

田芹, 佟玲, 潘萌, 等. 土壤中邻苯二甲酸酯成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2024, 43(4): 603–613. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403050031](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403050031).

TIAN Qin, TONG Ling, PAN Meng, et al. Development of Certified Reference Materials of Phthalates in Soils[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(4): 603–613. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403050031](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403050031).

土壤中邻苯二甲酸酯成分分析标准物质研制

田芹^{1,2}, 佟玲^{1*}, 潘萌¹, 安子怡^{1,2}, 许春雪^{1,2}, 张苗苗¹, 汪丽萍³

- (1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037;
3. 国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037)

摘要: 邻苯二甲酸酯类化合物 (Phthalates, PAEs) 作为一类持续释放并存在于环境中的有机污染物, 被列入优先控制污染物名单。土壤是 PAEs 在环境中的最后归宿之一, 中国对土壤中 PAEs 的污染调查和防控已全面展开。分析测试是环境监测和科学研究的基础, 土壤基体标准物质是保证实验数据的准确性和可靠性的重要手段, 然而, 目前现有的相关标准物质无法满足实际需要。本文针对中国土壤中 PAEs 污染特征及实际样品分析质量控制需求, 采用多家实验室联合定值的方式, 研制了 4 种适用于土壤中不同污染水平 PAEs 分析的标准物质。候选物样品主要采自农田土壤、地膜覆盖土壤、塑料垃圾回收站周围土壤和塑料制品加工厂周围土壤, 经过均匀性、长期稳定性和短期稳定性检验, 结果表明均匀性和稳定性均满足要求; 在定值过程中, 针对 PAEs 分析空白不易控制的难点, 对空白的污染源进行识别和确认, 制定严格的质量控制措施, 保证了全流程空白值稳定在一定范围内; 9 家实验室采用气相色谱-质谱法 (GC-MS) 对候选物中 4 种 PAEs 进行协作定值, 并评估其不确定度, 特性量值范围在 36~2870 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 同时邀请权威实验室采用同位素稀释质谱法对定值结果进行验证, 确保定值结果的准确性。该系列标准物质已被批准为国家一级标准物质(编号 GBW07595~GBW07598), 可以满足 PAEs 分析质量保证与质量控制的要求, 为生态地质调查评价提供技术支持。

关键词: 土壤; 标准物质; 邻苯二甲酸酯; 气相色谱-质谱法; 不确定度

要点:

- (1) 研制了中国典型农田土壤、地膜覆盖土壤、工业用地土壤及塑料垃圾回收站土壤中 4 种邻苯二甲酸酯分析标准物质, 含量从 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 到 mg/kg , 可以满足不同污染水平分析测试质量控制需求。
- (2) 确认了空白污染来源, 优选提取试剂和净化小柱, 降低了目标化合物的空白浓度水平, 保障低含量样品的准确定值。
- (3) 定值过程中考虑了溶液标准物质、校准溶液配制、校准溶液曲线拟合、样品称量以及内标加入量等 B 类不确定度的影响, 提高定值结果的可靠性。

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

邻苯二甲酸酯 (Phthalates, PAEs), 又称酞酸酯, 塑剂产品的 80%~85%。然而, PAEs 增塑剂是直接
被广泛应用于日常生活各类产品中, 占有所有类型增 添加入产品中, 随着产品的使用和废弃, PAEs 逐渐

收稿日期: 2024-03-05; 修回日期: 2024-06-18; 接受日期: 2024-06-24

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20230546, DD20230418, DD20242860); 中国地质科学院基本科研业务费项目 (CSJ-2023-04)

第一作者: 田芹, 博士, 正高级工程师, 主要从事有机污染物分析技术及标准化研究。E-mail: tqname81@163.com。

通信作者: 佟玲, 硕士, 正高级工程师, 从事有机污染物分析技术及标准方法研究。E-mail: winter_tl@sina.com。

迁移或扩散到环境中^[1-4],已在大气^[5-6]、水^[7-9]、沉积物^[10-11]、土壤^[12-14]和生物体^[15-16]等介质中被广泛检出。研究表明 PAEs 属于环境内分泌干扰物,可能导致潜在的致突变性、致畸性和致癌性^[17-18],对植物^[19]、动物^[20]甚至人体^[21]带来不同危害。美国环境保护署将 6 种 PAEs 列入“优先监测污染物名单”,分别是邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二丁基苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)^[22]。中国已将 DMP、DBP 和 DOP 列入优先控制污染物黑名单,《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)规定 I 类水中 DEHP $\leq 3\mu\text{g/L}$;《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)规定 DEHP $\leq 8\mu\text{g/L}$, DBP $\leq 3\mu\text{g/L}$ 。荷兰制定了土壤中 Σ PAEs 的目标值(0.1mg/kg)和干涉值(50mg/kg)^[23]。土壤中已普遍检出 PAEs 并持续存在,浓度从 $\mu\text{g/kg}$ 到几十 mg/kg 不等,随空间和垂直分布变化,其中 DBP 和 DEHP 是高检出率和最主要的 PAEs 污染物^[24-25]。在中国黑龙江^[26]、北京^[27]、山东^[28-29]、广东^[30]的农田土壤中均检出较高的 PAEs,其中广州市农业土壤中 $\Sigma 16$ PAEs 含量达到 33600 $\mu\text{g/kg}$ ^[30]。2019 年以来报道了俄罗斯^[31]、阿根廷^[32]、土耳其^[33]等国家土壤中均检出 PAEs,其中土耳其的地膜覆盖番茄温室土壤中 $\Sigma 13$ PAEs 浓度在 212~2484 $\mu\text{g/kg}$ 。总的来说,农业土壤中 PAEs 污染水平低于城市地区,而覆盖地膜土壤中 PAEs 浓度高于开放土壤^[34]。PAEs 在土壤中的垂直分布与土壤深度呈负相关,即土壤越深,PAEs 浓度越低^[35]。而土壤中 PAEs 对土壤生物造成多层次的危害(生存、氧化损伤、遗传和分子水平等),不仅影响土壤质量和植物生长^[36-38],而且还会通过生物链富集或者以饮食直接暴露进入动物或人体内累积,给人体带来不可避免的健康风险。因此,研究土壤中 PAEs 的残留分布状况对了解土壤污染以及通过食物链累积效应具有重要意义,而准确的分析测试是该领域研究的前提。

由于 PAEs 在土壤中的分布差异范围较大,土壤基体复杂干扰多,加上分析测试时受环境影响,空白干扰严重,给 PAEs 分析带来很大挑战,其准确测定比较困难。土壤基体有机分析标准物质可作为分析方法评价和质量控制的有效手段,具有与实际样品基体组成、结构、性质等一致或相近的特征,是土壤中有机关分析测试准确性的重要保障。现阶段,通过数据库查询(中国国家标准物质资源共享平台

和国际标准物质数据库)和文献调研^[39-42],中国和国际上土壤(沉积物/底泥)中有机分析标准物质大部分都是多氯联苯、有机氯农药或多环芳烃分析的标准物质,未检索到土壤中 PAEs 分析标准物质。PAEs 在土壤中一般以痕量水平存在,需要通过前处理对样品进行提取、浓缩、净化,这一过程既要避免受到环境中 PAEs 污染,还要尽可能地减少目标组分的损失,目前 PAEs 的测试分析主要依靠添加替代物 and 标准溶液计算回收率来判断方法的准确性,缺乏相应基体的标准物质进行全流程跟踪、监控、方法评价和质量控制。

本文针对 PAEs 在土壤中的污染特征及样品检测质量控制的需求,通过对典型区域进行筛查,获得受目标化合物自然污染的土壤样品作为候选物,严格按照《国家一级标准物质技术规范》(JJF 1006)、《标准物质的定值、均匀性和稳定性评估》(JJF 1343)和《地质分析标准物质的研制规范》(JJF 1646)要求进行研制,制定了严格的空白值控制和质量控制措施,多家实验室协作定值和权威实验室采用同位素稀释质谱法对定值结果进行验证,研制了 4 个土壤中 PAEs 分析标准物质,同时开展均匀性和稳定性评估等研究,并针对标准物质研制过程中引入的不确定度进行分析与评估。

1 标准物质候选物的采集与制备

1.1 候选物的采集

项目计划设计采集含有 7 种 PAEs 的土壤作为候选物,其中 6 种为美国环境保护署列入优先控制污染物名单的 PAEs(DMP、DEP、DBP、DEHP、BBP、DOP),1 种为欧盟等国家均限量的儿童用品及食品接触材料中用到的邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP)。经过野外踏勘发现,很难采集到 7 种 PAEs 浓度都在一定含量水平的天然土壤。为了兼顾不同土壤类型、不同含量范围地球化学样品分析需要,项目组分别选取农田土壤、地膜覆盖土壤、塑料垃圾回收站周围土壤和塑料制品加工厂周围土壤,采集候选物 4 个,编号分别为 GSSO-12 至 GSSO-15。经过初值分析发现这 4 个候选物含有的 DEP、BBP 和 DOP 浓度低于 10.0 $\mu\text{g/kg}$,其中有两个候选物(GSSO-14 和 GSSO-15)中 DMP 浓度在 6.00 $\mu\text{g/kg}$ 左右,而其全流程空白值约为 3.52 $\mu\text{g/kg}$,为了保证标准物质质量值的准确性,本文只对候选物中检出浓度较高的 DMP、DBP、DiBP、DEHP 这 4 种 PAEs($> 10\mu\text{g/kg}$)进行定值。

1.2 候选物的制备

将采集的样品置于阴凉洁净处自然风干,用高铝瓷球磨机轻度球磨粗碎(加少许球石,磨1~2h),使结块压碎,捡出杂物,干燥,放入洁净的高铝瓷球磨机中磨细至74 μm (过200目筛)占99%以上,混匀,初检合格后分装在棕色密封玻璃瓶中,20g/瓶,每种样品500瓶。为保持样品的长期稳定性, ^{60}Co 照射灭菌,4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

2 实验部分

2.1 仪器、材料和主要试剂

气相色谱-质谱仪(GC-MS QP2010plus,日本Shimadzu公司);恒温水浴氮吹仪(KL512/509J型12位,北京康林科技股份有限公司),固相萃取装置(Visiprep DL SPE,美国Supelco公司)。万分之一电子分析天平(CH8606,瑞士Mettler Instrumente AG公司)。毛细管色谱柱(DB-5ms, 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.15 μm ,美国Agilent公司)。

空白样品是用提取干净的石英砂代替,现用现制;实验所用正己烷、丙酮等有机溶剂均为色谱纯(德国Merck公司)。Florisil玻璃固相萃取小柱(6mL, 1.0g,购自上海安谱公司)。

4种PAEs有证标准品溶液分别为:邻苯二甲酸二甲酯GBW(E)100221(237 $\mu\text{g}/\text{mL}$),邻苯二甲酸二丁酯GBW10134(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$),邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯GBW10165(500 $\mu\text{g}/\text{mL}$,购自中国计量科学研究院),邻苯二甲酸二异丁酯GBW(E)100284(500 $\mu\text{g}/\text{mL}$,购自北京海岸鸿蒙标准物质技术有限公司)。替代物:2-氟联苯,三联苯- D_{14} (1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,购自德国Dr. Ehrenstorfer公司);内标物:三种氘代多环芳烃溶液(萘- D_{10} 、菲- D_{10} 、蒽- D_{12} , 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,购自美国AccuStandard公司)。

2.2 样品前处理

提取:称取试样1.0g(精确至0.0001g)置于玻璃离心管中,加入100 μL 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 替代物2-氟联苯、三联苯- D_{14} ,平衡30min,加入10mL正己烷-丙酮(1:1, V/V)作提取剂,振荡30min,超声10min,以4000r/min离心5min,取上清液,重复提取1次,合并上清液,水浴氮吹浓缩约2mL,待净化。

净化:提取浓缩液过Florisil玻璃固相萃取小柱净化,用15mL正己烷-丙酮提取剂(4:1, V/V)洗脱,洗脱液在40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮气吹至近干,加入100 μL 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 内标物,正己烷定容至1mL,待GC-MS分析。

2.3 气相色谱-质谱分析条件

气相色谱条件:进样口温度260 $^{\circ}\text{C}$,不分流进样;进样量1 μL 。升温程序:初始柱温90 $^{\circ}\text{C}$,保持2min,以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至210 $^{\circ}\text{C}$,保持2min,再以30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至270 $^{\circ}\text{C}$,保持5min,再以40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至300 $^{\circ}\text{C}$,保持6min。

质谱条件:电离方式为电子轰击源(EI);离子化能量70eV;离子源温度240 $^{\circ}\text{C}$;色谱与质谱接口温度280 $^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟时间5min;扫描方式为选择离子扫描模式(SIM)。

定性方法采用保留时间和离子丰度比,定量方法采用内标法定量,定量内标为三种氘代多环芳烃溶液(萘- D_{10} 、菲- D_{12} 、蒽- D_{12})。

3 标准物质研制关键技术实验结果与讨论

3.1 候选物分析流程空白控制

由于含有PAEs的材料用途广泛,实验过程中的空白污染控制已经成为该类污染物分析检测的关键步骤,实验过程中所用溶剂、器皿、耗材及流程长短均会对流程空白产生影响,合理控制这些因素可使空白保持在相对低值,如在保证回收率的前提下,使用较少的试剂和样品预处理程序等^[43]。

在PAEs分析过程中首先对试剂带来的污染源进行识别和控制。对整个实验过程所用的试剂,浓缩后进样分析,比较了实验室内常用的色谱纯试剂,分别将35mL丙酮、35mL正己烷、35mL丙酮-正己烷(1:1, V/V),浓缩定容各1mL,进样分析。结果表明美国Merck公司的色谱纯试剂在整个浓缩过程空白值最小,35mL溶剂浓缩进样,DMP、DiBP、DBP、DEHP浓度分别小于1.8、3.0、5.0和4.0ng/mL,因此,实验过程中选择美国Merck公司生产的色谱纯试剂。

其次对实验过程中用到的材料进行选择 and 预处理。由于塑料、橡胶制品中不同程度地含有PAEs,实验中尽量避免接触和使用塑料及橡胶制品;玻璃器皿现洗现用。本定值实验选择PAEs专用Florisil玻璃固相萃取净化柱,采用极性较强的丙酮溶剂10mL预淋洗小柱,淋洗液浓缩至1mL进样分析,发现检出PAEs,再次用10mL丙酮淋洗浓缩,进样分析,其PAEs含量小于检出限。因此,固相萃取净化柱在活化前,先用10mL丙酮预淋洗小柱,确保填料中无目标化合物的干扰。

通过严格的实验器材及试剂控制,本实验所检测的4种PAEs,在全流程空白样品中尽管均有检出,

DMP、DiBP、DBP、DEHP 浓度分别为 3.52、8.72、14.6 和 11.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,但其浓度值与空白控制优化前相比,显著降低。4 个候选物样品中定值化合物的浓度均为空白值的 10 倍以上,全流程空白中污染物的浓度不足以干扰实际样品中该类污染物的分析,本研究中实验空白控制有效。

3.2 候选物均匀性检验

均匀性是标准物质的基本属性之一,用于描述标准物质特性的空间分布特征。根据《标准物质的定值、均匀性和稳定性评估》(JJF1343),对候选物进行均匀性检验。从分装的最小包装单元中,分层随机抽取样品 25 瓶,每瓶称 3 份进行分析,每份称样量 1.0g(精确至 0.0001g),用 GC-MS 法对目标化合物进行测定。采用单因素方差分析法对数据进行分析,通过组间均方和组内均方的比较来判断各组测量值之间有无系统性差异,如果二者的比值小于统计检验的临界值,则认为样品是均匀的。

瓶间均匀性不确定度 (u_{bb}): 可由组间均方 M_{between} 、组内均方 M_{within} 以及组内测量次数 n_0 计算单元间标准偏差 (S_{bb}),并作为单元间不均匀性引入的不确定度分量 (u_{bb}):

$$S_{\text{bb}}^2 = \max\left(\frac{M_{\text{between}} - M_{\text{within}}}{n_0}, 0\right)$$

均匀性检验结果表明,4 种标准物质的所有定值指标,单方差检验 F 的实测值均小于临界值 $F_{0.05}(24, 50)=1.737$,均匀性良好。以候选物 GSSO-12 为例,均匀性检验结果见表 1。1.0g 取样量可满足目标化合物分析的要求,因此本次研制的土壤标准物质最小取样量推荐为 1.0g。均匀性引入的不确定度合成到总不确定度中。

3.3 候选物稳定性检验

稳定性是标准物质的基本属性之一,用于描述标准物质特性量值随时间变化的性质。有机化合物的稳定性与样品性状、保存环境密切相关。本研究

表 1 候选物 GSSO-12 均匀性检验结果

Table 1 Homogeneity test for candidate GSSO-12.

参数	DMP	DiBP	DBP	DEHP
目标物平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	37.5	409	754	653
RSD (%)	10.4	7.59	7.39	10.7
$M_{\text{between}} (\mu\text{g}^2/\text{kg}^2)$	15.84	1029	2924	5255
$M_{\text{within}} (\mu\text{g}^2/\text{kg}^2)$	12.62	816	2263	4156
$F_{\text{实测值}}$	1.292	1.261	1.291	1.265
$S_{\text{bb}} (\mu\text{g}/\text{kg})$	1.05	8.43	14.9	19.2

注: $F_{0.05}(24, 50) = 1.737$ 。

在分装完成后,采用放射性同位素 ^{60}Co 进行灭菌,评估了储存条件 (4 $^{\circ}\text{C}$) 的长期稳定性和运输条件 (50 $^{\circ}\text{C}$) 的短期稳定性。

短期稳定性采用同步稳定性评估的方法,考察在 50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,保存 0、1、3、6、10 天的稳定性情况。长期稳定性采用经典稳定性评估的方法,考察在 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,保存 0、1、3、6、12 个月的稳定性情况。每个时间点随机取 2 个单元,每个单元进行 2 个独立分析,采用 GC-MS 法进行测量,以平均值为该时间点特性量值稳定性检验结果,采用一元线性拟合模型分析判定标准物质的稳定性。当 $|b_1| < t_{0.05} \times S(b_1)$,说明样品是稳定的。

稳定性不确定度: $u_s = S(b_1) \times t$

式中: b_1 表示拟合直线的斜率; $t_{0.05}$ 表示 95% 置信区间 t 值; $S(b_1)$ 表示斜率的不确定度;稳定性不确定度计算公示中的 t 表示最后一次稳定性试验的时间。 u_s 表示稳定性不确定度;长期稳定性不确定度记为 u_{sl} ,短期稳定性不确定度记为 u_{ss} 。

本批标准物质对 4 种候选物的目标化合物进行长期稳定性和短期稳定性检验。以 GSSO-12 为例,稳定性检验结果(表 2)表明 GSSO-12 各目标物在保存条件下的长期稳定性和短期稳定性良好,其他三种候选物的稳定性也得到同样结论。长期稳定性和短期稳定性引入的不确定度合成到总不确定度中。

表 2 候选物 GSSO-12 长期稳定性检验 (4 $^{\circ}\text{C}$) 数据和短期稳定性检验 (50 $^{\circ}\text{C}$) 数据

Table 2 Long stability test (4 $^{\circ}\text{C}$) and short stability test (50 $^{\circ}\text{C}$) data for candidate GSSO-12.

PAEs 化合物	长期稳定性检验 (4 $^{\circ}\text{C}$)					短期稳定性检验 (50 $^{\circ}\text{C}$)				
	含量平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD (%)	b_1	$t_{0.05} \times S(b_1)$	u_{sl} ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	含量平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD (%)	b_1	$t_{0.05} \times S(b_1)$	u_{ss} ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
DMP	36.5	5.84	-0.062	0.981	3.71	36.2	4.29	0.0095	0.829	2.61
DiBP	406	5.05	-0.242	9.57	36.2	401	2.93	-0.279	6.43	20.3
DBP	769	5.56	4.86	16.7	63.2	750	3.17	-2.917	11.1	34.9
DEHP	642	5.62	0.016	16.8	63.4	654	2.56	1.244	8.56	27.0

3.4 协作定值与不确定度评估

3.4.1 定值方法

土壤标准物质的定值采用 9 家实验室协作定值方式进行,方法要求为振荡提取,Florisil 玻璃固相萃取小柱净化,GC-MS 法测定。同时邀请权威实验室利用气相色谱-同位素稀释质谱法对定值结果进行验证,以检验定值结果的可靠性。每个实验室对随机抽取的 2 瓶样品进行定值分析,每瓶独立分析 2 次,提供 1 组 4 个独立数据,最终每个定值化合物收到 9 组 36 个数据。

3.4.2 质量控制与质量保证

土壤中 PAEs 的定值分析关键主要在空白控制和质量控制。为了保证定值测试准确性,定值方法由研制单位首先进行方法的开发及相关参数优化,形成作业指导书发给各定值实验室。按照《标准物质研制(生产)机构通用要求》(JJF1342)对定值实验室的管理能力、技术能力及硬件设施等方面提出明确要求,对各实验室关于全流程空白的质量控制以及样品定值分析中的注意事项作了详细规定。要求参加定值的实验室首先进行全流程空白监控和添加替代物回收率质量控制,确认定值方法的线性、精密度、准确度、检出限等,满足要求后进行样品测试。GC-MS 分析时,在进样前,重复多次正己烷溶剂进样分析,保持 GC-MS 仪器本身和溶剂的分析空白稳定在检出限以下或者在最低限度范围内,再进行样品检测分析。

实验过程中,保持实验室清洁,每分析一批样品,都要进行全流程空白和空白加标实验,这种全流程空白对于控制和检测批次之间的潜在污染是非常重要的^[44]。每批样品(最多 20 个样品),包括 2 个全流程空白和 1 个空白加标,当 2 个空白测定值相对稳定且在合理范围,相对偏差小于 15%,空白加标回收率在 90%~110%,替代物回收率在 85%~110%,方认为数据有效,取其空白平均值作为该批次的空白浓度,并在实际样品的定量中扣除空白值。校准

曲线在 20~800ng/mL 浓度范围内其相关系数大于 0.996。

3.4.3 数据处理

对获得的有效数据首先用夏皮罗-威尔法克法(Shapiro-Wilk)检验数据正态性。本批研制的 4 个土壤 PAEs 分析标准物质,所有化合物各组数据均呈正态分布。然后分别采用 Grubbs 和 Dixon 准则对离群值进行检验,只有这两种方法都是离群的,则予以剔除,离群值不再参与定值统计处理;再对各组数据的标准偏差用科克伦法(Cochran)进行等精度检验,剔除可疑数据。4 个土壤 PAEs 分析标准物质最终有效数据组都不少于 8 组。

3.4.4 不确定度评估

标准物质定值结果不确定度由三部分组成:均匀性引入不确定度(u_{bb});稳定性引入不确定度(u_s ,包含长期稳定性 u_{sl} 和短期稳定性 u_{ss});定值过程带来的不确定度(u_{char})。这三部分不确定度的合成不确定度为标准物质不确定度的总不确定度。

定值过程引入不确定度 u_{char} 分为两部分。第一部分按照统计方法计算出的 A 类不确定度 u_A ,由于各家所测量数据经正态分布检验分析,得出目标化合物各组数据呈正态分布,以 $u_A = \frac{s}{\sqrt{n}}$ 作为定值平均值标准不确定度的估计值(式中: S 为定值结果总平均值的标准偏差, n 为定值数据组数)。第二部分是对测量影响因素的分析以非统计分析的方法评定的 B 类不确定度 u_B ,包括:定值校准用标准物质引入不确定度 u_{B1} 、标准物质溶液配制引入不确定度 u_{B2} 、校准曲线拟合引入不确定度 u_{B3} 、样品称量引入不确定度 u_{B4} 、添加内标溶液体积引入不确定度 u_{B5} 。

(1) 定值校准用标准物质引入不确定度 u_{B1}

定值使用有证溶液标准物质,按照标准物质证书其扩展因子 $k=2$,以候选物 GSSO-12 为例,标准溶液的 B 类不确定度计算见表 3。

(2) 标准物质溶液配制引入的不确定度 u_{B2}

溶液配制需要先将母液配制成中间液,此过程

表 3 候选物 GSSO-12 定值校准用溶液标准物质引入的不确定度

Table 3 The uncertainty introduced by certified reference materials in calibration solutions for candidate GSSO-12.

PAEs 化合物	定值用溶液标准物质				候选物 GSSO-12 校准溶液引入的不确定度	
	标准物质编号	标准值 (μg/mL)	相对扩展不确定度 (%) ($k=2$)	相对不确定度 (%)	量值 (μg/kg)	u_{B1} (μg/kg)
DMP	GBW(E)100221	237	2	1	35.9	0.36
DiBP	GBW(E)100284	1000	2	1	397	3.97
DBP	GBW10134	500	3	1.5	757	11.4
DEHP	GBW10165	500	3	1.5	669	10.1

用 1mL 移液器分别取 1mL 的 DMP、DBP、DEHP 以及 0.5mL 移液器取 0.5mL 的 DiBP 于 100mL 容量瓶中, 配制 DMP 浓度为 2.5 μ g/mL, DiBP、DBP 和 DEHP 浓度分别为 5 μ g/mL 的混合溶液。此部分不确定度由体积引入, 主要包括量器本身、温度以及使用重复性引入的不确定度。

0.5mL 移液器移取 1 次引入的不确定度由以下三类不确定度分量组成。

(a) 移液器误差产生的不确定度: 所用移液器的检定结果显示, 最大容量允许误差为 0.0024mL, 体积误差产生的不确定度假设为三角形分布, 则转化成标准偏差: 0.0024mL/ $\sqrt{6}$ =0.00098mL。

(b) 移液器重复性引入的不确定度: 通过反复充满移液器进行称量, 反复充满 8 次得出的标准偏差为 0.002mL。

(c) 溶剂体积随温度变化产生的不确定度: 实验温度控制在 20 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C, 正己烷膨胀系数 0.00136/ $^{\circ}$ C, 产生的体积变化 $\pm 0.5\text{mL} \times 2^{\circ}\text{C} \times 0.00136/^{\circ}\text{C} = 0.00136\text{mL}$, 温度变化按照均匀分布转化为标准偏差 0.00136mL/ $\sqrt{3} = 0.000785\text{mL}$ 。

$$u_{\text{移液器}0.5\text{mL}} = \sqrt{0.00098^2 + 0.002^2 + 0.000785^2} \text{mL} \\ = 0.00236\text{mL}$$

$$u_{\text{移液器}0.5\text{mL}, \text{rel}} = 0.00236/0.5 = 0.427\%$$

同理, 计算 1mL 移液器移取 1 次引入的不确定度为 0.00236mL, 相对不确定度为 0.236%; 100mL 容量瓶引入的不确定度为 0.1625mL, 相对不确定度为 0.1625%。

DiBP 用到 0.5mL 移液器和 100mL 容量瓶, 其引入的不确定度合成为:

$$u_{\text{B2}, \text{rel}} = \sqrt{0.427\%^2 + 0.1625\%^2} = 0.457\%$$

DMP、DBP 和 DEHP 用到 1mL 移液器和 100mL 容量瓶, 其引入的不确定度合成为:

$$u_{\text{B2}, \text{rel}} = \sqrt{0.236\%^2 + 0.1625\%^2} = 0.287\%$$

以候选物 GSSO-12 为例, 溶液配制引入的不确定度见表 4。

(3) 校准曲线拟合引入的不确定度 u_{B3}

仪器分析中线性回归标准曲线测定方法, 利用被测物质响应的信号强度与其浓度成正比关系, 通过测定已知浓度的溶液 (即标准溶液) 的信号强度, 通过最小二乘法将响应值和浓度对应的线性关系拟合成一条直线, 再根据未知样品的响应值推算出对应的浓度。然而, 测得的所有点未必全部都落在标

表 4 候选物 GSSO-12 溶液配制引入的不确定度

Table 4 The uncertainty introduced by calibration solution preparation for candidate GSSO-12.

PAEs 化合物	候选物 GSSO-12		
	量值 ($\mu\text{g/kg}$)	相对不确定度 (%)	u_{B2} ($\mu\text{g/kg}$)
DMP	35.9	0.287	0.11
DiBP	397	0.457	1.83
DBP	757	0.287	2.18
DEHP	669	0.287	1.93

准曲线上 (除非 $r=1$), 因此得到的标准曲线本身具备相应的不确定性, 而通过标准曲线来计算得到的浓度值就不可避免地具备不确定性, 因此对标准曲线计算不确定度非常必要。

由标准曲线峰面积测量的标准偏差为:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (bX_i + a)]^2}{n-2}}$$

式中: n —参与标准曲线的点的个数; y_i —第 i 点对应的响应值; X_i —第 i 点代入标准曲线对应的理论响应值; b —标准曲线的斜率; a —标准曲线的截距。

用标准曲线对样品进行测定时, 样品处理溶液平行测定 4 次, 即测得处理液中目标化合物的最佳估计值, 样品测定的标准偏差为:

$$u = \frac{S_{y/x}}{b} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

式中: p —样品测定次数; n —标准曲线的点的个数; b —截距; x_0 —样品中目标化合物的最佳估计值; $\bar{x}$ —标准曲线所有浓度点的平均值。

按照上述方法, 以候选物 GSSO-12 为例, 拟合曲线引入的不确定度见表 5。

表 5 候选物 GSSO-12 标准曲线拟合引入的不确定度

Table 5 The uncertainty introduced by calibration curve fitting for candidate GSSO-12.

PAEs 化合物	候选物 GSSO-12		
	量值 ($\mu\text{g/kg}$)	u_{B3} ($\mu\text{g/kg}$)	相对不确定度 (%)
DMP	35.9	1.02	2.85
DiBP	397	2.45	0.61
DBP	757	3.23	0.43
DEHP	669	4.80	0.72

(4) 样品称量引入的不确定度 u_{B4}

称量质量 $m=1.0000\text{g}$ 的不确定度来自以下两个方面。

一是称量的变动性产生的不确定度。由天平检定证书得天平重复性最大允差为 1mg , 假设为均匀分布, 则: $u_{B41} = 1/\sqrt{3} = 0.577\text{mg}$, 样品称量为两次称量操作所得, 每次称量均为独立观测结果, 故计算两次 $u_{B41} = \sqrt{2 \times 0.577^2} = 0.816\text{mg}$ 。

二是天平称量的最大误差。由天平检定证书得天平示值误差的最大允差为 0.5mg , 假设正态分布, 则: $u_{B42} = 0.5/1.96 = 0.255\text{mg}$, 每次称重均为独立观测结果, 故计算两次为: $u_{B42} = \sqrt{2 \times 0.255^2} = 0.361\text{mg}$; 此两项合成得出称量的标准不确定度为:

$$u_{B4} = \sqrt{0.816^2 + 0.361^2} = 0.892\text{mg}$$

相对不确定度为:

$$u_{B4, \text{rel}} = u_{\text{样品称量}}/m = 0.892/1000 = 0.0892\%$$

以 GSSO-12 为例, 样品称量引入的不确定度见表 6。

(5) 添加内标溶液体积引入的不确定度 u_{B5}

使用 $100\ \mu\text{L}$ 移液器, 因为体积引入的不确定度主要包括量器本身、温度以及使用重复性引入的不确定度, 按照前面 (2) 标准物质溶液配制引入的不确定度同理计算, $100\ \mu\text{L}$ 移液器引入的不确定度为 0.000326mL , 相对不确定度为 0.326% (表 6)。

将定值过程引入的不确定度与均匀性检验、稳

定性检验引入的不确定度按照平方和开方的方法叠加给出合成不确定度 u_{CRM} 。

$$\begin{aligned} u_{\text{CRM}} &= \sqrt{u_{\text{bb}} + u_{\text{s}} + u_{\text{char}}} \\ &= \sqrt{u_{\text{bb}} + u_{\text{sl}} + u_{\text{ss}} + u_{\text{A}} + u_{\text{B1}} + u_{\text{B2}} + u_{\text{B3}} + u_{\text{B4}} + u_{\text{B5}}} \end{aligned}$$

扩展不确定度 $U_{\text{CRM}} = k \times u_{\text{CRM}}$ (k 取 2), 表示最终不确定度的值。不确定度的修约是按修约原则进行。候选物 GSSO-12 不确定度评定结果见表 7。

4 定值结果

对标准物质特性量值进行测量时采用多家实验室协作定值, 所有测量数据按照《标准物质的定值、均匀性和稳定性评估》(JJF1343) 进行上述数理统计, 剔除异常值, 以算术总平均值作为标准值。由于编号为 GBW07597 和 GBW07598 中 DMP 含量比较小, 小于 $10\ \mu\text{g/kg}$, 而该化合物全流程空白值在 $3.52\ \mu\text{g/kg}$, 为了保证各家测量结果的准确, 在这两种标准物质中未给出该化合物的定值。4 种土壤中 PAEs 分析标准物质定值结果见表 8。

5 结论

基于气相色谱-质谱分析内标法对土壤中 PAEs 含量进行测定并对其标准物质的不确定度进行评估。定值分析中实验室空白控制和质量控制是关键, 也是难点, 制定了严格的空白控制和质量控制措施; 不确定度分析中重点讨论了定值过程中引入的 B 类不

表 6 候选物 GSSO-12 样品称量引入的不确定度 u_{B4} 和添加内标溶液引入的不确定度 u_{B5}

Table 6 The uncertainty introduced by sampling weigh and adding internal standard solution for candidate GSSO-12.

PAEs 化合物	候选物 GSSO-12				
	量值 ($\mu\text{g/kg}$)	样品称量引入的不确定度		添加内标量引入的不确定度	
		相对不确定度 (%)	u_{B4} ($\mu\text{g/kg}$)	相对不确定度 (%)	u_{B5} ($\mu\text{g/kg}$)
DMP	35.9	0.0892	0.032	0.326	0.12
DiBP	397	0.0892	0.36	0.326	1.31
DBP	757	0.0892	0.68	0.326	2.47
DEHP	669	0.0892	0.60	0.326	2.19

表 7 候选物 GSSO-12 的不确定度

Table 7 The uncertainty of candidate GSSO-12.

PAEs 化合物	量值 ($\mu\text{g/kg}$)	u_{bb} ($\mu\text{g/kg}$)	u_{sl} ($\mu\text{g/kg}$)	u_{ss} ($\mu\text{g/kg}$)	u_{A} ($\mu\text{g/kg}$)	u_{B1} ($\mu\text{g/kg}$)	u_{B2} ($\mu\text{g/kg}$)	u_{B3} ($\mu\text{g/kg}$)	u_{B4} ($\mu\text{g/kg}$)	u_{B5} ($\mu\text{g/kg}$)	u_{CRM} ($\mu\text{g/kg}$)	U_{CRM} ($\mu\text{g/kg}$)
DMP	35.9	1.05	3.71	2.61	1.38	0.36	0.11	1.02	0.032	0.12	4.98	10
DiBP	397	8.43	36.2	20.3	10.7	3.97	1.83	2.45	0.36	1.31	44.0	88
DBP	757	14.9	63.2	34.9	19.5	11.4	2.18	3.23	0.68	2.47	77.2	160
DEHP	669	19.2	63.4	27.0	13.7	10.1	1.93	4.80	0.60	2.19	73.9	150

表 8 四个 PAEs 成分分析标准物质的标准值及扩展不确定度

Table 8 Certified values and expanded uncertainties for four PAE certified reference materials.

特性量	标准物质的特性量值及扩展不确定度 (μg/kg)			
	GBW07595 (GSSO-12)	GBW07596 (GSSO-13)	GBW07597 (GSSO-14)	GBW07598 (GSSO-15)
DMP	36±10	74±18	—	—
DiBP	397±88	1.13×10 ³ ±0.25×10 ³	88±24	314±73
DBP	0.76×10 ³ ±0.16×10 ³	1.21×10 ³ ±0.26×10 ³	413±96	302±69
DEHP	0.67×10 ³ ±0.15×10 ³	2.87×10 ³ ±0.53×10 ³	412±98	2.46×10 ³ ±0.48×10 ³

注：“—”表示该化合物未定值。

确定度,其主要来源于定值校准用溶液标准物质、校准溶液配制、校准溶液曲线拟合、样品称量以及内标加入量 5 个方面。其中,校准用溶液的标准物质的纯度及不确定度影响较大,量值在较低浓度时,受校准曲线拟合影响较大,因此在标准物质定值过程中,应使用高纯度标准物质,规范使用移液器、容量瓶以及电子天平,同时所测样品浓度在校准曲线中间位置,提高分析工作者的操作技能和熟练程度,减少人工操作引入的不确定度,从而提高检测结果的可靠性。

研制的 4 个土壤中 PAEs 分析标准物质,已被批准为国家一级标准物质 (GBW07595 ~ GBW07598),候选物完全来源于实际环境样品,含量范围从 μg/kg 水平到 mg/kg 水平,其基质性质、污染特征和浓度水平与实际环境样品具有较好的一致性,可以满足不

同土壤、不同污染程度目标待测物分析质量控制要求,是保证土壤中 PAEs 环境监测和科学研究数据量值准确可比的技术工具。

致谢: 9 家实验室参加了该标准物质的协作定值 (排名不分先后): 安徽省地质实验研究所、北京市生态环境保护科学研究院、国家地质实验测试中心、湖北省地质实验测试中心、天津市地质矿产测试中心、浙江省农业科学院农产品质量安全与营养研究所、自然资源部杭州矿产资源检测中心、自然资源部南京矿产资源检测中心、中国农业科学院茶叶研究所;中国计量科学研究院对定值结果验证;标准物质的制备由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所协助完成。在此一并表示感谢!

Development of Certified Reference Materials of Phthalates in Soils

TIAN Qin^{1,2}, TONG Ling^{1*}, PAN Meng¹, AN Ziyi^{1,2}, XU Chunxue^{1,2}, ZHANG Miaomiao¹, WANG Liping³

- (1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
2. Key Laboratory of Eco-Geochemistry, Ministry of Natural Resources, Beijing 100037, China;
3. Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Four certified reference materials for PAEs in agricultural soil, plastic film mulched soil, industrial soil, and plastic recycling station soil in China have been developed. This series of reference materials have a wide content range of PAEs from ng/g to μg/g levels, which can meet the needs of quality control requirements for different analysis.
- (2) The pollution sources of background blank were identified and confirmed, and the extraction solvents and purification columns were optimized, reducing the blank concentration level of the target compound and ensuring the accurate determination values of low content samples.

- (3) During the certification process, full consideration was given to the influence of B-type uncertainties such as solution certified reference material, calibration solution preparation, calibration solution curve fitting, sample weighing, and internal standard addition, in order to improve the reliability of the determination results.

ABSTRACT: Phthalates (PAEs) are a class of organic pollutants that are continuously released and present in the environment and are listed as priority-controlled pollutants. Soil is one of the main final fates of PAEs in the environment, and China has fully launched investigations and controls on soil pollution of PAEs. Analysis is the foundation of environmental monitoring and scientific research, and the certified reference materials in soil are important means to ensure the accuracy and reliability of determination for soil. However, the existing relevant reference materials do not meet the actual needs of pollution monitoring in China. In this study, according to the characteristics of PAEs pollution and quality control requirements of actual samples, four certified reference materials for PAEs analysis in soils have been developed through the nine laboratories' collaborative analysis. The candidates were mainly collected from agricultural soils, plastic film mulched soil, industrial soil, and plastic recycling station soil. After homogeneity and stability testing, the results show that both homogeneity and stability meet the requirements. During the certification process, in response to the difficulty of controlling the PAEs analysis blank, the pollution source of the blank was identified and confirmed, and strict quality control measures were formulated to ensure that the blank concentration throughout the entire process remained stable within a certain range. Nine laboratories used gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to collaboratively determine the values of 4 PAEs and evaluated their uncertainty in soils. The certified values of 4 PAEs in soils ranging from 36 μ g/kg to 2.87mg/kg. The authoritative domestic laboratory used isotope dilution mass spectrometry to verify the accuracy of the certification results. This series of reference materials have been approved as a national first-class reference material, numbered from GBW07595 to GBW07598, which meets the requirements of PAEs analysis quality assurance and quality control, and provides technical support for ecological geological survey and evaluation.

KEY WORDS: soils; certified reference materials (CRMs); phthalates (PAEs); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); uncertainty

参考文献

- [1] Jiang N, Song P, Li X, et al. Dibutyl phthalate induced oxidative stress and genotoxicity on adult Zebrafish (Danio rerio) Brain[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127749.
- [2] Lee Y M, Lee J E, Choe W, et al. Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea[J]. *Environmental International*, 2019, 126: 635–643.
- [3] Sun S, Wang M, Yang X, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of phthalate esters in agricultural soil of the Yellow River Delta, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 53370–53380.
- [4] Wang M, Su Y, Lu J, et al. Content level and risk assessment of phthalate esters in surface water of Bosten Lake, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 74991–75001.
- [5] Mi L, Xie Z, Xu W, et al. Air-sea exchange and atmospheric deposition of phthalate esters in the South China Sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57: 11195–11205.
- [6] Wang X, Zhang Y, Huang B, et al. Atmospheric phthalate pollution in plastic agricultural greenhouses in Shaanxi Province, China[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 269: 116096.
- [7] Cao Y, Li J, Wu R, et al. Phthalate esters in seawater and sediment of the Northern South China Sea: Occurrence, distribution, and ecological risks[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 811: 151412.
- [8] Pausekki A, Kim S K. Horizontal and vertical distribution of phthalates ester (PAEs) in seawater and sediment of East China Sea and Korean South Sea: Traces of plastic debris[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 151: 110831.
- [9] Liu B, Lv L, Ding L, et al. Comparison of phthalate

- esters (PAEs) in freshwater and marine food webs: Occurrence, bioaccumulation, and trophodynamics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 466: 133534.
- [10] Alkan N, Alkan A, Castro-Jimenez J, et al. Environmental occurrence of phthalate and organophosphate esters in sediments across the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea)[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 760: 143412.
- [11] Ramirez M M B, Caamal R D, von Osten J R. Occurrence and seasonal distribution of microplastics and phthalates in sediments from the urban channel of the Ria and coast of Campeche Mexico[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 672: 97–105.472.
- [12] Li Y, Cheng S, Fang H, et al. Composition, distribution, health risks, and drivers of phthalates in typical red paddy soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 94814–94826.
- [13] Tao H, Wang Y, Liang H, et al. Pollution characteristics of phthalate acid esters in agricultural soil of Yinchuan, Northwest China, and health risk assessment[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42: 4313–4326.
- [14] Cui J, Bai R, Ding W, et al. Potential agricultural contamination and environmental risk phthalate acid esters arrived from plastic film mulching[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12: 111785.
- [15] Gu Y Y, Wei Q, Wang L Y, et al. A comprehensive study of the effects of phthalates on marine mussels: Bioconcentration, enzymatic activities and metabolomics[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 168: 112393.
- [16] He M J, Lu J F, Wang J, et al. Phthalate esters in biota, air and water in an agricultural area of Western China, with emphasis on bioaccumulation and human exposure[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134264.
- [17] Zhang Y, Yang Y, Tao Y, et al. Phthalates (PAEs) and reproductive toxicity: Hypothalamic-pituitary-gonadal (HPG) axis aspects[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132182.
- [18] Wei L Y, Li Z H, Sun J T, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of phthalate esters in agricultural soil and vegetables in the Yangtze River Delta of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 726: 137978.066.
- [19] Xing H, Yu X, Sun J, et al. Interaction between phthalate ester and rice plants: Novel transformation pathways and metabolic-network perturbations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57: 8870–8882.
- [20] Wang Z, Ma J, Wang T, et al. Environmental health risks induced by interaction between phthalic acid esters (PAEs) and biological macromolecules: A review[J]. *Chemosphere*, 2023, 328: 138578.
- [21] Yang P, Deng L J, Xie J Y, et al. Phthalate exposure with sperm quality among healthy Chinese male adults: The role of sperm cellular function[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 331: 121755.
- [22] 王亚, 肖霞霞, 杨云, 等. 溶剂萃取-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定水体和土壤中6种邻苯二甲酸酯[J]. *分析科学学报*, 2023, 39(3): 287–293.
Wang Y, Xiao X X, Yang Y, et al. Determination of six phthalic acid esters in water and soil samples by gas chromatography-tandem mass spectrometry with solvent extraction method[J]. *Journal of Analytical Science*, 2023, 39(3): 287–293.
- [23] Carlon C. Derivation methods of soil screening values in Europe[R]//A review and evaluation of national procedures towards harmonization. Joint Research Centre, European Commission, 2007: 306.
- [24] Li X, Wang Q, Jiang N, et al. Occurrence, source, ecological risk, and mitigation of phthalates (PAEs) in agricultural soils and the environment: A review[J]. *Environmental Research*, 2023, 220: 115196.
- [25] Tao Y, Cui Y, Zhu G, et al. Fate, ecotoxicity, and remediation of phthalic acid ester in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 32: 100440.
- [26] Niu L, Xu Y, Xu C, et al. Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 195: 16–23.
- [27] Li C, Chen J, Wang J, et al. Phthalate esters in soil, plastic film, and vegetable from greenhouse vegetable production bases in Beijing, China: Concentrations, sources, and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 568: 1037–1043.
- [28] Li X, Liu W, Zhang C, et al. Fate of phthalic acid esters (PAEs) in typical greenhouse soils of different cultivation ages[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 104: 301–306.
- [29] Li X, Li N, Wang C, et al. Occurrence of phthalate acid esters (PAEs) in protected agriculture soils and implications for human health exposure[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2022, 109: 548–555.
- [30] Zeng F, Cui K, Xie Z, et al. Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in

- Periurban areas around Guangzhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156: 425–434.
- [31] Brodskiy E S, Shelepchikov A A, Agapkina G I, et al. Phthalate esters' content in soils of Moscow[J]. *Environment and Security*, 2019, 74: 88–92.
- [32] Berenstein G, Hughes E A, Zalts A, et al. Environmental fate of dibutylphthalate in agricultural plastics: Photodegradation, migration and ecotoxicological impact on soil[J]. *Chemosphere*, 2022: 133221.
- [33] Yesildagli B, Goktas R K, Ayaz T, et al. Phthalate ester levels in agricultural soils of greenhouses, their potential sources, the role of plastic cover material, and dietary exposure calculated from modeled concentrations in tomato[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 468: 133710.
- [34] Wang D, Xi Y, Shi X Y, et al. Effect of plastic film mulching and film residues on phthalate esters concentrations in soil and plants, and its risk assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 286: 117546.
- [35] Tan W, Zhang Y, He X, et al. Distribution patterns of phthalic acid esters in soil particle-size fractions determine biouptake in soil-cereal crop systems[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 31987.
- [36] Gao H, Liu Q, Yan C, et al. Macro-and/or micropastics as an emerging threat effect crop growth and soil health[J]. *Resources Conservation Recycling*, 2022, 186: 106549.
- [37] Zhang J, Ren S, Xu W, et al. Effects of plastic residues and microplastics on soil ecosystems: A global meta-analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 129065.
- [38] Cao J, Gao X, Cheng Z, et al. The harm of residual plastic film and its accumulation driving factors in Northwest China[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 318: 120910.
- [39] 田芹, 佟玲, 安子怡, 等. 沉积物中多环芳烃、有机氯农药和多氯联苯成分分析标准物质研制[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(3): 511–520.
- Tian Q, Tong L, An Z Y, et al. Development of certified reference materials of polycyclic aromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(3): 511–520.
- [40] 田芹, 吴淑琪, 佟玲, 等. 中国典型类型土壤中有有机氯农药和多氯联苯成分分析标准物质研制[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(2): 238–244.
- Tian Q, Wu S Q, Tong L, et al. Preparation of certified reference materials of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl in Chinese typical soils[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(2): 238–244.
- [41] SRM (1941b) Certificate of Analysis. Organics in marine sediment[R]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology (NIST), 2022.
- [42] Tolosa I, Cassi R, Huertas D. A new marine sediment certified reference material (CRM) for the determination of persistent organic contaminants: IAEA-459[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 7347–7355.
- [43] Zhao X, Jin H, Li D, et al. Simple and rapid analysis of phthalate esters in marine sediment using ultrasound-assisted extraction combined with gas purge microsyringe extraction followed by GC–MS[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 160: 111667.
- [44] Brander S M, Renick V C, Foley M M, et al. Sampling and quality assurance and quality control: A guide for scientists investigating the occurrence of microplastics across matrices[J]. *Applied Spectroscopy*, 2020, 74: 1099–1125.