

中国地膜产品塑化剂特点及风险评价

丁伟丽, 刘琪, 刘秋云, 严昌荣

引用本文:

丁伟丽, 刘琪, 刘秋云, 等. 中国地膜产品塑化剂特点及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 1008–1016.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1331>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同地膜覆盖对土壤环境及芋艿生长的影响

白娜玲, 张海韵, 张翰林, 郑宪清, 李双喜, 张娟琴, 何宇, 吕卫光

农业环境科学学报. 2020, 39(11): 2569–2577 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0476>

不同老化过程对生物炭理化性质及吸附邻苯二甲酸酯的影响

闵露娟, 柳金明, 张鹏, 肖辉, 孙红文

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 806–814 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1105>

汕头市蔬菜产区土壤-蔬菜中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染分布特征研究

吴山, 李彬, 梁金明, 彭四清, 张天彬, 唐超, 梁文立, 杨国义

农业环境科学学报. 2015(10): 1889–1896 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.10.008>

地膜对农田土壤及玉米籽粒邻苯二甲酸酯累积状况的影响

李瑾, 周涛, 张杨, 李留标, 李崇霄, 曹靖

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1767–1773 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0038>

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

鲁磊安, 陈学斌, 赵海明, 莫测辉, 李慧, 李彦文, 蔡全英

农业环境科学学报. 2016, 35(7): 1242–1248 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.07.003>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

丁伟丽, 刘琪, 刘秋云, 等. 中国地膜产品塑化剂特点及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 1008–1016.

DING Wei-li, LIU Qi, LIU Qiu-yun, et al. Characteristics and safety of phthalates (PAEs) for plastic mulch films in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(5): 1008–1016.



开放科学 OSID

中国地膜产品塑化剂特点及风险评价

丁伟丽^{1,2}, 刘琪^{1,2}, 刘秋云³, 严昌荣^{1,2*}

(1. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081; 2. 农业农村部农膜污染防治重点实验室, 北京 100081; 3. 英国班戈大学生物复合材料研究中心, 英国 班戈 LL57 2UW)

摘要:为探讨中国地膜产品中塑化剂的含量与安全性,于2019年和2020年开展全国范围地膜抽检活动,在购入的294份地膜产品中随机抽取69份,依照《聚乙烯吹塑农用地面覆盖薄膜》(GB 13735—2017)和《全生物降解农用地面覆盖薄膜》(GB 35795—2017)国家标准,对其厚度、颜色与力学性能进行了检测;并依照《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定》(GB 31604.30—2016)标准测定了地膜样品中6种优先控制类邻苯二甲酸酯类塑化剂的初始含量,包括邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苯基酯(BBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP);分析了地膜塑化剂含量与地膜材料、颜色、厚度及力学性能的关系,并对地膜塑化剂产生的土壤环境风险进行评估。结果显示:抽检的地膜产品中6种邻苯二甲酸酯(PAEs)塑化剂检出率为100%,其中聚乙烯地膜中6种邻苯二甲酸酯总量(Σ_6 PAEs)平均值为 $13.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,包括DEHP和DBP两种类型;生物降解地膜中 Σ_6 PAEs平均含量为 $32.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,显著高于聚乙烯地膜,且除含有DEHP和DBP外还有少量DMP和DEP。当地膜中塑化剂全部释放至0~20 cm土层且不发生迁移和降解等情况时,地膜应用每年对土壤塑化剂的贡献为 $0.0004 \sim 0.0010 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与土壤平均塑化剂($1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)含量和土壤塑化剂风险阈值($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)相比,对农田土壤造成塑化剂污染的风险较小。研究表明,我国地膜产品中塑化剂含量基本处于安全范围,地膜应用对土壤塑化剂的贡献微乎其微。地膜塑化剂的含量与材料密切相关,与颜色、厚度和力学性能无关。

关键词:地膜;塑化剂;含量特点;风险评价

中图分类号:X71;X820.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)05-1008-09 doi:10.11654/jaes.2020-1331

Characteristics and safety of phthalates (PAEs) for plastic mulch films in China

DING Wei-li^{1,2}, LIU Qi^{1,2}, LIU Qiu-yun³, YAN Chang-rong^{1,2*}

(1. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. Key Laboratory of Prevention and Control of Residual Pollution in Agricultural Film, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China; 3. The Bio-composites Centre, Bangor University, Bangor LL57 2UW, England)

Abstract: To explore the features and security of the phthalates (PAEs) in plastic mulch films in China, 294 plastic mulch films were collected during 2019–2020, from which 69 samples were selected. The thickness, color, and mechanical properties of the plastic mulch films were systematically tested according to *Polyethylene Blown Mulch Films for Agricultural Uses* (GB 13735—2017) and *Biodegradable Mulching Films for Agricultural Uses* (GB 35795—2017). The initial contents of six kinds of optimal control phthalates including dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), di-n-butyl phthalate (DBP), butyl benzyl phthalate (BBP), di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), and di-n-octyl phthalate (DNOP) in plastic mulch films were determined according to *National Food Safety Standard—Determination of Phthalates in Contact Materials and Products of Food and Determination of Migration Amount* (GB 31604.30—2016).

收稿日期:2020-11-17 录用日期:2021-01-12

作者简介:丁伟丽(1995—),女,安徽亳州人,硕士研究生,从事农田地膜残留污染研究。E-mail:dingweili@caas.cn

*通信作者:严昌荣 E-mail:yanchangrong@caas.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFE0121900)

Project supported: The National Key R&D Program of China(2017YFE0121900)

Furthermore, the factors that might influence phthalates' content in mulch films, such as materials, color, thickness, and mechanical property, were analyzed, and the potential environmental risks in soils were assessed. Results showed that PAEs were detected in all tested plastic mulch films; the detection rate was 100%. The average content of Σ_6 PAEs in polyethylene was $13.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, including DEHP and DBP. The average content of Σ_6 PAEs in biodegradable mulch films was $32.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and significantly higher than polyethylene mulch. There were also small amounts of DMP and DEP in biodegradable mulch films apart from DEHP and DBP. When phthalates in the plastic film were all released into the 0~20 cm soil layer without migration or degradation, the Σ_6 PAEs content in soil ranged from 0.000 4 to 0.001 0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, much lower than the risk threshold of $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and background value ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) of phthalates in the soil; therefore, the pollution risk of plastic mulch films in the soil was negligible. Results show that the Σ_6 PAEs content of plastic mulch films in China is generally in the safe range. The application of plastic mulch film has little contribution to soil phthalates. The content of PAEs was related to the materials used to produce plastic film rather than the color, thickness, or mechanical properties of the films.

Keywords: plastic mulch film; phthalates; content features; risk assessment

地膜已成为我国农业生产最重要的物质资料之一,2018年使用量140万t,覆盖面积 $1.78 \times 10^7 \text{ hm}^2$ ^[1],使作物平均增产24%,水分利用效率(WUE)平均提高28%^[2],并大幅减少了化肥、农药使用量,为推动我国农业生产发展、保障粮食安全发挥了巨大作用^[3-4]。然而,在塑料次生污染(微塑料、塑化剂等)成为全世界重大环境问题局势下^[5-7],地膜作为典型的农用塑料产品,塑化剂含量是否安全越来越成为人们关注的焦点^[8-9]。

塑化剂是一类小分子化合物,可显著提高塑料制品的柔韧度与可塑性,被广泛应用于各类塑料制品中^[10];但其易于溶出释放,且具有环境类激素效应^[11],一定浓度下可产生致癌、致畸等健康风险^[12-13]。邻苯二甲酸酯(Phthalic acid esters, PAEs)是最常见的塑化剂类型,中国每年消费约220万t^[14]。根据其毒性效应,美国环保局将邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)列为6种优先控制污染物^[15]。据报道,我国农业土壤中塑化剂 Σ_6 PAEs的平均含量为 $0.924 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[16],主要来源包括污水灌溉、农药化肥的施用及大气沉降等^[17-19]。

明确我国农用地膜产品塑化剂含量及其主要影响因素是评估其污染风险的前提与基础。然而,目前鲜有研究报道中国地膜产品中塑化剂的初始含量及其对土壤塑化剂的贡献。本研究对全国范围内地膜产品中塑化剂的含量进行抽检,分析地膜塑化剂含量与地膜类型、颜色、厚度和力学性能的关系;揭示我国地膜产品中塑化剂的含量水平,并进一步评估地膜应用对土壤塑化剂的贡献。

1 材料与方法

1.1 地膜抽样范围

于2019年4月和2020年5月开展两次全国范围地膜市场抽检活动,分别从东北、西北、华北、华中、华东、华南、西南7大区域19个省(市、区)的乡镇农资销售点随机购入地膜产品294份,并从中随机抽取69份地膜样品进行相关指标的测定分析,地膜样品具体信息见表1。

1.2 地膜成分检测分析

利用傅里叶衰减全反射红外光谱仪(Bruker LUMOS II,德国布鲁克光学有限责任公司)对抽检地膜样品的成分进行检测分析。将地膜样品剪至 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$,平铺于样品台,选择透射模式进行扫描。波长范围设置为 $500 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数为64次。

1.3 地膜的物理性能测定

地膜厚度的测定:参照《塑料薄膜和薄片 厚度测定 机械测量法》(GB/T 6672—2001),用测厚仪Mahr GmbH-Esslingen C1200(德国马尔公司)进行测量(精度 0.001 mm),沿地膜横向等分试样长度,确定测量厚度的位置点,试样宽度 $W \leq 800 \text{ mm}$ 测量10个点位, $800 \text{ mm} < W < 1\,500 \text{ mm}$ 测量15个点位, $W \geq 1\,500 \text{ mm}$ 测量20个点位。以总点位的平均值作为样品厚度 T (mm)。

拉伸强度测定:参照《塑料 拉伸性能的测定 第1部分:总则》(GB/T 1040.1—2006)、《塑料 拉伸性能的测定 第3部分:薄塑和薄片的试验条件》(GB/T 1040.3—2006)及相关规定,采用Labthink XLW—EC拉伸测定仪进行力学性能测试,采用2型试样,试样宽度 $L=10 \text{ mm}$,夹具间初始距离 50 mm ,试验速度

表1 2019和2020年抽检地膜样品详细信息表

Table 1 Information of plastic mulch films for inspection in 2019 and 2020

区划 Regionalization	省/市 Province/City	^a 地膜使用量 Annual usage/ ×10 ⁴ t	^b 地膜覆盖面积 Covering area/ ×10 ⁴ hm ²	^c 样品总数及 抽检样品数 Number of samples	^d 不同地膜抽样数 Number of types	抽检厂家数 Number of manufacturers
东北	黑龙江、吉林、辽宁	9.8	75.8	39(6)	6/0	19
西北	新疆、甘肃、陕西、宁夏	39.0	552.0	127(38)	33/5	46
华北	北京、天津、河北、内蒙古	16.5	282.0	32(4)	4/0	26
华中	湖北、河南	15.7	210.0	11(3)	3/0	9
华东	山东、江苏、安徽	26.0	318.5	62(11)	9/2	51
华南	广东	6.6	32.8	12(4)	3/1	8
西南	云南、重庆	26.8	305.4	11(3)	3/0	11

注:表中^a地膜使用量和^b地膜覆盖面积均为2018年数据。^c括号内数字表示随机抽取用于检测地膜力学性能、成分及塑化剂含量的样品数,共69份。^d“/”前后的数字表示抽检的聚乙烯类地膜样品个数和生物降解类地膜样品数。

Note: ^aAnnual usage and ^bcovering area of plastic mulch film are the date of 2018. ^cNumbers in brackets in column a indicated samples tested against the mechanical properties and content of 6 PAEs, total number is 69. ^dNumbers before and after “/” in column represents the number of polyethylene and biodegradable plastic mulch film.

(500±50) mm·min⁻¹, 拉伸试样断裂, 测出最大拉伸负荷 $F(N)$, 精确到0.01 N。断裂标称应变计算 $\varepsilon(\%)$:

$$\varepsilon = \frac{L}{L_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: L 为夹具间距离的增量, mm; L_0 为夹具间初始距离, mm。

直角撕裂强度: 参照《塑料直角撕裂性能试验方法》(QB/T 1130—1991) 相关规定, 采用单片试样测试, 精确到0.01 N。按《塑料薄膜和薄片 厚度测定 机械测量法》(GB/T 6672—2001) 测量试样或叠合试样组直角口处的厚度作为试样厚度。将试样夹在试验机夹具上, 夹入部分不大于22 mm, 并使其受力方向与试样方向垂直。试验速度: (200±20) mm·min⁻¹, 记录试验过程中的最大负荷值 $P(N)$ 。

1.4 塑化剂含量测定

1.4.1 试剂

6种标准品包含邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP), 购自西格玛化学试剂公司, 药品纯度>99.9%。色谱纯正己烷和丙酮购自Merck公司。

1.4.2 样品前处理

地膜中6种邻苯二甲酸酯类(PAEs)的含量委托中国科学院长春应用化学研究所国家重点实验室检测, 具体方法如下: 依照《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定》(GB 31604.30—2016), 取0.5 g典型地膜样品,

将试样剪碎至直径≤0.2 cm, 混合均匀, 用分析天平(Sartorius)准确称取0.2~0.5 g(精确至0.000 1 g)于具塞三角瓶中, 加入20 mL正己烷, 超声提取30 min后过0.45 μm有机相玻璃滤膜, 残渣用10 mL正己烷重复提取2次, 合并所有萃取液, 置于50 mL容量瓶, 加正己烷定容, 混合均匀, 静置, 取上清液进气相色谱-质谱仪(Agilent 5975)分析。

1.4.3 色谱条件

色谱柱为5%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。进样温度260 ℃, 初始柱温60 ℃, 保持1 min, 以20 ℃·min⁻¹升温至220 ℃, 保持7.5 min; 载气为氦气(纯度99.999%), 流速为1 mL·min⁻¹, 采用不分流进样, 进样量为1 μL。

1.4.4 质谱条件

色谱质谱接口温度为280 ℃; 离子源温度为230 ℃, 采用电子轰击电离源(EI); 选择离子扫描模式(SIM)进行测定, 电离能量70 eV, 溶剂延迟7 min。

1.5 地膜对土壤中塑化剂影响的评估

目前缺少地膜塑化剂向土壤中释放的数据, 参照Chen等^[20]的研究, 假设地膜中塑化剂分别按50%和100%的释放率迁移至0~20 cm土层, 且释放进入土壤中的塑化剂均匀稳定地分布于该土层(即不考虑迁移和降解的情况), 每年因地膜的使用而造成的单位面积土壤塑化剂的增加量为:

$$CS_{PAEi} = \frac{FC_{PAEi} \times AQ}{D \times P} \quad (2)$$

式中: CS_{PAEi} 为地膜中PAE向土壤的迁移量, mg·kg⁻¹; FC_{PAEi} 为地膜中PAE的含量, mg·kg⁻¹; AQ 为单位面积

耕地每年地膜用量,按 $9.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 计算^[21]; D 为塑化剂可能分布的土层深度,按0.20 m计算; P 为土壤容重,按 $1500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 计算^[20]。

根据《土壤环境质量标准(修订)》(GB 15618—2008)中有关农业土壤塑化剂环境治理第二级标准要求,6种优先控制类邻苯二甲酸酯类总含量不得高于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,对地膜塑化剂向土壤中的迁移量进行评估。

1.6 数据处理

利用SPSS 22.0对数据进行方差分析,并用最小显著差法(LSD)进行多重比较检验,用Excel 2010和Origin 9.0软件进行数据处理及绘图分析。

2 结果与分析

2.1 抽检地膜产品的主要成分分析

对抽检的69个地膜样品进行红外检测,得到两种红外光谱图。图1a中 716 cm^{-1} 附近为 $-(\text{CH}_2)_n$ 面内摇摆振动峰, 1470 、 2915 cm^{-1} 和 2849 cm^{-1} 附近为 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动峰,说明此类地膜是聚乙烯材料^[22]。图1b中 1720 cm^{-1} 附近为羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 1105 、 1270 cm^{-1} 的强峰是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团的伸缩振动吸收峰, 729 cm^{-1} 是对位双取代苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动吸收峰。 $1460 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}$ 引起的中等强度的弯曲振动峰, 2958 cm^{-1} 和 2873 cm^{-1} 处为亚甲基伸缩振动吸收峰,说明此类地膜主要成分为对苯二甲酸丁二酯^[23]。检测结果显示,抽检的69个地膜产品全部是聚乙烯(PE)地膜和对苯二甲酸丁二酯(PBAT)生物降解地膜,其中聚乙烯地膜61个,生物降解地膜8个。

2.2 不同区域地膜产品塑化剂含量变化

69份地膜样品中塑化剂的检测结果显示,所有

地膜产品中均能检测出邻苯二甲酸酯类物质,主要塑化剂种类有DEHP、DBP、DMP、DEP,其中DEHP和DBP含量占 $\Sigma_6\text{PAEs}$ 的95%以上。除两个异常数值外,其余67份所有地膜产品中 $\Sigma_6\text{PAEs}$ 含量均介于 $2.5 \sim 73.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均含量 $15.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

不同区域的地膜样品中塑化剂种类和含量存在一定的差异(图2)。其中东北地区6个地膜样品中的DEHP含量最高,达到了 $19.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,显著高于华北、华东、华中、西北和西南地区地膜样品的DEHP含量($5.0 \sim 8.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ($P < 0.05$);各区域地膜样品中DBP含量无显著差异($P > 0.05$)。与其他区域不同的是,华东、华南地区的生物降解地膜样品中还检测出了DMP和DEP。不同区域地膜样品中 $\Sigma_6\text{PAEs}$ 含量由高到低依次为:东北($27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>华南($25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>西北($15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>华东($14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>西南($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>华中($9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>华北($8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),但区域之间 $\Sigma_6\text{PAEs}$ 含量差异不显著($P > 0.05$),表明不同区域地膜生产企业的地膜产品均符合国家标准,产品质量合格。

2.3 地膜成分与塑化剂含量分析

由图3可知,61份聚乙烯地膜样品中,59个样品中的 $\Sigma_6\text{PAE}$ 含量均介于 $3 \sim 58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中DEHP和DBP的平均含量分别为 $(8.6 \pm 1.3) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(4.8 \pm 0.7) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,占 $\Sigma_6\text{PAE}$ 含量的64%和36%,另外4种优先控制类邻苯二甲酸酯塑化剂(BBP、DEP、DMP和DNOP)含量均低于最低检出限值($0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。8份生物降解地膜样品中 $\Sigma_6\text{PAE}$ 平均含量为 $(32.5 \pm 9.4) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,显著高于聚乙烯地膜($13.4 \pm 1.6) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ($P < 0.05$);其中DBP含量为 $(19.0 \pm 6.0) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,是聚乙烯地膜样品中DBP含量的4.0倍,显著高于聚乙烯地膜($P < 0.05$)。生物降解地膜样品中DEHP含量为

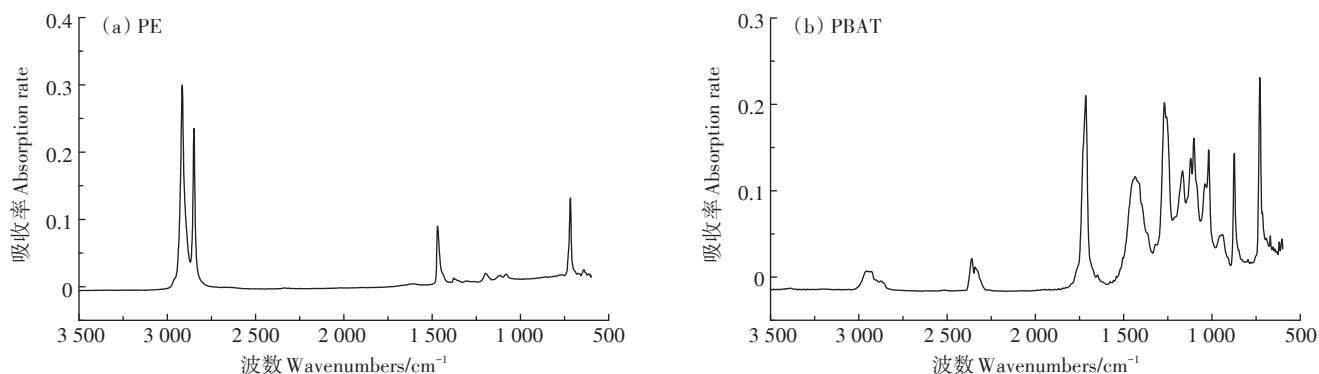
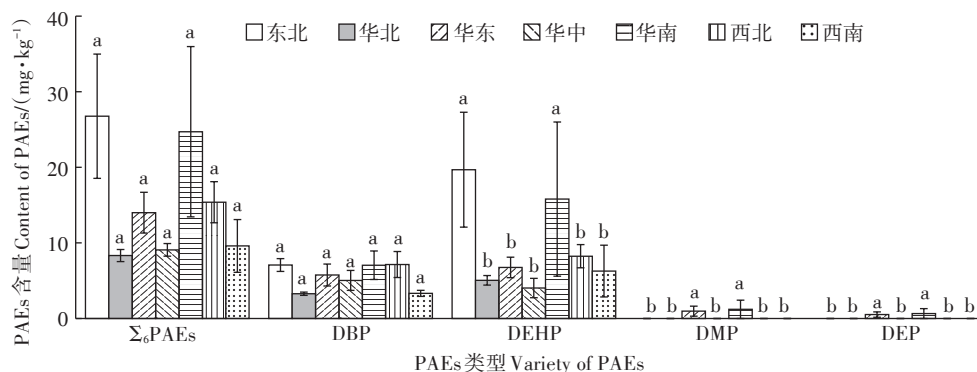


图1 聚乙烯(PE)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBAT)红外光谱图

Figure 1 Infrared spectrogram of polyethylene(PE) and poly(butyleneadipate-co-terephthalate)(PBAT)



图中不同字母表示地膜特定塑化剂含量差异显著($P<0.05$)。下同
Different letters indicate significant differences in the content of specific PAEs of plastic mulch film ($P<0.05$). The same below

图2 中国不同区域地膜产品中主要塑化剂类型和含量

Figure 2 PAEs content in mulch films produced from different regions in China

(10.6 ± 3.8) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,与聚乙烯地膜中DEHP含量无显著差异($P>0.05$)。此外,3份生物降解地膜样品中还检测出了少量DMP[(1.9 ± 1.0) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]和DEP[(1.0 ± 0.5) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]。

2.4 地膜颜色与塑化剂含量分析

按无色、黑色和其他颜色统计抽检的67份地膜样品(显著高于其他样品的两个地膜除外),并分析不同颜色地膜样品中 $\Sigma_6\text{PAEs}$ 的含量,结果见图4。其他颜色地膜中 $\Sigma_6\text{PAEs}$ 的含量最高,为(18.7 ± 6.9) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其次为无色地膜(16.1 ± 2.6) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,黑色地膜 $\Sigma_6\text{PAEs}$ 含量最低,为(13.7 ± 2.8) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,但3类颜色地膜之间的塑化剂含量差异不显著($P>0.05$)。59个聚乙烯地膜样品中(其中无色地膜37个,黑色地膜15个,其他颜色地膜7个),DBP的含量介于4.6~5.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,不同颜色地膜样品的DBP含量无显著差异($P>0.05$);其他颜色地膜样品中的DEHP平均含量最高,

为(13.2 ± 5.8) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,黑色和无色地膜产品的DEHP含量分别为(7.3 ± 2.6) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和(8.3 ± 1.5) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,不同颜色地膜中塑化剂含量均无显著差异($P>0.05$)。

2.5 地膜物理性能与塑化剂含量相关性分析

地膜的物理机械性能是地膜应用的基础,分析结果显示,地膜厚度与其力学性能呈显著正相关,即随地膜厚度增大,其纵向、横向拉伸负荷($r^2=0.90, 0.92$; $P<0.05$)、纵向、横向直角撕裂负荷($r^2=0.92, 0.93$; $P<0.05$)、纵、横向拉伸断裂标称应变($r^2=0.47, 0.32$; $P<0.05$)均显著提高(图5a、图5b)。而测定结果也显示,地膜产品中6种塑化剂含量与地膜物理机械性能均无明显相关性($P>0.05$)(图5c)。地膜厚度与地膜产品中DBP、DEHP或 $\Sigma_6\text{PAEs}$ 等塑化剂含量均无明显相关性($P>0.05$)(图5d)。

2.6 地膜对土壤中塑化剂影响的评估

地膜塑化剂测定结果显示,聚乙烯地膜样品中

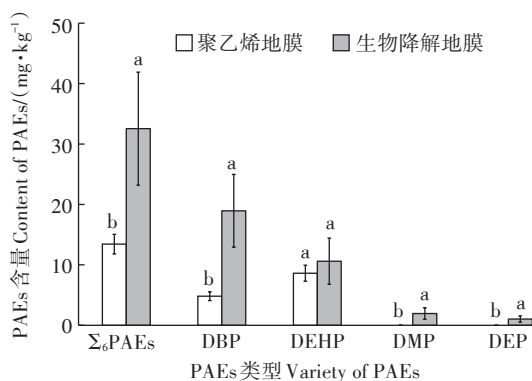


图3 聚乙烯与生物降解地膜中塑化剂含量类型比较

Figure 3 Comparison of PAEs content in polyethylene and biodegradable plastic mulch film

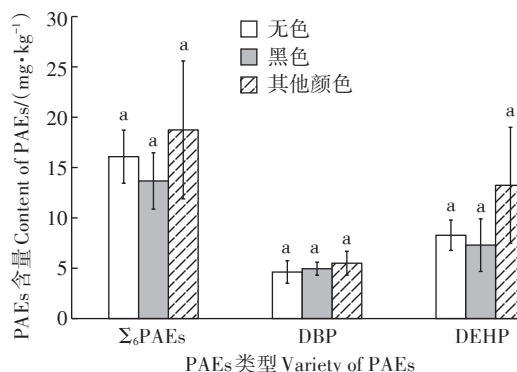
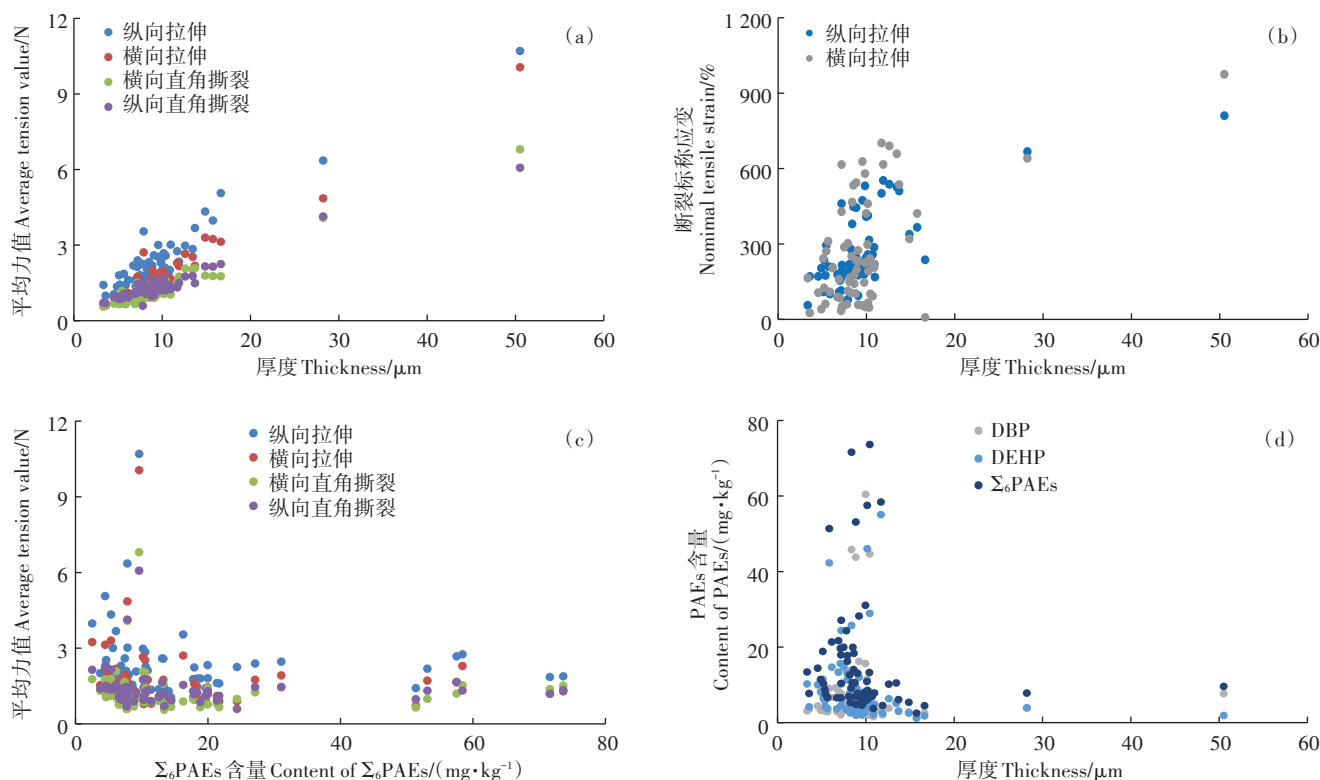


图4 地膜颜色与塑化剂含量分析

Figure 4 Analysis between plastic mulch film color and PAEs content



a:地膜厚度对拉伸(纵、横)性能、直角撕裂(纵、横)性能的影响;b:地膜厚度对拉伸断裂标称应变的影响;c:地膜 Σ_6 PAEs含量与拉伸(纵、横)性能、直角撕裂(纵、横)性能的相关性分析;d:地膜厚度与PAEs含量的相关性分析

a: Effect of thickness of plastic mulch films on tensile (vertical and horizontal) and right-angle tearing (vertical and horizontal) properties; b: Effect of thickness of plastic mulch films on the nominal tensile at break; c: Correlation analysis of Σ_6 PAEs content of plastic film and the tensile (vertical and horizontal) and right-angle tearing (vertical and horizontal) properties; d: Correlation analysis of thickness of plastic mulch films and PAEs content

图5 地膜厚度、塑化剂含量与力学性能的相关性分析

Figure 5 Correlation analysis of thickness or PAEs content of plastic mulch films to its mechanical properties

Σ_6 PAE的平均含量为 $13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,生物降解地膜中 Σ_6 PAE的平均含量为 $33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,根据地膜塑化剂迁移量评估公式(2)计算,如果在极端情况下,即地膜中塑化剂完全进入0~20 cm土层中,且不发生再次迁移及降解等情况,地膜应用对土壤塑化剂的贡献是 $0.0004 \sim 0.0010 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表2);如果地膜中50%的塑化剂释放到0~20 cm土层中,则地膜应用给土壤塑化剂的贡献为 $0.0002 \sim 0.0005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由于地膜产品性能的稳定性,地膜中塑化剂进入土壤中的比率远低

于假设(50%和100%),根据我国土壤塑化剂(Σ_6 PAE)的平均含量($1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[16]以及《土壤环境质量标准(修订)》(GB 15618—2008)有关农业土壤塑化剂环境治理二级标准要求,即6种优先控制类邻苯二甲酸酯总含量不得高于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,对地膜应用对土壤塑化剂的贡献率进行评估,地膜产品向农田土壤中释放塑化剂造成的环境风险较小。

3 讨论

本研究首次对全国范围的地膜产品进行抽检,揭示了地膜产品中6种优先控制类邻苯二甲酸酯类塑化剂的初始含量水平。结果显示,所有抽检地膜产品中均检测出了邻苯二甲酸酯类塑化剂,检出率为100%,主要的塑化剂类型为DEHP和DBP。67份地膜产品中 Σ_6 PAEs含量均介于 $2.5 \sim 73.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均含量为 $15.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;远低于Wang等^[24](农膜的主要成分为PVC)和傅小伟^[25](检测了4个地膜产品,但未

表2 不同地膜产品塑化剂100%释放到土壤中的环境风险评估
Table 2 Environmental risk assessment of phthalates released 100% from different plastic mulch films to soil

地膜类型 Plastic mulch film types	Σ_6 PAEs浓度 Σ_6 PAEs concentration/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		是否超过风险阈值 ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) Risk assessment
	地膜 Plastic mulch film	土壤 Soil	
生物降解地膜	33	0.001 0	否
聚乙烯地膜	13	0.000 4	否

说明地膜成分)的研究报道。此外,研究结果表明,中国不同区域企业生产的地膜中塑化剂(Σ_6 PAEs)含量无显著差异,说明我国地膜生产企业在生产技术上地域间差异较小,生产的地膜产品均符合国家标准,产品质量合格。

对地膜塑化剂含量与其成分、颜色、厚度、力学性能的相关性分析结果显示,地膜颜色、厚度、力学性能与塑化剂含量无显著相关性,塑化剂含量主要与地膜材质有关。生物降解地膜中 Σ_6 PAE平均含量为 $(32.5 \pm 9.4) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,是聚乙烯地膜的2.4倍;其中DEHP含量与聚乙烯地膜中的无显著差异,而DBP含量是聚乙烯地膜的4.0倍;此外生物降解膜还含有少量DMP和DEP。目前我国生物降解地膜的覆盖周期主要在60~70 d^[26-28],农作物生长后期即有大量明显可见地膜破损及裂口,作物收获后以农田土壤原位消解方式等待生物降解地膜完全降解,不需对其进行进一步回收处理,在生物降解地膜应用过程中,是否有大量微塑料残留累积,产生较聚乙烯地膜更集中、更严重的塑化剂次生污染,是亟待研究和回答的问题^[29-31]。

塑化剂作为一类常用的塑料添加剂,可增加塑料制品的柔韧性和弹性^[10,32]。然而,在本研究中,地膜中 Σ_6 PAEs含量与其力学性能无明显的关系,因此,地膜中含有塑化剂的原因可能不是为改善地膜的力学性能添加的。部分厂家为降低生产成本将回收的塑料制品进行混合再生产^[33-34],则可能造成地膜塑化剂含量的增加。在后续的研究中可对地膜加工的主要环节进行跟踪调查,探明地膜中塑化剂的可能来源。此外,本研究还显示地膜厚度与其力学性能有明显的关系,预示着地膜生产厂家在以后的生产中可从增加地膜厚度入手改善其力学性能,而不是增加塑化剂的含量。

对地膜向土壤环境中释放的塑化剂进行风险评估,结果表明,我国地膜产品中塑化剂含量均在安全水平,2种聚乙烯地膜中显著较高的塑化剂含量需进一步检测确认。地膜塑化剂平均水平为 $13 \sim 33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,如果地膜中 Σ_6 PAEs按照100%释放进0~20 cm土层中计算,该土层土壤塑化剂含量为 $0.0004 \sim 0.0010 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,目前,我国农田土壤中6种优先控制类邻苯二甲酸酯总平均含量约 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[16],对土壤塑化剂的年贡献率小于0.1%。由于地膜材料稳定,塑化剂随地膜老化向土壤中释放的过程缓慢^[35-36],地膜回收又能将部分塑化剂带出农田,地膜应用所导致

的农田土壤中的邻苯二甲酸酯类塑化剂污染量远小于估算值,其对土壤塑化剂的贡献微乎其微,加之进入土壤中的邻苯二甲酸酯类塑化剂能在一定时间内被土壤微生物降解^[37],地膜中塑化剂对农田土壤造成的环境风险较小,不应夸大地膜塑化剂方面的危害。

4 结论

(1) 对全国7个区域不同省份的地膜产品进行抽检,69个地膜样品中6种优先控制邻苯二甲酸酯类塑化剂检出率为100%, Σ_6 PAEs含量为 $2.5 \sim 73.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均含量 $15.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中以DEHP($1 \sim 46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和DBP($1 \sim 55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)含量较高。不同区域间地膜产品塑化剂含量无明显差异。

(2) 地膜产品中塑化剂含量与其颜色、厚度、力学性能无关,与地膜主要成分显著相关,生物降解地膜中 Σ_6 PAEs平均含量为 $(32.5 \pm 9.4) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,是聚乙烯地膜的2.4倍,除DEHP和DBP外,还有少量DMP和DEP。

(3) 假设地膜中塑化剂全部迁移至0~20 cm土层且不发生迁移和降解等情况,每年因地膜应用向土壤中释放的塑化剂量为 $0.0004 \sim 0.0010 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,结合我国土壤塑化剂含量的平均水平($1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)以及土壤塑化剂污染风险阈值($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),地膜应用对农田土壤塑化剂的贡献微乎其微,对土壤造成的环境风险较小。

参考文献:

- [1] 中国国家统计局. 农业-农用塑料薄膜使用量[DB/OL]. [2019]. <http://www.stats.gov.cn/>. National Bureau of Statistics of China. Agriculture - total use of agriculture film[DB/OL]. [2019]. <http://www.stats.gov.cn/>.
- [2] Gao H, Yan C, Liu Q, et al. Effects of plastic mulching and plastic residue on agricultural production: A meta-analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 651:484-492.
- [3] 严昌荣, 何文清, 刘爽, 等. 中国地膜覆盖及残留污染防治[M]. 北京: 科学出版社, 2015. YAN Chan-rong, HE Wen-qing, LIU Shuang, et al. Plastic film mulching and residual pollution prevention and control in China[M]. Beijing: Science Press, 2015.
- [4] 薛颖昊, 曹肆林, 徐志宇, 等. 地膜残留污染防治技术现状及发展趋势[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1595-1600. XUE Ying-hao, CAO Si-lin, XU Zhi-yu, et al. Status and trends in application of technology to prevent plastic film residual pollution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(8): 1595-1600.
- [5] 任欣伟, 唐景春, 于宸, 等. 土壤微塑料污染及生态效应研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1045-1058. REN Xin-wei, TANG Jing-chun, YU Chen, et al. Advances in research on the ecologi-

- cal effects of micro-plastic pollution on soil ecosystems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6): 1045-1058.
- [6] Shi M, Sun Y Y, Wang Z H, et al. Plastic film mulching increased the accumulation and human health risks of phthalate esters in wheat grains[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 250: 1-7.
- [7] 梁浩花, 王亚娟, 陶红, 等. 银川市东郊设施蔬菜基地土壤中邻苯二甲酸酯污染特征及健康风险评价[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(9): 3703-3713. LIANG Hao-hua, WANG Ya-juan, TAO Hong, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of phthalates in soil from the eastern suburb of Yinchuan facility vegetable base[J]. *Environmental Science*, 2018, 38(9): 3703-3713.
- [8] Wang J, Lv S, Zhang M, et al. Effects of plastic film residues on occurrence of phthalates and microbial activity in soils[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 171-177.
- [9] Li 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.
- [10] 王荷萍. 浅谈塑料助剂——增塑剂的特点与性质[J]. *图书情报导刊*, 2009, 19(4): 216-217. WANG He-ping. Characteristics and properties of plastic additives and plasticizers[J]. *Journal of Library and Information Science*, 2009, 19(4): 216-217.
- [11] Labagnara D, Patrucco M, Rossetti P, et al. Predictive assessment of the asbestos content in the Western Italian Alps: An essential tool for an effective approach to risk analysis and management in tunneling operations and muck reuse[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, 70(2): 857-868.
- [12] 沈秋婷, 郑雄, 陈银广. 增塑剂DEHP生物毒性及控制策略的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(增刊1): 111-118. SHEN Qiu-ting, ZHENG Xiong, CHEN Yin-guang. Research progress of plasticizer DEHP biotoxicity and control strategy[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 39(Suppl 1): 111-118.
- [13] 高海涛, 李瑞仙, 邸倩南, 等. 我国人群邻苯二甲酸酯类的暴露水平及风险[J]. *癌变·畸变·突变*, 2017(29): 475. GAO Hai-tao, LI Rui-xian, DI Qian-nan, et al. Exposure level and risk of phthalates in Chinese population[J]. *Carcinogenesis, Teratogenesis & Mutagenesis* 2017(29): 475.
- [14] Cheng J, Liu Y, Wan Q, et al. Degradation of dibutyl phthalate in two contrasting agricultural soils and its long-term effects on soil microbial community[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 640/641(1): 821.
- [15] 宋雪英, 崔小维, 李嘉康. 二甲酸酯类塑化剂的土壤生态毒理学研究进展[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(11): 1885-1890. SONG Xue-ying, CUI Xiao-wei, LI Jia-kang. Progress in soil ecotoxicology of diformate plasticizers[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(11): 1885-1890.
- [16] 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.
- [17] 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 & Health*, 2013, 35(4): 465-476.
- [18] Mo C H, Cai Q Y, Li Y H, et al. Occurrence of priority organic pollutants in the fertilizers, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 1208-1213.
- [19] Zhang Z M, Zhang H H, Zhang J, et al. Occurrence, distribution, and ecological risks of phthalate esters in the seawater and sediment of Changjiang River Estuary and its adjacent area[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 619/620: 93-102.
- [20] Chen Y, Wu C, Zhang H, et al. Empirical estimation of pollution load and contamination levels of phthalate esters in agricultural soils from plastic film mulching in China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, 70: 239-247.
- [21] 中华人民共和国统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2018. Statistics Bureau of the People's Republic of China. China statistical yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2018.
- [22] 于宏伟, 张惠珍, 顾丹丹, 等. 食品保鲜袋用聚乙烯变温红外光谱研究[J]. *精细石油化工进展*, 2014, 15(5): 55-58. YU Hong-wei, ZHANG Hui-zhen, GU Dan-dan, et al. Study on the infrared spectrum of polythene with variable temperature in food preservation bag[J]. *Advances in Fine Petrochemicals*, 2014, 15(5): 55-58.
- [23] 邹俊, 李芷, 张竞, 等. 生物可降解聚(对苯二甲酸丁二酯/己二酸丁二酯)共聚酯的合成与表征[J]. *江苏科技大学学报: 自然科学版*, 2013, 27(3): 289-294. ZOU Jun, LI Zhi, ZHANG Jing, et al. Synthesis and characterization of the biodegradable poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters[J]. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology: Natural Science*, 2013, 27(3): 289-294.
- [24] 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, 180: 265-273.
- [25] 傅小伟. 蔬菜DEHP污染状况及污染成因研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2012. FU Xiao-wei. DEHP contamination of vegetables and the influence factors corresponding various pollution sources[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2012.
- [26] 冯欢, 何文清, 张凤华, 等. 生物降解地膜性能及对棉花产量的影响评价研究[J]. *生态环境学报*, 2019, 28(3): 580-586. FENG Huan, HE Wen-qing, ZHANG Feng-hua, et al. Evaluation of biodegradable plastic film performance and its effect on cotton yield[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(3): 580-586.
- [27] 苏海英, 宝哲, 刘勤, 等. 新疆加工番茄应用PBAT全生物降解地膜可行性[J]. *农业资源与环境学报*, 2020, 37(4): 615-622. SU Hai-ying, BAO Zhe, LIU Qin, et al. Degradation of biodegradable mulch film and its effect on the yield of processing tomatoes in the Xinjiang region[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(4): 615-622.
- [28] 吴思, 高维常, 蔡凯, 等. PBAT生物降解地膜降解特征对不同土壤水分的响应[J]. *灌溉排水学报*, 2020, 39(6): 45-52. WU Si, GAO Wei-chang, CAI Kai, et al. Response of degradation characteristics of PBAT biodegradable plastic film to different soil moisture[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2020, 39(6): 45-52.
- [29] 张凯, 孙红文. (可降解)微塑料颗粒吸附有机污染物及其生物

- 有效性的影响[J]. 环境化学, 2018, 37(3):375-382. ZHANG Kai, SUN Hong-wei. Adsorption of organic pollutants on (degradable) micro-plastics and the influence on their bioavailability[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(3):375-382.
- [30] Li C, Moore-Kucera J, Lee J, et al. Effects of biodegradable mulch on soil quality[J]. *Applied Soil Ecology*, 2014, 79:59-69.
- [31] Sintim H Y, Bandopadhyay S, English M E, et al. Four years of continuous use of soil-biodegradable plastic mulch: Impact on soil and groundwater quality[J]. *Geoderma*, 2021, 381:114665.
- [32] Lanciotti R, Gianotti A, Patrignani F, et al. Use of natural aroma compounds to improve shelf-life and safety of minimally processed fruits [J]. *Trends in Food Science & Technology*. 2004 15(3/4):201-208.
- [33] 金胜利, 火玉洁, 张光全, 等. 四种规格地膜使用后废膜回收试验结果初报[J]. 农业科技与信息, 2014(17):38-39. JIN Sheng-li, HUO Yu-jie, ZHANG Guang-quan, et al. Test results of waste film recovery after using plastic film of four specifications[J]. *Agricultural Science-Technology and Information*, 2014(17):38-39.
- [34] 闫发旭, 程兴田. 废旧地膜回收利用现状及研究[J]. 农业机械, 2011(9):96-98. YAN Fa-xu, CHENG Xing-tian. Situation and research on the recovery of waste plastic film[J]. *Agricultural Machinery*, 2011(9):96-98.
- [35] 李真, 何文清, 刘恩科, 等. 聚乙烯地膜降解过程与机理研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2):268-275. LI Zhen, HE Wen-qing, LIU En-ke, et al. Research progress on degradation process and mechanism of polyethylene mulch[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2):268-275.
- [36] 朱丹尼, 邹胜章, 周长松. 岩溶高原区农业地膜中邻苯二甲酸二乙基己酯的释放及其对覆膜土壤的影响[J]. 盐矿测试, 2019, 38(3):297-304. ZHU Dan-ni, ZOU Sheng-zhang, ZHOU Chang-song. Release of Di-(2-ethylhexyl) phthalate from agricultural mulch and its effect on mulching soil in karst plateau region[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(3):297-304.
- [37] Zhu F, Zhu C, Doyle E, et al. Fate of di(2ethylhexyl) phthalate in different soils and associated bacterial community changes[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 637/638:460-469.