

浙江地区果蔬中PAEs污染状况及健康风险评估

史美佳^{1,2,*}, 祝世军^{1,2}, 吴益春^{1,2}, 罗海军^{1,2}, 郭海波^{1,2}, 朱鲜燕³

1. 舟山市食品药品检验检测研究院(舟山 316000); 2. 国家海洋食品质量检验检测中心(舟山 316000);
3. 浙江海洋大学食品与药学院(舟山 316000)

摘要 以浙江省七个市采集的517个果蔬样品为研究对象,采用QuEChERS-气质联用仪方法测定16种邻苯二甲酸酯(PAEs)的含量,进行污染分析和健康风险评估。结果显示:浙江省设施菜地中的果蔬样品中 Σ 16PAEs范围为0.72~4 394.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均含量为103.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$,检出率为100%,检出率高的单体为DIBP、DBP、DEHP、DEP。七个城市的果蔬中 Σ PAEs平均含量顺序依次为:湖州,杭州,嘉兴,绍兴,温州,舟山,宁波。对不同类型果蔬中PAEs含量进行比较,含量较高的为蔬菜中的叶菜类、豆类、鳞茎类,水果中的柑橘类和浆果类。健康风险评估:PAEs通过果蔬途径摄入非致癌和致癌风险较低,总体无潜在的雌激素效应风险。

关键词 邻苯二甲酸酯;含量;健康风险

Pollution Status and Health Risk Assessment of Phthalate Esters in Fruits and Vegetables in Different Regions of Zhejiang Province

SHI Meijia^{1,2,*}, ZHU Shijun^{1,2}, WU Yichun^{1,2}, LUO Haijun^{1,2}, GUO Haibo^{1,2}, ZHU Xianyan³

1. Zhoushan Institute of Food and Drug Inspection and Testing (Zhoushan 316000);

2. National Ocean Food Quality Inspection Center (Zhoushan 316000);

3. College of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University (Zhoushan 316000)

Abstract Using 517 fruit and vegetable samples collected from seven cities in Zhejiang Province as research objects, the content of 16 phthalate esters (PAEs) was determined by QuEChERS and GC-MS, and the pollution analysis and health risk assessment were carried out. The results showed that the range of Σ 16PAEs in fruit and vegetable samples in protected vegetable fields in Zhejiang Province was 0.72–4 394.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the average content was 103.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the detection rate was 100%, and the monomers with high detection rate were DIBP, DBP, DEHP and DEP. Among fruits and vegetables in seven cities, the order of average PAEs content was: Huzhou, Hangzhou, Jiaxing, Shaoxing, Wenzhou, Zhoushan, Ningbo. The contents of PAEs in different types of fruits and vegetables were compared. The higher contents were leafy vegetables, beans and bulbs in vegetables, and citrus and berries in fruits. Health risk assessment: PAEs have low risk of non-carcinogenic and carcinogenic intake through fruits and vegetables, and there was no potential risk of estrogen effect in general.

Keywords PAEs; content; health risk

邻苯二甲酸酯(PAEs)是一组人造有机化合物,通常用作增塑剂,如聚氯乙烯(PVC)等^[1]。PAEs通过氢键和范德华力与聚合物基质连接,因此在生产和使用塑料制品时,它们很容易释放到周围的环境介质中^[2]。随着广泛的生产和利用,PAEs通常存在于不同的环境介质中,如水、土壤、大气和沉积物。高浓度的PAEs对人类健康构成了潜在的威胁。大量的流行病学和毒理学研究证明PAEs对人类和动物具有致癌、致突变和致畸的作用^[3],且对动物的生殖发育具有毒性。因此,美国环境保护局已将六种PAEs(DMP、DEP、DNBP、BBP、DEHP和DNOP)列为优先污染物(USEPA 2013)。Cai等^[4]发现在珠江三角洲区域蔬菜中PAE浓度高达11.2 mg/kg。PAEs在生态系统中的流动性也可能通过食物链对人类健康构成潜在风险^[5]。并且PAEs在食物中吸收转运受很多因素的影响,如不

同PAEs的理化性质等。

此研究在浙江东部区域7个市内采集了517个蔬菜水果样品,测定了包括EPA规定优先监测的6种PAEs化合物在内的16种PAEs含量,通过此来了解浙江不同地区农产品和不同种类果蔬中PAEs污染状况,进一步分析农产品中PAEs对人体潜在的健康风险,为浙江地区农产品质量安全提供基础科学依据,更好地保障人们的饮食健康。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

16种PAEs(DMP、DEP、DIBP、DBP、DMEP、BMPP、DEEP、DPP、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DEHP、DHP、DNOP、DNP)混标浓质量度为1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (Bepure公司),纯度均大于99.9%,置于-20

℃冰箱中保存,以丙酮为溶剂,经稀释配制成10 μg/mL的混标溶液,于0~8 ℃贮存。正己烷、丙酮、乙酸乙酯(HPLC级,国药集团化学试剂有限公司);提取盐包和纯化管[纳谱分析技术(苏州)有限公司]。

Agilent 7890B-7000C三重串联四级杆气质联用仪(美国安捷伦科技公司);Eppendorf冷冻自平衡离心机(德国艾本德股份有限公司);Multi Reax多孔位漩涡振荡器(德国Heidolph公司);MS3 BS25振荡器(IKA公司)。

1.2 仪器工作条件

(1) 色谱条件

HP-5MS色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm),进样口温度280 ℃,不分流进样,柱温程序:初始温度60 ℃,保持1.0 min,以20 ℃/min升至220 ℃(保持1.0 min),以5 ℃/min升至250 ℃(保持1.0 min),以20 ℃/min升至290 ℃(保持8.0 min);载气流量1.0 mL/min,进样量1 μL。

(2) 质谱条件

离子源:EI;电离能量:70 eV;离子源温度:280 ℃;辅助通道温度:280 ℃;溶剂延迟:4 min。

1.3 试验方法

1.3.1 样品采集

选择浙江省7个市杭州、宁波、湖州、嘉兴、绍兴、温州、舟山,采集蔬菜包括叶菜类、豆类、茄果类等和水果包括浆果类、瓜类等,共采集样本517批次,每个样本1 kg。采集的样品经匀浆机充分匀浆后,置于-20 ℃冰箱冷冻保存。

1.3.2 样品前处理

称取10.00 g(精确至0.01 g)1.3.1小节制备的果蔬样品于50 mL离心管中,加入10 mL提取液($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=1:1$),用涡旋振荡器充分混匀后,添加陶瓷均质石,加入盐包(硫酸镁6 g,乙酸钠1.5 g),充分振荡2 min,按4 000 r/min离心6 min,取上清液于15 mL装有PSA(400 mg)纯化离心管中,涡旋振荡1 min,按4 000 r/min离心6 min。取上清液过膜于进样瓶中,供GC-MS分析使用。

1.4 健康风险评估

文章基于美国环保署(US EPA)(2013)中的有毒有害物质对人体的风险评价模型,对所采集的样品中自带的PAEs进行健康风险评估,按式(1)计算。

$$HQ = \frac{EDI}{RfD} \quad (1)$$

式中:HQ为有毒有害物质的非致癌风险指数,当HQ超过1时,则存在健康风险,小于1时,则为可接受风险;RfD为经口摄入参考剂量,μg/(kg·d),DMP、DEP、DIBP、DBP、BBP、DEHP的RfD分别为10 000,800,800,100,200和20 μg/(kg·d)^[6],按

式(2)计算。

$$EDI = \frac{C_{\text{food}} \times CR}{Bw} \quad (2)$$

式中: C_{food} 为果蔬中PAEs的总含量,μg/kg;EDI为居民每日摄入量μg/(kg·d);CR为果蔬日均摄入量,g/d;Bw为居民平均体重,成人以60 kg计,蔬菜人均日摄入为0.5 kg/d,水果为0.35 kg/d,儿童以15 kg计,蔬菜人均日摄入量为0.3 kg/d,水果为0.2 kg/d^[7]。按式(3)计算。

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

式中:R为致癌风险,当 $R < 1 \times 10^{-6}$ 时无致癌风险,反之有一定的致癌风险。CSF为致癌斜率系数,DEHP为致癌物,致癌斜率系数为0.014 mg/(kg·d)^[6]。

1.5 雌激素当量的计算

此研究所涉及果蔬中的DBP、DEHP、DEP具有微弱的雌激素活性,3种PAEs的雌激素效力EP值^[8]分别为 4×10^{-5} , 3×10^{-7} 和 5×10^{-7} 。以雌激素当量(EEQ,estrogenic equivalence)来衡量果蔬中PAEs的雌激素效应,按式(4)计算。

$$EEQ = \sum EP_i \times C_i \quad (4)$$

式中:EEQ为雌激素当量,ng E₂/d;EP_i为果蔬中邻苯二甲酸酯单体的雌激素效力,以雌激素中活性最强的雌二醇(E₂,estradiol)作为标准,EP<1则该化合物雌激素活性比E₂弱,反之亦然;C_i为每天果蔬中邻苯二甲酸酯单体的浓度,μg/(kg·d)。雌激素当量(EEQ)活性相当于待测样品单位质量中含有多少浓度的雌二醇含量。

1.6 数据处理

所有试验数据均采用Excel软件进行作图及分析。

2 结果与讨论

2.1 浙江不同地区设施农产品中PAEs的总含量

对浙江地区7个市采集的517批次设施农产品进行16种邻苯二甲酸酯类PAEs污染情况分析,包括6种优先控制的PAEs在内。如表1所示,16种PAEs的总含量(∑16PAEs)在0.72~4 394.75 μg/kg之间,平均含量为103.30 μg/kg,检出率为100%;6种优先控制污染物的总含量(∑6PAEs)在nd~324.99 μg/kg之间,平均含量为36.82 μg/kg,检出率92.84%。16种PAEs除了BBP、BMPP、DHP、DHXP、DPP未检出,其余均有检出,检出率高的单体为DIBP(79.30%)、DBP(78.14%)、DEHP(67.12%)、DEP(65.57%)。

浙江省不同地区农产品中PAEs的含量状况如图1所示,浙江这七个市农产品中∑PAEs平均含量的顺序依次为:湖州>杭州>嘉兴>绍兴>温州>舟山>宁波。不同城市果蔬中PAEs含量受很多方面的影响,如果蔬种植环境周围工业化城市化的程度^[9]、地区的农

膜使用量^[10]等。舟山、温州、宁波地区靠海，环境中
和土壤中的PAEs可能低于内陆地区，富集在植物中的
PAEs也相对较少。

表1 果蔬中PAEs的检出率和平均含量

PAEs种类	检出率/ %	范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	最高值 的品种
DMP	31.53	0.002 5~62.03	1.36	青椒
DEP	65.57	0.005 4~25.91	0.78	猕猴桃
DIBP	79.30	0.34~94.33	11.51	芹菜
DBP	78.14	0.30~104.43	20.83	青菜
DCHP	53.38	0.042~227.56	9.01	青菜
DEHP	67.12	0.05~234.82	13.72	包心菜
DINP	17.21	4.07~355.55	13.08	芹菜
DMEP	9.48	1.31~4 076.15	29.39	鸡毛菜
DEEP	20.50	0.14~57.77	1.05	猕猴桃
DNP	10.06	0.065~26.06	0.98	生姜
DBEP	29.40	0.055~52.78	1.42	韭菜
DNOP	4.84	0.14~7.96	0.14	青菜
Σ 6PAEs	92.84	nd~324.99	36.82	芹菜
Σ 16PAEs	100.00	0.72~4 394.75	103.30	青椒

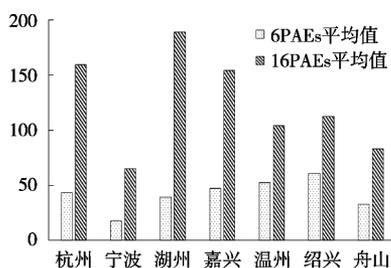


图1 浙江省不同地区农产品中PAEs的含量状况

2.2 浙江不同类别蔬菜和水果中PAEs的含量和组成

此研究抽取的蔬菜涉及GB 2763—2021食品安全
国家标准 食品中农药最大残留限量^[11]中的8个大类，
除了茎类蔬菜，芽菜类蔬菜其他均有涉及，水果覆盖
了GB 2763—2021中所有的水果大类。

蔬菜中，叶菜类 Σ 16PAEs平均含量为252.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，
高于豆类108.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和鳞茎类106.74 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，
具有明显差异。US EPA优先控制的6种PAEs总含量
(Σ 6PAEs)豆类最高56.58 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其次是叶菜类
49.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、鳞茎类44.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和茄果类40.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。
水果中，16种PAEs含量最高的是柑橘类， Σ 16PAEs
为138.93 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其次是浆果类71.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和核果
类67.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。水果中优先控制的6种PAEs总含量
(Σ 6PAEs)最高的为柑橘类39.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其次是浆
果类32.90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和热带水果类21.35 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，如表2所
示。总体看来，蔬菜类的PAEs总含量高于水果类，
茎叶类蔬菜高于其他蔬菜，这与Wang等^[12]研究结果类
似，这可能是因为茎类和叶类蔬菜的表面积大，PAE
暴露时间较长。除此之外，PAEs的积累还受到塑料薄
膜的使用方式，温室覆盖的时间，温室高度和年龄和

塑料薄膜的类型的影响^[13]。

表2 果蔬中不同系类PAEs的含量 单位： $\mu\text{g}/\text{kg}$

细类	Σ 6PAEs平均含量	Σ 16PAEs平均含量
蔬菜		
茄果类	40.84	67.85
叶菜类	49.53	252.57
芸苔属类	16.71	45.03
豆类	56.58	108.05
根薯类	31.12	75.39
瓜类	13.75	47.28
鳞茎类	44.50	106.74
水生类	39.63	72.97
水果		
核果类	67.76	11.87
仁果类	29.33	7.73
瓜类	60.03	11.35
浆果类	71.19	32.90
柑橘类	138.93	39.07
热带类	49.37	21.35

对检出的PAEs组分进行分析，如图2所示，不同
细类果蔬的PAEs不仅在含量上有显著的差别，而且
构成比例也不同。蔬菜PAEs总含量最高的叶菜类和
水果PAEs总含量最高的柑橘类中，DMEP占比最大，
占比分别为64.8%和33.7%。其他各类果蔬中的主要
PAEs组分为DINP，DBP，DIBP，DEHP，四种PAEs组
分(Σ 4PAEs)占 Σ 16PAEs含量的68.4%~95.2%。浆
果类水果PAEs含量这四个组分占比平均，均为20%。瓜
类果蔬中PAEs含量中DINP占比相对最高，其中蔬菜类
瓜类(49%)、水果瓜类(64.3%)。由类别特征分析，
瓜类农产品比较容易富集DINP。DBP占比相对最高的
蔬菜类别为水生类(41.8%)、茄果类(37.7%)，
水果类别为热带和亚热带类水果(23.4%)。DMP、
DEP普遍有检出，但占比较小，这与王晓燕^[14]研究海
南省11个县市农作物的结果相似。对比其他报道中
DEHP、BBP占比相对最高，此研究中浙江地区果蔬
中PAEs组成未检测到BBP，且DEHP占比低于DINP、
DBP等，具体原因有待探究。关注食品中优控PAEs化
合物的同时，非优控PAEs的高检出、高浓度也需得到
一定程度的重视。

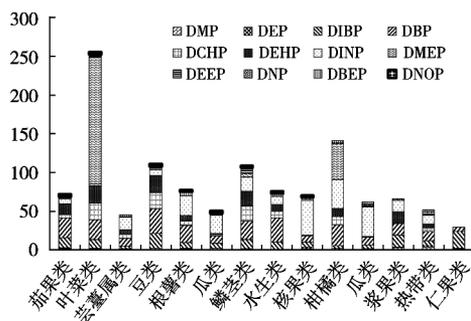


图2 不同种类果蔬中PAEs组成

2.3 健康风险评估

考虑到邻苯二甲酸酯类塑化剂的致癌、致畸、致

突变的作用和潜在的雌激素效应以及不同PAEs同系物的累积暴露风险,文章进一步对浙江地区果蔬进行以下健康风险评估。

采取1.4小节的公式,评估了US EPA有RfD值规定的5种PAEs(DEHP、DBP、DIBP、DEP、DMP)对浙江省成人和儿童的单一和联合非致癌风险。假设不同的PAE互相之间不产生化学作用,将5种PAEs的非致癌风险指数之和定义为总非致癌风险指数,如图3、图4所示蔬菜的成人总非致癌风险为 8.3×10^{-3} ,儿童总非致癌风险为 2.0×10^{-2} ,水果的总成人非致癌风险为 4.0×10^{-3} ,儿童总非致癌风险为 9.2×10^{-3} ,非致癌指数均小于1,总体非致癌风险可接受。单一非致癌风险:DEHP>DBP>DIBP>DEP>DMP,其中DEHP和DBP的数值为 10^{-3} 级别,DEHP儿童蔬菜的非致癌风险达到 10^{-2} 级别。所测果蔬中PAEs非致癌风险

均在可接受范围内,对人体健康危害较小。这与柴超等^[15]和曹双瑜等^[16]报道果蔬中PAEs健康风险基本一致,长链的PAEs,尤其是DEHP、DBP和DIBP,主要通过饮食暴露给人体,而短链的PAEs,如DMP、DBP通过饮食暴露给人体的贡献相对较低^[17-18]。对蔬菜和水果的细类进行分析,如图3,蔬菜中总非致癌风险最大的细类是豆类,其次是叶菜类、鳞茎类,对单一PAE来说,单一非致癌风险最大的蔬菜细类是叶菜类($HQ_{DEHP}=0.023$)。这与王家文等^[19]报道结果相似。水果中总非致癌风险最大的细类是浆果类(如草莓),其次是柑橘类、热带和亚热带类水果。单一非致癌风险最大的水果细类是浆果类($HQ_{DEHP}=0.29$)。有研究表明^[20],植物表面带有细绒毛或表面越粗糙,可以滞留更多附着在植物表面的颗粒物,从而富集DEHP能力越强。

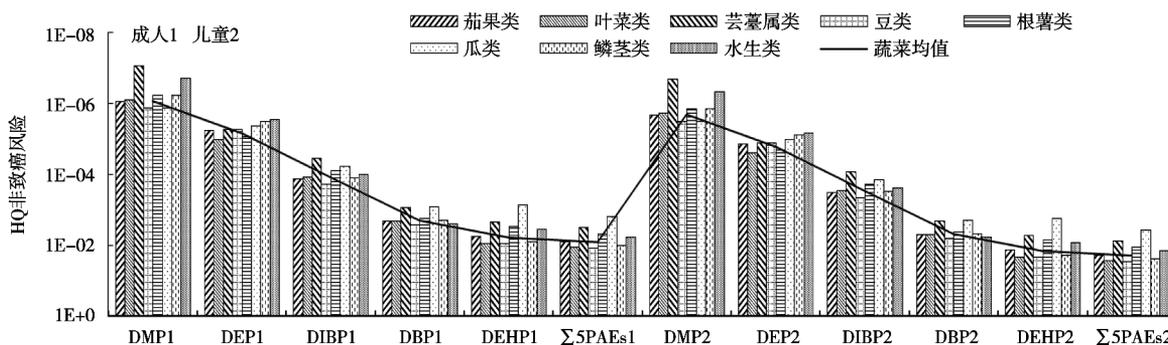


图3 不同蔬菜中PAEs非致癌健康危害

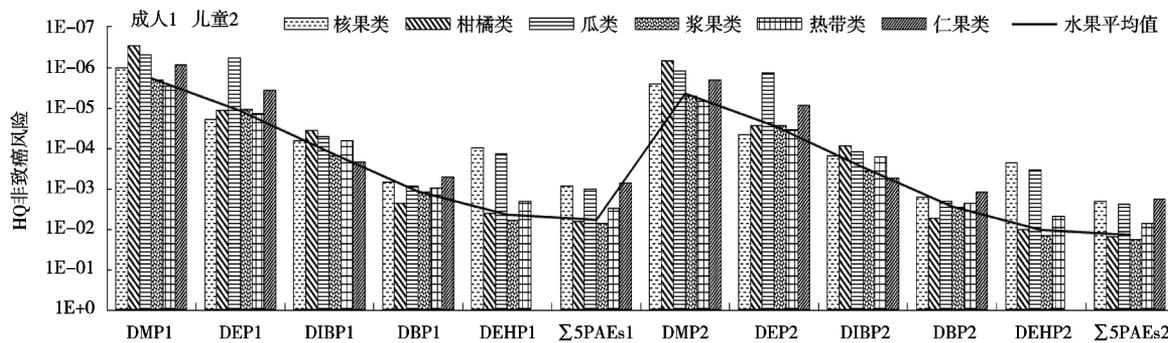


图4 不同水果中PAEs非致癌健康危害

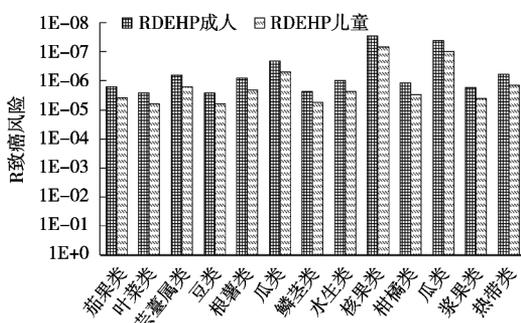


图5 不同果蔬中DEHP致癌风险

对果蔬中的DEHP致癌风险进行分析,DEHP具有潜在致癌性,其致癌风险R值大于 1×10^{-6} ,均处于 10^{-6} 数量级,与非致癌风险一致,成人风险略低于儿童,水果略低于蔬菜。但DEHP作为B2类致癌物质^[21],常将 1×10^{-5} 作为致癌风险的控制标准。此研究所有样品致癌风险虽 $>1 \times 10^{-6}$,但 $<1 \times 10^{-5}$,总体上致癌风险较小^[6]。

为了对PAEs中的潜在雌激素效应进行评估,文章通过1.5小节公式结合文献中的数据计算DBP、DEP、DEHP三种PAEs相应的雌激素当量(EEQ)。如表3,

蔬菜平均EEQ水平为0.48 ng E₂/d, 豆类的EEQ水平最高为0.67 ng E₂/d, 豆类本身就是雌激素含量较高的蔬菜^[22]。水果平均EEQ水平为0.20 ng E₂/d, 柑橘类的EEQ水平最高为0.39 ng E₂/d。但对食物中PAEs潜在的雌激素效应研究甚少, 没有一个明确的界限值, 参考文献[23]中水的EEQ达到0.27 ng E₂/L时, 就会导致鱼卵致死。成年的斑马鱼一般长4.5 cm, 成人的体积是其的千倍, 对于同一个数量级的EEQ暴露水平对于人体的危害相对较小。相比较罗琼等^[8]对食用油中PAEs的EEQ值18.91 ng E₂/d, 果蔬雌激素效应要明显低于食用油。

表3 不同果蔬中雌激素效应 单位: ng E₂/d

细类		EEQ	平均EEQ		
蔬菜	茄果类	0.53	0.48		
	叶菜类	0.51			
	芸薹属类	0.22			
	豆类	0.67			
	根薯类	0.45			
	瓜类	0.20			
	鳞茎类	0.48			
	水生类	0.63			
	水果	核果类		0.12	0.20
		仁果类		0.091	
瓜类		0.15			
浆果类		0.21			
柑橘类		0.39			
热带类		0.17			

3 结论

(1) 浙江地区果蔬中16种邻苯二甲酸酯总体检出率为100%, 平均检出含量103.30 μg/kg, 单体DIBP、DBP、DEHP、DEP检出率较高。浙江省不同市果蔬中Σ6PAEs平均值从大到小依次为湖州、杭州、嘉兴、绍兴、温州、舟山、宁波。

(2) 不同品种果蔬中PAEs总含量较高的蔬菜种类为叶菜类、豆类、鳞茎类, 水果种类为柑橘类和浆果类。果蔬中主要PAEs组分为DINP, DBP, DIBP, DEHP, 四种PAEs组分(Σ4PAEs)占Σ16PAEs含量的68.4%~95.2%。

(3) 对浙江省果蔬进行非致癌性风险评估、致癌性风险评估和潜在雌激素效应评估, 发现PAEs通过摄入果蔬途径对人体造成危害的可能性较小, 其暴露风险均在可接受的范围内, 说明浙江地区果蔬总体是安全的。

参考文献:

- [1] 郭冬梅, 吴瑛. 南疆棉田土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)的测定[J]. 干旱环境监测, 2011, 25(2): 76-79.
- [2] KONG S F, JI Y Q, LIU C, et al. Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China[J]. Environmental

Pollution, 2012, 170: 161-168.

- [3] SEYOUUM A, PRADHAN A. Effect of phthalates on development, reproduction, fat metabolism and lifespan in *Daphnia magna*[J]. Science of the Total Environment, 2019, 654: 969-977.
- [4] CAI Q Y, MO C H, WU Q T, et al. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review[J]. Science of the Total Environment, 2008, 389(2/3): 209-224.
- [5] WANG J, LUO Y M, TENG Y, et al. Soil contamination by phthalate esters in Chinese intensive vegetable production systems with different modes of use of plastic film[J]. Environmental Pollution, 2013, 180: 265-273.
- [6] 张露, 胡红美, 李铁军, 等. 海产品中邻苯二甲酸酯的检测及健康风险评估[J]. 中国食品学报, 2020, 20(5): 258-265.
- [7] 陈江, 章荣华, 张荷香, 等. 浙江省城市居民膳食营养摄入状况研究[J]. 中国预防医学杂志, 2011, 12(2): 38-41.
- [8] 罗琼. 瓶装水和食用油中邻苯二甲酸酯的分布特征及其人体暴露风险评估[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [9] 李彬, 吴山, 梁金明, 等. 珠江三角洲典型区域农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染分布特征[J]. 环境科学, 2016, 36(1): 317-324.
- [10] 冯宇希, 涂茜颖, 冯乃宪, 等. 我国温室大棚邻苯二甲酸酯(PAEs)污染及综合控制技术的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10): 2239-2250.
- [11] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021.
- [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]. Science of the Total Environment, 2015, 523: 129-137.
- [13] MO C H, CAI Q Y, TANG S R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in vegetables from nine farms of the Pearl River Delta, South China[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 56(2): 181-189.
- [14] 王晓燕. 海南省种植体系中邻苯二甲酸酯污染状况及其暴露风险评估[D]. 昌吉: 昌吉学院, 2021.
- [15] 柴超, 葛蔚, 杨严鹏, 等. 青岛市售蔬菜和水果中邻苯二甲酸酯调查[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(6): 543-544.
- [16] 曹双瑜, 吴培杉. 新疆产区甜瓜中邻苯二甲酸酯污染状况及膳食暴露风险评估[J]. 食品安全导刊, 2022(2): 49-52.
- [17] GUO Y, ZHANG Z F, LIU L Y, et al. Occurrence and Profiles of Phthalates in Foodstuffs from China and Their Implications for Human Exposure[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(27): 6913-6919.

褪黑素片中两种功效成分含量测定方法学研究

李军波, 欧阳浩栩, 郭丹, 李雪峰, 郁晓艺*

完美(广东)日用品有限公司(中山 528451)

摘要 建立一种能同时测定褪黑素片中褪黑素和维生素B₆含量的高效液相色谱法(HPLC),并评定该新方法的不确定度。采用体积分数70%的乙醇超声提取和纯水稀释提取液,以流速1.0 mL/min,用流动相1-癸烷磺酸钠(1.225 g→850 mL)+乙腈+磷酸=850+150+1洗脱;用222 nm和280 nm波长分别测定褪黑素和维生素B₆。对测定方法进行系统的方法学验证和不确定度评定。结果表明,该方法的线性的相关性R值均大于0.999,回收率高,精密度好,是一种可靠的测定方法。当置信水平为95%,包含因子k=2时,褪黑素和维生素B₆的扩展不确定度分别为±0.27 mg/g和±0.25 mg/g,褪黑素片中褪黑素和维生素B₆含量分别为5.21±0.27 mg/g和5.43±0.25 mg/g。该方法稳定可靠,可用于产品监控,可提升褪黑素片中褪黑素和维生素B₆的检测效率。

关键词 褪黑素片;褪黑素;维生素B₆;方法学验证;不确定度评定

Methodological Validation for the Content Determination of Two Efficacy Components in the Melatonin Tablet

LI Junbo, OUYANG Haoxu, GUO Dan, LI Xuefeng, YU Xiaoyi*

Perfect (Guangdong) Co., Ltd. (Zhongshan 528451)

Abstract Establish a method for the simultaneous determination of Melatonin and Vitamin B₆ in the Melatonin Tablet by high performance liquid chromatography (HPLC), and evaluate the uncertainty of new method. The research extract sample was tested by 70% ethanol ultrasonic, then diluted the extract by pure water. The chromatographic conditions were as follows: flow rate 1.0 mL/min, and the elution by mobile phase of 1-decane sulfonic acid sodium salt (1.225 g→850 mL)+acetonitrile+phosphoric acid=850+150+1. The detection wavelengths of 222 nm and 280 nm were used to measure melatonin and vitamin B₆. Methodological verification and uncertainty evaluation were proceeded for the new method. The results showed that the linear correlation R value of the method was higher than 0.999. In addition, this method could possess high recovery rate and precision, which meant these research method was reliable. When confidence level was 95% and coverage factor k was 2, the expanded uncertainty of melatonin and vitamin B₆ was ±0.27 mg/g and ±0.25 mg/g, and the content of melatonin and vitamin B₆ was 5.21±0.27 mg/g and 5.43±0.25 mg/g. Thus, the new method was reliable, which could use to monitor product. It had positive impact on increasing detection efficiency of melatonin and vitamin B₆ in the melatonin tablet.

Keywords melatonin tablets; melatonin; vitamin B₆; methodological validation; uncertainty of evaluation

褪黑素是人类和哺乳动物的脑松果体分泌的神经胺类激素之一,具有改善睡眠质量、克服睡眠障碍的功效^[1]。近年来,随着对褪黑素研究的不断探索,褪

黑素功能的多样性^[2-3]和与其他物质的协同作用被逐渐发现^[4-6],如小剂量褪黑素在维生素B₆的参与下,改善睡眠的作用更佳^[7-8]。维生素B₆又称吡哆醇,是一种水

- [18] WU H, TIAN H, CHEN M F, et al. Anionic Surfactant Micelle-Mediated Extraction Coupled with Dispersive Magnetic Microextraction for the Determination of Phthalate Esters[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(31): 7682-7689.
- [19] 王家文, 杜琪珍, 宋英琦. 塑料工业区附近农田蔬菜 DEHP 的浓度水平及评价[J]. 环境科学, 2010, 31(10): 2450-2455.
- [20] HOWSAM M, JONES K C, INESON P. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species I-Concentrations and profiles[J]. Environmental Pollution, 2000, 108: 413-424.

- [21] MELNICK R L. Is peroxisome proliferation an obligatory precursor step in the carcinogenicity of Di (2-ethylhexyl) phthalate DEHP? [J]. Environmental Health Perspectives, 2001, 109(5): 437-442.
- [22] 经晶, 王雨. 浅析豆类食品的营养物质及作用[J]. 中国食品工业, 2022(8): 58-60.
- [23] SOARES J, COIMBRA A M, REIS-HENRIQUES M A, et al. Disruption of zebrafish (Danio rerio) embryonic development after full life-cycle parental exposure to low levels of ethinylestradiol[J]. Aquatic Toxicology, 2009, 95(4): 330-338.