

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¹, 李 彬¹, 梁金明², 彭四清¹, 张天彬¹, 唐 超³, 梁文立², 杨国义^{1*}

(1.广东省生态环境与土壤研究所, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650; 2.中山市农业科技推广中心, 广东 中山 528400; 3.山东能源淄博矿业集团陕西正通煤业有限公司, 陕西 咸阳 713699)

摘 要:在广东省汕头市蔬菜产区共采集 63 个表层土壤样品和 26 个蔬菜样品, 采用 GC-FID 检测方法分析了样品中被美国国家环保署(EPA)优先控制的 6 种邻苯二甲酸酯(PAEs)化合物含量, 并对其污染分布、污染程度进行了评价。结果表明, 汕头市蔬菜产区土壤样品中 6 种 PAEs 化合物总浓度(Σ PAEs)范围为 0.018~9.303 mg·kg⁻¹, 平均含量为 0.721 mg·kg⁻¹, 检出率为 100%, 5 个蔬菜产区土壤中 Σ PAEs 的平均含量大小顺序依次为潮阳区>龙湖区>澄海区>潮南区>金平区, 与美国土壤 6 种优控的 PAEs 控制标准相比, 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)和邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)含量均超过控制标准, 超标率分别为 38.1%、6.3%、6.3%和 3.2%。蔬菜样品中 Σ PAEs 含量范围为 0.454~19.193 mg·kg⁻¹, 平均含量 7.158 mg·kg⁻¹, 不同产区蔬菜中 Σ PAEs 的平均含量顺序依次为潮阳区>澄海区>潮南区>金平区>龙湖区, 潮阳区和潮南区蔬菜中 DBP 含量均高于美国和欧洲建议标准, 存在健康风险。DBP 在土壤-蔬菜样品中占 Σ PAEs 总量的百分比较高, 是汕头市 PAEs 污染物的主要组成部分; 蔬菜-土壤中的 Σ PAEs、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)存在显著正相关性, Pearson 相关系数(r)分别为 0.7($P=0.016$)、0.825($P=0.002$)和 0.813($P=0.002$)。不同蔬菜对土壤中 6 种 PAEs 化合物的富集能力存在明显差异, 但对 Σ PAEs 的富集系数均大于 1。因此, 在蔬菜产区土壤质量评价过程中, 应重视蔬菜自身特性对 PAEs 吸收和富集的影响。

关键词:邻苯二甲酸酯; 土壤; 蔬菜; 污染分布; 生物富集

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)10-1889-08 doi:10.11654/jaes.2015.10.008

Distribution Characteristics of Phthalic Acid Esters in Soils and Vegetables in Vegetable Producing Areas of Shantou City, China

WU Shan¹, LI Bin¹, LIANG Jin-ming², PENG Si-qing¹, ZHANG Tian-bin¹, TANG Chao³, LIANG Wen-li², YANG Guo-yi^{1*}

(1. Guangdong Key Laboratory of Agricultural Environment Pollution Integrated Control, Guangdong Institute of Eco-Environmental and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. Zhongshan Agricultural Science and Technology Promotion Center, Zhongshan 528400, China; 3. Shandong Energy Zibo Mining Group, Shaanxi Zhengtong Coal Co.Ltd, Xianyang 713699, China)

Abstract: Phthalic acid esters (PAEs) are widely-used plasticizers and have become primary risk pollutants. In this study, 63 topsoil and 26 agricultural product samples were collected from vegetable producing areas of Shantou City, Guangdong Province, China, to investigate and assess the pollution level and distribution characteristics of PAEs in soils and vegetables. The content of total PAEs (Σ PAEs) in soils ranged from 0.018 to 9.303 mg·kg⁻¹ and averaged 0.721 mg·kg⁻¹, with the detection rate of 100%. Average Σ PAEs in soils of Shantou City decreased in order of Chaoyang>Longhu>Denghai>Chaonan>Jinping. The content of dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), di-n-butyl phthalate (DBP) and butyl benzyl phthalate (BBP) in soils exceeded the U.S. EPA control limits of PAEs in American soil by 38.1%, 6.3%, 6.3% and 3.2%, respectively. The content of Σ PAEs in vegetables ranged from 0.454 to 19.193 mg·kg⁻¹, with an average of 7.158 mg·kg⁻¹. The pollution potential of PAEs in vegetables in Shantou City was in order of Chaoyang>Denghai>Chaonan>Jinping>

收稿日期:2015-04-27

基金项目:国家自然科学基金(41301561);广东省科技计划项目(2013B030700003, 2013B020700007);广东省科学院优秀青年科技人才基金项目(rcjj201302);中山市科技项目(2013A3FC0233)

作者简介:吴 山(1984—),男,博士,助理研究员,主要研究方向为土壤污染修复。E-mail:wushan@soil.gd.cn

* 通信作者:杨国义 E-mail:gyyang@soil.cn

Longhu. The DBP concentrations in vegetables in Chaoyang and Chaonan districts were higher than the standards suggested by USA and Europe, thus posing high health risk. DBP was the highest percentage of PAEs in both agricultural soils and vegetables in Shantou City, thus a main component of PAE pollution. The Σ PAEs, DEHP and di-n-octyl phthalate (DnOP) in vegetables revealed significantly positive correlation with those in soils, with Pearson coefficients(r) being 0.7($P=0.016$), 0.825($P=0.002$) and 0.813($P=0.002$), respectively. Although the accumulation of single PAE compound was different among various vegetables, the Σ PAEs bioconcentration factors were above 1 for all vegetables investigated. Therefore, the accumulation characteristic of PAEs in vegetables should be fully considered when assessing the quality of vegetable soils.

Keywords: phthalic acid esters (PAEs); soil; vegetable; pollution distribution; bioaccumulation

邻苯二甲酸酯(Phthalic acid esters, PAEs)作为一类重要的人工合成有机物被广泛应用于塑料、化妆品、农药载体及涂料等行业^[1-2]。研究表明^[3], PAEs 能在环境中稳定、持久存在, 并且具有生物累积性、半挥发性和高毒性, 可进入食物链干扰动物和人体正常的内分泌功能, 长期积累会导致畸形、癌变, 对人类健康和环境造成严重危害。目前, PAEs 已成为全球性的环境污染物质, 在土壤、空气、水体、底泥和食品中^[4-10]都被检测出。美国国家环保总局(EPA)已将 PAEs 中的 6 种列为优先控制的有毒污染物。

近年来, 国内外学者对农田土壤中 PAEs 成分的系统性或区域性做了许多研究^[11-15], 但是对于不同产区土壤和不同种类蔬菜中 PAEs 污染情况, 以及蔬菜-土壤二者之间 PAEs 含量相关性的研究还较少。汕头市位于广东省东部, 作为中国的经济特区之一和著名的华侨之乡, 经济发达, 并享有“蔬菜王国”的盛誉, 四季均有优质时令蔬菜应市, 是广东省重要的蔬菜产区。本研究在汕头市蔬菜主产区采集了表层土壤和蔬菜样品, 测定了 EPA 规定优先监测的 6 种 PAE 化合物含量, 摸清汕头市蔬菜产区土壤和蔬菜中 PAEs 污染现状, 并探究不同 PAEs 单体化合物在蔬菜-土壤系统间的相关性和蔬菜可食用部分对土壤中 PAEs 生物富集能力的大小, 以期对蔬菜基地土壤环境质量评价和蔬菜质量安全风险防控提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

根据汕头市的土壤类型和农业生产布局等因素来确定采样点。采样点分布在全市面积较大、有代表性的蔬菜产区, 每个采样点采集由 5 个点组成的土壤混合样, 四分法留取 0.5 kg 土样装入棕色玻璃瓶中, 共计 63 个土壤表层样品(0~20 cm)。采集回的土壤样品保存于冰箱备用。

蔬菜样品采集在蔬菜收获盛期进行, 采样点与土

壤采样点保持一致, 采集部位为蔬菜可食用部分。分别采集小白菜、春菜、芥蓝、白菜、油菜、菜花和生菜等菜叶部分以及黄瓜、角瓜、秋瓜等果实部分, 共采集 11 种蔬菜样品 26 个, 每个样品采集 2 kg 左右, 装入布袋迅速带回实验室进行分析测试。

1.2 试剂

有机溶剂二氯甲烷、丙酮等均为分析纯, 经过全玻璃蒸馏系统二次蒸馏, 经色谱检验无杂峰。正己烷、甲醇为色谱纯。层析用硅胶(80~100 目)依次用二氯甲烷和甲醇进行索氏抽提各 12 h, 于 130~140 °C 烘 4 h 后, 保存。氧化铝(100~200 目)在马福炉内于 250 °C 烘 12 h, 冷却后保存备用。无水硫酸钠(分析纯)于 450 °C 马福炉中灼烧 6 h, 冷却后保存备用。6 种 PAEs 标样(PT806121M)质量浓度为 1 mg·mL⁻¹, 全部购自 Chem Service 公司, 主要环境参数如表 1 所示。苯甲酸苯甲酯为实验内标物(纯品), 回收率指示物(纯品)为间苯二甲酸二苯酯。

1.3 样品处理

将冷冻保存的土样在室温条件下风干, 研磨过 60 目筛后保存于磨口瓶中。取土壤样品 20 g 于索氏抽滤筒中, 在 250 mL 平底烧瓶中加入 200 mL 二氯甲烷, 2 g 活化铜片, 在水浴锅上连续提取 48 h; 提取液在旋转蒸发器上浓缩到 1 mL 后, 加入 10 mL 正己烷继续浓缩至 1~2 mL; 过硅胶/氧化铝($H/H=2:1$)层析柱, 采用正己烷湿法装柱, 用 40 mL 丙酮/正己烷($V/V=2:8$)淋洗出邻苯二甲酸酯; 收集全部洗脱液旋转蒸发至 0.2 mL, 并加入内标物进行定量分析, 整个过程持续通入高纯氮气。

蔬菜样品先用自来水洗净, 再用双蒸水冲洗, 切碎, 用冻干机冻干, 玛瑙研钵磨细, 后处理同土壤。

1.4 测定条件

采用 SHIMADZU GC-2010 气相色谱仪(岛津公司), 火焰光度检测器(FID), DB-5 弹性石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)(J&WCo, USA)。载气与

表 1 6 种 PAEs 类化合物主要环境参数及在美国土壤中的控制标准与治理标准

Table 1 Main environmental parameters of PAEs and their allowable concentrations and cleanup goals in soils of USA

化合物	缩写	相对分子质量	水中溶解度 / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	正辛醇-水分配系数 K_{ow}	控制标准/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	推荐土壤治理标准/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	194.19	5000(20 ℃)	17.4	0.02	2
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	222.24	896(25 ℃)	142	0.07	7.1
邻苯二甲酸二正丁酯	DBP	278.35	13(25 ℃)	1.70E+05	0.08	8.1
邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	312	2.9(25 ℃)	1.70E+03	1.22	50
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	390.56	0.4(25 ℃)	2.00E+09	4.35	50
邻苯二甲酸二正辛酯	DnOP	390.56	3.0(25 ℃)	3.60E+09	1.2	50

补充气均为 N₂(纯度>99.999 5%),不分流进样,进样口温度 250 ℃,进样量 1 μL ,柱流量 2.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测器温度 310 ℃。柱温箱程序升温:初始温度 100 ℃,保留 5 min,以 6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 290 ℃,保持 10 min。配制 PAEs 化合物标样标准工作曲线,分别为 0、100、500、1000、5000 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。通过标准物质的相对保留时间差异对 PAEs 化合物进行定性,以内标法峰面积定量样品中 PAEs 单个化合物含量。

1.5 质量控制与保证

试验过程杜绝使用任何塑料制品,所有玻璃仪器经铬酸洗液浸泡,蒸馏水洗涤和有机溶剂淋洗后烘干备用,所有有机溶剂经全玻璃系统二次重蒸。样品分析前做仪器程序空白,加标空白、加标基质样和平行样分析。按照 1.3 处理步骤,加入 16 种 PAEs 化合物混标 0.1 mg,进行空白添加回收率试验,结果 6 种 EPA 优控化合物的回收率为 78.7%~97%(RSD<6.87%);进行加标基质样回收率试验中,6 种 EPA 优控化合物的回收率为 84.3%~115.9%(RSD<8.51%)。每一批次 14 个样品中均加入间苯二甲酸二苯酯作为回收率指示物来监控分析过程,结果样品中间苯二甲酸二苯酯的回收率为 84.42%~101.65%(RSD<6.54%)。仅有少量 DBP 和 DMP 在仪器程序空白中被检测出来,但对样品中 DBP 和 DMP 的含量数据已经进行了合理的矫正处理,并已扣除了空白数据。

1.6 数据处理

使用 SPSS 17.0 对数据进行 K-S test 正态统计分析,并采用 Duncan 法对多个不同处理间数据进行差异显著性检验($\alpha=0.05$);对土壤-蔬菜中 PAEs 含量进行双变量相关分析,以 Pearson 系数评价其相关性,并对蔬菜-菜地土壤中 PAEs 含量进行回归分析。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按“ $\leq$ 检出限”表示,参加统计时按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 汕头市蔬菜产区土壤中 PAEs 含量和分布特征

汕头市蔬菜产区土壤样品中,6 种邻苯二甲酸酯累计含量(ΣPAEs)范围为 0.018~9.303 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 0.721 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为 100%(表 2)。通过 K-S test 分析发现,采样区土壤 ΣPAEs 的 P 值均小于 0.05,含量数据不符合正态分布,很可能是由于人类活动导致了土壤中 PAEs 富集,使概率分布偏移。5 个不同产区土壤中 ΣPAEs 的平均含量顺序为潮阳区(1.694 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>龙湖区(1.432 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>澄海区(0.254 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>潮南区(0.178 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>金平区(0.128 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),潮汕蔬菜产区土壤中 ΣPAEs 含量显著高于潮南区和金平区,而其他区土壤间 ΣPAEs 差异并不显著(表 3)。

表 2 汕头市蔬菜产区土壤中 PAEs 含量与检出率

Table 2 Concentrations and detection rates of PAEs in soils in vegetable-producing areas of Shantou City

项目	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP	ΣPAEs
范围/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	nd~0.087	nd~0.354	nd~7.652	nd~2.833	0.001~4.197	nd~0.323	0.018~9.303
算数平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.019	0.023	0.361	0.129	0.157	0.031	0.721
标准差/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.017	0.059	1.481	0.405	0.522	0.051	1.916
变异系数	0.895	2.565	4.102	3.140	3.325	1.645	2.657
检出率/%	96.8	98.4	42.9	92.1	100	95.2	100
超标率/%	38.1	6.3	6.3	3.2	0	0	

表3 汕头市不同蔬菜产区土壤中 PAEs 含量与检出率

Table 3 Concentrations and detection rates of PAEs in soils in different vegetable-producing areas of Shantou City

土壤(样品数)	项目	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP	ΣPAEs
金平区(4)	<i>R</i>	0.015~0.023	nd~0.017	nd~0.013	0.001~0.015	0.059~0.095	0.004~0.020	0.091~0.148
	<i>M</i>	0.020±0.003ab	0.008±0.007a	0.004±0.006a	0.007±0.006a	0.076±0.016a	0.013±0.008b	0.128±0.026b
	检出率/%	100	75	75	100	100	100	100
龙湖区(7)	<i>R</i>	0.002~0.085	0.003~0.040	nd~7.650	0.005~0.492	0.043~0.344	0.017~0.068	0.114~8.446
	<i>M</i>	0.029±0.028a	0.014±0.015a	1.101±2.888a	0.121±0.189a	0.135±0.1a	0.033±0.021ab	1.432±3.098ab
	检出率/%	100	100	71.4	100	100	100	100
潮阳区(16)	<i>R</i>	0.001~0.087	0.003~0.354	nd~7.652	0.004~2.833	0.004~4.197	0.011~0.323	0.044~9.303
	<i>M</i>	0.025±0.022a	0.046±0.100a	0.936±2.185a	0.256±0.696a	0.366±1.026a	0.066±0.089a	1.694±3.034a
	检出率/%	100	100	62.5	100	100	100	100
澄海区(18)	<i>R</i>	0.005~0.028	0.001~0.033	nd~0.029	nd~1.280	0.005~0.227	nd~0.090	0.036~1.420
	<i>M</i>	0.015±0.006ab	0.01±0.009a	0.003±0.007a	0.108±0.312a	0.095±0.052a	0.022±0.023ab	0.254±0.319ab
	检出率/%	100	100	33.3	83.3	100	88.9	100
潮南区(18)	<i>R</i>	nd~0.039	0.001~0.238	nd~0.005	nd~0.82	0.001~0.138	nd~0.029	0.018~0.943
	<i>M</i>	0.013±0.012b	0.023±0.057a	0.001±0.002a	0.069±0.192a	0.059±0.042a	0.014±0.009b	0.178±0.22b
	检出率/%	88.9	100	16.7	88.9	100	94.4	100

注:nd为未检测出 Not detected(%);*R*:范围 Range($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);*M*为平均值±标准差 Mean±SD($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);同列中不同小写字母表示差异显著($P<0.05$),下同。Different small letters within a column mean significant difference at the 0.05 level. The same below.

由表3可知,土壤中各PAEs单体含量呈现不同的特征,而5个种植区土壤中6种PAEs的含量既存在一定相似性又呈现某些差异。DMP含量范围为nd~0.087 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为0.019 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为96.8%,龙湖区和潮阳区土壤中DMP含量显著高于潮南区;DnOP含量范围为nd~0.323 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为0.031 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为95.2%,潮阳区土壤中DnOP含量显著高于潮南区和金平区;DEP含量范围为nd~0.354 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为0.023 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为98.4%,不同蔬菜产区DEP含量差异不显著;DBP含量为nd~7.652 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为0.361 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为42.9%,不同蔬菜产区DBP含量差异均不显著;BBP含量范围为nd~2.833 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为0.129 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为92.1%,不同蔬菜产区BBP含量差异均不显著;DEHP含量范围为0.001~4.197 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为0.157 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为100%,不同蔬菜产区DEHP含量差异也均不显著。

由图1可知,汕头市蔬菜土壤样品中PAEs以DBP(50.1%)和DEHP(21.8%)为主,二者之和占到ΣPAEs总量的71.9%。但不同产区土壤中PAEs的百分含量分布呈现不同特征。其中,潮阳和潮南区土壤样品中PAEs均以DBP和DEHP为主,澄海和潮南区以BBP和DEHP为主,金平区土壤样品中则以DEHP和DMP为主。

研究表明^[15-16],农业土壤中的PAEs主要来源于污泥农用、化肥、粪肥和农药的施用,以及堆积的农田塑料薄膜和塑料废品等长期受雨水浸淋对土壤造成的污染。汕头市潮阳区贵屿镇是世界上最大的电子产品拆卸处理集散地,在电子垃圾(或塑料)的拆解、酸洗不合理堆置等操作过程中各种污染物质以各种途径进入土壤中,造成了土壤中PAEs含量的累积;汕头市龙湖区人口密度较大,为了获得较高的产出,耕种户投入了大量的农膜、农药和化肥等农用物资。因此,这两处调查区域内蔬菜土壤中PAEs含量显著高于其他区域。

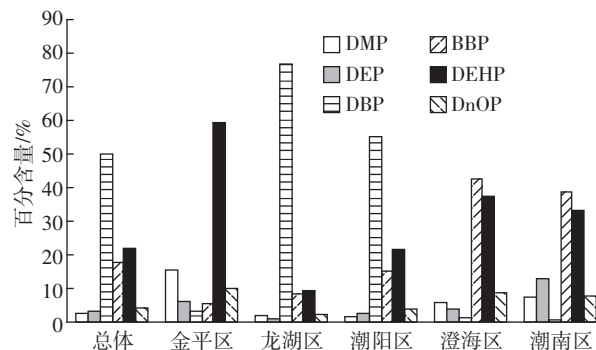


图1 汕头市不同种植区域土壤中PAEs化合物的百分含量
Figure 1 Percent proportions of individual PAE compound in soils in different districts of Shantou city

2.2 汕头市蔬菜产区蔬菜中 PAEs 含量和分布特征

汕头市蔬菜样品中 PAEs 的含量状况如表 4 所示,所采集的蔬菜种类见表 5。 Σ PAEs 含量范围为 0.454~19.193 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量 7.158 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,比较汕头市不同区域内蔬菜中 Σ PAEs 平均含量状况,其高低顺序依次为潮阳区(15.856 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>澄海区(10.179 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>潮南区(7.102 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>金平区(1.428 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>龙湖区(0.620 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),其中潮阳和澄海区蔬菜样品中 Σ PAEs 含量显著高于其他种植区。因此,潮阳蔬菜产区蔬菜-土壤中 PAEs 的含量均显著高于其他产区。

汕头市 5 个不同区域蔬菜样品中 6 种 PAEs 单体的含量均呈现显著性差异:DMP 含量范围为 0.201~5.292 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 1.266 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为 100%,澄海区蔬菜中 DMP 含量显著高于其他区域;DEP 含量范围为 0.001~9.305 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 1.775 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为 100%,澄海区蔬菜中 DEP 含量显著高于其他区域;DBP 含量为 nd~17.147 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 3.346 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为 46.2%,其中 DBP 在龙湖和澄海区蔬菜样品中均未检出,而潮阳区蔬菜中 DBP 含量显著高于其他区域;BBP 含量范围为 0.149~0.690 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 0.336 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为 100%,潮阳区和澄海区蔬菜中 BBP 含量显著高

于潮南和龙湖区域;DEHP 含量范围为 0.041~0.643 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 0.195 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为 100%,其中澄海区蔬菜中 DEHP 含量显著高于其他区域;DnOP 含量范围为 0.001~1.212 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 0.240 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为 100%,其中澄海区土壤中 DnOP 含量显著高于其他区域。

对比图 2 蔬菜样品中 6 种 PAEs 化合物含量所占的比重,汕头市整个种植区蔬菜样品中 DBP 的含量最高,占 6 种 PAEs 总量的 46.7%,其中:潮阳和潮南区蔬菜样品中 PAEs 单体均以 DBP 为主,分别占总

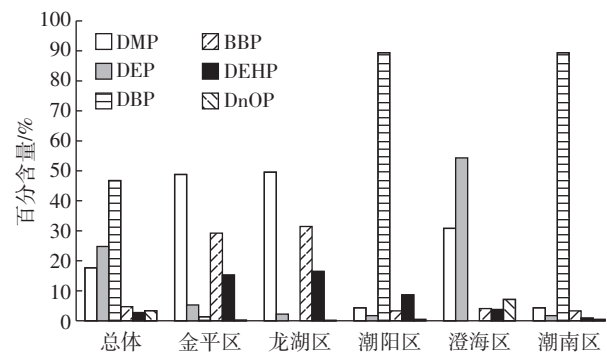


图 2 汕头市不同种植区域蔬菜中 PAEs 的百分含量

Figure 2 Percentage content of individual PAEs of vegetables in different districts from Shantou city

表 4 汕头市不同蔬菜产区蔬菜中 PAEs 含量与检出率

Table 4 Concentrations and detection rates of PAEs in vegetables in different areas of Shantou City

土壤(样品数)	项目	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP	Σ PAEs
总体(26)	R	0.201~5.292	0.001~9.305	nd~17.147	0.149~0.690	0.041~0.643	0.001~1.212	0.454~19.193
	M	1.266±1.482	1.775±2.864	3.346±5.045	0.336±0.160	0.195±0.164	0.240±0.370	7.158±5.694
	检出率/%	100	100	46.2	100	100	100	100
金平区(3)	R	0.605~0.792	0.060~0.090	nd~0.054	0.365~0.471	0.191~0.246	0.002~0.030	1.223~1.656
	M	0.697±0.094b	0.075±0.015b	0.019±0.030c	0.416±0.053a	0.218±0.028b	0.003±0.001b	1.428±0.217d
	检出率/%	100	100	100	100	100	100	100
龙湖区(5)	R	0.225~0.400	0.001~0.028	nd	0.149~0.248	0.078~0.130	0.001~0.002	0.454~0.809
	M	0.307±0.069b	0.014±0.011b	0±0	0.195±0.039b	0.102±0.02bc	0.001±0.001b	0.620±0.140d
	检出率/%	100	100	0	100	100	100	100
潮阳区(3)	R	0.497~0.831	0.195~0.329	10.268~17.147	0.379~0.633	0.100~0.166	0.052~0.087	11.492~19.193
	M	0.686±0.172b	0.271±0.068b	14.167±3.530a	0.523±0.130a	1.373±0.341bc	0.072±0.018b	15.856±3.952a
	检出率/%	100	100	100	100	100	100	100
澄海区(8)	R	1.447~5.292	2.562~9.305	nd	0.192~0.690	0.179~0.643	0.338~1.212	4.718~17.141
	M	3.137±1.402a	5.526±2.459a	0±0	0.411±0.182a	0.383±0.169a	0.722±0.319a	10.179±4.531b
	检出率/%	100	100	0	100	100	100	100
潮南区(7)	R	0.201~0.437	0.078~0.172	4.175~9.032	0.155~0.334	0.041~0.088	0.021~0.046	4.67~10.108
	M	0.306±0.085b	0.120±0.034b	6.347±1.750b	0.235±0.064b	0.062±0.017c	0.032±0.009b	7.102±1.959bc
	检出率/%	100	100	100	100	100	100	100

表5 各种蔬菜食用部位对 PAEs 富集系数
Table 5 Bioconcentration factors of PAEs by different vegetables

种类(样品数)	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP	ΣPAEs
小白菜(4)	2.06	1.83	3.21	1.20	1.42	0.30	2.73
春菜(3)	1.56	0.80	3.14	2.40	1.56	0.30	2.26
芥蓝(5)	4.25	3.21	1.53	3.00	3.15	1.55	6.96
白菜(2)	2.21	1.80	1.11	2.60	1.00	0.10	1.23
油菜(2)	2.76	2.00	6.87	0.20	0.70	0.30	1.59
菜花(1)	5.49	5.78	—	4.89	4.40	1.54	1.86
生菜(1)	6.18	3.87	—	3.41	4.02	2.16	2.46
黄瓜(4)	1.76	2.78	5.01	3.51	1.89	0.40	6.29
角瓜(2)	7.56	4.78	—	1.12	1.48	2.34	3.19
秋瓜(1)	1.01	4.28	5.41	2.94	1.71	0.80	1.68
萝卜(1)	8.02	5.07	—	2.97	2.60	1.62	6.23

注:—表示蔬菜-土壤中均未检出。Not detected in soil-vegetable samples.

量的 89.3%和 89.4%;金平和龙湖区蔬菜中的 PAEs 以 DMP 为主,分别占总量的 48.8%和 49.5%;澄海区蔬菜则以 DEP 含量为主,占总量的 54.3%。因此,汕头市整个种植区蔬菜样品中 PAEs 单体化合物含量以 DBP 为主,但所占比重在不同种植区中均不同。

2.3 汕头市蔬菜产区蔬菜中 PAEs 含量富集状况

PAEs 在土壤-植物体系中迁移的难易程度可以用生物富集系数(BCF)来评价,也是植物将有机物吸收转移到体内能力大小的评价指标^[18-21]。有研究表明,PAEs 的相对分子量较大,结构复杂,水溶性低,不易被生物降解,容易在土壤中残留,有更多的机会被植物吸收,且进入植物体内不易被代谢分解,因而表现出较强的生物富集性^[6]。本研究利用生物富集系数(蔬菜食用部分 PAEs 平均含量/土壤中 PAEs 含量)衡量 PAEs 由土壤到各种蔬菜可食用部位的迁移及富集的难易程度。结果如表 5 所示。

结果显示,各蔬菜可食用部分中 ΣPAEs 的富集系数范围为 1.23~6.96,最高为芥蓝叶;DMP 的富集系数范围为 1.01~8.02,萝卜最高;DEP 的富集系数范围为 0.80~5.78,春菜叶的富集系数小于 1,最高为菜花;DBP 的富集系数范围为 nd~6.87,油菜中 DBP 的富集系数最高,由于 DBP 的含量比较低,使得在一部分蔬菜-土壤中均未检出;BBP 的富集系数范围为 0.20~4.89,最高为菜花;DEHP 的富集系数范围为 0.70~4.40,最高为菜花;DnOP 的富集系数范围为 0.10~2.34,最高为角瓜。由此可见,各类蔬菜可食用部分对 PAEs 化合物的富集系数差异较大,而富集系数的差异意味着各类蔬菜对 PAEs 单体的吸收、富集特征不同,但是不同蔬菜可食用部位对 ΣPAEs 的富集系数

均大于 1,说明邻苯二甲酸酯类具有很强的生物有效性,易于被蔬菜食用部分吸收、富集。

2.4 蔬菜产区土壤-蔬菜 PAEs 含量的相关性分析

对蔬菜和来自同一采样点土壤中的 PAEs 含量进行相关性分析,结果表明,蔬菜-土壤中 ΣPAEs 的 Pearson 相关系数 $r=0.7(P=0.016)$,在 0.05 水平(双侧)上显著相关;二者的 PAEs 化合物中 DEHP 含量在 0.01 水平(双侧)上显著相关,相关系数 r 为 0.825 ($P=0.002$);DnOP 含量也在 0.01 水平(双侧)上显著相关, r 为 0.813 ($P=0.002$);但蔬菜-土壤二者中 DMP、DEP、DBP 和 BBP 的含量均不相关。蔬菜-土壤中 ΣPAEs、DEHP 和 DnOP 含量均存在一定的线性共变趋势(图 3),其中蔬菜中 ΣPAEs 的含量高于 DEHP 和 DnOP 的含量。崔明明等^[20]也证实了花生籽粒和土壤中的 PAEs 含量间具有一定的相关性,其中 ΣPAEs、DBP、DEHP 的 Pearson 相关系数分别为 0.79、0.75 和 0.51 ($P<0.01$)。甘家安等^[21]用盆栽实验研究 DEP 和 DEHP 在土壤-西葫芦中的迁移规律,结果证实西葫芦根部和叶片部 DEP 和 DEHP 含量与土壤污染浓度成正比。

2.5 汕头市土壤-蔬菜中 PAEs 含量的污染状况

研究表明^[13-14,22],汕头市蔬菜产区土壤中 ΣPAEs 的含量与珠三角其他城市相比,低于广州、深圳等地区蔬菜基地土壤,但是高于东莞和广东省典型区域的农业土壤($0.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);与全国其他城市相比,汕头市蔬菜产区土壤中 PAEs 含量低于全国平均值($3.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。参照美国 PAEs 化合物的控制标准和治理标准(表 1)来分析汕头市蔬菜产区土壤中 PAEs 的污染状况表明:本次调查的 63 个土壤表层样品中,分别

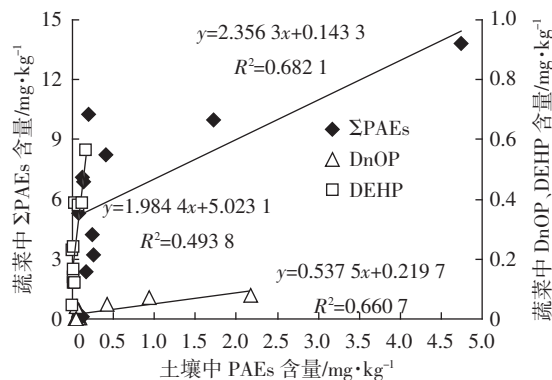


图3 蔬菜-土壤中 PAEs 的回归曲线

Figure 3 Regression of concentrations of PAEs in vegetables and soils

有 24 个样品 DMP 含量超过 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的控制标准,超标率 38.1%;4 个样品的 DEP 含量超过 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的控制标准,超标率 6.3%;4 个样品的 DBP 含量超过 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的控制标准,超标率 6.3%;2 个样品的 BBP 含量超过 $1.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的控制标准,超标率 3.2%,其他 PAEs 单体含量未超过控制标准。但 6 种 PAEs 化合物的含量均低于美国土壤 PAEs 治理标准。

目前国内外并没有食品 PAEs 含量控制标准,欧洲经济共同体食品科学委员会警告^[23],人体每日对 PAEs 化合物的摄入量不得超过 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体质量。EPA 指出^[20],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。美国环境健康危害评估办公室(OEHHA)则建议,人体每日允许的 DEHP 最大摄入量为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体质量。若 Σ PAEs、DBP 和 DEHP 全部来自蔬菜,若按成人体重 60 kg 计算,每人每天摄入新鲜蔬菜 0.5 kg ,则蔬菜中的 Σ PAEs、DBP 和 DEHP 分别应该低于 36 、 1.2 、 $6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。照此标准,汕头市蔬菜中 DBP 高于该限制值,但主要分布在潮阳和潮南区。

由表 2 可知,DBP 和 DEHP 是汕头市蔬菜产区土壤中最主要的 PAEs 污染物,可能与农用薄膜中 DEHP 和 DBP 是增塑剂的主要成分有关。由于 DBP 和 DEHP 的分子量较大,水溶性较低,辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)较大,易被土壤吸附,活动性较差,不易被生物降解或通过其他途径消失,易在土壤中累积^[13-15];而 DMP、DEP 等短链 PAEs 化合物的辛醇-水分配系数较小,易被生物降解,难以在作物体内存留,有更多的机会被植物吸收。黄慧娟等^[24]认为土壤中的 PAEs 会被蔬菜根系吸收并向地上部运移,而且 DEP 和 DEHP 较难

被蔬菜植物体降解或代谢而在植物体内累积,有较强的生物富集性,表 5 中较高的 PAEs 富集系数也证明了蔬菜对 PAEs 较强的吸收能力。

目前我国对于蔬菜基地的环境质量评价一般以《土壤环境质量标准(修订版)》或美国 EPA 对 PAEs 化合物的控制标准为依据,并未考虑各种蔬菜对土壤 PAEs 吸收、积累能力的差异,单以土壤中的 PAEs 含量作为蔬菜基地土壤 PAEs 污染评价基准,其结果往往有悖于实际情况。而本次研究证实了土壤中 PAEs 含量处于安全级,但蔬菜 PAEs 含量却超标的情况。因此,对于蔬菜基地土壤环境的评价而言,如果能引入基于生物学的 PAEs 评价方法^[18],对于提高评价可靠性将产生积极意义。

3 结论

(1)汕头市 63 个蔬菜产区土壤样品中 6 种 PAEs 含量与美国优控的 6 种 PAEs 化合物的控制标准相比,DMP、DEP、DBP 和 BBP 含量均超过控制标准,说明汕头市蔬菜产区土壤已受到不同程度的 PAEs 污染,其中 DBP 和 DEHP 为污染物的主要组成部分。不同蔬菜产区土壤中 Σ PAEs 的平均含量顺序为潮阳区>龙湖区>澄海区>潮南区>金平区。

(2)汕头市 26 个蔬菜样品中 PAEs 污染物以 DBP 为主。潮阳和澄海区蔬菜中 Σ PAEs 含量显著高于其他 3 个种植区。全市蔬菜中 DBP 含量均高于美国和欧洲建议标准,存在一定的健康风险。

(3)不同种类蔬菜的可食用部位对 Σ PAEs 的富集系数均大于 1,表明对 PAEs 具有较高的吸收富集能力。 Σ PAEs、DEHP 和 DnOP 在蔬菜-土壤系统中存在一定的相关关系。

参考文献:

- [1] Zheng X X, Zhang B T, Teng Y. Distribution of phthalate acid esters in lakes of Beijing and its relationship with anthropogenic activities[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 476/477: 107-113.
- [2] 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.
- [3] Yuan K, Yu B M, Kwai C C, et al. Risk assessment of human exposure to bioaccessible phthalate esters via indoor dust around the Pearl River Delta[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(15): 8422-8430.
- [4] Guo Y, Zhang Z F, Liu L Y, et al. Occurrence and profiles of phthalates in foodstuffs from China and their implications for human exposure[J]. *Agric Food Chem*, 2012, 60(27): 6913-6919.
- [5] Zeng F, Cui K, Xie Z, et al. Phthalate esters(PAEs): Emerging organic

- contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(2):425-434.
- [6] 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.
- [7] Sun J, Huang J, Zhang A, et al. Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 248/249:142-149.
- [8] Zeng F, Cui K, Xie Z, et al. Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China[J]. *Environment International*, 2008, 34(3):372-380.
- [9] 莫测辉, 蔡全英, 吴启堂, 等. 城市污泥中有机污染物的研究进展[J]. 农业环境保护, 2001, 20(4):273-276.
- MO Ce-hui, CAI Quan-ying, WU Qi-tang, et al. Research advances on organic pollutants in municipal sludge[J]. *Agro-environmental Protection*, 2001, 20(4):273-276.
- [10] Liu H, Liang H, Liang Y, et al. Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: A case study at Jiangnan Plain, Central China[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(4):382-388.
- [11] Zeng F, Cui K, Xie Z, et al. Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3):1171-1178.
- [12] Mo C H, Cai Q Y, Tang S R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in vegetables from nine farms of the Pearl River Delta, South China[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2009, 56(2):181-189.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Vikelsøe J, Thomsen M, Carlsen L. Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils[J]. *Sci Total Environ*, 2002, 96(1-3):105-116.
- [17] 褚卓栋, 刘文菊, 肖亚兵, 等. 中草药种植区土壤及草药中重金属含量状况及评价[J]. 环境科学, 2010, 31(6):1601-1607.
- CHU Zhuo-dong, LIU Wen-ju, XIAO Ya-bing, et al. Survey and assessment of heavy metals in soils and herbal medicines from Chinese herbal medicine cultivated regions[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(6):1601-1607.
- [18] 窦 磊, 周永章, 高全洲, 等. 土壤环境中重金属生物有效性评价方法及其环境学意义[J]. 土壤通报, 2007, 38(3):576-583.
- DOU Lei, ZHOU Yong-zhang, GAO Quan-zhou, et al. Methods and environmental implications of measuring bioavailability of heavy metals in soil environment[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(3):576-583.
- [19] 宋广宇, 代静玉, 胡 锋. 邻苯二甲酸酯在不同类型土壤-植物系统中的累积特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(8):1502-1508.
- SONG Guang-yu, DAI Jing-yu, HU Feng. Accumulation of phthalic acid esters in different types of soil-plant systems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(8):1502-1508.
- [20] 崔明明, 王凯荣, 王琳琳, 等. 山东省花生主产区土壤和花生籽粒中邻苯二甲酸酯的分布特征[J]. 应用生态学报, 2013, 24(12):3523-3530.
- CUI Ming-ming, WANG Kai-rong, WANG Lin-lin, et al. Distribution characteristics of phthalic acid esters in soils and peanut kernels in main peanut producing areas of Shandong Province, China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(12):3523-3530.
- [21] 甘家安, 王西奎, 徐广通, 等. 酞酸酯在植物中的吸收和积累研究[J]. 环境科学, 1996, 17(5):87-88.
- GAN Jia-an, WANG Xi-kui, XU Guang-tong, et al. Absorption and accumulation of phthalic acid esters in plants[J]. *Environmental Science*, 1996, 17(5):87-88.
- [22] 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 phthalic acid esters in soils in typical cities of Pearl River Delta[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(1):128-133.
- [23] Balafas D, Shaw K J, Whitfield F B. Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials[J]. *Food Chemistry*, 1999, 65(3):279-287.
- [24] 黄慧娟, 蔡全英, 吕辉雄, 等. 土壤-蔬菜系统中邻苯二甲酸酯的研究进展[J]. 广东农业科学, 2011, 9(9):50-53.
- HUANG Hui-juan, CAI Quan-ying, LÜ Hui-xiong, et al. Progresses on phthalic acid esters in the soil-vegetable system[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2011, 9(9):50-53.