

李玉双, 陈琳, 郭倩, 等. 沈阳市新民设施农业土壤中邻苯二甲酸酯的污染特征[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(6): 1118-1123.

LI Yu-shuang, CHEN Lin, GUO Qian, et al. Pollution characteristics of phthalate esters in greenhouse agricultural soil in Xinmin, Shenyang City[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(6): 1118-1123.

沈阳市新民设施农业土壤中邻苯二甲酸酯的污染特征

李玉双, 陈琳, 郭倩, 宋雪英, 侯永侠, 李冰

(区域污染环境生态修复教育部重点实验室, 沈阳大学环境学院, 沈阳 110044)

摘要:以沈阳市新民蔬菜基地设施农业土壤为研究对象, 采用超声波提取法结合气相色谱检测技术, 分析了土壤中美国环保局优控的6种邻苯二甲酸酯(Phthalic acid esters, PAEs)的分布特征。结果表明:在分析的41个设施农业土壤样品中PAEs化合物总量(Σ PAEs)的浓度范围为0.52~1.73 mg·kg⁻¹, 平均值为0.94 mg·kg⁻¹, 其中32%的样品 Σ PAEs超过1 mg·kg⁻¹; DnBP和DEHP的检出率均为100%, 二者之和占土壤 Σ PAEs的78%, 为当地设施农业土壤中的主要PAEs污染组分。相关分析结果表明, 设施棚龄、土壤理化性质(pH值、有机质、总氮、总磷)与土壤中PAEs含量无显著相关关系。

关键词:邻苯二甲酸酯; 设施农业; 土壤

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)06-1118-06 doi:10.11654/jaes.2016-1510

Pollution characteristics of phthalate esters in greenhouse agricultural soil in Xinmin, Shenyang City

LI Yu-shuang, CHEN Lin, GUO Qian, SONG Xue-ying, HOU Yong-xia, LI Bing

(Key Laboratory of Regional Environment and Eco-Remediation of Ministry of Education, Environmental College, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

Abstract: The concentration and distribution of 6 phthalic acid esters (PAEs), listed as priority pollutants by United States Environmental Protection Agency, in 41 greenhouse agricultural soils in Xinmin (Shenyang City, China), were investigated by ultrasonic extraction combined with GC-FID. The results showed that the total concentration of the 6 PAEs (Σ PAEs) in all the soil samples ranged from 0.52 mg·kg⁻¹ to 1.73 mg·kg⁻¹, with a mean of 0.94 mg·kg⁻¹. Moreover, the Σ PAEs exceeded 1 mg·kg⁻¹ in 32% of the tested soil samples. The two dominant PAEs were di-n-butyl phthalate (DnBP) and bis-(2-Ethylhexyl) phthalate (DEHP), which were detected in all the soil samples and accounted for 78% of the Σ PAEs. There were no significant correlations between the PAEs concentrations and the cropping period or the soil physiochemical characteristics (soil pH, organic matter, total nitrogen, and total phosphorus).

Keywords: phthalic acid esters; greenhouse agricultural; soil

邻苯二甲酸酯(Phthalic acid esters, PAEs)是邻苯二甲酸与醇类生成的酯的统称, 主要用作塑料的增塑剂和软化剂, 以提高塑料制品的可塑性和强度, 是目前应用范围非常广泛的一类塑化剂。PAEs是一类重要的环境激素类污染物, 具有生殖毒性、胚胎毒性和

遗传毒性效应, 具有生物累积和放大效应, 可进入食物链危及人体健康, 是近年来备受国内外学者和公众关注的一类全球性环境污染物^[1-6]。目前, 已有6种PAEs被美国环保局(US EPA)列为“优控污染物”, 并规定了其土壤污染控制标准和治理标准^[7], 分别是邻

收稿日期: 2016-11-28

作者简介: 李玉双(1978—), 女, 辽宁凌源人, 副教授, 从事污染土壤修复与污染生态效应研究。E-mail: ysls_sy@163.com

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21307084); 国家自然科学基金项目(21377139, 41571092); 沈阳市科技计划项目(F14-133-9-00)

Project supported: The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(21307084); The National Natural Science Foundation of China(21377139, 41571092); The Science and Technology Program of Shenyang City of China(F14-133-9-00)

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(DnBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸正二辛酯(DnOP)和邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)^[7]。我国也将 DMP、DnBP、DEHP 列入优先控制污染物黑名单^[8]。

塑料薄膜的大量使用,肥料和农药的施用、污泥农用等农业措施,致使我国的土壤 PAEs 污染问题日渐突出,设施农业(本文特指塑料蔬菜大棚)土壤的污染情况尤为严峻^[9-11],如:王明林^[12]调查结果表明山东寿光蔬菜基地土壤中 PAEs 总含量达 $7.35\sim 33.39\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;蔡全英等^[13]报道广州和深圳蔬菜生产基地土壤中 PAEs 化合物总含量为 $3.00\sim 45.67\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;汪军等^[14]调查研究表明,南京城郊典型设施菜地所有的土壤样品中均检测出 PAEs,6 种 PAEs 的总量为 $0.15\sim 9.68\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。上述文献表明,设施农业土壤中 PAEs 污染问题非常普遍,其潜在风险不容忽视。

沈阳市新民蔬菜基地,位于辽宁省沈阳市主城区的西部,是我国东北地区著名的“蔬菜之乡”。据农业部统计资料显示,截至 2013 年末,沈阳新民设施农业总面积已达 353 km^2 ,设施农业蔬菜产量 $1.61\times 10^9\text{ kg}$,产值 37.55 亿元^[15]。本文采用超声波提取法结合气相色谱检测技术,测定了沈阳市新民设施农业土壤中 US EPA 优控的 6 种典型 PAEs 化合物含量,分析了土壤中 PAEs 污染特征以及 PAEs 污染水平与设施棚龄、土壤理化性质的相关关系,旨在为了解本区域设施农业土壤中 PAEs 的污染特征和农产品安全提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

研究区域土壤类型为潮棕壤。于 2014 年 11 月进行土壤样品采集。采用五点采样法,先在棚内种植区中心位置取一个点,然后沿对角线在距两侧短边边缘为长边边长的 $1/4$,距两侧长边边缘约 1.5 m 处各取 2 个点,混合均匀后按四分法取约 1 kg 土样。采样时避开菜地边缘、作物根部和刚施肥的点,采集表层土壤样品($0\sim 20\text{ cm}$),利用 GPS 记录采样点位置。共采集棚龄为 1~20 年的 41 个设施农业土壤样品,10 个周边大田土壤样品,采样点分布详见图 1。棚龄为 1、7、12、17 年的样品各 3 个,4、11、20 年的样品各 5 个,5 年的样品 6 个,10 年的样品 4 个,2、8、14、15 年的样品各 1 个。蔬菜大棚多为年生产 3 季,主菜以黄瓜、西红柿、芸豆、辣椒为主,小菜以油麦菜、生菜、小白菜、



图 1 土壤采样点位置图

Figure 1 The location map of soil samples

油菜、茼蒿为主。生产中所用农药和肥料种类繁多,且施用灵活。农药以杀菌剂和杀虫剂为主,如阿维菌素、中生菌素、霜酶威盐酸盐、吡虫啉、流线磷颗粒剂、银法利、除虫菊酯、有机磷农药等。二胺、尿素、复合肥等化学肥料,粪肥(牛、猪、鸡粪)以及商品化有机肥等均有使用。在两批蔬菜生产的间隙,进行深翻耕,通常为 $30\sim 40\text{ cm}$,最深可达 1 m 。土壤样品经室温风干后,研磨过 60 目筛,储于棕色玻璃瓶中,于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷藏,备用。

1.2 材料与设备

PAEs 混标($1000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),含 US EPA 优控的 6 种 PAEs,购于百灵威科技有限公司;有机试剂均为色谱纯试剂,且经色谱检验无杂峰;无水硫酸钠为分析纯,用马弗炉在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干 4 h ,冷却后置于干燥器中;所用玻璃器皿均用重铬酸钾洗涤液浸泡 24 h ,分别用自来水和纯水冲洗干净后,于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘 4 h 后备用。

气相色谱仪 CP-3800(Varian, USA),带 CP-8410 自动进样器,配置火焰离子化检测器(FID),色谱柱为 DB-5 MS($30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)毛细管柱;KQ-250E 型超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司)。

1.3 样品处理

供试土壤 pH 值、有机质(OM)、总氮(TN)、总磷(TP)参照《土壤农业化学分析方法》^[16]进行分析。pH 值测定采用电位计法,土:水比为 $1:2.5$;OM 含量测定

采用电热板加热, $K_2Cr_2O_7$ 氧化还原滴定法; TN 测定采用凯氏定氮法; TP 测定采用酸溶-钼锑抗比色法。土壤样品中 PAEs 的提取与分析条件参照文献[17-19]的方法: 准确称取 10.000 g 土壤样品于磨口三角瓶中, 加入 15 mL 二氯甲烷, 超声提取 15 min, 将上清液滤过装有无水硫酸钠的漏斗, 收集滤液, 再按上述方法重复提取 2 次, 合并提取液; 将上述提取液旋转蒸发至近干, 用 1 mL 正己烷定容, 转移至样品瓶中, 冷冻保存, 待测。同时做土壤空白、试剂空白、加标回收、样品重复(20%)以控制整个实验过程中是否有人为污染及操作过程的准确性。

1.4 样品分析

采用气相色谱法进行提取液中 PAEs 含量分析^[17,19]。色谱分析条件为: 进样口温度为 250 $^{\circ}C$, 检测器温度为 300 $^{\circ}C$ 。柱升温程序: 150 $^{\circ}C$ 保持 0.5 min, 5 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 升温至 220 $^{\circ}C$, 3 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 升温至 255 $^{\circ}C$, 30 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 升温至 280 $^{\circ}C$, 保持 10 min。载气流量为 1.2 $mL \cdot min^{-1}$, 不分流进样, 进样体积为 1 μL 。以 3 倍信噪比作为方法检出限, 6 种 PAEs 的检出限分别为: DMP 0.03 $mg \cdot kg^{-1}$, DEP、DEHP 0.02 $mg \cdot kg^{-1}$, DnBP、BBP 0.01 $mg \cdot kg^{-1}$, DnOP 0.04 $mg \cdot kg^{-1}$ 。6 种 PAEs 的加标回收率为 72.79%~96.46%, 重复样测定 RSD<20%, 土壤空白和试剂空白中目标化合物低于检出限, 满足分析要求。

1.5 数理统计分析

采用 Excel 2010 进行数据整理, 采用 SPSS 17.0 进行统计分析。采用单因素方差分析(ANOVA)及最小差数法(LSD)比较不同土壤中 PAEs 含量的差异, 通过 Pearson 相关性分析研究不同土壤特征及棚龄与土壤中 Σ PAEs 之间的关系。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PAEs 化合物的总量(Σ PAEs)

沈阳新民设施农业土壤 6 种 PAEs 化合物含量测定结果如表 1 所示。41 个使用年限为 1~20 年的设施农业土壤样品中均检出 PAEs 化合物, 6 种 PAEs 化合物的总量(Σ PAEs)范围为 0.52~1.73 $mg \cdot kg^{-1}$, 平均为 0.94 $mg \cdot kg^{-1}$, 其中 32% 的样品 Σ PAEs 超过 1 $mg \cdot kg^{-1}$ 。各地的调查数据显示, 我国农业土壤中已不同程度地受到 PAEs 化合物的污染, 山东寿光(PAEs 总含量 7.35~33.39 $mg \cdot kg^{-1}$)^[12]、广州和深圳地区(6 种 PAEs 总量为 3.00~45.67 $mg \cdot kg^{-1}$, 平均含量 21.03 $mg \cdot kg^{-1}$)^[13]污染严重; 杭州(PAEs 总量为 1.9~4.36 $mg \cdot kg^{-1}$,

平均值为 2.75 $mg \cdot kg^{-1}$)^[10]、南京(PAEs 总量为 0.15~9.68 $mg \cdot kg^{-1}$, 均值为 2.21 $mg \cdot kg^{-1}$)^[14]地区污染程度居中; 北京(PAEs 总量在 0.05~2.02 $mg \cdot kg^{-1}$ 之间, 平均含量 0.98 $mg \cdot kg^{-1}$)^[18]、雷州半岛典型农业区(PAEs 总量在 ND~5.45 $mg \cdot kg^{-1}$ 之间, 平均 0.74 $mg \cdot kg^{-1}$)^[20]污染水平较低。本研究表明, 沈阳市新民设施农业土壤中 PAEs 总量与北京地区接近, 介于雷州半岛地区与杭州、南京等地之间, 但大幅低于广州、深圳、山东寿光蔬菜基地土壤。由此可见, 沈阳市新民蔬菜基地设施农业土壤 PAEs 总量尚处于低污染水平。

表 1 沈阳市新民设施农业土壤中 6 种 PAEs 化合物的含量

Table 1 6 PAEs content in greenhouse agricultural soil in Xinmin, Shenyang

PAEs	含量/ $mg \cdot kg^{-1}$			检出率/%
	最小值	最大值	平均值	
DMP	ND	0.35	0.07 $\pm$ 0.09	82
DEP	ND	0.33	0.08 $\pm$ 0.11	56
DnBP	0.18	0.88	0.44 $\pm$ 0.16	100
BBP	ND	0.24	0.05 $\pm$ 0.09	22
DEHP	0.19	0.58	0.27 $\pm$ 0.09	100
DnOP	ND	0.20	0.01 $\pm$ 0.05	7
Σ PAEs	0.52	1.73	0.94 $\pm$ 0.28	100

注: ND 表示未检出。

Note: ND presented not detected.

2.2 土壤中 PAEs 化合物单体的含量特征

沈阳市新民设施农业土壤中 DMP、DEP、DnBP、BBP、DEHP、DnOP 的检出率分别为 82%、56%、100%、22%、100%和 7%, 6 种 PAEs 化合物在土壤中的平均含量顺序由高到低依次为 DnBP>DEHP>DMP>DEP>BBP>DnOP。DnBP 与 DEHP 在土壤中的浓度范围分别为 0.18~0.88 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 0.19~0.58 $mg \cdot kg^{-1}$, 二者之和占土壤 Σ PAEs 的 78%; 其次是 DMP 和 DEP, 含量范围分别为 ND~0.35 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 ND~0.33 $mg \cdot kg^{-1}$; BBP 和 DnOP 在土壤中的检出率和含量水平均较低, 仅占土壤 Σ PAEs 的 6%。这表明沈阳新民地区设施农业土壤中 PAEs 化合物单体污染特征与北京、广州、深圳、南京、杭州等地区相似^[10,12-14,18], 也表现为 DnBP 与 DEHP 检出率和污染水平较高, 是土壤中主要 PAEs 污染组分。

鉴于我国尚未制订土壤 PAEs 控制标准, 参考美国土壤 PAEs 控制和治理标准(表 2), 分析新民设施农业土壤中 PAEs 单体污染程度。按照美国土壤 PAEs 化合物控制标准, 沈阳市新民地区设施土壤中

已检出的 DnBP 超标率达到 100%, DMP 和 DEP 超标率分别是 66.7% 和 29.6%, 其他 PAEs 单体化合物均未超出控制标准。DnBP、DMP 和 DEP 最高超标分别达 10.9、17.5、4.6 倍, 所有土壤样品中 PAEs 单体化合物的含量均未超过美国土壤治理标准。由此可见, 沈阳市新民设施农业土壤已经受到 PAEs 化合物不同程度的污染, 其中 DnBP 普遍超标, DMP 和 DEP 在土壤含量虽不高, 但由于二者土壤控制标准限值较低, 超标率也相对较高, 应当给予重视。

表 2 美国土壤 PAEs 化合物控制标准与治理标准^[21]

Table 2 Soil allowable concentration and cleanup objective of PAEs compounds in USA

PAEs	控制标准/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	治理标准/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
DMP	0.020	2.0
DEP	0.071	7.1
DnBP	0.081	8.1
BBP	1.215	122.0
DEHP	4.350	435.0
DnOP	1.200	120.0

2.3 设施农业与大田土壤中 PAEs 含量对比

图 2 为沈阳市新民蔬菜基地设施农业与区域内大田土壤中 6 种 PAEs 的平均含量情况。设施农业土壤中 PAEs 总量及单体化合物含量均显著高于大田土壤 ($P<0.05$)。总体上, 土壤 PAEs 浓度呈现设施农业土壤>菜田>玉米田的分布规律, 设施农业土壤中 PAEs 总量平均分别为菜田和玉米田土壤的 4.2 倍和 10.0 倍, 菜田和玉米田土壤中主要污染物也是 DnBP 和 DEHP, 二者所占比例平均分别为土壤 PAEs 总量的 79% 和 92%, 玉米田和菜田土壤中均未检出 BBP 和 DnOP, 土壤中 6 种 PAEs 化合物单体含量均低于美国土壤控制标准。差异显著性分析结果表明, 设施农业土壤中 PAEs 总量与大田土壤中 PAEs 总量差异极显著 ($P<0.01$), 但玉米田与菜田之间差异不显著 ($P>0.05$)。由此可以看出, 蔬菜大棚等农业设施的使用及其生产活动是沈阳市新民蔬菜基地设施土壤中 PAEs 污染的主要原因。

沈阳市新民设施农业主要以蔬菜生产为主, 由于东北地区夏季较短、冬季严寒、春秋季节气温较低, 几乎常年覆棚膜生产, 育种及苗期大量使用地膜、育苗盘、育苗杯等一次性塑料农具, 这些塑料制品在使用和老化过程中不断向环境中释放出 PAEs, 部分被土壤吸附固定, 致使土壤中 PAEs 的含量升高。此外, 生

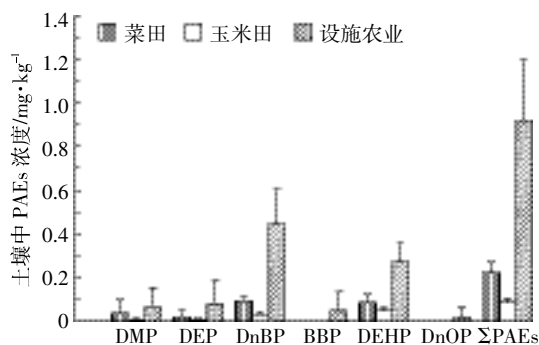


图 2 新民市大田与设施农业土壤中 6 种 PAEs 的平均含量

Figure 2 The average content of six PAEs in greenhouse agricultural soil and the field soil

产过程中使用的化肥、粪肥、农药、堆积的塑料制品也会带来 PAEs 污染。DMP、DEP 等短链 PAEs 化合物的溶解度较高而辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 较小, 相对不易被土壤吸附、活动性较强而易于生物降解或通过其他途径消失, 而 DEHP、DBP 等中高分子量 PAEs 化合物的溶解度较低而 K_{ow} 较大, 则易于在土壤中累积^[22-24]。此外, DnBP 和 DEHP 是工业生产中最常使用的塑化剂, 在我国被广泛使用, 生产和使用量均较大, 也是导致我国各地土壤 PAEs 污染多以此二者为主要污染组分的原因之一。

汪军等^[14]研究也发现设施菜地土壤中 PAEs 总量显著高于露地土壤, 孟平蕊等^[23]研究发现济南市塑料大棚生产区附近农田土壤中 PAEs 污染浓度随着与大棚之间距离的增加而下降, 推测其原因可能是棚膜中 PAEs 迁移所致。本研究区域的玉米田和菜田土壤中也检出了少量的 PAEs, 其可能的原因: 一方面是大田土壤采样点穿插在设施农业用地之间, 距离设施较近, 有部分 PAEs 在设施生产过程中随沉降、施肥、灌溉等途径进入大田土壤; 另一方面, 该地区大田在农业生产过程中也会用到地膜以及化肥和农药等, 菜田中这些农资的使用频率和用量比玉米田相对更多, 导致菜田土壤中 PAEs 的含量也略高。

2.4 设施棚龄及土壤理化性质对土壤累积 PAEs 的影响

对沈阳新民蔬菜基地土壤中 PAEs 的含量与设施棚龄、土壤理化性质 (包括土壤 pH 值、OM、TN 和 TP) 进行了相关性分析, 结果见表 3。本研究共采集了使用年限为 1~20 年的 41 个设施农业土壤, 涵盖了沈阳市新民蔬菜基地最早开始设施农业生产的区域, 以及随设施农业发展逐年扩展的区域。相关分析结果表明, 土壤中 OM 与 TN 含量呈极显著正相关关系 ($P<$

表3 土壤 Σ PAEs 与土壤特征及棚龄之间的相关性分析
Table 3 Pearson correlation coefficients of Σ PAEs, soil properties and cropping years

	Σ PAEs	棚龄	pH	TN	TP	OM
Σ PAEs	1					
棚龄	-0.081	1				
pH	0.027	0.250	1			
TN	0.120	0.273	-0.013	1		
TP	-0.100	-0.128	0.052	0.027	1	
OM	-0.177	0.307	-0.113	0.740**	0.112	1

注:**表示 $P < 0.01$ (2-tailed)。

Note:** Indicate a significant difference at $P < 0.01$ (2-tailed).

0.01),但土壤中 PAEs 含量与棚龄、土壤 pH、TN、TP 及 OM 均不存在显著相关关系。王丽霞^[25]调查研究表明,山东寿光蔬菜生产基地蔬菜大棚棚龄与土壤中 PAEs 含量也没有随棚龄增加而增加的趋势;汪军等^[14]研究也表明设施菜地土壤 PAEs 与土壤有机碳和 pH 值之间并无显著相关性。分析认为其原因可能为:①农业生产中所用的农膜、塑料农具等都是消耗品,会根据生产的需要进行不定期更换,导致环境中输入的 PAEs 的量也在不断变化;②土壤中的 PAEs 可以通过微生物降解、非生物降解、植物吸收与挥发等作用发生转化^[26],有研究表明微生物降解是 PAEs 从土壤环境中消减的主要途径,对 PAEs 在环境中的归宿起着关键作用^[27-28],而生物降解过程受温度、湿度、生产活动、土壤养分、田间管理措施等多种因素的综合影响;③棚膜和地膜处理方法、农艺措施、农药与化肥施用种类及质量等因素会影响土壤对 PAEs 累积与转化;④调查中发现新民地区设施农业生产过程中会不定期向棚中补充农田土壤,并进行深翻耕。上述因素均可能导致不同棚龄的土壤样品中 PAEs 的含量没有规律性。

3 结论

(1)沈阳市新民蔬菜基地设施农业土壤中 PAEs 化合物含量显著高于大田土壤,DnBP 和 DEHP 为土壤中主要 PAEs 污染组分,二者之和占土壤 Σ PAEs 的 78%。

(2)参照美国土壤 PAEs 化合物控制标准,沈阳市新民设施农业土壤已经受到 PAEs 化合物不同程度的污染,DnBP 超标率达到 100%,DMP 和 DEP 超标率也相对较高,6 种 PAEs 化合物含量均未超过美国土壤 PAEs 治理标准。与国内其他地区调查数据相

比,沈阳市新民地区设施农业土壤 PAEs 含量尚处于较低污染水平。

(3)本次调查未发现土壤中 PAEs 化合物的含量与设施棚龄、土壤的 pH、OM、TN、TP 含量间有显著的相关关系。

参考文献:

- [1] 刘慧杰,舒为群. 邻苯二甲酸酯类化合物的毒理学效应及对人群健康的危害[J]. 第三军医大学学报, 2004, 26(19): 1178-1781.
LIU Hui-jie, SHU Wei-qun. Toxicological effect and risks of phthalate acid esters on the health of population[J]. *Journal of Third Military Medical University*, 2004, 26(19): 1178-1781.
- [2] 周启星. 生态毒理学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
ZHOU Qi-xing. *Ecotoxicology*[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [3] Fromme H, Kehler T, Otto T, et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment[J]. *Water Research*, 2002, 36(6): 1429-1438.
- [4] Zeng H H, Zhang H X, Wu X, et al. Pollution levels and health risk assessment of particulate phthalic acid esters in arid urban areas[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2017, 8(1): 188-195.
- [5] Eremina N, Paschke A, Mazlova E A, et al. Distribution of polychlorinated biphenyls, phthalic acid esters, polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine substances in the Moscow River, Russia[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 210: 409-418.
- [6] Li B, Liu R X, Gao H J, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of phthalic acid esters and phenols in surface sediment from urban rivers in Northeast China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 409-415.
- [7] Chang B V, Wang T H, Yuan S Y. Biodegradation of four phthalate esters in sludge[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(7): 1116-1123.
- [8] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J]. 中国环境监测, 1990, 6(4): 1-3.
ZHOU Wen-min, FU De-qian, SUN Zong-guang. The priority controlled pollutants in water blacklist[J]. *Environmental Monitoring in China*, 1990, 6(4): 1-3.
- [9] 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.
- [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] Guo Y, Kannan K. Comparative assessment of human exposure to phthalate esters from house dust in China and the United States[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3788-3794.
- [12] 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 phthalic acid esters in vegetable greenhouse[D]. Taian:

- Shandong Agricultural University, 2007.
- [13] 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, 25(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, 25(2):283-288.
- [14] 汪 军, 骆永明, 马文亨, 等. 典型设施农业土壤酞酸酯污染特征及其健康风险[J]. 中国环境科学, 2013, 33(12):2235-2242.
WANG Jun, LUO Yong-ming, MA Wen-ting, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of phthalate esters in typical intensive agricultural soils[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(12):2235-2242.
- [15] 中华人民共和国农业部. 沈阳新民市 2013 年设施农业蓬勃发展[EB/OL]. (2013-11-20). http://www.moa.gov.cn/fwllm/qgxxlb/ln/201311/t20131120_3680554.htm
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. The rapid development of facilities agriculture in Xinmin, Shenyang City in 2013. [EB/OL]. (2013-11-20). http://www.moa.gov.cn/fwllm/qgxxlb/ln/201311/t20131120_3680554.htm.
- [16] 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, 1999:13-165.
LU Ru-kun. Analytical method of soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Rechnology Press, 1999:13-165.
- [17] Xu G, Li F S, Wang Q H. Occurrence and degradation characteristics of dibutylphthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 393(2):333-340.
- [18] 陈佳伟, 李 成, 栾云霞, 等. 北京设施蔬菜基地土壤中邻苯二甲酸酯的污染水平及污染特征研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2):473-477.
CHEN Jia-Yi, LI Cheng, LUAN Yun-xia, et al. Pollution characteristics and pollution level of phthalic acid ester in soils of facility vegetable bases of Beijing[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, 7(2):473-477.
- [19] Alatraste-Mondragon F, Iranpour R, Ahring B K. Toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate on the anaerobic digestion of wastewater sludge[J]. *Water Research*, 2003, 37(6):1260-1269.
- [20] 关 卉, 王金生, 万洪福, 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.
- [21] Department of Environmental Conservation, New York, USA. TAGM 4046 Determination of soil cleanup objectives and cleanup levels[S]. New York, 1994.
- [22] 崔学慧, 李炳华, 陈鸿汉, 等. 中国土壤与沉积物中邻苯二甲酸酯污染水平及其吸附研究进展[J]. 生态环境学报, 2010, 19(2):472-479.
CUI Xue-hui, LI Bing-hua, CHEN Hong-han, et al. A review of phthalic acid esters contamination and sorption in soil and sediment, China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(2):472-479.
- [23] 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.
MENG Ping-rui, WANG Xi-kui, XU Guang-tong, et al. Determination and distribution of phthalate alkyl esters in soil in Jinan[J]. *Environmental Chemistry*, 1996, 15(5):427-432.
- [24] 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.
- [25] 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 esters pollution in protected fields[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2007.
- [26] 刘 庆, 杨红军, 史衍玺, 等. 环境中邻苯二甲酸酯类(PAEs)污染物研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2012, 20(8):968-975.
LIU Qing, YANG Hong-jun, SHI Yan-xi, et al. Research progress on phthalate esters(PAEs) organic pollutants in the environment[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2012, 20(8):968-975.
- [27] 骆祝华, 黄翔玲, 叶德赞. 环境内分泌干扰物-邻苯二甲酸酯的生物降解研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2008, 14(6):890-897.
LUO Zhu-hua, HUANG Xiang-ling, YE De-zan. Advances in research of biodegradation of environmental endocrine disruptors phthalate esters[J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2008, 14(6):890-897.
- [28] Stales C A, Peterson D R, Parkerton T F, et al. The environmental fate of phthalate esters: A literature review[J]. *Chemosphere*, 1997, 35(4):667-749.