

郑顺安, 薛颖昊, 李晓华, 等. 山东寿光设施菜地土壤-农产品邻苯二甲酸酯(PAEs)污染特征调查[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(3):492-499.  
ZHENG Shun-an, XUE Ying-hao, LI Xiao-hua, et al. Phthalate acid esters(PAEs) pollution in soils and agricultural products of vegetable greenhouses in Shouguang City, Shandong Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(3): 492-499.

## 山东寿光设施菜地土壤-农产品 邻苯二甲酸酯(PAEs)污染特征调查

郑顺安<sup>1,2</sup>, 薛颖昊<sup>1</sup>, 李晓华<sup>1,2</sup>, 段青红<sup>1</sup>, 高尚宾<sup>1\*</sup>

(1.农业部农业生态与资源保护总站 农产品产地环境评价中心, 北京 100125; 2.农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

**摘要:**为探究寿光设施菜地 PAEs 污染分布特征及在农产品中的富集状况,采集了寿光某镇 0~8 年棚龄共 16 个大棚的设施菜地土壤和农产品,采用加速溶剂萃取-高效液相色谱串联质谱技术(LC-MS/MS),对土壤-农产品(黄瓜)中 PAEs 含量进行了分析,结果显示:在调查的大棚中,土壤中 6 种优先控制的 PAEs 总量( $\Sigma$ PAEs)范围为 0.453~1.615 mg·kg<sup>-1</sup>,均值±标准差为 1.197±0.361 mg·kg<sup>-1</sup>。以邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸正二丁酯(DBP)为主,其中 DEHP 占  $\Sigma$ PAEs 含量的 45%~77%, DBP 占 17%~44%。参照美国优先控制 PAEs 化合物的控制标准,100%的土壤样品 DBP 含量超过控制标准,52%的土壤样品 DMP 含量超过控制标准,表明调查设施菜地土壤已存在一定程度 PAEs 污染风险。随着种植年限(棚龄)的增长,土壤  $\Sigma$ PAEs 并非呈现线性增长态势,5 年棚龄的大棚土壤  $\Sigma$ PAEs 含量最高,5 年后含量稍许下降,变化比较平稳。 $\Sigma$ PAEs 与 DBP、DEHP、有机质、CEC 含量之间存在显著的正相关,与 pH 之间存在显著的负相关性。调查的农产品(黄瓜)中  $\Sigma$ PAEs 含量为 0.42~1.62 mg·kg<sup>-1</sup>,平均为 1.09 mg·kg<sup>-1</sup>,平均富集系数为 1.02,以 DEHP 和 DBP 为主,两者合计共占 PAEs 总量的 53%~97%。调查的农产品中 PAEs 含量及各组分含量均低于美国和欧洲的建议摄入标准。

**关键词:**寿光;邻苯二甲酸酯;设施菜地;污染水平;土壤;农产品

中图分类号:X503.231 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)03-0492-08 doi:10.11654/jaes.2016.03.012

### Phthalate acid esters(PAEs) pollution in soils and agricultural products of vegetable greenhouses in Shouguang City, Shandong Province

ZHENG Shun-an<sup>1,2</sup>, XUE Ying-hao<sup>1</sup>, LI Xiao-hua<sup>1,2</sup>, DUAN Qing-hong<sup>1</sup>, GAO Shang-bin<sup>1\*</sup>

(1.Rural Energy & Environment Agency, Ministry of Agriculture, Centre for Farmland Environmental Assessment for Agricultural Products, Beijing 100125, China; 2.Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

**Abstract:** Phthalate acid esters(PAEs) are extensively used as plasticizers of plastic products. Therefore, these PAEs have accumulated in greenhouse soils. This study was conducted to understand PAEs pollution in soils and their enrichment in agricultural products from vegetable greenhouses in Shouguang City, Shandong Province. Soil and agricultural product(cucumber) samples from 17 vegetable greenhouses were collected, and content of 6 PAE compounds as priority pollutants were determined by LC-MS/MS. The total content of these 6 PAEs ( $\Sigma$ PAEs) in soils ranged from 0.453 to 1.615 mg·kg<sup>-1</sup>, and the mean value was 1.197±0.361 mg·kg<sup>-1</sup>. DEHP and DBP were the main components of PAEs in the soils. DEHP accounted for 45%~77% of  $\Sigma$ PAEs, and DBP for 17%~44%. Based on the control standards of priority pollutants of PAEs(U. S. EPA), DBP content in all soil samples and DMP in 52% soil samples exceeded the control standards, implying that these soils had certain pollution risks.  $\Sigma$ PAEs content in soils did not show significant correlation with age of vegetable greenhouses.

收稿日期:2015-11-03

基金项目:农业部农业生态环境保护专项(2110402);国家自然科学基金项目(41203084)

作者简介:郑顺安(1981—),男,高级工程师,博士,从事产地环境监测评价、土壤污染防治等研究。E-mail:zhengshunan@cae.org.cn

\*通信作者:高尚宾 E-mail:stzpjzx@163.com

The  $\Sigma$ PAEs content was the highest in the fifth year of planting, and changed little after that.  $\Sigma$ PAEs had a significant positive correlation with DBP, DEHP, organic matter and CEC content, but significantly negatively correlated with pH.  $\Sigma$ PAEs content in cucumbers ranged from 0.42 to 1.62  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , averaging 1.09  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . The mean enrichment coefficient was 1.02. DEHP and DBP were the main components in cucumbers, accounting for 53%~97% of  $\Sigma$ PAEs. Generally, the levels of PAEs in agricultural products were lower than the suggested standards in USA and Europe, implying a comparatively low health risk.

**Keywords:** Shouguang; phthalate acid esters(PAEs); vegetable greenhouse; pollution; soil; agricultural products

邻苯二甲酸酯(Phthalate acid esters, PAEs)又名酞酸酯,具有致畸、致癌和致突变性,对人类生殖系统和胚胎毒性极大<sup>[1]</sup>。近年来,我国设施蔬菜发展迅速,面积跃居世界第一,产量也日益提高。设施菜地大量使用棚膜和地膜,这些农膜中的PAEs在塑料中呈游离状态,仅通过氢键或范德华力连接,化学性质相对独立,在土壤中残留会导致严重的污染<sup>[2]</sup>。已有研究表明,我国局部地区设施土壤中PAEs含量已经达到了 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 数量级,污染水平已超过美国环保署(EPA)土壤环境控制标准,健康风险不容忽视<sup>[3]</sup>。EPA优先控制的6种PAEs化合物,分别为邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸正二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸正二辛酯(DnOP),6种PAEs土壤环境控制标准总量为6.94  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,我国还没有相应的标准<sup>[4]</sup>。如天津地区的调查结果显示,菜地PAEs含量达到0.05~1.66  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,显著高于撂荒地、果园和大田土壤<sup>[5]</sup>。珠江三角洲地区(广州、东莞、中山等)的调查表明<sup>[6-9]</sup>,菜园土壤PAEs含量为3.0~45.67  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,比果园高出三成以上。对杭州附近蔬菜大棚土壤和残膜PAEs的相关性分析表明<sup>[10]</sup>,设施菜地土壤中PAEs含量为1.9~4.36  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,土壤和残膜中PAEs含量呈现显著正相关。

山东寿光是我国最大的商品蔬菜生产基地,有“中国蔬菜之乡”之称,全市设施大棚数量超过30万个。已有初步研究表明,寿光地区设施土壤PAEs污染问题不容乐观。王丽霞<sup>[11]</sup>在2004—2005年调查了寿光地区5个蔬菜基地的土壤样品,分析显示,菜地土壤PAEs含量为7.35~33.39  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,蔬菜中PAEs总量在0.85~2.50  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。该结果与我国其他地区设施菜地土壤相比显著偏高。近年来,土壤及农产品中PAEs的前处理和测定方法大幅度改进,相比传统液相色谱法在精确度和准确度上有显著改善。考虑到寿光蔬菜基地对京津地区蔬菜供应的重要性,为进一步探究设施菜地PAEs污染分布特征及在农产品中的

富集状况,本研究采集了寿光某镇1~8年棚龄的设施菜地土壤和农产品,采用加速溶剂萃取-高效液相色谱串联质谱技术(Liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS),对6种PAEs含量进行了分析,内容包括两块,一是寿光设施菜地土壤PAEs污染水平及其与土壤理化性质的关系,二是农产品的PAEs污染程度及农产品对土壤PAEs生物富集程度,旨在为本区域设施农业环境管理提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

2014年3—4月,采集寿光市某蔬菜种植镇内3个蔬菜基地共16个大棚的土壤和蔬菜样品(P1-P16),同时采取邻近露天菜地(种植过程中不使用塑料大棚和地膜覆盖)土壤和农产品作为对照(CK)。蔬菜基地周边均为农田,远离化工等污染企业,塑料大棚为钢架结构。灌溉水来自深层地下水,水质较好。肥料施用以有机肥和复合肥为主,有机肥包括鸡粪和豆粕等,年累计施用量(鲜重)150~225  $\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。所施用的农药多为高效低毒的生物农药或复混农药,有机磷和有机氯等剧毒农药已停止施用多年。寿光地区土壤类型主要为潮土,成土母质为弥河冲积物。

土壤样品采用多点采样混合法,在一定面积菜地采集由10个点组成的土壤混合样(0~20 cm),剔除石头、枯枝落叶等杂质后混匀,四分法留取2 kg带回实验室,至阴凉处风干后,过2 mm尼龙筛,储存于棕色广口瓶中,4℃保存备用。农产品种类为黄瓜,与土壤采样点保持一致,每个样品采集3 kg左右,装入布袋迅速带回实验室进行分析测试。调查大棚土壤基本情况见表1。理化性质分析方法参照《土壤农业化学分析方法》<sup>[12]</sup>。

### 1.2 PAEs测定及质量控制

样品前处理和分析条件参考文献[11]和文献[13]。土壤样品经玛瑙研磨机后过100目尼龙筛,保存于干燥器中。农产品样品用双蒸水冲洗,切碎后用冻干机

表1 调查大棚土壤基本情况

Table 1 Basic properties of vegetable soils studied

大棚编号	棚龄	pH	有机质/ g·kg <sup>-1</sup>	CEC/ cmol·kg <sup>-1</sup>	黏粒*/ g·kg <sup>-1</sup>	全氮/ g·kg <sup>-1</sup>	全磷/ g·kg <sup>-1</sup>	容重/ g·cm <sup>-3</sup>
CK	0	7.77	20.4	22.3	114.8	0.98	1.63	1.38
P1	1	7.75	24.6	19.1	129.2	0.8	1.08	1.28
P2	1	7.68	22.2	25.1	95.7	0.92	1.17	1.29
P3	1	7.66	25.1	23.2	119.3	0.96	1.57	1.19
P4	2	7.65	26.1	19.6	95.4	0.97	1.28	1.34
P5	2	7.62	24.7	24.3	91.9	1.03	2.38	1.36
P6	2	7.61	33.1	28.5	119.7	1.1	2.15	1.31
P7	4	7.64	31.7	29.3	105.4	1.1	1.68	1.25
P8	4	7.52	37.6	30.3	130.7	1.16	1.95	1.37
P9	5	7.56	31.0	32.0	108.4	1.26	2.26	1.4
P10	5	7.54	36.8	26.0	94.6	1.44	2.34	1.39
P11	6	7.51	30.9	32.4	146.2	1.21	1.97	1.26
P12	6	7.48	34.9	29.2	102.5	1.52	2.73	1.33
P13	6	7.42	32.8	29.6	136.0	1.25	2.86	1.27
P14	7	7.43	35.2	29.5	147.6	1.13	2.75	1.18
P15	7	7.44	33.9	29.0	96.3	1.17	3.1	1.24
P16	8	7.37	34.5	28.1	126.9	1.31	3.05	1.21

注:\*黏粒为&lt;0.002土壤颗粒。

冻干,玛瑙研钵磨细。称取 1.000 0 g 土壤样品(农产品样品为 3.000 0 g)装入加速溶剂萃取仪的 10 mL 萃取池中(2.000 0 g 硅藻土作为载体),以正己烷作为萃取剂,在 10.3 MPa 和 160 °C 条件下,静态循环萃取 4 次,每次 12 min;采用 60% 冲洗体积,用 N<sub>2</sub> 吹扫 120 s,捕集萃取液于 Tenax 收集瓶中,将萃取液转入旋转蒸发仪中,在 45 °C 水浴中减压浓缩至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜后,进行色谱-质谱分析。实验过程中均使用玻璃仪器,且所有的玻璃制品均先于重铬酸钾和浓硫酸配置的洗液中浸泡 24 h,用自来水、超纯水冲洗干净,再于马弗炉 400 °C 下烘 6 h,降至室温后用铝箔纸密封,使用前用丙酮清洗。测定过程中,通过添加标准物质,并在样品中添加全程空白、基质空白和加标空白来控制精确度。6 种 PAEs 的添加回收率为 77.4%~101.5%,相对标准偏差为 1.5%~7.5%,测定方法具有较好的重现性和可靠性。

### 1.3 数据处理

使用 Minitab 15.0 对数据进行 K-S test 正态统计分析,对土壤理化性质与土壤 PAEs 各组分和总量进行简单相关分析,以 Pearson 系数评价其相关性。平行样的测定用平均值表示,低于分析方法检出限的测定值以“nd(<检出限)”表示,参加统计时按照二分之一最低检出限计算,在计算检出率时,按未检出统计。

## 2 结果与讨论

### 2.1 设施菜地土壤 PAEs 污染水平

调查的 17 个大棚土壤中 PAEs 分布特征见图 1 (在所有土壤样品中均未检出 DEP), 土壤 ΣPAEs 范围为 0.453~1.615 mg·kg<sup>-1</sup>, 均值±标准差为 1.197±0.361 mg·kg<sup>-1</sup>。在 6 种调查的 PAEs 中各单体的检出率和均值见表 2, 从结果可以看出, 调查大棚土壤 PAEs 以 DEHP 和 DBP 为主, 其中 DEHP 占 ΣPAEs 的 45%~77%, DBP 占 17%~44%, 其余 4 种 PAEs 含量较低。参照美国 PAEs 化合物的控制标准和治理标准<sup>[14]</sup>(表 3), 本次调查的大棚土壤样品中, 100% 土壤样品 DBP 含量超过控制标准的 0.08 mg·kg<sup>-1</sup>, 52% 的样品 DMP 含量超过控制标准的 0.02 mg·kg<sup>-1</sup>, 其余 PAEs 组分含量未超过控制标准。

表2 调查大棚土壤中各 PAEs 单体的检出率和均值

Table 2 Detection rates and mean values of PAEs in greenhouse soils with different cultivation years

中文名称	缩写	检出率/%	均值±标准差/mg·kg <sup>-1</sup>
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	52	0.049±0.056
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	0	
邻苯二甲酸二正丁酯	DBP	100	0.435±0.202
邻苯二甲酸丁基苯基酯	BBP	47	0.016±0.022
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	100	0.671±0.173
邻苯二甲酸二正辛酯	DnOP	47	0.026±0.035

DEHP 是一种最常用的塑化剂, 约占邻苯二甲酸酯市场总产量的一半, 在塑料制品中邻苯二甲酸酯含量为 10%~60%<sup>[15]</sup>。陈永山等的调查表明<sup>[10]</sup>, 在浙江杭州地区, 设施菜地土壤 PAEs 组分浓度与残膜中 PAEs 组分浓度之间有良好的相关性, 尤其是设施菜地土壤中 DEHP 浓度与当地农膜特别是地膜消耗量之间存在显著的相关性。DBP 也是塑料中一种常见的增塑剂。还有研究指出<sup>[2,16-17]</sup>, 肥料尤其是畜禽粪便等有机肥料的大量施用会增加设施土壤中 PAEs 含量, 各类杀菌剂、杀虫剂也可能有部分贡献。这些报道表明, 农膜、农药、肥料等农业投入品大量使用是设施土壤 PAEs 污染的重要原因。农膜使用或降解、肥料或农药的分解过程中, 会释放出 PAEs, 部分被土壤所固定, 进而使 PAEs 含量升高。此外, 相对于自然环境, 设施菜地大棚内由于温室效应, 常年处于高温高湿环境, 雾水汽的浸渍作用, 棚膜中的 PAEs 也可进入土壤中, 释放尤其剧烈<sup>[2,14,18]</sup>。

本研究调查的设施菜地土壤 PAEs 总量(以 6 种计)与天津<sup>[5]</sup>、广州<sup>[6]</sup>、杭州<sup>[10]</sup>等菜地相近,但与王丽霞<sup>[11]</sup>的调查相比数值差距较大。王丽霞调查了 4 种 PAEs 在寿光设施菜地土壤的分布,同样是 DEHP 和 DBP 在所有土壤样品中均被检出,含量分别高达 1.86~25.12 mg·kg<sup>-1</sup> 和 2.27~20.54 mg·kg<sup>-1</sup>(其调查未给出所有土壤样本的均值);DMP 和 DEP 的含量较低,绝大部分在 1.0 mg·kg<sup>-1</sup> 以下。调查数值差别较大的原因除了采样地点、覆膜方式、样品分析手段不同外,也可能与近年来寿光在重点蔬菜大镇推广使用加厚易回收地膜有关。为防治农田残膜白色污染问题,2008 年以来,寿光在蔬菜生产大镇试点推广使用加厚地膜(0.01 mm 以上,普通地膜一般在 0.005~0.008 mm,容易破裂),并对加厚地膜使用、回收加工利用给予补贴,加厚地膜覆膜效果更好,且容易回收重复利用,明显减少了残膜在土壤中的残留率。

设施菜地土壤  $\Sigma$ PAEs 显著高于对照( $P<0.05$ ,下同),但随着种植年限(棚龄)的增长, $\Sigma$ PAEs 并非呈现线性增长态势,5 年棚龄的大棚土壤  $\Sigma$ PAEs 含量最高,5 年后含量稍许下降,变化比较平稳。王丽霞<sup>[11]</sup>的调查中,棚龄与 PAEs 含量并无显著相关性,Chai 等<sup>[19]</sup>的调查显示,棚龄与土壤  $\Sigma$ 16PAEs 含量之间的

相关性达到显著性水平,但相关系数不高(0.294)。不同棚龄设施菜地中 PAEs 含量变化受诸多因素的影响,一方面 PAEs 在土壤中存在累积的过程,但另一方面,在氧化条件下土壤中 PAEs 也可以通过生物作用而降解,如 Shanker 等<sup>[20]</sup>指出,DMP 和 DBP 的降解速度高于 DEHP。此外,棚膜种类、覆膜方式、蔬菜种类、管理方式、通风条件等也会影响大棚体系中 PAEs 的分布<sup>[4,17]</sup>。因此,量化研究棚龄对土壤和蔬菜中 PAEs 含量的影响,需要在固定的大棚上连续多年使用相对固定的棚膜,种植蔬菜种类、管理方式等也需要保持一致,这方面的研究还有待进一步开展。

## 2.2 设施土壤 PAEs 含量与土壤理化性质的关系

本次调查的设施菜地中,邻苯二甲酸酯主要由 DEHP 和 DBP 组成,因此邻苯二甲酸酯总量( $\Sigma$ PAEs)与 DBP 和 DEHP 存在显著的正相关性(表 4)。相关分析还表明,pH、CEC、有机质和全 P 分别与  $\Sigma$ PAEs 含量之间存在显著的相关性,其中 pH 为负相关,其余为正相关(表 3)。Mohan 等<sup>[21]</sup>研究表明,随着 pH 的升高,PAEs 在土壤中的吸附量减少。pH 对疏水性有机化合物(PAEs 即属于疏水性有机物)的吸附机理可能是化合物疏水性、扩散效应及腐植酸结构变化等共同作用的结果,随着 PAEs 的中酯化羟基链

表 3 优先控制的 PAEs 环境参数及美国环境参考标准<sup>[14]</sup>

Table 3 Main environmental parameters of priority PAE compounds and their allowable concentrations and cleanup goals in USA

中文名称	简写	分子量	$S/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$K_{ow}$	控制标准/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	治理标准/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	194.19	5000(20 °C)	17.4	0.02	2
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	222.24	896(25 °C)	142	0.07	7.1
邻苯二甲酸二正丁酯	DBP	278.35	13(25 °C)	1.70E+05	0.08	8.1
邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	312	2.9(25 °C)	1.70E+03	1.22	50
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	390.56	0.4(25 °C)	2.00E+09	4.35	50
邻苯二甲酸二正辛酯	DnOP	390.56	3.0(25 °C)	3.60E+09	1.2	50

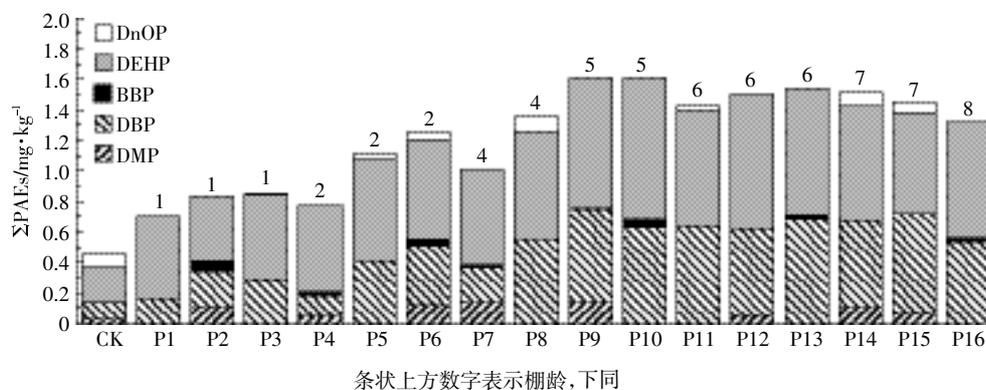


图 1 调查大棚土壤 PAEs 污染特征

Figure 1 Fractions of PAEs in greenhouse soils with different cultivation years

的长度增加,PAEs的极性减弱,疏水性依次为:DEHP > DBP > DEP > DMP。当pH值为中性时,吸附可能是因碳表面和PAEs的非极性烷基间的疏水性位置发生作用;在酸性条件下,表面官能团的质子化效应传递了正电荷到土壤表面,中和了土壤表面的部分负电荷,导致相对极性的PAEs在土壤中吸附增加。当pH上升至碱性时,有机质中的羟基和羧基大量离解,所形成的负电荷相互排斥,有机质构型伸展,亲水性强,因趋于溶解而不利于有机物分子在土壤表面的吸附。当PAEs分子被土壤中粘土矿物、氧化铁等吸附质子化后,以阳离子形式存在时,可与粘土矿物发生阳离子交换吸附,此时CEC的大小将直接影响PAEs的吸附<sup>[22]</sup>。在大多数情况下,土壤对有机化合物的吸附作用与可交换阳离子的性质有关,不同交换性阳离子对所吸附的有机化合物的释放程度的影响不同,而在粘土矿物的表面上,阴离子型或中性的有机化合物极性不足以与水争夺粘土矿物上的吸附点<sup>[23]</sup>。

另一方面,有机质是影响有机污染物环境化学行为的主要因素之一,有机质与疏水性有机物(如PAEs、有机氯农药、多环芳烃等)之间的相关性已在多个研究中得到证实<sup>[23-25]</sup>, $K_d = K_{oc} \times f_{oc} = (K_{ow} \times 0.411) \times f_{oc}$ <sup>[26]</sup>,其中 $K_d$ 为有机物土水分配系数,是表征有机物在土水界面迁移的重要参数; $K_{ow}$ 是有机物的辛醇-水分配系数, $K_{oc}$ 是有机物的有机碳分配系数, $f_{oc}$ 为有机碳分数。可以看出,有机污染物在土壤中的滞留性显著受土壤有机质含量的影响,可能是邻苯二甲酸酯物质与土壤有机质的部分基团相结合,增加了在土壤中的粘

滞性。DEHP和DBP的 $K_{oc}$ 较其他PAEs组分大2~4个数量级<sup>[14]</sup>,因此在土壤中更具有持久性,相关性显著高于其他PAEs组分。Cousina等<sup>[27]</sup>研究表明,大分子量的PAEs组分易与土壤中的不溶性有机碳结合,与本研究的結果一致。

### 2.3 设施蔬菜PAEs累积状况分析

调查的黄瓜中PAEs分布特征见图2(在所有土壤样品中均未检出DEP)。 $\Sigma$ PAEs含量范围为0.42~1.62  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,均值 $\pm$ 标准差为 $1.09 \pm 0.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。不同PAEs组分含量差异较大,见表5。本次调查的黄瓜中 $\Sigma$ PAEs含量低于王丽霞的调查(2.02~2.50  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>[11]</sup>,与周明华课题组对天津污灌区菜地中黄瓜的PAEs总量相一致( $< 0.96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>[28]</sup>。黄瓜中PAEs组分同样以DEHP和DBP为主,两者合计占PAEs总量的53%~97%,与设施土壤中PAEs含量特征是一致的,也与之前的研究者在天津<sup>[28]</sup>、苏南地区<sup>[29]</sup>以及广东省<sup>[30]</sup>等地设施菜地的调查一致。DBP和DEHP分子量大,水溶性较低,辛醇-水分配系数较大,容易在土壤中累积而被植物吸收。DMP、DEP等短链PAEs化合物由于水溶性较高,辛醇-水分配系数较小,容易发生生物降解,难以在作物体内存留,故在农产品中含量较低<sup>[14,23,31]</sup>。当前国内外尚无食品中PAEs含量的限制标准,根据广东出入境检验检疫局编译的《世界各国食品中化学污染物限量规定》<sup>[32]</sup>,欧共体食品科学委员会指出,人体每日对PAEs的摄入总量不得超过0.3  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体质量。美国环保署(EPA)提出人体经口摄入的DBP最大参考剂量为每日0.01  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体质量,

表4 土壤理化性质与PAEs含量之间的相关性分析

Table 4 Simple correlation between soil physic-chemical properties and PAEs

因素	DMP	DBP	BBP	DEHP	DnOP	$\Sigma$ PAEs	pH	有机质	CEC	黏粒	全N	全P	容重	棚龄
DMP	1													
DBP	-0.10	1												
BBP	0.22	-0.05	1											
DEHP	-0.03	0.83**	0.05	1										
DnOP	0.02	0.15	-0.40	-0.23	1									
$\Sigma$ PAEs	0.10	0.95**	0.05	0.92**	0.05	1								
pH	0.07	-0.87**	0.04	-0.75**	-0.12	-0.85**	1							
有机质	0.07	0.78**	0.04	0.81**	0.18	0.86**	-0.51*	1						
CEC	0.32	0.79**	-0.05	0.62*	0.20	0.81**	-0.70**	0.71**	1					
黏粒	-0.22	0.26	-0.32	0.13	0.28	0.18	-0.31	0.25	0.33	1				
全N	-0.01	0.47	0.09	0.41	-0.11	0.32	-0.44	0.36	0.34*	-0.02	1			
全P	-0.03	0.42	-0.12	0.35	0.22	0.38	-0.28	0.29	0.32	0.13	0.34	1		
容重	-0.01	-0.06	0.14	0.03	0.05	-0.01	0.33	-0.09	-0.10	-0.47	0.16	-0.19	1	

注:\*\*表示在0.01显著性水平上(两侧)显著相关,\*表示在0.05显著性水平上(两侧)显著相关。

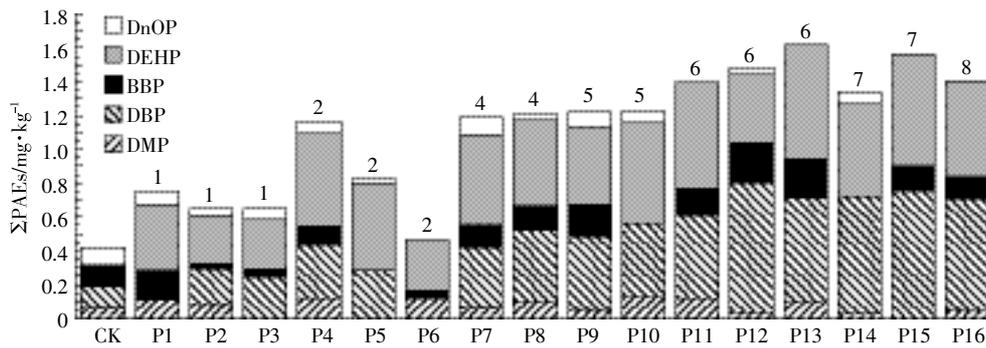


图2 调查大棚中黄瓜 PAEs 含量(干基重)

Figure 2 Fractions of PAEs in cucumbers cultivated in greenhouse of different years (Dry weight)

表5 调查大棚黄瓜中各个 PAEs 单体的检出率、最高值和均值  
Table 5 Detection rates and maximum and mean values of PAEs in cucumbers cultivated in greenhouse of different years

中文名称	简写	检出率/ %	最高值/ mg·kg <sup>-1</sup>	均值±标准差/ mg·kg <sup>-1</sup>
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	82	0.12	0.07±0.04
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	0		
邻苯二甲酸二正丁酯	DBP	88	0.75	0.40±0.24
邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	67	0.24	0.11±0.08
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	94	0.67	0.46±0.17
邻苯二甲酸二正辛酯	DnOP	40	0.1	0.04±0.04

美国环境健康危害评估实验室(OEHHA)建议人体每日允许的 DEHP 最大摄入量为 0.05 mg·kg<sup>-1</sup> 体质量。以成年人平均体重 60 kg 计算,每人每天摄入农产品 0.5 kg,则调查的寿光设施菜地黄瓜中 PAEs、DBP 和 DEHP 均低于建议标准,仍然是安全的。

已有研究表明<sup>[33-36]</sup>,植物对 PAEs 污染物的吸收并不局限于茎叶或者根系,吸收根、叶片气孔和茎表皮细胞都是 PAEs 进入植物体的有效通道。在气相 PAEs 污染严重的环境下,PAEs 可以通过气孔等通道优先进入植物体,但也不能排除根系将同时吸收土壤中的 PAEs 污染物,而在土壤 PAEs 污染严重的环境下,植物(尤其是浅根性的农作物)主要通过根系吸收耕层土壤中的 PAEs 污染物。由于 PAEs 分子量较大,结构复杂,属于疏水性有机物,进入植物体内后,不易被代谢分解,表现出较强的生物富集性,本研究利用生物富集系数(BCF,为农产品可食部分 PAEs 含量均值/土壤中对 PAEs 含量)表征 PAEs 从土壤到农产品中的迁移及富集的难易程度,结果显示:DMP 的 BCF 为 nd~2.48,DBP 为 nd~2.32,BBP 为 nd~9.50,DEHP 为 nd~1.01,DnOP 为 nd~10.67,ΣPAEs 为

0.37~1.5,ΣPAEs 的平均富集系数为 1.02。由于 PAEs 单体化合物的侧链长度(烷基链长度)、理化性质(分子量、辛醇-水分配系数等)和来源(空气或土壤)不同,其在植物中的富集系数存在差异<sup>[37-38]</sup>。本研究中,黄瓜对 PAEs 单体化合物的富集系数差异较大,对 ΣPAEs 的平均富集系数为 1.02,表明黄瓜对 PAEs 具有较高的富集能力,进入食物链后对人体健康存在风险。从已有的报道来看<sup>[39]</sup>,作物对 PAEs 化合物的吸收、累积和分配存在显著种间遗传差异,不同类型蔬菜中,叶菜类对 DEHP 的累积最大,果菜类次之,根茎类累积量最小,其中十字花科蔬菜较其他科属的蔬菜作物对 PAEs 具有更强的累积性,可能与该类作物有较宽大的叶面积结构、能从空气中吸收较多的 PAEs 有关。PAEs 被根茎类(如萝卜)和果菜类(茄子、黄瓜)蔬菜作物吸收之后主要积累于表皮部分,在肉质部的累积量相对较小<sup>[14,23,31]</sup>。

### 3 结论

(1)在调查的 17 个棚龄为 1~8 年的大棚中,土壤 ΣPAEs 范围为 0.453~1.615 mg·kg<sup>-1</sup>,均值±标准差为 1.197±0.361 mg·kg<sup>-1</sup>。6 种属于美国优先控制的 PAEs 中,以 DEHP 和 DBP 为主,其中 DEHP 占 ΣPAEs 含量的 45%~77%,DBP 占 17%~44%。参照美国优先控制 PAEs 化合物的控制标准,100%的土壤样品 DBP 含量超过控制标准,52%的土壤样品 DMP 含量超过控制标准,表明调查区域土壤已受到一定程度 PAEs 污染。

(2)随着种植年限(棚龄)的增长,土壤 ΣPAEs 并非呈线性增长态势,5 年棚龄的大棚土壤 ΣPAEs 含量最高,5 年后含量稍许下降,变化比较平稳。ΣPAEs 与 DBP、DEHP、有机质、CEC 和全 P 含量之间存在显著

的正相关性,与 pH 之间存在显著的负相关性。

(3)调查的农产品(黄瓜)中 $\Sigma$ PAEs 含量为 0.42~1.62 mg·kg<sup>-1</sup>,平均为 1.09 mg·kg<sup>-1</sup>,平均富集系数为 1.02,以 DEHP 和 DBP 为主,两者合计占 PAEs 总量的 53%~97%。调查的农产品中 PAEs 含量及各组分含量均低于美国和欧洲的建议摄入标准,总体是安全的。

#### 参考文献:

- [1] Abdel M M, Rivera-Utrilla J, Ocampo-Pérez R, et al. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 109(17):164-178.
- [2] Ying Z, Wang P, Lei W, et al. The influence of facility agriculture production on phthalate esters distribution in black soils of Northeast China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 506-507:118-125.
- [3] 王凯荣,崔明明,史衍玺. 农业土壤中邻苯二甲酸酯污染研究进展[J]. *应用生态学报*, 2013, 24(9):2699-2708.  
WANG Kai-rong, CUI Ming-ming, SHI Yan-xi. Phthalic acid esters (PAEs) pollution in farmland soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(9):2699-2708.
- [4] Chang B V, Wang T H, Yuan S Y. Biodegradation of four phthalate esters in sludge[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(7):1116-1123.
- [5] 刘玲玲,姬亚芹,孙增荣. 天津市郊区不同土地利用类型土壤中邻苯二甲酸酯含量的调查[J]. *环境与健康杂志*, 2010, 27(8):690-692.  
LIU Ling-ling, JI Ya-qin, SUN Zeng-rong. Investigation of phthalic acid esters in soils of different land use types in Suburbs of Tianjin[J]. *J Environ and Health*, 2010, 27(8):690-692.
- [6] 杨国义,张天彬,高淑涛,等. 广东省典型区域农业土壤中邻苯二甲酸酯含量的分布特征[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(10):2308-2312.  
YANG Guo-yi, ZHANG Tian-bin, GAO Shu-tao, et al. Distribution of phthalic acid esters in agricultural soils in typical regions of Guangdong Province[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(10):2308-2312.
- [7] 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(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(2):283-288.
- [8] 关 卉,王金生,万洪富,等. 雷州半岛典型区域土壤邻苯二甲酸酯(PAEs)污染研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2):622-628.  
GUAN Hui, WANG Jin-sheng, WAN Hong-fu, et al. PAEs pollution in soils from typical agriculture area of Leizhou peninsula[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):622-628.
- [9] 赵胜利,杨国义,张天彬,等. 珠三角城市群典型城市土壤邻苯二甲酸酯污染特征[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(1):128-133.  
ZHAO Sheng-li, YANG Guo-yi, ZHANG Tian-bin, et al. Characteristics of pathalic acid esters in soils in typical cities of Pearl River Delta [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(1):128-133.
- [10] 陈永山,骆永明,章海波,等. 设施菜地土壤酞酸酯污染的初步研究[J]. *土壤学报*, 2011, 48(3):516-523.  
CHEN Yong-shan, LUO Yong-ming, ZHANG Hai-bo, et al. Preliminary study on paes pollution of greenhouse soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(3):516-523.
- [11] 王丽霞. 保护地邻苯二甲酸酯污染的研究[D]. 泰安:山东农业大学, 2007.  
WANG Li-xia. Studies on phthalate easters pollution in protected fields[D]. Taian:Shandong Agricultural University, 2007.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.  
LU Ru-kun. Agricultural chemical analysis of soil[M]. Beijing:China Agriculture Sciencetech Press, 2000.
- [13] 闫蕊,邵明媛,孙长华,等. 加速溶剂萃取-高效液相色谱串联质谱法测定土壤中邻苯二甲酸酯[J]. *分析化学*, 2014, 42(6):897-903.  
YAN Rui, SHAO Ming-yuan, SUN Chang-hua, et al. Determination of 11 phthalic acid esters in soil by accelerated solvent extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(6):897-903.
- [14] Wang J, Luo Y, 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, 180c(3):265-273.
- [15] Gómez-Hens A, Aguilar-Caballeros M P. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(3):847-857.
- [16] Liu W L, Shen C F, Zhang Z, et al. Distribution of phthalate esters in soil of e-waste recycling sites from Taizhou City in China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2009, 82(6):665-667.
- [17] Niu L, Yang X, Chao X, et al. Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 195:16-23.
- [18] 国伟林,王西奎. 城区大气和塑料大棚空气中酞酸酯的分析[J]. *环境化学*, 1997(4):382-386.  
GUO Wei-lin, WANG Xi-kui. Analysis of phthalate esters in urban air and plastic greenhouse air[J]. *Environmental Chemistry*, 1997(4):382-386.
- [19] Chai C, Cheng H, Ge W, et al. Phthalic acid esters in soils from vegetable greenhouses in Shandong Peninsula, East China[J]. *Plos One*, 2014, 9(4):e95701.
- [20] Shanker R, Ramakrishna C, Seth P K. Degradation of some phthalic acid esters in soil[J]. *Environmental Pollution*, 1985, 39(85):1-7.
- [21] Mohan S V, Shailaja S, Krishna M R, et al. Adsorptive removal of phthalate ester(Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1/2):278-282.
- [22] Wagner J, Chen H, Brownawell B J, et al. Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(2):231-237.
- [23] Yang F, Meng W, Wang Z. Sorption behavior of 17 phthalic acid esters

- on three soils; Effects of pH and dissolved organic matter, sorption coefficient measurement and QSPR study[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(1): 82-89.
- [24] 倪进治, 骆永明, 魏然, 等. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究Ⅳ. 多环芳烃在土壤不同有机质组分中分配特征的研究[J]. 土壤学报, 2007, 44(5): 817-823.  
NI Jin-zhi, LUO Yong-ming, WEI Ran, et al. Soil environmental quality and remediation in Yangtze River Delta region; Ⅳ. distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in different soil organic carbon fractions[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(5): 817-823.
- [25] 倪进治, 骆永明, 魏然. 土壤有机和无机组分对多环芳烃环境行为影响的研究进展[J]. 土壤, 2006, 38(5): 559-564.  
NI Jin-zhi, LUO Yong-ming, WEI Ran. Effects of soil organic and inorganic fractions on the fate and behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil environment[J]. *Soils*, 2006, 38(5): 559-564.
- [26] Breus I P, Mishchenko A A. Sorption of volatile organic contaminants by soils: A review[J]. *Eurasian Soil Science*, 2006, 39(12): 1271-1283.
- [27] Cousins I, Mackay D. Correlating the physical-chemical properties of phthalate esters using the "three solubility" approach[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(9): 1389-1399.
- [28] 张娜. 天津污灌区水体、土壤及农作物中典型有机污染物污染状况研究[D]. 天津: 南开大学, 2012.  
ZHANG Na. Studies on pollution of typical organic pollutants in water, soil and crops in sewage irrigation area of Tianjin[D]. Tianjin: Nankai University, 2012.
- [29] 杨彦, 于云江, 李定龙, 等. 太湖流域(苏南地区)农业活动区人群PAEs健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2013, 33(6): 1097-1105.  
YANG Yan, YU Yun-jiang, LI Ding-long, et al. PAEs health risk assessment of agriculture area in Taihu Lake Basin (Southern Jiangsu Province)[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(6): 1097-1105.
- [30] 李彬, 吴山, 梁金明, 等. 中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染特征[J]. 环境科学, 2015, 36(6): 2283-2291.  
LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, et al. Characteristics of phthalic acid esters in agricultural soils and products in areas of Zhongshan City, South China[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(6): 2283-2291.
- [31] Wang P, Wang S L, Fan C Q. Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1567-1572.
- [32] 中华人民共和国广东出入境检验检疫局. 世界各国食品中化学污染物限量规定[M]. 北京: 中国标准出版社, 2009.  
Guangdong Entry Exit Inspection and Quarantine Bureau of PRC. National maximum limits for chemical contaminants in foodstuffs in the world[M]. Beijing: China Standards Press, 2009.
- [33] Hu T Y, Liu Y, Hu H J, et al. Simultaneous determination of five phthalic acid esters (PAEs) in soil and air[M]. Springer Netherlands, 2014: 1299-1306.
- [34] 朱媛媛, 田靖, 吴国平, 等. 酞酸酯在空气和土壤两相间迁移情况的初步研究[J]. 环境化学, 2012, 31(10): 1535-1541.  
ZHU Yuan-yuan, TIAN Jing, WU Guo-ping, et al. Estimation of the air-soil exchange of phthalates[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(10): 1535-1541.
- [35] Wang W X, Fan C Q. Gas/solid particulate phthalic esters (PAEs) in Masson pine (*Pinus massoniana* L.) needles and rhizosphere surface soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 276(9): 149-156.
- [36] Ma T T, Ying T. Legume-grass intercropping phytoremediation of phthalic acid esters in soil near an electronic waste recycling site: A field study[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2013, 15(2): 154-167.
- [37] 曾巧云, 莫测辉, 蔡全英, 等. 萝卜对邻苯二甲酸酯(PAEs)吸收积累特征及途径的初步研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(1): 10-16.  
ZENG Qiao-yun, MO Ce-hui, CAI Quan-ying, et al. Possible pathways through which phthalic acid esters (PAEs) are accumulated in radish plants (*Raphanus Sativus*)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(1): 10-16.
- [38] Ma T T, Christie P, Luo Y M, et al. Phthalate esters contamination in soil and plants on agricultural land near an electronic waste recycling site[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2013, 35(4): 465-476.
- [39] 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.  
WANG Jia-wen, DU Qi-zhen, SONG Ying-qi. Concentration and risk assessment of DEHP in vegetables around plastic industrial area[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(10): 2450-2455.