

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

宋广宇, 代静玉, 胡 锋

(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘 要 选用黄棕壤和红壤,用土壤老化和上海青 (*Brassica campestris*) 盆栽试验研究了邻苯二甲酸二正丁酯 (Di-butyl Phthalate, DBP) 和邻苯二甲酸二异辛酯 (Di (2-ethylhexyl) Phthalate, DEHP) 在土壤-植物系统中的分布规律。土壤老化试验表明, DBP 和 DEHP 在土壤中的吸附量随着老化时间的增加, 呈现开始 (0~10 d) 老化速率较快, 而后 (10~30 d) 老化速率减小并且老化总量趋于稳定的趋势。盆栽试验结果表明, 在红壤上植物体内 DBP/DEHP 含量 (DBP $1.576\sim2.750\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; DEHP $9.369\sim33.256\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 与土壤污染浓度呈正相关, 生物量与土壤污染浓度呈负相关 而在黄棕壤上, 上海青的生物量并不随着土壤 DBP/DEHP 的添加量的升高而变化, 植物体内 DBP/DEHP 的含量 (DBP $0.212\sim0.401\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; DEHP $0.421\sim0.490\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 远低于红壤的相同污染浓度处理。在黄棕壤上, 上海青对 DBP/DEHP 的 BCF 值介于 0.061~1.041 之间 而在红壤上, BCF 值均大于 1.0 (介于 1.175~15.695 之间), 具有一定的生物富集作用。通过试验还估算了红壤上 DBP/DEHP 的临界浓度为 $6.932\sim11.718\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 可为建立生态效应预警指标提供参考。

关键词 邻苯二甲酸二正丁酯; 邻苯二甲酸二异辛酯; 上海青; 老化; 累积

中图分类号 X592 **文献标志码** A **文章编号** 1672-2043(2010)08-1502-07

Accumulation of Phthalic Acid Esters in Different Types of Soil-Plant Systems

SONG Guang-yu, DAI Jing-yu, HU Feng

(College of Resource and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract Phthalic acid esters (PAEs) are ubiquitous pollutants in the environment. In recent years, concern is growing to the environmental fate and ecological effects of PAEs in farmland. The distribution features of di-butyl phthalate and di (2-ethylhexyl) phthalate were studied with soil aging and *Brassica campestris* pot experiment in a yellow brown soil and a red soil. Aging tests showed that the adsorption capacity of DBP and DEHP in the soils increased with the aging time. Aging rate was faster at the beginning (0~10 d), then (10~30 d) decreased and the total adsorption quantity stabilized with the aging time. The results of pot experiment showed that the levels of DBP/DEHP (DBP $1.576\sim2.750\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; DEHP $9.369\sim33.256\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in plants grown in the red soil were positively related to the concentration of PAEs in contaminated soils, biomass and the concentration of PAEs in contaminated soils had negatively correlation. The biomass of *Brassica campestris* did not change with the increasing amount of DBP/DEHP added in the yellow brown soil. The content of DBP/DEHP (DBP $0.212\sim0.401\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; DEHP $0.421\sim0.490\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in plants grown in the yellow brown soil was far lower than the same concentration of polluted treatment in the red soil. The BCF values of DBP/DEHP in yellow brown soil-*Brassica campestris* system ranged between 0.061~1.041. The BCF values were greater than 1.0 (ranging between 1.175~15.695) in red soil, with a certain degree of bioconcentration effect. This study also estimated the critical concentration of DBP/DEHP in the red soil, which was between $6.932\sim11.718\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, for the establishment of early warning indicators of the ecological effects.

Keywords di-butyl phthalate (DBP); di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP); *Brassica campestris*; aging; accumulation

收稿日期 2010-01-26

基金项目 中央资金预算科目列 (2110402 农村环境保护) 省级资金预算科目列 (2110499 其他自然生态保护支出)

作者简介 宋广宇 (1984—), 男, 黑龙江鸡西人, 在读硕士, 主要从事有机污染物在土壤中的生物有效性研究。E-mail: sgy575@163.com

通讯作者 胡 锋 E-mail: fenghu@njau.edu.cn

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 是广泛应用的塑料增塑剂和软化剂,其作用是增大塑料的可塑性和韧性,提高塑料强度。过去一直认为 PAEs 的毒性很低,现在大量的研究证实,PAEs 对动物和人均有毒性^[1-2]。在大气、水体、土壤等环境介质中均可检测到邻苯二甲酸酯污染物的存在^[3-5]。

土壤中的 PAEs 通常来自农田塑料薄膜、垃圾渗滤液和污水灌溉。邻苯二甲酸酯是塑料地膜的原料和添加剂,由于在塑料薄膜的加工过程中,PAEs 并未聚合到聚氯乙烯 (PVC) 高分子的碳链上,随着使用时间的推移,PAEs 可不断从地膜中释出,使其经过淋溶、挥发和沉降等过程,在土壤、水体和大气等环境介质中不停地迁移,并最终在土壤形成累积。

受邻苯二甲酸酯污染比较严重的土壤通常出现在城市周围和污水灌溉地区^[5-6],珠江三角洲一些蔬菜基地土壤已受到 PAEs 污染^[7]。农田系统中 PAEs 的环境归宿和生态效应正日益受到关注,国内已有 PAEs 对蔬菜生长、品质,土壤动物和微生物群落的影响^[8-12],以及 PAEs 在土壤中的累积规律^[13-15]方面的研究。本试验选取在工业生产上广泛应用并造成大面积污染的邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸二异辛酯 (DEHP) 作为代表,研究了在不同土壤介质上邻苯二甲酸酯在土壤-植物系统中的迁移转化行为,希望找出 PAEs 在不同土壤-植物系统上的环境行为差异,为制定基于不同土壤的有机污染物环境标准提供参考。

1 材料和方法

1.1 试验材料

供试土壤 红壤采自中科院红壤生态实验站 (江西),黄棕壤采自南京农业大学试验基地,其理化性质见表 1。

试剂 DBP 和 DEHP (分析纯) 分别购自上海久亿化学试剂公司和国药集团化学试剂公司,层析用中性氧化铝 (100~200 目) 购自上海陆都化学试剂厂。二氯甲烷、丙酮和甲醇为分析纯或色谱纯,所有玻璃器皿均经铬酸洗液浸泡,蒸馏水洗涤数次,烘干待用。

邻苯二甲酸酯混标:包括 DBP 和 DEHP 在内的 6 种组分,溶于甲醇,浓度均为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。标准品购自 AccuStandard Inc, New Haven, CT (USA)。

试验仪器:岛津 LC-20AT 液相色谱仪,瑞江 RJ-TDL-5A 低速台式离心机,BUCHI R205 型旋转蒸发仪。

1.2 试验方法

1.2.1 土壤老化试验

移取 DBP 和 DEHP 各 $50 \mu\text{L}$ (约 50 mg),溶于 100 mL 丙酮中配成浓度约为 $500 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 PAEs 丙酮溶液。分别移取 12 mL ,添加到 120 g 过 2 mm 筛的黄棕壤和红壤风干土中混匀,于阴凉通风处,待丙酮挥发干净后,即制得污染浓度为 $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 土壤样品。再以添加过叠氮化钠 (微生物抑制剂) 的一级水调至田间持水量,黑暗恒温 25°C 培养。定期采集土样分析其 PAEs 含量 (土壤对 PAEs 的吸附量计算方法 吸附量=外源添加量+土壤本底值-浸提量)。

1.2.2 上海青盆栽试验

(1) 方案设计

设计空白、DBP/DEHP 复合处理土壤,并设置 Low 和 High 两个污染水平,DBP/DEHP 添加浓度分别为 $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,每个处理设 3 个重复。

(2) 污染土壤的制备

分别移取 DBP/DEHP $150 \mu\text{L}$ (约为 150 mg) 和 DBP/DEHP $300 \mu\text{L}$ (约为 300 mg),溶于丙酮 (分析纯) 中配成两个浓度的 PAEs 丙酮溶液,然后分别添加到 3 kg 过 2 mm 筛的风干土中混匀,制得 Low 和 High 两个污染浓度的土壤,于阴凉通风处待丙酮挥发干净后,以去离子水调至田间持水量,黑暗 25°C 恒温培养 10 d 后将其倒出。盆栽前测定的各处理 PAEs 含量结果见表 2。

(3) 盆栽与采样

供试蔬菜为上海青,苗龄 $25\sim 30 \text{ d}$,催芽 4 d 后移栽。采用 500 mL 玻璃烧杯为钵,每钵用土 500 g ,每钵 6 颗苗。移栽日期为 2008 年 12 月 12 日。盆栽场所为人工光照培养室,所有钵钵定期做随机排列。 25°C 恒温培养,采用自来水浇灌,保持水分稳定、均一。待

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical characteristics of the soils

土壤样品	pH	有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	土壤粒径分布/%			全氮/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全磷/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
				>20 μm	2~20 μm	<2 μm		
红壤	4.84	10.85	11.2	45	36	19	0.77	0.39
黄棕壤	6.31	31.6	23.6	27	38	35	2.02	3.06

表2 供试土壤 PAEs 初始含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 2 Initial concentrations of PAEs in pot soil ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

处理	DBP	DEHP	Σ PAEs
CK_HR	0.258	0.229	0.487
Low_HR	11.074	17.016	28.090
High_HR	18.137	27.677	45.814
CK_HZR	0.221	0.227	0.448
Low_HZR	4.815	2.826	7.641
High_HZR	14.292	12.5	26.792

注: HZR 为黄棕壤, HR 为红壤。

苗长出3片真叶时间苗,每盆留苗3株。

盆栽30 d后收获(2009年1月10日),用不锈钢剪刀分地上、地下部采集样品,依次用自来水、蒸馏水洗净,揩干后测鲜重。同时用四分法采集土壤样品。所有样品均在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存待测。

1.3 样品预处理与 HPLC 分析

1.3.1 样品预处理

土壤样品处理:称取2 g土壤样品于棕色玻璃离心管(配有含 PTFE 垫片的盖子)中,加入20 mL 二氯甲烷,拧紧盖子,振荡摇匀。超声萃取10 min后,以 $2500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心5 min,将萃取液缓缓倒入旋转蒸发瓶,在旋转蒸发仪上以 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴浓缩至干,用约1.5 mL 甲醇分数次洗涤旋转蒸发瓶,液体全部转移至1.5 mL 样品瓶内,再用高纯氮气吹至0.8 mL左右,分析前用甲醇定容至1 mL。

植物样品的预处理采取超声萃取,氧化铝柱层析法,具体步骤如下:(1)提取。称取一定量的植物置于研钵中,加入少量石英砂和无水硫酸钠研磨成匀浆后,用少量蒸馏水分3次冲洗研钵,将样品转移至50 mL 玻璃样品瓶内,加入20 mL 二氯甲烷,超声萃取10 min后,静置分层,将下层萃取液(二氯甲烷层)全部移至另一玻璃样品瓶内。(2)净化。向层析柱中依次加入1 g 氧化铝(100~200目)与2 g 无水硫酸钠。先用10 mL 二氯甲烷淋洗柱子,弃去淋洗液,待二氯甲烷下降至无水硫酸钠层,迅速加入样品萃取液,待其下降至无水硫酸钠层时,加入20 mL 二氯甲烷淋洗,再用10 mL 二氯甲烷少量多次淋洗样品瓶,一并注入层析柱,收集滤液50 mL于旋转蒸发瓶。(3)浓缩、吹干、定容。将上述滤液在旋转蒸发仪上以 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴浓缩至干,用约1.5 mL 甲醇分数次洗涤旋转蒸发瓶,液体全部转移至1.5 mL 棕色玻璃样品瓶内,再用高纯氮气吹至0.8 mL左右,分析前用甲醇定容至1 mL。

1.3.2 HPLC 工作条件与质量控制

岛津 LC-20AT 液相色谱仪,配 SPD-20A UV/VIS 检测器,检测波长 225 nm 数据处理采用 N2000 工作站;Shim-pack VP-ODS C18 色谱柱(150 mm $\times$ 4.6 mm),柱温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$;流动相为甲醇:水=90:10,流速 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 进样量 $20\text{ }\mu\text{L}$ 。

将 PAEs 的混标(DBP 与 DEHP 均为 $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)用甲醇稀释成 0.2 、 0.5 、 1 、 2 、 5 、 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的系列溶液,配制 PAEs 标准曲线。每个标样连续6次进样,得到标准曲线的回归系数 $r>0.999$,线性相关度高,检测限较低($\text{MDL}_{\text{DBP}}=0.003\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $\text{MDL}_{\text{DEHP}}=0.015\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)。每工作日样品分析前做仪器程序空白和标样分析,每分析10个左右样品,增加一个标准样品进行浓度校正。土壤和植物样品采用外标法定量。分析结果显示,整个前处理流程的样品添加回收率在85.73%~106.99%之间,样品重复间的精密度较好,相对偏差较低。

1.4 数据处理

所有数据均采用 Origin 8.0 作图,SPSS16 统计分析,做 Duncan 检验, $n=3$ 。

2 结果与分析

2.1 DBP 和 DEHP 在土壤中的老化行为

研究 PAEs 在土壤中的老化行为,可找出 PAEs 在土壤中的饱和吸附量及所需的时间,为寻找 PAEs 在土壤-植物系统中的分布规律做参考。

PAEs 在土壤中的老化规律见图1。DBP 和 DEHP 在土壤中的吸附量随着老化时间的增加,呈现开始吸附速率较快,而后吸附速率减小并且吸附总量趋于稳定的趋势。在0~10 d,其吸附速率较快,从第10 d到第30 d,PAEs 的土壤吸附量增加很少,可以认为在第10

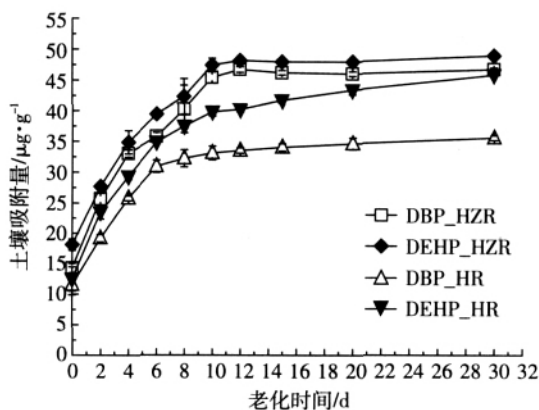


图1 PAEs 土壤老化曲线

Figure 1 Aging curve of PAEs in soils

d,PAEs 在土壤中的老化已趋于稳定。在图 1 中还可以看到,DBP/DEHP 在黄棕壤上的老化程度要高于其在红壤上的表现;无论是在黄棕壤还是红壤上,在同一种土壤上 DEHP 的老化程度均高于 DBP。

这表明在盆栽试验中,把外源添加过 PAEs 的土壤培养 10 d 后再移栽植物,一定程度上可以排除 PAEs 在土壤中的迁移对盆栽试验的影响,进而可以使 PAEs 在土壤-植物系统中的迁移转化规律更加清晰。

2.2 DBP 和 DEHP 在土壤-植物中的分布

2.2.1 不同污染程度的土壤对上海青生长的影响

生物量是反映植物生长情况的最基本指标。盆栽期间各处理上海青长势呈现迥然不同的现象,从图 2 可以看到,在红壤上生长的上海青,生物量随着 PAEs 添加量的增加而锐减,PAEs 对上海青的生长具有明显的抑制作用;而在黄棕壤上,各处理之间生物量无显著差异 ($P < 0.05$,下同),PAEs 对上海青生长的影响不显著。黄棕壤上各处理上海青长势明显优于红壤,例如 CK_HR 的茎、叶生物量为 0.326 g,CK_HZR 的茎、叶生物量为 2.786 g,后者是前者的 8.6 倍。

土壤临界含量是土壤所能容纳污染物的最大浓度 (Maximum permissible concentrations (MPCs) for PAEs for soil),是决定土壤环境容量的关键因子。确定土壤

PAEs 的临界浓度,即对土壤农作物的可接受损害程度,对防止 PAEs 通过食物链传递而影响人体的健康非常重要。生态环境效应法中基于土壤-植物体系中作物的产量指标推算土壤中污染物的最高允许浓度,将农作物产量 (主要指可食部分) 减少 5%~10% 的土壤有害物质的浓度作为土壤有害物质的最大允许浓度,这也是当前确定临界浓度的主要方法之一^[16]。

根据 PAEs 与上海青可食部分的“浓度-产量”曲线,拟合出 PAEs 在土壤-植物系统中的生态效应方程,以上海青减产 10% 为前提计算两种土壤的 PAEs 临界值,列入表 3。

表 3 两种土壤 PAEs 的临界值

Table 3 PAEs thresholds of two types of soils

土壤类型	产量效应方程	R^2	临界浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
红壤	$y = -0.0028x + 0.326$	0.7634	11.718
	$y = 0.326e^{-0.0152x}$	0.8197	6.932
黄棕壤	$y = -0.0002x + 2.9334$	0.0019	2128.65
	$y = 2.9268e^{-8E-05x}$	0.0022	1974.581

由表 3 可见,红壤上 PAEs 的临界浓度为 6.932~11.718 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,由于在黄棕壤上 PAEs 对上海青生物量影响不显著,属于无效浓度 (no observed effect concentrations (NOECs))^[17],因此它的生态效应方程相关系数极低,其临界浓度不具有参考价值。也就是说,PAEs 在红壤上的环境临界值低,生态风险高于黄棕壤。由于本试验样本量有限,所得结果需要进一步试验验证。

2.2.2 PAEs 在不同处理土壤-植物系统的分布特征

如图 3 所示,上海青茎、叶和根系可以吸收累积两种 PAEs 化合物。在红壤上,DBP 在茎、叶中低于检测限,可能与土壤中 DBP 较易挥发、降解,或植物分解代谢 DBP 相对较容易等有关。除此之外,茎、叶和根系的 PAEs 浓度均与土壤污染程度呈正相关。在黄棕壤上,DBP 和 DEHP 在上海青各处理之间无显著性差异。除红壤上的上海青茎、叶中 DBP 低于检测限外,红壤上植物体内各部分的 DBP/DEHP 含量均显著高于黄棕壤上的相同浓度处理。两种土壤上上海青体内 DBP 和 DEHP 的含量均是根系>茎、叶。

盆栽上海青后,土壤中 DBP/DEHP 的含量明显降低,各处理盆栽土壤中降低的程度不同。在红壤上,同一个处理中土壤 DBP 的浓度低于 DEHP,在黄棕壤上,同处理土壤 DBP 的浓度却高于 DEHP。红壤或黄棕壤上 3 个处理的土壤 DBP 浓度稳定在一个水

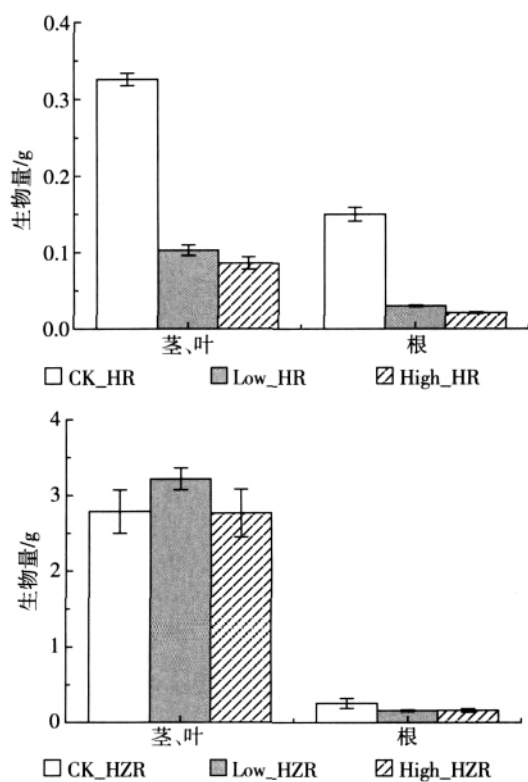


图 2 不同处理上海青生物量对比

Figure 2 Biomass of *Brassica campestris* under different treatments

平上;而土壤 DEHP 的浓度与 DEHP 外源添加量呈正相关。

生物富集系数 (BCF) 是指生物组织中化合物的浓度和土相中的浓度之比,具体到本试验就是植株中 PAEs 的浓度与盆栽后土壤中 PAEs 的残留浓度之比,BCF 是描述化学物质在生物体内累积趋势的重要指标。在黄棕壤上,上海青对 DBP/DEHP 的 BCF 值介于 0.061~1.041 之间,基本都在 1.0 以下,无明显生物富集现象;而在红壤上,BCF 值均大于 1.0,具有一定的生物富集作用 (见表 4)。因此,PAEs 在红壤上更易被上海青根系吸收并向茎叶运移。生物富集作用的研究,在阐明 PAEs 在土壤-植物系统内的迁移和转化规律、评价和预测污染物进入生物体后可能造成的危害,以及利用生物体对环境进行监测和净化等方面,具有重要的意义。

表 4 不同处理下上海青对 DBP/DEHP 的生物富集系数

Table 4 Bioaccumulation factors of DBP/DEHP to *Brassica campestris* under different treatments

序号	CK_HR	Low_HR	High_HR	CK_HZR	Low_HZR	High_HZR
DBP	1.175	3.860	3.845	0.117	0.061	0.116
DEHP	15.695	5.886	3.388	1.041	0.475	0.279

3 讨论

一般认为,化合物分子量越大, K_{ow} 值越大,疏水性越强,其在土壤中的吸附越强,解吸越难,老化程度越高。DBP 和 DEHP 的 $\log K_{ow}$ 分别为 4.45 和 7.50,它们有很强的脂溶性和弱水溶性,可通过食物链在生物体中高度富集。DEHP 的分子量和 K_{ow} 均高于 DBP,理论上 DEHP 在土壤上的吸附能力要强于 DBP。试验结果表明,在黄棕壤和红壤上 DEHP 的老化程度均高于 DBP,与理论符合的很好。

从图 1 中还可以看到,DBP/DEHP 在黄棕壤上的老化程度要高于其在红壤上的表现。有机污染物与土壤腐殖质形成强的共价键或氢键也可能是老化的原因之一^[18]。黄棕壤和红壤的有机质含量分别为 $31.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $10.85 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,黄棕壤的有机质含量几乎是红壤的 3 倍,黄棕壤的高腐殖质含量可能是 PAEs 老化程度高的原因。

盆栽期间各处理上海青长势呈现迥然不同的现象,表明本试验土壤污染水平梯度设计是合理的。黄棕壤上各处理上海青长势明显优于红壤,推测可能是由于黄棕壤上有机质含量高,养分供给相对充足的缘故。盆栽过程中,在红壤上的 Low 和 High 两个处理

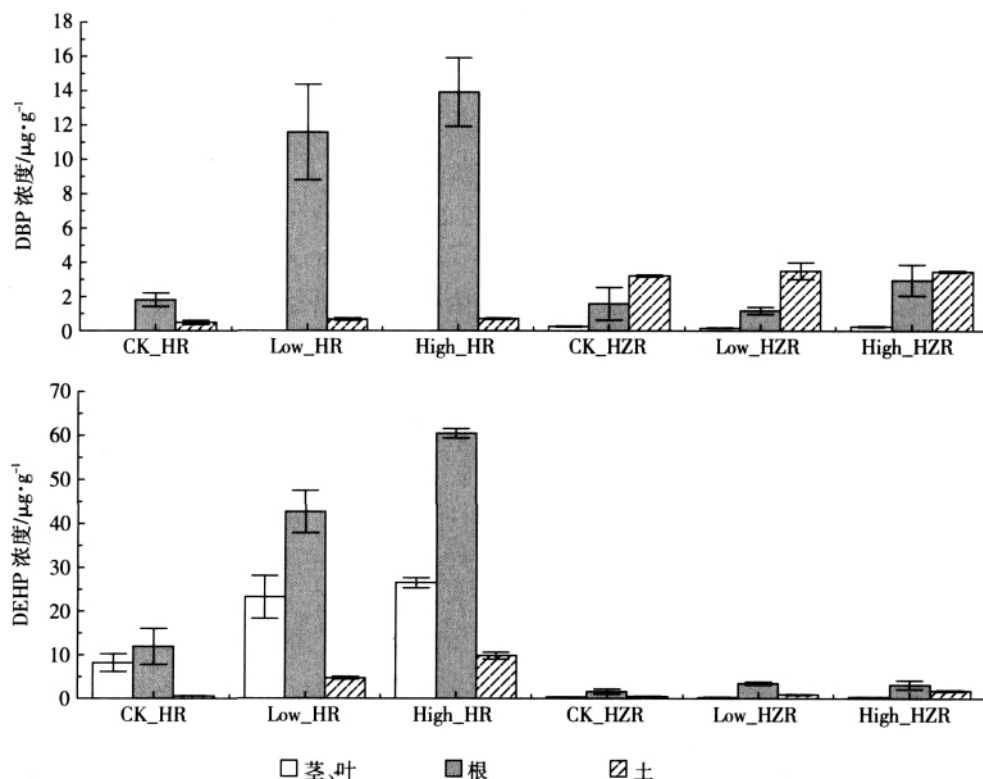


图 3 PAEs 在土壤-植物系统中的分布情况

Figure 3 Distribution of PAEs in soil-plant systems

上PAEs对蔬菜幼苗的影响较大,总的表现为叶片颜色变淡或发黄,甚至整株死亡,也有的幼苗叶片不褪色,但整个植株矮小。可见PAEs对上海青的生长有明显的抑制作用,这与安琼和蔡玉祺等^[19-20]的研究结果类似。而在黄棕壤上,添加外源PAEs污染的Low和High两处理中,PAEs对上海青生长的影响均不显著。

从图1土壤老化试验的结果可知,PAEs在红壤上的老化程度不及黄棕壤,所以DBP/DEHP在红壤上的生物有效性较高,相对于黄棕壤PAEs更容易被上海青吸收利用。在盆栽试验中可以发现除红壤上的上海青茎、叶中DBP低于检测限外,红壤上植物体内各部分的DBP/DEHP含量均显著高于黄棕壤上的相同浓度处理。在黄棕壤上,PAEs的土壤老化程度高,生物有效性低,可供上海青利用的不多,所以在CK、Low和High 3个处理间的PAEs在上海青根系、茎、叶中的浓度无显著性差异。

关于植物吸收DBP和DEHP的能力问题,目前众说纷纭。尹睿和曾巧云等^[9,15]均发现植物(番茄、蔬菜、胡萝卜和萝卜)容易吸收积累DBP,而对DEHP的吸收很少。庞金梅等^[21]报道生长于塑料薄膜覆盖的土壤上的大白菜中DEHP含量可达 $3.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 鲜重,这与本文得到的结果类似。本试验发现,在两种土壤上相同处理上海青茎、叶和根系中DEHP的浓度均高于DBP(图3)。

造成这些不同结果的原因尚不得而知,可能与作物种类、土壤类型、PAEs的污染浓度及其生长条件有关。DBP的低辛醇水分配系数、低分子量和相对较高的水溶解度,决定了它较易挥发、降解,或植物分解代谢。土壤中DEHP的水溶性低,难于被生物降解,也导致有更多机会转移进上海青根系和茎叶中,使上海青根系和茎、叶中DEHP的含量较高。本试验中上海青体内DEHP含量较高,也可能是由于土壤中大量DEHP吸附于根表所致。

两种土壤上上海青体内DBP和DEHP的含量均是根系>茎、叶。曾巧云等^[22]的植物盆栽试验结果表明各基因型菜心根系中DEHP的含量均高于其茎、叶,与本文得到的结果一致。

在红壤上,同一个处理土壤DBP的浓度低于DEHP几倍至十几倍,在黄棕壤上,同处理土壤DBP的浓度却高于DEHP。红壤的有机质含量低,土壤吸附能力弱,DEHP的水溶性低,生物降解性较低,因而残留就比较多,黄棕壤有机质含量很高,PAEs在土壤中的老化作用强烈,DEHP相对于DBP具有大的辛

醇水分配系数和分子量,因而更容易被土壤所吸附,可以被有机溶剂萃取出来的就少。

4 结论

DBP和DEHP在土壤中的吸附量随着老化时间的增加,呈现前期(0~10 d)老化速率较快,后期(10~30 d)老化速率减小并且老化总量趋于稳定的趋势。DBP和DEHP在不同土壤里的迁移特征是复杂而有区别的。

在红壤上,上海青体内DBP/DEHP含量与土壤污染浓度呈正相关,生物量与土壤污染浓度呈负相关,DBP/DEHP对上海青生长有明显的抑制作用。而在黄棕壤上,上海青的生物量并不随着土壤DBP/DEHP添加量的升高而变化,植物体内DBP/DEHP的含量远低于红壤上的相同污染浓度处理。在红壤上,上海青对PAEs具有一定的生物富集作用;在黄棕壤上,则无明显生物富集现象。本试验还估算了红壤上DBP/DEHP的临界浓度为 $6.932\sim 11.718\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Charles A S, Dennis R P, Thomas F P, et al. The environmental fate of phthalate esters: a literature review[J]. *Chemosphere*, 1997, 35 (4): 667-749.
- [2] Poster P M, Mylchreest E, Caido K W, et al. Effects of phthalate esters on the developing reproductive tract of male rats[J]. *Hum Reprod Update*, 2001, 7 (3): 231-235.
- [3] Watanabe T. Determination of dialkyl phthalates in high altitude atmosphere for validation of sampling method using a helicopter[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2001, 66 (4): 456-463.
- [4] Wang Fan, Xia Xing-hui, Sha Yu-juan. Distribution of phthalic acid esters in Wuhan section of the Yangtze River, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154 (1-3): 317-324.
- [5] Zeng Feng, Cui Kun-yan, Xie Zhi-yong. Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164 (2-3): 1171-1178.
- [6] 杨国义, 张天彬, 高淑涛, 等. 广东省典型区域农业土壤中邻苯二甲酸酯含量的分布特征[J]. *应用生态学报*, 2007, 18 (10): 2308-2312.
YANG Guo-yi, ZHANG Tian-bin, GAO Shu-tao, et al. Distribution of phthalic acid esters in agricultural soils in typical regions of Guangdong Province[J]. *Chin Appl Ecol*, 2007, 18 (10): 2308-2312.
- [7] 蔡全英, 莫测辉, 李云辉, 等. 广州、深圳地区蔬菜生产基地土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)研究[J]. *生态学报*, 2005, 25 (2): 283-288.
CAI Quan-ying, MO Ce-hui, LI Yun-hui, et al. The study of PAEs in soil from typical vegetable fields in areas of Guangzhou and Shenzhen, south China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25 (2): 283-288.
- [8] Yin R, Lin X G, Wang S G, et al. Effect of DBP/DEHP in vegetable planted soil on the quality of capsicum fruit[J]. *Chemosphere*, 2003, 50

- (6) 801-805.
- [9] 尹睿, 林先贵, 王曙光, 等. 土壤中 DBP/DEHP 污染对几种蔬菜品质的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23 (1) : 1-5.
YIN Rui, LIN Xian-gui, WANG Shu-guang, et al. Influence of DBP/DEHP pollution in soil on vegetable quality[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23 (1) : 1-5.
- [10] Hu Xiao-yu, Wen Bei, Zhang Shu-zhen, et al. Bioavailability of phthalate congeners to earthworms (*Eisenia fetida*) in artificially contaminated soils[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2005, 62 (1) : 26-34.
- [11] 陈强, 孙红文, 王兵, 等. 邻苯二甲酸二异辛酯 (DEHP) 对土壤中微生物和动物的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23 (6) : 1156-1159.
CHEN Qiang, SUN Hong-wen, WANG Bing, et al. Effects of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on microorganisms and animals in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23 (6) : 1156-1159.
- [12] 谢慧君, 石义静, 滕少香, 等. 邻苯二甲酸酯对土壤微生物群落多样性的影响[J]. 环境科学, 2009, 30 (5) : 1286-1291.
XIE Hui-jun, SHI Yi-jing, TENG Shao-xiang, et al. Impact of phthalic acid esters on diversity of microbial community in soil[J]. *Environmental Science*, 2009, 30 (5) : 1286-1291.
- [13] Cai Quan-ying, Mo Ce-hui, Wu Qi-tang, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the soil-radish (*Raphanus sativus*) system with sewage sludge and compost application[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (6) : 1830-1836.
- [14] 曾巧云, 莫测辉, 蔡全英, 等. 邻苯二甲酸二丁酯在不同品种菜心-土壤系统的累积[J]. 中国环境科学, 2006, 26 (3) : 333-336.
ZENG Qiao-yun, MO Ce-hui, CAI Quan-ying, et al. Accumulation of di-n-butyl phthalate in different genotypes of *Brassica Campestris*-soil systems[J]. *China Environmental Science*, 2006, 26 (3) : 333-336.
- [15] 曾巧云, 莫测辉, 蔡全英, 等. 萝卜对邻苯二甲酸酯 (PAEs) 吸收累积特征及途径的初步研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26 (1) : 10-16.
ZENG Qiao-yun, MO Ce-hui, CAI Quan-ying, et al. Possible pathways through which phthalic acid esters (PAEs) are accumulated in radish plants (*Raphanus Sativus*) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26 (1) : 10-16.
- [16] Crommentuijn T, Sijm D, De Bruijn J, et al. Plassche, Maximum permissible and negligible concentrations for some organic substances and pesticides[J]. *Journal of Environmental Management*, 2000, 58 (4) : 297-312.
- [17] Aldenberg T, Slob W. Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1993, 25 (1) : 48-63.
- [18] Geva B, Mordaunt C, Semple K T, et al. Bioavailability of nonextractable (bound) pesticide residues to earthworms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35 (3) : 501-507.
- [19] 安琼, 靳伟, 李勇, 等. 酞酸酯类增塑剂对土壤-作物系统的影响[J]. 土壤学报, 1999, 36 (1) : 118-126.
AN Qiong, JIN Wei, LI Yong, et al. Effect of PAEs plasticizers on soil-crop system[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36 (1) : 118-126.
- [20] 蔡玉祺, 汤国才, 王珊龄, 等. 邻苯二甲酸酯对蔬菜幼苗的影响[J]. 农业环境保护, 1994, 13 (4) : 163-166.
CAI Yu-qi, TANG Guo-cai, WANG Shan-ling, et al. Effects of phthalate esters on vegetable seedlings [J]. *Agro-Environmental Protection*, 1994, 13 (4) : 163-166.
- [21] 庞金梅, 段亚利, 池宝亮, 等. DEHP 在土壤和白菜中的残留及毒性分析[J]. 环境化学, 1995, 14 (3) : 239-242.
PANG Jin-mei, DUAN Ya-li, CHI Bao-liang, et al. Residue and toxicity of DEHP in the soil and Chinese cabbage[J]. *Environmental Chemistry*, 1995, 14 (3) : 239-242.
- [22] 曾巧云, 莫测辉, 蔡全英, 等. 不同基因型菜心-土壤系统中邻苯二甲酸-(2-乙基己基)酯的分布特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26 (6) : 2239-2244.
ZENG Qiao-yun, MO Ce-hui, CAI Quan-ying, et al. Accumulation features of di (2-ethylhexyl) phthalate in various genotypes of *Brassica parachinensis*-soil systems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26 (6) : 2239-2244.