relative standard deviation were 1.2%-3.8%. **Conclusion** The method is simple, accurate and sensitive, and can be used to detect hexabromocyclododecanes in infant formula.

Key words: Infant formula; hexabromocyclododecanes; enhanced matrix removal lipid; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

六溴环十二烷(Hexabromocyclododecanes, HBCDs)的分子式为 C₁₂H₁₈Br₆, 含溴量达到 74.7%, 与易燃物质按一定比例掺入能够显著降低材料的燃烧性能, 是世界三大溴代阻燃剂之一, 曾被广泛运用于针织物、聚苯乙烯泡沫材料、聚丙烯塑料、黏合剂、涂料及不饱和聚酯树脂等工业生产中^[1]。2013年 HBCDs 被《斯德哥尔摩公约》列入 A 类持久性有机污染物

(Persistent organic pollutants, POPs) 化合物清单, 2016年欧洲全面禁止 HBCDs 的生产和使用, 中国承诺在 2016年至 2021年豁免期内, HBCDs 的生产和使用和进出口仅限于聚丙烯保温材料。2017年 HBCDs 被列入首批中国受管制重点化学品清单, 2023年 HBCDs 在《重点管控新污染物清单》中被列为“已淘汰类”^[2-3]。

HBCDs 具有生物毒性, 对生物体的生长发育、内分泌、生殖代谢、神经及肝脏等均存在毒性, 长期暴露于大量 HBCDs 环境中会有致癌风险^[4]。HBCDs 的生物降解性较低, 具有生物累积性, 通常以物理添加的形式存在于产品内, 易从产品表面脱离进入环境中, 从产品进入环境介质中后, 迁移到大气、水

收稿日期: 2024-06-28

作者简介: 沈菲 女 主管技师 研究方向为理化检验

E-mail: njutemsf@126.com

通信作者: 吉文亮 男 主任技师 研究方向为理化检验

E-mail: 641827872@qq.com

体、土壤及沉积物中的 HBCDs 会被动植物吸收和富集,并通过食物网最终到达人体危害身体健康^[5]。目前,在各类环境介质中(如大气、土壤、沉积物、水体、灰尘)、生物体(如鱼类、鸟类)及人体(如母乳、尿液、血液、头发)中均有检出^[6-10]。母乳作为评估人体内亲脂性持久性有机污染物暴露的良好基体,被广泛用于各国人群,特别是婴幼儿的 HBCDs 暴露水平或蓄积水平研究^[11-12],婴幼儿配方奶粉以动物乳为主要原料,通过调整成分模拟母乳,提供生长发育所需的营养^[13],因此,婴幼儿配方奶粉中的 HBCDs 含量值得关注,但目前尚未见报道。

理论上 HBCDs 可形成 16 个不同异构体,商用的 HBCDs 主要由 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 3 种异构体组成,所占比例分别为 10%~13%、1%~12%、75%~89%,在高温下可以相互转化,气质联用法在测定 HBCDs 时应用受限,液相色谱-串联质谱法因其液相色谱的超高分离能力和质谱的超高灵敏度广泛应用于 HBCDs 的测定^[14]。实际样品基质复杂且 HBCDs 的含量较低,因此,需建立样品前处理方法对样品进行提取、净化、浓缩,去除干扰性基质组分,QuEChERS 法具有快速、准确、高效的特点,广泛应用于农药残留等样品前处理步骤,增强型脂质去除净化填料(Enhanced matrix removal lipid, EMR-Lipid)是一种水溶性的聚合物,对有一定不饱和度的直链有机化合物有特殊的选择性,可选择性地吸附样本脂质中 C5 及以上碳链的化合物,可以有效去除脂质而不造成目标化合物的损失,显著降低基质效应,常与 QuEChERS 法联用,以弥补处理高脂肪基质时 QuEChERS 法选择性不高,疏水性化合物损失过大的缺点。结合 QuEChERS 法与 EMR-Lipid 净化方法的样品前处理过程不仅简单快速,而且能够有效去除样品中脂质带来的干扰,选择性地去除脂质,减少目标化合物的损失,提高净化效果^[15-16]。本文采用 QuEChERS 法结合 EMR-Lipid 净化剂进行样品前处理,利用超高效液相色谱-三重四级杆质谱(Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)法测定婴幼儿配方奶粉中 HBCDs,旨在为婴幼儿配方奶粉中 HBCDs 含量的监控提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

ACQUITY Premier 超高效液相色谱仪、Xevo TQ Absolute 三重四级杆质谱仪(美国 waters 公司); Multifuge X Pro 型离心机(美国 Thermo Scientific 公司);1-14 微型高速离心机(德国 Sigma 公司);HSC-

24B 氮吹仪(天津市恒奥科技发展有限公司);Multi-Reax 振荡混匀器(德国 Heidolph 公司);Vortex-Genie 2 型涡旋混合器(美国 Scientific Industries 公司);数控超声波清洗器(2300TH 型,上海安谱实验科技股份有限公司)。

α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD、¹³C₁₂- α -HBCD、¹³C₁₂- β -HBCD、¹³C₁₂- γ -HBCD(均为液体,浓度为 50 μ g/mL,美国 Wellington 公司);ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 \times 100 mm, 1.7 μ m,美国 Waters 公司);盐包(含 4 g 硫酸钠、1 g 氯化钠)、N-丙基乙二胺 PSA、C₁₈ 粉末、石墨化炭黑 GCB(上海安谱实验科技股份有限公司);增强型脂质去除产品 EMR-Lipid(美国 Agilent Technologies 公司);甲醇、乙腈、丙酮(均为色谱纯,德国 Merck 公司);乙酸乙酯(色谱纯,美国 anaquor chemicals supply 公司);正己烷(色谱纯,美国 supelco 公司);二氯甲烷(色谱纯,美国 TEDIA 公司);实验用水(瓶装纯净水,浙江娃哈哈公司);无水硫酸镁(分析纯,成都西亚化工股份有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制

1.2.1.1 混合标准中间溶液

分别移取 50 μ g/mL α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 标准溶液各 0.2 mL,用乙腈定容至 10 mL,得到浓度为 1 μ g/mL 混合标准中间溶液 I。移取混合标准中间溶液 I 2.5 mL 用乙腈定容至 10 mL,得到浓度为 250 μ g/L 混合标准中间溶液 II。移取混合标准中间溶液 II 1.0 mL 用乙腈定容至 10 mL,得到浓度为 25 μ g/L 混合标准中间溶液 III,4 $^{\circ}$ C 冷藏保存。分别移取 50 μ g/mL ¹³C₁₂- α -HBCD、¹³C₁₂- β -HBCD、¹³C₁₂- γ -HBCD 标准溶液各 0.2 mL,用乙腈定容至 10 mL,得到浓度为 1 μ g/mL 混合内标中间溶液 I。移取混合内标中间溶液 I 2.5 mL 用乙腈定容至 10 mL,得到浓度为 250 μ g/L 混合内标中间溶液 II,4 $^{\circ}$ C 冷藏保存。

1.2.1.2 混合标准溶液系列

分别移取混合标准中间溶液 III 0.2、0.8、2.0 mL,混合标准中间溶液 II 0.8、2.0 mL,移取 0.2 mL 混合内标中间溶液 II 于混合标准溶液系列中,用 80% 乙腈定容至 10 mL,得到浓度为 0.5、2、5、20、50 μ g/L 的混合标准溶液系列,内标浓度均为 5 μ g/L。

1.2.2 样品前处理

称取 1.0 g(精确至 0.001 g)婴幼儿配方奶粉样品至 50 mL 离心管中,加入 100 μ L 混合内标中间溶液 II,加入 5 mL 温水(40~50 $^{\circ}$ C),涡旋振荡 2 min 使其完全溶解,加入 10 mL 乙腈,涡旋振荡提取 10 min,加入 2 g EMR-Lipid,涡旋振荡 5 min,加入盐包(含 4 g

硫酸钠, 1 g 氯化钠), 涡旋振荡 2 min, 10 000 r/min 4 °C 离心 10 min(离心半径 104 mm), 取 1.5 mL 上清液至 2 mL 装有 150 mg MgSO₄、150 mg C18、150 mg PSA、20 mg GCB 的净化管中, 涡旋振荡 2 min, 10 000 r/min 室温离心 5 min(离心半径 104 mm), 吸取上清液 0.8 mL, 氮吹至近干, 用 80% 乙腈溶液 0.4 mL 复溶, 涡旋混合 2 min, 10 000 r/min 室温离心 5 min(离心半径 104 mm), 取上清液于进样瓶中供测定。

1.2.3 仪器条件

1.2.3.1 色谱条件

色谱柱: Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 柱(2.1×100 mm, 1.7 μm); 流动相: A 相为水, B 相为甲醇-乙腈(50:50, V/V); 柱温为 35 °C; 流速为 0.3 mL/min; 进样量为 10 μL; 梯度洗脱程序见表 1。

表 2 质谱参数

Table 2 Mass spectrometry parameters

化合物	保留时间/min	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)	去簇电压/V	碰撞气能量/V
α, β, γ-HBCD	2.86, 3.02, 3.32	640.5	80.9*, 78.9	24	15
¹³ C ₁₂ -α-HBCD, ¹³ C ₁₂ -β-HBCD, ¹³ C ₁₂ -γ-HBCD	2.86, 3.02, 3.32	652.6	80.9*, 78.9	24	15

2 结果

2.1 色谱、质谱条件优化

实验条件参考本课题组之前的研究^[9], 采用已有的液相条件, 可完成同分异构体 α-HBCD、β-HBCD、γ-HBCD 的分离, 分析时间短, 且各目标物色谱峰都达到了基线分离, 色谱图见图 1, α-HBCD、β-HBCD、γ-HBCD 的浓度均为 5 μg/L。

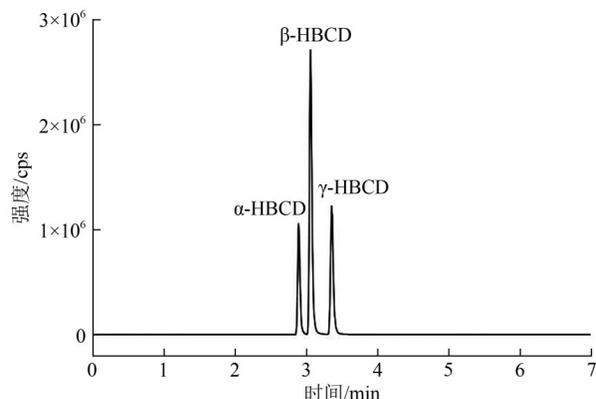


图 1 HBCDs 的提取离子色谱图

Figure 1 Extracted ion chromatogram of hexabromocyclododecanes

2.2 样品前处理条件的优化

2.2.1 提取条件的优化

常用的提取溶剂有甲醇、乙腈、乙酸乙酯等, 实验比较了不同溶剂的提取效率, 通过在空白样品中加标 25 μg/kg, 分别采用乙腈、正己烷-丙酮(50:50, V/V)、乙酸乙酯-二氯甲烷(50:50, V/V)、甲醇进行提取, 按照 1.2.2 处理, 计算绝对回收率。如图 2 所

表 1 流动相梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program for mobile phase

时间/min	A 相/%	B 相/%
0	95	5
0.5	60	40
1	10	90
5	8	92
5.1	95	5
7	95	5

1.2.3.2 质谱条件

电喷雾离子源(ESI 源); 扫描方式: 负离子扫描; 监测模式: 多反应监测(Multiple reaction monitoring, MRM); 碰撞气类型: 氦气; 毛细管电压 2.5 kV; 去溶剂温度 450 °C; 去溶剂流速 1 100 L/Hr; 锥孔流速 150 L/Hr; 碰撞气流速 0.15 mL/min。其他质谱参数见表 2。

示, 正己烷-丙酮(50:50, V/V)、乙酸乙酯-二氯甲烷(50:50, V/V)、甲醇作为提取溶剂时, 出现共萃取出较多脂溶性物质的情况, 基质干扰较大, 乙腈作为提取溶剂时, 基质干扰最小, 提取效率最高, 故选择乙腈作为提取溶剂。

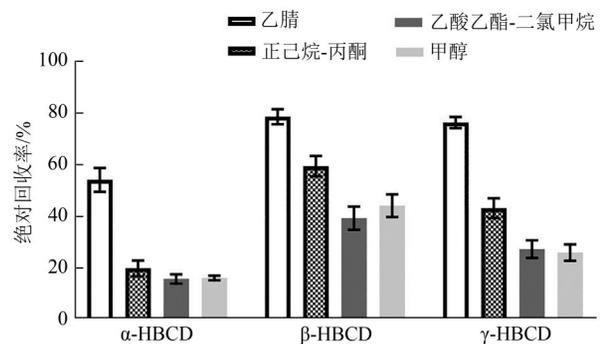


图 2 提取溶剂对回收率的影响

Figure 2 Effects of different solvents on recovery rate

实验比较了不同提取方式对 HBCDs 的提取效果, 通过在空白样品中加标 25 μg/kg, 分别采用超声 10 min、振摇 10 min、超声 10 min 结合振摇 10 min 进行样品提取, 其余操作按照 1.2.2 处理, 计算绝对回收率。如图 3 所示, 提取方式为振摇时效果最好。进一步考察振摇时间对 HBCDs 提取效果的影响, 分别振摇 5、10、15、20 min, 计算绝对回收率。如图 4 所示, 提取时间对于 β-HBCD 的影响较大, 随着提取时间的延长, β-HBCD 的回收率会下降, 故选择 10 min 为提取时间。

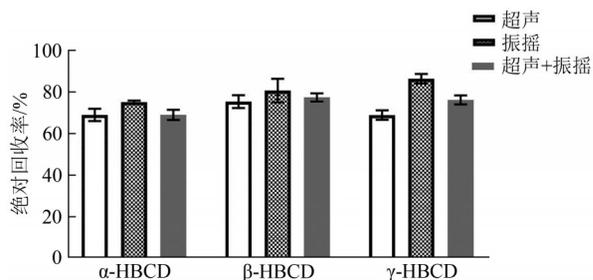


图3 提取方式对回收率的影响

Figure 3 Effects of extraction methods on recovery rate

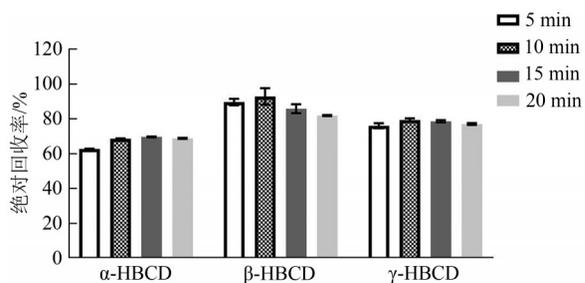


图4 提取时间对回收率的影响

Figure 4 Effects of extraction times on recovery rate

2.2.2 除脂方法的优化

婴幼儿配方奶粉主要富含蛋白质、脂类和磷脂,这也是存在的主要干扰物,通过加入有机试剂使蛋白质变性沉淀,再加入盐包通过离心使水相和有机相分层,可去除大部分蛋白质。而高速冷冻离心仅能分离沉淀部分脂肪,大部分脂类和磷脂还需加入EMR进行去除,实验比较了EMR用量为0、1、2、3 g

时HBCDs的回收情况,见图5,α-HBCD、γ-HBCD的回收率随着EMR用量的增大而增大,β-HBCD的回收率在EMR用量为2 g时最佳,综合考虑,选择EMR用量为2 g。

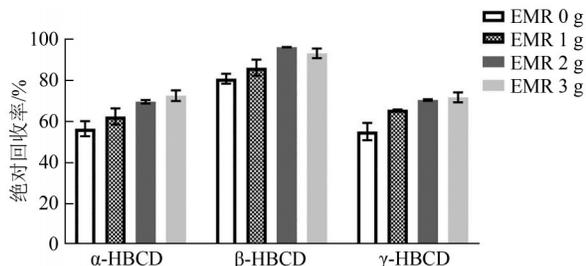


图5 EMR用量对回收率的影响

Figure 5 Effects of EMR dosages on recovery rate

2.2.3 净化剂类型及用量的优化

虽然在前期步骤中已经除去了大部分蛋白质、脂肪和磷脂,但仍有一些脂肪酸和营养素等其他成分存在,干扰目标物的测定,需要进一步净化。C18主要吸附脂肪等非极性杂质,并能吸附部分色素和维生素,PSA和GCB可有效去除脂肪酸、糖类、酚类及极性色素等成分。图6表明单独使用C18、PSA材料效果都很差,ME极为明显。C18、PSA、GCB三者联用后效果较好,且GCB为20 mg时效果最佳。图7表明C18与PSA用量达到200 mg时HBCDs的回收率都所降低,综合考虑,选择150 mg C18、150 mg PSA、20 mg GCB为最终净化材料。

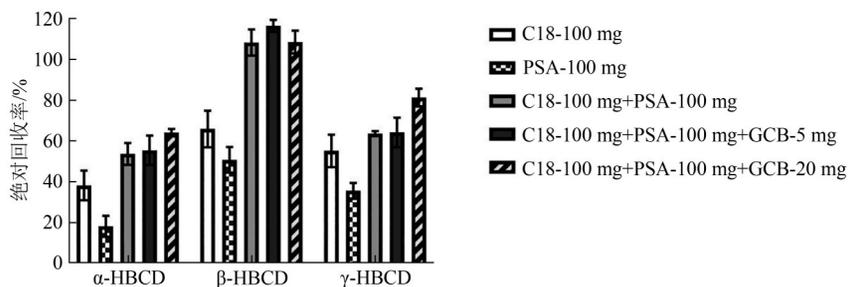


图6 净化剂对回收率的影响

Figure 6 Effects of purifying agents on recovery rate

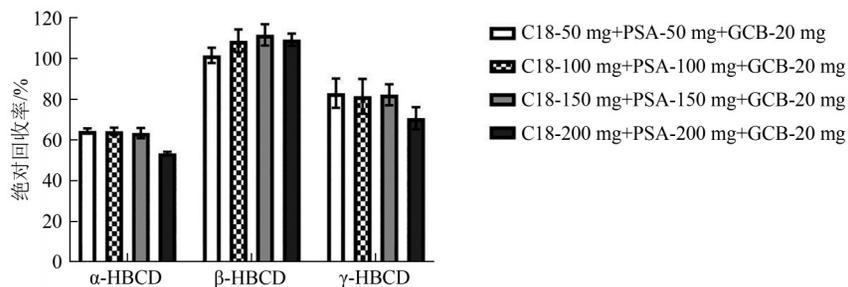


图7 PSA与C18用量对回收率的影响

Figure 7 Effects of dosage of PSA and C18 on recovery rate

2.2.4 溶剂优化

实验比较了HBCDs在100%、80%、60%、40%、

20%乙腈中的响应。分别采用这3种溶剂按1.2.1.2配制标准系列,3条标准曲线的相关系数均>0.99,

HBCDs在80%乙腈中的斜率较大,且峰型最佳,故HBCDs在80%乙腈中的响应更强。80%乙腈可作为溶剂配制标准系列以及用于样品的复溶。

2.3 基质效应

本文采用空白婴幼儿配方奶粉基质提取液和空白溶剂(80%乙腈)按1.2.1.2分别配制标准系列,两条标准曲线的相关系数均 >0.99 , $ME=$ 基质标准曲线的斜率/空白溶剂标准曲线斜率^[17], α -HBCD、 β -HBCD和 γ -HBCD的ME分别为0.96、0.94、0.95。基质对 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD的质谱响应产生了抑制效应($ME<1$),且

ME弱($0.8\leq ME\leq 1.2$)。质谱中补偿ME的方法主要有同位素内标法和基质匹配标准溶液法。本文采用同位素内标法对ME进行补偿。

2.4 线性范围、检出限与定量限

采用空白溶剂按1.2.1.2配制系列标准溶液,线性范围均为0.5~50 $\mu\text{g/L}$,相关系数均 >0.999 。在空白婴幼儿配方奶粉基质中加入10 μL 混合标准中间溶液Ⅲ,按照1.2.2进行前处理,按照1.2.3进行检测,以监测离子对的色谱峰的信噪比(Signal/Noise, S/N)为3时对应的加标水平为检出限,以S/N为10时对应的加标水平为定量限,结果见表3。

表3 HBCDs的线性关系、检出限和定量限

Table 3 Linear equations, LODs and LOQs of HBCDs

化合物	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$	线性方程	相关系数	检出限/ $(\mu\text{g/kg})$	定量限/ $(\mu\text{g/kg})$
α -HBCD	0.5~50	$y=0.1866x-0.0050$	0.9999	0.04	0.13
β -HBCD	0.5~50	$y=0.1834x-0.0066$	0.9999	0.01	0.03
γ -HBCD	0.5~50	$y=0.1877x-0.0062$	0.9999	0.03	0.10

2.5 回收率与相对标准偏差

在空白婴幼儿配方奶粉样品中加入低(2.5 $\mu\text{g/kg}$)、中(25 $\mu\text{g/kg}$)、高(125 $\mu\text{g/kg}$)3个浓度的混合标准溶液,按照1.2.2项处理后采用1.2.3条件进行分析,每个浓度重复实验6次,同位素稀释法定量。结果见表4,方法的准确度和精密度良好。

表4 HBCDs的加标回收率、精密度

Table 4 Recoveries and relative standard deviations of HBCDs

化合物	加标浓度/ $(\mu\text{g/kg})$	平均回收率/%	RSD/%
α -HBCD	2.5	98.5	3.8
	25	93.6	1.4
	125	100.2	2.7
β -HBCD	2.5	97.1	2.8
	25	92.9	1.2
	125	97.9	2.9
γ -HBCD	2.5	97.2	2.5
	25	92.1	2.0
	125	98.5	3.0

2.6 实际样品检测

与 β -HBCD和 γ -HBCD相比, α -HBCD具有较高的溶解度、较长的半衰期、较低的辛醇-水分配系数和较低的降解率,且 β -HBCD和 γ -HBCD在不同生物中可异构体转化为 α -HBCD,随食物链中营养级的增加, α -HBCD的浓度会增大,而 γ -HBCD的浓度会降低,显示出 α -HBCD存在生物积累和放大作用,生物样品中HBCDs总量的80%以上是 α -HBCD,因此, α -HBCD在生物体内中更占优势^[18],本文通过超市采购和网购婴幼儿配方奶粉共25份,包含11个品牌、4个不同阶段,按照建立的方法进行分析测试。结果表明:样品中均未检出 β -HBCD和 γ -HBCD,共3份样品检出 α -HBCD,含量在0.33~0.43 $\mu\text{g/kg}$,实验结果反映的趋势与文献报道一致。

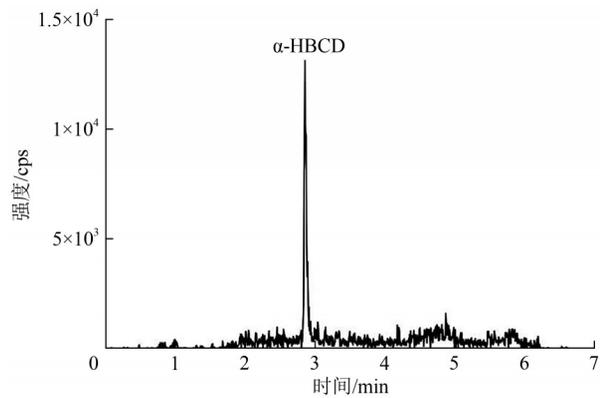


图8 阳性样品的提取离子色谱图

Figure 8 Extracted ion chromatogram of positive sample

3 结论

本文建立了EMR-Lipid净化结合超高效液相色谱-串联质谱分析法测定婴幼儿配方奶粉中六溴环十二烷,同位素稀释法定量,此方法灵敏度高,精密度好,具有较高的回收率,可为检测婴幼儿配方奶粉中六溴环十二烷含量提供可靠方法,为六溴环十二烷的监测提供帮助。

参考文献

- [1] 武彤, 杨妹, 李茜茜, 等. 六溴环十二烷(HBCDs)异构体及对映体的植物富集、传输、修复及毒性研究进展[J]. 环境化学, 2024, 43(1): 224-239.
WU T, YANG M, LI X X, et al. Research progress on plant enrichment, transportation, phytoremediation and toxicity of hexabromocyclododecane (HBCDs) diastereomers and enantiomers [J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(1): 224-239.
- [2] 邹瑜, 钟鲲, 叶靖, 等. 六溴环十二烷在聚苯乙烯保温材料中的替代进展[J]. 塑料, 2023, 52(2): 94-100.
ZOU Y, ZHONG K, YE J, et al. Substitution progress of

- hexabromocyclododecanes in polystyrene thermal insulation materials [J]. *Plastics*, 2023, 52(2): 94-100.
- [3] 宋淑玲, 马晓东. 环境-生物系统中HBCDs非对映异构体的迁移转化规律[J]. *生态毒理学报*, 2022, 17(5): 165-174.
SONG S L, MA X D. Migration and transformation rules of HBCDs diastereomers in environment-biological systems [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2022, 17(5): 165-174.
- [4] 秦晓雷. 六溴环十二烷环境污染现状及毒性研究进展[J]. *当代化工研究*, 2022, (21): 98-100.
QIN X L. Research progress on environmental pollution and toxicity of hexabromocyclododecane [J]. *Modern Chemical Research*, 2022, (21): 98-100.
- [5] 卜德志, 孙霞, 劳齐斌, 等. 六溴环十二烷环境研究进展[J]. *海洋开发与管理*, 2022, 39(1): 65-76.
BU D Z, SUN X, LAO Q B, et al. Advances in environmental studies of HBCDs [J]. *Ocean Development and Management*, 2022, 39(1): 65-76.
- [6] 卢娜, 李怡君, 王钊宁, 等. 手性新污染物HBCDs在近海生态系统中的分布、毒性效应与作用机制研究[J]. *生态毒理学报*, 2023, 18(3): 144-158.
LU N, LI Y J, WANG Z N, et al. Research advances on chiral contaminants of emerging concern HBCDs in coastal ecosystems: distribution, toxicity and mechanism [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2023, 18(3): 144-158.
- [7] QIAN Z, TANG S, LIU Z, et al. Levels, distribution and risk assessment of hexabromocyclododecane (HBCD) in fish in Xiamen, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2022, 194(5): 371.
- [8] TANG B, XIONG SM, ZHENG J, et al. Analysis of polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecanes, and legacy and emerging phosphorus flame retardants in human hair [J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127807.
- [9] 沈菲, 朱峰, 吉文亮. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定鱼肉中六溴环十二烷[J]. *环境监控与预警*, 2022, 14(5): 71-75.
SHEN F, ZHU F, JI W L. Determination of hexabromocyclododecane in fish by QuEChERS extraction-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2022, 14(5): 71-75.
- [10] 李玉芳, 宋淑玲. 全球人体六溴环十二烷的暴露研究综述 [J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(8): 52-63.
LI Y F, SONG S L. A review on human exposure to hexabromocyclododecane worldwide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(8): 52-63.
- [11] LU S, TAN Z, JIANG Y, et al. Hexabromocyclododecanes in breast milk from residents in Shenzhen, China: Implications for infant exposure [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 622-623: 1090-1097.
- [12] SHI Z, ZHANG L, ZHAO Y, et al. A national survey of tetrabromobisphenol-A, hexabromocyclododecane and decabrominated diphenyl ether in human milk from China: Occurrence and exposure assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599-600: 237-245.
- [13] 陆慧媛, 范春婷, 朱静怡, 等. 母乳化婴幼儿配方奶粉中活性营养成分的研究进展[J]. *妇儿健康导刊*, 2023, 2(24): 111-115, 118.
LU H Y, FAN C T, ZHU J Y, et al. Research progress of active nutrients in breast milk formula for infants and young children [J]. *Journal of Women and Children's Health Guide*, 2023, 2(24): 111-115, 118.
- [14] 程嘉雯, 马继平, 李爽, 等. 六溴环十二烷的样品前处理和检测方法研究进展[J]. *色谱*, 2022, 40(10): 872-881.
CHENG J W, MA J P, LI S, et al. Progress in sample pretreatment and detection methods of hexabromocyclododecanes [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2022, 40(10): 872-881.
- [15] 姚秀娟, 王书舟. QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法测定蜂蜜中11种喹诺酮类药物残留[J]. *江苏预防医学*, 2022, 33(5): 501-504, 514.
YAO X J, WANG S Z. Determination of 11 quinolones residues in honey by QuEChERS ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Jiangsu Journal of Preventive Medicine*, 2022, 33(5): 501-504, 514.
- [16] 王溪, 孙晨, 韦娟, 等. 基于EMR-Lipid净化的鱼肉中多种有机磷阻燃剂超高效液相色谱-串联质谱分析法[J]. *卫生研究*, 2022, 51(6): 1002-1010.
WANG X, SUN C, WEI J, et al. Analytical method of organophosphorus flame retardants in fish by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on EMR-Lipid purification [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2022, 51(6): 1002-1010.
- [17] KITTLAUS S, SCHIMANKE J, KEMPE G, et al. Assessment of sample cleanup and matrix effects in the pesticide residue analysis of foods using postcolumn infusion in liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(46): 8399-8410.
- [18] 张贞莹, 温蓓, 黄红林, 等. 脂环族溴代阻燃剂的生物富集、代谢及毒性效应研究进展[J]. *环境化学*, 2022, 41(5): 1480-1503.
ZHANG Z Y, WEN B, HUANG H L, et al. Research progress on bioconcentration, metabolism and toxicity of cycloaliphatic brominated flame retardant isomers [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(5): 1480-1503.