

食用植物油中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定

杨卫花, 赵浩军, 徐幸* (大理州质量技术监督综合检测中心, 云南大理 671000)

摘要 [目的] 建立一种可满足植物油中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物的检测方法。[方法] 利用气相色谱三重串联四级杆质谱技术, 建立了植物油中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物检测方法并进行了样品测试。[结果] 该方法对食用植物油中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物的检测, 线性范围为 10~1 000 $\mu\text{g/L}$, 线性相关系数均大于 0.999, 样品中的检出限最低达到 0.2 mg/kg。17 种组分 3 个浓度梯度(1.0、5.0 和 10.0 mg/kg)的平均回收率均在 80.4%~110.9%, 相对标准偏差在 2.4%~8.3%。[结论] 该方法简便、快速、检出限低、结果准确, 可应用于核桃油、菜籽油、玉米油等实际样品中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定。

关键词 气相色谱三重串联四级杆质谱; 食用植物油; 邻苯二甲酸酯类; 塑化剂

中图分类号 TS225.1 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)33-0086-04

Determination of 17 Phthalates in Edible Vegetation Oil

YANG Wei-hua, ZHAO Hao-jun, XU Xing* (Dali Quality and Technical Supervision Comprehensive Inspection Centre, Dali, Yunnan 671000)

Abstract [Objective] The aim was to establish a method for detecting 17 phthalates esters (PAEs) in edible vegetation oil. [Method] A method for the determination of PAEs in edible vegetation oil by gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS-MS) was established and samples were tested. [Result] The linear range of detection changed from 10 to 1 000 $\mu\text{g/L}$ ($r > 0.999$). The detection limits of samples of the 17 kinds of PAEs were 0.2 mg/kg. The average recoveries of three different concentrations (1.0, 5.0 and 10.0 mg/kg) were ranged between 80.40% to 110.9% and the relative standard deviations were ranged from 2.4% to 8.3%. [Conclusion] This method is simple, quick, accurate, which can be applied to the determination of 17 PAEs in walnut oil, rapeseed oil, corn oil and other edible vegetation oil samples.

Key words Gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS-MS); Edible vegetation oil; Phthalates esters (PAEs); Plasticizer

邻苯二甲酸酯类化合物(phthalate acid esters, PAEs)因可增加塑料的柔韧性而被作为塑化剂使用^[1], 目前是塑化剂的主体, 其产量占塑化剂总量的 80% 左右^[2]。塑料中脂溶性的 PAEs 类物质在接触植物油的时候会被溶出而被人摄入体内^[3]。长期食用含有 PAEs 类物质的食品可能会导致内分泌失调和生殖系统异常, 甚至可引起畸形、癌症等^[4-7]。食用植物油中的 PAEs 类含量对人体健康有很大的风险, 因此必须准确测定植物油中的塑化剂含量。

根据卫生部 2011 年 6 月 15 日发布的 551 号公告《卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂中邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函》, 公告中规定了食品中邻苯二甲酸二(α-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)最大残留量分别为 1.5、9.0 和 0.3 mg/kg。目前国内颁布了 GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[8], 而此标准仅有 16 种邻苯二甲酸酯的检测方法, 无 DINP 的检测; 另外, 此标准中含油样品中的检出限为 1.5 mg/kg, 与 551 号公告内容存在矛盾。针对上述问题, 需对现有的标准方法进行改进。

目前, 塑化剂的测定主要有气相色谱-质谱法^[7-8]、气相色谱-串联质谱法^[9]、GPC-GC-MS/MS 法^[10]及液相色谱串联质谱法^[1,11]等, 这些方法中都未专门针对食用植物油中塑化剂的检测, 也未解决 GB/T 21911—2008^[8]中的问题。

笔者利用 GC-MS-MS 的多重反应监测(MRM)高选择性、高灵敏度^[9,12], 建立了一种前处理更为简单、快速, 结果准确, 检出限更低的方法, 可满足植物油中 17 种塑化剂包括 DINP 检测的方法。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要试剂及样品。正己烷(色谱纯), 默克公司; 17 种 PAEs 混合标准溶液: 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)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP), 以上溶液浓度均为 1 000 mg/L, 购自迪马科技有限公司。34 个植物油样品, 市场购买所得。

1.1.2 主要仪器。7890 气相色谱仪、7000A 三重串联四级杆气相色谱质谱联用仪, 安捷伦公司; 离子源为 EI(电子轰击)源; AB204-E 万分之一电子天平, 梅特勒-托利多公司, VORTEX MAX MIX II 型涡旋振荡器, 热电公司; 其他为实验室常用设备。

1.2 方法

1.2.1 定量工作曲线。用正己烷将混合标准溶液定容于 100 mL 容量瓶, 得到 10 mg/L 的混合储备液, 将混合储备液

基金项目 云南省质量技术监督局科技计划项目(2013ynzjk16)。
作者简介 杨卫花(1979-), 女, 白族, 云南丽江人, 工程师, 硕士, 从事食品中添加剂及污染物限量检测工作研究。* 通讯作者, 工程师, 博士, 从事食品中添加剂及污染物限量检测研究。
收稿日期 2016-09-30

逐级稀释成 10、50、100、200、500、1 000、10 000 $\mu\text{g/L}$ 的一系列标准溶液,在优化的色谱条件下测定色谱峰面积,用定量离子对的峰面积与含量绘制标准工作曲线。

1.2.2 样品处理。称取 0.1 g (精确至 0.001 g) 样品于 10 mL 比色管中后准确加入 10.0 mL 正己烷,涡旋 2 min。

1.2.3 测定条件。

1.2.3.1 气相色谱条件。DB-5MS 色谱柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm);He 流速,40.12 cm/s,1.2 mL/min;柱温:60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min),20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 265 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 285 $^{\circ}\text{C}$ (5 min),共 25 min;进样口温度,270 $^{\circ}\text{C}$;进样体积,1 μL (不分流)。

1.2.3.2 质谱条件。EI 源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$;电离能量为 70 eV;分辨率为 1.2 amu;溶剂延迟时间为 7 min;传输线温

度为 285 $^{\circ}\text{C}$;真空度为 10^{-5} Pa。

2 结果与分析

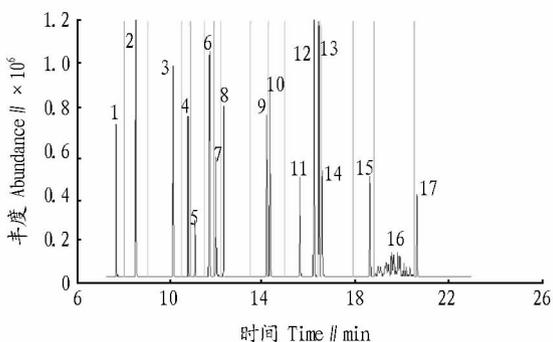
2.1 质谱多重反应监测条件优化 在优化的色谱分析条件下,运行一个全扫描方法,扫描离子质量范围为 50 ~ 300 amu,NIST 谱库检索,得到特征一级质谱图,选定母离子,编辑产物离子的扫描条件,优化碰撞电压和增益,选择丰度高的 2 个特征离子作为子离子,设定的多重反应监测(MRM)条件见表 1。

用表 1 设定的 MRM 条件采集 17 种 PAEs 的标准品,得到提取离子色谱图(图 1)。从图 1 中可以看出,BMPP 为分叉峰,DINP 为五指峰^[13],其余 15 个组分的谱峰完全分离,峰形尖锐、对称性好。

表 1 17 种邻苯二甲酸酯类化合物多重反应监测的条件

Table 1 Conditions for multiple reaction monitoring(MRM) of 17 kinds of PAEs

序号 Serial No.	时间段 Time quantum min	邻苯二甲酸 酯类化合物 PAEs	保留时间 Retention time min	母离子 Parent ion amu	子离子 1 Daughter ion amu	子离子 2 Daughter ion amu	碰撞电压 Collision voltage V	增益 Gain
1	7.00 ~ 8.00	DMP	7.641	194	163	135	0	25
2	8.00 ~ 9.00	DEP	8.499	177	149	121	10	10
3	9.00 ~ 10.50	DIBP	10.131	223	149	167	10	25
4	10.50 ~ 10.90	DBP	10.786	223	149	121	10	30
5	10.90 ~ 11.50	DMEP	11.078	149	93	121	20	50
6	11.50 ~ 11.90	BMPP	11.722	167	149	121	10	10
7	11.90 ~ 12.20	DEEP	12.002	149	93	121	10	40
8	12.20 ~ 13.50	DPP	12.322	237	149	219	5	25
9	13.50 ~ 14.30	DHXP	14.211	251	149	233	5	25
10	14.30 ~ 15.00	BBP	14.366	206	149	123	5	20
11	15.00 ~ 16.00	DBEP	15.667	149	121	93	10	40
12	16.00 ~ 16.43	DCHP	15.280	167	149	121	10	10
13	16.43 ~ 16.60	DEHP	16.488	167	149	121	10	10
14	16.60 ~ 18.00	DPhP	16.641	225	197	153	10	30
15	18.00 ~ 18.90	DNOP	18.719	279	149	93	10	30
16	18.90 ~ 20.65	DINP	19.928	149	93	121	20	40
17	20.65 ~ 25.00	DNP	20.772	293	149	121	10	40



注:1. DMP;2. DEP;3. DIBP;4. DBP;5. DMEP;6. BMPP;7. DEEP;
8. DPP;9. DHXP;10. BBP;11. DBEP;12. DCHP;13. DEHP;
14. DPhP;15. DNOP;16. DINP;17. DNP。

Note:1. DMP;2. DEP;3. DIBP;4. DBP;5. DMEP;6. BMPP;7. DEEP;
8. DPP;9. DHXP;10. BBP;11. DBEP;12. DCHP;13. DEHP;
14. DPhP;15. DNOP;16. DINP;17. DNP.

图 1 17 种邻苯二甲酸酯标准品的多反应监测(MRM)色谱(1 000 $\mu\text{g/L}$)

Fig. 1 Multiple reaction monitoring(MRM) chromatogram of 17 PAEs

2.2 方法的线性范围与检出限 在优化条件下,对 10、20、50、100、200、500、1 000 $\mu\text{g/L}$ 浓度的标准溶液进行了 MRM 的测定,并用仪器所带软件 MassHunter 工作站将峰面积对标准溶液浓度作曲线,得回归方程及相关系数,同时以信噪比 $S/N=10$ 确定 17 种 PAEs 的检出限为 0.2 ~ 1.0 mg/kg,具体见表 2。

由表 2 可知,样品中 DBP 的检出限为 0.2 mg/kg,低于 551 号公告《卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂中邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函》中规定的 DBP 为 0.3 mg/kg 的最大残留量。

2.3 方法的回收率及精密度 对供试核桃油样品进行 1.0、5.0、10.0 mg/kg 3 个水平添加并按“1.2.2”方法进行处理后,在优化的色谱条件下进行测定,每个浓度做 5 个平行样测试,计算回收率及相对标准偏差(RSD)。由表 3 可知,样品加标回收率均在 80.4% ~ 110.9%,RSD 均在 2.4% ~ 8.3%,能够满足样品测试要求。

2.4 植物油中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物的分布情况及分析 用所建立的方法,对 34 批次的植物油进行 17 种邻苯

表2 17种邻苯二甲酸酯类化合物的线性方程、相关系数及检出限

Table 2 Linear equation, correlation coefficient and detection limit of 17 kinds of PAEs

序号 Serial No.	邻苯二甲酸酯 类化合物 PAEs	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient(<i>r</i>)	仪器检出限 Instrument detection limit// $\mu\text{g/L}$	样品中检出限 Detection limit in samples// mg/kg
1	DMP	$Y=518.03X+94.58$	0.999 3	2	0.2
2	DEP	$Y=1481.85X+346.31$	0.999 5	2	0.2
3	DIBP	$Y=853.57X+1324.69$	0.009 1	2	0.2
4	DBP	$Y=642.08X+933.05$	0.999 6	2	0.2
5	DMEP	$Y=599.99X+129.17$	0.999 1	10	1.0
6	BMPP	$Y=1365.13X+40.00$	0.999 5	2	0.2
7	DEEP	$Y=320.80X+209.00$	0.999 5	5	0.5
8	DPP	$Y=882.81X+939.45$	0.999 7	2	0.2
9	DHXP	$Y=917.38X+45.39$	0.999 1	2	0.2
10	BBP	$Y=1029.36X+68.48$	0.999 3	2	0.2
11	DBEP	$Y=284.73X+89.13$	0.999 2	5	0.5
12	DCHP	$Y=52365.54X+94.65$	0.999 0	2	0.2
13	DEHP	$Y=2365.54X+94.65$	0.999 2	2	0.2
14	DPhP	$Y=354.43X+72.86$	0.999 1	5	0.5
15	DNOP	$Y=547.15X+37.27$	0.999 5	5	0.5
16	DINP	$Y=849.45X+121.25$	0.999 1	10	1.0
17	DNP	$Y=419.41X+17.47$	0.999 4	5	0.5

表3 17种邻苯二甲酸酯类化合物的加标回收率和相对标准偏差(RSD)($n=5$)

Table 3 Recovery and relative standard deviation of 17 kinds of PAEs

序号 Serial No.	邻苯二甲酸酯类化合物 PAEs	1.0 mg/kg		5.0 mg/kg		10.0 mg/kg		%
		回收率 Recovery	RSD	回收率 Recovery	RSD	回收率 Recovery	RSD	
1	DMP	90.5	6.5	92.8	4.7	98.7	3.2	
2	DEP	105.2	7.6	90.5	3.2	100.5	4.2	
3	DIBP	80.4	8.2	88.5	3.5	105.8	3.2	
4	DBP	100.5	3.2	90.5	4.5	104.3	4.2	
5	DMEP	89.2	7.4	92.5	8.3	110.9	4.8	
6	BMPP	98.2	6.2	95.2	3.4	105.9	7.1	
7	DEEP	80.5	7.2	110.2	4.5	102.1	3.5	
8	DPP	99.5	3.2	95.2	4.2	80.9	4.5	
9	DHXP	110.2	4.7	88.2	3.6	91.2	5.2	
10	BBP	100.5	3.2	92.1	7.2	80.9	3.8	
11	DBEP	89.2	7.2	95.2	3.6	91.2	4.7	
12	DCHP	98.2	3.5	100.8	4.8	98.3	5.8	
13	DEHP	100.2	2.7	95.2	3.6	105.7	3.1	
14	DPhP	82.1	7.2	90.2	3.1	92.5	4.0	
15	DNOP	91.4	5.1	95.2	4.8	96.5	2.4	
16	DINP	92.5	4.0	93.6	5.5	90.7	3.8	
17	DNP	90.8	6.2	95.2	3.6	94.8	3.5	

二甲酸酯类化合物的检测,其中DMP、DEP、BMPP、DPP、DHXP、BBP、DPhP、DNOP 8种塑化剂都未检出或低于检出限,另外9种塑化剂的检出情况如表4所示。

由表4可知,34个样品中仅1个样品未检出DBP,1个样品的检出值等于0.3 mg/kg,其余的32个样品DBP检出值都高于卫生部2011年6月15日发布的551号公告中的0.3 mg/kg的最高限量,16个样品的检测值高于文献[8]中1.5 mg/kg的检出限;34个样品中有31个检出DEHP,检出数值为0.3~38.8 mg/kg,其中,21个样品的检测值高于1.5 mg/kg;34个样品DINP检测中检出29个样品,检出数值

为1.5~191.2 mg/kg,其中,8个样品的检测值高于9.0 mg/kg的最高限量值。

34个样品中有33个检出DIBP,数值在0.8~19.3 mg/kg;DMEP有6个样品检出,数值在1.0~11.7 mg/kg;DEEP有7个样品检出,数值在0.3~6.0 mg/kg;DBEP有22个样品检出,数值在0.5~4.5 mg/kg;DCHP有19个样品检出,数值在1.1~9.9 mg/kg;DNP有9个样品检出,数值在0.5~1.9 mg/kg。

34个样品中DIBP、DBP、DEHP基本都检出,与文献[14]食用油中DIBP、DBP和DEHP 3种塑化剂检出率高的结论相一致。

表 4 34 个植物油样品中邻苯二甲酸酯类化合物检测情况

Table 4 Detection of PAEs in 34 vegetable oil samples

序号 Serial No.	植物油 Vegetable oil	DIBP	DBP	DMEP	DEEP	DBEP	DCHP	DEHP	DINP	DNP
1	核桃油 1	0.8	0.5	—	—	—	—	—	—	—
2	核桃油 2	9.1	97.6	—	3.3	—	—	38.8	31.2	—
3	青刺果油 1	5.1	3.5	—	—	—	—	2.0	4.8	—
4	火麻油 1	0.9	0.8	—	—	—	—	3.0	14.5	—
5	大豆油 1	0.9	1.5	—	—	1.7	4.0	4.7	191.2	—
6	核桃油 3	5.3	1.7	—	0.5	1.4	6.6	7.6	2.3	—
7	核桃油 4	5.3	1.6	—	—	1.3	5.7	6.5	2.4	—
8	大豆油 2	3.6	1.1	—	—	1.3	1.3	1.3	6.5	0.6
9	压榨菜籽油 1	4.6	1.5	—	0.3	0.6	2.4	2.8	94.4	3.4
10	红花籽油 1	19.3	8.8	—	4.3	1.3	3.0	3.4	3.0	—
11	菜籽油 1	1.1	0.3	—	—	0.8	1.7	—	1.5	—
12	核桃油 5	7.9	12.0	—	—	1.4	9.9	12.2	14.8	1.3
13	大豆油 3	5.5	1.4	—	—	1.0	1.2	1.4	2.1	—
14	核桃油 6	11.2	12.3	—	—	2.4	8.9	11.4	2.8	—
15	青刺果油 2	12.8	4.0	1.8	—	1.2	2.0	—	1.8	—
16	花生油 1	2.9	1.0	—	—	1.7	1.1	1.4	2.0	—
17	青刺果油 3	9.1	3.7	—	1.2	4.5	2.4	3.3	20.5	1.8
18	红花籽油 2	14.6	10.1	2.1	—	2.2	6.7	9.4	1.5	—
19	玉米油 1	2.8	4.1	—	—	2.0	1.7	2.3	6.1	—
20	核桃油 7	1.4	0.6	—	6.0	1.2	4.0	5.9	4.4	—
21	野生铁核桃油 1	7.9	2.1	1.2	—	2.1	4.4	6.8	2.1	0.5
22	调和油 1	4.7	—	—	1.1	1.1	2.0	2.9	25.6	1.9
23	红花籽油 3	4.7	2.6	1.0	—	—	1.8	2.8	7.7	0.7
24	核桃油 8	2.0	2.4	—	—	1.3	—	6.1	5.7	0.5
25	菜籽油 2	4.4	1.4	9.4	—	—	—	1.4	2.5	—
26	菜籽油 3	3.7	1.9	11.7	—	0.5	—	1.2	2.9	—
27	铁核桃油 1	4.9	1.5	—	—	1.1	—	7.3	7.4	0.6
28	花生油 2	5.6	2.4	—	—	0.8	—	2.4	32.3	—
29	火麻油 2	—	1.0	—	—	—	—	1.2	3.9	—
30	菜籽油 4	0.9	0.5	—	—	—	—	0.3	—	—
31	大豆油 4	1.6	0.4	—	—	—	—	0.6	2.3	—
32	菜籽油 4	2.2	0.8	—	—	—	—	1.4	—	—
33	菜籽油 5	2.3	1.1	—	—	—	—	1.0	—	—
34	核桃油 9	1.3	0.4	—	—	—	—	3.4	—	—

注：“—”代表未检出。

Note:— stands for not detected.

3 结论与讨论

植物油作为食品的重要组成部分,是人们日常生活的必需品,提高植物油质量,保证我国植物油的安全是每个从事油脂行业人的责任。该试验采用正己烷提取植物油中的塑化剂,并利用 GC-MS-MS 中 MRM 方式的高灵敏度、高选择性,建立了植物油中包括 DINP 在内的 17 种 PAEs 的检测方法。该方法前处理简单、快速、结果准确,可作为植物油生产企业和政府质量控制部门日常质量控制的方法。

该研究对 34 个植物油样品进行了检测, DIBP、DBEP、DCHP 等检出较为普遍,但国标中都未规定其限量值。另外, DIBP、DIOP 等在我国允许使用的 PAEs 在欧盟、美国都不得使用^[15],因此对植物油中的各种 PAEs 进行风险评估后制定相应的标准非常重要。另外,卫生部于 2011 年 6 月 15 日发布的 551 号公告《卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂中邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函》中的限量与标准方法^[8]中的检测方法有矛盾,因此有必要对公告或者标准进行风险评估后重新制定相应的标准。同时,植物油中普遍检出 DBP、

DEHP 的现象,应引起各植物油生产、包装企业的注意,不使用塑化剂含量高的包装容器,尽量降低产品中塑化剂的含量。

参考文献

- [1] 马燕红,丁红艳,马丽,等. 邻苯二甲酸酯类化合物的定量结构-色谱保留关系[J]. 食品科学,2012,33(24):253-256.
- [2] 曹九超,金青哲. 食用油中塑化剂的污染途径及分析方法的研究进展[J]. 中国油脂,2013,38(5):1-5.
- [3] 祝伟霞,杨冀州,袁萍,等. 大气压化学电离-液相色谱串联质谱法测定油基食品中的 18 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 现代食品科技,2012,28(1):115-118.
- [4] ADIBI J J,PERERA F P,JEDRYCHOWSKI W, et al. Prenatal exposures to phthalates among women in New York City and Krakow, Poland[J]. Environ Health Persp,2003,111(14):1719-1722.
- [5] YANO K,HIROSAWA N,SAKAMOTO Y, et al. Phthalate levels in baby milk powders sold in several countries [J]. Bull Environ Contam Tox, 2005,74(2):373-379.
- [6] AGARWAL D K,LAWRENCE W H,AUTIAN J. Antifertility and mutagenic effects in mice from parenteral administration of di-2-ethylhexyl phthalate(DEHP)[J]. J Toxicol Env Health,1985,16(1):71-84.
- [7] 吴惠勤,朱志鑫,黄晓兰,等. 不同类别食品中 21 种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定及其分布情况研究[J]. 分析测试学报,2011,30(10):1079-1087.

(下转第 105 页)

达 52.33% ; 比处理②的收益增加 40 380 元/hm², 增收率达 33.87% ; 比处理③的收益增加 29 760 元/hm², 增收率达 22.91% ; 比处理④的收益增加 28 710 元/hm², 增收率达 21.93% ; 比处理⑥的收益增加 20 265 元/hm², 增收率达 14.54% 。

3 结论与讨论

(1) 追施水溶肥处理可使芹菜的株高、茎粗、茎数均显著高于不施肥处理, 而添加 PASP 和 FA 的芹菜长势更好。这说明施用水溶肥可有效供给芹菜生长所需的营养元素^[15-18], PASP 和 FA 可增加肥效^[19-20], 促进芹菜营养生长。收获时, 0.20% FA + 0.50% PASP + 金正大 20-20-20 水溶肥处理的芹菜株高、茎粗、茎数均高于其他处理。

(2) 各处理芹菜单株鲜重与理论产量保持一致的趋势, 从大到小依次为 0.20% FA + 0.50% PASP + 金正大 20-20-20 水溶肥、0.10% FA + 0.25% PASP + 金正大 20-20-20 水溶肥、0.50% PASP + 金正大 20-20-20 水溶肥、0.20% FA + 金正大 20-20-20 水溶肥、金正大 20-20-20 水溶肥、不施肥处理。0.20% FA + 0.50% PASP + 金正大 20-20-20 水溶肥处理可使芹菜显著增产的原因: 一方面, 金正大 20-20-20 水溶肥含有丰富的氮、磷、钾和作物生长必需的微量元素; 另一方面, 0.20% FA 与 0.50% PASP 的添加促进了芹菜的生长, 改善了芹菜的品质。从产量上看, 水溶肥中添加 0.50% PASP 增产效果要优于 0.20% FA 的效果。收获时, 施用 0.20% FA 与 0.50% PASP 复配的金正大 20-20-20 水溶肥处理的芹菜各项指标均显著高于其他处理, 对芹菜生长具有明显的促进作用。

(3) 0.20% FA + 0.50% PASP + 金正大 20-20-20 水溶肥处理的芹菜经济收益最大, 比不施肥和金正大 20-20-20 水溶肥、0.20% FA + 金正大 20-20-20 水溶肥、0.50% PASP + 金正大 20-20-20 水溶肥、0.10% FA + 0.25% PASP + 金正大 20-20-20 水溶肥处理分别增收 54 840、40 380、29 760、28 710、20 265 元/hm², 增收率分别为 52.33%、33.87%、22.91%、21.93%、14.54%。可见, 0.20% FA +

0.50% PASP + 金正大 20-20-20 水溶肥处理成本投入较大, 收益也最大, 今后应在生产中大面积推广应用。

参考文献

- [1] 梅庆慧. 环保型聚合物 PASP 在农业上的应用研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2005.
- [2] 张小燕, 马晖玲, 马政生. 聚天门冬氨酸对紫花苜蓿生物学性状及产量的影响[J]. 草业科学, 2010, 27(8): 114-118.
- [3] 张洪生, 井涛, 赵美爱, 等. 聚天冬氨酸和保水剂对干旱条件下玉米幼苗生长的影响[J]. 中国农学通报, 2013, 29(6): 59-62.
- [4] 李冉, 封朝晖. 不同产地的腐植酸对小白菜养分利用的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2011(1): 59-63.
- [5] 肖艳, 曹一平. 黄腐酸、水杨酸浸种对冬小麦种子活力的影响[J]. 腐植酸, 2005(1): 23-26.
- [6] SLADKÝ Z. The effect of extracted humus substances on growth of tomato plants[J]. Biologia plantarum, 1959, 1(2): 142-150.
- [7] 李绪行, 殷蔚蕙, 邵利楣, 等. 黄腐酸增强小麦抗旱能力的生理生化机制初探[J]. 植物学通报, 1992, 9(2): 44-46.
- [8] AMINIFARD M H, AROIEE H, NEMATI H, et al. Fulvic acid affects pepper antioxidant activity and fruit quality[J]. African journal of biotechnology, 2012, 11(68): 13179-13185.
- [9] LI Y, WANG T, LI J, et al. Effect of phosphorus on celery growth and nutrient uptake under different calcium and magnesium levels in substrate culture[J]. Horticultural science, 2010, 37(3): 99-108.
- [10] 熊汉琴, 王朝辉, 陈修斌. 芹菜施钾效应研究[J]. 陕西农业科学, 2006(6): 12-14.
- [11] 潘听党. 芹菜施用有机水溶性肥料的增产效果[J]. 农技服务, 2009, 26(5): 65.
- [12] 孙丽, 马友华, 何传龙, 等. 巢湖流域减量施肥对番茄产量品质和土壤硝态氮的影响[J]. 中国农学通报, 2011, 27(25): 250-255.
- [13] 王进军, 黄瑞冬. 氮肥施用方式对玉米产量和肥效的影响[J]. 中国农学通报, 2005, 21(11): 222-225.
- [14] 刘音, 张升堂. 芹菜喷施氨基酸螯合微肥生物学效应试验研究[J]. 陕西农业科学, 2003(4): 22-23, 29.
- [15] 陈晔, 肖丽霞, 刘建刚. 水溶肥料在小白菜上的应用肥效试验报告[J]. 上海农业科技, 2014(2): 99, 101.
- [16] 鲁艳红, 廖育林, 谢坚, 等. 双季稻种植下洞庭湖区不同类型土壤连续施用控释氮肥的效应研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(7): 170-176.
- [17] 张莉. 大量元素水溶肥料在白菜上的肥效试验探讨[J]. 吉林农业, 2013(10): 17.
- [18] 姚建武, 艾绍英, 王艳红, 等. 尿素、碳铵及其配施有机肥对叶菜连续种植的效应[J]. 中国农学通报, 2009, 25(18): 241-244.
- [19] 冷一欣, 芮新生, 何佩华. 施用聚天冬氨酸增加玉米产量的研究[J]. 玉米科学, 2005, 13(3): 100-102.
- [20] 陈倩, 李洪娜, 门永阁, 等. 不同聚天冬氨酸水平对盆栽平邑甜茶幼苗生长及¹⁵N-尿素利用与损失的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(1): 126-129.
- [12] 肖文, 姜红石. MS/MS 的原理和 GC/MS/MS 在环境分析中的应用[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(5): 26-28.
- [13] 王成云, 刘彩明, 施钦元, 等. 超声萃取/气相色谱-串联质谱法同时测定皮革制品中 20 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 分析测试学报, 2012, 31(12): 1550-1555.
- [14] 李凤华, 姜大峰, 李蔚, 等. 固相萃取、同位素稀释气相色谱-质谱法测定食用油中 23 种邻苯二甲酸酯[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(18): 2617-2621.
- [15] 刘晓毅, 蒋可心, 石维妮. 国内外食品接触材料中邻苯二甲酸酯类塑化剂迁移限量对比分析[J]. 食品工业科技, 2011, 32(10): 397-399, 446.

(上接第 89 页)

- [8] 常宇文, 李伟, 周相娟, 等. 食品中邻苯二甲酸酯的测定: GB/T 21911-2008. [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [9] 徐幸, 杨卫花, 赵浩军, 等. 气相色谱-串联质谱法测定不同酒类食品中 17 种邻苯二甲酸酯[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(3): 877-882.
- [10] 丁春瑞, 赵建勇. GPC-GC-MS/MS 测定植物油中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中国油脂, 2016, 41(1): 64-67.
- [11] 祝伟霞, 刘亚风, 袁萍, 等. 液相色谱-串联质谱法测定纺织品中 18 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 理化检验(化学分册), 2013(2): 156-160.