

# 冷冻辅助相分离-气相色谱-串联质谱法检测设施 蔬菜与土壤中的邻苯二甲酸酯

张丽萍<sup>1</sup>, 项亚男<sup>2</sup>, 王宗义<sup>1\*</sup>, 侯彤瑶<sup>1</sup>, 潘晓玉<sup>1</sup>, 黄漫青<sup>1</sup>

(1. 北京农学院食品科学与工程学院, 食品质量安全北京实验室, 农产品有害微生物及农残安全检测与控制北京市重点实验室, 北京 102206; 2. 北京市密云区市场监督管理局, 北京 101500)

**摘要: 目的** 建立气相色谱-串联质谱法检测蔬菜和土壤中 16 种邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)的分析方法。**方法** 蔬菜、土壤样品加入同位素内标, 经水分散、正己烷超声提取、超低温冷冻辅助相分离和减压浓缩, 以 HP-5MS UI 柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)气相色谱分离, 串联质谱多重反应监测模式进行检测。

**结果** 该方法在考察浓度范围(5~400 ng/mL)内 16 种 PAEs 线性良好,  $r > 0.994$ ; 蔬菜和土壤中 PAEs 对应检出限为 1.2~21.5 μg/kg 和 1.0~40.4 μg/kg, 定量限为 3.9~65.0 μg/kg 和 3.6~110.5 μg/kg, 回收率为 71.72%~111.98% 和 67.17%~114.9%, 相对标准偏差为 0.19%~11.22% 和 0.13%~11.03%; 实际样品的检测显示, 北京某蔬菜基地某设施土壤和蔬菜中有 11 种 PAEs 检出, 其中土壤中 PAEs 含量明显高于蔬菜, 土壤与蔬菜中 PAEs 含量显著正相关。**结论** 该方法简便、准确、检出限低, 能有效防止样品处理中接触材料的 PAEs 污染, 可满足蔬菜、土壤中 PAEs 监测的需要。

**关键词:** 蔬菜; 土壤; 邻苯二甲酸酯; 气相色谱-串联质谱法

## Detection of phthalates in vegetables and soil in facilities by freezing-assisted phase separation-gas chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Li-Ping<sup>1</sup>, XIANG Ya-Nan<sup>2</sup>, WANG Zong-Yi<sup>1\*</sup>, HOU Tong-Yao<sup>1</sup>,  
PAN Xiao-Yu<sup>1</sup>, HUANG Man-Qing<sup>1</sup>

(1. College of Food Science and engineering, Beijing University of Agriculture, Beijing Key Laboratory of Detection and Control of Spoilage Microorganisms and Pesticide Residues in Agricultural Products, Beijing 102206, China;  
2. Beijing Miyun District Administration for Market Regulation, Beijing 101500, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for determination of 16 phthalate esters (PAEs) in vegetables and soil by freezing-assisted phase separation-gas chromatography tandem mass spectrometry. **Methods** The vegetables and soil samples were spiked with isotope internal standard and dispersed with water, and then extracted by ultrasonic extractor with n-hexane as extractant. The samples extracts were separated with ultra-low temperature freezing assistance and were concentrated with rotating evaporator, and then separated by gas chromatography on a HP-5MS UI column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) and detected by tandem mass spectrometry with the multiple reaction monitoring mode. **Results** The 16 PAEs had good linearity in the concentration range (5~400 ng/mL), and  $r > 0.994$ . The limits

基金项目: 食品质量安全北京实验室项目(PXM2017-014207-000038)

Fund: Supported by Beijing Laboratory for Food Quality and Safety (PXM2017-014207-000038)

\*通讯作者: 王宗义, 副教授, 博士, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: wangzongyi001@sina.com

\*Corresponding author: WANG Zong-Yi, Associate Professor, Ph.D, College of Food Science and Engineering, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China. E-mail: wangzongyi001@sina.com

of detection (LODs) were 1.2–21.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 1.0–40.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the limits of quantitation (LOQs) were 3.9–65.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 3.6–110.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the recoveries were 71.72%–111.98% and 67.17%–114.9% with the relative standard deviations of 0.19%–11.22% and 0.13%–11.03% ( $n=6$ ) for the vegetables and soil samples, respectively. Examination of actual samples showed that 11 kinds of PAEs were detected in the soil and vegetables of a facility in a Beijing vegetable base. The PAEs content in the soil was significantly higher than that in vegetables, and the PAEs content in the soil and vegetables was significantly positively correlated. **Conclusion** This method is simple, accurate and has low detection limit, which can effectively prevent PAEs contamination of contact materials during sample processing, and can meet the needs of PAEs monitoring in vegetables and soil.

**KEY WORDS:** vegetables; soil; phthalate acid esters; gas chromatography-tandem mass spectrometry

## 1 引言

邻苯二甲酸酯(phthalate acid esters, PAEs)是一类与人们联系紧密、具有生殖毒性和致癌作用的环境激素<sup>[1,2]</sup>, 水体<sup>[3]</sup>、空气<sup>[4]</sup>、食品<sup>[5]</sup>及各类食品接触物<sup>[6]</sup>中都有不同程度的检出。近年来设施土壤和蔬菜中的 PAEs 污染也开始受到人们的关注<sup>[7-9]</sup>, 由梁浩花等<sup>[10]</sup>对某设施蔬菜基地 PAEs 污染的健康风险评价显示, 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)污染已经超过了 PAEs 的推荐水平, 应引起重视。因此, 建立土壤和蔬菜中 PAEs 方便适用的检测方法, 对相关食品质量安全评价具有实际意义。

关于 PAEs 的检测, 主要有色谱法、光谱法和电化学法<sup>[11]</sup>, 但就环境、食品样品而言, 由于样品基质较为复杂, 色谱-质谱联用技术是目前检测 PAEs 的主要方法, 如气相色谱-质谱法(gas chromatography-tandem spectrometry, GC-MS)<sup>[12,13]</sup>、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)<sup>[14]</sup>和液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)<sup>[15]</sup>等。但由于 PAEs 的检测容易受到接触材料等的污染, 对净化产品材质的要求较高, 如使用玻璃柱管固相萃取柱<sup>[12]</sup>等, 成本较高, 因此适宜的样品处理方法是检测 PAEs 的关键之一。

本研究使用稳定同位素标记 PAEs 为内标, 以正己烷为提取溶剂, 低温冷冻辅助相分离, 全程玻璃器皿中操作提取, 以期避免样品处理过程中的 PAEs 污染, 为测定蔬菜 and 土壤中 PAEs 提供新方法。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料、试剂与仪器

土壤样品 3 个, 茎叶蔬菜样品 6 个, 包括茴香、生菜、蒿子秆、芹菜、菠菜和圆白菜; 瓜果蔬菜 3 个, 包括西葫芦、黄瓜和南瓜, 根块蔬菜 1 个为水萝卜, 均采集于北京密云区河南寨镇某蔬菜基地大棚。

16 种邻苯二甲酸酯正己烷混合标准溶液、16 种稳定

同位素标记邻苯二甲酸酯正己烷混合内标溶液(浓度分别为 1000 mg/L 和 10 mg/L, 美国 o2si 公司溶剂), 具体名称和缩写见表 1。标准溶液和内标溶液, 使用色谱纯正己烷(美国 J.T. Baker 公司)逐级稀释至所需浓度。

7890A-7000C 气相色谱-串联质谱仪(美国安捷伦科技有限公司); BJ-150 多功能粉碎机(德清拜杰电器有限公司); MS3 基本型 旋涡混匀器[艾卡(广州)仪器设备有限公司]; KQ-500DE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); 5810R 高速冷冻离心机(德国 Eppendorf 公司); DTY-86-340-LA 超低温冰箱(北京德天佑科技有限公司); RE-2000B 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 样品预处理

采集的土壤样品, 去除砂石, 四分法取样 500 g, 用不锈钢样品粉碎机中粉碎混匀, 于玻璃平皿中室温储藏备用; 蔬菜样品经不锈钢多功能粉碎机均质成浆状或糊状, 取 50~100 g 于玻璃平皿中 4  $^{\circ}\text{C}$  临时储藏备用。

#### 2.2.2 提取

准确称取土壤样品 2 g, 蔬菜样品 5 g, 于具塞锥形瓶中, 加入 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合内标 25  $\mu\text{L}$ 、纯水 5 mL, 手工震荡 1 min。加入 10 mL 正己烷, 再继续手工震荡 5 min, 于 40  $^{\circ}\text{C}$ , 功率 80% 超声波提取器中提取 30 min, 转移至 50 mL 玻璃离心管中, 1000 r/min 离心 5 min, 放入超低温冰箱中冷冻 (-46  $^{\circ}\text{C}$ ) 30 min 后, 取出, 立即将上层清液倾入 100 mL 鸡心瓶中, 于旋蒸仪上 40  $^{\circ}\text{C}$  旋蒸至近干, 加入 1 mL 正己烷, 涡旋混合 30 s, 用玻璃吸管转移至进样瓶中, 待测。

#### 2.2.3 仪器条件

色谱条件: HP-5MS UI 色谱柱(30 m  $\times$  250  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ ); 进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ; 程序升温为 60  $^{\circ}\text{C}$  保持 1 min, 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 220  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 1 min, 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 250  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 1 min, 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 255  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 1 min; 再以 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 290  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 3 min; 载气为氦气, 流速为 1.0 mL/min; 不分流进样, 进样量 1  $\mu\text{L}$ 。

质谱条件: 电子轰击(EI)离子源, 70 eV, 离子源温度为 230  $^{\circ}\text{C}$ , 传输线温度为 280  $^{\circ}\text{C}$ , 溶剂延迟时间为 5 min,

灯丝电流为 35  $\mu$ A, 多重反应监测模式(multiple response monitoring mode, MRM)检测, 16 种邻苯二甲酸酯及其同位素内标的 MRM 参数见表 1。

### 3 结果与分析

#### 3.1 色谱分离与质谱检测

由于 16 种 PAEs 的 EI 质谱丰度较大的特征离子除 DMP、DPHP 外均为  $m/z$  149, 为保证检测有足够的灵敏度, 本实验使用  $m/z$  149 作母离子, 这样就使 PAEs 获得良好的色谱分离, 在本研究优化的色谱条件下 16 种 PAEs 的分离的总离子流色谱图如图 1 所示, 除 DEHP 和 DPHP 没能完全分离外, 其他 PAEs 均获得满意分离, 但 DEHP 和 DPHP 的特征离子(母离子)分别为  $m/z$ 149 和  $m/z$ 225, 质谱能够进行区分, 不影响定性、定量分析。相应优化的 MRM 参数见表 1。

#### 3.2 样品前处理

对于果蔬样品, GB/T 27417-2017<sup>[16]</sup>取 0.5 g 样品用水分散后, 再用 10 mL 正己烷超声提取, 即可直接进样分析, 较为简单, 但对于监测 ng/kg 级的 PAEs 污染时, 定量限

(0.5 mg/kg)显得不足。本研究为进一步提高检出能力, 加大样品质量至 5 g, 最终样品溶液浓缩至 1 mL, 显著提高了目标物的检出能力。提取过程中, 超声、离心后, 进行了低温冷冻固化水相, 使得相分离转移非常容易。又由于整个过程均在玻璃溶剂中进行, 不与其他材料接触, 能有效防止接触材料的 PAEs 污染。实验发现, 借助 GC-MS/MS 的高选择性, 土壤样品应用本处理方法同样简单有效, 无需净化处理。

#### 3.3 方法学评价

##### 3.3.1 线性关系、检出限和定量限

通过对 PAEs 浓度分别为 400、200、100、50、20、10、5 ng/mL 内标为 25 ng/mL 的系列标准溶液进行分析, 以目标物-内标物的响应比浓度比建立校正曲线, 相关系数在 0.9948~0.9998 之间, 线性良好。检出限和定量限则通过对实际样品和低浓度的加标样品的实际检测, 按 GB/T 27417-2017<sup>[16]</sup>方法以 3 倍和 10 倍信噪比计算而得, 蔬菜中 PAEs 检出限为 1.2~21.5  $\mu$ g/kg, 定量限为 3.9~65.0  $\mu$ g/kg, 土壤中 PAEs 检出限为 1.0~40.4  $\mu$ g/kg, 定量限为 3.6~110.5  $\mu$ g/kg, 详细数据见表 2。

表 1 16 种邻苯二甲酸酯及其内标化合物的 MRM 参数  
Table 1 MRM parameters of 16 PAEs and their internal standard compounds

目标物	母离子	子离子	碰撞能
邻苯二甲酸二甲酯(DMP)(7.751 <sup>a</sup> )	163	77, 92	27, 34
DMP-D4(7.740)	167	81,96	30,35
邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)(8.611), 邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)(10.337), 邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)(11.069), 邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯(di (2-methoxyethyl) phthalate, DMEP)(11.396), 邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(di (4-methyl-2-pentyl) phthalate, BMPP)(12.141), 邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(di (2-ethoxy) ethyl phthalate, DEEP)(12.452), 邻苯二甲酸二戊酯(diamyl phthalate, DPP)(12.817), 邻苯二甲酸二己酯(dihexyl phthalate, DHXP)(14.932), 邻苯二甲酸丁基苯基酯(butyl benzyl phthalate, BBP)(15.071), 邻苯二甲酸(2-丁氧基)乙酯((2-butoxy) ethyl phthalate, DBEP)(16.538), 邻苯二甲酸二环己酯(dicyclohexyl phthalate, DCHP)(17.245), 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(di (2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)(17.553), 邻苯二甲酸二正辛酯(di- <i>n</i> -octyl phthalate, DNOP)(20.834), 邻苯二甲酸二壬酯(dinonyl phthalate, DNP)(24.603)	149	65, 93	28, 18
DEP-D4(8.602), DIBP-D4(10.322), DBP-D4(11.058), DMEP-D4(11.385), BMPP-D4(12.126), DEEP-D4(12.440), DPP-D4(12.804), DHXP-D4(14.918), BBP-D4(15.054), DBEP-D4(16.524), DCHP-D4(17.226), DEHP-D4(17.539), DNOP-D4(20.816), DNP-D4(24.593)	153	69,97	26,19
邻苯二甲酸二苯酯 DPHP(17.678)	225	77, 141	26, 19
DPHP-D4(17.668)	229	77,145	28,20

注: <sup>a</sup> 为保留时间。

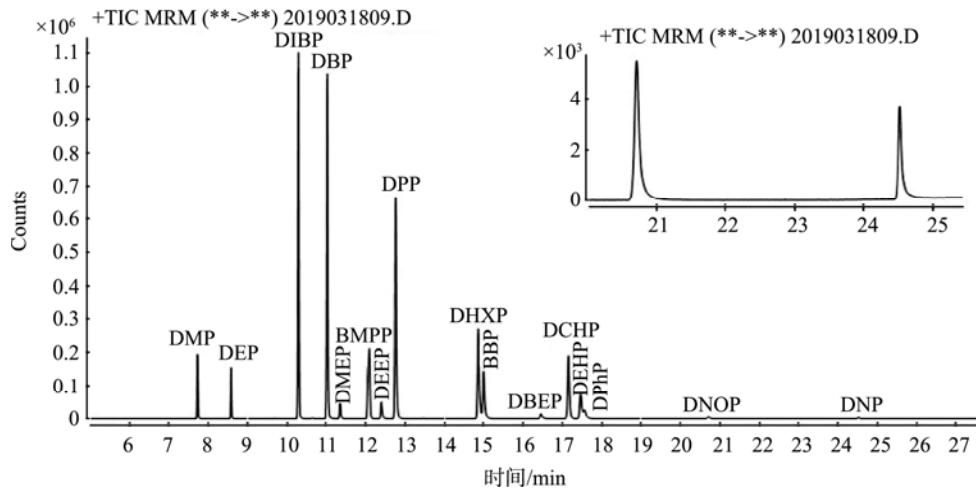


图 1 16 种 PAEs 的 MRM 总离子流选择离子色谱图

Fig.1 Total ion chromatography of MRM of 16 PAEs

表 2 线性方程、检出限及定量限

Table 2 Linear equations, limits of detection and limits of quantitation

名称	线性方程	相关系数	检出限/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量限/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
BBP	$Y=0.856919X-0.244067$	0.9992	2.8a, 1.1b	11.9a, 9.6b b
BMPP	$Y=1.091373X-0.388424$	0.9995	3.9 a, 5.1 b	10.7 a, 16.8 b
DBEP	$Y=0.962727X-0.564240$	0.9996	4.6 a, 1.2b	15.9 a, 4.1 b
DBP	$Y=1.236152X-0.450524$	0.9991	21.5 a, 40.4 b	65.0 a, 110.5 b
DCHP	$Y=1.005123X-0.580575$	0.9988	4.1 a, 10.9 b	17.6 a, 33.0 b
DEEP	$Y=1.276124X-0.692085$	0.9986	1.4 a, 1.0 b	4.2 a, 4.0 b
DEHP	$Y=0.393793X-0.205841$	0.9989	2.2 a, 30.3 b	34.6 a, 100.9 b
DEP	$Y=1.034231X-0.316643$	0.9998	2.1 a, 3.5 b	7.6 a, 10.3 b
DHXP	$Y=1.015720X-0.556773$	0.9992	2.0 a, 4.6 b	7.0 a, 11.9 b
DIBP	$Y=1.170966X-0.423652$	0.9995	1.4 a, 10.9 b	15.6 a, 30.3 b
DMEP	$Y=1.144249X-0.298612$	0.9991	1.2 a, 1.0 b	5.0 a, 3.6 b
DMP	$Y=1.077078X-0.311414$	0.9996	2.0 a, 4.8 b	7.0 a, 11.0 b
DNOP	$Y=1.238365X-0.780762$	0.9948	1.7 a, 1.9 b	3.9 a, 4.0 b
DNP	$Y=1.074901X-0.399482$	0.9988	1.2 a, 2.0 b	4.3 a, 7.6 b
DPHP	$Y=1.179321X-0.699149$	0.9963	2.6 a, 6.5 b	8.5 a, 20.9 b
DPP	$Y=1.245184X-0.596526$	0.9992	1.4 a, 3.6 b	4.2 a, 10.8 b

注: a 蔬菜, b 土壤。

### 3.3.2 准确度和精密度

根据蔬菜样品和土壤样品 PAEs 本底含量值, 蔬菜样品(以黄瓜为代表)和土壤样品分别进行 3 水平 6 重复的加标回收实验, 计算回收率和标准偏差, 用来评价方法的准确度和精密度。加标水平和结果见表 3, 蔬菜样品的回收率为 71.72%~119.8%, 相对标准偏差为 0.19%~11.22%。土壤样品的回收率为 67.17%~114.9%, 相对标准偏差为 0.13%~11.03%。

### 3.4 实际样品的测定

应用本法, 对北京密云区河南寨镇某蔬菜基地的 3 个土壤样品、6 个茎叶蔬菜样品、3 个瓜果蔬菜和 1 个根块蔬菜, 进行实际检测, 每个样品重复测定 2 次, 检测结果列于表 4(根块蔬菜只有 1 个且 PAEs 含量在茎叶蔬菜、瓜果蔬菜的含量范围内, 表中未予列出)。结果有

11 种 PAEs 检出, 土壤中 PAEs 总平均值明显高于蔬菜; 将土壤中各 PAEs 含量与对应茎叶蔬菜、瓜果蔬菜中 PAEs 含量进行回归, 结果显示土壤与蔬菜中 PAEs 含量显著正相关, 相关系数分别为 0.9756 和 0.9905, 见图 2。

## 4 结论

本研究建立了稳定同位素稀释, 超声波提取, 冷冻辅助分离, 气相色谱-串联质谱测定蔬菜与土壤中 PAEs 的新方法。该方法样品前处理简便, 相分离容易, 能有效防止样品处理中接触材料的 PAEs 污染, 检出限低, 重复性好, 可满足土壤和蔬菜中 PAEs 污染监测的需要。实际样品检测显示该设施土壤中的 PAEs 含量明显高于蔬菜, 土壤与蔬菜中 PAEs 含量有显著相关性。

表 3 蔬菜及土壤中 16 种邻苯二甲酸酯的回收率和精密度( $n=6$ )  
Table 3 Recovery and precision of 16 PAEs in vegetables and soil ( $n=6$ )

名称	本底浓度/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	添加水平/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	测定值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率/%	相对标准偏差/%
BBP	1.552a	2, 10, 20	3.06, 9.28, 17.67	75.25, 77.27, 80.61	2.84, 2.40, 5.38
	4.565b	10, 50, 100	13.68, 45.40, 94.05	91.19, 81.66, 89.49	2.17, 2.37, 1.57
BMPP	1.833 a	2, 10, 20	3.36, 10.14, 19.23	76.30, 83.09, 87.01	5.10, 1.78, 7.13
	4.565 b	10, 50, 100	13.68, 45.40, 94.05	91.19, 81.66, 89.49	2.17, 2.37, 1.57
DBEP	0 a	2, 10, 20	1.51, 10.83, 19.23	75.60, 108.3, 96.14	4.90, 5.41, 5.95
	0 b	10, 50, 100	10.12, 46.39, 87.07	101.2, 92.79, 87.07	1.87, 3.77, 3.43
DBP	14.17 a	2, 10, 20	15.77, 25.06, 30.09	80, 111.9, 79.60	0.19, 0.25, 5.74
	25.86 b	10, 50, 100	37.22, 68.39, 107.34	113.6, 85.05, 81.48	0.13, 4.74, 2.72
DCHP	2.720 a	2, 10, 20	4.53, 10.37, 18.13	90.35, 76.48, 77.05	3.33, 5.57, 4.90
	6.020 b	10, 50, 100	14.58, 46.29, 88.14	85.64, 80.53, 82.12	1.62, 3.66, 4.31
DEEP	0 a	2, 10, 20	2.40, 10.43, 18.30	119.8, 104.3, 91.50	4.52, 7.20, 4.67
	0 b	10, 50, 100	11.40, 47.87, 87.11	114.0, 95.73, 87.11	2.39, 2.20, 3.28
DEHP	23.38 a	2, 10, 20	25.15, 33.85, 41.60	88.45, 104.7, 91.12	0.99, 6.51, 2.02
	45.68 b	10, 50, 100	56.99, 98.87, 128.2	113.6, 106.5, 82.52	0.66, 6.70, 11.03
DEP	1.888 a	2, 10, 20	3.98, 10.32, 20.01	104.6, 84.35, 90.6	9.38, 4.18, 5.56
	5.810 b	10, 50, 100	14.14, 47.40, 87.62	83.27, 83.18, 81.81	3.81, 0.78, 1.65
DHXP	2.840 a	2, 10, 20	4.29, 10.01, 17.54	72.65, 71.72, 73.51	1.94, 5.93, 6.09
	6.950 b	10, 50, 100	13.67, 46.73, 89.27	67.17, 79.57, 82.32	4.21, 8.75, 7.61
DIBP	5.217 a	2, 10, 20	7.27, 15.44, 22.47	102.6, 102.2, 86.26	1.75, 3.12, 4.24
	15.26 b	10, 50, 100	25.98, 57.06, 97.16	107.2, 83.59, 93.47	3.55, 4.04, 3.13
DMEP	0 a	2, 10, 20	1.93, 9.91, 19.25	96.45, 99.14, 96.23	4.10, 7.62, 7.58
	0 b	10, 50, 100	11.49, 46.39, 94.02	114.9, 92.78, 94.02	5.26, 3.25, 5.28
DMP	2.362 a	2, 10, 20	4.31, 11.31, 20.47	97.30, 89.49, 90.55	10.97, 5.31, 5.71
	9.092 b	10, 50, 100	16.85, 48.48, 88.51	77.56, 78.78, 79.42	5.73, 1.26, 1.01
DNOP	0 a	2, 10, 20	2.00, 9.93, 18.79	100.1, 99.26, 93.95	5.87, 8.75, 7.29
	0 b	10, 50, 100	9.63, 51.16, 94.28	93.32, 102.3, 94.28	1.53, 6.36, 6.03
DNP	0 a	2, 10, 20	1.85, 9.31, 19.95	92.35, 93.06, 99.73	6.01, 11.22, 4.83
	0 b	10, 50, 100	10.97, 43.89, 104.5	109.7, 87.77, 104.51	7.15, 2.67, 4.77
DPHP	2.973 a	2, 10, 20	4.73, 11.60, 20.56	87.85, 86.28, 89.92	4.05, 4.83, 4.89
	7.459 b	10, 50, 100	16.01, 53.66, 101.9	85.55, 92.40, 94.42	1.62, 6.95, 5.09
DPP	2.450 a	2, 10, 20	4.07, 10.19, 18.17	81.15, 77.37, 78.62	3.36, 6.06, 4.86
	6.108 b	10, 50, 100	13.72, 46.56, 91.12	76.07, 80.91, 85.02	2.78, 4.02, 2.03

注: a 蔬菜样本, b 土壤样本。

表 4 样品中 16 种邻苯二甲酸酯的含量( $n=2$ )  
Table 4 Content of 16 PAEs in samples ( $n=2$ )

PAEs	测定值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		
	土壤	茎叶蔬菜	瓜果蔬菜
BBP	3.70 <sup>a</sup> , 4.69 <sup>b</sup> , 4.03 <sup>c</sup>	1.44 <sup>a</sup> , 3.72 <sup>b</sup> , 2.20	1.25 <sup>a</sup> , 3.53 <sup>b</sup> , 2.22
BMPP	4.56 <sup>a</sup> , 4.82 <sup>b</sup> , 4.65	1.60 <sup>a</sup> , 1.89 <sup>b</sup> , 1.78	1.75 <sup>a</sup> , 2.99 <sup>b</sup> , 2.30
DBEP	—	—	—
DBP	22.77 <sup>a</sup> , 25.86 <sup>b</sup> , 24.88	15.73 <sup>a</sup> , 25.52 <sup>b</sup> , 22.52	5.35 <sup>a</sup> , 24.30 <sup>b</sup> , 14.83
DCHP	7.33 <sup>a</sup> , 12.49 <sup>b</sup> , 9.24	— <sup>a</sup> , 14.53 <sup>b</sup> , 8.17	— <sup>a</sup> , 17.29, 10.85
DEEP	—	—	—
DEHP	42.54 <sup>a</sup> , 55.23 <sup>b</sup> , 47.91	28.99 <sup>a</sup> , 53.18 <sup>b</sup> , 39.51	33.71 <sup>a</sup> , 62.32, 45.85
DEP	4.86 <sup>a</sup> , 5.26 <sup>b</sup> , 5.01	2.19 <sup>a</sup> , 4.03 <sup>b</sup> , 2.77	2.13 <sup>a</sup> , 4.97, 3.12
DHXP	7.08 <sup>a</sup> , 7.86 <sup>b</sup> , 7.38	2.77 <sup>a</sup> , 3.78 <sup>b</sup> , 3.04	3.90 <sup>a</sup> , 4.90, 4.32
DIBP	11.77 <sup>a</sup> , 15.26 <sup>b</sup> , 13.76	2.82 <sup>a</sup> , 13.97 <sup>b</sup> , 7.42	6.45 <sup>a</sup> , 11.05, 8.27
DMEP	—	—	—
DMP	6.78 <sup>a</sup> , 8.52 <sup>b</sup> , 7.37	2.64 <sup>a</sup> , 6.72 <sup>b</sup> , 4.09	2.48 <sup>a</sup> , 6.58, 3.90
DNOP	—	—	—
DNP	—	—	—
DPHP	7.46, 9.79, 8.28	1.58, 4.99, 3.10	5.29, 7.69, 6.40
DPP	6.08, 6.65, 6.28	2.44, 4.05, 3.01	2.40, 3.33, 2.76
总平均	138.8	97.6	104.8

注: a.最低值; b.最高值; c.平均值。

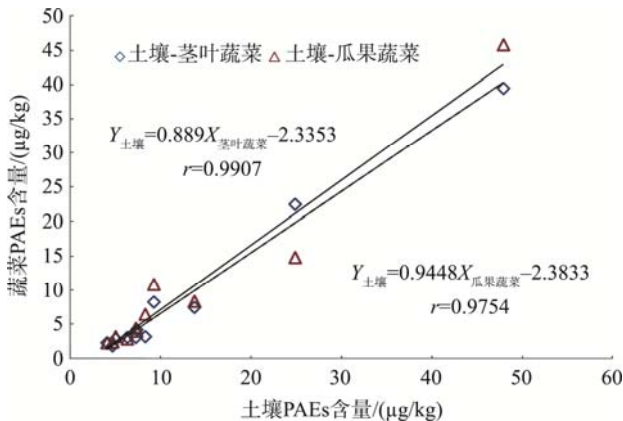


图 2 土壤与蔬菜中 PAEs 含量相关图

Fig.2 Correlation graph of PAEs content between soil vegetables

## 参考文献

- 李玉秋, 马明月. 邻苯二甲酸酯对胚胎发育毒作用及其机制的研究进展[J]. 环境与职业医学, 2016, 33(6): 606–609.  
Li YQ, Ma MY. Advances on effects of phthalate acid esters on development of embryos and related mechanism [J]. J Environ Occup Med, 2016, 33(6): 606–609.
- 曹龙, 张朝升, 陈秋丽, 等. 邻苯二甲酸酯的环境污染和生态行为及毒理效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(2): 34–46.  
Cao L, Zhang CS, Chen QL, *et al.* Progress in the study of environmental pollution and ecological behavior and toxicological effects of phthalate ester [J]. Asian J Ecotoxicol, 2018, 13(2): 34–46
- 朱冰清, 高占啟, 胡冠九, 等. 太湖重点区域水环境中邻苯二甲酸酯的污染水平及生态风险评价[J]. 环境科学, 2018, 39(8): 3614–3621.  
Zhu BQ, Gao ZQ, Hu GJ, *et al.* Contamination levels and ecological risk assessment of phthalate esters in the aquatic environment of key areas of Taihu lake [J]. Environ Sci, 2018, 39(8): 3614–3621.
- 黄伟, 淡默, 舒木水, 等. 空气中邻苯二甲酸酯分布特征与人群暴露研究进展[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(4): 345–354.  
Huang W, Dan M, Shu MS, *et al.* Research advance on distribution characteristics of and population exposure to phthalates in air [J]. J Environ Occup Med, 2019, 36(4): 345–354.
- 马蒙蒙, 王宗义, 贾明宏, 等. 超低温冷冻除脂-气相色谱串联质谱法检测食用植物油中 21 种邻苯二甲酸酯[J]. 食品工业科技, 2018, 39(12): 271–274, 300.  
Ma MM, Wang ZY, Jia MH, *et al.* Determination of 21 phthalic acid esters in edible vegetable oils by gas chromatography – tandem mass spectrometry with removing fat through ultra low temperature freezing [J]. Sci Technol Food Ind, 2018, 39(12): 271–274, 300.
- 王春, 翟俊峰, 黄雪梅, 等. 基于超分子溶剂分散液微萃取技术测定

- 食品接触材料中8种邻苯二甲酸酯的迁移量[J]. 质谱学报, 2019, 40(1): 21-31.
- Wang C, Zhai JF, Huang XM, *et al.* migration of 8 phthalic acid esters from food contact materials by supermolecular solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2019, 40(1): 21-31.
- [7] 陈佳祎, 李成, 栾云霞, 等. 北京设施蔬菜基地蔬菜中邻苯二甲酸酯残留特征分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4432-4437.
- Chen JY, Li C, Luan YX, *et al.* Pollution characteristics and pollution level of phthalic acid ester in soils of facility vegetable bases of Beijing [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(11): 4432-4437.
- [8] 冯艳红, 张亚, 郑丽萍, 等. 江苏省不同地区设施菜地土壤-蔬菜中邻苯二甲酸酯分布特征[J]. 生态与农村环境学报, 2017, 33(4): 308-316.
- Feng YH, Zhang Y, Zheng LP, *et al.* Distribution characteristics of phthalic acid esters in soil and vegetables under greenhouse in different areas of Jiangsu province, China [J]. J Ecol Rurl Environ, 2017, 33(4): 308-316.
- [9] 李米, 蔡全英, 曾巧云. 绿色食品和有机食品蔬菜基地土壤和蔬菜中邻苯二甲酸酯的分布特征[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(19): 10189-10191.
- Li M, Cai QY, Zeng QY, *et al.* Occurrence of phthalic acid esters in soils and vegetables from green food and organic vegetable fields [J]. J Anhui Agric Sci, 2010, 38(19): 10189-10191.
- [10] 梁浩花, 王亚娟, 陶红, 等. 银川市东郊设施蔬菜基地土壤中邻苯二甲酸酯污染特征及健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2018, 38(9): 3703-3713.
- Liang HH, Wang YJ, Tao H, *et al.* Pollution characteristics of phthalate esters in soils of facility vegetable bases and health risk assessment in eastern suburb of Yinchuan [J]. Acta Sci Circumstant, 2018, 38(9): 3703-3713.
- [11] 黄海智, 叶兴乾, 盛华栋, 等. 食品中邻苯二甲酸酯的前处理及检测技术研究进展[J]. 分析试验室, 2019, 38(1): 119-124.
- Huang HZ, Ye XQ, Sheng HD, *et al.* Advances on the development of pretreatment and detection techniques for analysis of phthalate esters in food [J]. Chin J Anal Lab, 2019, 38(1): 119-124.
- [12] GB 5009.271-2016 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
- GB 5009.271-2016 National food safety standard-Determination of phthalates in food [S].
- [13] 郭浩楠, 凌云, 李玉玉, 等. GC-MS法检测谷类、根茎类蔬菜中24种邻苯二甲酸酯[J]. 食品科学, 2013, 34(16): 164-168.
- Guo HN, Ling Y, Li YY, *et al.* Determination of 24 phthalate ester plasticizers in cereals and root vegetables by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Sci, 2013, 34(16): 164-168.
- [14] 彭祎, 王璐, 罗铭, 等. 气相色谱-串联质谱法测定蔬菜和土壤中17种邻苯二甲酸酯[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(11): 1505-1510.
- Peng Y, Wang L, Luo M, *et al.* GC-MS/MS determination of 17 phthalic acid esters in vegetables and soils [J]. PTCA (PART B: Chem Anal), 2015, 51(11): 1505-1510.
- [15] 薄艳娜, 李蓉, 张朋杰, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定焙烤食品及其塑料包装中31种邻苯二甲酸酯[J]. 色谱, 2016, 34(9): 868-879.
- Bo YN, Li R, Zhang PJ, *et al.* Determination of 31 phthalate esters in baked foods and plastic packaging materials by high performance chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2016, 34(9): 868-879.
- [16] GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南[S].
- GB/T 27417-2017 Conformity assessment-Guidance on validation and verification of chemical analytical methods [S].

(责任编辑: 陈雨薇)

## 作者简介

张丽萍, 硕士, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 630865269@qq.com

王宗义, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品检验。

E-mail: wangzongyi001@sina.com