

# 气相色谱-质谱法测定温室大棚土壤中 13种有机磷酸酯

桑永珠<sup>1,2</sup>, 厉文辉<sup>2\*</sup>, 刘杰民<sup>2</sup>, 曲琛<sup>2</sup>, 赵研君<sup>2</sup>, 蔡寒梅<sup>3</sup>, 洪思程<sup>2</sup>

(1. 国标(北京)检验认证有限公司, 北京 100088; 2. 北京科技大学 化学与生物工程学院, 北京 100083; 3. 中国建材检测认证集团有限公司, 北京 100024)

**摘要:** 该文建立了气相色谱-质谱法(GC-MS)检测温室大棚土壤中磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三正丁酯、磷酸三异丁酯、磷酸三丁氧乙酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸甲苯二苯酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯13种有机磷酸酯(OPEs)的分析方法,并优化了提取溶剂、提取方式、提取时间、萃取柱种类和色谱条件等实验参数。样品以正己烷-丙酮(体积比1:1)为提取溶剂超声提取,经Florisil固相萃取柱净化,再采用气相色谱-质谱法(选择离子监测模式)检测,内标法定量。结果显示:13种化合物在1~500 μg/L质量浓度范围内线性良好,相关系数( $r^2$ )为0.9993~0.9997,检出限(LOD,  $S/N=3$ )为0.04~2.31 μg/L,定量下限(LOQ,  $S/N=10$ )为0.13~7.69 μg/L,在3个加标浓度(1.0、10、50 μg/L)下的回收率为54.5%~130%,相对标准偏差(RSD)为1.7%~9.9%。采用该方法对北京地区温室蔬菜大棚中41份土壤样品进行分析发现,除磷酸三丙酯(TPrP)外,其余12种OPEs均有检出,含量为1.90~632 ng/g(干重),平均值为87.8 ng/g,中位值为39.7 ng/g。其中磷酸三丁氧乙酯(TBEP)是温室土壤中最主要的OPEs,约占12种有机磷酸酯总含量( $\Sigma_{12}$ OPEs)的20%。该方法操作简便、快速、精密度高,可用于土壤中13种OPEs的测定。

**关键词:** 超声提取; 气相色谱-质谱法(GC-MS); 有机磷酸酯; 温室大棚土壤

中图分类号: O657.71; TQ453.22 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2020)12-1538-06

## Simultaneous Determination of 13 Organophosphate Esters in Greenhouse Soil by Gas Chromatography - Mass Spectrometry

SANG Yong-zhu<sup>1,2</sup>, LI Wen-hui<sup>2\*</sup>, LIU Jie-min<sup>2</sup>, QU Chen<sup>2</sup>, ZHAO Yan-jun<sup>2</sup>, CAI Han-mei<sup>3</sup>, HONG Si-cheng<sup>2</sup>

(1. National Standard (Beijing) Inspection and Certification Co., Ltd., Beijing 100088, China; 2. School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. China Building Materials Testing and Certification Group Co., Ltd., Beijing 100024, China)

**Abstract:** In this study, a gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS) was developed for the simultaneous detection of 13 kinds of organophosphate esters (OPEs) in greenhouse soil, including triethyl phosphate, tripropyl phosphate, tri-*n*-butyl phosphate, triisobutyl phosphate, tributoxyethyl phosphate, tris(2-ethylhexyl) phosphate, tris(2-chloroethyl) phosphate, tris(1-chloro-2-propyl) phosphate, Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, toluene diphenyl phosphate and 2-ethylhexyl diphenyl phosphate. The experimental parameters such as extraction solvents, extraction methods, extraction times, extraction column types and chromatographic conditions were optimized. The soil samples were ultrasonically extracted with *n*-hexane - acetone(1 : 1, by volume), and then purified with a Florisil solid-phase extraction column, followed by analysis of GC - MS in selected ion monitoring mode and quantitative analysis by internal standard method. Results showed that there were good linear relationships for 13 target compounds in the mass concentration range of 1 - 500 μg/L, with their correlation coefficients( $r^2$ ) of 0.9993 - 0.9997. The limits of detection (LODs,  $S/N=3$ ) and limits of quantitation (LOQs,  $S/N=10$ ) were in the

收稿日期: 2020-06-18; 修回日期: 2020-08-05

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0700901); 国家自然科学基金(21878018)

\* 通讯作者: 厉文辉, 博士, 副教授, 研究方向: 环境中有机磷酸酯的研究, E-mail: liwh@ustb.edu.cn

ranges of 0.04 – 2.31  $\mu\text{g/L}$  and 0.13 – 7.69  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The soil spiked recoveries at three spiked levels of 1.0, 10 and 50  $\mu\text{g/L}$  ranged from 54.5% to 130%, with relative standard deviations (RSDs) of 1.7% – 9.9%. This method was applied to the analysis of 41 soil samples from vegetable greenhouses in Beijing. Except for tripropyl phosphate, 12 kinds of OPEs were detected in all samples, with the concentration range of 1.90 – 632  $\text{ng/g}$  (dry weight, dw), the mean value of 87.8  $\text{ng/g}$  and the median value of 39.7  $\text{ng/g}$ . Tributylxyethyl phosphate is the most abundant OPEs, contributing about 20% of the total content of 12 kinds of organophosphate esters ( $\sum_{12}$  OPEs). This method is simple, rapid, sensitive and accurate, and could meet the demands for analysis of 13 OPEs in soil.

**Key words:** ultrasonic extraction; gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS); organophosphate esters; greenhouse soil

有机磷酸酯(OPEs)具有优良的阻燃和增塑性能,广泛用于聚氯乙烯塑料、电子产品和建筑材料等产品<sup>[1]</sup>,但大多数OPEs通过物理添加而非以化学键合的方式作用于产品中,极易释放进入环境中,在大气<sup>[2-3]</sup>、水体<sup>[4-5]</sup>和土壤<sup>[6-7]</sup>等环境中均有检出。毒理学研究表明,多种OPEs对生物体具有神经毒性、致癌性和内分泌干扰效应<sup>[8]</sup>,如氯代OPEs在环境中具有较高的持久性和生物富集性<sup>[9]</sup>,可能具有比溴代阻燃剂更强的细胞毒性和神经毒性<sup>[10]</sup>;磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)已被欧盟列入第二类致癌物<sup>[11]</sup>;磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯(TDCP)、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)和磷酸三丁氧乙酯(TBEP)可能具有潜在的致癌性<sup>[12-13]</sup>;磷酸三正丁酯(TnBP)和磷酸三苯酯(TPhP)会干扰生物体内分泌系统,同时破坏生殖功能和神经发育系统<sup>[14]</sup>。土壤是各种污染物的重要聚集处,温室大棚大量使用塑料薄膜<sup>[15]</sup>可能增加土壤中OPEs的污染风险,OPEs会由植物通过土壤吸收和积累,从而转入食物链中,进而威胁人类健康。因此,建立温室大棚土壤中OPEs的分析方法具有重要意义。

目前,农田土壤中OPEs检测报道<sup>[16-18]</sup>前处理方法有索氏提取法<sup>[16,19]</sup>、超声提取法<sup>[17,20]</sup>、微波辅助提取法<sup>[21]</sup>、加压溶剂提取法<sup>[22-23]</sup>等。但传统的索氏提取法有机溶剂消耗量大、提取时间长;超声提取法花费时间短且溶剂消耗量少;微波辅助提取法虽耗时短、溶剂用量小,但其提取效率受溶剂影响较大。基于此,本研究采用超声提取/气相色谱-质谱法对温室大棚土壤中的13种OPEs进行测定,并对提取溶剂、提取方式、提取时间、萃取柱种类、色谱条件等参数进行优化,将建立的方法用于实际温室大棚土壤样品中13种OPEs的测定,结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Milli-Q超纯水仪(美国Millipore公司),KQ-300DE超声波清洗仪(昆山市超声仪器公司),Sigma3-18K离心机(德国Sigma公司),ZWY恒温振荡仪(上海智城分析仪器制造有限公司),HGC-12A氮吹仪(天津市恒奥科技发展有限公司),FD-1A-50冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司),Trace ISQ气相色谱-质谱联用仪(美国Thermo Fisher Scientific公司)。

甲醇、乙腈、丙酮(色谱纯,美国Fisher公司),正己烷、乙酸乙酯(色谱纯,中国百灵威公司)。标准品:磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三丙酯(TPrP)、磷酸三正丁酯(TnBP)、磷酸三异丁酯(TiBP)、磷酸三丁氧乙酯(TBEP)、磷酸三(2-乙基己基)酯(TEHP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯(TDCP)、磷酸三苯酯(TPhP)、磷酸三甲苯酯(TCrP)、磷酸甲苯二苯酯(CDPP)、2-乙基己基二苯基磷酸酯(EHDPP)均为德国Dr. Ehrenstorfer GmbH产品。内标物:磷酸三乙酯-D<sub>15</sub>(TEP-D<sub>15</sub>)、磷酸三丙酯-D<sub>21</sub>(TPrP-D<sub>21</sub>)由加拿大C/D/N Isotopes Inc.提供;磷酸三正丁酯-D<sub>27</sub>(TnBP-D<sub>27</sub>)、磷酸三苯酯-D<sub>15</sub>(TPhP-D<sub>15</sub>)由美国Cambridge Isotope Laboratories提供;磷酸三(1-氯-2-丙基)酯-D<sub>18</sub>(TCPP-D<sub>18</sub>)由加拿大Toronto Research Chemicals Inc.提供。

标准物及内标物储备液:单标储备液(1 000  $\text{mg/L}$ )采用甲醇配制,再将13种OPEs的单标储备液用丙酮稀释成混合标准储备液(50  $\text{mg/L}$ )。内标物储备液:TEP-D<sub>15</sub>、TPrP-D<sub>21</sub>及TnBP-D<sub>27</sub>采用甲醇配成1 000  $\text{mg/L}$ ,TPhP-D<sub>15</sub>及TCPP-D<sub>18</sub>采用甲醇配成500  $\text{mg/L}$ 的内标物储备液,再采用丙酮将2种不同

浓度 OPEs 内标液制成 300  $\mu\text{g}/\text{L}$  内标混合液, 并于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  保存备用。

## 1.2 样品采集

采样地点选择北京市具有代表性的蔬菜供应基地(图 1): 平谷区、昌平区及大兴区的 5 个蔬菜大棚生产基地, 根据每个大棚的实际面积划分采样区域。按照梅花采样法进行采样, 采集温室土壤混合样(5 个子样品), 采样深度 0~10 cm。采集 41 份土壤样品, 其中平谷区(PG)7 份, 昌平区 13 份(第一个大棚 CP1: 9 份, 第二个大棚 CP2: 4 份); 大兴区 21 份(第一个大棚 DX1: 14 份, 第二个大棚 DX2: 7 份)。将采集的温室大棚土壤用铝箔纸包裹运回实验室。于  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、真空度为  $-40\text{ Pa}$  条件下冷冻干燥处理, 过 60 目(0.25 mm) 不锈钢筛筛分。将制备好的土壤样品置于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  下冷冻储存。

## 1.3 样品前处理

准确称取 3.0 g 土壤于 50 mL 离心管中, 加入 30 mL 正己烷-丙酮(体积比 1:1) 提取液, 再加入 50  $\mu\text{L}$ (300  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 内标混合液, 涡漩混匀, 超声提取 20 min, 以 5 000 r/min 离心 5 min, 转移上清液至 50 mL 离心管中。再加入 10 mL 提取液重复提取一次, 离心合并上清液, 氮吹浓缩至近干, 加入 1 mL 正己烷进行溶剂置换。ENVI-Florasil 柱先用 2.5 mL 甲醇、10 mL 乙酸乙酯-丙酮(体积比 7:3) 混合液、3 mL 正己烷洗涤活化, 再以 3 mL/min 流速上样, 3 mL 正己烷洗涤, 最后用 10 mL 丙酮洗脱。将经过 ENVI-Florasil 柱的洗脱液在  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$  下用轻缓氮气吹至近干后, 用丙酮定容至 0.5 mL, 离心过滤, 待气相色谱-质谱法检测。

## 1.4 仪器条件

本文参考文献<sup>[6,17]</sup> 方法并对仪器相关参数进行了部分改动。

**1.4.1 色谱条件** 色谱柱: DM-5MS 毛细管柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ), 载气为氦气(纯度 > 99.999%), 流量 1 mL/min, 前进口温度  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 传输线温度  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 不分流模式进样, 进样量 1.0  $\mu\text{L}$ 。升温程序: 初始温度  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保持 1 min; 以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保持 1 min; 再以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 再以  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 最后以  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min。

**1.4.2 质谱条件** 电离方式: 电子轰击离子化源(EI); 电离能量: 70 eV; 测定模式: 选择离子监测模式(SIM); 离子源温度  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。其余质谱信息见表 1。

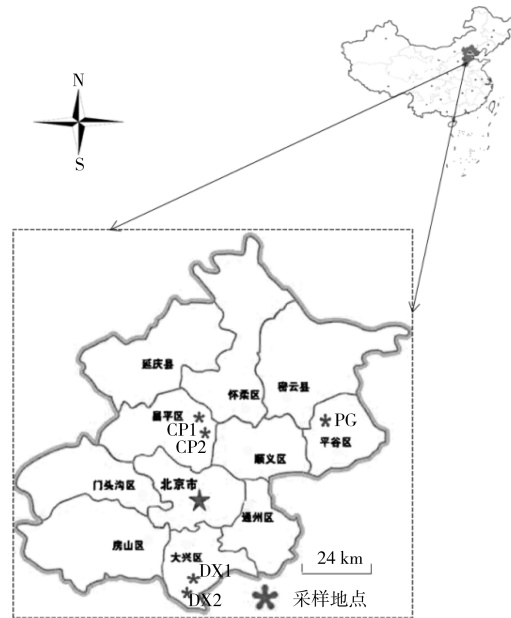


图 1 采样位置

Fig. 1 Sampling location

表 1 13 种 OPEs 及 5 种内标的质谱参数

Table 1 MS parameters of thirteen OPEs and five interanal standard substances

No.	Compound	$t_{\text{R}}/\text{min}$	Qualitation ions( $m/z$ )	No.	Compound	$t_{\text{R}}/\text{min}$	Qualitation ions( $m/z$ )
1	TEP	7.54	155, 127, 99*	10	TPhP	21.85	77, 325, 326*
2	TPrP	11.28	141, 123, 99*	11	EHDPP	22.06	362, 251*
3	TiBP	13.2	155, 211, 99*	12	CDPP	22.77	165, 340*
4	TnBP	14.81	155, 211, 99*	13	TCrP	24.86	165, 368*
5	TBEP	21.69	85, 299, 125*	14	TEP-D <sub>15</sub>	7.41	135, 167, 103*
6	TEHP	22.31	113, 211, 99*	15	TPrP-D <sub>21</sub>	11.07	151, 131, 103*
7	TCEP	16.1	143, 249, 63*	16	TnBP-D <sub>27</sub>	14.61	167, 231, 103*
8	TCPP	16.47	99, 157, 125*	17	TCPP-D <sub>18</sub>	16.33	131, 164, 103*
9	TDCP	21.16	99, 381, 75*	18	TPhP-D <sub>15</sub>	21.76	243, 341, 339*

\* quantification ion

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取条件优化

样品的提取效率主要受提取溶剂、提取方式和提取时间等因素的影响。由于13种有机磷酸酯极性范围广,为保证较好的提取效率,需选择合适的提取溶剂。实验参考文献方法<sup>[14,24]</sup>考察了正己烷、丙酮、乙酸乙酯、正己烷-丙酮(体积比1:1)4种不同极性提取溶剂对13种OPEs的提取效率。结果发现,正己烷-丙酮(体积比1:1)对目标物的回收率为73.0%~110%,提取效率最佳。因此,选择正己烷-丙酮(体积比1:1)为提取溶剂,提取溶剂体积参考文献<sup>[25]</sup>。

向温室土壤样品中加入30 mL正己烷-丙酮(1:1),比较了振荡提取(35℃、150 r/min在摇床中振荡12 h)及超声提取(涡漩振荡1 min,超声提取20 min,5 000 r/min离心5 min,重复提取2次)的提取效率。结果显示,振荡提取12 h和超声提取20 min对13种有机磷酸酯的提取效率分别为62.3%~119%和54.8%~121%,提取效率相近,但振荡提取液颜色较浑浊且色谱图杂峰较多;而超声提取用时较短,且色谱峰干扰少,因此采用超声提取温室大棚土壤样品中的OPEs。另外,实验还考察了不同超声时间(10、20、30、40 min)的提取效率。结果发现,温室土壤中OPEs的回收率随着超声时间延长而增大,但超声20 min后,OPEs的回收率不再提高,反而有所下降,这可能是因为超声时间过久,使得溶液温度升高导致部分OPEs损失。另外,文献研究显示,采用超声提取时,提取2次可有效提取目标物<sup>[26]</sup>。因此本实验选择超声提取20 min,提取2次。

### 2.2 净化条件优化

由于土壤有机质含量高,基质复杂,提取后需净化方能上机测定,常采用固相萃取柱净化,但不同类型的固相萃取柱净化效果差异较大。本研究参照相关文献<sup>[27]</sup>,考察了Oasis HLB(6 mL,200 mg,Waters)、ENVI-18(6 mL,500 mg,Supelco)及ENVI-Florisil(3 mL,500 mg,Supelco)3种商品化固相萃取柱对目标物的净化效果。结果显示:ENVI-18小柱对极性较弱的EHDPP提取率仅为20%左右,HLB柱对多种目标物的提取效率(54.6%~122%)虽高于ENVI-18小柱,但较Florisil柱的提取效率(94.3%~130%)低。因此,实验采用Florisil小柱净化。

### 2.3 色谱条件优化

本研究首先对升温程序进行了优化(见“1.4”),实现了13种OPEs的分离完全。另外,还对进样方式和进样体积进行了优化,以便获得更好的灵敏度。结果发现:采用不分流进样时,有足够量的目标物进入色谱柱,灵敏度比分流进样高。在不分流条件下,采用5 μg/L的13种混标溶液考察了进样体积分别为1.0、1.5、3.0 μL时的灵敏度,发现进样体积为1.0 μL时,多数目标物的灵敏度比文献<sup>[17]</sup>高。因此,本研究在 $m/z$ 为50~650条件下,不分流进样,进样体积为1.0 μL。对13种混合标准物(100 μg/L)和5种内标物(30 μg/L)进行分析,得到其总离子流图(图2),图中各OPEs的谱峰完全分离,峰形对称而尖锐。

### 2.4 线性范围、检出限与定量下限

实验配制了0.5、1、5、10、20、50、100、200、500 μg/L的13种OPEs的混合标准溶液,在优化条件下检测,以待测物的质量浓度为横坐标,对应化合物的峰面积与内标物的峰面积之比为纵坐标绘制标准曲线;以3倍信噪比( $S/N=3$ )计算方法的检出限(LOD),以 $S/N=10$ 计算定量下限(LOQ)。结果显示,13种OPEs在1~500 μg/L质量浓度范围内线性良好,相关系数( $r^2$ )为0.999 3~0.999 7;LOD为0.04~2.31 μg/L,LOQ为0.13~7.69 μg/L(表2),低于文献(6~200、0.09~11.7 μg/L)报道<sup>[16-17]</sup>。

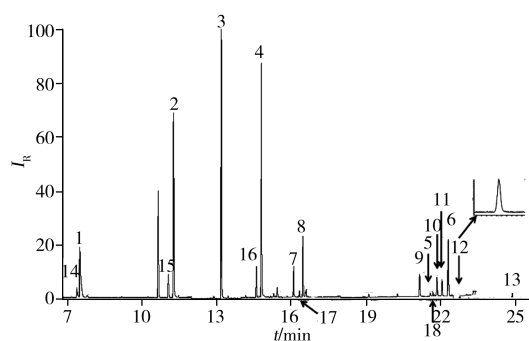


图2 混合标准溶液的选择离子色谱图(100 μg/L)

Fig.2 SIM chromatogram of a mixed standard solution  
the peak number 1-13 were as same as those in Table 1

## 2.5 回收率与相对标准偏差

向土壤样品中添加低、中、高 3 个质量浓度(1、10、50  $\mu\text{g/L}$ )的加标溶液, 每个水平平行 6 次, 在优化条件下测定, 土壤中各化合物的回收率和相对标准偏差(RSD)结果见表 2。13 种 OPEs 的回收率为 54.5%~130%, RSD 为 1.7%~9.9%, 表明方法准确性好, 精密度高, 可用于温室土壤样品中 13 种 OPEs 的测定。

表 2 土壤样品中 13 种 OPEs 的线性范围、相关系数( $r^2$ )、回收率、相对标准偏差、检出限与定量下限  
Table 2 Linear ranges, correlation coefficient( $r^2$ ), recoveries, RSDs, LODs and LOQs of 13 OPEs in soil samples

Compound	Linear range ( $\mu\text{g/L}$ )	$r^2$	Added ( $\mu\text{g/L}$ )	Recovery (%)	RSD (%)	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )
TEP	5~500	0.999 6	1.0, 10, 50	54.8, 104, 123	5.3, 2.1, 3.3	0.27	0.91
TPrP	1~500	0.999 5	1.0, 10, 50	87.6, 116, 91.1	6.3, 2.9, 9.3	0.12	0.39
TiBP	1~500	0.999 7	1.0, 10, 50	94.3, 94.6, 88.5	8.4, 9.0, 8.3	0.07	0.22
TnBP	1~500	0.999 6	1.0, 10, 50	88.2, 103, 98.6	4.6, 8.8, 5.4	0.15	0.50
TBEP	10~500	0.999 5	1.0, 10, 50	89.9, 102, 92.1	3.6, 5.6, 7.6	2.31	7.69
TEHP	5~500	0.999 3	1.0, 10, 50	55.2, 90.5, 122	9.8, 1.7, 9.3	0.63	2.08
TCEP	5~500	0.999 4	1.0, 10, 50	65.7, 73.0, 64.2	3.7, 8.7, 6.4	0.27	0.91
TCPP	1~500	0.999 6	1.0, 10, 50	89.4, 106, 99.1	5.6, 2.1, 8.4	0.04	0.13
TDCP	5~500	0.999 3	1.0, 10, 50	54.5, 95.6, 105	9.9, 9.0, 9.3	0.43	1.43
TPhP	5~500	0.999 5	1.0, 10, 50	88.4, 94.3, 80.7	5.1, 4.9, 7.5	0.30	1.00
EHDPP	5~500	0.999 4	1.0, 10, 50	93.3, 105, 130	8.3, 8.4, 8.2	0.20	0.67
CDPP	5~500	0.999 7	1.0, 10, 50	95.7, 105, 125	8.6, 3.5, 8.5	0.13	0.44
TCrP	1~500	0.999 7	1.0, 10, 50	94.3, 91.9, 104	5.8, 5.1, 8.9	0.11	0.36

## 2.6 实际样品测定

采用本方法在优化条件下对采自北京地区的 41 个温室大棚土壤样品进行检测, 结果见表 3。由表 3 数据可见, 除 TPrP 外, 其余 12 种 OPEs 均有检出, 含量为 1.90~632  $\text{ng/g}$ (干重), 平均值为 87.8  $\text{ng/g}$ , 中位值为 39.7  $\text{ng/g}$ 。其中 TCPP 的检出率最高(80.5%), 其次为 TDCP(78.0%), 这两种物质均为通常具有较强生物毒害性的氯代有机磷酸酯; TBEP 是温室大棚土壤中主要 OPEs 污染物(检出率为 58.5%, 含量为 0.19~48.0  $\text{ng/g}$ ), 检出量约占检出的 12 种有机磷酸酯总含量( $\sum_{12}\text{OPEs}$ )的 20%, 与河北省塑料垃圾处理区土壤<sup>[16]</sup>和重庆城区表层土壤<sup>[27]</sup>研究结果一致, 这是因为 TBEP 常被用于塑料农膜中的增塑剂。由此可见, OPEs 在大棚土壤中的大量检出应引起相关部门重视。

表 3 温室土壤中 OPEs 浓度水平和检出率  
Table 3 Concentration and detection rates of OPEs in greenhouse soil

Compound	Mean( $\text{ng/g}$ )	Median( $\text{ng/g}$ )	Min( $\text{ng/g}$ )	Max( $\text{ng/g}$ )	Detection frequency(%)
TEP	4.20	1.00	-*	52.8	56.1
TPrP	-	-	-	-	-
TiBP	1.79	0.05	0.01	64.3	39.0
TnBP	12.3	0.11	0.01	336	53.7
TBEP	16.7	3.93	0.19	48.0	58.5
TEHP	3.33	0.09	0.05	25.4	41.5
TCEP	3.00	0.11	0.02	33.5	58.5
TCPP	6.03	0.90	0.01	44.9	80.5
TDCP	11.5	1.17	0.04	40.9	78.0
TPhP	14.0	0.19	0.02	61.8	70.7
EHDPP	3.17	0.07	0.02	43.9	56.1
CDPP	5.45	0.08	0.01	112	58.5
TCrP	6.31	0.56	0.01	16.8	58.5
$\sum\text{OPEs}$	87.8	39.7	1.90	632	100

\*: no detected

## 3 结论

本文建立了超声提取/气相色谱-质谱法检测大棚温室土壤中有机磷酸酯的分析方法, 在最佳实验条件下, 13 种 OPEs 的回收率为 64.2%~130%, 相对标准偏差为 1.7%~9.9%。对北京地区大棚温室

土壤样品中有机磷酸酯的检测发现,除TPrP外,其余12种OPEs均有检出,其中2种具有致癌效应的氯代有机磷酸酯在温室土壤中普遍检出,需得到人们的重视。该方法操作简便、灵敏度高、准确性好,适用于温室土壤中有机磷酸酯的检测。

#### 参考文献:

- [1] Stapleton H M, Misenheimer J, Hoffman K, Webster T F. *Chemosphere*, **2014**, 116: 54 – 60.
- [2] Kurt – Karakus P, Alegria H, Birgul A, Gungormus E, Jantunen L. *Sci. Total Environ.*, **2018**, 625: 555 – 565.
- [3] Zhou L L, Hiltcher M, Gruber D, Puttmann W. *Sci. Pollut. Res. Int.*, **2017**, 24(12): 10992 – 11005.
- [4] Wang R M, Tang J H, Xie Z Y, Mi W Y, Chen Y J, Wolschke H, Tian C G, Pan X H, Luo Y M, Ebinghaus R. *Environ. Pollut.*, **2015**, 198: 172 – 178.
- [5] Kim U J, Kannan K. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(10): 5625 – 5633.
- [6] Yadav I C, Devi N L, Li J, Zhang G. *Chemosphere*, **2018**, 190: 114 – 123.
- [7] Matsukami H, Suzuki G, Someya M, Uchida N, Tue N M, Tuyen L H, Viet P H, Takahashi S, Tanabe S, Takigami H. *Chemosphere*, **2017**, 167: 291 – 299.
- [8] van der Veen I, de Boer J. *Chemosphere*, **2012**, 88(10): 1119 – 1153.
- [9] Xu H Z, Wang Z Z, Zhang S H, Guo M, Chen M H, Shi L L. *Asian J. Ecotoxicol.* (徐怀洲, 王智志, 张圣虎, 郭敏, 陈政宏, 石利利. 生态毒理学报), **2018**, 13(3): 19 – 30.
- [10] Dishaw L V, Powers C M, Ryde I T, Roberts S C, Seidler F J, Slotkin T A, Stapleton H M. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2011**, 256(3): 281 – 289.
- [11] Li J, Yu N N, Zhang B B, Jin L, Li M Y, Hu M Y, Zhang X W, Wei S, Yu H X. *Water Res.*, **2014**, 54: 53 – 61.
- [12] Peng B, Yu Z M, Wu C C, Liu L Y, Zeng L X, Zeng E Y. *Environ. Int.*, **2020**, 135: 105348.
- [13] Andresen J A, Grundmann A, Bester K. *Sci. Total Environ.*, **2004**, 332(1): 155 – 166.
- [14] Li X H, Ma J, Fang D, Shi T R, Gong Y W. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2020**, 78(2): 206 – 215.
- [15] Li C, Chen J Y, Wang J H, Han P, Luan Y X, Ma X P, Lu A X. *Sci. Total Environ.*, **2016**, 568: 1037 – 1043.
- [16] Wan W N, Zhang S Z, Huang H L, Wu T. *Environ. Pollut.*, **2016**, 214: 349 – 353.
- [17] Wang Y, Sun H W, Zhu H K, Yao Y M, Chen H, Ren C, Wu F C, Kannan K. *Sci. Total Environ.*, **2018**, 625: 1056 – 1064.
- [18] Cui K Y, Wen J X, Zeng F, Li S C, Zhou X, Zeng Z X. *Chemosphere*, **2017**, 175: 514 – 520.
- [19] Zhao S, Liu S L, Zhang H, Qiu Y L, Zhu Z L, Zhao J F. *Environ. Sci. Technol.* (赵赛, 刘世龙, 张华, 仇雁翎, 朱志良, 赵建夫. 环境科学与技术), **2017**, 40(1): 1 – 4.
- [20] Fries E, Mihajlovic I. *J. Environ. Monit.*, **2011**, 13(10): 2692 – 2694.
- [21] Garcia – Lopez M, Rodriguez I, Cela R, Kroening K K, Caruso J A. *Talanta*, **2009**, 79(3): 824 – 829.
- [22] Garcia – Lopez M, Rodriguez I, Cela R. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(42): 6986 – 6993.
- [23] Marklund A, Andersson B, Haglund P. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39(19): 7423 – 7429.
- [24] Wang C Y, Li L X, Xie T T, Zhang E S, Shen Y L, Chen H P, Liu C M. *J. Instrum. Anal.* (王成云, 李丽霞, 谢堂堂, 张恩颂, 沈雅蕾, 陈华鹏, 刘彩明. 分析测试学报), **2011**, 30(8): 917 – 921.
- [25] Liu S L, Zhang H, Hu X H, Qiu Y L, Zhu Z L, Zhao J F. *Chin. J. Anal. Chem.* (刘世龙, 张华, 胡晓辉, 仇雁翎, 朱志良, 赵建夫. 分析化学), **2016**, 44(2): 192 – 197.
- [26] Cristale J, Lacorte S. *J. Chromatogr. A*, **2013**, 1305: 267 – 275.
- [27] He M J, Yang T, Yang Z H, Li Q, Wei S Q. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2017**, 73(3): 349 – 361.

(责任编辑:周启动)