

塑料工业区附近农田蔬菜 DEHP 的浓度水平及评价

王家文¹, 杜琪珍^{1*}, 宋英琦²

(1. 浙江工商大学食品与生物工程学院, 杭州 310012; 2. 浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310012)

摘要:对塑料厂工业区附近农田蔬菜进行了采样调查,应用 GC/MS 联机检测技术初步研究了 5 种蔬菜内部组织及其生长环境(大气和土壤)中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)的浓度水平.结果表明,蔬菜可食用部分 DEHP 浓度为 0.23~9.11 mg/kg、平均鲜重含量为 3.82 mg/kg.蔬菜可食用部分中 DEHP 的鲜重含量为叶菜类>果菜类>根茎类.根据差异统计性分析可知生长环境和蔬菜品种影响 DEHP 在蔬菜组织和土壤中的浓度水平是显著的,大气沉降是蔬菜累积 DEHP 的最主要途径.植物累积 DEHP 的能力与其脂肪含量呈正相关,当脂肪含量相近时,表面粗糙或具有细密绒毛的叶片富集 DEHP 的能力较强.按照 OEHHA 建议人体每日允许摄入量 0.05 mg/kg,则塑料工业区蔬菜 DEHP 含量已经超出安全标准.

关键词:气相色谱/质谱联用仪;邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯;蔬菜;塑料工业区;植物累积

中图分类号:X835 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)10-2450-06

Concentration and Risk Assessment of DEHP in Vegetables Around Plastic Industrial Area

WANG Jia-wen¹, DU Qi-zhen¹, SONG Ying-qi²

(1. College of Food Science and Biotechnology Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Concentration of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in the inner tissue of various vegetable species and their growing environment (soil and atmosphere) around plastic industrial area were investigated and determined by gas chromatography-mass spectrum (GC/MS). The results showed that concentrations of DEHP in 5 kinds of vegetable were 0.23-9.11 mg/kg, 3.82 mg/kg in average (fresh weight). Of the various vegetable species determined, the highest burden was observed in the leafy vegetables, followed by melon and root vegetables. Statistical analysis of variance showed that environment and species are the factors that significantly affect DEHP concentrations in inner vegetable tissue and soil, respectively. Atmosphere deposition is the principal pathway for the accumulation of DEHP. The ability of the plant accumulating DEHP was mainly influenced by the lipid content of the plant. Leaf with pubescence or rough surface was found to have higher DEHP than the other, when the lipid contents were similar. Evaluation of the vegetable around plastic industrial area with the acceptable daily intake (ADI) by OEHHA, concentrations of DEHP has exceeded the safety standard.

Key words: GC-MS; di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP); vegetable; plastic industrial area; plant accumulate

邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)是一种被广泛使用的邻苯二甲酸酯类(PAEs)塑料增塑剂.由于DEHP与塑料中的成分之间不是以共价化学键结合,易于从塑料中转移至外界环境,造成空气、水和土壤的污染^[1].高剂量的DEHP能引起睾丸和肝脏的损伤,并有可能致胎儿畸形、死亡和诱发肝癌^[2].DEHP已被国家环保总局和美国环保署(EPA)列为优先控制的污染物^[3].欧盟环境健康危害评价办公室(OEHHA)建议人体每日允许摄入量0.05 mg/kg^[4],我国规定饮用水的DEHP和酞酸酯(DBP)的含量分别低于0.008 mg/L和0.003 mg/L^[5].

蔬菜是人类饮食的重要组成部分,已有的研究表明^[6~9],DEHP对蔬菜幼苗生长、产量及其品质等会产生影响.但蔬菜种类繁多,不同蔬菜以及蔬菜的

不同部分DEHP污染程度、特征都不一样,如何选择适宜DEHP污染地区种植的蔬菜品种,减少蔬菜中DEHP的含量,降低其食用风险,已成为人们逐渐关注的问题,但目前这方面的报道还较少.

本实验以杭州塑料厂工业区为DEHP污染区的代表,研究附近农田中5种典型蔬菜DEHP的浓度水平及分布H,分析其积累DEHP的种属差异,期为DEHP污染的农田筛选出适宜种植的蔬菜品种,为DEHP污染地区生产安全农产品提供科学依据.

收稿日期:2009-12-24;修订日期:2010-03-09

基金项目:浙江省自然科学基金杰出青年人才项目(R507719);高等学校博士学科点专项科研基金项目(20060353004);国家自然科学基金项目(20977084)

作者简介:王家文(1986~),男,硕士研究生,主要研究方向为食品质量与安全,E-mail:wangjia67@126.com

* 通讯联系人, E-mail:qizhendu@126.com

1 材料与方

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890 GC/5975 MS 气相色谱/质谱联用仪:美国惠普公司;TYQ-1000 智能大气采样器:江苏盐城天悦仪表有限公司;FD-1 型真空冷冻干燥机:北京博医康实验仪器有限公司;RE-52B 旋转蒸发器:上海亚荣生化仪器厂;AY120 型电子天平:日本 Shimadzu 公司;KQ-500B 超声波清洗器:昆山市超声仪器厂;GZX-9240MBE 数显鼓风干燥箱:上海博讯实业有限公司医疗设备厂。

邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)购自 Sigma 公司,甲醇、丙酮、二氯甲烷、正己烷等均为分析纯,购自华东医药股份有限公司;实验用水为二次蒸馏水。

1.2 样品采集

实验组 4 个采样点选在浙江杭州新光塑料有限公司工业区西部(主下风向)的 4 块农田,4 个采样点的编号为 A、B、C、D,采样点与塑料厂的距离依次为 0.1、0.4、0.8、1.4 km,对照组选在浙江省衢州市曲水区小湖南镇坎头村山区 3 块分散农田。在每个采样点采集蔬菜、土壤及大气样品,采样时间为 2009 年 7~12 月。蔬菜样品包括小白菜和油菜

(叶菜类)、茄子、丝瓜(果菜类)、萝卜(根茎类)等。每种蔬菜在同一农田采集 3 份,密封在样品袋内带回实验室,洗净表面尘土;按叶、茎和可食用部分(按食用习惯,丝瓜去皮,萝卜取其根茎),晾干表面水份,保存在低温冰箱中备用;用 TYQ-1000 智能大气采样器采集对应蔬菜采样点处大气中 DEHP,以甲醇为吸收溶液,采样流量为 1.0 L/min、时间为 2 h、高度为 1.5 m。大气样品采集后冷藏并快速运往实验室保存于低温冰箱待处理分析;对应蔬菜采样点处土壤样品均取自 0~10 cm 的表层土,风干研磨后过 40 目筛,备用。

1.3 样品预处理与 GC/MS 分析

1.3.1 材料与试剂

实验中所有玻璃仪器均用重铬酸钾:浓硫酸:水(20 g:360 mL:20 mL)的洗涤液浸泡,先后用自来水和蒸馏水洗净,于 250℃ 烘 2 h 后备用。有机溶剂经全玻璃系统重蒸。滤纸、氧化铝(分析纯)、层析硅胶和脱脂棉等均用二氯甲烷进行索氏抽提 12 h 后烘干保存于干燥器中备用。

蔬菜、土壤以及大气样品根据图 1 所示过程进行前处理。实验均重复 2 次,并设置空白实验、回收率实验,以消除溶剂背景值及计算实验回收率。

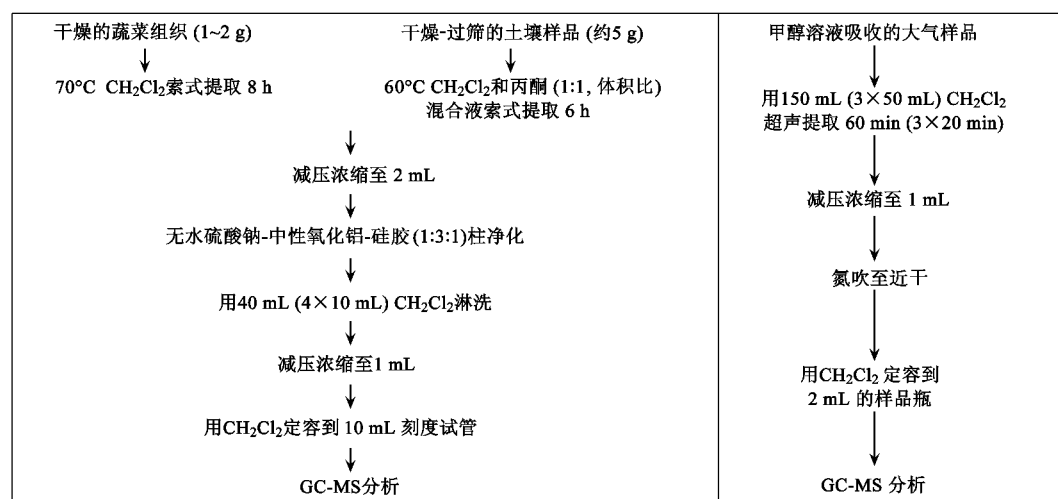


图 1 样品中 DEHP 提取流程示意

Fig. 1 Extraction procedures of DEHP from samples

1.3.2 GC/MS 分析与质控

GC-MS 分析方法参考 US EPA 8270C 方法。相关分析条件如下。

Agilent 6890 GC/5975 MS 气相色谱/质谱联用仪。色谱柱:HP-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm,

0.25 μm)。载气:高纯氮气。电子轰击(EI)离子源。离子源温度:230℃。接口温度:280℃。扫描范围 50~500 u,全扫描方式。不分流进样,进样量:1 μL。

升温程序:100℃ 保持 1 min,以 15℃/min 升至 280℃,保持 8 min,以 25℃/min 升至 290℃,保持 1

min.

采用外标法定量,方法的样品检出限为 $2.65 \times 10^{-3} \text{ mg/kg}$,土壤和蔬菜样品中 DEHP 的回收率均高于 82%,大气样品中的 DEHP 的回收率高于 87%,符合 US EPA 8270 分析方法的要求.空白实验中未检出目标化合物,说明试验操作过程无外界污染.

1.4 植物脂肪和水含量测定

称取一定量的植物样品,在 65°C 下烘 24 h,重新称重,前后重量差即为植物含水量.称取一定量的植物烘干样品用滤纸包好,用等体积的丙酮和正己烷混合溶液 40 mL 超声萃取 3 次,每次 1 h,收集萃取液至已知重量的锥形瓶中,待丙酮和正己烷挥发至干后,将锥形瓶重新称重,前后重量差即为植物脂肪含量^[10].

2 结果与分析

2.1 大气与土壤中 DEHP 的含量

工业区 4 个采样点的大气及土壤中均能检出 DEHP,对照组仅部分有少量检出,结果见表 1.由表 1 可以看出大气与土壤中 DEHP 的含量均随着距工业区距离的增加而逐渐降低,但是与文献[11~13]及对照组相比,该工业区附近农田中大气与土壤的 DEHP 浓度含量均处于较高水平.样品中茄子、丝瓜为夏季采样,当地温度为 37°C ,小白菜、油菜、萝卜样品为冬季采样,当地温度为 15°C ,4 个采样点处大气中 DEHP 的夏季含量均显著高于冬季,可能与高温使 DEHP 更易从塑料中挥发出来有关,这与有关报道^[14]的结论一致.土壤中 DEHP 的夏季含量高于冬季,可能是由大气中高含量的 DEHP 沉降到土壤中累积造成的.各采样点大气与土壤中 DEHP 含量线性关系如图 2 所示,从中可以看出土壤中 DEHP 含量与对应的大气中 DEHP 含量成正相关性.对同一采样点不同蔬菜品种处土壤中 DEHP 的含量进行数据分析可知,土壤中与蔬菜品种 DEHP 的浓度水平之间的关系不显著.

表 1 对照组及工业区附近大气及农田土壤中 DEHP 的含量¹⁾

Table 1 Control group compare with industrial area of DEHP concentrations in atmosphere and agriculture soil

DEHP	小白菜	油菜	茄子	丝瓜	萝卜	
大气/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	C. G 1	0.071 ^b	0.215 ^b	—	—	0.722 ^a
	C. G 2	ND	—	0.572	1.012	—
	C. G 3	—	ND	—	0.832	—
	A	18.532 ^b	17.321 ^b	30.827 ^a	32.103 ^a	17.982 ^b
	B	15.102 ^b	17.321 ^b	23.673 ^a	22.982 ^a	15.551 ^b
	C	12.867 ^b	17.321 ^b	19.641 ^a	19.649 ^a	12.861 ^b
	D	6.842 ^b	6.991 ^b	10.637 ^a	10.211 ^a	6.849 ^b
干燥土壤/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	C. G 1	0.071 ^a	ND	0.072 6 ^a	—	0.063 3 ^a
	C. G 2	ND	—	0.082 8	—	ND
	C. G 3	ND	—	ND	ND	—
	A	2.198 ^a	2.321 ^a	2.237 ^a	2.652 ^a	2.293 ^a
	B	1.889 ^b	2.222 ^a	2.112 ^a	—	2.001 ^{ab}
	C	1.855 ^a	—	1.879 ^a	1.841 ^a	1.766 ^a
	D	1.642 ^a	1.682 ^a	1.766 ^a	1.841 ^a	1.639 ^a

1) C. G 表示对照组;—表示没有采到样品;ND 表示未检出;采用 Duncan 法进行多重比较,同一行数据后相同字母表示差异不显著($p=0.05$)

2.2 蔬菜中 DEHP 的含量

实验组工业区 5 种蔬菜叶、茎、果实及可食部分 DEHP 的干重含量见表 2 (4 个采样点的浓度范围及平均值).所有蔬菜均能检出 DEHP,蔬菜叶子中浓度范围为 $22.1 \sim 301.82 \text{ mg/kg}$,蔬菜茎中浓度范围为 $22.23 \sim 90.45 \text{ mg/kg}$,可食用部分浓度范围为 $17.21 \sim 50.22 \text{ mg/kg}$,可食用部分平均含量为 33.1 mg/kg (干重)、 3.8 mg/kg (鲜重),按照 OEHHA 建议人体每日允许摄入量 0.05 mg/kg ,则塑料工业区蔬菜中 DEHP 浓度水平已经超过安全标

准.5 种蔬菜中油菜 DEHP 含量最高,其次是小白菜和茄子,萝卜中 DEHP 含量最低.

不同采样点蔬菜可食用部分中 DEHP 的含量(干重)趋势如图 3 所示,随着采样点距工业区的距离增大,蔬菜中 DEHP 的浓度水平也逐渐降低.不同种类蔬菜可食用部分 DEHP 的鲜重含量为叶菜类 > 果菜类 > 根茎类.果菜类蔬菜 DEHP 的鲜重含量为叶 > 茎 > 果实.蔬菜累积 DEHP 的量与生长环境直接相关外,还与其品种差异及暴露面积有关.蔬菜中叶子接触外界的面积最大、累积 DEHP 的量最多,

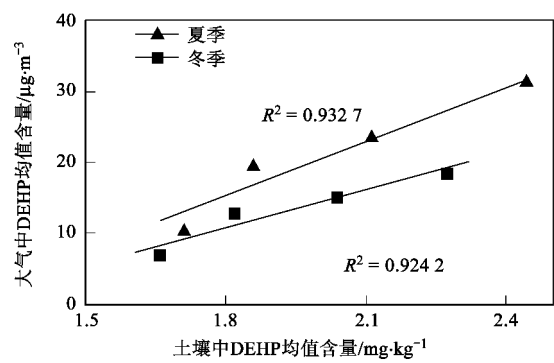


图2 采样点大气与土壤中 DEHP 含量的相关性
Fig.2 Relationship of DEHP between air and agriculture soil

可占整个植株累积量的 50% ~ 75%, 叶子是叶菜类的可食用部分, 所以叶菜类是可食用部分 DEHP 含

表2 工业区蔬菜不同组织中 DEHP 的含量 (以干重计) / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

项目		叶菜类				果菜类				根茎类	
		油菜		小白菜		茄子		丝瓜		萝卜	
		浓度范围	均值	浓度范围	均值	浓度范围	均值	浓度范围	均值	浓度范围	均值
对照组	叶	2.21 ~ 3.58	3.22	2.12 ~ 2.54	2.31	5.42 ~ 8.55	7.81	2.12 ~ 4.32	3.55	1.2 ~ 2.9	2.1
	茎	—	—	—	—	2.55 ~ 4.21	3.12	2.03 ~ 3.11	2.24	—	—
	果实	—	—	—	—	2.12 ~ 3.59	2.82	1.12 ~ 3.02	1.93	—	—
实验组	叶	24.12 ~ 50.22	43.21	20.21 ~ 43.16	37.53	124.70 ~ 301.8	115.3	62.6 ~ 116.7	72.35	22.1 ~ 43.4	32.9
	茎	—	—	—	—	41.35 ~ 90.45	66.57	22.2 ~ 46.43	33.15	—	—
	果实	—	—	—	—	18.28 ~ 36.27	33.13	7.21 ~ 19.46	17.82	15.2 ~ 26.4	22.4
可食部分		24.12 ~ 50.22	43.21	20.21 ~ 43.16	37.53	18.28 ~ 36.27	33.13	7.21 ~ 19.46	17.82	15.2 ~ 26.4	22.4

2.3 蔬菜、土壤、大气中 DEHP 含量的相关性分析
植物可以通过地上部分的叶、茎从大气中吸收化学物质, 也可以通过根从土壤吸收化学成分^[15]. 对 4 个采样点蔬菜的叶、茎、果实中富集 DEHP 的含量与对应的大气、土壤中 DEHP 的含量做对数线性图, 如图 4 所示, 结果表明与空气的线性关系较好. 另外应用 SAS 统计软件, 对不同品种蔬菜各部位累积 DEHP 的含量与空气、土壤中 DEHP 含量进行相关分析. 结果表明, 植物各部分累积 DEHP 的量与上方空气的 DEHP 含量呈正相关性 (相关系数 $R > 0.8931$, $p = 0.05$). 说明大气沉降是蔬菜累积 DEHP 的最主要途径.

DEHP 为低极性、脂溶性有机污染物, 文献 [16] 表明, 除非土壤被低极性有机物高度污染, 植物从土壤吸收低极性有机污染物的量可以忽略不计. 不同 PAEs 类化合物在蔬菜中吸收转运与化合物的理化性质相关, 如分子量、辛醇-水分配系数 ($\lg K_{ow}$) 和挥发性等. DEHP 的分子量较大、 $\lg K_{ow}$ 较低使其很难被根系吸收并向地上部分 (茎、叶) 转移, 而是强烈吸附在土壤中^[8]. 当化合物的正辛醇-

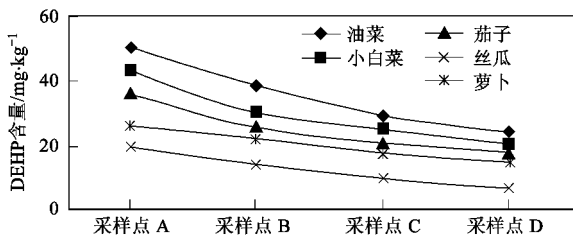


图3 不同采样点蔬菜可食用部分 DEHP 含量
Fig.3 DEHP concentrations in different sampling points of vegetables

量最多的蔬菜; 而果菜类和根茎类蔬菜蔬菜可食用部分的暴露面积或者比表面积都较小, DEHP 含量相对较低.

空气分配系数、空气-水分配系数满足 $\lg K_{OA} > 6$ 、 $\lg K_{OW} > -6$ 时, 植物主要从大气吸收污染物, 而 DEHP 的 $\lg K_{OA} = 10.53$ 、 $\lg K_{OW} (25^\circ\text{C}) = -2.12$, 理论上属于从大气中吸收途径, 这与本研究结果也相符.

2.4 蔬菜富集 DEHP 的差异性分析

在相同生长环境下, 蔬菜的种间差异是影响植物体内 DEHP 浓度的主要因素. 下面重点讨论蔬菜累积 DEHP 的能力与蔬菜叶片的脂肪含量 (f_{ip}) 及叶片绒毛等表面性状的关系. 脂肪含量是影响植物茎叶吸收疏水性有机物的主要因素^[17,18], 蔬菜对 DEHP 的富集系数 $BCF (c_v/c_a)$ (植物叶片中与空气中 DEHP 浓度之比) 与其脂肪含量有较好的线性关系, 如图 5 所示. 小油菜和小白菜的脂肪含量分别为 4.86%、3.21% (干重质量分数), 因此小油菜叶片中 DEHP 的含量也高于小白菜. DEHP 亲酯性较强, 能较容易地分配至叶片表面蜡质层, 从而向茎、果实中转运, 因此叶片吸收 DEHP 的能力与其脂肪含量正相关, 另外这也能说明大气是植物富集 DEHP 污染物的主要途径.

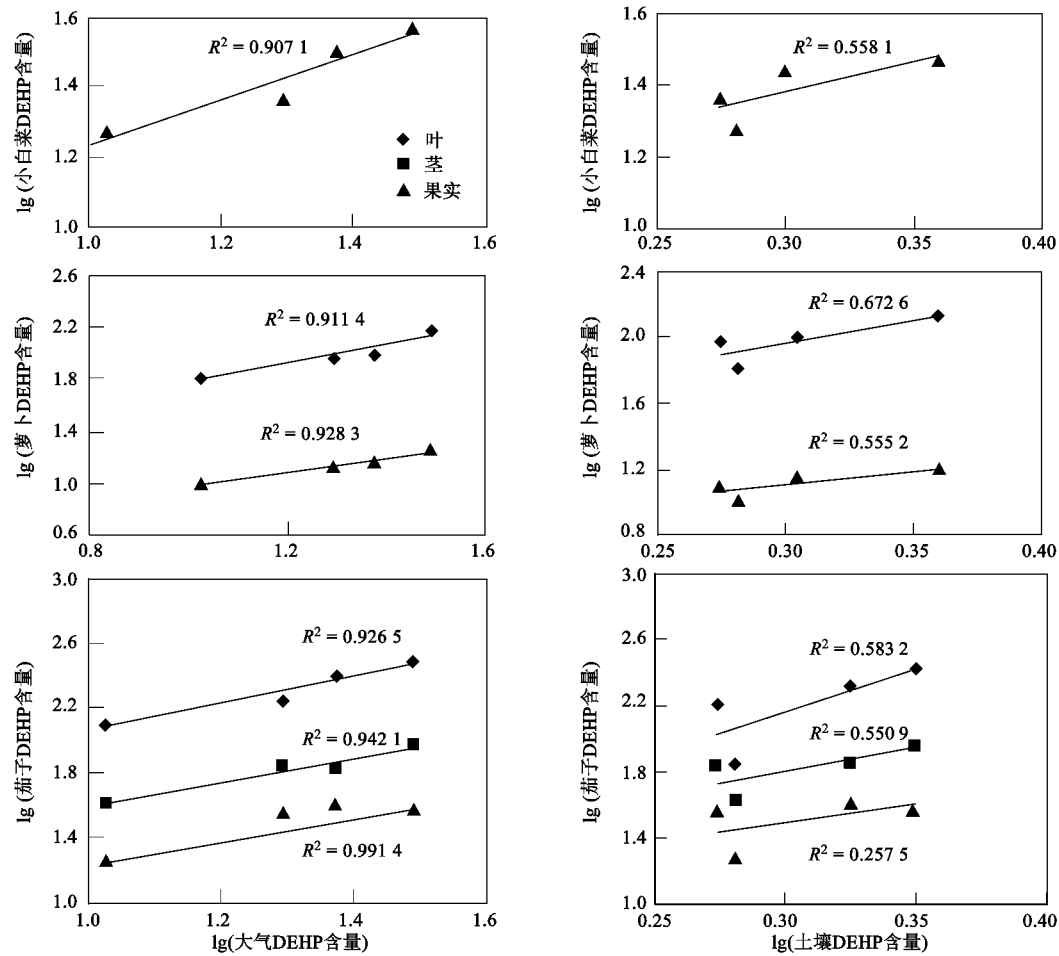


图4 植物各部位与大气、土壤中DEHP含量的相关性

Fig.4 Relationship of DEHP between atmosphere, agriculture soil and different tissues of vegetables

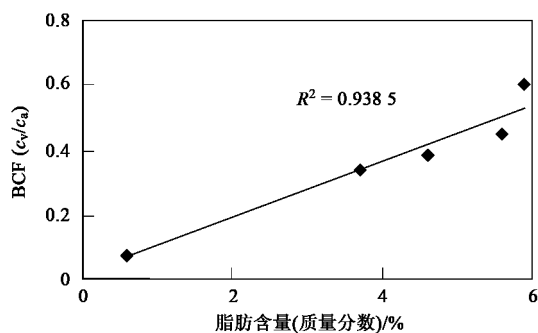


图5 植物BCF值与脂肪含量的相关性

Fig.5 Relationship between BCF and flip vegetable

植物的叶片表面特性也是影响植物吸收DEHP能力的因素之一.在脂肪含量相近情况下,粗糙的黄瓜皮DEHP含量高于光滑的茄子皮,密被绒毛的丝瓜叶吸收DEHP的能力比表面无绒毛的萝卜叶强.表面粗糙或具有绒毛的叶片(表皮)与外界环境的接触面积大,另外粗糙的表面或密集的绒毛可以滞

留叶片表面附着的颗粒物,进而可以提高叶片富集这些颗粒物中的附着的DEHP的能力^[19].另外叶片的结构、生理生化特性如气孔大小、气孔密度和蜡质含量等也是重要的影响因素.

3 结论

(1)塑料厂工业区附近农田蔬菜的DEHP污染严重.蔬菜品种是累积DEHP含量的不同主要影响因素.可食用部分DEHP的鲜重含量为叶菜类>果菜类>根茎类.果菜类蔬菜DEHP的鲜重含量为叶>茎>果实.

(2)大气沉降是蔬菜累积DEHP的最主要途径,植物累积DEHP的能力与植物脂肪含量呈正相关.在脂肪含量相近情况时,表面粗糙或具有细密绒毛的叶片富集DEHP的能力强.在塑料工业区等DEHP污染较严重地区,种植果菜类和根茎类的蔬菜相对安全.

参考文献:

- [1] Katherine M. Pediatric exposure and potential toxicity of phthalate plasticizers [J]. Pediatrics Evanston, 2003, **111**(6): 1467-1474.
- [2] Swan S H. Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans [J]. Environ Res, 2008, **108**(2): 177-184.
- [3] 齐文启,孙宗光. 痕量有机物的监测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 67-89.
- [4] 蔡晶,柴利月,胡秋辉. 食品中邻苯二甲酸酯的检测及安全评价[J]. 食品科学, 2005, **26**(12): 242-245.
- [5] 胡晓宇,张克荣,孙俊红,等. 中国环境中邻苯二甲酸酯类化合物污染的研究[J]. 中国卫生检验杂志,2003,**13**(1): 9-14.
- [6] 蔡全英,莫测辉,朱夕珍,等. 城市污泥和化肥对水稻土种植的通菜中邻苯二甲酸酯(PAEs)的影响[J]. 应用生态学报, 2003,**14**(11):2001-2005.
- [7] 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.
- [8] 曾巧云,莫测辉,蔡全英,等. 菜心对邻苯二甲酸酯(PAEs)吸收途径的初步研究[J]. 农业工程学报, 2005, **21**(8): 137-141.
- [9] 王曙光,林先贵,尹睿. 土壤中酞酸酯(PAEs)对丛枝菌根化植物生长的影响[J]. 农村生态环境,2003,**19**(1):31-35.
- [10] Simonich S L, Hites R A. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environ Sci Technol, 1994, **28**(5):939-943.
- [11] Thern A, Larsson P. Phthalate Esters in the Swedish Atmosphere [J]. Environ Sci Technol, 1990, **24**:554-559.
- [12] 赵振华,田德海. 北京市大气飘尘中酞酸酯的污染[J]. 环境化学, 1987, **6**(1):29-34.
- [13] 国伟林,王西奎. 城区大气和塑料大棚空气中酞酸酯的分析[J]. 环境化学, 1997,**16**(4):382-386.
- [14] 张双灵,郭康权. 三种温度下食品级 PVC 膜中增塑剂 DEHP 对猪肉的渗透[J]. 农业工程学报, 2009, **25**(1):291-293.
- [15] 蔡全英,莫测辉,曾巧云,等. 邻苯二甲酸酯在不同品种通菜-土壤系统中的累积效应研究[J]. 应用生态学报, 2004,**15**(8):1455-1458.
- [16] Kipopoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area [J]. Environ Pollut, 1999, **106**(3):369-380.
- [17] Simmich S L, Hites R A. Organic pollutant accumulation in vegetation [J]. Environ Sci Technol, 1995, **29**: 2905-2914.
- [18] Collins S C, Fryer M, Grosso A. Plant uptake of non-Ionic organic chemicals [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**: 45-52.
- [19] Howsam M, Jones K C, Ineson P. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species I-Concentrations and profiles [J]. Environ Pollut, 2000, **108**: 413-424.