

瓜田土壤中邻苯二甲酸酯的污染特征及其健康风险评估

玛合巴丽·托乎塔尔汗^{1,2,3}, 张雁鸣^{1,2,3}, 沈琦^{1,2,3}, 古丽孜亚·吐尔斯别克^{1,2,3}, 何伟忠^{2,3}, 孔令明¹, 王成^{3,4}

(1. 新疆农业大学食品科学与药学学院, 新疆乌鲁木齐 830052) (2. 新疆农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 新疆乌鲁木齐 830091) (3. 农村农业部农产品质量安全风险评估实验室, 新疆农产品质量安全重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830091) (4. 新疆农业科学院科研管理处, 新疆乌鲁木齐 830091)

摘要: 为评估新疆地区瓜田土壤中邻苯二甲酸酯 (Phthalate esters, PAEs) 的污染特征及其对人体健康风险, 在评估区域采集了 33 个表层土样, 采用气相色谱质谱联用技术进行检测, 分析了土壤中检测出的 11 种 PAEs 化合物含量及主要成分, 与美国纽约州制定的土壤中 PAEs 控制和治理标准进行比较, 同时通过美国环境保护署 (US EPA) 推荐的模型, 对 5 种检测出优先控制的 PAEs 进行了人体健康风险评估。检测结果显示评估区域瓜田土壤中中共检测出 11 种 PAEs 化合物, 含量在 57.30~3272.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 平均值为 253.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP) 为主要污染物, 占 PAEs 化合物总含量的 90% 以上; 33 份土壤样品中有 6 个样品 DEP 含量超过控制标准 (未超过治理标准), 超标率为 18%, 其余样品 PAEs 单体含量均未超过控制标准和治理标准; 优先控制化合物对人体产生的非致癌风险 (HQ) 值均小于 1.0, 邻苯二甲酸丁基苯基酯 (BBP) 和 DEHP 的致癌风险 (CR) 值均小于 1.0×10^{-6} , 均在可接受范围之内。综合以上分析结果可以得出: 评估区域瓜田土壤样本中存在 PAEs 污染的现象, 与国内其他城市设施土壤 PAEs 含量相比, 本研究中土壤 PAEs 含量相对不高, 其污染程度、致癌风险和非致癌风险均在可接受范围之内。

关键词: 邻苯二甲酸酯 (PAEs); 瓜田土壤; 健康风险评估

文章编号: 1673-9078(2020)11-287-295

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.11.0478

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Phthalates in Melon Field Soil

Mahebali·Tuohutaerhan^{1,2,3}, ZHANG Yan-ming^{1,2,3}, SHEN Qi^{1,2,3}, Guliziya·Tuersibieke^{1,2,3}, HE Wei-zhong^{2,3}, KONG Ling-ming¹, WANG Cheng^{3,4}

(1.College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China) (2.Institute of Agricultural Quality Standard and Testing Technology, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091, China) (3.Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment of Agricultural Products of Rural Ministry of Agriculture, Xinjiang Key Laboratory of Quality and Safety of Agricultural Products, Urumqi 830091, China)

(4.Administration of Scientific Research, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091, China)

Abstract: In order to assess the pollution characteristics of Phthalate esters (PAEs) in the melon fields of Xinjiang and their risks to human health, 33 surface soil samples were collected in the evaluation area, and detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The contents and main components of 11 PAEs compounds detected in the soil were analyzed, and compared with the control and management standards of PAEs in soil formulated by New York State. At the same time, the model recommended by the US Environmental Protection Agency (EPA) was used to evaluate the human health risk of 5 PAEs compounds detected in the priority control. The results showed that a total of 11 PAEs compounds were detected in the melon field soil of the evaluation area, with a content of 57.30~3272.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and an average value of 253.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Diisobutyl phthalate (DIBP), diethyl phthalate (DEP), and di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) were the main pollutants, accounting for more than 90% of the total content of PAEs compounds. In 33 soil samples, 6 samples exceeded the control standard (did not exceed the management standard), with a超标率 of 18%. The remaining PAEs compounds did not exceed the control and management standards. The non-carcinogenic risk (HQ) of priority control compounds to human health was all less than 1.0, and the carcinogenic risk (CR) of BBP and DEHP was all less than 1.0×10^{-6} , all within the acceptable range. In conclusion, there is a phenomenon of PAEs pollution in the melon field soil samples of the evaluation area. Compared with the PAEs content in other cities' facility soil in China, the PAEs content in the soil in this study is relatively low, and its pollution degree, carcinogenic risk and non-carcinogenic risk are all within the acceptable range.

玛合巴丽·托乎塔尔汗,张雁鸣,沈琦,等.瓜田土壤中邻苯二甲酸酯的污染特征及其健康风险评估[J].现代食品科技,2020,36(11):287-295

Mahebali·Tuohutaerhan, ZHANG Yan-ming, SHEN Qi, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of phthalates in melon field soil [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(11): 287-295

收稿日期: 2020-05-19

基金项目: 国家现代农业产业技术体系项目 (CARS-25); 农产品质量安全与优质化业务技术委托任务 (CSQA-2020-05-13); 新疆维吾尔自治区天山英才工程培养项目; 新疆维吾尔自治区科学技术厅高新技术研究发展计划项目 (201517106); 新疆维吾尔自治区天山雪松计划项目 (2017XS07)

作者简介: 玛合巴丽·托乎塔尔汗 (1989-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 农产品质量安全

通讯作者: 孔令明 (1976-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 农产品加工与综合利用; 王成 (1971-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 农产品质量安全

health, 33 surface soil samples were collected in the assessment area and detected by gas chromatography-mass spectrometry. The content and main components of the 11 PAEs compounds detected in the soil were analyzed, compared with the control and treatment standards for PAEs in the soil, and the five types of detection were tested by the model recommended by the US Environmental Protection Agency (US EPA), and PAEs with priority control were evaluated for human health risks. The test results showed that total of 11 PAEs compounds were detected in the melon field soil in the assessment area, the content ranging from 57.30 to 3272.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$, with the average value of 253.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$; bis-iso-butyl ester (DIBP), bis-ethyl ester (DEP) and bis-2-ethylhexyl ester (DEHP) are the main pollutants, accounting for more than 90% of the total content of PAEs compounds; DEP contents in 6 soil samples exceed the control standard (not exceeding the governance standard), the rate of exceeding the standard is 18%, the remaining samples does not exceed the control standard and the governance standard; priority control of the non-carcinogenic risk (HQ) value of the compound to the human body is less than 1.0. Both benzylbutyl ester (BBP) and DEHP carcinogenic risk (CR) values are less than 1.0×10^{-6} , within the acceptable range. Based on the above analysed results, it can be concluded that the PAEs pollution phenomenon in the soil samples of the melon fields in the assessment area is relatively low compared with the PAEs content of soils in other urban facilities. The soil PAEs content in this study is relatively low, and its pollution degree, carcinogenic risk and non-carcinogenic risks are within the acceptable range.

Key words: PAEs; melon field soil; health risk assessment

新疆长期覆膜作业引起的农田残膜污染问题日益突出^[1],是全国残膜污染的严重区域^[2]。新疆甜瓜栽培种植区域较为广泛,种植过程中也存在地膜、棚膜广泛应用的现象,评估瓜田土壤 PAEs (邻苯二甲酸酯)污染特征及其健康风险,对掌握污染程度,指导土地的分类开发利用具有积极作用。

基于人们对 PAEs 污染土壤现象的关注,国内外多位学者对区域土壤 PAEs 污染水平进行了研究评估。中国农田土壤中 PAEs 的总浓度在 0.08~6.40 mg/kg ^[3],显著高于荷兰^[4]、丹麦^[5]、英国^[6]等国家的研究者发表的数据。我国不同区域、不同农产品土壤中 PAEs 污染浓度也存在差异。广州、深圳^[7]地区农业土壤中和新疆^[8]棉田土壤中 PAEs 的残留较其他地方高,其中 DEHP 的浓度最高,其次为 DIBP、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)。与之相比,北京市^[9]、银川市^[10]、合肥市、滁州市^[11]等地区农田土壤污染水平相对较低。李彬^[12]等人比较不同种植类型土壤中 PAEs 发现,污染程度从高到低依次为菜地>果园地>稻田;赵胜利^[13]等人也研究发现珠三角地区菜园土壤中的 PAEs 含量比果园高。各地区因在种植方式、土壤类型、气候条件等因素方面存在差异,导致农田土壤 PAEs 污染处于不同水平。现行关于新疆瓜田土壤 PAEs 污染水平的研究报道还不多,存在污染特征不清,健康风险不明等不足。

本研究以 33 份表层土壤为研究对象,通过气相色谱质谱联用技术,对研究对象中 17 种 PAEs 化合物含量及主要成分进行了研究分析,并通过美国环境保护署 (USEPA) 推荐的模型,对 6 种 PAEs 进行了人体健康风险评估,以期明确评估区域瓜田土壤 PAEs 污染特征及其健康风险,从质量安全的角度,为评估区

域耕地的合理开发利用提供科学依据。

表 1 17 种 PAEs 化合物中英文名及缩写

Table 1 17 PAEs compounds in Chinese and English names and abbreviations

中文名称	英文名称	缩写
邻苯二甲酸二甲酯	bis-methyl ester	DMP
邻苯二甲酸二乙酯	bis-ethyl ester	DEP
邻苯二甲酸二异丁酯	bis-iso-butyl ester	DIBP
邻苯二甲酸二丁酯	bis-butyl ester	DBP
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	bis-methylglycol phthalate	DMEP
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	bis-4-methyl-2-pentyl phthalate	BMPP
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	bis-2-ethoxyethyl ester	DEEP
邻苯二甲酸二戊酯	bis-n-pentyl ester	DPP
邻苯二甲酸二己酯	bis-hexyl ester	DHXP
邻苯二甲酸丁基苄基酯	benzylbutyl ester	BBP
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	bis-n-butoxyethyl ester	DBEP
邻苯二甲酸二环己酯	bis-cyclohexyl ester	DCHP
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	bis-2-ethylhexyl ester	DEHP
邻苯二甲酸二正辛酯	bis-n-octyl ester	DNOP
邻苯二甲酸二壬酯	dinonyl phthalate	DNP
邻苯二甲酸二异壬酯	diisononyl phthalate	DINP
邻苯二甲酸二异癸酯	didecyl phthalate	DIDP

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 样品采集

根据新疆地区甜瓜栽培种植分布,选择典型区域,确认采样点,2019年5月,在评估区域采集了瓜田土壤的表层土壤样品共计33个土壤样品。采取多点采样混合法,在每条田采集4个点,混合均匀后按四分法取10g左右,-20℃保存以供分析。

1.1.2 试剂及耗材

所有标准品全部由德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司生产。标准品浓度:取标准品配制为1000 mg/L 浓度的标准溶液,1000 mg/L 标准溶液再用正己烷配制为100 mg/L 浓度的储备溶液,各取0.5 mL 100 mg/L 浓度储备液于10 mL 容量瓶内,正己烷定容为5 mg/L 混合标准溶液,上机时依次稀释成500、200、100、50、20、10、5和2 μg/L 浓度作标准曲线。

试剂:正己烷(C₆H₁₂),GC级或更高;丙酮(C₃H₆O),GC级;正己烷,GC级;乙腈(C₂H₅N),GC级,

耗材:定量滤纸(90 cm);玻璃离心管(100 mL);滤纸(9 cm);佛罗里硅土玻璃净化小柱1000 mg/6 mL。

1.2 仪器分析

本实验采用 GC-MS 联用技术,所用设备为:Shimadzu 8050 气相色谱串联质谱联用仪;设置参数^[14]如下:①进样选择 PTV 模式;②进样口的程序温度设置为 80℃,保持时间为 60 s;③升温梯度设置为 400℃/min,温度达到 300℃的时候,保持 14 min;④关闭 Gas saver;⑤传输线温度设置为 300℃;⑥选择氦气作为载气;⑦选择的分析柱为 DB-5MS UI 30 m×0.25 mm×0.25 μm;⑧柱流速设置为 1.0 mL/min;⑨升温程序设置为 50℃,并保持 60 s;⑩升温梯度设置为 30℃/min,升温到 280℃;然后以 15℃/min 的升温梯度将温度提升到 310℃,并在此温度保持 5 min。

1.3 质量控制

17个目标化合物的回收率在65.2%~118.9%,相对偏差<10%。方法空白(空白试验)除不加被测样品外,其他步骤方法均与测定样品试验相同。方法空白中,所有检出成分浓度均在10 μg/kg以下。

1.4 方法

1.4.1 样品预处理方法

通过对文献的查阅与研究后对样品进行前处理与

净化^[14],具体步骤如下:称量10.0 g土于三角瓶内,后取10 mL蒸馏水加入其中,摇匀后量取40 mL乙腈加入其中并进行震荡(200 r/min),2 h后取出玻璃离心管(100 mL)装入震荡好的混合液,进行离心(3500 r/min,4℃),5 min后,取上清液(过滤)置于装好氯化钠(5~6 g)的具塞量筒内,盖好塞子用力震荡,然后静置,0.5 h后对上层有机相进行吸取(20 mL),并进行旋蒸(采用150 mL的圆底烧瓶),待其快干的时候,取正己烷(3.0 mL)氮吹进去对有机相进行净化。将玻璃 Florisil 柱依次用5.0 mL 丙酮+正己烷(10+90)、5.0 mL 正己烷预淋洗,条件化,随着溶剂的页面与吸附层表面相接触的时候,立即倒入上述待净化溶液,洗脱液采用离心管(15 mL)回收,用6 mL 丙酮+正己烷(10+90)冲洗烧杯后淋洗玻璃 Florisil 柱,重复1次。将离心管(含淋洗液)安装于氮吹仪上,于50℃的水浴温度中进行氮吹,直至体积缩小到5 mL以内,将其取出,用正己烷定容至5 mL,完成后进行漩涡混匀,移至2 mL样品瓶中,待测。

1.4.2 健康风险评估模型

土壤健康风险进行评估时,所选择的模型是由 US EPA 推荐的,评估的主要指标有:一是 ADD(日均摄入量),二是 HQ(非致癌风险),三是 CR(致癌风险)。PAEs 中致癌物有两个,分别是 DEHP 与 BBP,非致癌物质则包括 DMP、DEP、DBP 以及 DNOP 四种,在本研究中,主要是从非饮食途径对人体的 PAEs 摄入量进行评估,包括土壤与呼吸吸入,还有皮肤接触等,不同途径对应的非致癌风险和致癌风险的计算公式^[15]如下:

$$ADD_{\text{土壤摄入}} = \frac{C \times IRS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times CF$$

$$ADD_{\text{皮肤摄入}} = \frac{C \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times CF$$

$$ADD_{\text{呼吸摄入}} = \frac{C \times EF \times ED \times I_j}{PEF \times AT} \times 10^3$$

$$CR = \sum (ADD_i \times CFS)$$

$$HQ = \sum \frac{ADD_i}{RfD}$$

式中:C表示目标化合物在土壤中的浓度(mg/kg);RfD是非致癌PAEs经某种途径摄入的日均推荐剂量,mg/(kg/d)。

模型其它参数取值^[15]见表2。

若HQ<1视为不存在非致癌风险;HQ>1说明有一定的风险。CR<10⁻⁶认为致癌风险很低或可忽略;CR在10⁻⁶~10⁻⁴认为致癌风险在可接受的范围内;CR>10⁻⁴,认为存在致癌风险^[9,16]。

表2 本研究评估模型中使用的参数

Table 2 Parameters for risk assessment in this study

参数	含义	儿童	成人
IRS/(mg/d)	土壤摄入量	200	100
AF/(mg/cm)	土壤黏附因子	0.2	0.07
SA/(cm ² /d)	暴露皮肤面积	28000	57000
ED/a	暴露年限	6	24
BW/kg	体重	15	70
EF/(d/a)	接触频率	350	350
CF	转换因子	1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁶
PEF/(m ³ /kg)	颗粒物排放因子	1.36×10 ⁹	1.36×10 ⁹
I _r /(m ³ /d)	呼吸速率	13.5	13.5
ABS	皮肤吸收因子	0.1	0.1
CFS/(mg/kg·d)	致癌率	BBP (0.0019) ; DEHP (0.014)	
AT/d	平均寿命	非致癌风险, 365×ED; 致癌风险, 25550	

1.4.3 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 进行数据分析及绘图, 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。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PAEs 化合物的总含量

分析了评估区域瓜田有覆膜史的 33 个土壤样品中 17 种 PAEs 的污染水平, 所有土壤样品中均能检测到 PAEs 化合物, 分析结果如表 3 所示。瓜田土壤中 Σ₁₇PAEs 总含量在 57.30~3272.70 μg/kg 之间, 平均值和中位值分别为 253.10 μg/kg 和 86.40 μg/kg。PAEs 是塑料地膜和塑料大棚的原料和添加剂, 不过在相关产品里, 各分子间的结合键并不是共价键, 而是氢键与范德华力将各分子结合到一起的, 因为结合力较弱, 会随着时间的推移而慢慢分解, 并向土壤中转移^[17], 而评估区域甜瓜种植过程中多需施用塑料地膜, 这就有可能造成样本中存在 PAEs 化合物的污染现象。

不同产区土壤污染 PAEs 水平不同, 多位学者对国内耕地土壤 PAEs 污染水平进行了研究报道, 如赵胜利^[18]等的研究结果显示珠三角区域稻田土壤 PAEs 平均值为 3.71 mg/kg, 汪军^[19]等的报道则表明南京设施蔬菜基地土壤中 PAEs 平均值达 2.21 mg/kg, 另外, 也见北京设施蔬菜基地^[20]和新疆南疆棉花转产区土壤^[21]PAEs 污染水平的评估分析, 平均值分别是 0.98 mg/kg 和 180.20 μg/kg。与上述报道的 PAEs 污染水平相比, 评估区域土壤 PAEs 污染水平低于珠三角区域稻田和南京设施蔬菜土壤, 与北京设施蔬菜基地和新疆南疆棉花转产区土壤 PAEs 污染水平相近。

表3 评估区域瓜田土壤中 PAEs 化合物含量

Table 3 The content of phthalate esters in the evaluate soil

化合物	范围	平均值	中位值	检出率
DMP	ND~19.4	3.5	ND	21%
DEP	51.1~77.0	60.2	58.15	100%
DIBP	ND~3152.5	122.4	ND	21%
DBP	ND~12.2	0.6	ND	12%
DMEP	0~33.7	1.0	ND	3%
DHXP	ND~0.9	0.1	ND	10%
BBP	ND~4.7	3.5	3.95	88%
DBEP	ND~4.7	3.5	3.95	88%
DEHP	ND~463.7	48.0	ND	21%
DNP	ND~10.8	5.2	8.25	58%
DINP	ND~11.5	5.0	ND	55%
Σ ₁₇ PAEs	57.3~3272.7	253.1	86.40	100%
Σ ₅ PAEs	51.2~563.1	115.9	73.20	100%

注: ND 表示未检出。

评估区域瓜田土壤中 PAEs 含量与其他报道地区相比处于较低水平。导致土壤污染 PAEs 水平产区间存在差异的原因可能是: 地膜颜色、农膜厚度、种植棚龄等都会影响 PAEs 在土壤中的分布与含量。有研究表明, 被黑色地膜所盖住的土壤里确实相较于未覆盖的土壤中含有更多的 PAEs, 推测产生此情况的原因是黑色底膜会吸收更多的能量导致温度上升, 增塑剂同 PVC 之间的结合便会随之下降, 这就会加速地膜里 PAEs 的释放, 更快、更多的转移到环境里^[22]。农膜的厚度对农膜在土壤中的残留量有影响, 厚度 ≤0.008 mm 的农膜比厚度为 0.01 mm 的农膜残留在土壤中的残留量要大^[23]。随着棚龄的增长, 土壤中 PAEs

含量并非呈线性增长态势,5年棚龄的大棚土壤PAEs含量最高,5年后稍许下降,变化比较平稳^[24]。也有学者通过研究4种不同种植模式的温室大棚土壤PAEs浓度发现,温室大棚土壤中PAEs浓度还与种植模式有关^[25]。

2.2 土壤中PAEs单体的含量特征

分析的土壤样品中共检测出11种PAEs,其中DEP检出率为100%,浓度在51.10~77.00 μg/kg之间,平均值为60.20 μg/kg。BBP、DBEP、DNP、DINP检出率分别为88%、88%、58%、55%,含量在ND~11.50 μg/kg之间,平均值在3.50~5.20 μg/kg之间。DMP检出率为21%,含量在ND~19.40 μg/kg之间,平均值为3.50 μg/kg。DIBP、DEHP检出率均为21%,相对于其他单体检出率相对较低,但含量却在ND~3152.50 μg/kg之间,平均值分别为122.40 μg/kg和48.00 μg/kg,远高出其他单体的含量。DBP、DHXP和DMEP的含量较低,浓度范围在ND~33.70 μg/kg之间,检出率仅在3%~12%之间。

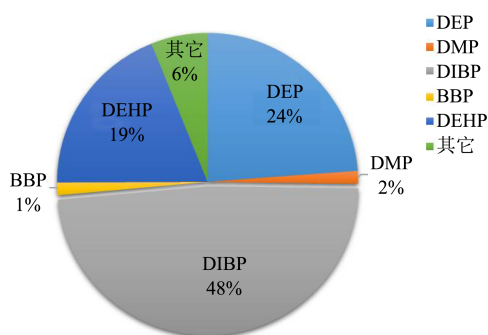


图1 主要残留化合物在ΣPAEs中的百分含量

Fig.1 Percentage of major compounds in ΣPAEs

图1是33个采样点中主要残留化合物在PAEs总

含量中占的比例,由图可知,DIBP、DEP、DEHP三种PAEs单体的比例占PAEs化合物总含量的90%以上,说明这三种PAEs单体是瓜田土壤中污染物的主要组成部分。我国中东部设施土壤-农产品中PAEs化合物主要以DBP、DEHP、DIBP为主,南京设施菜地土壤中DEHP占PAEs总含量的80.4%^[19];山东寿光设施菜地土壤中DEHP占PAEs总含量的45%~77%,DBP占17%~44%^[24]。不过具体在土壤中的含量同多种因素有关,如土壤的类型及所采用的生产方式等^[26]。在本研究中DIBP、DEP、DEHP三种化合物为评估区域主要污染物。个别采样点中高含量的DIBP,是其成为本研究中主要污染物的原因;DEP属于短链PAEs化合物,水溶性较高,容易被生物降解或其他途径消失^[27],但在本研究中呈现出高含量和高检出率,说明评估区域DEP污染频率很高,进入土壤污染的速度远高于被生物降解的速度,应引起重视;DEHP属于中高分子量PAEs化合物,水溶性低,活动性差,不易被生物降解,易被土壤吸附,从而在土壤中积累^[28],故其在瓜田土壤中的含量较高。

2.3 土壤中PAEs超标情况

表4 6种PAEs在土壤中的控制标准与治理标准(mg/kg)

Table 4 Soil allowable concentrations and cleanup objective of

化合物	PAEs (mg/kg)	
	控制标准	推荐土壤治理标准
DMP	0.020	2.0
DEP	0.071	7.1
DBP	0.081	8.1
BBP	1.125	50.0
DEHP	4.35	50.0
DnOP	1.200	50.0

表5 儿童和成人对PAEs的日均摄入量[mg/(kg·d)]

Table 5 ADD values of PAEs for children and adults via different exposure pathways [mg/(kg·d)]

化合物	人群	土壤摄入	皮肤接触	呼吸摄入	总摄入	日均推荐剂量
DMP	儿童	5.11×10^{-6}	1.43×10^{-5}	3.81×10^{-6}	2.32×10^{-5}	10
	成人	5.48×10^{-7}	2.19×10^{-6}	3.81×10^{-6}	6.55×10^{-6}	10
DEP	儿童	7.67×10^{-5}	2.15×10^{-4}	5.71×10^{-5}	3.49×10^{-4}	0.8
	成人	8.22×10^{-6}	3.28×10^{-5}	5.71×10^{-5}	9.81×10^{-5}	0.8
BBP	儿童	4.38×10^{-7}	1.23×10^{-6}	3.26×10^{-7}	1.99×10^{-6}	0.2
	成人	1.88×10^{-7}	7.50×10^{-7}	1.31×10^{-6}	2.25×10^{-6}	0.2
DBP	儿童	1.28×10^{-6}	3.58×10^{-6}	9.52×10^{-7}	5.81×10^{-6}	0.1
	成人	1.37×10^{-7}	5.47×10^{-7}	9.52×10^{-7}	1.64×10^{-6}	0.1
DEHP	儿童	5.26×10^{-6}	1.47×10^{-5}	3.92×10^{-6}	2.39×10^{-5}	0.02
	成人	2.25×10^{-6}	8.99×10^{-6}	1.57×10^{-5}	2.70×10^{-5}	0.02
PAEs	儿童	8.88×10^{-5}	2.49×10^{-4}	6.61×10^{-5}	4.04×10^{-4}	/
	成人	1.13×10^{-5}	4.52×10^{-5}	7.89×10^{-5}	1.36×10^{-4}	/

表6 儿童和成人对PAEs的风险评估值

Table 6 Non-carcinogenic risk and carcinogenic risks of PAEs

to-children and adults			
化合物	人群	非致癌风险	致癌风险
DMP	儿童	2.32×10^{-6}	/
	成人	6.54×10^{-7}	/
DEP	儿童	4.36×10^{-5}	/
	成人	1.23×10^{-6}	/
BBP	儿童	9.95×10^{-6}	3.78×10^{-9}
	成人	1.13×10^{-7}	4.28×10^{-9}
DBP	儿童	5.81×10^{-5}	/
	成人	1.64×10^{-5}	/
DEHP	儿童	1.20×10^{-3}	3.35×10^{-7}
	成人	1.35×10^{-3}	3.78×10^{-7}

US EPA 和欧盟建议优先控制的 PAEs 化合物共计 6 种, 评估区域检测出其中 5 种, 分别为 DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP, 范围在 51.20~563.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 平均值和中位值分别为 115.90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 73.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。优先控制化合物平均含量由高到低分别为 DEP>DEHP>DMP、BBP>DBP。在检测出的 PAEs₁₁ 中的贡献率分别为 24%、19%、1.30%、1.30%、0.20%, 在检测出的优先控制化合物 PAEs₅ 中的贡献率分别为 52%、41%、3%、3%、0.50%。会引起健康风险的 DEP 和致癌风险 DEHP 在 PAEs 中的高贡献率应引起重视。

我国目前还没有土壤 PAEs 污染方面的相关标准, PAEs 的治理常采用美国纽约州制定的土壤中 PAEs 控制和治理标准^[29], 如表 4 所示。评估区域瓜田土壤中 PAEs 化合物与美国纽约州制定的相关标准进行比较, 33 个土壤样品中有 6 个样品 DEP 含量超过控制标准, 超标率为 18%, 其余样品均未超过控制标准和治理标准。

本研究中 PAEs 的风险评估还存在不确定性, 因为对于耕作环境的考虑, 只纳入了土壤接触这一项因素, 对于食物富集, 并通过饮食途径导致的风险, 并未进行综合考量, 因此该模型并不是完善的, 还有很多不确定因素未被考虑到, 如 PAEs 有部分组分暂时还没有 TDI 值可参考; 某些 PAEs 单体之间可能存在协同或拮抗作用^[38]等。

土壤 PAEs 污染会对作物品质产生影响。有研究表明土壤中 PAEs 同辣椒果实里的部分营养素呈负相关关系, 如 Vc 以及辣椒素的, 而且若 PAEs 的浓度越高, 相关营养素的含量下降幅度就会越大, 数据显示, 若土壤里 PAEs 含量为 40 mg/kg 的时候, Vc 以及辣椒素在辣椒果实中的含量降落到正常水平的 80% 左右^[39]。吴山^[30]等研究也发现蔬菜中 PAEs 及某些组分与

土壤中相应含量显著正相关。表明粮食作物籽粒 PAEs 及某些组分含量与土壤中相同物质存在一定的线性共变趋势。虽然本研究结果表明评估区域瓜田土壤 PAEs 含量不会对人体造成危害, 但土壤污染 PAEs 对甜瓜质量安全的影响, 有待进一步研究。

3 结论

3.1 评估区域瓜田土壤中 11 种 PAEs 均有不同程度的检出, 总含量在 57.30~3272.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 平均值和中位值分别为 253.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 86.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 其中 DIBP、DEP、DEHP 三种 PAEs 单体是瓜田土壤中污染物的主要组成部分。33 个土壤样品中有 6 个样品 DEP 含量超过控制标准(未超过治理标准), 超标率为 18%, 其余样品均未超过控制标准和治理标准; 表明评估区域土壤存在 PAEs 污染的现象。

3.2 优先控制化合物对人体产生的非致癌风险 HQ 值均小于 1.0, BBP 和 DEHP 致癌风险 CR 值均小于 1.0×10^{-6} , 风险均在可接受范围之内。

3.3 本研究结果显示, 瓜田土壤中存在 PAEs 污染现象, 该污染是否会导致种植过程中在甜瓜果实中的富集, 对甜瓜质量安全是否存在影响等尚不清楚。进一步研究瓜田土壤污染 PAEs 对甜瓜质量安全的影响, 评估甜瓜中 PAEs 对人体的健康风险是下一步的研究重点。

参考文献

- [1] 何文清, 严昌荣, 刘爽, 等. 典型棉区地膜应用及污染现状的研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8): 1618-1622
HE Wen-qing, YAN Chang-rong, LIU Shuang, et al. The use of plastic mulch film in typical cotton planting regions and the associated environmental pollution [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(8): 1618-1622
- [2] 严昌荣, 何文清, 梅旭荣, 等. 农用地膜的应用与污染防治[M]. 北京: 科学出版社, 2010
YAN Chang-rong, HE Wen-qing, MEI Xu-rong, et al. Agricultural Application of Plastic Film and Its Residue Pollution Prevention [M]. Beijing: Science Press, 2010
- [3] NIU Li-li, XU Yang, XU Chao, et al. Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks [J]. Environ Pollut, 2014, 195(1): 16-23
- [4] Peijnenburg WJGM, Struijs J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, 63(2): 204-215
- [5] Vikelsøe J, Thomsen M, Carlsen L. Phthalates and

- nonylphenols in profiles of differently dressed soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 296(1-3): 105-116
- [6] Gibson R, Wang MJ, Padgett E, et al. Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(9): 1336-1344
- [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*,2005,25(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
- [8] 郭冬梅,吴瑛.南疆棉田土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)的测定[J].*干旱环境测*,2011,25(2):76-79
GUO Dong-mei, WU Ying. Determination of phthalic acid esters of soil in south of Xinjiang cotton fields [J]. *Arid Environmental Monitor-ing*, 2011, 25(2): 76-79
- [9] 李艳,刘洪禄,顾华,等.北京市东南郊灌区土壤和农产品酞酸酯污染风险评估[J].*农业工程学报*,2017,33(18):203-212
LI Yan, LIU Hong-lu, GU Hua, et al. Assessment of contamination risk of PAEs in soils and crops of irrigation district located at southeastern suburbs of Beijing [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(18): 203-212
- [10] 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 of phthalate esters (PAEs) in soils of facility vegetable bases and health risk assessment in eastern suburb of Yinchuan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(9): 3703-3713
- [11] 王梅,褚玥,段劲生等.安徽省蔬菜基地土壤和灌溉水中邻苯二甲酸酯的残留状况[J].*安徽农业科学*,2016,44(1):149-151
WANG Mei, CHU Yue, DUAN Jin-sheng, et al. Residual PAEs in soil and irrigating water from typical vegetable fields in Anhui province [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2016, 44(1): 149-151
- [12] 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):2284-2291
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): 2284-2291
- [13] 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
- [14] 彭祎,王璐,罗铭,等.气相色谱-串联质谱法测定蔬菜和土壤中17种邻苯二甲酸酯[J].*理化检验(化学分册)*,2015,51(11): 1505-1510
PENG Yi, WANG Lu, LUO Ming, et al. GC-MS/MS Determination of 17 phthalic acid esters in vegetables and soils [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis PartB: Chemical Analysis*, 2015, 51(11): 1505-1510
- [15] 王昱文,柴淼,曾甯,等.典型废旧塑料处置地土壤中邻苯二甲酸酯污染特征及健康风险[J].*环境化学*,2016,35(2):364-372
WANG Yu-wen, CHAI Miao, ZENG Ning, et al. Contamination and health risk of phthalate esters in soils from a typical waste plastic recycling area [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(2): 364-372
- [16] 张文娟.西安市表层土壤中 PAEs 污染与风险[J].*环境科学导刊*,2019,38 (1):58-64
ZHANG Wen-juan. Pollution risk of PAEs in surface soil in Xi'an city [J]. *Environment Sciences Guide*, 2019, 38 (1): 58-64
- [17] Staples 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
- [18] 赵胜利,杨国义,张天彬,等.塑料增塑剂(邻苯二甲酸酯)对珠三角城市群典型中小城市土壤的污染研究[J].*农业环境科学学报*,2009,28(6):1147-1152
ZHAO Sheng-li, YANG Guo-yi, ZHANG Tian-bin, et al. Study on plasticizer (phthalic acid esters, PAEs) pollution in soils from typical cities in pearl river delta [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6): 1147-1152
- [19] 汪军,骆永明,马文亭,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
- [20] 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):472-477

- 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): 472-477
- [21] 彭祎,赵玉杰,王璐,等. 新疆棉花转产区土壤和农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染分析和评价[J]. *农业环境科学学报*, 2018,37(12):2678-2686
- PENG Yi, ZHAO Yu-jie, WANG Lu, et al. Contamination and risk assessment of phthalates in soils and agricultural products after cotton cultivation in southern Xinjiang, northwest China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(12): 2678-2686
- [22] 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
- [23] 达建东. 农膜残留及合理使用[D]. 兰州: 兰州大学, 2015
- DA Jian-dong, *Studies on reasonable use & residue management by agricultural plastic film mulching a case study at Yongfeng town, Liangzhou, Wuwei, Gansu, China* [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2015
- [24] 郑顺安,薛颖李,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] 冯宇希,涂茜颖,冯乃宪,等. 我国温室大棚邻苯二甲酸酯(PAEs)污染及综合控制技术研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2019,38(10):2239-2250
- FENG Yu-xi, TU Xi-ying, FENG Nai-xian, et al. Current status of phthalate acid esters (PAEs) in greenhouses in China and comprehensive control technology: A review [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(10): 2239-2250
- [26] 李海峰,任红松,刘志刚,等. 设施葡萄基地土壤-葡萄体系邻苯二甲酸酯(PAEs)污染及分布特征[J]. *新疆农业科学*, 2015,55(5):919-927
- LI Hai-feng, REN Hong-song, LIU Zhi-gang, et al. The pollution and distribution characteristics of phthalic acid esters in soil-grape system of facility grape bases [J]. *Xinjiang Agricultural Sciences*, 2015, 55(5): 919-927
- [27] 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
- [28] 张中华,金士威,段晶明,等. 台州电子废物拆解区域表层土壤中酞酸酯的污染水平[J]. *武汉工程大学学报*, 2010,32(7): 28-32
- ZHANG Zhong-hua, JIN Shi-wei, DUAN Jing-ming, et al. Phthalates levels in soil samples from the E-waste disassembly sites [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2010, 32(7): 28-32
- [29] New York State Department of Environmental Conservation. SVOCs soil cleanup objectives [R/OL]. Appendix A of TAGM # 4046. [http://www. dec.ny.gov/regulations/30566.html](http://www.dec.ny.gov/regulations/30566.html). 2010-03-24.
- [30] 吴山,李彬,梁金明,等. 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[J]. *农业环境科学学报*, 2015,34(10):1889-1896
- WU Shan, LI Bin, LIANG Jin-ming, et al. Distribution characteristics of phthalic acid esters in soil and vegetables producing areas of Shantou city, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(10): 1889-1896
- [31] 李海峰,刘志刚,吴久赞. 土壤-农产品中邻苯二甲酸酯的研究进展[J]. *湖北农业科学*, 2018,57(3):8-10
- LI Hai-feng, LIU Zhi-gang, WU Jiu-yun. Progress on phthalic acid esters in the soil-agricultural products [J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2018, 57(3): 8-10
- [32] 蔡全英,莫测辉,吴启堂,等. 水稻土施用城市污泥盆栽通菜土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)的残留[J]. *环境科学学报*, 2003,23(5):365-369
- CAI Quan-ying, MO Ce-hui, WU Qi-tang, et al. Effect of municipalsludges and chemical fertilizers on the content of phthalic acid esters (PAEs) in paddy soils grown ipomoea aquatic [J]. *Acta Scientiae Cir-cumstantiae*, 2003, 23(5): 365-369
- [33] 杨婷,何明靖,杨志豪,等. 邻苯二甲酸酯在三峡库区消落带非淹水期土壤中污染特征及健康风险[J]. *环境科学*, 2017, 38(10):4187-4193
- YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, et al. Occurrence, distribution and health risk of the phthalate esters in riparian soil in the fluctuating zone of the three gorges reservoir [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(10): 4187-4193

- [34] 莫测辉,李云辉,蔡全英,等.农用肥料中有机污染物的初步检测[J].环境科学,2005,26(3):198-202
MO Ce-hui, LI Yun-hui, CAI Quan-ying, et al. Preliminary determination of organic pollutants in agricultural fertilizers [J]. Environmental Science, 2005, 26(3): 198-202
- [35] KunhikrishnanA, ShonHK, BolanNS, et al. Sources, distribution, environmental fate, and ecological effects of nano-materials in waste-waterstreams [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015, 45(4): 277-318
- [36] 宋广宇.邻苯二甲酸酯在土壤-植物系统中的生物有效性研究[D].南京:南京农业大学,2010
SONG Guang-yu. Bioavailability of phthalates in soil-plant systems [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2010
- [37] 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(6):471-475
GAO Hai-tao, LI Rui-xian, DI Qian-nan, et al. Exposure levels and risks of phthalates in Chinese population [J]. Carcinogenesis, Teratogenesis & Mutagenesis, 2017, 29(6): 471-475
- [38] 张露.浙江沿岸海洋沉积物和生物体中邻苯二甲酸酯类环境激素检测技术研究及健康风险评估[D].舟山:浙江海洋大学,2018
ZHANG Lu, Phthalate ester environmental hormone detection technology and health risk assessment in coastal marine sediments and organisms in Zhejiang province [D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2018
- [39] 曾巧云,莫测辉,蔡全英.农业土壤中邻苯二甲酸酯的污染现状与危害[J].广东农业科学,2009(7):90-92,96
ZENG Qiao-yun, MO Ce-hui, CAI Quan-ying. Current situation and harmfulness of phthalic acid esters in agricultural soil [J]. Guangdong Agricultural Science, 2009(7): 90-92, 96

(上接第 23 页)

- [22] 王雪青,苗惠,胡萍.膳食中多不饱和脂肪酸营养与生理功能的研究进展[J].食品科学,2004,11:337-339
WANG Xue-qing, MIAO Hui, HU Pin. Research progress of nutrition and biological functions of PUFA [J]. Food Science, 2004, 11: 337-339
- [23] 王新颖,潘莉雅,李维勤,等.n-9 单不饱和脂肪酸减轻危重症病人的氧化应激和过度炎症反应[J].肠外与肠内营养, 2010,17(6):323-325
WANG Xin-ying, PAN Li-ya, LI Wei-qin, et al. Clinoleic decreasing lipid peroxidation and inflammation in critical ill patients [J]. Parenteral and Enteral Nutrition, 2010, 17(6): 323-325
- [24] 王新颖,黎介寿. ω -3 多不饱和脂肪酸影响炎症和免疫功能的基础研究[J].肠外与肠内营养,2007,14(1):59-63
WANG Xin-ying, LI Jie-shou. The molecular mechanisms of ω -3 polyunsaturated fatty acids modulating inflammation and immunological function [J]. Parenteral & Enteral Nutrition, 2007, 14(1): 59-63
- [25] 王凤,徐锋,温桃群,等.基于 THP-1 细胞模型荆芥挥发油抗炎作用的 NLRP3 炎症小体调控机制研究[J].中药材,2017, 40(3):689-694
WANG Feng, XU Feng, WEN Tao-qun, et al. Effect of essential oil from *Schizonepeta tenuifolia* on the mechanism of NLRP 3 inflammasome activation in THP-1 cells [J]. Journal of Chinese Medical Materials, 2017, 40(3): 689-694
- [26] 吕红君,温桃群,罗杰,等.荆芥挥发油抗内毒素中毒小鼠 NLRP3 炎症小体通路的机制研究[J].中国药理学通报, 2019,35(3):371-376.
LYU Hong-jun, WEN Tao-qun, LUO Jie, et al. Study on mechanism of essential oils of *Schizonepeta tenuifolia* Brip. in endotoxin poisoning mice via NLRP3 inflammasome pathway [J]. Chinese Pharmacological Bulletin, 2019, 35(3): 371-376

(上接第 216 页)

- [17] Straadt Ida Krestine, Rasmussen Marianne, Andersen Henrik Jørgen, et al. Aging-induced changes in microstructure and water distribution in fresh and cooked pork in relation to water-holding capacity and cooking loss-A combined confocal laser scanning microscopy (CLSM) and low-field nuclear magnetic resonance relaxation study [J]. PubMed, 2007, 75(4): 687-695
- [18] 辜雪冬,肖静,王卫,等.藏猪肉冷藏期间的品质变化规律研究[J].食品科技,2019,44(7):135-139
GU Xue-dong, XIAO Jing, WANG Wei, et al. Changes of Tibetan pork qualities during refrigeration [J]. Food Science and Technology, 2019, 44(7): 135-139