

彭 伟, 赵玉杰, 王 璐, 等. 南疆棉花转产区土壤和农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染分析和评价[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(12): 2678–2686.

PENG Yi, ZHAO Yu-jie, WANG Lu, et al. Contamination and risk assessment of phthalates in soils and agricultural products after cotton cultivation in southern Xinjiang, northwest China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(12): 2678–2686.

南疆棉花转产区土壤和农产品中 邻苯二甲酸酯(PAEs)污染分析和评价

彭 伟, 赵玉杰, 王 璐, 贺泽英, 张艳伟, 耿 岳, 刘潇威*

(农业农村部农产品质量安全环境因子风险评估实验室, 农业农村部农产品质量安全环境安全因子控制重点实验室, 天津 300191)

摘 要:为评估棉花转产区农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)风险, 在新疆传统棉花种植区域(阿克苏市、沙雅县、新和县和库车市), 采集94对农产品-土壤样品, 40个农田地膜残留样品, 进行17种PAEs含量水平分析和来源解析。结果表明, 阿克苏地区土壤样品中17种PAEs累积含量范围为 $0 \sim 1\,622\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量 $180.2\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 检出率95.7%, 阿克苏地区农产品样品中17种PAEs累积含量范围为 $0 \sim 2\,430.1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量 $190.6\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 检出率93.6%。阿克苏地区残膜量 $0.1 \sim 42.1\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$, 残膜膜厚 $5.6 \sim 6.85\ \mu\text{m}$, 破碎度 $6.4 \sim 30.3\ \text{mg}\cdot\text{块}^{-1}$ 。相关性分析结果表明新疆阿克苏地区农产品 ΣPAEs 与土壤 ΣPAEs 呈正相关($R=0.529, P<0.01$), 土壤、蔬果中的 ΣPAEs 和棉花种植时间上未发现相关性($P>0.05$), 土壤 ΣPAEs 和农膜残留量呈正相关($R=0.767, P=0.044$), 和破碎度($R=0.778, P<0.01$)及农膜厚度($R=0.786, P=0.021$)呈负相关, 提示南疆棉花转产区PAEs污染关键控制点是降低农田残膜量。

关键词:邻苯二甲酸酯; 农产品; 地膜; 风险控制; 新疆

中图分类号: X820.6 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)12-2678-09 doi:10.11654/jaes.2018-0173

Contamination and risk assessment of phthalates in soils and agricultural products after cotton cultivation in southern Xinjiang, northwest China

PENG Yi, ZHAO Yu-jie, WANG Lu, HE Ze-ying, ZHANG Yan-wei, GENG Yue, LIU Xiao-wei*

(Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-Products on Environmental Factors, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Key Laboratory for Environmental Factors Control of Agro-Products Quality Safety, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: To assess the risk of phthalate esters (PAEs) in agricultural products after long-term cotton planting, 94 pairs of soil-fruit/vegetables and 40 mulch film residues were collected from the traditional cotton planting area including Akesu, Shaya, Xinhe, and Kuche counties in southern Xinjiang Uygur Autonomous Region. Residue levels of 17 kinds of PAEs were determined, and source analysis was carried out. High detection rates of 95.7% and 93.6% of PAEs were observed in soils and agricultural products, respectively. Total phthalates content in soils ranged from 0 to $1\,622\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ with an average content of $180.2\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Total phthalates content in agricultural products ranged from 0 to $2\,430.1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ with an average content of $190.6\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Average ΣPAEs in vegetables ($220.1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) was higher than that in fruits ($182.3\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). PAE content of agricultural products in the four counties was, in decreasing order: Shaya ($297\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Xinhe ($273\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Kuche ($119.3\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Akesu ($65\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$); and a similar pattern was observed in soils: Shaya ($305.1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Xinhe ($143.5\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Kuche ($122.6\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Akesu ($115.8\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). DEP and DEHP contributed more than 71.1% of the total PAEs in soil samples, and DMP, DEP, and DEHP contributed more than 86.4% of that in agricultural products. ΣPAEs of root vegetables ($534.7\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) was signifi-

收稿日期: 2018-01-31 录用日期: 2018-04-23

作者简介: 彭 伟(1979—), 男, 重庆永川人, 助理研究员, 主要从事农产品质量控制和检测技术研究。E-mail: pengyitiw@aliyun.cn

*通信作者: 刘潇威 E-mail: xwliu2006@163.com

基金项目: 国家农产品质量安全风险评估重大专项(GJFP201701201)

Project supported: The Major Program for National Agro-Products Risk Assessment for Quality Safety of Ministry of Agriculture, China (GJFP 201701201)

cantly higher than those of other fruits and vegetables. Human exposure assessment, based on daily intake of contaminated agriproducts and dose for reproductive toxicity, indicated no reproductive damage after long term exposure. The mulch film residues in Akesu Region ranged from 0.1 to 42.1 kg·hm⁻², mulch film thickness from 5.6 to 6.85 μm, and degree of size breakages from 6.4 to 30.3 mg·piece⁻¹. Correlation analysis indicated that ΣPAEs in agricultural products ($n=94$) was positively correlated ($R=0.529$, $P<0.01$) with ΣPAEs in soils ($n=94$) at the 0.01 level. No correlation was observed between ΣPAEs in soils or agricultural products and the time of cotton planting ($P>0.05$), however, positive correlation between ΣPAEs in soils and mulch film residues ($R=0.767$, $P=0.044$) was observed at the 0.05 level. ΣPAEs in soils were negatively correlated with the degree of size breakages ($R=0.778$, $P<0.01$), and the mulch film thickness ($R=0.786$, $P=0.021$). The correlation analysis results suggest that reducing the mulch film residues in farmland is the critical control point of PAEs pollution in Xinjiang cotton planting area.

Keywords: phthalate ester; agricultural products; mulch film; risk control; Xinjiang

邻苯二甲酸酯(Phthalate ester, PAEs)通常用于增加塑料制品的弹性、柔软性和可延展性^[1],被广泛应用于日常塑料制品、化妆品、个人护理、食品包装和医疗用品^[2]。邻苯二甲酸酯并未聚合到聚氯乙烯(PVC)高分子的碳链上,在使用过程中容易游离出来,大量使用含PAEs的产品导致空气、水、土壤和沉积物中都广泛检出此类污染物^[3-5]。环境中的PAEs残留时间长且具有致癌、致畸和致突变^[6-7],尤其对大鼠有胚胎毒性,具有抗雄性激素作用^[8-10],美国EPA等机构将6种PAEs列入了环境优先控制污染物。土壤是PAEs等环境污染物的最主要的容纳载体,随着我国农业的现代化,农膜的使用量不断扩大,PAEs不断通过污水灌溉、施肥、农药和农地膜的使用等方式迁移到农业土壤中^[11]。2015年我国农膜使用量280多万t^[12],PAEs已经成为我国土壤中主要的污染物之一^[13-17]。

新疆是我国棉花主产区,2014年新疆棉花种植面积已达197.8万hm²,覆膜率高达100%,2016年产量达359万t,约占全国总产量的67.3%^[18]。棉花种植在促进地方农业经济发展的同时,栽培过程中使用大量农膜导致土壤中农膜残留量居高不下,地膜残留率在24%,是全国平均水平的4~5倍^[19]。棉田地膜平均残留高达134.09 kg·hm⁻²^[20],棉田土壤中多种PAEs检出并超出控制标准^[21]。经过几年治理,残留量虽有所下降,但仍属我国土壤“白色污染”比较严重的区域。

近年来,新疆由于实行农业供给侧改革,种植结构调整,压缩棉花种植面积,2015年压缩40.9万hm²,2016年压缩10万hm²,改种小麦6.7万hm²、玉米7.9万hm²,种植加工番茄、加工辣椒、苜蓿、瓜果、葡萄、油料作物等特色经济作物18.5万hm²等等^[22]。土壤中农膜残留过高可能导致PAEs经食物链迁移到人体中,累积过高对人体造成生殖毒性。

1 材料与方法

1.1 样品采集

根据新疆棉花产业结构调整布局等因素确定采样点,采样点分布于阿克苏地区面积较大的农业生产基地,采集94个土壤表层样品。多点采样混合法采集土壤样品,将一定面积的农田采集10个点的土壤混匀后取1 kg装入布袋,采集土壤样品保存于-18℃冰箱备用。

图1中黑色实心圆标出新疆阿克苏地区采样区域分布。沙雅县SY1、SY2,新和县XH1、XH2,库车县KC1、KC2、KC3,阿克苏市AKS1。

农产品样品采集在农作物成熟上市前进行,采集部位为农作物可食用部分,农产品样品采集与土壤采样点保持一致,分别采集4种以上的主要蔬菜品种(如:叶菜类、根茎类、茄果类和瓜果类等)、瓜果及核果类水果等,采集农产品94个,每个样品3 kg左右,

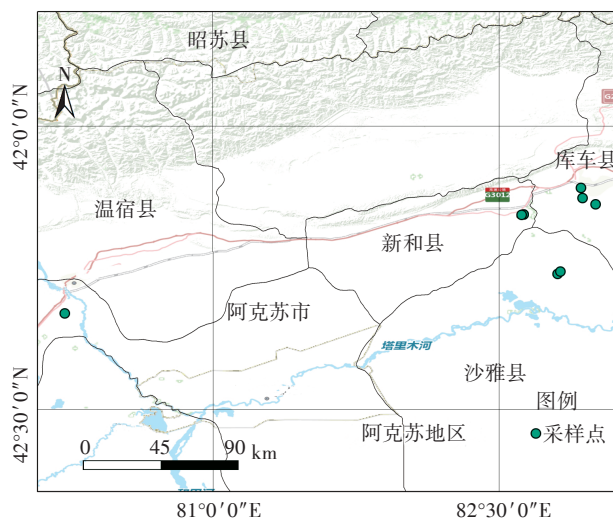


图1 新疆阿克苏地区采样区域分布示意图

Figure 1 Sample distribution map of Akesu in Xinjiang Uygur Autonomous Region, China

装入布袋编号后迅速带回实验室粉碎匀浆装入食品级硅胶袋中,样品保存于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱备用。按照《农用地膜污染调查规程》采集农田残膜,洗净晾干后测定质量、面积等,膜厚采用膜厚测定仪(千分之一毫米规格)测定。

1.2 试剂

17种PAEs标准品: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),邻苯二甲酸丁基苄基酯(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),邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP),邻苯二甲酸二壬酯(DNP),邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)均为德国Dr. Ehrenstorfer GmbH产品。

取标准品配制为 $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的标准溶液, $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准溶液再用正己烷配制为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的储备溶液,各取 0.5 mL $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度储备液于 10 mL 容量瓶内,正己烷定容为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准溶液,上机时依次稀释成 500 、 200 、 100 、 50 、 20 、 10 、 5 、 $2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度作标准曲线。

氯化钠(优级纯)于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 6 h ,冷却后装玻璃瓶保存。正己烷(C_6H_{12}),GC级或更高,丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$),GC级,正己烷,GC级,乙腈($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$),GC级, 90 cm 定量滤纸, 100 mL 玻璃离心管, 9 cm 规格滤纸,Aglea cleanert玻璃 1000 mg 6 mL Florisil净化小柱。

1.3 样品前处理

1.3.1 仪器设备

TOMTEC autogizer 701 series 自动均质仪;BUCHI rotavapor r 215 heating bath B-491 旋转蒸发仪;OA-system heating bath 恒温水浴氮吹仪,欧诺双层振荡器,膜厚测定仪。

1.3.2 蔬菜样品的提取

称取至少 20.0 g 粉碎均匀样品放入烧杯中,加入 40 mL 乙腈,高速匀浆 2 min 。通过滤纸过滤匀浆样品,收集在加入 $5\sim 6\text{ g}$ 氯化钠的 100 mL 具塞量筒内,剧烈振荡 1 min ,静置 15 min 以上等待分层。待分层后取 10.0 mL 乙腈溶液,放入 150 mL 圆底烧瓶内,旋转蒸发近干,加入 3.0 mL 正己烷,待净化。

1.3.3 土壤样品的提取

称取 10.0 g 土,加入三角瓶中,加入 10 mL 蒸馏水混匀,再加入 40 mL 乙腈, $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 2 h ,倒入 100 mL 玻璃离心管中, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $3500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 5 min 离心,离心后通过滤纸将上层液体过滤到装有 $5\sim 6\text{ g}$ 氯化钠的具塞量筒,用力振荡后静置 30 min 分层,分层后取上层有机相 20 mL ,放入 150 mL 圆底烧瓶内旋转蒸发近干,氮吹后加入 3.0 mL 正己烷待净化。

1.3.4 提取液的净化

将玻璃 Florisil 柱依次用 5.0 mL 丙酮+正己烷($10+90$)、 5.0 mL 正己烷预淋洗,条件化,当溶剂液面到达吸附层表面时,立即倒入上述待净化溶液,用 15 mL 刻度离心管接收洗脱液,用 6 mL 丙酮+正己烷($10+90$)冲洗烧杯后淋洗玻璃 Florisil 柱,并重复 1 次。将盛有淋洗液的离心管置于氮吹仪上,在水浴温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,氮吹蒸发至小于 5 mL ,用正己烷定容至 5.0 mL ,在漩涡混合器上混匀,移入 2 mL 自动进样器样品瓶中,待测。

1.4 仪器分析

Shimadzu 8050 气相色谱串联质谱联用仪;进样模式:PTV,进样口程序温度: $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min , $400\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 14 min ,Gas saver:off,传输线温度: $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,载气:氦气,分析柱:DB-5MS UI $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$,柱流速: $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温程序: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min , $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温, $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温直至 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 5 min 。

1.5 质量控制

所有玻璃器皿超声洗净后用乙醇冲洗 3 次,晾干后 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 6 h 烘烤。样品序列中,每 10 个样品间隔方法空白和基质加标。方法空白(空白试验)除不加被测样品外,其他步骤方法均与测定样品试验相同。方法空白中,所有检出成分浓度均在 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下。基质加标是空白样品经前处理后,定容时采用标准溶液替代溶剂。DEHP- d_4 添加回收率 $104\%\pm 8.3\%$ 。 17 个目标化合物的回收率在 $65.2\%\sim 118.9\%$,相对偏差 $<10\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 阿克苏地区土壤和农产品中PAEs污染分布特征

阿克苏地区农地土壤和农产品中 17 种PAEs的检出率、平均值、中位值和最大值如表1所示。DEP、DIBP、DBP、DEEP、DHXP、BBP、DCHP、DEHP在土壤中的检出率分别为 100% 、 35.1% 、 41.5% 、 10.6% 、 1.1% 、 19.1% 、 28.6% 和 92.6% ,其余未检出。土壤中

DEP全部检出,样品之间差异较小,DEHP检出率次之,土壤样品中差异较大。浓度上DEHP>DEP>DBP>DIBP>DCHP>BBP>DEEP,各采样区域PAEs构成比例相近。DMP、DEP、DIBP、DBP、DHXP、DCHP和DEHP在农产品中检出率分别为18.1%、100%、22.3%、20.3%、2.1%、2.1%和77.7%,其余无检出。农产品中DEP全部检出,样品之间差异不大,但浓度较土壤中高,DEHP检出率次之,农产品样品平均浓度较土壤中略低。

17种PAEs在阿克苏地区土壤8个采样区域的平均浓度和成分如图2所示。8个采样区域浓度差异显著($P<0.05$),其中沙雅SY1、SY2比其他采样区域PAEs浓度高,平均浓度305.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中SY1、SY2最高的PAEs浓度达到1622 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和1 124.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。新疆阿克苏地区土壤PAEs检出浓度,沙雅县(305.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>新和县(143.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>库车县(122.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>阿克苏市(115.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),主要检出DEHP、DEP、DIBP、DBP,从浓度上DEHP>DEP>DIBP>

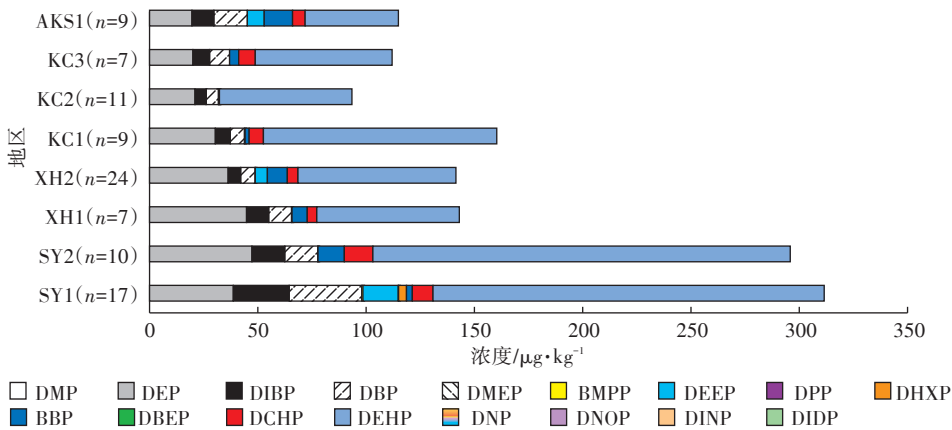


图2 阿克苏不同采样区域土壤中PAEs平均浓度及成分

Figure 2 Average concentrations and components of phthalate esters (PAEs) in soils collected from eight areas of Akesu Region

表1 新疆阿克苏地区土壤、农产品中邻苯类塑化剂浓度($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,FW)

Table 1 Concentrations of phthalate esters (PAEs) in soils and agro-products of Akesu Xinjiang, China($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,FW)

化合物 Compounds	土壤 (n=94) soils				农产品 (n=94) agro-products			
	检出率 Detection ratio/%	平均值 average	中位值 mean	最大值 max	检出率 Detection ratio/%	平均值 average	中位值 mean	最大值 max
DMP	0	ND	ND	ND	18.1	29.4	5.7	2 219.1
DEP	100.0	33.4	34.2	51.7	100.0	86.5	86.8	175.2
DIBP	35.1	11.3	7.7	61.5	22.3	7.5	7.0	30.2
DBP	41.5	13.7	8.9	59.1	20.2	7.4	6.1	41.7
DMEP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
BMPP	0	0.2	ND	2.8	0	ND	ND	ND
DEEP	10.6	5.1	ND	73.8	0	ND	ND	ND
DPP	0	ND	ND	2.5	0	ND	ND	ND
DHXP	1.1	0.7	ND	49.1	2.1	6.2	ND	302.5
BBP	19.1	6.4	ND	51.2	0	ND	ND	ND
DBEP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DCHP	28.7	6.5	3.3	31.6	2.1	5.1	ND	323.0
DEHP	92.6	103.0	72.8	1 503.0	77.7	50.5	52.5	306.1
DNP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DNOP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DINP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
DIDP	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
ΣPAEs	95.7	180.2	144.6	1 622.0	93.6	192.6	157.4	2 391.3

DBP。

17种PAEs在阿克苏地区农产品8个采样区域的平均浓度和成分如图3所示。8个采样区域浓度差异显著($P<0.05$),其中SY1、XH1比其他采样区域PAEs浓度高。SY1、XH1最高的PAEs浓度达到 $621.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $2\,423.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。沙雅县($286.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>新和县($244.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>库车县($120.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>阿克苏市($45.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),主要检出DEHP、DEP、DMP,从浓度上DMP>DEHP>DEP。

农产品按蔬菜、水果分类统计,蔬菜平均浓度 $220.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,水果 $182.2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。按蔬菜的常规分类排序(图4),根茎和芋薯类($534.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>叶菜类($212.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>其他蔬菜(甘蓝类、豆类和鳞茎类等)($195.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>茄果类($167.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>瓜果类($151.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。各类蔬菜在检出PAEs组成上差异显著,DMP、DHXP浓度最高的为根茎和芋薯类,DEP

和DEHP浓度最高的为叶菜类,叶菜类、茄果类、瓜果类、其他蔬菜(甘蓝类、豆类和鳞茎类等)和水果类均为DEP>DEHP>DIBP>DBP>DMP,根茎和芋薯类DMP>DEP>DHXP>DEHP>DIBP>DBP。农产品中DMP、DEP检出率和浓度高于土壤样品,可能是该类农产品吸收富集土壤中长链PAEs降解产物DMP的能力较强^[23],土壤中DMP、DEP检出率较低和王明林在山东寿光的研究结果相同^[24]。而采样土壤主要为沙壤,含水量 $5.36\%\sim 7.89\%$ 和土壤有机质含量、黏粒比都较低,土壤对污染物吸附能力弱^[16],农产品从土壤吸收的量就多^[24]。

2.2 农产品PAEs暴露风险评价和土壤PAEs污染评估

研究发现阿克苏地区农产品 ΣPAEs 平均浓度为 $190\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,农产品中 ΣPAEs 浓度水平和之前的文献相比较低,本研究检出的PAEs根据Toxtree软件分析属于Cramer I类化合物^[25],毒性较小,为防止风险外

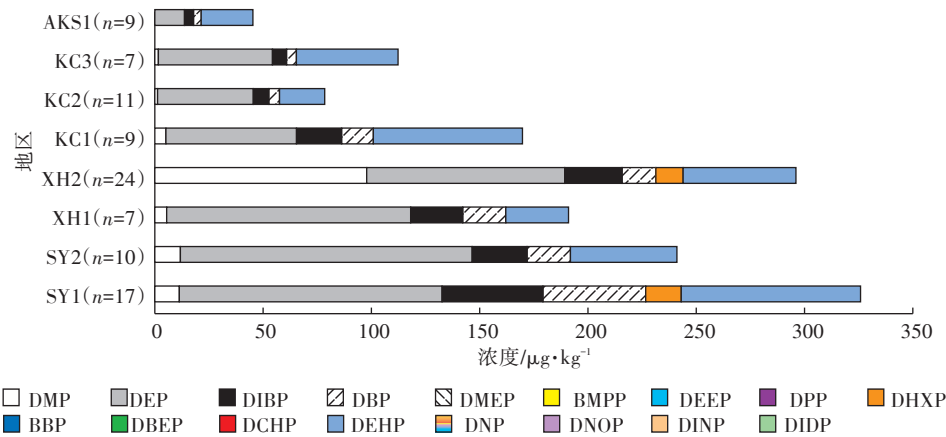


图3 阿克苏不同采样区域农产品中PAEs平均浓度及成分

Figure 3 Average concentrations and components of phthalate esters (PAEs) in agro-products collected from eight areas of Akesu Region

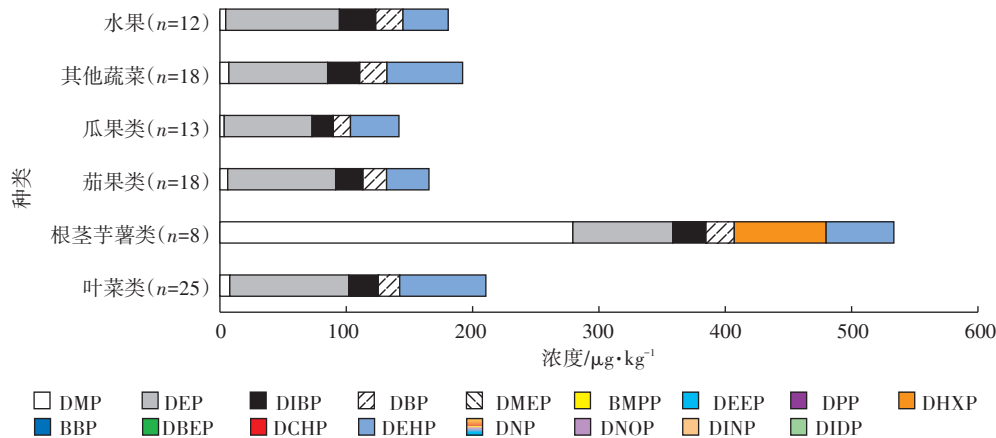


图4 不同种类农产品中PAEs的平均浓度及成分

Figure 4 Average concentrations and components of phthalates esters in different agro-products

溢,计算中未考虑6~11岁孩子蔬菜摄入量可能略小于成年人的摄入量,以及DMP、DEP等高溶解性和高蒸汽压的化合物在蔬果上洗涤和烹饪中的损失量。防止生殖毒性的最大允许摄入量均为 $30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 。因为PAEs属于环境激素,所以关注处于发育阶段的少年儿童,每个年龄体重参见中国首都儿科所青少年身高体重百分位数值表,6岁儿童21.26 kg,11岁儿童43.27 kg。蔬菜膳食消费习惯南北差异较大,选择北京和南京分别作为北方城市和南方城市的代表,没有对应分类的蔬菜和水果采用中国居民膳食指南蔬菜最低推荐摄入量为 $0.3\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$,水果推荐量为 $0.2\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 。北京、南京等城市调查所得蔬菜日摄入量均低于膳食指南推荐量,摄入量在 $0.067\text{ }8\sim0.113\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 范围内。经计算北京儿童日摄入量在 $0.084\text{ }2\sim1.911\text{ }4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ BW}\cdot\text{d}^{-1}$,南京儿童日摄入量在 $0.084\text{ }2\sim1.677\text{ }5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ BW}\cdot\text{d}^{-1}$,风险系数如表2中所列,HI值均小于1,因此认为本次研究采集蔬果样品没有PAEs人体累计风险。

通过抽样检测,发现阿克苏地区土壤 ΣPAEs 平均浓度为 $180\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,根据美国土壤PAEs控制标准和治理标准(表3),均未超标。与文献报道全国其他地区PAEs污染水平相比,新疆阿克苏地区土壤PAEs含量低于全国平均值,和郭冬梅等^[21]报道的棉花地PAEs残留差距较大,推测原因是与抽样菜地平均地膜残留 $15.1\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和牛瑞坤等^[20]报道的棉花地平均

农膜残留 $134.09\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 差异较大有关。

2.3 农产品PAEs含量、土壤PAEs含量、地膜残留量、破碎度和膜厚的相关性分析

在新疆阿克苏地区棉花种植结构调整和蔬菜水果后,覆膜保墒极为普遍,抽样土壤中残膜率平均为 $15.1\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$,各采样区域间差异较大(表4),平均残膜量 $0.1\sim42.1\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。平均膜厚 $5.6\sim6.85\text{ }\mu\text{m}$,平均破碎度 $6.4\sim30.3\text{ mg}\cdot\text{块}^{-1}$ 。

地膜膜厚 $4.6\sim8.2\text{ }\mu\text{m}$,破碎度 $7.3\sim37.9\text{ mg}\cdot\text{块}^{-1}$,按照膜厚是否大于 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 将测得的破碎度分成两组(表5),两组破碎度平均值分别为 $17.3\text{ mg}\cdot\text{块}^{-1}$ 和 $21.1\text{ mg}\cdot\text{块}^{-1}$ 。最薄地膜样品厚度未达到地膜厚度

表4 阿克苏各采样点平均残膜量、平均破碎度、平均膜厚
Table 4 Average plastic film residues, degree of size breakages, film thickness of Akesu Region

各采样点 Sampling area	平均残膜量 Average plastic film residues/ $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$	平均破碎度 Average degree of size breakages/ $\text{mg}\cdot\text{piece}^{-1}$	平均膜厚 Average film thickness/ μm
SY1	22.2	16.8	5.6
SY2	25.7	11.7	6.4
XH1	42.1	30.3	6.54
XH2	20.9	26.1	6.82
KC1	0.8	6.2	6.75
KC2	7.2	6.6	6.85
KC3	0.1	6.4	6.80
AKS1	2.1	14.6	6.53

表2 阿克苏蔬菜和水果中PAEs的人体累计风险评价

Table 2 Human cumulative risk assessment in vegetables and fruits collected from Akesu Region

蔬果分类 Vegetables and fruits classification	暴露评估 Exposure appraisal			风险系数 Hazard index					
	$\Sigma\text{PAEs}/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	摄入量/ $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$		北京儿童		南京儿童		膳食推荐 ^{a)}	
		北京	南京	6岁	11岁	6岁	11岁	6岁	11岁
叶菜类	212.9	0.112 0	0.112 0	0.037 4	0.018 4	0.037 4	0.018 4	0.100 1	0.049 2
根茎及芋薯类	534.7	0.076 0	0.066 7	0.063 7	0.031 3	0.055 9	0.027 5	0.251 5	0.123 6
茄果类	167.3	0.113 0	0.097 9	0.029 6	0.014 6	0.025 7	0.012 6	0.078 7	0.038 7
瓜果类	151.6	0.102 0	0.091 1	0.024 2	0.011 9	0.021 7	0.010 6	0.071 3	0.035 0
豆类	195.6	0.067 8	0.052 5	0.020 8	0.010 2	0.016 1	0.007 9	0.092 0	0.045 2
水果	182.2	0.020 0	0.020 0	0.005 7	0.002 8	0.005 7	0.002 8	0.057 1	0.028 1

注:a) 膳食推荐中蔬菜 $0.3\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 、水果 $0.2\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 。
Note: Dietary recommendation vegetables $0.3\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$, fruits $0.2\text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$.

表3 土壤中主要PAEs与土壤控制标准的比较($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 3 Six phthalates concentration in Akesu Region soils compare with soil control standard in USA($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

	DMP	DEP	DBP/DnBP	BBP	DEHP	DOP	PAEs
新疆阿克苏地区	ND	ND ~ 51.7	ND ~ 61.5	ND ~ 51.2	ND ~ 1503	ND	181
美国土壤控制标准	20	70	80	1220	4350	1200	

0.008±0.003 mm 的生产要求。地膜厚度仅达到生产标准 GB 13735—1992《聚乙烯吹塑农用地面覆盖薄

膜》地膜厚度 0.008±0.003 mm 的要求,未达到替代标准 GB 13735—2017 中地膜厚度不得小于 0.010 mm 的规定^[26]。

表 5 阿克苏地膜残膜的不同膜厚和破碎度统计

Table 5 Different film thickness and degree of size breakages in Akesu Region

序号	破碎度 Degree of size breakages/ mg·块 ⁻¹	膜厚<6.5 Film thickness/μm	序号	破碎度 Degree of size breakages/ mg·块 ⁻¹	膜厚>6.5 Film thickness/μm
1	37.9	4.6	1	13.9	7.3
2	18.0	5.2	2	15.8	7.8
3	11.9	5.5	3	19.3	7.8
4	8.9	5.8	4	23.4	7.5
5	15.5	5.5	5	32.7	7.2
6	13.1	5.0	6	29.0	7.7
7	11.6	5.6	7	34.3	7.8
8	13.8	5.8	8	15.0	7.6
9	14.7	4.7	9	13.6	8.2
10	16.1	5.9	10	28.8	8.0
11	19.2	5.5	11	7.3	6.9
12	15.3	5.5	12	19.9	6.7
13	28.8	6.1			
平均	17.3		平均	21.1	

所有数据利用 IBM SPSS 22 软件进行统计分析,相关性分析根据 Kong^[27]样品数($n=94$)>30+ $(v+3)/2$, v 为变量的个数,表明分析结果是可信可靠的。农产品 PAEs 浓度和土壤 PAEs 浓度存在相关性,蔬果中 Σ PAEs 和土壤中 Σ PAEs($n=94$) 在 0.01 水平上非参数检验显著正相关($R=0.529, P<0.01$)。8 个采样点土壤-蔬菜平均值相关分析,在 0.05 水平非参数检验也呈显著正相关($R=0.762, P=0.028$)。土壤、蔬果中的 Σ PAEs 和棉花种植时间上未发现相关性($P>0.05$),土壤样品中 Σ PAEs 和残膜量非参数检验在 0.05 水平呈显著正相关($R=0.767, P=0.044$)。地膜厚度 5.6~6.85 μm 范围,8 个采样区域土壤 Σ PAEs-膜厚平均值,SPSS 相关分析,在 0.05 水平参数检验呈显著负相关($R=0.786, P=0.021$)。土壤中 Σ PAEs 和破碎度在 0.01 水平上显著负相关($R=0.778, P<0.01$)。

Chen 等^[16]认为土壤 PAEs 浓度和 Y(覆膜年限)、SOM(土壤有机质)、Clay-slit(黏粒比)、FeO_x(铁氧化物)成正比。新疆土壤有机质含量平均 14.65 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,

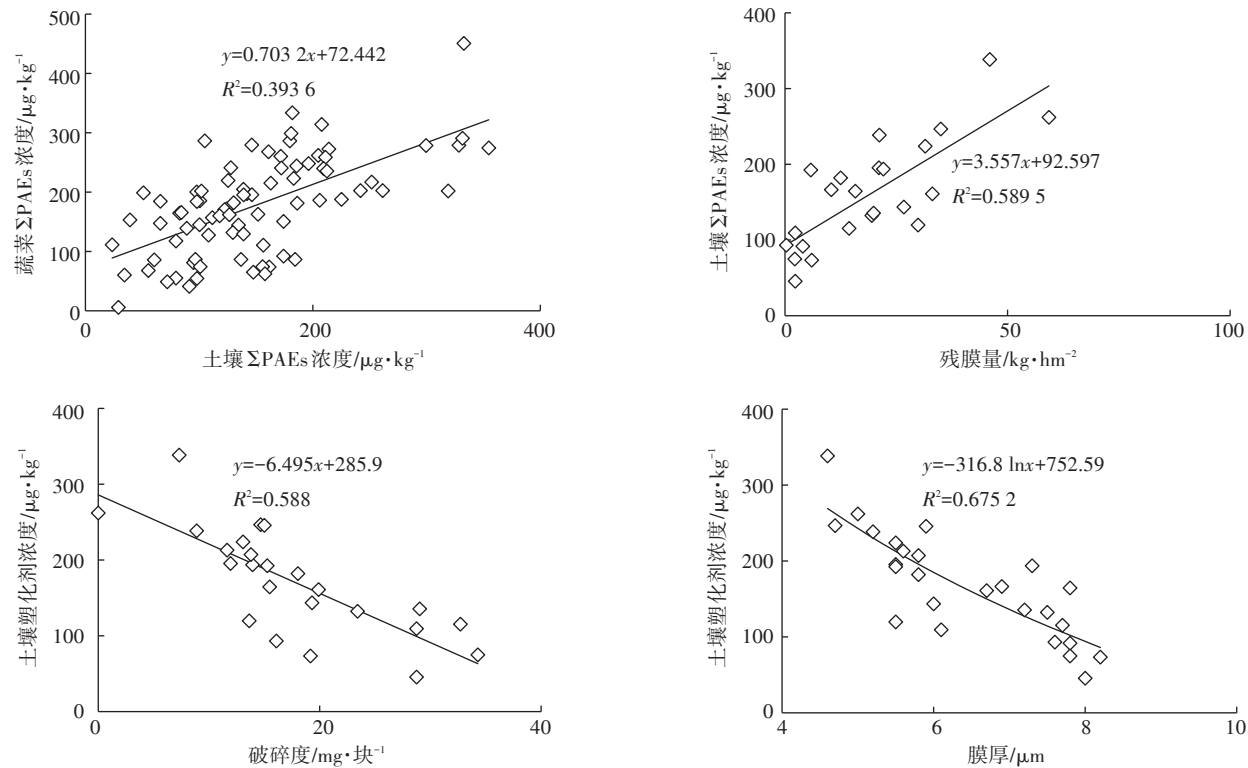


图 5 阿克苏地区土壤 Σ PAEs 与农产品 Σ PAEs、残膜量、破碎度、膜厚的线性回归

Figure 5 Linear regressions of Σ PAEs in soils and Σ PAEs in agro-products, plastic film residues, degree of size breakages, mulch film thickness in Akesu Region

黏粒含量平均值为1.52%。有机质含量跟全国10个城市农地土壤有机质含量14.0~33.3 g·kg⁻¹有差距,黏粒比和全国10个城市农地土壤63.9%~92.7%的差距更明显。在新疆地膜残留量高背景条件下,土壤PAEs含量仅考虑土壤理化性质还不全面。本研究SPSS相关性分析结果表明,土壤PAEs含量和农膜残留量呈正相关,和破碎度和农膜厚度呈负相关。因此新疆地区土壤PAEs浓度和X(农膜残留率)、SOM(土壤有机质)、Clay-silt(黏粒比)、FeO_x(铁氧化物)、M(膜厚)的关系,参见公式(1)

$$C_{\text{soil},i}=k_1X+k_2\text{SOM}+k_3\text{Clay-silt}+k_4\text{FeO}_x-k_5M+\varepsilon \quad (1)$$

3 结论

(1)阿克苏地区土壤样品中17种PAEs累积含量范围为0~1622 μg·kg⁻¹,平均含量180.2 μg·kg⁻¹,检出率95.7%,阿克苏地区农产品样品中17种PAEs累积含量范围为0~2430.1 μg·kg⁻¹,平均含量190.6 μg·kg⁻¹,检出率93.6%。阿克苏地区残膜量0.1~42.1 kg·hm⁻²,残膜膜厚5.6~6.85 μm,破碎度6.4~30.3 mg·块⁻¹。虽然新疆地区的地膜残留率高于国内其他地区,但是不同种类的蔬菜水果PAEs含量较低,经ADI暴露量评估,长期暴露其风险指数HI值不足以导致生殖毒性。

(2)阿克苏地区土壤、蔬果中的ΣPAEs浓度和棉花种植时间上未发现相关性($P>0.05$)。蔬果中ΣPAEs和土壤中ΣPAEs($n=94$)在0.01水平上非参数检验显著正相关($R=0.529, P<0.01$)。土壤样品中ΣPAEs和残膜量呈显著正相关($R=0.767, P=0.044$),土壤ΣPAEs-膜厚平均值呈显著负相关($R=0.786, P=0.021$),土壤中ΣPAEs和破碎度呈负相关($R=0.778, P<0.01$)。农田残膜量、破碎度都和地膜膜厚有很直接的关系,提高地膜厚度有助于减少农田残膜量、土壤和农产品PAEs污染。相关性分析结果提示新疆棉花转产区PAEs污染关键控制点是降低农田残膜量。

致谢:

新疆农科院质标所王成研究员、何伟忠副研究员对采样方案设计和实施给予协助。贺泽英副研究员在英文摘要给予润色,张铁亮副研究员、王祖光同学参与了野外采样,在此一并表示感谢!

参考文献:

[1] Chou K, Robert O W. Phthalates in food and medical devices[J]. *Appl Toxicol*, 2006, 2(3):126-135.

[2] Hens G A, Caballos A M P. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(11):847-857.

[3] Lin Z P, Ikonomou M G, Jing H, et al. Determination of phthalate ester congeners and mixtures by LC/ESI-MS in sediments and biota of an urbanized marine inlet[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(10):2100-2108.

[4] Li X H, Ma L L, Liu X F, et al. Phthalate ester pollution in urban soil of Beijing, People's Republic of China[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2006, 77(2):252-259.

[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(3):265-273.

[6] Lovekamp-Swan T, Davis B J. Mechanisms of phthalate ester toxicity in the female reproductive system[J]. *Environ Health Perspect*, 2003, 111(2):139-145.

[7] 张建江, 舒为群. 邻苯二甲酸酯雌性生殖毒性研究进展[J]. 卫生研究, 2005, 34(4):496-498.

ZHANG Jian-jiang, SHU Wei-qun. Progress in phthalate ester toxicity in the female reproductive system[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2005, 34(4):496-498.

[8] Wang Y X, Zeng Q, Sun Y, et al. Phthalate exposure in association with serum hormone levels, sperm DNA damage and spermatozoa apoptosis: A cross-sectional study in China[J]. *Environmental Research*, 2016, 150:557-565.

[9] Zhou J, Cai Z H, Xing K Z. Potential mechanisms of phthalate ester embryotoxicity in the abalone *Haliotis diversicolor supertexta*[J]. *Environ Pollut*, 2011, 159(5):1114-1122.

[10] Su P H, Chang C K, Lin C Y, et al. Prenatal exposure to phthalate ester and pubertal development in a birth cohort in central Taiwan: A 12-year follow-up study[J]. *Environ Res*, 2015, 136:324-330.

[11] 蔡全英, 莫测辉, 李云辉, 等. 广州、深圳地区蔬菜生产基地土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)研究[J]. 生态学报, 2005(2):283-288.

CAI Quan-ying, MO Ce-hui, LI Yun-hui, et al. The study of PAEs in soils from typical vegetable fields in areas of Guangzhou and Shenzhen, south China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005(2):283-288.

[12] 曹志强, 刘 敏. 我国农膜行业“十二·五”现状及“十三·五”发展规划[J]. 中国塑料, 2016, 30(8):1-10.

CAO Zhi-qiang, LIU Min. Situation of agricultural films during the 12th five-year plan period and their development prospect during the 13th five-year plan period in China[J]. *China Plastics*, 2016, 30(8):1-10.

[13] 鲁磊安, 陈学斌, 赵海明, 等. 珠三角地区稻田土壤和谷粒中邻苯二甲酸酯(PAEs)的分布特征及人体健康暴露风险[J]. 农业环境科学学报, 2016(7):1242-1248.

LU Lei-an, CHEN Xue-bin, ZHAO Hai-ming, et al. Distribution of phthalic acid esters (PAEs) in paddy soil and grains of rice in The Pearl River delta region and the health risk assessment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016(07):1242-1248.

[14] 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]. *Science of the Total Environment*, 2016, 568:1037–1043.
- [15] Li K K, Ma D, Wu J, et al. Distribution of phthalate esters in agricultural soil with plastic film mulching in Shandong Peninsula, East China[J]. *Chemosphere*, 2016, 164:314–321.
- [16] Chen N, Shuai W J, Hao X M, et al. Contamination of phthalate esters in vegetable agriculture and human cumulative risk assessment[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(3):439–451.
- [17] Wang L J, Liu M M, Tao W D, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of phthalate esters in urban soil in the typical semi-arid city of Xi'an, northwest China[J]. *Chemosphere*, 2018, 191:467–476.
- [18] 雷亚平, 魏晓文, 刘志红. 中国棉花产业发展现状及展望[J]. 农业展望, 2014, 10(9):43–47.
LEI Ya-ping, WEI Xiao-wen, LIU Zhi-hong. Present status and outlook of cotton industry development in China[J]. *Agricultural Outlook*, 2014, 10(9):43–47.
- [19] 马 瑛. 新疆棉花生产性废弃物处理方式的影响因素分析[J]. 中国农业资源与区划, 2016(1):23–29.
MA Ying. Analysis of influencing factors of treatment methods of cotton planting productive waste disposal in Xinjiang[J]. *Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning*, 2016(1):23–29.
- [20] 牛瑞坤, 王旭峰, 胡 灿, 等. 新疆阿克苏地区棉田残膜污染现状分析[J]. 新疆农业科学, 2016, 53(2):283–288.
NIU Rui-kun, WANG Xu-feng, HU Can, et al. Analysis on the status of plastic mulch-film residual in cotton fields in Akesu, Xinjiang[J]. *Xinjiang Agricultural Sciences*, 2016, 53(2):283–288.
- [21] 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.
GUO Dong-mei, WU Ying. Determination of phthalic acid esters of soil in south of Xinjiang cotton fields[J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2011, 25(2):76–79.
- [22] 新疆农业信息网. 新疆连续三年调减棉花种植面积[EB/OL]. <http://www.xj-agri.gov.cn/nongyeyw/22533.jhtml>, 2017.
Xinjiang Agricultural Information Network. Xinjiang reduced cotton planting area for three consecutive years[EB/OL]. <http://www.xj-agri.gov.cn/nongyeyw/22533.jhtml>, 2017.
- [23] Quan C S, Liu Q, Tian W J, et al. Biodegradation of an endocrine-disrupting chemical, di-2-ethylhexyl phthalate, by *Bacillus subtilis* No. 66[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005, 66(6):702–710.
- [24] 王明林. 蔬菜大棚中邻苯二甲酸酯分析方法及环境行为的研究[D]. 泰安:山东农业大学, 2007.
WANG Ming-lin. Research on analytical method and environmental behavior of PAEs in vegetable greenhouse[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2007.
- [25] 雍 凌, 燕 燕, 刘兆平, 等. 基于毒理学关注阈值方法的邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二乙酯的风险评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2016, 28(2):254–258.
YONG Ling, YAN Yan, LIU Zhao-ping, et al. Risk assessment of dimethyl 1,2-benzenedicarboxylate and 1,2-benzenedicarboxylic acid diethyl ester with the threshold of toxicological concern approach[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2016, 28(2):254–258.
- [26] 中华人民共和国工业和信息化部. GB 13735—2017, 聚乙烯吹塑农用地面覆盖薄膜[S]. 北京:中国国家标准化管理委员会, 2017.
Ministry of Industry and Information Technology of PRC. GB 13735—2017, Polyethylene blown mulch film for agricultural uses[S]. Beijing: Standardization Administration of PRC, 2017.
- [27] Kong S F, Ji Y Q, Liu L L, et al. Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 170(8):161–168.