

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄焯, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国锋, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α -FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Sheewanella oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收诺氟沙星的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾伟铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染特征

李彬¹, 吴山¹, 梁金明², 梁文立², 陈桂贤², 李拥军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, 中山 528400)

摘要: 在广东省中山市农业区域范围内共采集了65个表层土样和37个农产品样品, 采用GC-FID检测方法分析了土壤和农产品样品中被美国环境保护署(EPA)优先控制的6种邻苯二甲酸酯(PAEs)化合物含量, 并对其污染水平、污染程度进行了评价。结果表明, 中山市农业土壤样品中6种PAEs化合物总浓度($\sum$ PAEs)范围为0.14~1.14 mg·kg⁻¹, 平均含量为0.43 mg·kg⁻¹, 检出率为100%。不同土地利用类型中土壤的 $\sum$ PAEs含量大小顺序依次为菜地>果园地>稻田。与美国土壤6种优先控制的PAEs控制标准相比, 邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二甲酯(DMP)含量超过控制标准, 超标率分别为93.85%和27.69%, 其余4种优先控制PAEs化合物的含量均低于美国标准。总体上, 中山市农业土壤中 $\sum$ PAEs含量处于较低水平。中山市农产品中 $\sum$ PAEs含量范围为0.15~3.15 mg·kg⁻¹, 平均含量1.12 mg·kg⁻¹, 蔬菜中 $\sum$ PAEs的含量高于水稻和水果。农产品中PAEs含量低于美国和欧洲食品建议指标, 健康风险很小。DBP和DEHP在土壤、农产品中占 $\sum$ PAEs的百分比和检出率均较高, 是中山市PAEs污染物的主要组成部分。不同种类农产品-土壤中的 $\sum$ PAEs、DBP存在显著正相关, 其中蔬菜-菜田土壤的Pearson相关系数(r)分别为0.81($P=0.000$)、0.75($P=0.000$), 水稻-稻田土壤中二者的 r 分别为0.74($P=0.036$)、0.65($P=0.041$), 水果-果园土壤中相关系数分别为0.66($P=0.029$)、0.78($P=0.045$)。不同农产品对土壤中6种PAEs化合物的累积能力存在明显差异, 但对 $\sum$ PAEs总量的富集系数均大于1。因此, 在农业区域土壤质量评价过程中, 应重视农产品自身特性对PAEs吸收和累积的影响。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 农业土壤-农产品; 污染水平; 生物富集; 中山市

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2283-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2015.06.049

Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China

LI Bin¹, WU Shan¹, LIANG Jin-ming², LIANG Wen-li², CHEN Gui-xian², LI Yong-jun², YANG Guo-yi^{1*}

(1. Guangdong Key Laboratory of Agro-Environment Pollution Integrated Control, Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. Zhongshan Agricultural Science and Technology Promotion Center, Zhongshan 528400, China)

Abstract: In order to investigate and assess the pollution level of phthalic acid esters (PAEs) in farm soils and products from typical agricultural fields in areas of Zhongshan City, Guangdong Province, South China, 65 topsoil and 37 agricultural product samples were collected and contents of 6 PAEs compounds that classified by the U. S. Environmental Protection Agency (EPA) as priority pollutants were determined by the GC-FID. The results indicated that total contents of the PAEs ($\sum$ PAEs) in soils ranged from 0.14 to 1.14 mg·kg⁻¹, and the mean value was 0.43 mg·kg⁻¹, with the detected ratio of 100%. Various concentrations of PAEs differed in three land-use types were ordered by vegetable soil > orchard soil > paddy soil. Comparing with six U. S. EPA priority pollutants of PAEs, the contents of Di-*n*-butyl phthalate (DBP) and Dimethyl phthalate (DMP) in soils exceeded the control limits of PAEs in the American soil by 93.85% and 27.69% respectively, but the rest four PAEs compounds were lower than the control limits. Generally, the pollution level of soils contaminated by PAEs in agricultural fields of Zhongshan City was relatively low. The contents of $\sum$ PAEs in agricultural products ranged from 0.15 to 3.15 mg·kg⁻¹ with the average of 1.12 mg·kg⁻¹, which was lower than the suggested standards in USA and Europe and with low health risk. Meanwhile, $\sum$ PAEs concentrations in vegetables were higher than those both

收稿日期: 2014-10-05; 修订日期: 2015-01-09

基金项目: 中山市科技项目(2013A3FC0233); 广东省科学院优秀青年科技人才基金项目(rejj201302)

作者简介: 李彬(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染修复, E-mail: lishite@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gyyang@soil.cn

in rice and fruits. DBP and DEHP were the main components of PAEs both in agricultural soils and products, with higher percentage contents and detected ratio. $\sum$ PAEs and DBP contents in various agricultural products-soils had a significantly positive correlation, with Pearson coefficients (r) in vegetables-vegetable soils were 0.81 ($P = 0.000$), 0.75 ($P = 0.000$), and corresponding r among rice-paddy soil and fruits-fruit soils were 0.74 ($P = 0.036$), 0.65 ($P = 0.041$) and 0.66 ($P = 0.029$), 0.78 ($P = 0.045$), respectively. Although there existed a significant difference for single PAEs compound accumulated by agricultural products, the $\sum$ PAEs bioconcentration factors of all agricultural products were above 1. Therefore, the accumulation characteristics of PAEs should be fully concerned when farm soil quality assessment is taken.

Key words: phthalic acid esters (PAEs); agricultural soil-products; pollution level; bioconcentration; Zhongshan City

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs), 别名酞酸酯, 作为一类重要人工合成有机物而被广泛应用于塑料、化妆品、清洁剂、农药载体及涂料等行业^[1,2]. 研究表明^[3~5], PAEs 是一类能够在环境中长期残留、具有生物累积性、半挥发性和高毒性的环境类激素, 可进入食物链干扰动物和人体正常的内分泌功能, 如果在体内长期积累会导致畸形、癌变和突变, 造成人体生殖功能异常, 对人类健康和环境造成严重危害. 目前, 在土壤^[6]、空气^[7]、水体^[8]、河流底泥^[9]和食品中^[10]都已检测出 PAEs. 邻苯二甲酸酯已成为全球性的环境污染物, 因此, 美国环境保护署(EPA)已将其中 6 种 PAEs 列为优先控制的有毒污染物.

近年来, 国内外学者对土壤中 PAEs 成分的系统性或区域性做了许多研究^[11~14], 但是对于区域内不同土地利用方式的土壤和不同种类农产品(蔬菜、粮食作物、水果)中 PAEs 污染情况, 以及不同种类农产品-土壤二者之间 PAEs 含量相关性的研究却未见报道. 中山市位于珠三角地区, 经济发达, 是广东省重要的农产品产区, 也是向港澳地区供给农产品的重要生产基地. 本研究按照不同土地利用方式, 在整个中山市农业区域内分别采集了表层土壤和农产品样品, 测定了 EPA 规定优先监测的 6 种 PAEs 污染物含量, 摸清中山市农业用地和农产品中 PAEs 污染现状、程度, 并探究不同种类农产品-土壤之间 PAEs 的相关性以及农产品对土壤中 PAEs 生物富集能力的大小, 以期为保证农产品质量和控制土壤中 PAEs 污染提供支持, 从而保障本地农产品质量及其出口创汇效益.

1 材料与方法

1.1 样品采集

根据中山市的土壤类型和工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, 有代表性的农业生产基地(图 1), 共计 65 个土壤表层样品(0~20 cm). 采用多点采样混合法, 即在一定

面积的农田采集由 10 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. 采集回的土壤样品保存于冰箱备用.

农产品样品采集在农作物收获盛期时进行, 采集部位为农作物可食用部分, 农产品样品采集与土壤采样点保持一致, 分别采集 3 种以上主要蔬菜品种(如: 叶菜类、块茎类、瓜果类等)、水稻和水果等, 共采集农产品 37 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.

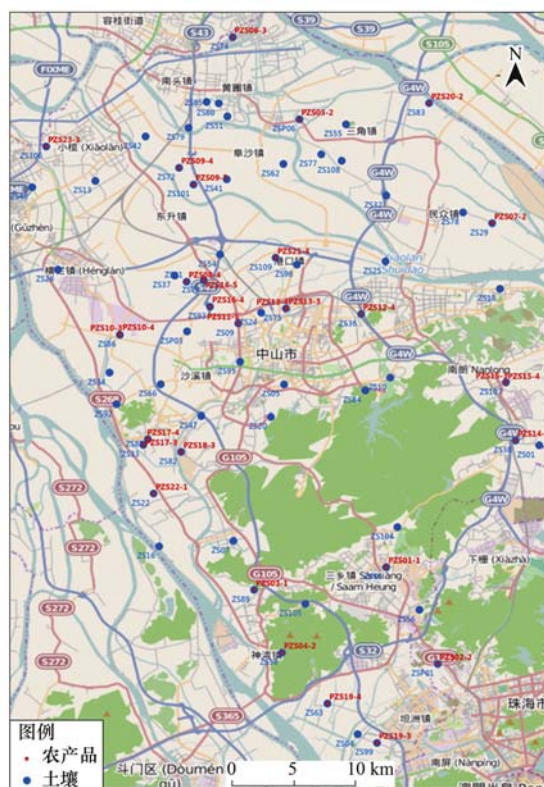


图 1 中山市农业区域土壤-农产品采样点分布示意

Fig. 1 Locations of the soil-agricultural products sampling in Zhongshan

1.2 试剂

6 种 PAEs 标样(PT806121M)质量浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 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),

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¹⁾

Table 1 Soil allowable concentrations and cleanup objective of PAEs compounds in USA and main environmental parameters						
中文名称	缩写	M_r	S / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	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	5 000 (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
邻苯二甲酸丁基苯基酯	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

1) S:水中溶解度; K_{ow} :正辛醇-水分配系数

回收率指示物(纯品)为间苯二甲酸二苯酯。层析用硅胶(80~100目)和氧化铝(100~200目)经抽提后在180℃、250℃下分别活化12 h,冷却,再加入3%的去离子水,平衡后放入干燥器中备用。二氯甲烷、丙酮(分析纯,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。

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。提取温度保持在46℃,冷却循环水温度控制在10℃。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(2:1)层析柱,净化柱为1 cm内径的进口层析柱,采用正己烷湿法装柱,从下至上依次为硅胶12 cm,氧化铝6 cm,无水硫酸钠2 cm,用40 mL丙酮/正己烷(2:8,体积比)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。

农产品样品采集后先后用自来水洗净泥土,双蒸水冲洗,砌碎,用冻干机冻干,玛瑙研钵磨细,后处理同土壤样品。

1.4 气相色谱条件

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)。进载气与补充气均为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 mL·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℃·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、1 000、5 000 ng·mL⁻¹。在每个样品中都加入

了回收率指示物,以监控整个分析流程的回收率,间苯二甲酸二苯酯的回收率为81.76%~104.37%。每18个样品同时做1个空白,在空白中未检出目标化合物,可见整个实验流程对目标化合物没有人为因素影响。通过标准物质的相对保留时间的差异对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 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LSD法对多个不同处理间数据进行差异显著性检验(α=0.05);对土壤-农产品中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、水稻-稻田土壤、水果-果园土壤中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“≤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 中山市农业区域中土壤PAEs含量和分布特征

中山市农业区域内所采集的土壤样品中,6种邻苯二甲酸酯累计含量(∑PAEs)范围为0.14~1.14 mg·kg⁻¹,平均值为0.43 mg·kg⁻¹,检出率为100%(表2)。不同土地种植类型土壤中∑PAEs的平均含量顺序为:菜地(0.46 mg·kg⁻¹)>果园地(0.43 mg·kg⁻¹)>稻田(0.36 mg·kg⁻¹),种植类型土壤间∑PAEs差异并不显著(表3)。通过K-S test分析发现,采样区土壤∑PAEs的P值均为0.000(均小于0.05),含量数据不符合正态分布,原因很可能是人类活动导致PAEs富集,使概率分布偏移。

土壤中各PAEs单体含量呈现不同的特征,DBP含量范围为nd~0.68 mg·kg⁻¹,平均值为0.24

表 2 中山市农业区域土壤中 PAEs 含量与检出率

Table 2 Concentration and detected ratio of soil PAEs in Zhongshan City

项目	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP	∑ PAEs
范围/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	nd~0.08	nd~0.02	nd~0.68	nd~0.08	nd~0.74	nd~0.08	0.14~1.14
平均值	0.02	0.01	0.24	0.01	0.14	0.02	0.43
标准差	0.01	0.00	0.1	0.01	0.13	0.01	0.20
偏度系数	2.22	2.98	1.06	4.10	2.6	2.25	1.68
峰度系数	5.55	7.98	1.36	22.38	8.69	7.82	3.31
检出率/%	30.8	10.8	47.7	32.3	98.5	67.7	100

表 3 中山市农业区域中不同土地利用类型 PAEs 含量与检出率¹⁾

Table 3 Concentration and detected ratio of soil PAEs in different land-use types of Zhongshan City

土壤(样品数)	项目	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP	∑ PAEs
菜地(33)	<i>R</i>	nd~0.08	nd~0.02	nd~0.59	nd~0.08	nd~0.74	nd~0.08	0.21~1.14
	<i>M</i>	0.02±0.02a	0.01±0.00a	0.23±0.11a	0.01±0.01a	0.18±0.15a	0.02±0.02a	0.46±0.22a
	检出率/%	45.5	15.2	97	15.2	97	60.6	100
稻田(18)	<i>R</i>	nd~0.05	nd~0.02	nd~0.57	nd~0.03	0.03~0.35	nd~0.04	0.18~0.90
	<i>M</i>	0.01±0.01b	0.01±0.00a	0.20±0.14a	0.01±0.01a	0.11±0.09b	0.02±0.01a	0.36±0.18b
	检出率/%	16.7	5.6	88.9	44.4	100	88.9	100
果园地(14)	<i>R</i>	nd~0.03	nd~0.02	nd~0.68	nd~0.02	0.03~0.10	nd~0.02	0.14~0.76
	<i>M</i>	0.01±0.01b	nd	0.32±0.19a	0.01±0.01a	0.07±0.03b	0.01±0.01a	0.43±0.17b
	检出率/%	14.3	7.1	92.9	57.1	100	57.1	100

1) nd:未检测出;*R*:范围($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);*M*:平均值±标准差($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);同列中不同小写字母表示差异显著($P<0.05$);下同

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为 47.7%; DEHP 含量范围为 nd~ $0.74\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $0.14\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为 98.5%; DMP 含量为 nd~ $0.08\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $0.02\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为 30.8%; DEP 含量范围为 nd~ $0.02\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为 10.8%; BBP 含量范围为 nd~ $0.08\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为 32.3%; DnOP 含量范围为 nd~ $0.08\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $0.02\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率为 67.7%。而不同种植类型土壤中 6 种 PAEs 的含量既存在一定相似性又呈现出某些差异。如表 3 所示,在 6 种 PAEs 化合物中,蔬菜种植土壤中 DMP、DEHP 化合物的含量分别为 $0.02\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.18\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,均高于稻田($0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.11\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)和果园土壤($0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.07\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);果园土壤中 DBP 含量($0.32\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)高于其它两种类型。而蔬菜土壤中 DnOP 含量为 $0.02\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,与稻田和果园土壤($0.02\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)差异不显著;蔬菜土壤中 BBP 含量为 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,与稻田和果园土壤($0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)差异也不显著。而 DEP 在果园土壤中均未检出,在蔬菜和稻田土壤中的检测率也较低。

对比图 2 中不同种植类型土壤样品中 6 种 PAEs 化合物的百分含量分布,DBP 的含量最高,占

6 种 PAEs 总量的 56.5%,其次是 DEHP,占总量的 32%,二者之和占到 ∑ PAEs 总量的 88.5%,其余 4 种 PAEs 化合物的相对含量为 DnOP(4.0%)>DMP(3.8%)>BBP(1.9%)>DEP(1.8%)。因此,中山市农业区域中不同土地利用类型中 PAEs 化合物具有一致的特征,均以 DBP 和 DEHP 为主。

Hu 等^[15]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($r=0.58, P<0.004$),蔡全英等^[13]也研究证

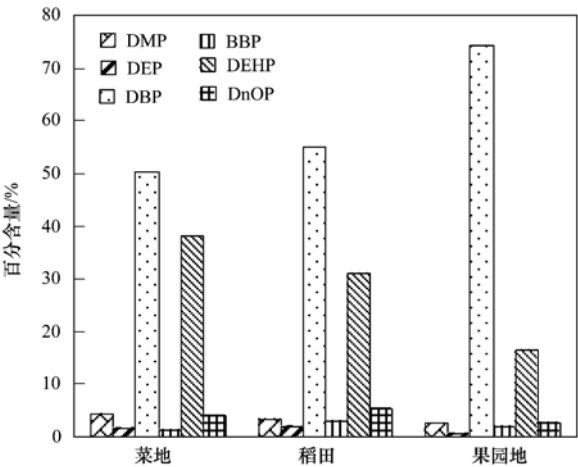


图 2 中山市不同种植区土壤中 PAEs 化合物的百分含量
Fig. 2 Percentage content of individual PAEs in agricultural soils from different land-use types in Zhongshan City

实,肥料施用等会增加土壤中 PAEs 的含量,说明农膜、农药和化肥等农用物资大量使用是我国农业土壤 PAEs 污染的重要原因之一. 中山市蔬菜田普遍有用农膜覆盖的历史,使用水平也比果园等地要高. 老化、腐烂的农膜残留在土壤中,增加了土壤中 PAEs 含量,因此菜地土壤中 PAEs 含量比种植其它农产品类型土壤高. 这与赵胜利等^[16]在调查在珠三角地区典型农业土壤中 PAEs 含量结果相似,菜园土壤中 16 种 PAEs 含量比果园土壤高 37%.

2.2 中山市农业区域中农产品 PAEs 含量和分布特征
中山市农产品中 PAEs 的含量状况如表 4 所示,6 种 PAEs 化合物均在农产品样品中检出. $\sum$ PAEs 含量范围为 0.15 ~ 3.15 mg·kg⁻¹,平均含量 1.12 mg·kg⁻¹,比较中山市不同类型农产品中 $\sum$ PAEs 平均含量状况,其高低顺序依次为:蔬菜 (1.15 mg·kg⁻¹) > 水稻 (1.02 mg·kg⁻¹) > 水果 (1.01 mg·kg⁻¹) (表 4),不同农产品间 PAEs 的含量差异并不显著.

表 4 中山市农业区域中各类农产品 PAEs 含量与检出率

Table 4 Concentration and detected ratio of PAEs in farm products from Zhongshan City								
农产品(样品数)	项目	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP	$\sum$ PAEs
总体(37)	<i>R</i>	nd ~ 0.14	nd ~ 0.07	nd ~ 1.72	nd ~ 0.47	nd ~ 1.86	nd ~ 0.61	0.15 ~ 3.15
	<i>M</i>	0.04 ± 0.05	0.01 ± 0.01	0.64 ± 0.38	0.13 ± 0.12	0.24 ± 0.32	0.07 ± 0.14	1.12 ± 0.57
	检出率/%	35.1	2.7	91.9	75.7	91.9	29.7	100
蔬菜(28)	<i>R</i>	nd ~ 0.14	nd	nd ~ 1.72	nd ~ 0.47	nd ~ 1.86	nd ~ 0.61	0.15 ~ 3.15
	<i>M</i>	0.05 ± 0.05a	nd	0.62 ± 0.41a	0.15 ± 0.13a	0.27 ± 0.35a	0.06 ± 0.14	1.15 ± 0.65a
	检出率/%	39.3	0	89.3	82.1	92.9	32.1	100
水稻(4)	<i>R</i>	nd ~ 0.06	nd	0.64 ~ 1.00	nd ~ 0.13	nd ~ 0.14	nd ~ 0.31	0.73 ~ 1.21
	<i>M</i>	0.02 ± 0.03a	nd	0.78 ± 0.16a	0.07 ± 0.05a	0.07 ± 0.05b	0.08 ± 0.15	1.02 ± 0.21a
	检出率/%	25	0	100	75	75	25	100
水果(5)	<i>R</i>	nd ~ 0.07	nd ~ 0.07	0.19 ~ 1.04	nd ~ 0.28	0.04 ~ 0.43	nd ~ 0.35	0.66 ~ 1.21
	<i>M</i>	0.02 ± 0.03a	0.02 ± 0.03	0.62 ± 0.40a	0.07 ± 0.12a	0.21 ± 0.15b	0.07 ± 0.15	1.01 ± 0.24a
	检出率/%	20	20	100	40	100	20	100

中山市农产品中各 PAEs 单体含量呈现不同的特征,DBP 含量范围在 nd ~ 1.72 mg·kg⁻¹之间,平均值为 0.64 mg·kg⁻¹,检出率为 91.9%; DEHP 的含量范围在 nd ~ 1.86 mg·kg⁻¹之间,平均值为 0.24 mg·kg⁻¹,检出率为 91.9%; DMP 含量范围为 nd ~ 0.14 mg·kg⁻¹,平均值为 0.04 mg·kg⁻¹,检出率为 35.1%; DEP 含量范围在 nd ~ 0.07 mg·kg⁻¹之间,平均值为 0.01 mg·kg⁻¹,检出率为 2.7%,其中 DEP 在水果、水稻样品中均未检出; BBP 含量范围为 nd ~ 0.47 mg·kg⁻¹,平均值为 0.13 mg·kg⁻¹,检出率为 75.7%; DnOP 的含量范围在 nd ~ 0.61 mg·kg⁻¹之间,平均值为 0.07 mg·kg⁻¹,检出率为 29.7%. 不同农产品中 6 种 PAEs 化合物的含量差异并不显著. 蔬菜中的 BBP 和 DEHP 含量分别为 0.15 mg·kg⁻¹ 和 0.27 mg·kg⁻¹,高于水稻(0.07 mg·kg⁻¹ 和 0.07 mg·kg⁻¹) 和水果 (0.07 mg·kg⁻¹ 和 0.021 mg·kg⁻¹); 水稻中 DBP 含量(0.78 mg·kg⁻¹) 则高于蔬菜(0.62 mg·kg⁻¹) 和水稻(0.62 mg·kg⁻¹); 三者中 DnOP 和 DMP 含量无显著差异;而蔬菜和水果中均未检出 DEP.

图 3 表示中山市农业区域内不同农产品中 PAEs 的百分含量分布. 对比 PAEs 单体,DBP 的含量最高,占 6 种 PAEs 总量的 57.0%,其次是 DEHP,占总量的 21.2%,二者之和占到 $\sum$ PAEs 总量的 78.2%. 不同产品中 PAEs 化合物含量具有一致的

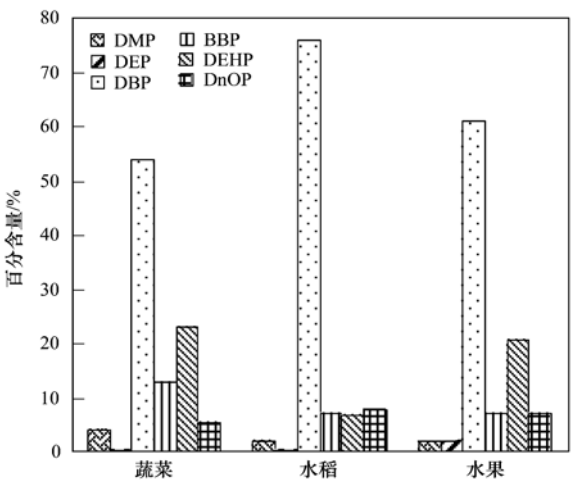


图 3 中山市农产品中 PAEs 的百分含量
Fig. 3 Percentage content of individual PAEs in agricultural products from Zhongshan City

特征,均以 DBP 和 DEHP 为主,这与中山农业土壤中 PAEs 的含量特征相似.

2.3 中山市农业区域中农产品 PAEs 含累积状况分析

大量研究表明,生物富集系数(BCF)可以反映土壤-植物体系中元素迁移的难易程度,生物富集系数 = 植物中元素平均含量/土壤中元素含量,是植物将有机物吸收转移到体内能力大小的评价指标^[17~20]. 而 Wang 等^[7]研究发现,PAEs 的分子量较大,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,且进入植物体之后,不易被代谢分解,因而表现出较强的生物富集性. 本研究利用生物富集系数(生物富集系数 = 农产品食用部分 PAEs 平均含量/土壤中 PAEs 含量)衡量 PAEs 由土壤到各种农产品体内的迁移及富集的难易程度. 结果如表 5 所示.

表 5 各种农产品对 PAEs 富集系数¹⁾

Table 5 PAEs bioconcentration factor of different agricultural products

农产品	种类	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP	$\sum$ PAEs
蔬菜(28)	小白菜	0.17	—	1.98	4.81	0.18	—	1.19
	空心菜	2.56	0.83	1.80	9.71	1.01	0.38	1.90
	菜心	1.70	—	1.54	2.95	0.80	2.74	1.52
	芥菜	0.26	—	2.33	1.09	0.07	6.00	2.28
	苋菜	0.15	0.45	1.79	8.56	1.16	0.18	1.71
	油麦菜	—	—	2.90	3.78	0.62	0.11	1.64
	葫芦瓜	0.17	—	2.35	1.23	7.61	1.24	5.91
	丝瓜	0.29	—	3.90	4.06	1.70	1.09	3.24
	茄瓜	4.14	—	0.98	9.76	4.18	5.75	2.59
	白瓜	0.20	—	2.75	1.81	0.28	—	1.02
	辣椒	0.15	0.45	3.67	—	0.05	0.18	1.71
	苦瓜	—	0.36	1.34	—	0.42	0.17	1.97
水稻(4)	豆角	9.45	0.74	3.43	1.64	2.45	5.56	3.39
	水稻	2.57	—	2.71	6.45	0.62	7.22	2.36
水果(5)	香蕉	2.90	3.59	1.65	8.08	5.44	0.32	2.08
	菠萝	—	—	0.46	0.28	2.83	1.01	1.40

1) “—”表示蔬菜-土壤中均未检出

结果显示,对 $\sum$ PAEs 而言,富集系数范围为 1.02 ~ 5.91,农产品均在 1 以上,最高为葫芦瓜;对于 DMP,富集系数范围为 nd ~ 4.14,茄瓜的 BCF 最高,而 DMP 在苦瓜、油麦菜和菠萝的土壤中均未检出;对 DEP 的富集系数范围为 nd ~ 3.59,最高为香蕉,由于 DEP 中的含量比较低,使得在大部分农产品的土壤中均未检出;DBP 的富集系数范围为 nd ~ 3.9,其中茄瓜、菠萝富集系数小于 1 外,其它农产品均在 1 以上,葫芦瓜对 DBP 的富集系数最高;对于 BBP,富集系数范围为 nd ~ 9.76,最高的茄瓜达 2.97, BBP 在辣椒、苦瓜的土壤中均未检出;DEHP 的富集系数范围为 0.07 ~ 7.61,最高的葫芦瓜达 7.61;对于 DnOP,富集系数范围为 nd ~ 6,最高为芥菜;虽然各种农产品食用部位对 PAEs 单体化合物的富集系数差异较大,而富集系数的差异意味着不同农产品对 PAEs 单体不同的吸收、积累特征,但是各种农产品对 $\sum$ PAEs 总量的富集系数均大于 1,说明邻苯二甲酸酯类具有很强的生物有效

性,易于被农产品吸收、积累.

2.4 农产品与土壤 PAEs 含量的相关性分析

用 SPSS 17 统计软件对蔬菜、水稻、水果等农产品和与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-菜地土壤中 $\sum$ PAEs 的 Pearson 相关系数 $r = 0.81$ ($P = 0.000$) 在 0.01 水平(双侧)上显著相关,二者 PAEs 化合物中占主导成分的 DBP 含量也均显著相关,相关系数 r 为 0.75 ($P = 0.000$);水稻-稻田土壤中 $\sum$ PAEs、DBP 含量在 0.05 水平(双侧)上显著相关, r 分别为 0.74 ($P = 0.036$)、0.65 ($P = 0.041$);水果-果园土壤中 $\sum$ PAEs、DBP 含量同样在 0.05 水平(双侧)上显著相关, r 分别为 0.66 ($P = 0.029$)、0.78 ($P = 0.045$). 而不同农产品-土壤二者的 DMP、DEP、BBP、DEHP、DnOP 含量均不相关. 蔬菜-菜地土壤、水稻-稻田土壤,水果-果园土壤中 $\sum$ PAEs、DBP 含量均有一定的线性共变趋势(图 4、5). 崔明

明等^[21]调查了山东省花生主产区中土壤-花生籽粒中 6 种 PAEs 含量关系,也证实了花生籽粒和土壤之间的 PAEs 含量具有一定的相关性, $\sum$ PAEs、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^[22]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。

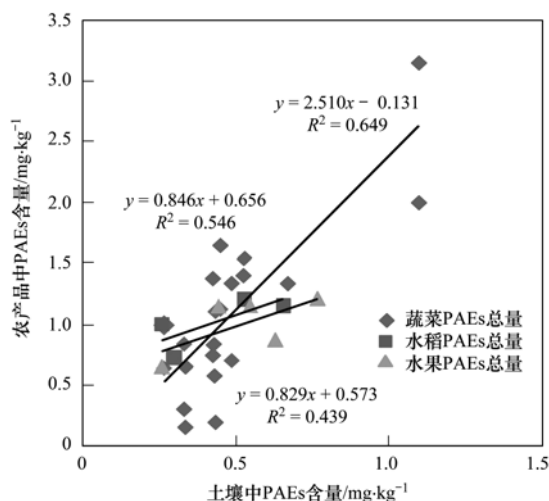


图4 不同种类农产品与土壤中 $\sum$ PAEs 的回归曲线

Fig. 4 Regression curves of concentrations of $\sum$ PAEs between different kinds of agricultural products and soils

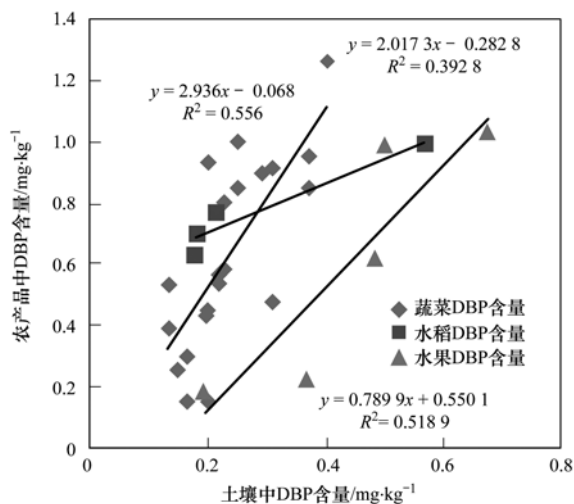


图5 不同种类农产品与土壤中 DBP 的回归曲线

Fig. 5 Regression curves of concentrations of DBP between different kinds of agricultural products and soils

2.5 土壤和农产品中 PAEs 含量的污染状况

研究表明^[12,13,16],中山市农业区域土壤中 $\sum$ PAEs 的含量与珠三角其它城市相比,低于东莞、汕头、顺德、湛江、深圳和广州等地区农业土壤,同

时也低于广东省典型区域的农业土壤 ($0.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),但高于珠海和惠州两地。与全国其他城市相比,中山市农业土壤中 PAEs 含量低于全国平均值 ($3.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),如杭州地区土壤中 11 种 PAEs 化合物平均浓度为 $2.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,山东省花生主产区土壤中 6 种 PAEs 化合物的平均含量为 $1.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[21]。但与天津市菜地、果园、大田土壤中 6 种 PAEs 化合物的含量(分别为 0.32 、 0.28 、 $0.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)相比,则在同一水平线上^[23]。参照美国 PAEs 化合物的控制标准和治理标准(表 1)来分析中山市农业区域土壤中 PAEs 的污染状况。本次调查的 65 个土壤表层样品中,分别有 61 个样品中 DBP 含量超过 $81 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的控制标准,超标率 93.85%; 18 个样品的 DMP 含量超过 $20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的控制标准,超标率 27.69%,其它 PAEs 单体含量未超过控制标准。

目前国内外并没有食品 PAEs 含量控制标准,文献[24]引用欧洲经济共同体食品科学委员会警告,人体每日对 PAEs 化合物的摄入总量不得超过 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体质量。文献[25]引用 EPA 指出,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。若按成人体重 60 kg 计算,每人每天摄入农产品 0.5 kg ,则中山市农产品中 PAEs、DBP 和 DEHP 均低于美国和欧洲建议标准。中山市所采集的农产品没有超过此标准。

中山市农业区域中土壤和农产品中均以 DBP 和 DEHP 为主,在南昌、天津、鞍山、苏南地区以及广东省典型地区的调查也显示,DBP 和 DEHP 是最主要的 PAEs 污染物,这可能与农用薄膜中 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,易在土壤中累计,有更多的机会被植物吸收^[12~14],而表 5 中农产品对 PAEs 富集系数的大小也验证了这一点。黄慧娟等^[26]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会在植物体内累积,有较强的生物富集性。而 DMP、DEP 等短链 PAEs 化合物的水溶性较高,辛醇-水分配系数较小,易被生物降解,难以在作物体内存留,因而在土壤和农产品中的含量较低^[7,13]。

目前对农业种植区域土壤 PAEs 污染的评价一般采用《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,而且对不同种类农产品应用同样的土壤标准,并未考虑各种作物对土壤 PAEs 吸收、积累能力的差异.因此单以土壤中的总量作为土壤 PAEs 污染评价基准,其评价结果往往有悖于实际情况.本研究结果也显示:不同农产品对 PAEs 吸收、积累能力存在较大差异.对于农产品种植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^[18,19],对具体土壤标准进行适当的调整,无疑将会对提高评价可靠性具有积极的意义.

3 结论

(1) 中山市 65 个农业区域土壤样品中 6 种 $\sum$ PAEs 总含量在 $0.14 \sim 1.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,平均含量为 $0.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,检出率为 100%;检出率以 DEHP 最高,含量以 DBP 和 DEHP 为主.比较不同种植类型土壤中 PAEs 含量高低顺序,菜地 > 果园地 > 稻田.与美国 6 种优控的 PAEs 化合物的控制标准相比,DBP 和 DMP 含量超过控制标准,超标率分别为 93.85% 和 27.69%.说明中山市农业区域土壤已受到不同程度的 PAEs 污染.

(2) 中山市 37 个农产品中的 6 种 PAEs 总含量范围为 $0.15 \sim 3.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均含量 $1.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,检出率为 100%,DBP 和 DEHP 的含量和检出率均最高.蔬菜中 $\sum$ PAEs 含量高于水稻和水果.全市农产品中 PAEs 含量相对较低,均低于美国和欧洲建议指标,健康风险较小.

(3) 各种农产品对 PAEs 单体化合物的富集系数差异较大,但是各种农产品对 $\sum$ PAEs 总量的富集系数均大于 1,表明对邻苯二甲酸酯类具有较高的吸附富集能力.所以在对农产品区域土壤的评价中,特别是土壤环境评价标准的制定和选择上,不能忽视作物自身对于特定 PAEs 积累特征.

(4) 不同种类农产品和土壤中 PAEs 含量都具有一定的相关关系,蔬菜-菜地土壤中 $\sum$ PAEs、DBP 的 Pearson 相关系数 r 分别为 0.81 ($P = 0.000$)、0.75 ($P = 0.000$),在 0.01 水平(双侧)上显著相关;水稻-稻田土壤二者中 $\sum$ PAEs、DBP 的 r 分别为 0.74 ($P = 0.036$)、0.65 ($P = 0.041$),在 0.05 水平(双侧)上显著相关;水果-果园土壤中

$\sum$ PAEs、DBP 的相关系数分别为 0.66 ($P = 0.029$)、0.78 ($P = 0.045$),在 0.05 水平(双侧)上显著相关.不同农产品-土壤二者的 DMP、DEHP、DEP、BBP、DnOP 含量均不相关.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Hens G A, Caballos M P. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, **22**(11): 847-857.
- [3] McKee R, Butala J, David R, *et al.* NTP center for the evaluation of risks to human reproduction reports on phthalates, addressing the data gaps [J]. *Reproductive Toxicology*, 2004, **18**(1): 1-22.
- [4] 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]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **56**(2): 181-189.
- [5] Liu H, Cui K, Zeng F, *et al.* Occurrence and distribution of phthalate esters in riverine sediments from the Pearl River Delta region, South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, **83**(1): 358-365.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [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] 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.
- [10] 杨艺超, 张明明, 孙远明, 等. 食用油中邻苯二甲酸酯的污染现状及安全评价 [J]. *中国粮油学报*, 2012, **27**(11): 110-113.
- [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] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Hu X Y, Wen B, Shan X Q. Survey of phthalates pollution in arable soils in china[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2003, **5**(4): 649-653.
- [16] 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.
- [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): 1600-1607.
- [18] 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): 119-126.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 刘玲玲, 姬亚芹, 孙增荣. 天津市郊区不同土地利用类型土壤中邻苯二甲酸酯含量的调查[J]. 环境与健康杂志, 2010, **27**(8): 690-692.
- [24] Balafas D, Shaw K J, Whitfield F B. Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials[J]. Food Chemistry, 1999, **65**(3): 279-287.
- [25] 曹国洲, 肖道清, 朱晓艳, 等. 食品接触制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的风险评估[J]. 食品科学, 2010, **31**(5): 325-327.
- [26] 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, **38**(9): 50-53.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行