

GC-MS 法测定人参中 19 种邻苯二甲酸酯类塑化剂及初步风险评估

陆雨顺, 张燕婷, 刘政波, 华梅, 罗婧, 孙印石*

中国农业科学院特产研究所, 吉林 长春 130112

摘要: 目的 利用 GC-MS 法对栽培人参中 19 种邻苯二甲酸酯类 (phthalic acid esters, PAEs) 塑化剂 [邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸二正辛酯和邻苯二甲酸二壬酯] 残留量进行测定, 并对检出的 PAEs 做初步的风险评估, 以期保证人参的质量安全。**方法** 样品经乙腈提取, *N*-丙基乙二胺 (primary secondary amine, PSA) 净化剂进行分散固相萃取净化, 经 HP-5 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 分离, 以单离子监测模式 (single ion monitor, SIM) 进行测定。**结果** 19 种 PAEs 在 0.01~0.20 mg/L 线性关系良好, *r* 均大于 0.993 9, 4 种 PAEs (邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二正辛酯) 在 0.005、0.01、0.05 mg/kg 添加水平下的平均加标回收率为 75.3%~90.8%, RSD 为 1.6%~5.2%, 灵敏度、准确度及精密度均符合要求。**结论** 12 批人参样品中有 7 种 PAEs 检出; 其中邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯检出频率最高 (100%检出), 平均残留量为 0.07 mg/kg, 最高可达 0.17 mg/kg; 其次为邻苯二甲酸二异丁酯检出频率为 67%, 平均残留量为 0.13 mg/kg, 最高可达 0.24 mg/kg; 同时对检出邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯进行非致癌性和致癌性风险评估, 发现邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯通过摄入人参途径的非致癌风险和致癌风险均非常低。

关键词: 人参; 邻苯二甲酸酯类; 气相色谱-质谱法; 风险评估; 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯

中图分类号: R283.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2022)07-2003-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.07.009

Determination of 19 phthalic acid esters in *Panax ginseng* using gas chromatography-mass spectrometry and preliminary risk assessment

LU Yu-shun, ZHANG Yan-ting, LIU Zheng-bo, HUA Mei, LUO Jing, SUN Yin-shi

Institute of Special Wild Economic Animal and Plant, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130112, China

Abstract: Objective The residues of 19 phthalic acid esters (PAEs) [dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), diisopropyl phthalate (DIPrP), diallyl phthalate, dipropyl phthalate (DPrP), diisobutyl phthalate (DIBP), dibutyl phthalate (DBP), bis(2-methoxyethyl) phthalate (DMEP), bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate (BMPP), di(2-ethoxyethyl) phthalate (DEEP), diamyl phthalate (DPP), dihexyl phthalate (DHXP), butyl benzyl phthalate (BBP), bis(2-*n*-butoxyethyl) phthalate (DBEP), dicyclohexyl phthalate (DCHP), di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), dipentyl phthalate (DPhP), di-*n*-octyl phthalate (DnOP) and dinonyl phthalate (DNP)] in *Panax ginseng* were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and the risk assessment of PAEs was conducted to ensure the quality and safety of *P. ginseng*. **Methods** The samples were extracted by acetonitrile and purified by dispersed solid phase extraction with PSA, which were separated on an HP-5 column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) and determined by single ion monitoring (SIM). **Results** A total of 19 kinds of PAEs had good linearity in the range of 0.01 to 0.20 mg/L, with correlation coefficients greater than 0.993 9. The average recoveries of four kinds of PAEs (DPrP, DIPrP, DCHP and DnOP) at 0.005, 0.01 and 0.05 mg/kg were between 75.3% and 90.8%, and RSD were between 1.6% and 5.2%. All the sensitivity, accuracy and precision meet the requirements. **Conclusion** Seven PAEs were detected in 12 batches of *P. ginseng* samples. The detection frequency of DEHP was 100%, which average residue was 0.07 mg/kg and the highest residue was 0.17 mg/kg, followed by DIBP

收稿日期: 2021-10-28

基金项目: 中国农业科学院科技创新工程项目 (CAAS-ASTIP-ISAPS-2021-019)

作者简介: 陆雨顺, 研究实习员, 主要从事特色农产品品质评价和风险评估研究。E-mail: luyushun@caas.cn

*通信作者: 孙印石, 研究员, 主要从事特种动植物贮藏与产品开发。Tel: (0431)81919580 E-mail: sunyinshi2015@163.com

with a 67% detection frequency which average detection amount was 0.13 mg/kg, and the highest residue was 0.24 mg/kg. At the same time, the non-carcinogenic and carcinogenic risks of DEHP detected were evaluated, and it was found that the non-carcinogenic and carcinogenic risks of DEHP through intake of *P. ginseng* were very low.

Key words: *Panax ginseng* C. A. Mey.; phthalic acid esters; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); risk assessment; di-(2-ethylhexyl)phthalate

塑化剂又称增塑剂, 是一类重要的化工产品添加剂, 是工业生产上被广泛使用的高分子材料助剂, 它普遍应用于塑料制品、混凝土、化妆品及化肥农药等材料中。塑化剂种类很多, 广义的塑化剂包括脂肪族二元酸酯类、苯二甲酸酯类(包括邻苯二甲酸酯类、对苯二甲酸酯类)、苯多酸酯类、苯甲酸酯类、多元醇酯类、氯化烃类、环氧类、柠檬酸酯类、聚酯类等多种。

狭义的塑化剂主要是指邻苯二甲酸酯类物质(phthalic acid esters, PAEs), 是 30 余种邻苯二甲酸酯衍生物的统称, 目前它是塑化剂的主体, 其产量占塑化剂总产量的 80% 左右^[1]。PAEs 被广泛添加于化工塑料和农用薄膜中^[2-3], 用以增加塑料制品的塑性和韧性, 其含量有时可达产品的 50% 以上。因其与塑料分子的连接为氢键或范德华力连接, 而非化学键结合, 化学性质不稳定, PAEs 易随日光照、雨水冲刷、机械磨损等释放到环境中^[4-9], 已成为最广泛的环境污染物之一。近些年媒体相继曝出大气、湖泊、河流和土壤中都不同程度含有 PAEs, 污染范围和程度不断刷新着人们的认知。

农作物种植作为使用塑料膜最多的农业领域, 其所涉及的 PAEs 对食物的污染水平也被陆续报道。据研究表明, 塑料大棚种植的蔬菜中的 PAEs 浓度比露天种植的有机蔬菜中 PAEs 残留含量高^[10-12]。Tan 等^[13]也首次对华北平原污水灌区两熟制玉米-小麦中 PAEs 的发生和分布进行了研究。但 PAEs 对多年生中药材的污染状况和水平, 却鲜有报道。人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 作为药食同源的多年生草本植物, 是我国珍贵的药用植物资源^[14-17]。因人参喜漫射光和散射光, 忌强光直射, 所以种植过程需要根据季节、光照强度和温度的变换, 加盖遮阴棚来模拟和调节人参生长环境^[18-19]。

随着人参栽培时间的延长(大多 3~5 年采收)极易受到环境中 PAEs 的污染并不断蓄积, 从而影响到人参的质量安全。本研究应用 GC-MS 法测定 12 批栽培人参中 19 种 PAEs 的含量, 并开展初步的风险评估, 有助于更好地了解塑化剂污染对人参质量安全的影响, 以期塑化剂在中药材中的限量标准制

定提供依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

ISQ GC-MS, 美国赛默飞公司; XS205DU 电子天平, 瑞士 Mettler Toledo 公司; IKA Vortex 3 涡旋混合仪, 德国 IKA 公司; TGL-16G 高速台式离心机, 上海安亭科学仪器厂; DTC-8 超声波清洗机, 湖北鼎泰生化科技设备制造有限公司。

1.2 试剂与材料

对照品邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丙酯(DIPrP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPrP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸丁基苯基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)和邻苯二甲酸二壬酯(DNP), 质量分数均≥99%, 购自天津阿尔塔科技有限公司; PSA 吸附剂、C₁₈ 吸附剂, 购自美国 Agilent 公司; 质谱级乙腈和正己烷, 购自美国 Thermo Fisher Scientific 公司。随机从吉林省抚松县万良镇人参交易市场采集 12 个人参样品, 编号分别为 A1~A12。经中国农业科学院特产研究所孙印石研究员鉴定, 均为五加科人参属植物人参 *P. ginseng* C. A. Mey. 的地下部分, 为人工种植人参, 烘干、粉碎, 过 60 目筛, 4 °C 保存备用。

2 方法与结果

2.1 供试品溶液的制备

精确称量人参粉末 2.0 g 于 50 mL 的玻璃离心管中, 加入 2 g NaCl, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋混匀后超声萃取 15 min, 重复提取 1 次, 离心合并提取液, 取上清液 2 mL 于玻璃试管中, 加入 150 mg PSA 净化处理, 涡旋 1 min, 取上清液 1 mL 过 0.22 μm

有机系滤膜, 供 GC-MS 上机测定分析。

2.2 对照品溶液的配制

精密称取 19 种 PAEs 对照品各 1.0 mg (精确至 0.01 mg) 置于 50 mL 量瓶中, 用乙腈定容, 配制成质量浓度为 20 mg/L 的对照品溶液。取 19 种 PAEs 母液配制质量浓度为 0.010、0.020、0.050、0.100、0.200 mg/L 的混合对照品溶液。各对照品溶液置于 4 °C, 备用。

2.3 色谱条件

HP-5MS UI 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气: 高纯氦气; 载气流量 1.0 mL/min; 程序升温条件: 初始温度为 60 °C, 保持 1 min, 20 °C/min 升温至 220 °C, 然后以 5 °C/min 升温至 290 °C, 保持 2 min; 进样量 1 μL。

2.4 质谱条件

进样口 260 °C; EI 离子源, 电子能量 70 eV; 四极杆温度 150 °C; 离子源温度 280 °C; 传输线温度 280 °C; 扫描方式: 单离子检测 (single ion monitoring, SIM) 模式; 对 19 种 PAEs 母离子、子离子进行优化, 结果见表 1。

表 1 串联质谱 SIM 模式下 19 种 PAEs 的质谱分析参数
Table 1 GC-MS parameters for determination of 19 PAEs in SIM mode

PAEs	t_R /min	定量离子对 (m/z)	定性离子对 (m/z)
DMP	7.17	163>77	163>135
DEP	8.04	149>65	149>93
DIPrP	8.40	167>65	167>149
DAP	8.92	149>65	149>93
DPrP	9.07	149>65	149>93
DIBP	9.63	149>65	149>93
DBP	10.25	149>65	149>93
DMEP	10.49	149>65	149>93
BMPP	11.05	167>65	167>149
DEEP	11.37	149>65	149>93
DPP	11.73	149>93	149>121
DHXP	13.58	149>65	149>93
BBP	13.68	149>65	149>93
DBEP	14.97	149>65	149>93
DCHP	15.55	149>65	149>93
DEHP	15.75	149>65	167>149
DPhP	15.84	225>77	225>141
DNOP	17.53	149>65	149>93
DNP	19.01	279>153	279>171

2.5 方法学考察

2.5.1 线性关系、检测限和定量限 准确量取混合对照品储备液, 用水稀释成 0.010、0.020、0.050、0.100、0.200 mg/L 系列混合对照品溶液, 现配现用。以各组分的质量浓度为横坐标 (X), 相应的峰面积为纵坐标 (Y), 绘制标准曲线, 得到 19 种 PAEs 的线性回归方程, 结果见表 2。结果表明, 19 种 PAEs 均在 0.01~0.20 mg/L 呈良好的线性关系。

表 2 19 种 PAEs 的线性方程、 R^2 、检测限及定量限
Table 2 Linearity range and equation, determination coefficient (R^2), limit of detection, limit of quantification of 19 PAEs

PAEs	线性方程	R^2	检测限/ (mg·L ⁻¹)	定量限/ (mg·L ⁻¹)
DMP	$Y=1.15 \times 10^8 X+37.3$	0.999 0	0.002	0.010
DEP	$Y=1.24 \times 10^8 X+37.3$	0.993 9	0.002	0.010
DIPrP	$Y=1.64 \times 10^8 X+1.7$	0.999 7	0.002	0.010
DAP	$Y=3.00 \times 10^8 X+93.1$	0.999 6	0.002	0.010
DPrP	$Y=1.70 \times 10^8 X+74.5$	0.999 3	0.002	0.010
DIBP	$Y=1.80 \times 10^8 X+74.5$	0.999 7	0.002	0.010
DBP	$Y=1.66 \times 10^8 X+74.5$	0.999 4	0.002	0.010
DMEP	$Y=8.71 \times 10^6 X+23.3$	0.999 5	0.002	0.010
BMPP	$Y=8.97 \times 10^7 X+37.3$	0.999 3	0.002	0.010
DEEP	$Y=1.60 \times 10^7 X+46.5$	0.998 6	0.002	0.010
DPP	$Y=1.35 \times 10^8 X+37.2$	0.999 6	0.002	0.010
DHXP	$Y=1.24 \times 10^8 X+37.3$	0.999 1	0.002	0.010
BBP	$Y=4.71 \times 10^7 X+0.3$	0.999 9	0.002	0.010
DBEP	$Y=1.46 \times 10^7 X+37.3$	0.997 6	0.002	0.010
DCHP	$Y=8.11 \times 10^7 X+18.6$	0.996 6	0.002	0.010
DEHP	$Y=7.17 \times 10^7 X+18.6$	0.996 4	0.002	0.010
DPhP	$Y=4.11 \times 10^7 X+93.1$	0.995 7	0.002	0.010
DNOP	$Y=1.02 \times 10^8 X+7.1$	0.988 8	0.002	0.010
DNP	$Y=9.59 \times 10^7 X+37.3$	0.987 1	0.002	0.010

2.5.2 精密度试验 取混合对照品溶液 20 mg/L, 连续进样 6 次, 计算各成分峰面积的 RSD 值。结果显示 19 种 PAEs (DMP、DEP、DIPrP、DAP、DPrP、DIBP、DBP、DMEP、BMPP、DEEP、DPP、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DEHP、DPhP、DNOP、DNP) 峰面积的 RSD 值分别为 1.32%、1.20%、0.93%、0.45%、0.34%、0.67%、0.89%、0.45%、1.04%、1.19%、1.44%、2.05%、0.69%、0.51%、0.11%、1.20%、1.94%、0.90%、2.13%。

2.5.3 重复性试验 取编号 A1 的人参粉 6 份, 按

“2.1”项方法制备供试品溶液,按“2.3”和“2.4”项色谱质谱条件进样分析,每次进样 2 μL ,测定峰面积和 RSD,结果显示 19 种 PAEs (DMP、DEP、DIPrP、DAP、DPrP、DIBP、DBP、DMEP、BMPP、DEEP、DPP、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DEHP、DPhP、DNOP、DNP)的 RSD 分别为 0.70%、3.01%、2.78%、2.98%、1.74%、1.50%、1.48%、1.90%、1.32%、2.34%、3.02%、2.90%、1.78%、3.20%、1.56%、0.80%、1.23%、1.34%、1.50%,表明本试验重复性良好。

2.5.4 稳定性试验 精密称取 2.0 g 编号 A1 的人参粉按“2.1”项方法制备供试品溶液,分别在 0、4、8、16、24 h,按“2.3”和“2.4”项色谱质谱条件进样分析,每次进样 2 μL ,19 种 PAEs (DMP、DEP、DIPrP、DAP、DPrP、DIBP、DBP、DMEP、BMPP、

DEEP、DPP、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DEHP、DPhP、DNOP、DNP)的峰面积 RSD 分别为 3.24%、3.78%、5.67%、8.90%、2.10%、2.45%、2.80%、6.46%、7.54%、3.46%、4.70%、2.89%、2.56%、3.61%、4.67%、8.01%、7.10%、5.10%、6.40%,表明供试品溶液 24 h 内稳定性良好。

2.5.5 加样回收率试验 在编号 A1 人参样品按“2.1”项方法制备供试品溶液,并添加 DPrP、DIPrP、DCHP、DNOP 4 种 PAEs (本底值未检出该 4 种 PAEs)进行加样回收率试验,分别添加 3 个水平 (0.005、0.01、0.05 mg/kg),每个水平重复 6 个样本。按“2.3”和“2.4”项色谱质谱条件进行测定,结果见表 3,4 种 PAEs 在人参基质中的加标回收率为 75.3%~90.8%,RSD 为 1.6%~5.2%。

表 3 4 种 PAEs 的加样回收率和精密度 ($n=6$)

Table 3 Spiked recovery and precisions of four PAEs ($n=6$)

PAEs	本底值	加样回收率/%			RSD/%		
		0.005 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.01 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.005 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.01 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
DMP	未检出	75.3	87.2	73.0	1.6	2.2	3.4
DEP	未检出	78.0	79.4	76.7	2.3	1.7	2.6
DIPrP	未检出	75.4	90.8	88.2	4.0	2.1	2.3
DAP	未检出	82.1	89.2	83.2	5.2	3.4	3.5

2.6 提取溶剂优化

PAEs 属于高脂溶性化合物,易溶于大部分极性有机溶剂,常用提取溶剂为正己烷、乙腈、甲醇、四氢呋喃等,甲醇极性较强,容易损坏色谱柱,降低其使用寿命,且由于提取杂质的影响,使得后期净化步骤要求更为严格;四氢呋喃具有很好的溶解性,但其稳定性差,易挥发,且易腐蚀色谱柱。因此本研究对比了乙腈和正己烷作为提取液对 19 种 PAEs 的提取效果。结果表明,乙腈对 PAEs 提取的回收率高于正己烷,故选取乙腈作为提取溶剂。其回收率见表 4。

2.7 样品净化

本实验通过人参样品中添加 19 种 PAEs (200 $\mu\text{g}/\text{kg}$)进行加标回收,分别考察了 150 mg PSA、150 mg C_{18} 、75 mg PSA+75 mg C_{18} 3 种组合对样品净化效果的影响。 C_{18} 是一种反相色谱净化剂,疏水性极强,能够有效吸附脂肪、脂肪酸和色素等化合物。PSA 固相材料作为常用的分散固相萃取净化剂,可通过弱阴离子交换或极性作用去除样品中的脂肪酸、有机酸和极性色素等物质。通过对 C_{18} 和

PSA 进行优化,表 4 结果表明,150 mg PSA 为净化剂时,大部分 PAEs 的回收率均在 70%~110%,且大部分 PAEs 的回收率高于其他 2 种净化剂的使用。因此,最终采用 150 mg PSA 进行样品净化处理。

2.8 12 批人参中 19 种 PAEs 含量分析

按照按“2.3”和“2.4”项色谱质谱条件对人参样品 A1~A12 中 19 种 PAEs 进行含量测定,并计算平均值、中位数、检出频率以及标准偏差,同时给出含量范围,结果见表 5。19 种 PAEs 的色谱图见图 1。

由检测结果可知,市售 12 批人参中被检出 7 种 PAEs,其中包括 DMP、DEP、DAP、DIBP、DBP、DEHP 和 DNOP,其中 DEHP 检出频率最高 (100% 检出),最高可达 0.17 mg/kg ,其次为 DBP 和 DIBP,其中 DIBP 平均检出量为 0.13 mg/kg ,最高可达 0.24 mg/kg ,与大宗蔬菜类的塑化剂残留研究结果^[20-22]类似,即 DBP、DIBP 和 DEHP 检出频率较高,且 DEHP、DIBP 含量较高,需要引起注意。

2.9 人参中 PAEs 的风险评估

早在 1977 年美国环境保护署从 7 万种有毒化学

表4 不同提取溶剂和净化剂对19种PAEs回收率的影响(添加水平200 μg·kg⁻¹)

Fig. 4 Recovery of 19 PAEs by different extraction solvent and adsorbents (spiked level: 200 μg·kg⁻¹)

PAEs	不同提取溶剂回收率/%		不同净化剂回收率/%		
	乙腈	正己烷	150 mg PSA	150 mg C ₁₈	75 mg PSA+75 mg C ₁₈
DMP	95.3±2.4	76.2±1.3	85.0±2.7	76.2±2.9	65.3±3.3
DEP	78.4±8.4	73.2±1.6	77.2±4.4	72.0±1.7	79.2±2.4
DIPrP	80.8±6.4	65.1±2.2	96.0±6.2	85.3±3.4	75.3±4.5
DAP	87.2±3.3	82.0±1.3	86.1±3.3	74.4±5.1	52.4±13.2
DPrP	82.3±2.0	77.4±11.0	90.0±2.0	79.6±4.3	77.0±5.4
DIBP	98.7±5.2	80.9±6.6	75.0±5.2	75.5±3.7	79.1±4.3
DBP	89.0±4.7	91.5±7.0	79.1±4.5	89.0±3.6	69.5±2.3
DMEP	96.0±2.3	93.4±5.0	82.2±3.1	72.2±4.2	79.0±1.4
BMPP	105.1±7.3	81.3±3.2	84.1±2.4	85.0±2.6	64.2±6.5
DEEP	100.3±4.3	79.2±6.1	86.1±4.1	92.0±3.0	81.0±5.2
DPP	92.0±3.7	77.6±5.2	77.0±3.4	83.1±1.0	75.0±7.4
DHXP	88.1±3.7	72.8±5.0	89.3±5.2	84.0±2.4	79.1±3.6
BBP	78.0±3.0	73.5±4.2	73.1±4.3	79.0±4.0	63.2±4.2
DBEP	87.4±4.2	77.5±5.0	87.2±3.2	60.3±2.3	73.5±2.6
DCHP	90.6±3.6	87.8±2.4	82.3±4.1	72.0±3.5	77.5±3.0
DEHP	92.2±3.8	71.7±3.6	98.7±7.0	88.1±3.8	87.8±1.0
DPhP	97.5±2.0	88.2±3.7	89.0±2.4	87.3±6.2	71.7±2.4
DNOP	96.5±1.9	86.4±4.1	76.1±3.2	75.1±7.8	88.2±4.6
DNP	79.4±1.6	74.3±2.2	105.0±10.3	78.0±5.1	82.2±2.6

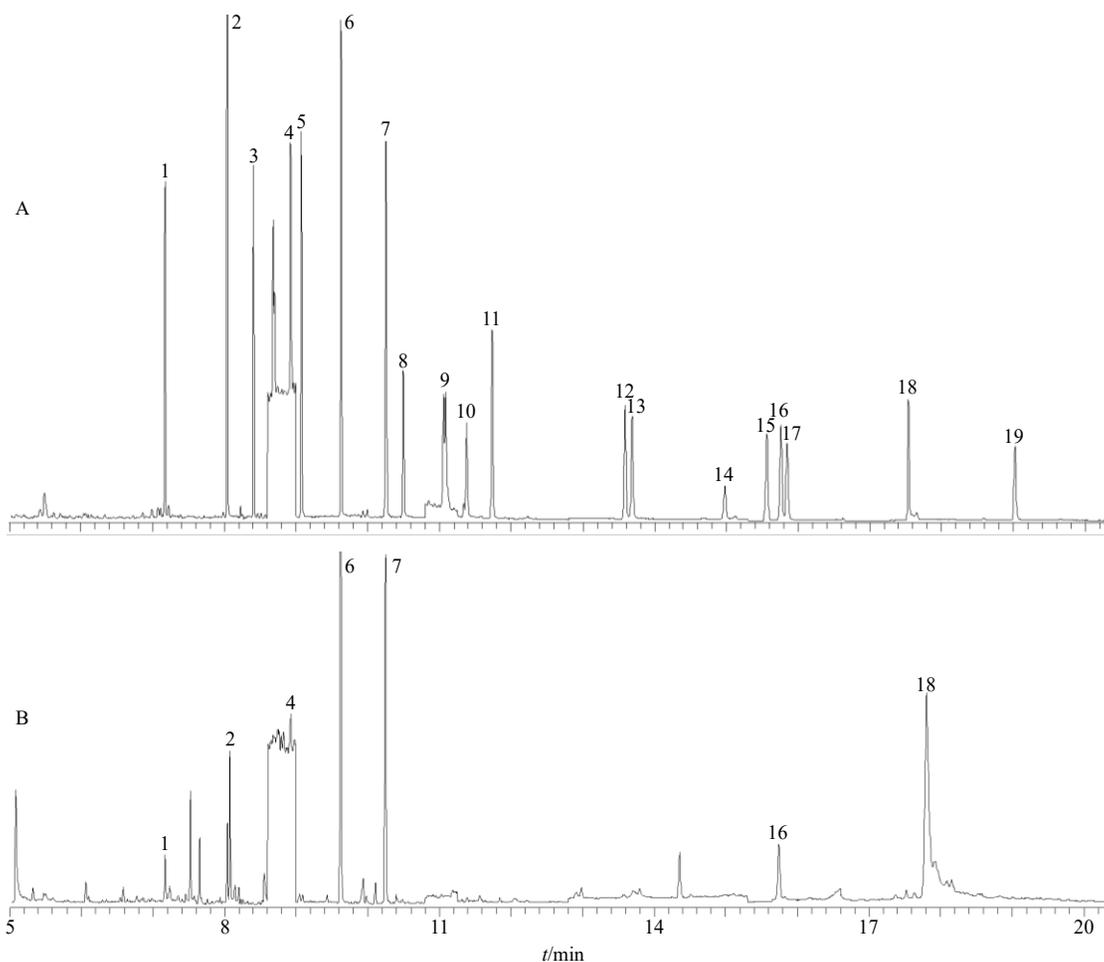
表5 12批人参样品中19 PAEs的含量范围、检出频率、中位数、平均值和标准偏差

Table 5 Range of content, detected frequency, medium and average values, and standard deviation of 19 PAEs for 12 batches of *P. ginseng*

PAEs	含量范围/(mg·kg ⁻¹)	检出频率/%	平均值/(mg·kg ⁻¹)	中位数/(mg·kg ⁻¹)	标准偏差/(mg·kg ⁻¹)
DMP	0.01~0.06	66.7	0.023	0.010	0.018
DEP	0.01~0.08	75.0	0.050	0.045	0.028
DIPrP	未检出	0	未检出	未检出	未检出
DAP	0.01~0.01	20.0	0.010	未检出	0.005
DPrP	未检出	0	未检出	未检出	未检出
DIBP	0.02~0.24	66.7	0.130	0.100	0.083
DBP	0.02~0.12	83.3	0.065	0.060	0.037
DMEP	未检出	0	未检出	未检出	未检出
BMPP	未检出	0	未检出	未检出	未检出
DEEP	未检出	0	未检出	未检出	未检出
DPP	未检出	0	未检出	未检出	未检出
DHXP	未检出	0	未检出	未检出	未检出
BBP	未检出	0	未检出	未检出	未检出
DBEP	未检出	0	未检出	未检出	未检出
DCHP	未检出	0	未检出	未检出	未检出
DEHP	0.03~0.17	100.0	0.078	0.075	0.041

续表 5

PAEs	含量范围/(mg·kg ⁻¹)	检出频率/%	平均值/(mg·kg ⁻¹)	中位数/(mg·kg ⁻¹)	标准偏差/(mg·kg ⁻¹)
DPhP	未检出	0	未检出	未检出	未检出
DNOP	0.01~0.01	83.3	0.010	未检出	0.004
DNP	未检出	0	未检出	未检出	未检出
总计	0.18~0.55	100.0	0.310	0.285	0.120



1-DMP 2-DEP 3-DIPrP 4-DAP 5-DPrP 6-DIBP 7-DBP 8-DMEP 9-BMPP 10-DEEP 11-DPP 12-DHXP 13-BBP 14-DBEP 15-DCHP 16-DEHP 17-DPhP 18-DNOP 19-DNP

图 1 19 种 PAEs 对照品 (质量浓度 100 µg·L⁻¹, A) 及人参样品 (编号 A6, B) 的 GC 图

Fig. 1 GC of 19 PAEs by multiple reaction monitoring (spiked level 100 µg·kg⁻¹, A) and *P. ginseng* sample (No. A6, B)

品中筛选出 65 类 129 种优先控制污染物, 其中 DMP、DEP、DBP、BBP、DNOP、DEHP 6 种邻苯二甲酸酯物质被列为优先控制的有毒污染物。2005 年 12 月 27 日, 欧盟发布新的指令 (200、84/EC) 要求所有玩具及相关用品中, DEHP、DBP 及 BBP 的含量不得超过 0.1%, 所有可以放入儿童口中的玩具及育儿物品中, DINP、DIDP 及 DNOP 的含量不得超过 0.1%。2011 年卫生厅办公厅通报关于食品、食品添加剂中的 DEHP、DINP 和 DBP 最大残留量分别为 1.5、9.0、0.3 mg/kg。现代药理学研究也表

明, PAEs 是一类内分泌干扰物质环境雌激素, 干扰人体内分泌系统^[23-24]。

PAEs 的非致癌性和致癌性风险根据美国环保署推荐的方法进行评估^[25-26], 在人参中可检测到的 PAEs 中, DMP、DEP、DBP 和 DEHP 被认为与非癌症风险有关, 而 DEHP 被证实具有潜在的致癌风险。在 DMP、DEP、DBP 和 DEHP 的非癌症风险评估中, 其平均每日摄入量 (average daily doses, ADD) 通过膳食非致癌风险评价模型对污染物长期健康风险进行评价, 模型的计算式如公式 (1)。

$$ADD=C \times FIR \times EF \times ED / (BW \times TA \times CF) \quad (1)$$

C 为人参中邻苯二甲酸酯单体的质量分数, FIR 为每人每日摄入量, EF 为暴露频率, ED 为暴露年限, BW 为平均体质量, TA 为暴露时间, CF 是换算系数

通过公式 (2) 计算出人参中某一 PAE 通过膳食途径对人体健康的风险系数 (HQ)。RfD 为口服受污染食品中 PAE 的参考剂量。如果多种 PAEs 累积或单独的 HQ 值大于 1, 则认为本地居民暴露于非致癌风险。

$$HQ=ADD/RfD \quad (2)$$

$$R=CSF \times ADD \quad (3)$$

公式 (3) 为 DEHP 的致癌风险计算公式, CSF 为致癌斜率系数, 通过 ADD 与 CSF 的乘积来进行评估, CSF 被定义为一个上限, 类似于终生接触化学或环境污染物所增加的癌症风险的 95% 置信上限。美国环保局根据雄性小鼠肝癌和腺瘤的综合发病率得出的口服 DEHP 的 CFS 为 0.014 mg/(kg·d)。当该评估风险值 R 小于 1×10^{-6} 时, 认为致癌风险是极低的; 其值在 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$, 认为致癌风险是低的; 其值在 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$, 认为致癌风险中等; 其值在 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$, 认为致癌风险是高的, 如果该值大于 0.1, 则表明致癌风险非常高。表 6 为成人通过摄入人参中的 PAEs 的平均每日剂量和健康风险评估参数。

市售 12 批人参中 DEHP 均值为 0.078 mg/kg, 计算得到致癌风险 R 为 1.8×10^{-8} , 远小于 1×10^{-6} , 认为致癌风险是极低的。同时 DMP、DEP、DBP 和 DEHP 对成人的非致癌性风险分别为 9.2×10^{-7} 、

表 6 人参中 PAEs 的风险评估模型参数值

Table 6 Parameter values of risk assessment model for PAEs in *P. ginseng*

参数	单位	数值	文献	
FIR	人参	$g \cdot 人^{-1} \cdot d^{-1}$	3	26
EF		$d \cdot a^{-1}$	350	27
ED	成人	a	24	27
BW	成人	kg	70	27
TA	非致癌风险	d	$365 \times ED$	27
	致癌风险		25 550	
CSF	DEHP		0.014	27
RfD	DEHP	$\mu g \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$	20	27
	DBP		100	
	DEP		800	
	DMP		1000	

2.6×10^{-6} 、 2.7×10^{-5} 和 1.6×10^{-4} 均远远小于 1, 对人类健康的非癌症风险可以忽略不计。

3 讨论

加强中药质量控制和评价是发展中药现代化的重要一环, 开展中药材外源污染物研究, 对于提升中药材的质量安全具有重要意义。人参作为我国珍贵的药用植物资源, 素有“百草之王”的美称, 其质量安全一直备受人们关注。本研究采用乙腈提取, PSA 净化, 基于 GC-MS 建立了人参中 19 种 PAEs 的检测方法。在 0.01~0.20 mg/L, 19 种 PAEs 线性关系良好, 相关系数为 0.993 9~0.999 9, 检测限为 0.002 mg/L, 定量限均为 0.01 mg/L, 加标回收率为 75.3%~90.8%, RSD 为 1.6%~5.2%, 符合痕量残留检测的要求。同时对人参中检出的 PAEs 进行风险评估, 其致癌风险和非致癌风险均较低。

该研究可为人参质量安全评价和风险评估提供理论依据, 亦为采取针对性措施开展遮阴类中药材外源污染物的防治提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 丁红梅, 施炎炎, 陈丹丹, 等. 食品中塑化剂的快速检测方法研究 [J]. 粮油食品科技, 2014, 22(5): 66-69.
- [2] Steinmetz Z, Wollmann C, Schaefer M, et al. Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 550: 690-705.
- [3] Zolfaghari M, Drogui P, Seyhi B, et al. Occurrence, fate and effects of di (2-ethylhexyl) phthalate in wastewater treatment plants: A review [J]. *Environ Pollut*, 2014, 194: 281-293.
- [4] Benjamin S, Pradeep S, Josh M S, et al. A monograph on the remediation of hazardous phthalates [J]. *J Hazard Mater*, 2015, 298: 58-72.
- [5] Zhang Y, Wang P J, Wang L, et al. The influence of facility agriculture production on phthalate esters distribution in black soils of northeast China [J]. *Sci Total Environ*, 2015, 506/507: 118-125.
- [6] Wu W, Hu J, Wang J Q, et al. Analysis of phthalate esters in soils near an electronics manufacturing facility and from a non-industrialized area by gas purge microsyringe extraction and gas chromatography [J]. *Sci Total Environ*, 2015, 508: 445-451.
- [7] Liu X W, Shi J H, Bo T, et al. Occurrence of phthalic acid esters in source waters: A nationwide survey in China during the period of 2009-2012 [J]. *Environ Pollut*, 2014,

- 184: 262-270.
- [8] Wang J, Bo L J, Li L N, *et al.* Occurrence of phthalate esters in river sediments in areas with different land use patterns [J]. *Sci Total Environ*, 2014, 500/501: 113-119.
- [9] Kong S F, Ji Y Q, Liu L L, *et al.* Spatial and temporal variation of phthalic acid esters (PAEs) in atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} and the influence of ambient temperature in Tianjin, China [J]. *Atmos Environ*, 2013, 74: 199-208.
- [10] Zhou B, Zhao L X, Wang Y B, *et al.* Spatial distribution of phthalate esters and the associated response of enzyme activities and microbial community composition in typical plastic-shed vegetable soils in China [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2020, 195: 110495.
- [11] Zhang Y X, Huang B, Thomsen M, *et al.* One overlooked source of phthalate exposure - oral intake from vegetables produced in plastic greenhouses in China [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 642: 1127-1135.
- [12] Wang J, Chen G C, Christie P, *et al.* Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in vegetables and soils of suburban plastic film greenhouses [J]. *Sci Total Environ*, 2015, 523: 129-137.
- [13] Tan W B, Zhang Y, He X S, *et al.* Distribution patterns of phthalic acid esters in soil particle-size fractions determine biouptake in soil-cereal crop systems [J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 31987.
- [14] 薛武更, 穆婵娟, 段锦绣. 药食同源话人参 [J]. 中国食品, 2020(16): 130-131.
- [15] 陈萍, 权宜淑, 梁俊. 人参与西洋参研究进展 [J]. 基层中药杂志, 2000, 14(1): 58-61.
- [16] 张亚玉, 徐成路. 人参红皮病的研究进展 [J]. 吉林农业大学学报, 2015, 37(1): 1-5.
- [17] 杨振, 孙海, 李腾懿, 等. 钙对人参某些生物学性状和生理指标的影响 [J]. 吉林农业大学学报, 2014, 36(6): 674-679.
- [18] 许嘉. 不同针数透光率对农田栽培人参生长及质量的影响 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2018.
- [19] 李晨曦, 何章, 许永华, 等. 不同遮荫棚下农田人参叶片光合特性的生育期变化 [J]. 吉林农业大学学报, 2017, 39(1): 32-37.
- [20] Li C, Chen J Y, Wang J H, *et al.* Phthalate esters in soil, plastic film, and vegetable from greenhouse vegetable production bases in Beijing, China: Concentrations, sources, and risk assessment [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 568: 1037-1043.
- [21] Zhao H M, Du H, Xiang L, *et al.* Variations in phthalate ester (PAE) accumulation and their formation mechanism in Chinese flowering cabbage (*Brassica parachinensis* L.) cultivars grown on PAE-contaminated soils [J]. *Environ Pollut*, 2015, 206: 95-103.
- [22] Yin R, Lin X G, Wang S G, *et al.* Effect of DBP/DEHP in vegetable planted soil on the quality of *Capsicum* fruit [J]. *Chemosphere*, 2003, 50(6): 801-805.
- [23] Lee S, Martinez-Arguelles D B, Campioli E, *et al.* Fetal exposure to low levels of the plasticizer DEHP predisposes the adult male adrenal gland to endocrine disruption [J]. *Endocrinology*, 2016, 158(2): 304-318.
- [24] Montrose L, Padmanabhan V, Goodrich J M, *et al.* Maternal levels of endocrine disrupting chemicals in the first trimester of pregnancy are associated with infant cord blood DNA methylation [J]. *Epigenetics*, 2018, 13(3): 301-309.
- [25] U.S. Environmental Protection Agency 2012. Phthalates action plan (revised), Washington, DC.
- [26] 卫生部公告 2012 年第 17 号——关于批准人参人工种植为新资源食品的公告 [S]. 2012-08-29.
- [27] U.S. Environmental Protection Agency 2013. Mid atlantic risk Assessment [EB]. Regional Screening Level (RSL) summary table, Washington, DC.

[责任编辑 郑礼胜]