

农田土壤中酞酸酯污染对辣椒品质的影响

尹 睿, 林先贵, 王曙光, 张华勇

(中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008)

摘要: 采用田间试验方法研究了农田土壤中的 DBP/DEHP 对辣椒的污染和对其品质的影响。试验小区表土 (0—10 cm) 用不同浓度的 DBP/DEHP 混合液 (1:1 W/W) 处理后移植辣椒幼苗, 90 d 后采集辣椒果实、植株和根系样品。结果表明, 在辣椒果实、植株及根系中 DBP 残留量都随土壤中施加的 DBP/DEHP 浓度增加而增加, 但没有检测到 DEHP 的残留。当土壤中 DBP/DEHP 施加浓度为 5、10、20、40、80、160 mg · kg⁻¹ 土时, 辣椒果实中维生素 C 和辣椒素含量与对照相比分别下降了 1.6%、5.9%、10.6%、18.2%、19.2%、22.6% 和 1.6%、2.5%、12.9%、20.1%、22.2%、23.2%。相关分析表明, 果实中维生素 C 和辣椒素含量的下降与 DBP 残留量的增加显著负相关, 说明植物对 DBP 的吸收可能是导致辣椒品质下降的主要原因。

关键词: 邻苯二甲酸二丁酯; 邻苯二甲酸二异辛酯; 辣椒; 品质

中图分类号: X503.231 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267 (2002) 01 – 0001 – 04

Influence of Phthalic Acid Esters in Vegetable Garden Soil on Quality of Capsicum Fruit

YIN Rui, LIN Xian-gui, WANG Shu-guang, ZHANG Hua-yong

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P. R. China)

Abstract: A field experiment was conducted to investigate the contamination by DBP and pollution of DEHP on Capsicum annum grown in DBP and DEHP – contaminated soil and to research effects of DBP and DEHP on quality of capsicum fruit. The top layer soil (0—10 cm) of plots was treated with a mixture of DBP and DEHP (1:1, W/W) and capsicum seedlings were transplanted. After 90 days, capsicum fruit, shoot and root samples were collected. The results showed that DBP concentration in fruit, shoot and root increased with the increase of soil receiving DBP/DEHP, but DEHP was not detected in all samples. When the soil receiving DBP/DEHP at 5, 10, 20, 40, 80 and 160mg · kg⁻¹, vitamin C and capsaicin contents in capsicum fruit decreased by 1.6%, 5.9%, 10.6%, 18.2%, 19.2%, 22.6% and 1.6%, 2.5%, 12.9%, 20.1%, 22.2%, 23.2%, respectively, compared with that from control plots. Pearson correlation analysis demonstrated that a negatively correlation was found between vitamin C, capsaicin contents and DBP concentrations in capsicum fruit, suggesting that uptake of by the plant be mainly responsible for quality degradation of capsicum fruit.

Keywords. di – n – butyl phthalate; di – 2 – ethylhexyl phthalate; capsicum annum; quality

邻苯二甲酸二丁酯 (di – n – butyl phthalate, DBP) 和邻苯二甲酸二异辛酯 (di – 2 – ethylhexyl phthalate, DEHP) 是两种最常用的塑料增塑剂, 在 PVC 塑料中其含量可达 40%—60%。此外, 在诸如油漆、黏合剂等日用化工产品中也被作为添加剂而大量使用。由于它们生产量高用途广, 它们在城镇污水和垃圾中普遍存在。随着塑料薄膜的广泛农用化, 以及大量城镇污水和垃圾被排放到农田, 越来越多的 DBP 和 DEHP

被释放进入农田土壤, 它们已成为在农田土壤中最常被检出的有机污染物^[1]。DBP 和 DEHP 具有致突、致畸和致癌活性, 美国 EPA 和中国环境监测总站都将它们列为优先控制污染物。所以人们对它们在土壤生态系统中的环境行为和对农作物的影响给予了极大的关注。然而, 大多数的研究都是关于它们在土壤中的迁移降解性以及利用微生物进行生物降解^[2], 仅有小部分研究是关于它们对植物种子萌发、生长的影响和植物对它们的吸收。但是, 尚没有有关 DBP 和 DEHP 对农产品品质影响的报道。本试验的目的是确定在 DBP/DEHP 污染土壤生长的作物中 DBP/DEHP 的残留以及对农产品品质的影响。

收稿日期: 2001 – 09 – 16

基金项目: “973”国家重点基础研究和规划项目 (G1999011807)

作者简介: 尹 睿 (1965—), 男, 博士, 中国科学院南京土壤研究所副研究员。

1 材料和方法

1.1 试剂

DBP 和 DEHP(分析纯) 分别购自宝应化学试剂厂和振兴化学试剂研究院(苏州)。Florisol PR60/100 购自 DIKMA。用于稀释和提取的其它试剂也都为分析纯, 并经重蒸。所有的玻璃器皿都用洗液洗涤, 置 300℃烘箱过夜, 冷却后分别用丙酮和石油醚淋洗, 使用前风干。

DBP 和 DEHP 标准品购自 Chem Service Inc. (USA); 辣椒素购自 Sigma; 维生素 C 购自中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 田间试验

1.2.1 试验设置

试验地点在南京市江宁区麒麟镇孟庄自然村。土壤类型为黄棕壤(有机质 2.50%, 全氮 0.160%, 全磷 0.147%, 全钾 1.84%, 速效磷 50.5 mg·kg⁻¹; 水解氮 23.9 mg·kg⁻¹; pH6.95)。试验分为 7 个施药水平(表 1), 3 次重复, 共有 21 个小区, 每个小区面积 1.8 m×2 m, 各小区间由保护行隔开, 小区随机排列。

表 1 试验小区中 DBP/DEHP 施加浓度(mg·kg⁻¹干土)

项目		处理						
		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
DBP	本底	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
	施加	0.0	2.5	5.0	10.0	20.0	40.0	80.0
DEHP	本底	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
	施加	0.0	2.5	5.0	10.0	20.0	40.0	80.0
合计		6.0	11.0	16.0	26.0	46.0	86.0	166.0

1.2.2 施药

按实际生产操作步骤将土壤翻耕, 耙匀, 分小区施药。等量称取 DBP 和 DEHP, 用重蒸石油醚配制成本浓度为 5 000 mg·L⁻¹ 的贮备液。施用时, 按需要量量取一定体积的贮备液, 再加入 3 000 mL 自来水, 为使供试物在水中分散均匀, 需加吐温-80 3—5 mL, 丙酮 5 mL, 摇匀成乳状液。将此乳状液置于农用喷雾器中喷洒于小区土表, 边喷边耙匀, 使供试物在 0—10 cm 土壤中分布均匀。

1.2.3 种植和取样

施药后次日, 待丙酮挥发尽后, 移栽辣椒幼苗, 每小区 10 行, 每行 7 株。常规管理。试验从 2000 年 8 月 17 日开始, 至 11 月 17 日结束。试验结束时, 随机从每个小区中采集 5 株, 分别收集果实、植株和根系。

1.3 DBP/DEHP 测定

1.3.1 样品前处理

分别采集植物根、茎、叶及果实样品, 经 50℃—60℃ 烘干, 研碎后过 1 mm 筛。称取 1 g(精确至 0.01 g) 样品于 100 mL 磨口三角瓶中, 加提取液(丙酮: 石油醚=1:1 V/V) 20 mL, 无水硫酸镁 3 g。室温下静置过夜, 再振荡提取 4 h, 过滤, 并用 50 mL 提取液分 3 次洗涤, 滤液和洗液合并于预先装有 6% 结晶硫酸钠溶液的 250 mL 分液漏斗中。分液漏斗置于振荡器上振荡 5 min, 静止分层, 去除水相, 从上口将有机相转入梨形瓶中, 经 K-D 浓缩仪浓缩至 2—3 mL, 此液经 Florisol 柱净化, 再经 K-D 浓缩仪浓缩定容后进 GC-ECD 检测。

1.3.2 气相色谱条件

气相色谱仪为 GC-9A 配电子捕获检测器, 色谱柱内径 4 mm, 长 2 m, 10% SE-30 涂于 Chromsorb-WHP 80-100 目上, C-R3A 自动积分记录仪。检测器温 300℃, 柱温 240℃, 载气 N₂, 流速 40 mL·min⁻¹, 峰高外标法定量。

1.4 维生素 C 含量测定

采用 2,4-二硝基苯肼比色法, 参照文献[3]。

1.5 辣椒素含量测定

采用亚硝酸钠-钼酸钠比色法, 参照文献[4]。

2 结果与讨论

2.1 辣椒果实中 DBP/DEHP 的残留量

利用气相色谱测定了辣椒果实、植株和根系中 DBP/DEHP 的残留量。结果表明, 辣椒果实中 DBP 残留量随土壤中施加浓度的增加而增加(图 1)。当 DBP 施加浓度为 2.5 和 5 mg·kg⁻¹ 土时, 与对照(T1) 相比, 差异不显著; 而当 DBP 施加浓度大于 10 mg·kg⁻¹ 土时, 与对照(T1) 相比, 则有显著差异。辣椒果实中 DBP 残留量的变化与植株和根系中 DBP 残留量的变化表现出较高的一致性(图 1), 都表现为随土壤中 DBP/DEHP 施加浓度的增加而增加。相关分析也表明, 果实中 DBP 残留量与植株和根际中 DBP 残留量高度相关(表 2)。在我们所测定的所有果实、植株和根系样品中都没有检测到 DEHP, 说明辣椒吸收 DEHP 的量很少, 用 GC 方法测不出来。

有关植物对 DBP 和 DEHP 的吸收已有一些报道。就 DBP, Shea 等^[5]研究了玉米对 DBP 的吸收及其生理毒性, 发现玉米吸收 DBP 的量随土壤中 DBP 浓度增大而增加; 刘小秧和程桂逊^[6]测定了 7 种生长于

图 1 辣椒果实、植株及根系中 DBP 含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 干重)

Figure 1 DBP contents in capsicum fruits ,shoots and roots($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ dry weight)

表 2 辣椒果实中维生素 C 和辣椒素含量与辣椒果实、植株和根系中 DBP 含量的 Pearson 相关分析

Table 2 Pearson correlation of vitamin C and capsaicin content in fruits and DBP concentration in fruits, shoots and roots

相关性	DCF ^a	DCS ^b	DCR ^c	VC ^d	CAP ^e
DCF	1				
DCS	0.724**	1			
DCR	0.699**	0.534**	1		
VC	-0.565**	-0.481*	-0.61**	1	
CAP	-0.755**	-0.809**	-0.628**	0.698**	1

*0.01 水平上显著, *0.05 水平上显著。

a. 果实中 DBP 含量 b. 植株中 DBP 含量 c. 根系中 DBP 含量

d. 果实中维生素 C 含量 e. 果实中辣椒素含量

DBP 污染土壤的作物的可食部位中 DBP 的残留, 发现不同植物中 DBP 残留量不同。尽管缺少直接证据, 但以上结果都提示植物可以通过根系从土壤中吸收积累 DBP。就 DEHP, Kato 等^[7]报道在生长于 DEHP 污染土壤上的茼蒿 (*Chrysanthemum coronarium*)、芜菁 (*Brassica rapa*) 和菠菜 (*Spinacia oleracea*) 中测不到 DEHP; Schmitzer 等^[8]研究了羧基-¹⁴C 标记的 DEHP 在土-植系统的降解和去向, 结果发现植物(大麦)吸收的量极少。Aranda 等^[9]也报道在生长于施加 ¹⁴C 标记 DEHP 污泥的土壤上的莴苣 (*Lectuca sativa*)、胡萝卜 (*Daucus carota*)、辣椒 (*Capsicum annuum*) 和苇状羊茅 (*Festuca arundinacea*) 中用 GC/MS 方法没有测到 DEHP。本试验结果与他们的报道相一致。这些结果都表明植物对 DEHP 的吸收是很少的。

植物对 DBP 和 DEHP 吸收的差异可能与它们的土壤吸附性和水溶性有关。根据有关资料, DEHP 和 DBP 的土壤吸附系数 *Koc* 分别为 67 040 和 2 144^[10], 水溶度分别为 0.4 和 11 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[11], 由此可见, DEHP 的土壤吸附系数是 DBP 的 31.3 倍, 水溶度却只有 DBP 的 1/28。因此, 土壤中的 DEHP 绝大多数都被土

壤颗粒所吸附, 从而影响了其植物可利用性。

2.2 辣椒果实中维生素 C 和辣椒素的含量

在辣椒果实中维生素 C 含量较高, 它是辣椒的主要营养成分之一。辣椒的辣味取决于辣椒素的含量。因此, 维生素 C 含量和辣椒素含量可被用作评价辣椒营养品质和风味品质的指标。由图 2 可见, 辣椒果实中维生素 C 含量和辣椒素含量都随土壤中施加 DBP/DEHP 浓度的增加而降低。与对照(T1)相比, 当土壤中 DBP/DEHP 施加量为 5、10、20、40、80、160 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土时, 维生素 C 和辣椒素含量分别下降了 1.6%、5.9%、10.6%、18.2%、19.2%、22.6% 和 1.6%、2.5%、12.9%、20.1%、22.2%、23.2%。DUNCAN 分析表明, 当土壤中 DBP/DEHP 施加量 $\leq 20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土时, 辣椒果实中维生素 C 和辣椒素含量与对对比差异均不显著; 而当 DBP/DEHP 施加量 $\geq 40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土时, 差异达显著水平。这表明土壤中的 DBP/DEHP 污染可以影响辣椒果实的营养品质和风味品质, 而且污染越严重, 对辣椒品质的影响越大。

维生素 C($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 鲜重) 辣椒素($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 鲜重)

图 2 辣椒果实中维生素 C、辣椒素的含量

Figure 2 Vitamin C($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ fresh weight) and Capsaicin($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ fresh weight) contents in capsicum fruits

由于辣椒果实、植株和根系中都检测到了 DBP 的残留, 而未检测到 DEHP, 因此 DBP 很可能是造成辣椒果实中维生素 C 和辣椒素含量下降的主要原因。相关分析表明, 辣椒果实中维生素 C 和辣椒素含量的下降与辣椒果实、植株及根系中 DBP 残留量的增加显著负相关(表 2)。蔡玉琪等^[12]报道用 DBP 和 DEHP 喷雾处理辣椒、黄瓜叶片后, DBP 比 DEHP 更易使作物受害, 主要是由于 DBP 极性比 DEHP 大, 分子量比 DEHP 小, 更易渗入表皮, 使受害叶片叶绿体数量减少, 结构改变。Hemming 等^[13]提出 DBP 对绿色植物光合作用的影响是对类胡萝卜素的合成有干扰作用, 导致对叶绿素的保护作用和吸光作用减弱, 从而破坏了光合作用的正常进行。笔者认为, 由于

DBP 是亲脂性的极性物质, 进入植物体内的 DBP 可能对植物细胞内的膜系统产生了影响,进而影响了植物细胞的一些生理活动, 导致维生素 C 和辣椒素合成的降低。有关酞酸酯对农产品品质的影响及其机理尚需进一步研究。

3 结论

在生长于施加 DBP/DEHP 污染物的土壤上的辣椒果实、植株和根系中都检测到了 DBP 的残留,而且 DBP 残留量随土壤中施加 DBP/DEHP 浓度的增加而显著增加,但是却没有检测到 DEHP 的残留。辣椒果实中的维生素 C 和辣椒素含量随土壤中施加 DBP/DEHP 浓度的增加而下降。证明土壤中 DBP/DEHP 污染可以影响辣椒果实的品质。辣椒果实中维生素 C 和辣椒素含量的下降与 DBP 残留量的增加呈显著负相关,因而可以推测辣椒品质的下降主要是由于 DBP 的作用。

参考文献:

[1] 孟平蕊,王西奎,徐广通,等. 济南市土壤中酞酸酯的分析与分布[J]. 环境化学, 1996, **15**(5): 427 – 432.

[2] Roslev P, Madsen P L, Thyme J B, et al. Degradation of phthalate and di – (2 – ethylhexyl) phthalate by indigenous and inoculated micro-organisms in sludge – amended soil[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, **64**(12): 4 711 – 4 719.

[3] 鲍士旦. 农畜产品品质化学分析[M]. 北京: 中国农业出版社,

1996. 427 – 430.

[4] 李锡香, 等. 新鲜果蔬的品质及其分析法[M]. 北京: 中国农业出版社, 1994. 237 – 242.

[5] Shea P J, Weber J B, Overcash M R. Uptake and phytotoxicity of Di – n – butyl phthalate in corn (*Zea mays*) [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1982, 29: 153 – 158.

[6] 刘小秧,程桂逊. 酞酸二丁酯对作物及微生物的影响[J]. 中国环境科学, 1992, **12**(2): 158 – 160.

[7] Kato K, Nakaoka T, Ikeda H. Contamination of phthalic acid esters in vegetables[J]. Kanagawa – Ken Eisei Kenkyusho Kenkyu Hokoku, 1980, 67 (Japan); Chem Abstr, 1981, 95, 60034K.

[8] Schmitzer J L, Scheunert I, Korte F. Fate of bis (2 – ethylhexyl) [¹⁴C] phthalate in laboratory and outdoor soil – plant systems[J]. *J Agric Food Chem*, 1988, **36**(24): 210 – 215.

[9] Aranda J M, O’ – Connor G A, Eiceman G A. Effects of sewage sludge on di – (2 – ethylhexyl) phthalate uptake by plants[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1989, **18**(1): 45 – 50.

[10] 王西奎,徐广通,王筱梅,孟平蕊. 邻苯二甲酸酯类化合物土壤吸附系数的测定及相关性研究[J]. 环境污染与防治, 1996, **18**(1): 5 – 7.

[11] 叶常明. 环境中的邻苯二甲酸酯[J]. 环境科学进展, 1993, **1**(2): 36 – 47.

[12] 蔡玉琪,汤国才,王珊龄,等. 植物对酞酸酯的敏感性[J]. 农村生态环境(学报), 1994, **10**(1): 29 – 32.

[13] Hemming I. Effects of di – n – butyl phthalate on the carotenoid synthesis in green plants[J]. *Physiol*, 1981, 53: 158 – 163.



中国科技期刊引证报告——《农业环境保护》

本刊自 1996 年开始被中国科学引文数据库列为来源期刊, 连续进入“被引频次最高的中国科技期刊 500 名排行表”内。据最新统计, 2000 年《农业环境保护》影响因子为 0. 358, 总被引频次为 237 次, 在中国科技期刊总排序中按影响因子排在第 275 位。2000 年引用过本刊的科技期刊计 79 种, 除本刊自引外, 引用频次较多的期刊, 依次为: 土壤、农村生态环境、重庆环境科学、环境科学、应用生态学报、环境科学学报、应用与环境生物学报、农业现代化研究、农药、分析实验室、中国科学院研究生院学报、浙江大学学报农业与生命科学版等。本刊 2000 年共发稿 119 篇, 引用文献 993 篇, 论文来自全国 26 个地区, 73 个研究机构, 各类基金论文所占比例为 50%, 论文的平均发表周期为 9. 03 个月。

在此我们对长期支持本刊的广大作者和读者深表谢意, 让我们携起手来, 共同办好刊物, 为农业环境科学的繁荣与发展作出更大的贡献!