

《土壤中 6 种邻苯二甲酸酯残留量的测定气  
相色谱-质谱法》农业行业标准征求意见稿  
编制说明

江苏省农业科学院农产品质量安全与营养研究所

二〇一九年十二月

## 一、标准制定工作概况

### （一）任务来源

《农业部关于支付 2017 年农产品质量安全监管专项经费等项目资金的通知》农财发[2017]38 号第 57 条制定农业土壤中 PAEs 残留的气相色谱-质谱检测方法，标准主要起草单位为江苏省农业科学院农产品质量安全与营养研究所。标准起草首席专家为余向阳研究员。

### （二）编写人员与分工

本标准主要完成人：余向阳、陈小龙、程金金等。项目技术负责人余向阳全程指导标准的制定，任务负责人陈小龙及其他人员负责土壤中邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸二正丁酯（DBP）、邻苯二甲酸丁基苄基酯（BBP）、邻苯二甲酸二（2-乙基）己酯（DEHP）、邻苯二甲酸二正辛酯（DnOP）共 6 种（PAEs）残留量的测定、文献资料整理、土壤样品收集、标准参数的设计与论证、标准的起草、征求意见、送审、修改、审定、报批等工作。

### （三）标准起草的背景与意义

由于农用地膜、肥料、城市污泥和污水的直接施用以及大气沉降等因素，PAEs 已成为我国农业土壤中含量最高的半挥发性有机污染物之一（Cai et al., 2008; Zen g et al., 2008）。农业土壤中的 PAEs 不仅影响土壤质量，导致土壤酶活性和微生物多样性的降低（Chen et al., 2013; Wan g et al., 2016），还会危害作物生长和农产品品质（Ma et al., 2015a; Zhan g et al., 2016）。此外，农业土壤中的 PAEs 还可以被植物

吸收富集，通过食物链途径危害人体健康（Shen et al., 2013; Ma et al., 2015b）。PAEs 对人体健康的危害主要表现为环境激素作用，可在极低的浓度下干扰人的内分泌系统，导致内分泌紊乱、生殖机能失常等。同时某些 PAEs 化合物对人体还具有肝肾毒性、神经毒性和“三致”作用（Piersma et al., 2000; Power and Mc gau gh, 2002; Robert, 2009）。土壤 PAEs 残留污染问题已经引起我国学者的普遍关注，全国多个地区都已开展了土壤中 PAEs 残留调查（Niu et al., 2014; Zhan g et al., 2015; Sun et al., 2016），调查显示这 6 种 PAEs 在我国土壤中普遍检出且含量较高，其总浓度范围为 0.7-58 mg/kg 之间。针对 PAEs 污染，美国、欧盟、世界卫生组织、日本与中国都先后将 DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DnOP 共 6 种 PAEs 列入“优先控制污染物名单”。

随着国内外对 PAEs 重视程度的不断加大，欧盟、美国以及中国已经制定了很多相关测试标准，用于纺织品、化妆品、食品等基质中 PAEs 的测定。然而，针对农业土壤中的 PAEs，相应的检测方法标准几乎为空白，这严重阻碍了我国农业土壤中 PAEs 残留监测分析、风险评估等工作的开展。由于不同人员采用不同的测定方法，导致难以对现有调查数据进行深入比对和挖掘。因此，标准化的土壤中 PAEs 残留检测方法亟待制定。

#### （四）主要标准研制过程

本标准起草人通过查阅相关资料和文献，结合实验室条件和已有工作基础，以及本方法的技术特点，对 3 种典型土壤样品进行了大量的室内回收率和精密度实验分析，建立了土壤中 6 种 PAEs 残留量测

定的气相色谱-质谱检测方法。

为进一步推动土壤中 6 种 PAEs 残留量的测定-气相色谱质谱法在生产和质检中的应用，进一步规范操作步骤、提高结果可比性，2017 年向农业农村部提出了标准制定建议与申请，并获得农业行业标准立项支持，主要工作过程如下：

2017 年 9 月-2018 年 3 月，成立了余向阳研究员为标准首席专家的标准起草小组，负责标准起草、验证、征求意见等工作；启动制标程序，着手调研与资料收集，标准编制小组查阅收集了国内外相关方法、论文等资料文献，比较研究了国内外的不同测定方法的优缺点，为本标准制定提供了基础资料支撑；

2018 年 4 月-2018 年 9 月，在大量方法精密度、准确度实验的基础上，编制《土壤中 6 种 PAEs 残留量测定的气相色谱-质谱检测方法》标准草案，讨论、验证与修改；

2018 年 10 月，收集有代表性的样品，分析检测，以验证标准的适用性，对标准进行试用；

2019 年 11 月至 2020 年 6 月，进行其他单位的方法验证。进行意见征求。修改《土壤中 6 种 PAEs 残留量测定的气相色谱-质谱检测方法》标准征求意见稿；

预计 2020 年 7 月，根据专家反馈意见，编制专家意见汇总处理表，修改编制说明与标准文本，形成标准送审稿和送审稿编制说明。

**二、标准编制原则和确定标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据），**

修订标准时，应增列新旧标准水平的对比；

### （一）标准编制依据和原则

本标准的编写制定过程中以提高方法选择性、精密度、准确度和分析效率，降低分析成本为总原则。力求反映科学技术的先进性和使用性能的普遍性，包括方法精密度、准确度等方面能满足要求，确保标准既保持技术上的先进性，又具有经济上的合理性。遵循了标准制定过程中的先进性、经济性和适用性原则。

在标准的制定过程中严格遵循国家有关方针、政策、法规和规章，严格执行强制性国家标准和行业标准。在 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的指导下，与同体系标准及相关的各种基础标准以及配套使用的取样、试剂规格等标准相衔接，遵循了政策协调统一性原则。

在标准制定过程中力求做到：技术内容的叙述正确无误；文字表达准确、简明、易懂，标准的构成严谨合理，内容编排、层次划分等符合逻辑与规定。

### （二）标准主要内容

通过收集、研究、比较国内外的定量测定技术方法等，研究制定适用于我国 PAEs 定量测定的气相色谱质谱法确证性检测技术，主要内容包括标准适用范围、规范性引用文件、原理、试剂、仪器设备、分析步骤、结果计算等。本标准使用气相色谱-质谱进行检测方法开发，仪器型号为安捷伦气相色谱质谱仪（Agilent 7890B-7000DMS）。

本标准方法学考察包括检测限（LOD）和定量限（LOQ）。其中 LOD 拟设定为信噪比为 3 时的样品添加浓度，LOQ 拟设定为信噪比为 10 时且回收率结果和相对标准偏差符合要求的样品添加浓度。本标准设低、中、高等 3 个添加浓度进行回收率测定。定量限以上添加浓度的回收率范围应该在 80%-130%之间，结果的变异系数应在 20% 以内。

本标准采用乙腈提取土壤中的 PAEs 残留，提取液净化、过滤后经气相色谱分离、质谱检测。采用特征选择离子监测扫描模式（SIM），以保留时间和定性离子的丰度比定性，标准样品定量离子外标法定量。确定本方法的检出限为 0.038-0.075 mg/kg，定量限为 0.125-0.250 mg/kg。并且已经进行了二家单位的方法验证，回收率与 SD 均能够满足方法的要求。

### 三、主要试验（或验证）的分析、综合报告，技术经济论证，预期的经济效果；—

#### （一）分析条件确定与优化

##### 1. 提取条件的确定

根据 PAEs 的化学性质，多种有机溶剂可作为提取剂提取土壤样品中残留的 PAEs。参考文献较多，其中魏丽琼等（2016 年）比较了乙腈、乙酸乙酯、甲醇的提取效率，发现乙腈作为萃取剂对 5 种 PAEs 都有较好的回收率。荣维广等（2018 年）比较了乙腈、乙酸乙酯、水—丙酮（体积比 1：1）和正己烷—乙醚—乙腈（体积比（5：35：40）~~44~~种提取液的提取效果。其中乙酸乙酯和正己烷—乙醚—乙腈

混合液的提取效果均比较理想，回收率也高于其他~~2~~种溶剂。但并无显著差异，基于保护环境和减少有机溶剂使用种类的目的，最终选择乙酸乙酯作为提取溶剂。综合文献比较了乙腈、乙酸乙酯和甲醇等不同溶剂的提取效果，表明以常用的溶剂乙腈作为提取剂，可得到较高的回收率，且乙腈提取液添加氯化钠盐析后，可使有机相较好地在水相中分离开来。

对于含水率较低的土壤来说，通常要在萃取剂萃取之前加水润湿样品，使样品的气孔增大，萃取剂更易进入样品进行提取。比较了 2 g 土壤样品中加入不同体积的水对 PAEs 的回收率的影响，结果表明 4 mL 超纯水，足以完全浸透土样并达到较好的回收率，并且在操作的时候可见分层，便于操作。

由于玻璃离心管容积的限制，萃取剂的用量受到限制。同时，大量使用萃取剂也将导致资源浪费和较大的安全隐患。试验比较了 2 g 土壤样品中加入不同体积乙腈提取效果，结果表明，乙腈为 5 mL 时对土壤样品中 6 种 PAEs 的回收率均较高。

此外，试验比较了不同的 NaCl 和无水 MgSO<sub>4</sub> 加入量对 PAEs 回收率的影响，表明 NaCl 和无水 MgSO<sub>4</sub> 的用量分别为 1 g 和 0.5 g 时，回收率最高，但无显著差异。

基于上述试验结果，本标准最终采用的提取方法：准确称取 2.0 g 土壤样品于 50 mL 带聚四氟乙烯衬垫的玻璃离心管中，加入 4 mL 超纯水，涡旋震荡 2 min，然后加入 5 mL 乙腈，涡旋震荡 5 min，之后再加入 0.5 g 无水 MgSO<sub>4</sub> 和 1 g NaCl，立即涡旋震荡 1 min。随后离

离心管于 3000 r/min 离心 5 min, 取上清液 2 mL 于 10 mL 离心管中, 加 300 Mg 无水 MgSO<sub>4</sub> 与 50 Mg PSA 涡旋 1 min, 离心管于 3000 r/min 离心 5 min, 离心后取上清液过 0.22 μm 有机滤膜后, 装入进样瓶待 GC-MS 分析。

## 2. GC-MS 测定条件与参数的确定

色谱柱: 石英毛细管柱 (DB-5), 30 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm, 固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷; 进样口温度为 280°C, 不分流进样; 载气为氦气, 流速 1.2 mL/min; 初始柱温 100°C, 保持 1 min, 以 15°C/min 升至 200°C, 保持 1 min, 再以 30°C/min 升至 300°C, 保持 5 min; 进样量为 1.0 μL。

质谱参考条件主要包括: 电离方式为电子轰击源 (EI); 离子源温度 300°C; 离子化能量 70 eV; 色谱与质谱接口温度 280°C; 四级杆温度 150°C; 扫描方式为选择离子扫描模式 (SIM); 溶剂延迟时间为 4 min。

在上述色谱-质谱条件下 6 种 PAEs 的出峰时间分别为 6.676 min (DMP)、7.799 min (DEP)、10.535 min (DnBP)、12.220 min (BBP)、12.878 min (DEHP) 和 13.64 min (DnOP)。6 种 PAEs 标准物质 GC-MS 选择离子色谱图如图 1 所示。

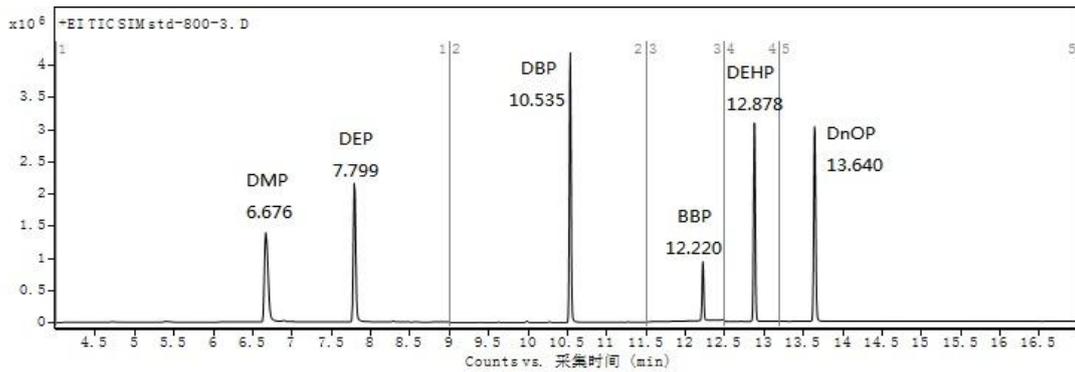


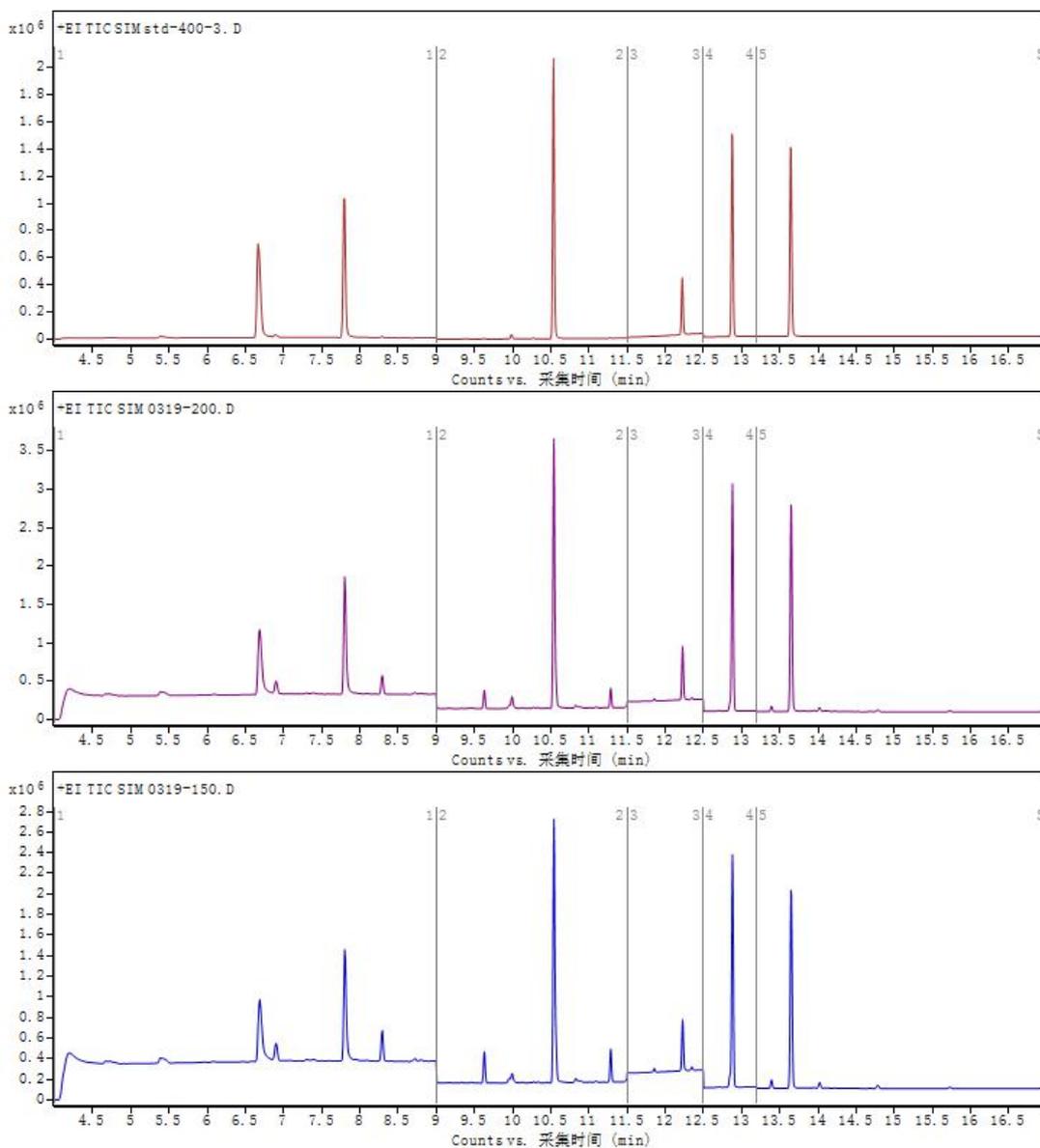
图 1 6 种 PAEs 标准物质 GC-MS 分离色谱图(0.800  $Mgmg/kg$ )

## (二) 方法的验证

### 1. 检出限与定量限

《GB 5009.271-2016 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯测定》第二法气相色谱-质谱法中 DBP 的定量限为 0.3  $Mgmg/kg$ ，其他的目标化合物定量限为 0.5  $Mgmg/kg$ 。标准溶液配制的浓度分别为 20、50、100、200、500、1000  $\mu g/L$ 。《GB/T 35104-2017 肥料中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定气相色谱-质谱法》中规定定量限为 0.1  $Mgmg/kg$ 。标准溶液配制浓度分别为 100、500、1000、2000、5000、10000  $\mu g/L$ 。在现有标准基础上，本方法按照 2 倍比例进行逐级稀释，首先考察仪器灵敏度，确定仪器的检出限与定量限。配置浓度依次为 0.400、0.200、0.150、0.100、0.050、0.020  $Mgmg/L$ ，按照 3 倍信噪比得到不同的塑化剂的检出限，按照 10 倍信噪比确定定量限。DMP、DEP、BBP 的仪器检出限为 0.030  $Mgmg/L$  定量限为 0.100  $Mgmg/L$ ，DBP、DEHP、DnOP 的仪器检出限为 0.015  $Mgmg/L$  定量限为 0.05  $Mgmg/L$ 。由于仪器的定量限为 0.050-0.100  $Mgmg/L$  并且前处理方法中有 2.5 倍稀释，因此分别在土壤样品中按仪器定量限的 2.5 倍添加 6 种 PAEs 标样，添加浓度为 0.125-0.250  $Mgmg/kg$ ，按上述方法进行提取和测定，以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比为准，确定本方法的检出限为 0.038-0.075  $Mgmg/kg$ ，定量限为 0.125-0.250  $Mgmg/kg$ 。由于我

国还未制定土壤中塑化剂限量标准，根据《GB 38400-2019 肥料中有毒有害物质的限量》要求 PAEs 的限量标准为 25 **Mgmg/kg**。本标准的定量限为 0.125-0.250 **Mgmg/kg** 能够满足检测要求。逐级稀释响应如下：



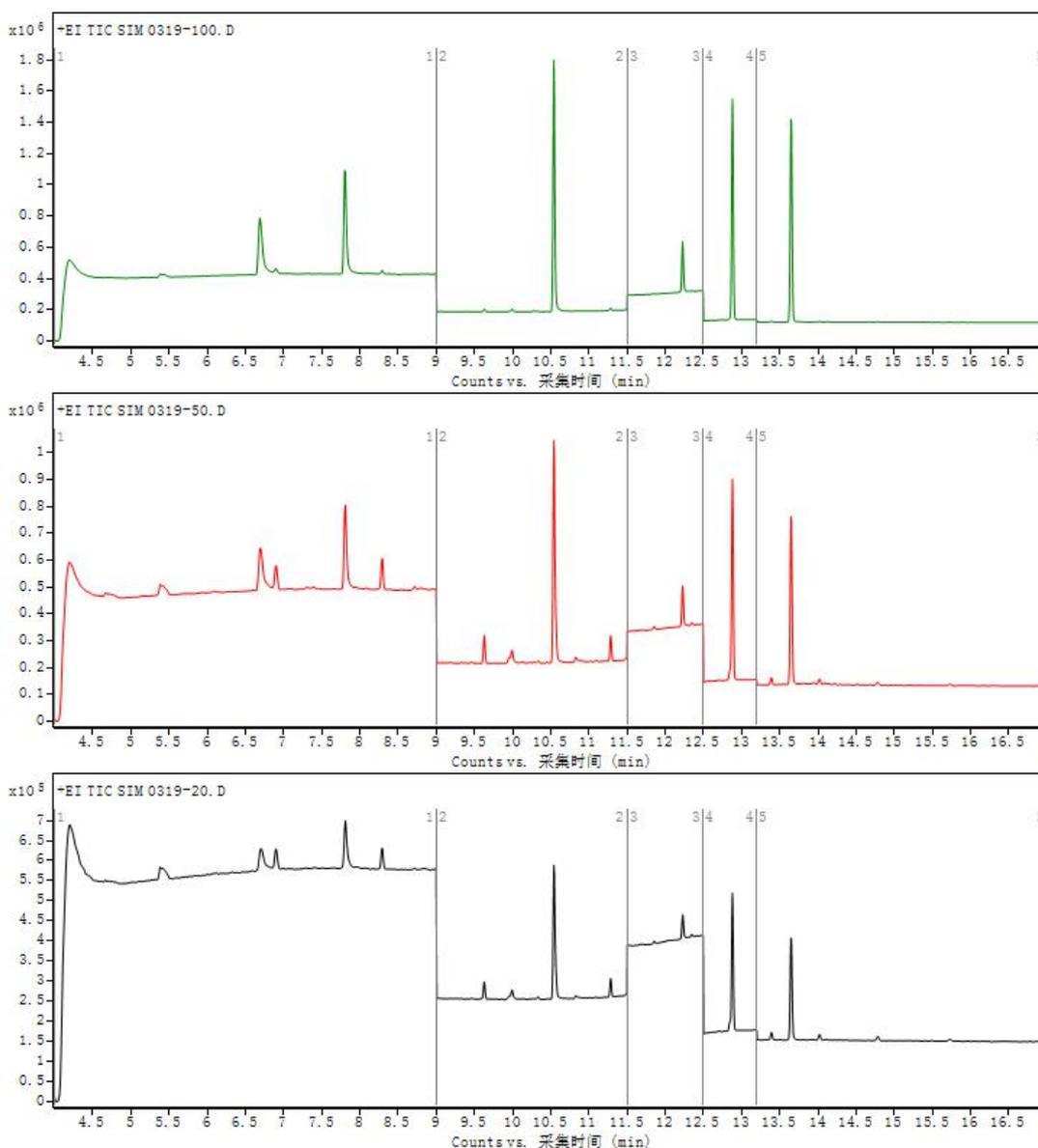


图 2 逐级稀释 PAEs 标准物质-GC-MS 色谱图 (浓度依次为 0.400、0.200、0.150、0.100、0.050、0.020  $Mgmg/L$ )

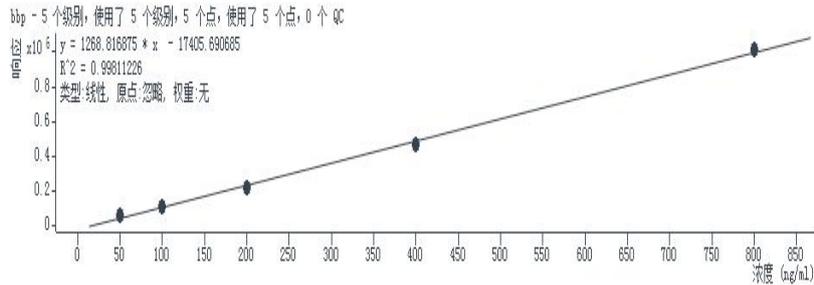
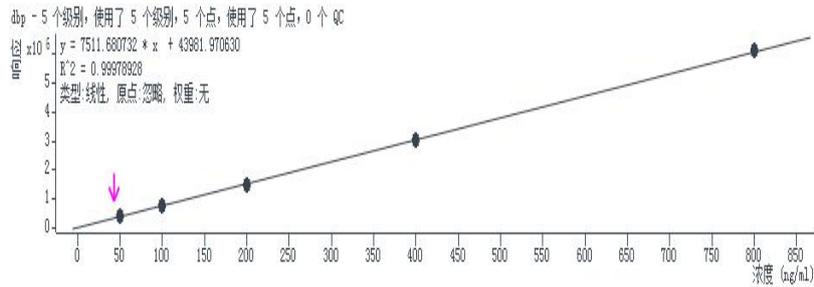
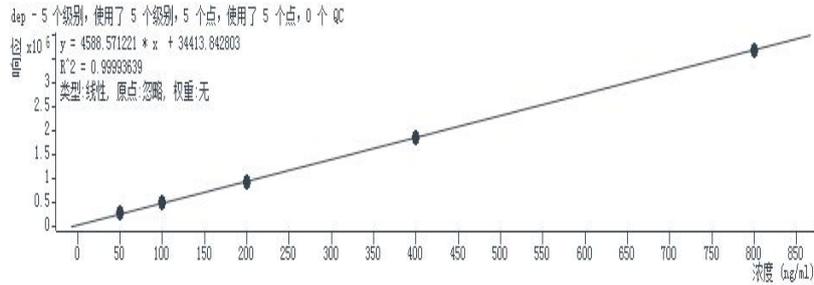
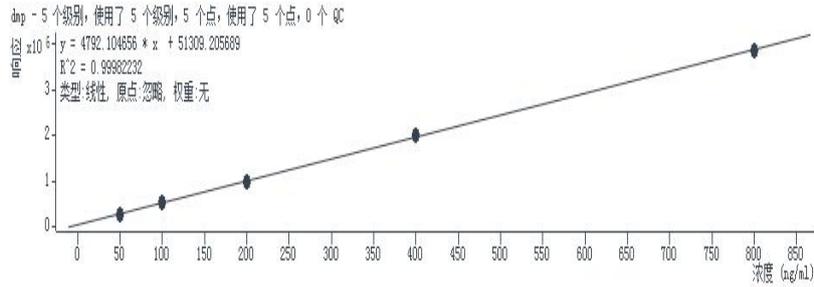
## 2. 线性范围

分别配制浓度为 0.020、0.050、0.100、0.200、0.400 和 0.800  $Mgmg/L$  的混合标准溶液，以各化合物的峰面积  $y$  与其质量浓度  $x$  ( $Mgmg/L$ ) 绘制标准曲线。6 种 PAEs 在 0.05-0.800  $Mgmg/L$  浓度范围内具有良好的线性关系，相关系数均高于 0.9977 (表 1, 图 3)。

表 1 6 种 PAEs 的线性方程及相关系数

化合物名称	线性回归方程	相关系数
-------	--------	------

邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	$y=4792x-51309$	0.9998
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	$y=4588.57x-34413$	0.9999
邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP)	$y=7511.68x-43981$	0.9997
邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)	$y=1268.8x-17405$	0.9990
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)	$y=4620.2x-24495$	0.9989
邻苯二甲酸二正辛酯 (DnOP)	$y=6441.4x-133054$	0.9977



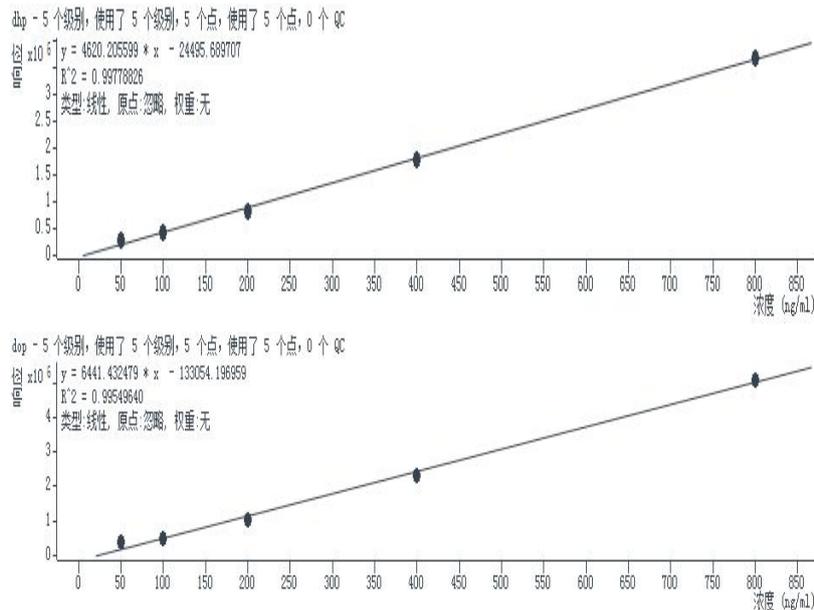


图 3 6 种 PAEs 的线性方程图 (依次为 DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DnOP)

### 3. 方法基质效应考察

样品中除目标分析物以外的组分被认为是基质, 基质产生的干扰被称为基质效应 (matrix effect, ME)。实验采用空白样品配标实验测定基质效应, 选择了我国三种典型的土壤, 每组土壤设置了五个浓度来评估该方法的基质效应 ME。并采用 QuEChERS 推荐的方法 (150 **Mgmg**/mL 无水 **MgSO<sub>4</sub>** 与 25 **Mgmg**/mL) 对提取液进行净化。

用基质效应 ME (matrix effect,  $ME = B/A \times 100\%$ ) 来衡量, 其中 B 为基质匹配标准溶液的响应值, A 表示目标物在纯溶剂中的响应值。结果如表 2 所示, 仅 DMP、DBP、DEHP 在小浓度情况下有基质增强效应, 并且通过净化后减弱。由于美国政府推荐土壤中需要控制与治理的限量标准如表 2 所示, 需要治理的限量标准最低为 2 **Mgmg**/kg, 最高为 50 **Mgmg**/kg, 浓度较大, 为了方法操作过程的简便以及方法的普适性, 采用 QuEChERS 净化方法在 0.2 **Mgmg**/kg 浓度上的可以消除基质效应影响, 能满足检测需要。

表 2 美国政府规定的土壤中 PAEs 控制标准与治理标准

化合物	控制标准 mg/kg	推荐土壤治理标准 mg/kg
DMP	0.02	2.00
DEP	0.07	7.10
DBP	0.08	8.10
BBP	1.22	50.00
DEHP	4.35	50.00
DnOP	1.20	50.00

表 3 6 种 PAEs 在不同土壤与不同浓度中的基质效应

是否净化	浓度 mg/L	土壤类型	DEP	DMP	DBP	BBP	DEHP	DnOP
净化后	0.050	潮土	110%	51%	125%	128%	229%	118%
	0.050	黑土	106%	94%	97%	120%	153%	113%
	0.050	红壤	101%	95%	101%	118%	115%	87%
	0.100	潮土	103%	80%	101%	111%	130%	92%
	0.100	黑土	101%	95%	90%	115%	114%	102%
	0.100	红壤	96%	96%	96%	108%	65%	105%
	0.200	潮土	96%	82%	95%	104%	104%	90%
	0.200	黑土	95%	94%	88%	105%	96%	95%
	0.200	红壤	90%	91%	90%	102%	55%	95%
	0.400	潮土	94%	87%	95%	105%	100%	95%
	0.400	黑土	99%	98%	98%	113%	102%	104%
	0.400	红壤	91%	91%	91%	107%	87%	101%
	0.800	潮土	105%	103%	109%	126%	119%	118%
	0.800	黑土	96%	95%	98%	116%	106%	113%
	0.800	红壤	91%	90%	91%	111%	90%	108%
未净化	0.050	潮土	101%	76%	133%	95%	271%	119%
	0.050	黑土	110%	101%	131%	118%	204%	112%
	0.050	红壤	106%	99%	157%	100%	310%	74%

0.100	潮土	96%	85%	104%	95%	156%	99%
0.100	黑土	105%	101%	113%	117%	147%	107%
0.100	红壤	99%	96%	106%	105%	171%	101%
0.200	潮土	96%	92%	101%	105%	131%	102%
0.200	黑土	100%	100%	106%	113%	125%	105%
0.200	红壤	95%	94%	95%	107%	129%	102%
0.400	潮土	103%	100%	108%	114%	125%	112%
0.400	黑土	97%	97%	99%	112%	112%	108%
0.400	红壤	96%	96%	98%	113%	116%	107%
0.800	潮土	93%	92%	95%	106%	106%	107%
0.800	黑土	98%	96%	101%	116%	111%	114%
0.800	红壤	95%	95%	98%	116%	112%	114%

#### 4. 方法精密度与准确度

以 3 种性质差异大且不含 PAEs 残留的土壤作为基质，根据方法的定量限为 0.125-0.250  $\text{Mgmg/kg}$ ，设置低中高三个浓度按照 0.1、0.5 和 1  $\text{Mgmg/kg}$  三个浓度水平的添加回收实验，每个样品基体、每个添加水平重复 3 次，在不同时间段重复做 3 次，共 9 次重复，回收率为 81%-129%，精密度与准确度详见表 4 和表 5。

表 4 方法的精密度汇总

化合物名称	加标水平 ( $\text{mg/kg}$ )	相对标准偏差 %
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	0.1	1.5-19
	0.5	1.6-15
	1	0.7-5.6
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	0.1	1.4-8.4
	0.5	0.5-8.6
	1	1.3-5.5
邻苯二甲酸二正丁酯 (DnBP)	0.1	5.6-15
	0.5	0.4-15
	1	1.9-14

邻苯二甲酸丁基苈基酯 (BBP)	0.1	4.1-18
	0.5	1.1-16
	1	1.8-12
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)	0.1	4.1-16
	0.5	1.2-12
	1	2.9-8.3
邻苯二甲酸二正辛酯 (DnOP)	0.1	1.5-14
	0.5	1.0-11
	1	2.0-8.6
注：源自对3种实际土壤样品9次重复测定的结果。		

表5 方法的准确度汇总

化合物名称	土壤类型	加标水平 (mg/kg)	回收率平 均值范围(%)	回收率 平均值 (%)	SD (%)
邻苯二甲酸 二甲酯 (DMP)	黑土	0.1	81-102	91	11
		0.5	99-115	109	9
		1	87-117	103	16
	红壤	0.1	70-104	85	17
		0.5	86-106	94	10
		1	100-109	103	5
	潮土	0.1	80-95	87	8
		0.5	93-102	99	5
		1	88-103	97	8
邻苯二甲酸 二乙酯 (DEP)	黑土	0.1	104-111	108	4
		0.5	105-122	113	9
		1	93-127	110	17
	红壤	0.1	97-104	100	4
		0.5	93-116	105	11
		1	100-118	108	9

	潮土	0.1	89-108	97	10
0.5		99-112	107	7	
1		96-109	103	7	
邻苯二甲酸 二正丁酯 (DnBP)	黑土	0.1	87-107	97	10
		0.5	83-104	105	20
		1	92-104	105	14
	红壤	0.1	77-84	81	4
		0.5	93-97	95	2
		1	83-104	93	11
	潮土	0.1	87-90	89	2
		0.5	79-101	87	12
		1	71-92	83	11
邻苯二甲酸 丁基苄基酯 (BBP)	黑土	0.1	102-125	112	11
		0.5	122-131	127	3
		1	116-129	122	6
	红壤	0.1	96-118	110	4
		0.5	114-123	118	3
		1	112-131	124	8
	潮土	0.1	83-97	92	3
		0.5	90-97	95	4
		1	87-102	97	7
邻苯二甲酸 二(2-乙基) 己酯 (DEHP)	黑土	0.1	101-132	116	15
		0.5	113-125	118	6
		1	105-126	115	11
	红壤	0.1	81-104	90	12
		0.5	97-116	108	9
		1	107-117	112	5
	潮土	0.1	79-96	85	9
		0.5	82-114	97	16
		1	85-108	98	12
邻苯二甲酸 二正辛酯 (DnOP)	黑土	0.1	100-121	109	11
		0.5	126-132	129	3
		1	105-127	117	11
	红壤	0.1	82-101	95	11

		0.5	107-121	116	8
		1	102-123	114	11
	潮土	0.1	78-84	82	3
		0.5	93-102	97	5
		1	86-104	96	8
注：源自对 3 种实际土壤样品 9 次重复测定的结果。					

## 5. 实验室间比对结果

将已建立的方法标准在江苏省农产品质量检验检测中心，安徽农业大学两家单位进行了实验室间的比对。江苏省农产品质量检验检测中心六种 PAEs 的回收率在 79.62%-123.48% 之间，SD 在 1.65%-11.81% 之间。安徽农业大学六种 PAEs 的回收率在 91.17%-121.29% 之间，SD 在 1%-19.9%。总体回收率与 SD 均满足标准要求。

## 四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况；

我国现有的关于 PAEs 的残留量检测标准共有 27 条。其中国家标准 5 条，检测对象分别是食品、食品及接触材料、化妆品、橡胶制品及废料中。其中食品相关标准为 GB 5009.271-2016 食品安全国家标准《食品中邻苯二甲酸酯测定》；进出口标准 15 条，检测对象分别是进出口化妆品、纤维板和刨花板、食品接触材料、玩具材料、纺织品、压敏胶、食品粘合剂、水性涂料、有机涂料、旧机电产品、建筑用胶、塑料及其制品中；地方标准与烟草企业标准，粮油企业标准共 5 条，检测对象分别是纸和纸制品、食品用包装材料、聚丙烯丝束滤棒、烟用水基胶、粮油中；环境标准 2 条，检测对象分别是固体废物、

土壤和沉积物。目前针对农田土壤中 6 种 PAEs 残留量的测定我国还没有相应的农业行业技术标准。本标准的制订填补了我国农田土壤中 PAEs 的检测方法，为我国产地质量安全提供技术手段。方法采用目前已经较为成熟的气相色谱-质谱联用技术，建立了土壤中 PAEs 的提取和仪器检测的分析方法。方法具有试剂用量少、操作简单、灵敏度高特点。此外，本标准结合我国农业行业仪器配置和测试水平，并考虑我国农产品质量安全的实际情况，在查阅、收集国内外标准资料的基础上来确定本标准的各项指标及操作步骤，使本标准具有较强的适用性。

#### **五、与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系；—**

在标准制定过程中严格贯彻国家有关方针、政策、法规和规章，严格执行强制性国家标准和行业标准。与同体系标准及相关的各种基础标准以及配套使用的取样、试剂规格等标准相衔接，遵循了政策性和协调统一性的原则。

#### **六、重大分歧意见的处理经过和依据；—**

无。

#### **七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议；—**

本标准为化学分析方法标准，并不涉及保护人体健康、人身和财产安全等内容，因此，建议将《土壤中 6 种邻苯二甲酸酯残留量的测定---气相色谱-质谱法》作为推荐性的农业行业标准颁布实施。

#### **八、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）；—**

建议农田土壤环境尤其是塑料薄膜大棚，地膜覆盖田地为主的规模生产主体和当地质检机构在对耕地质量安全进行筛查质检前进行示范推广，集中讲解标准编制的发布背景、主体架构、技术内容。

**九、废止现行有关标准的建议；—**

无。

**十、其他应予说明的事项。—**

无。

## 参考文献

- 1.GB/T 1.1-2015 标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写规则的要求.2.GB/T 5009.1-2003 食品卫生检验方法理化部分总则.
- 3.GB/T 20001.4-2001 标准编写规则第 4 部分：化学分析方法.
- 4.GB/T 35104-2017 肥料中类增塑剂含量的测定气相斜铺-质谱法方法.
- 5.GB/T 3147-2017 出口食品中的测定方法
- 6.Cai, Q.Yi., Mo, C.H., Wu, Q.T., et al., 2008. The status of soil contamination by semivolatile or ganic chemicals (SVOCs) in china: A review. *Sci. Total Environ.* 389, 209-224.
- 7.Chen, H.L., Yao, J., Wan g, F., 2013. Soil microbial and enzyme properties as affected by lon g-term exposure to phthalate esters. *Adv. Mater. Res.* 726-731, 3653-3656.
- 8.Ma, T.T., Ten g, Y., Christie, P., et al., 2015a. Phytotoxicity in seven hi gher plant species exposed to di-n-butyl phthalate or bis(2-ethylhexyl) phthalate. *Front. Env. Sci. En g.* 9, 259-268.
- 9.Ma, T.T., Wu, L.H., Chen, L., et al., 2015b. Phthalate esters contamination in soils and ve getables of plastic filMgreenhouses of suburb Nanjin g, China and the potential human health risk. *Environ. Sci. Pollut.* 22, 12018-12028.

10. Niu, L.L., Xu, Y., Xu, C., Yun, L.X., Liu, W.P., 2014. Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks. *Environ. Pollut.* 195, 16-23.
11. Piersma, A.H., Verhoef, A., Biesebeek, J., et al., 2000. Developmental toxicity of butyl benzyl phthalate in the rat using a multiple dose study design. *Reprod. Toxicol.* 14, 417-425.
12. Power, A.E., McLaughlin, J.L., 2002. Phthalic acid amygdalopetal lesion of the nucleus basalis magnocellularis induces reversible memory deficits in rats. *Neurobiol. Learn. Mem.* 77, 72-88.
13. Robert, B., 2009. Hazard to the developing male reproductive system from cumulative exposure to phthalate esters—dibutyl phthalate, diisobutyl phthalate, butylbenzyl phthalate, diethylhexyl phthalate, dipentyl phthalate, and diisononyl phthalate. *Regul. Toxicol. Pharm.* 53, 90-101.
14. Shen, L., Xia, B., Dai, X., 2013. Residues of persistent organic pollutants in frequently-consumed vegetables and assessment of human health risk based on consumption of vegetables in Huizhou, South China. *Chemosphere* 93, 2254-2263.
15. Sun, J.T., Pan, L.L., Zhan, Y., et al., 2016. Contamination of phthalate esters, organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China. *Sci. Total Environ.* 544, 670-676.

16. Wang, Z. G., Liu, S., Xu, W.H., et al., 2016. The microbiome and functions of black soils are altered by dibutyl phthalate contamination. *Appl. Soil Ecol.* 99, 51-61.
17. Zeng, F., Cui, K.Y., Xie, Z.Y., et al., 2008. Phthalate esters (PAEs): emerging organic contaminants in agricultural soils in periurban areas around Guangzhou, China. *Environ. Pollut.* 156, 425-434.
18. Zhang, Y., Wang, P.J., Wang, L., et al., 2015. The influence of facility agriculture production on phthalate esters distribution in black soils of northeast China. *Sci. Total Environ.* 506-507, 118-125.
19. Zhang, Y., Zhang, H., Sun, X., et al., 2016. Effect of dimethyl phthalate (DMP) on germination, antioxidant system, and chloroplast ultrastructure in *Cucumis sativus* L. *Environ. Sci. Pollut. R.* 23, 1183-1192.