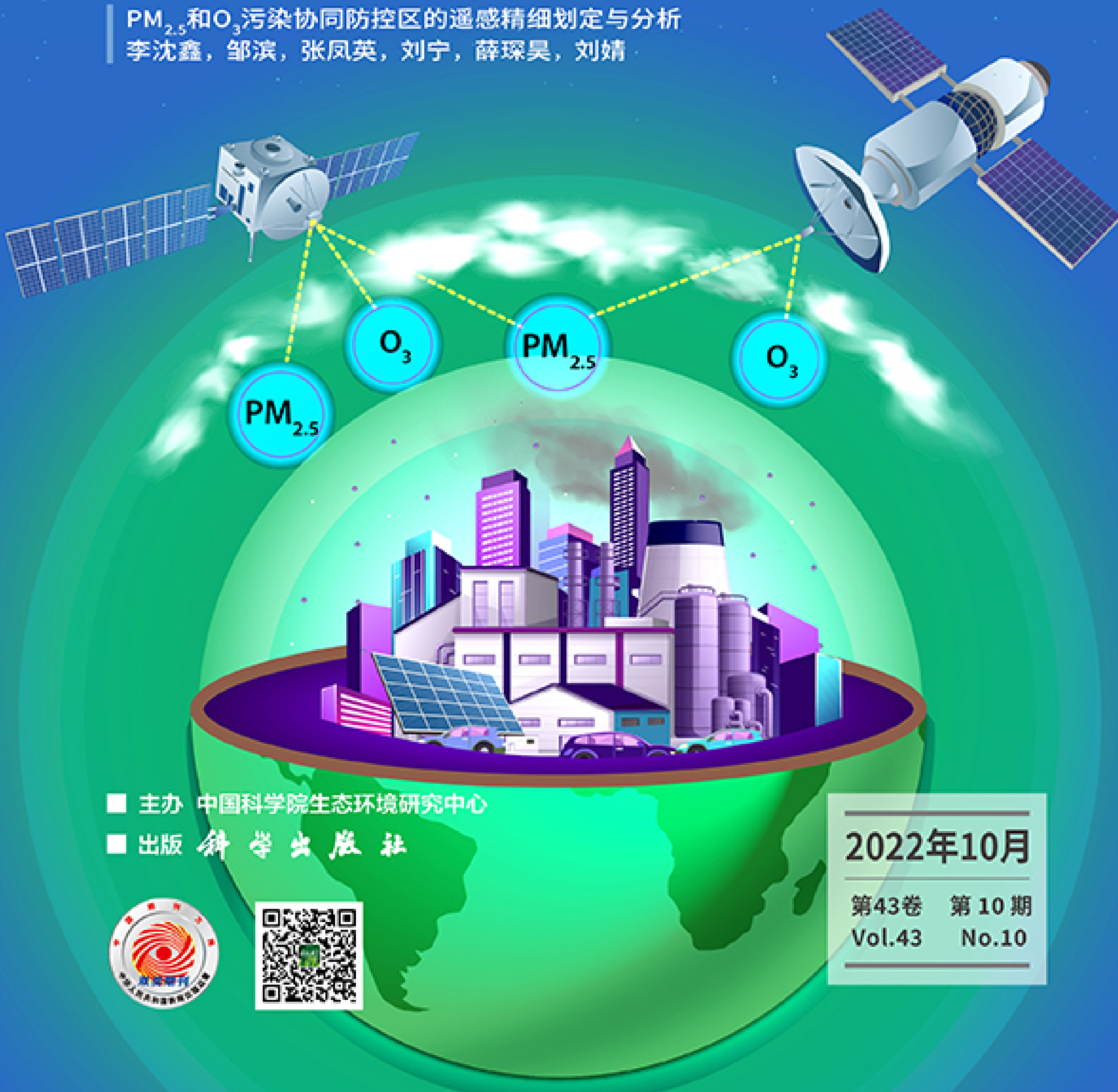
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

$PM_{2.5}$和O_3污染协同防控区的遥感精细划定与分析
李沈鑫，邹滨，张凤英，刘宁，薛琛昊，刘婧



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2022年10月
第43卷 第10期
Vol.43 No.10

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第43卷　第10期
2022年10月15日

目　次

万方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第43卷第10期 2022年10月
Vol.43, No.10 Oct., 2022

甘肃省农业土壤邻苯二甲酸酯累积特征及来源分析

陈玉玉[1], 张光全[2], 张杨[3], 李明凯[1], 郝佳欣[1], 熊有才[1], 李崇霄[4], 曹靖[1*]
(1. 兰州大学生态学院, 兰州 730000; 2. 榆中县农业技术推广中心, 榆中 730030; 3. 甘肃省分析测试中心, 兰州 730000; 4. 甘肃省农业生态与资源保护技术推广总站, 兰州 730000)

摘要: 为了解甘肃省农业土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)的组成及累积特征, 采集了甘肃省4种农业土壤共41个土壤样品, 利用气相色谱单四级杆质谱联用仪(GC-MS)分析了6种PAEs化合物含量. 结果表明, 甘肃省农业土壤中6种PAEs化合物, 平均值为432.4 $\mu g \cdot kg^{-1}$, 土壤中DMP、DEP、DnBP、DEHP和DNOP检出率为100%, BBP均未检出. 甘肃省4种农业土壤PAEs平均值大小顺序依次为: 温室 > 农田(露地) > 森林 > 草原, 参照美国土壤6种优控的PAEs控制标准, 邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)和邻苯二甲酸二乙酯(DEP)超标率分别为94%、28%和27%, 其余3种均未超标. 不同农业土壤中的PAEs组成由于其来源不同而具有差异性, 6种不同PAEs单体中DEHP和DnBP组分占比较高, 是甘肃省农业土壤中PAEs的主要污染物. 本研究中土壤PAEs、DEHP含量分别与农田地膜残留量呈显著的正相关关系($P < 0.05$). 总体上, 甘肃省河西地区土壤PAEs含量明显高于陇东地区.

关键词: 农业土壤; 邻苯二甲酸酯(PAEs); 土壤PAEs累积; PAEs单体; 地膜残留
中图分类号: X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2022)10-4622-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202111310

Accumulation Characteristics and Sources of PAEs in Agricultural Soils in Gansu Province

CHEN Yu-yu[1], ZHANG Guang-quan[2], ZHANG Yang[3], LI Ming-kai[1], HAO Jia-xin[1], XIONG You-cai[1], LI Chong-xiao[4], CAO Jing[1*]
(1. College of Ecology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Yuzhong County Agricultural Technology Extension Center, Yuzhong 730030, China; 3. Gansu Analyze and Research Center, Lanzhou 730000, China; 4. Gansu Agroecology and Resource Protection Technology Extension General Station, Lanzhou 730000, China)

Abstract: In order to understand the composition and accumulation characteristics of phthalates esters (PAEs) in agricultural soils in Gansu province, a total of 41 soil samples from four agricultural soils in Gansu province were collected, and the content of six PAEs compounds was analyzed using a gas chromatography-single quadrupole mass spectrometer (GC-MS). The results showed that the average value of PAEs compounds in agricultural soils in Gansu province was 432.4 $\mu g \cdot kg^{-1}$. The detection rates of DMP, DEP, DnBP, DEHP, and DNOP in the soil were 100%, and BBP was not detected. The order of the average value of PAEs content in the four agricultural soils in Gansu province was: greenhouse > farmland (open field) > forest > grassland. The exceeding rates of dibutyl phthalate (DnBP), dimethyl phthalate (DMP), and dimethyl phthalate (DEP) were 94%, 28%, and 27%, and the remaining three did not exceed the standard. The composition of PAEs in different agricultural soils was different due to their different sources. DEHP and DnBP components in the six different PAEs monomers accounted for a higher proportion and were the main pollutants of PAEs in agricultural soils in Gansu province. In this study, the contents of soil PAEs and DEHP were significantly positively correlated with the residual amount of mulch film in the farmland ($P < 0.05$). In general, the content of soil PAEs in the Hexi area of Gansu province was significantly higher than that in the Longdong area.

Key words: agricultural soil; phthalates esters (PAEs); accumulation of PAEs in soil; monomers of PAEs; plastic mulching residue

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)作为增塑剂, 广泛应用于塑料、建筑材料、个人护理产品、驱蚊剂、润滑油和食品药品包装中[1]. PAEs普遍分布于所有环境介质, 包括空气、水、土壤和生物群, 因为它们可以从商业产品的生命周期中释放, 通过干湿沉降、废水排放、肥料和污水污泥以及覆盖农用地膜进入土壤[2,3]. 地膜加工过程中为了提高农用地膜的化学稳定性、柔韧性、透明度等, 常在地膜中添加超过40%的增塑剂[4,5], 由于PAEs与塑料基质间以微弱的范德华力或氢键连接, 稳定性较差, 容易从地膜中迁出, 能够直接污染土壤并被土壤有机质吸附而长期累积在土壤中, 影响土壤安全性[6]. 美国环保署(USEPA)已经将邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP)、邻苯二甲酸丁酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)列为优先环境污染物[7], 我国土壤环境质量标准GB 15618-2008仅限定农业用地中ω(PAEs) < 1 000 $\mu g \cdot kg^{-1}$[8]. PAEs在环境介质中存留时间较长, 属于持久性有毒物质, 且具有致癌、致畸、致突变"三致"效应, 极易通过食物链和其他途径进入生物体内蓄积[9].

PAEs可以通过农膜覆盖、污水灌溉、牲畜粪便、施肥、喷洒农药和秸秆焚烧等多种农艺措施进入农业土壤. Niu等[9]调查发现, 我国123个地区的农业土壤中15种PAEs的含量在7.5 ~ 6369

收稿日期: 2021-11-30; **修订日期**: 2022-02-12
基金项目: 甘肃省科技厅重点研发计划项目(21YF5FA107)
作者简介: 陈玉玉(1997 ~), 女, 硕士, 主要研究方向为土壤有机污染物, E-mail: yychen2019@lzu.edu.cn
* 通信作者, E-mail: caojing@lzu.edu.cn

μg·kg⁻¹之间,污染物以 DBP 和 DEHP 为主,并认为 PAEs 含量与当地经济发展水平、人口密集程度、土地利用类型、农膜使用状况等存在一定联系. 与其他地区相比,西北气候干旱少雨,由于塑料地膜的保水、增温和除草功能,地膜覆盖在蔬菜和粮食等农作物种植中得到广泛应用[10],但长期覆盖塑料薄膜的过程中,PAEs 等污染物可能会持续从塑料薄膜中迁出释放到土壤中,从而威胁土壤环境和粮食安全[11,12]. 甘肃省覆膜历史悠久,从 1979 年至今已逾 40 年,截至 2019 年底,甘肃省农膜用量约 15.23 万 t[13],属于我国地膜投入量较大的区域. 自 2017 年相关标准规定了禁止使用厚度小于 0.01 mm 的地膜,此前因大量使用超薄地膜(厚度≤0.008 mm),导致农田土壤中存在不同程度的残膜污染,大量残膜的不断积累,将导致土壤和蔬菜具有较高的 PAEs 污染风险. 甘肃是地膜使用量和覆盖面积最大的省份之一,关于甘肃省农业土壤 PAEs 累积特征却鲜见报道,因此,本文以甘肃省农业土壤为研究对象,检测其中 6 种优先环境污染物 PAEs 化合物的含量,分析 6 种 PAEs 单体污染水平、组成特征和来源,以期为甘肃省农业土壤 PAEs 污染控制及风险管理提供科学依据.

1　材料与方法

1.1　样品采集

依据 2019 ~ 2020 年甘肃省农田地膜残留监测数据,并考虑不同区域地膜使用年限、种植历史和管理措施等,从甘肃省东部向西部对农田土壤进行采集. 农田土样采集按农膜残留量 0 ~ 5、5 ~ 10 和大于 10 g·m⁻²的梯度进行,主要作物为玉米和马铃薯. 温室土样采集按种植年限 5 ~ 10、11 ~ 20 和大于 20 a 进行,且选择种植规模较大的设施大棚基地,蔬菜大棚多为一年生产两季,主要蔬菜为西红柿、茄子、辣椒,同时采集了榆中兴隆山森林土壤、甘南藏族自治州玛曲县草原土壤样品,共计 41 个样品(见图 1). 在每个采样点用清洁的不锈钢铲采集 0 ~ 20 cm 的表层土壤,将表层地膜捡拾干净剔除石头、枯枝落叶等杂质后,采用多点混合法将每个采样点(20 cm × 20 cm)的 5 份子土样混合成为一个最终样品,采取四分法,留取 1 kg 用铝箔纸将土壤样品密封避免与塑料制品接触,并带回实验室. 土壤风干后挑拣去植物根系和地膜等杂物,过 1 mm 土壤筛保存在信封袋中. 在分析之前,将样品储存于 −20℃冰箱保存.

图 1　采样点示意

Fig. 1　Schematic diagram of sampling locations

1.2　PAEs 含量测定

检测方法采用气质联用色谱法(GC-MS),将风干过筛后的土样冻干,称取 5 g 土壤于玻璃离心瓶,加入 20 mL 丙酮∶正己烷(1∶1,体积比,正己烷为色谱级,丙酮为分析纯),放置隔夜后超声波萃取 30 min,离心后取上清液后再重复操作两次,获得 60 mL 的提取溶液,将上清液旋转蒸发至 1 ~ 2 mL,再加入 5 mL 正己烷淋洗继续旋转蒸发至 1 mL, 0.22 mm 的滤膜过滤后,定容至 1 mL 转移到 2 mL 的棕色进样瓶. 气相色谱-质谱系统 Agilent 7890GC-5975 MSD (GC-MS)(Agilent Technologies, Avondale, PA) 6 种 PAEs 混合标样购自美国 AccuStandard 公司.

1.3 质量保证和质量控制

为避免实验过程中外界存在的 PAEs 对测定结果产生干扰，试验过程中杜绝使用任何塑料制品.实验前所有玻璃仪器均使用铬酸洗液浸泡 24 h，蒸馏水洗涤和有机溶剂淋洗后烘干备用，有机溶剂全部经全玻璃系统二次重蒸.以 450℃ 高温下烘烤 6 h 的硅藻土为空白样品，通过做仪器程序空白、加标空白样品和平行样分析等建立实验方法.本研究通过加标土壤基质样品、加标空白样品进行质量控制和质量保证.加入 6 种 PAEs 化合物混标 100、200、600、800 和 1 000 $\mu g \cdot mL^{-1}$，进行空白样品添加回收率实验，得到 6 种化合物的目标化合物的回收率在 88%～107%，相对偏差≤10.每 14 个样品做一个方法空白，用于监控实验流程中人为或环境因素带来的污染，在方法空白中仅有 DEHP 和 DnBP 检出，在最后的结果中都经过空白扣除.

1.4 数据处理

使用 SPSS 17.0 对数据进行 K-S test 正态统计分析，用 Origin 2019b 软件做图，并采用单因素方差分析(ANOVA)对不同农业土壤中 PAEs 含量、不同地区农田土壤中 PAEs 含量、不同种植年限温室土壤中 PAEs 含量差异进行 Duncan 多重比较分析，以检验差异显著性($P < 0.05$).农田地膜残留量分别与土壤 PAEs 含量和 DEHP 含量进行线性回归分析，以研究残膜量与 PAEs 含量的相关性.

2 结果与讨论

2.1 农业土壤中 PAEs 总含量及单体累积特征

甘肃省农业土壤样品中均检测到了 PAEs(表 1)，表明 PAEs 已广泛分布在甘肃省土壤中，其中单体邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)在所有样品中均未检出.农业土壤 PAEs 平均值从多到少依次为：温室＞农田(露地)＞森林＞草原.参照 USEPA 制定的土壤 PAEs 控制标准[7]，温室土壤中的 PAEs 含量最高，其次为露地土壤.露地土壤中单体 DnBP 超标率为 72%，DMP 超标率为 13%，而其他单体均未超标.温室土壤中单体 DnBP 超标率为 100%，其最大值是控制标准(80 $\mu g \cdot kg^{-1}$)的 14 倍，单体 DEP 与 DMP 超标率分别为 92% 和 38%，而 DEHP 与 DNOP 均未超标；森林和草原土壤中 5 种单体均有检出，但各单体均未超标.温室大棚在蔬菜生产中由于长期使用农药与棚膜，可能是 DEP 与 DMP 超标的主要原因[14, 15]，森林和草原土壤中检测到 PAEs 的存在，可能是 PAEs 在大气中迁移和干湿沉降在土壤中复杂沉积过程等因素共同作用的结果，由于远离人为活动密集区域且周围没有较大污染源，整体受 PAEs 污染的程度相对较低[16,17].

表 1 甘肃省农业土壤的 PAEs 含量1)

Table 1 Contents of PAEs in agricultural soils in Gansu province

农业土壤(样品数)	项目	DMP	DEP	DnBP	DEHP	DNOP	$\sum$PAEs
露地农田土样(n=22)	R	ND～309	ND～8.4	2.9～171.4	ND～972.3	ND～17	31.1～1 141.7
	M	23.1±44.8	1.8±1.6	79.6±46	326.8±265.4	12.1±33	443.3±294.5
	检出率/%	100	97	100	98	82	100
	超标率/%	13	0	72	0	0	0
温室土样(n=12)	R	3.3～43.6	4.4～655.2	164.8～1 098.2	186.4～1 134.7	ND～596.2	394.7～2 961.8
	M	15.2±11.3	64.4±182	531.7±277.3	368.3±256.6	62.8±165.4	1 042.4±691.9
	检出率/%	100	100	100	100	100	100
	超标率/%	38	92	100	0	0	0
森林土样(n=3)	R	ND～12.2	ND～1.5	9.7～11.8	40.1～169.6	ND～16.3	40.1～211.4
	M	12.2±1.7	0.6±0.3	10.8±1.5	104.9±91.6	13.7±2.1	142.1±90.1
	检出率/%	67	67	100	100	67	100
	超标率/%	0	0	0	0	0	0
草原土样(n=4)	R	13.1～15.8	ND～3.5	16.8～19.5	10.9～16	ND～13.2	40.8～61.9
	M	13.3±0.3	1.5±0.1	19.5±0.1	11±0.4	12.6±0.8	57.8±0.5
	检出率/%	100	75	100	100	75	100
	超标率/%	0	0	0	0	0	0

1) ND 表示未检出，下同；R 表示范围($\mu g \cdot kg^{-1}$)，M 表示平均值±标准差($\mu g \cdot kg^{-1}$)；DMP 表示邻苯二甲酸二甲酯，DEP 表示邻苯二甲酸二乙酯，DnBP 表示邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP)，DNOP 表示邻苯二甲酸二正辛酯，DEHP 表示邻苯二甲酸二(2 乙基己基)酯(DEHP)

甘肃省农业土壤检测出的不同 PAEs 单体含量平均值大小顺序依次为：DEHP＞DnBP＞DMP＞DNOP＞DEP(图 2).在农业土壤中单体 ω(DEHP)平均值范围在 11.1～368.3 $\mu g \cdot kg^{-1}$之间，占 PAEs 总量的 19%～75%；ω(DnBP)平均值范围是 10.8～531.7 $\mu g \cdot kg^{-1}$，占 PAEs 总量的 7.6%～51%；ω(DMP)平均值范围是 12.2～23.1 $\mu g \cdot kg^{-1}$，占 PAEs 总量的 1.5%～23%；ω(DEP)平均值范围是

0.6 ~ 64.4 μg·kg^{-1}，占 PAEs 总量的 0.41% ~ 6.2%；ω(DnOP)平均值 12.1 ~ 62.8 μg·kg^{-1}，占 PAEs 总量的 3% ~ 22%.

对于长期覆膜的农田与温室土壤，单体以 DEHP 与 DnBP 为主，二者占 PAEs 的 85% 以上，这与其他研究报道相一致[17,18]. DEHP 是一种最常用的塑化剂，占 PAEs 市场总产量的一半左右[19]，在宁夏不同土地利用类型土壤中 DEHP 贡献率为 58%[20]，在西湖景区土壤中 DEHP 贡献率为 63%，也是贡献率最高的 PAEs 单体，其次是 DnBP 贡献率平均值占 18%[18]. DnBP 和 DEHP 由于分子量较大，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[21~23]. 而短链 DMP 与 DEP 水溶性高，可通过挥发、淋溶、生物或非生物降解和植物吸收等途径降低[24]. 有研究发现国外土壤 PAEs 污染也主要以 DnBP 和 DEHP 为主[25]，可见这两种 PAEs 单体在世界范围内被广泛应用.

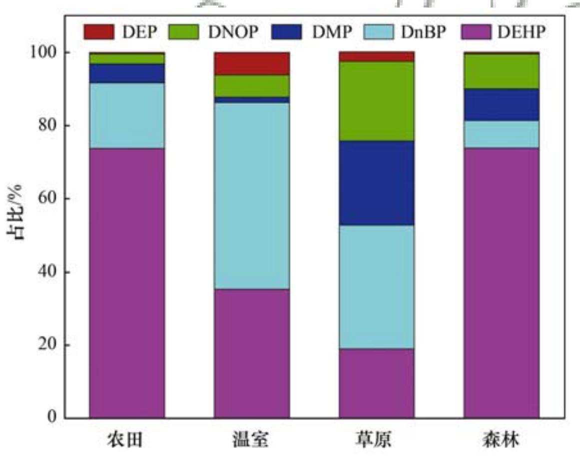


图 2　农业土壤 PAEs 组成

Fig. 2　Composition of PAEs in agricultural soil

如图 3 所示，甘肃省农业土壤中 PAEs 含量最高的为靖远县温室 25 号和 26 号样点，ω(PAEs)分别为 2 961.8 μg·kg^{-1}和1 328.4 μg·kg^{-1}，超过我国土壤环境质量标准 GB 15618-2008 中 PAEs 含量(限定农业用地). 温室土壤 PAEs 来源较为复杂，一方面可能与农膜、棚膜使用量有关，另一方面可能与温室集约化管理有关，如有机肥和无机肥的大量施用、农药杀虫剂的频繁使用、大水漫灌等[15,26]. 有研究表明有机肥中 ω(PAEs)在 2 240 ~ 6 840 μg·kg^{-1}之间，高于化肥中 PAEs 的含量[27]. 温室灌溉水源一般来自地表水、地下水和自来水，然而这些水源中常检测出不同含量的 PAEs[28]. 靖远县位于黄河甘肃段的下游，温室大棚灌溉以黄河水为主，有研究表明已检测到黄河水中 PAEs 的存在[29]，以上来源可能是导致温室大棚土壤 PAEs 含量高于其他农业土壤的主要原因. 另外，温室种植年限、高度、塑料薄膜类型和厚度、土壤特性、覆盖使用频率以及施肥、灌水量也会导致温室土壤 PAEs 含量产生差异[30].

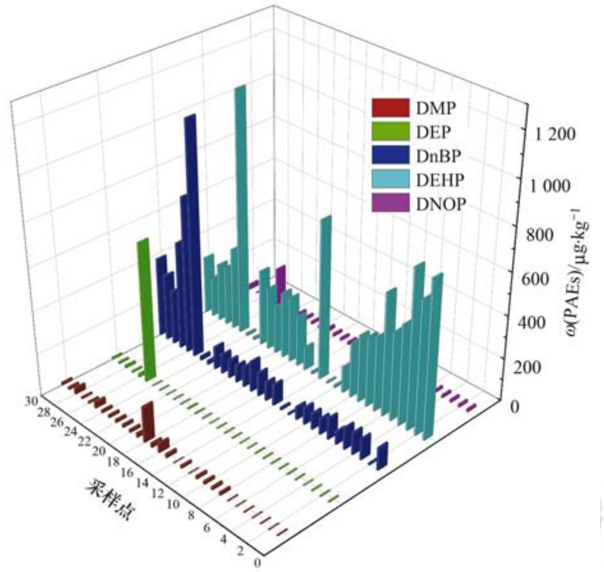
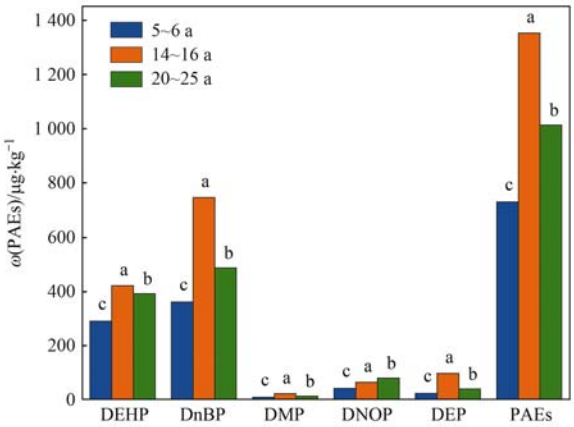


图 3　采样点 PAEs 组成

Fig. 3　Composition of PAEs at sampling sites

2.2　不同种植年限温室土壤中 PAEs 累积

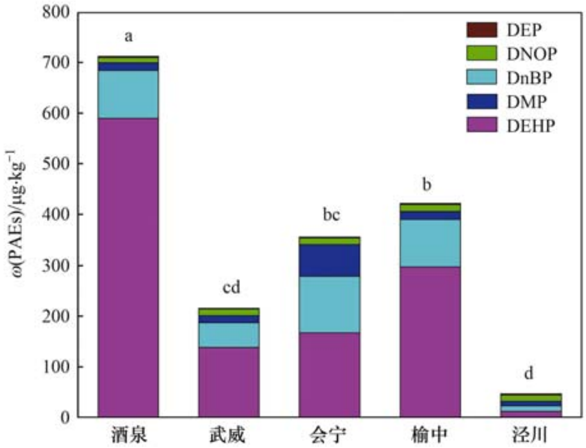
不同种植年限的温室土壤 ω(PAEs)分别为 728、1 353.3 和1 013.9 μg·kg^{-1}(图 4)，以覆膜种植 14 ~ 16 a 土壤 PAEs 含量最高，显著高于其他种植年限土壤. 不同种植年限的温室土壤 PAEs 单体分别以 DEHP 与 DnBP 为主(图 4)，平均值分别为 368.3 μg·kg^{-1}和 531.7 μg·kg^{-1}，这两种占 PAEs 含量的 87% 以上. 相对于自然环境，由于温室常年处于高温高湿环境，雾水汽的浸沥作用，会加剧棚膜中的 PAEs 释放到土壤中[26,31]，随着种植年限的增加，导致 PAEs 被土壤不断地吸附固定，并在土壤中累积，致使 PAEs 含量增加，尤其在种植年限的前期表现更为明显，但随着种植年限的进一步延长，土壤 PAEs 的累积趋势变缓. 有研究显示：随着覆膜年限的增长，PAEs 并非随种植年限呈现线性增长态势[32,33]，原因是 PAEs 进入土壤环境后发生的行为包括挥发、淋溶、降解和老化作用，与土壤固相结合并转移到生物体，或被植物吸收而移出农田[22,34]，这些过程将导致耕层土壤 PAEs 含量逐渐降低，PAEs 含量的减少也与土壤-植物-微生物的共同作用有关[35]；另一方面，随着温室种植年限的不断延长，大棚蔬菜的施肥量也会逐渐减少，输入土壤的 PAEs 也随之减少. 因此，本研究中温室土壤 PAEs 含量并未随种植年限的持续延长而呈增加的趋势.



不同小写字母表示不同年限 PAEs 含量差异显著($P<0.05$)

图 4 不同覆膜年限温室土壤 PAEs 组成

Fig. 4 Compositions of PAEs in greenhouse soils with different mulching years



不同小写字母表示不同地点 PAEs 含量差异显著($P<0.05$)

图 5 不同地区农田土壤中 PAEs 含量

Fig. 5 PAEs content in farmland soil

2.3 不同地区农田土壤中 PAEs 污染水平与组成特征

农田土壤中 ω(PAEs)在 31 ~ 1 147.1 μg·kg^{-1}之间(图 5),平均值为 0.44×10^3 μg·kg^{-1},检出率为 100%,大部分土壤样品的 PAEs 含量均低于 GB 15618-2008 中农用地土壤 ω(PAEs)的限定值(1 000 μg·kg^{-1}). 不同地区农田土壤中 ω(PAEs)顺序为:酒泉(711.7 μg·kg^{-1}) > 榆中(421.5 μg·kg^{-1}) > 会宁(356.1 μg·kg^{-1}) > 武威(215.5 μg·kg^{-1}) > 泾川(46.4 μg·kg^{-1}). 不同地区农田土壤 PAEs 单体中 DEHP 和 DnBP 的检出率最高(图 5),分别为 99.5% 和 100%, ω(DEHP)变化范围为 ND ~ 927.3 μg·kg^{-1},平均值为 326.8 μg·kg^{-1}; ω(DnBP)变化范围在 2.9 ~ 171.4 μg·kg^{-1}之间,平均值为 79 μg·kg^{-1},有 66% 的样品含量超过美国 EPA 中 DnBP 的限量值(80 μg·kg^{-1}); ω(DMP)平均值为 23 μg·kg^{-1},但超标率为 11%; ω(DNOP)和 ω(DEP)平均值分别为 12 μg·kg^{-1}和 1.8 μg·kg^{-1},均未超标.

不同地区农田土壤样品中 PAEs 组成不同,单体中 DEHP 组分占比较大,占 PAEs 总量的 25% ~ 83%,其中 DEHP 组分占比最大的为酒泉地区; 单体中 DnBP 组分占 PAEs 总量的 13% ~ 31%,DMP 组分占 PAEs 总量的 2% ~ 20%,DNOP 与 DEP 单体在泾川土壤中的组分占比均明显高于其他地区.

甘肃河西地区位于西北干旱区,降水量少,蒸发量是降水量 10 倍以上,地膜覆盖技术是河西灌区主要的节水保水措施,覆膜历史悠久. 据统计,酒泉市 2019 年农膜覆盖率达到了 80% 以上,农田地膜残留监测数据也显示河西地区残膜量明显高于陇东地区. 酒泉农田土壤样品 PAEs 含量显著高于其他地区,这可能是长期使用地膜覆盖导致农业土壤中 PAEs 含量增加的原因[6]. 泾川县土壤 PAEs 含量显著低于其他地区,会宁、榆中、武威地区土壤中 PAEs 含量并无显著性差异. 实地调研也发现,陇东地区年降雨量较多,地膜覆盖面积较小,残留量相对较少,视觉污染不明显. 土壤中 PAEs 的来源具有一定的复杂性和广泛性,不同地区土壤 PAEs 累积的差异性也与土壤质地、有机质含量、农膜特性(种类、颜色、厚度)、覆膜技术和灌水量等有关[8,36],也与覆盖模式和耕作模式等具有较强的相关性[37].

2.4 农田地膜残留对土壤 PAEs 累积的影响

农田地膜残留量分别与土壤 PAEs 含量、DEHP 含量的线性相关分析显示(图 6),残膜量与土壤中 PAEs 含量($r=0.62$, $P=0.015$)和 DEHP 含量($r=0.79$, $P=0.000$)呈显著正相关关系. 陈永山等[38]对杭州周边某设施蔬菜大棚基地研究也发现,残膜与土壤中 DEHP 含量之间具有显著的正相关关系. Hu 等[39]的研究表明,中国各地区土壤中 DEHP 浓度与当地农膜消耗量之间有很好的相关性,可能与农用薄膜中 DEHP 和 DnBP 是增塑剂的主要成分有关. 残膜通过翻耕作用被埋进深层土壤中,不利于 PAEs 的自然挥发,增加了地膜 PAEs 向土壤的迁移[40]. 外源地膜添加的短期大豆盆栽试验表明,随着地膜量成倍添加,大豆各生育时期土壤中 DBP 和 DEHP 含量也随之增加,但并不是随着地膜残留量的增加而呈线性增长态势[41]. 总之,长期覆膜和地膜累积残留会增加土壤中 PAEs 的污染风险,因此,提高地膜回收率是减少白色污染残留和增塑剂在土壤中累积风险的有效措施之一.

丁伟丽等[42]对 69 份地膜产品中 PAEs 产生的土壤环境风险评估表明,地膜应用每年对土壤塑化剂的贡献为 0.4 ~ 1 μg·kg^{-1},年贡献率小于 0.1%,

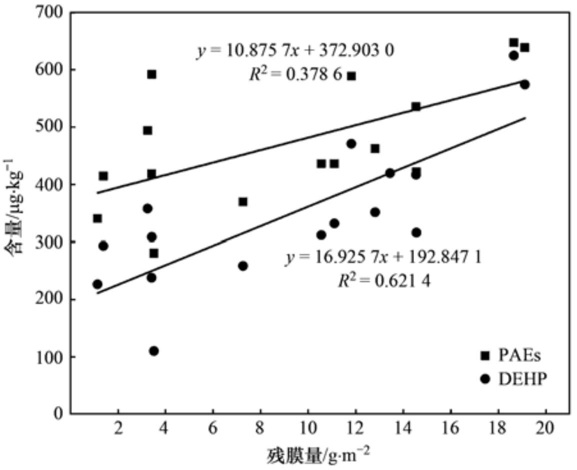


图 6　残膜量与土壤 PAEs 和 DEHP 含量的回归曲线

Fig. 6　Regression curves between residual film amounts and PAEs contents, DEHP contents in soil, respectively

与土壤平均塑化剂(924 $\mu g \cdot kg^{-1}$)[32]和土壤塑化剂风险阈值(10 000 $\mu g \cdot kg^{-1}$)相比,对农田土壤造成的塑化剂污染风险较小,并认为我国地膜产品的应用对土壤塑化剂的贡献微乎其微[43]. 这也解释了甘肃省农膜使用和地膜覆盖面积虽然居全国第 3 位[44],但全省农田土壤,尤其是地膜使用量较多的地区土壤中 PAEs 含量仍然处于较低水平,由此可见,地膜对土壤 PAEs 污染的贡献可能被高估. 由于地膜材料性质比较稳定,PAEs 随地膜老化向土壤中释放的过程缓慢[34],同时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 PAEs 含量远小于估算值,其对土壤塑化剂的贡献微乎其微,加之进入土壤中的 PAEs 可在一定时间内被土壤微生物降解[21,33,45],地膜中塑化剂对农田土壤造成的环境风险较小,因而人们不应夸大地膜塑化剂对作物及土壤方面的危害.

3　结论

(1) 甘肃省 41 个土壤样品均检测出了 PAEs,表明 PAEs 在土壤中已普遍存在, ω(PAEs)平均值范围为 57.8 ~ 1 042.4 $\mu g \cdot kg^{-1}$. 甘肃省农业土壤中 PAEs 含量有较大差别,其大小顺序为:温室 > 农田(露地) > 森林 > 草原. 甘肃省河西地区 PAEs 含量明显高于陇东地区.

(2) 检测出的不同 PAEs 单体含量平均值顺序依次为:DEHP > DnBP > DMP > DNOP > DEP,其中 DEHP 和 DnBP 的组分占比较高,是甘肃省农业土壤中 PAEs 的主要污染物.

(3) 温室土壤 PAEs 含量随着种植年限的增加而显著增加,并在种植年限的前期表现更为明显,可能产生潜在的生态环境风险.

(4) 农田地膜残留量分别与土壤 PAEs 和 DEHP 含量呈显著的正相关关系($P < 0.05$),提高地膜回收率是减少 PAEs 在土壤中累积风险的有效措施之一. 甘肃省农田土壤 ω(PAEs)平均值为 443.3 $\mu g \cdot kg^{-1}$,远低于 GB 15618-2008 的限定值,处于较低水平,地膜覆盖对土壤 PAEs 污染的贡献可能被高估.

参考文献:

[1] Yang Q, Huang X L, Wen Z D, *et al*. Evaluating the spatial distribution and source of phthalate esters in the surface water of Xingkai Lake, China during summer[J]. Journal of Great Lakes Research, 2021, **47**(2): 437-446.

[2] Romero-Franco M, Hernández-Ramírez R U, Calafat A M, *et al*. Personal care product use and urinary levels of phthalate metabolites in Mexican women[J]. Environment International, 2011, **37**(5): 867-871.

[3] Wang J, Luo Y M, 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.

[4] You Y M, Wang Z G, Xu W H, *et al*. Phthalic acid esters disturbed the genetic information processing and improved the carbon metabolism in black soils[J]. Science of the Total Environment, 2019, **653**: 212-222.

[5] 梁曾恩妮, 方志辉, 谢秋涛, 等. 农用地膜及其增塑剂检测方法研究进展[J]. 塑料科技, 2017, **45**(11): 109-114.
Liang Z E N, Fang Z H, Xie Q T, *et al*. Recent progress in agricultural film and detection methods for plasticizer[J]. Plastics Science and Technology, 2017, **45**(11): 109-114.

[6] Fu X W, Du Q Z. Uptake of Di-(2-ethylhexyl) phthalate of vegetables from plastic film greenhouses[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, **59**(21): 11585-11588.

[7] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Electronic Code of Federal Regulations, Title 40-Protection of Environment, Part 423-Steam Electric Power Generating Point Source Category, Appendix a to Part 423e126. Priority Pollutants [EB/OL]. http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx? cJecfr&SIDJb960051a53c9015d817718d71f1617b7&rgnJdiv5&viewJtext&nodeJ4030.0.1.1.23&idnoJ40#40:30.0.1.1.23.0.5.9.9, 2021-11-08.

[8] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S].

[9] Niu L L, Xu Y, Xu C, *et al*. Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks[J]. Environmental Pollution, 2014, **195**: 16-23.

[10] 朱文悦, 吴景贵, 王蒙. 残留地膜对土壤物理性质及玉米根系生长的影响[J]. 环境科学与技术, 2019, **42**(12): 33-38.
Zhu W Y, Wu J G, Wang M. Effects of residual mulch on soil physical properties and root growth of maize[J]. Environmental Science & Technology, 2019, **42**(12): 33-38.

[11] Li C, Chen J Y, Wang J H, *et al*. Phthalate esters in soil, plastic film, and vegetable from greenhouse vegetable production bases in Beijing, China: concentrations, sources, and risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2016, **568**: 1037-1043.

[12] Luo Y, Liu L H, Qiao W C, *et al*. Facile crystal-structure-controlled synthesis of iron oxides for adsorbents and anode materials of lithium batteries[J]. Materials Chemistry and

Physics, 2016, **170**: 239-245.

[13] 国家统计局, 环境保护部. 中国环境统计年鉴 2017[M]. 北京: 中国统计出版社, 2018.

[14] 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 J, Luo Y M, Ma W T, *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.

[15] 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 H H, Wang Y J, Tao H, *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.

[16] Škrbić B D, Ji Y Q, Đurišić-Mladenović N, *et al*. Occurence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad City Area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **312**: 272-279.

[17] 王欢, 杨永哲, 王海燕, 等. 松花江表层沉积物 PAEs 分布特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 232-241.
Wang H, Yang Y Z, Wang H Y, *et al*. Distribution characteristics and ecological risk assessment of Phthalate Esters in surface sediments of the Songhua River[J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 232-241.

[18] 廖健, 邓超, 陈怡, 等. 西湖景区土壤中邻苯二甲酸酯污染水平、来源分析和空间分布特征[J]. 环境科学, 2019, **40**(7): 3378-3387.
Liao J, Deng C, Chen Y, *et al*. Pollution levels, sources, and spatial distribution of phthalate esters in Soils of the West Lake Scenic Area[J]. Environmental Science, 2019, **40**(7): 3378-3387.

[19] Gómez-Hens A, Aguilar-Caballos M P. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2003, **22**(11): 847-857.

[20] 张小红, 王亚娟, 陶红, 等. 宁夏土壤中 PAEs 污染特征及健康风险评价[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(9): 3930-3941.
Zhang X H, Wang Y J, Tao H, *et al*. Study on pollution characteristics and health risk assessment of phthalates in soil of Ningxia[J]. China Environmental Science, 2020, **40**(9): 3930-3941.

[21] 周林军, 古文, 刘济宁, 等. 11 种邻苯二甲酸酯在好氧污水处理系统中的归趋[J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 1972-1981.
Zhou L J, Gu W, Liu J N, *et al*. Fate of eleven Phthalic Acid esters in aerobic sewage treatment system[J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 1972-1981.

[22] 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 T, He M J, Yang Z H, *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.

[23] 郑顺安, 倪润祥, 宝哲, 等. 西北地膜高投入地区土壤与玉米邻苯二甲酸酯(PAEs)含量水平与健康风险评估[J]. 环境化学, 2020, **39**(7): 1839-1850.
Zheng S A, Ni R X, Bao Z, *et al*. Occurrence and risk assessment of phthalic acid esters (PAEs) in soils and agricultural products from farmlands associated with intensively plastic film mulching, Northwest China[J]. Environmental Chemistry, 2020, **39**(7): 1839-1850.

[24] 刘成, 孙翠竹, 张哿, 等. 胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1726-1733.
Liu C, Sun C Z, Zhang G, *et al*. Pollution characteristics and ecological risk assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the surface water of Jiaozhou Bay[J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1726-1733.

[25] 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.

[26] 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 S, Li B, Liang J M, *et al*. Distribution characteristics of Phthalic Acid Esters in soils and vegetables in vegetable producing areas of Shantou City, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(10): 1889-1896.

[27] 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 C H, Li Y H, Cai Q Y, *et al*. Preliminary determination of organic pollutants in agricultural fertilizers[J]. Environmental Science, 2005, **26**(3): 198-202.

[28] Wang W L, Wu Q Y, Wang C, *et al*. Health risk assessment of phthalate esters (PAEs) in drinking water sources of China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(5): 3620-3630.

[29] Zhao X, Shen J M, Zhang H, *et al*. The occurrence and spatial distribution of phthalate esters (PAEs) in the lanzhou section of the Yellow River[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, **27**(16): 19724-19735.

[30] 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 Y X, Tu X Y, Feng N X, *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.

[31] 张欣, 李志涛, 陈秋实, 等. 地膜使用年限对遵义市烟田土壤和烟叶邻苯二甲酸酯累积的影响[J]. 应用生态学报, 2018, **29**(10): 3311-3318.
Zhang X, Li Z T, Chen Q S, *et al*. Effects of mulching duration on PAEs accumulation in soil and tobacco leaves in Zunyi, China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2018, **29**(10): 3311-3318.

[32] 李彬, 吴山, 梁金明, 等. 珠江三角洲典型区域农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染分布特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 317-324.
Li B, Wu S, Liang J M, *et al*. Distribution characteristics and risk assessment of Phthalic Acid esters in agricultural products around the Pearl River Delta, South China[J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 317-324.

[33] 李瑾. 地膜使用和根系分泌物添加对土壤 PAEs 累积与降解的影响[D]. 兰州: 兰州大学, 2020.
Li J. Effects of plastic film application and root exudate addition on accumulation and degradation of soil PAEs[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2020.

[34] 李瑾，周涛，张扬，等. 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[J]. 农业环境科学学报，2020，**39**(8)：1767-1773.
Li J, Zhou T, Zhang Y, *et al*. Effects of plastic film mulching on phthalate esters accumulation in farmland soil and maize grain[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, **39**(8)：1767-1773.

[35] 郑顺安，薛颖昊，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 S A, Xue Y H, Li X H, *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.

[36] 鲁磊安，陈学斌，赵海明，等. 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[J]. 农业环境科学学报，2016，**35**(7)：1242-1248.
Lu L A, Chen X B, Zhao H M, *et al*. Distribution of Phthalic acid esters (PAEs) in paddy soil and grains of rice in the Pearl River Delta region and the health risk assessment[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, **35**(7)：1242-1248.

[37] Xia X H, Yang L Y, Bu Q W, *et al*. Levels, Distribution, and health risk of phthalate esters in urban soils of Beijing, China[J]. Journal of Environmental Quality, 2011, **40**(5)：1643-1651.

[38] 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 Y S, Luo Y M, Zhang H B, *et al*. Preliminary study on PAEs pollution of greenhouse soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2011, **48**(3)：516-523.

[39] Hu X Y, Wen B, Shan X Q. Survey of phthalate pollution in arable soils in China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2003, **5**(4)：649-653.

[40] 薛颖昊，曹肆林，徐志宇，等. 地膜残留污染防控技术现状及发展趋势[J]. 农业环境科学学报，2017，**36**(8)：1595-1600.
Xue Y H, Cao S L, Xu Z Y, *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.

[41] 于立红，于立河，王鹏. 地膜中邻苯二甲酸酯类化合物及重金属对土壤-大豆的污染[J]. 干旱地区农业研究，2012，**30**(1)：43-47，60.
Yu L H, Yu L H, Wang P. Pollution by Phthalic Acid esters and heavy metals in plastic film in soil- soybean system[J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2012, **30**(1)：43-47, 60.

[42] 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 W L, Liu Q, Liu Q Y, *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.

[43] 丁伟丽. 地膜源微塑料和塑化剂特点及安全性评价[D]. 北京：中国农业科学院，2021.
Ding W L. Characteristics and safety evaluation of plastic film-derived microplastics and plasticizers[D]. Beijing：Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2021.

[44] 郭冬梅，吴瑛. 南疆棉田土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)的测定[J]. 干旱环境监测，2011，**25**(2)：76-79.
Guo D M, Wu Y. Detemination of Phthalic Acid esters of soil in South of Xinjiang cotton fields[J]. Arid Environmental Monitoring, 2011, **25**(2)：76-79.

[45] 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 Z, He W Q, Liu E K, *et al*. Research progress on the degradation process and mechanism of polyethylene plastic film[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(2)：268-275.

HUANJING KEXUE Vol. 43 No. 10

Environmental Science (monthly) Oct. 15, 2022

CONTENTS