

土壤和蔬菜中邻苯二甲酸酯污染风险评价

——以北京市庞各庄为例

李思慧¹ 马靖^{1*} 王世玉^{2*}

1 北京市海淀区锦秋学校

2 中国科学院生态环境研究中心, 城市与区域生态国家重点实验室

DOI:10.12238/ep.v7i11.2321

[摘要] 设施农业塑料大棚中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染问题已引起广泛关注。本研究通过对北京市庞各庄塑料大棚蔬菜和土壤中PAEs残留浓度检测、富集系数计算以及人体健康风险评价,得出以下结论:(1)在生菜、西兰花、大白菜和其种植土壤检出的PAEs中,均为DBP和DEHP两种单体为主,其占PAEs总量的50%以上。DBP在三种蔬菜和土壤中检出浓度最高,其中在大白菜中的检出浓度达4.31mg/kg。三种土壤中,DMP、DEP和DBP均不同程度地超过美国土壤控制标准,其中种植生菜的土壤中DBP超标达75.42倍,但是均未超过治理标准;(2)三种蔬菜对PAEs单体的富集程度不同,但对DEHP的富集程度最小;大白菜相对其他两种蔬菜而言,较易富集PAEs,其中对DEP单体的富集系数达1.73;(3)通过人体健康风险评价发现,长期食用该研究区的三种蔬菜,对成人和儿童造成的致癌性总风险均小于美国环保署(USEPA)规定的上限 10^{-4} ,但是对儿童造成的非致癌性风险大于1,在不可接受范围内。大白菜相对其他两种蔬菜而言,对人体健康产生的风险较大;该研究区三种蔬菜对人体健康造成的风险主要来自DEHP,建议后期加强DEHP在该研究区蔬菜中的监测。

[关键词] 塑料大棚; 蔬菜; 土壤; 邻苯二甲酸酯; 富集; 健康风险评价

中图分类号: S649 文献标识码: A

Risk evaluation of phthalate pollution in soil and vegetables

——in Beijing Panggezhuang, for example

Sihui Li¹ Jing Ma^{1*} Shiyu Wang^{2*}

1 BEIJING JINQIU SCHOOL

2 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology

[Abstract] The pollution problem of phthalates (PAEs) in the plastic greenhouses of facility agriculture has attracted wide attention. In this study, we detected the residual concentration of PAEs in the vegetables and soil, calculated the enrichment coefficient and the risk evaluation of human health, and we reached the following conclusions: (1) in the lettuce, broccoli, Chinese cabbage and the PAEs, which accounted for more than 50% of the total PAEs. DBP detected the highest concentration in three vegetables and soil, with the concentration of 4.31 mg / kg in Chinese cabbage. Of the three types of soil, The DMP, DEP, and DBP all exceed the US soil control standards to varying degrees, Among them, DBP in the lettuce exceeded 75.42 times, But they did not exceed the governance standards; (2) Different enrichment of PAEs in the three vegetables, However, the least enrichment for DEHP; Compared with the other two kinds of vegetables, Chinese cabbage, More easily enriched for PAEs, The enrichment coefficient for DEP monomers reached 1.73; (3) According to the human health risk evaluation, Long-term consumption of the three types of vegetables in the study area, The total risk of carcinogenicity for both adults and children is less than the upper limit set by the US Environmental Protection Agency (USEPA) 10^{-4} , But the risk of non-carcinicity to children is greater than 1, Within the

unacceptable range. Compared with the other two vegetables, Chinese cabbage has more risks to human health; the risks of the three vegetables in the study area are mainly derived from DEHP. It is recommended to strengthen DEHP monitoring in vegetables in the study area.

[Key words] plastic greenhouses; vegetables; soil; phthalates; enrichment; health risk assessment

引言

邻苯二甲酸酯 (PAEs), 又称酞酸酯, 是一系列邻苯二甲酸形成的酯的统称, 常被用作塑化剂添加在塑料中。随着设施农业规模的不断扩大, 我国已成为世界上最大的农膜覆盖区^[1], 尤其是农业设施中常见的塑料大棚, 已成为土壤PAEs的重要来源。然而残留在土壤中的PAEs会迁移富集到蔬菜等作物中, 人体在食用这类蔬菜后就会造成PAEs的积累。有研究表明, PAEs具有“致癌、致畸、致突变”的三致效应^[2-3], 对人体健康产生严重威胁。美国环保署 (USEPA) 已将邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) 和邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP) 这6种PAEs单体列为优先控制的污染物。

国内学者对设施农业土壤和蔬菜中PAEs的残留情况开展过大量研究。据报道, 全国蔬菜种植基地山东省寿光市设施农业土壤中, PAEs平均含量为497.64g/kg, 且含量随种植年限的增加而上升^[4]。新疆南疆棉田土壤中PAEs总含量高达1532.99mg/kg, 其中DEHP含量超出美国土壤治理标准的107%^[5]。同样, 农产品中也存在PAEs残留现象, 安徽合肥、滁州和马鞍山蔬菜基地的白菜、芹菜、番茄和黄瓜中检出了DIBP、DBEP、DEHP和DNBP, 总含量为200-720 μg/kg, DEHP在四种蔬菜中均有检出, 残留浓度为20-220 μg/kg^[6]。广东省汕头市蔬菜样品中PAEs平均含量为7158 μg/kg, 部分产区DBP含量均高于美国和欧洲建议标准, 存在风险^[7]。

北京市大兴区庞各庄生态农业科技园作为北京市大型设施农业基地, 全年大规模暖棚、冷棚交叉种植。作为北京市市售蔬菜的主要供应基地, PAEs残留已引起广泛关注。本研究以北方常见的三种蔬菜为研究对象, 分析6种优先控制的PAEs单体, 研究其在三种蔬菜和种植土壤中的残留浓度, 并分析蔬菜对其富集情况, 最终进行人体健康风险评价。该研究能够为当地蔬菜的食用安全问题提供数据支撑, 具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集

按照对角线法对植物样品和土壤样品进行采集, 分别采集生菜、西兰花和大白菜三种蔬菜的可食用部位, 每个部位采集量不少于200g鲜重; 同时分别采集三种蔬菜根系周围0-20cm深的土壤, 土壤样品的混合采用四分法, 以保证采集土样的均匀性, 每个样点土壤采集量不少于500g湿重。样品采集完毕后, 放入样品箱低温保存。

1.2 样品前处理与检测

样品前处理: 蔬菜样品采集后, 先用清水冲洗, 再用去离子水冲洗, 去掉蔬菜表面的泥土。然后同土壤一起自然风干, 风干

后植物样品用粉碎机粉碎; 土壤样品研磨后过40目筛, 然后分别称取土壤样品10g和植物样品2g于容器中, 加入替代物, 充分混匀放置后待索氏提取。12小时后将加有替代物的样品用滤纸包好, 放入索氏提取装置, 用220mL正己烷提取24小时后, 然后将提取液旋转蒸发, 蒸发至1mL后用0.22μm的有机滤膜过滤, 最后氮吹至0.3mL。

样品检测: 本次检测的6种PAEs单体包括DMP、DEP、DBP、DOP、DEHP和BBP, 使用气相色谱-质谱仪 (GC-MS) 进行检测 (Agilent, 6890N/5975, 毛细管柱 (30m×0.25 μm×0.25mm, DB-5MS, Agilent, 美国))。参数如下: 进样口和检测器温度分别为250°C和280°C。载气为氦气, 流速1mL/min。进样模式为不分流, 进样体积为1 μL。升温程序如下: 初始温度40°C, 保持2分钟, 以5°C/min的速率加热至290°C并保持4分钟。离子源和三重四极杆温度分别为230°C和150°C; 电压为70eV; 采用Scan和Sim模式同时采集, 扫描范围为50-300amu。实验室空白低于检出限, 替代物回收率在80%-120%范围内, 均满足实验室质控要求。

1.3 数据分析

1.3.1 生物富集系数

生物富集系数 (BCF): 蔬菜样品可食用部位PAEs含量与土壤样品PAEs含量比值, 计算公式:

$$BCF = \frac{C_{veg}}{C_{soil}} \quad \text{公式(1)}$$

式中BCF为土壤-植物系统中PAEs富集系数, C_{veg} 为蔬菜中PAEs浓度, C_{soil} 为土壤中PAEs浓度。

1.3.2 人体健康风险评价模型

根据PAEs组分性质, 这6种PAEs单体均具有非致癌性, 进行非致癌性风险评价。而DEHP和BBP除了能引起非致癌性风险外, 对人体还能引起较强的致癌风险, 所以对这两种物质进行致癌性风险评价, 计算公式如下。

$$ADD = (C \times IR \times EF \times ED) / (BW \times AT) \quad \text{公式(2)}$$

致癌性风险评价公式:

$$Risk = ADD \times SF \quad \text{公式(3)}$$

非致癌性风险评价公式:

$$HI = ADD / RfD \quad \text{公式(4)}$$

式中: Risk为致癌性人体健康风险值; HI为非致癌性人体健康风险值; ADD为污染物日均暴露剂量, mg/(kg·d); 其余参数定义和参考值见表1, 参数取值参考USEPA以及我国环保部污染场地风险评估技术导则 (HJ25.3)。

USEPA提出一般可接受的致癌风险水平上限为 10^{-4} , 小于 10^{-4} 表示对人体健康产生的致癌风险不明显, 在可接受范围内。对于

非致癌性风险,可接受的上限水平为1,小于1表示对人体健康产生的非致癌风险不明显,在可接受范围内。

表1 人体健康风险暴露参数

暴露参数	单位	成人	儿童
蔬菜日均摄入量(IR)	Kg/d	0.245	0.187
体重(BW)	Kg	60	15
暴露频率(EF)	d/a	350	350
暴露年限(ED)	a	30	6
平均作用时间(AT)	d	70×365(致癌性风险)	70×365(致癌性风险)
	d	ED×365(非致癌性风险)	ED×365(非致癌性风险)
蔬菜中PAEs浓度(C)	mg/kg	实测浓度	实测浓度
非致癌性参考剂量(RfD)	mg/(kg·d)	DMP:0.1; DEP:0.8; DBP:0.1; DOP:0.01; DEHP:0.02; BBP:0.2	
致癌系数(SF)	mg/(kg·d) ⁻¹	DEHP:0.014; BBP:0.0019	

2 结果与讨论

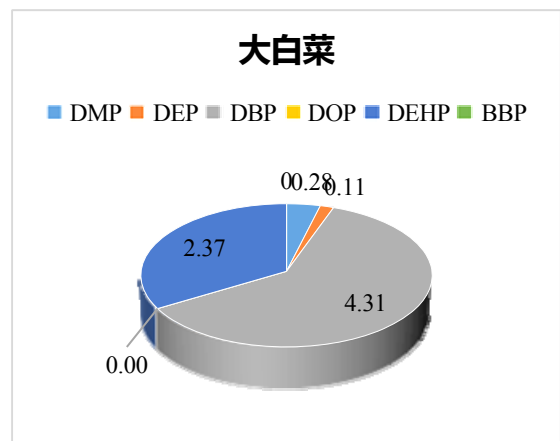
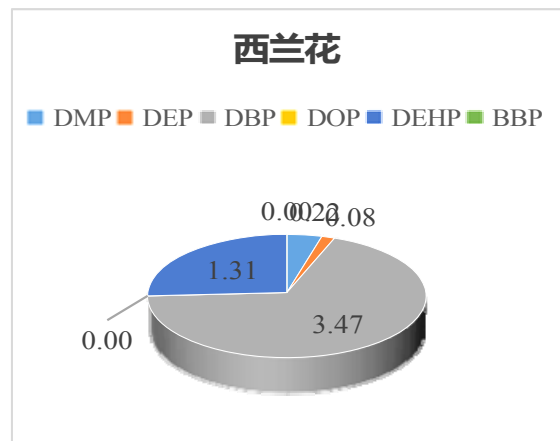
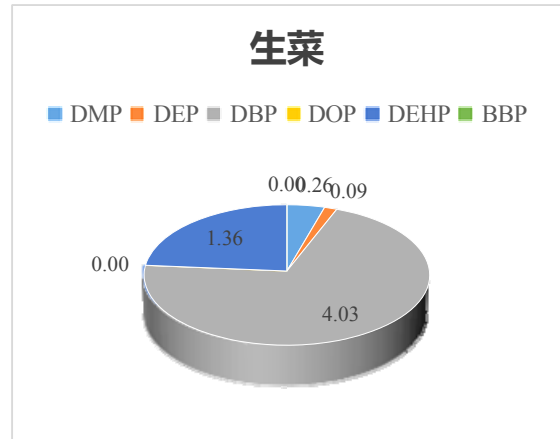
2.1 PAEs在蔬菜和土壤中的检出情况

PAEs单体在三种蔬菜中的浓度检出情况见图1。总体来看,6种PAEs单体中有4种在三种蔬菜中均有检出,这4种PAEs单体分别是DMP、DEP、DBP、DEHP,其他2种DOP和BBP均未检出。4种PAEs单体在三种蔬菜中的检出浓度均依次为DBP>DEHP>DMP>DEP,由此可以看出,DBP检出浓度最高,在生菜、西兰花和大白菜中的浓度分别为4.03mg/kg、3.47mg/kg和4.31mg/kg,DBP在三种蔬菜中的百分含量也均最高,分别占PAEs总量的70.21%、68.31%和60.96%;其次是DEHP,在生菜、西兰花和大白菜中的浓度分别为1.36mg/kg、1.31mg/kg和2.37mg/kg;三种蔬菜中浓度最低的是DEP。关于PAEs在蔬菜中的浓度分布,国内也做了相关研究。有人在珠江三角洲蔬菜基地、山东寿光设施蔬菜基地等调查发现农产品中PAEs也均以DEHP和DBP含量为主,两者之和超过PAEs总量的50%^[8-9]。李海峰等^[10]发现新疆吐鲁番的27种蔬菜中DIBP、DEHP和DBP三者占PAEs总量的91.8%。冯艳红等^[11]在对江苏省不同地区的50种蔬菜研究发现,PAEs也均以DBP和DEHP为主,分别占PAEs总量的64.49%和23.92%,本次结果均与这些研究一致。经分析,这些蔬菜作物中PAEs均以DBP和DEHP含量最高,主要是因为DBP和DEHP分子量相对较大,水溶性较低,容易在土壤中积累而被作物吸收。

目前国内关于食品中PAEs及各个单体含量暂未有相关标准,参考欧洲食品安全署(EFSA, European Food Safety Authority)^[12-13]相关规定,人体每日对DBP和DEHP摄入量分别不超过0.01和0.05mg/kg/人体质量。若按成人体重60kg计算,每人每天摄入蔬菜0.245kg(鲜质量),则建议摄入的蔬菜中DBP和DEHP浓度限值分别为2.45mg/kg和12.24mg/kg。可以看出,本研究中三种蔬菜DBP均超标,而DEHP均未超标。

关于土壤中PAEs的浓度限值,我国也还未制定相关标准。参

考美国土壤PAEs的相关规定(表2),发现DMP和DBP在三种土壤中均超过美国规定的控制标准,DEP在种植生菜和西兰花的土壤中也均超出控制标准,其中种植生菜的土壤中DBP超标75.42倍,应引起重视,DOP、DEHP和BBP均未超过控制标准,而这六种PAEs单体均未超过美国治理标准。本研究结果与其他研究相一致,如徐雪等^[14]发现陕西咸阳市菜地中有100%和85%的土壤样品DMP和DBP含量也超过美国土壤控制标准;陈佳棉等^[15]对北京昌平、延庆等设施农业基地调查发现,基地中95%的土壤样品DBP含量超过美国控制标准,其中最高超标倍数达14倍。



单位: mg/kg 图1 PAEs在不同蔬菜中的检出浓度

表3 PAEs通过口食暴露途径对人体健康产生的风险值

作物		致癌风险			非致癌风险						
		DEHP	BBP	R _g	DMP	DEP	DBP	DOP	DEHP	BBP	HI _g
成人	生菜	3.19E-05	0.00E+00	3.19E-05	1.01E-02	4.24E-04	1.58E-01	0.00E+00	2.66E-01	0.00E+00	4.34E-01
	西兰花	3.09E-05	0.00E+00	3.09E-05	8.52E-03	3.96E-04	1.36E-01	0.00E+00	2.57E-01	0.00E+00	4.02E-01
	大白菜	5.56E-05	0.00E+00	5.56E-05	1.09E-02	5.47E-04	1.69E-01	0.00E+00	4.63E-01	0.00E+00	6.43E-01
儿童	生菜	1.94E-05	0.00E+00	1.94E-05	3.07E-02	1.29E-03	4.81E-01	0.00E+00	8.10E-01	0.00E+00	1.32E+00
	西兰花	1.88E-05	0.00E+00	1.88E-05	2.60E-02	1.21E-03	4.14E-01	0.00E+00	7.85E-01	0.00E+00	1.23E+00
	大白菜	3.39E-05	0.00E+00	3.39E-05	3.33E-02	1.67E-03	5.15E-01	0.00E+00	1.41E+00	0.00E+00	1.96E+00

表2 三种蔬菜的种植土壤中PAEs检出浓度与其限值比较
单位: mg/kg

	检出浓度			美国控制标准	美国治理标准
	生菜土	西兰花土	大白菜土		
DMP	0.29	0.21	0.19	0.02	2
DEP	0.11	0.08	0.06	0.071	7.1
DBP	6.19	5.71	4.9	0.081	8.1
DOP	0	0	0	1.2	50
DEHP	2.43	2.61	3.23	4.35	50
BBP	0	0	0	1.22	50

2.2 蔬菜对PAEs的富集程度

三种蔬菜对PAEs单体的富集情况如图2所示。生菜对DMP、DEP、DBP和DEHP的富集系数分别为0.88、0.78、0.65和0.56；西兰花对这四种单体的富集系数分别为1.05、0.98、0.61和0.50；大白菜对其富集系数分别为1.49、1.73、0.88和0.73。可以看出，各个单体组分在蔬菜中的富集程度存在差异，生菜和西兰花对4种单体的富集系数大小依次为DMP>DEP>DBP>DEHP；而大白菜对其富集系数大小依次为DEP>DMP>DBP>DEHP，其中大白菜对DEP的富集系数高达1.73，可以看出大白菜相对其他两种蔬菜来说极易富集DEP。三种蔬菜对不同PAEs单体的富集程度不同，但是均对DEHP的富集程度最小。

冯红艳等^[11]对50种蔬菜进行研究发现，各蔬菜可食用部位对DEP、DBP、BBP、DEHP、DOP富集系数范围分别为1.69-8.08、0.17-0.99、0.68-19.66、0.39-4.19和0.39-14.96，而本研究蔬菜除了对DBP的富集系数和其相差不大外，对其他单体的富集系数均低于该研究。本研究与山东寿光蔬菜基地蔬菜^[9]、珠江三角洲^[16]对PAEs的富集系数相差不大(分别为0.37-1.5和

0.37-1.27)，但是低于广东汕头市^[17]和中山市^[18]蔬菜基地农产品对PAEs的富集系数(分别为1.23-6.96和1.02-5.91)，这可能与作物种类、采样时间以及采样位置等有关。

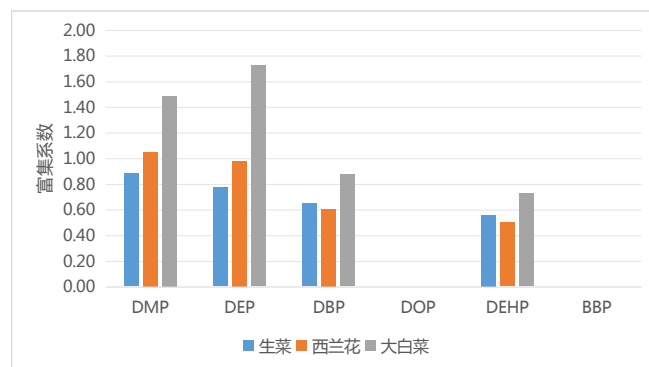


图2 PAEs在三种蔬菜可食用部分的富集系数

2.3 人体健康风险评价

对于蔬菜，主要以口食途径暴露为主，所以本研究只对人体通过口食途径对人体健康产生的风险进行评价(表3)。从致癌性总风险来看，三种蔬菜对成人和儿童造成的致癌总风险分别为3.09E-05-5.56E-05、1.88E-05-3.39E-05，均小于10⁻⁴，属于可接受的风险范畴。同样，从非致癌性总风险来看，三种蔬菜对成人的非致癌总风险小于1，也属于可接受的风险范畴，但是对儿童造成的非致癌总风险均大于1，说明儿童长期食用这三种蔬菜，对人体产生的非致癌性风险不可接受，尤其大白菜对儿童造成的非致癌风险值达1.96，应引起重视。

三种蔬菜对成人和儿童产生的致癌风险和非致癌风险均是：大白菜>生菜>西兰花，说明大白菜相对其他两种蔬菜而言，对人体健康产生的风险较大。从单个PAEs来看，致癌性风险均来自于DEHP，其中大白菜中的DEHP对成人造成的致癌风险最大，为5.5610⁻⁵。同样，产生非致癌性风险最大的也是DEHP，其对非致癌性总风险的贡献为61.29%-72.01%，总体来看，DEHP是引起总

风险的主要物质,这与其本身的性质有较大关系(致癌系数为 $0.014\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$,非致癌性参考剂量为 $0.02\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$),应该引起关注,后期应该加强该地区蔬菜中DEHP的监测。

3 结论

本研究探讨了北京市庞各庄镇设施大棚农业基地PAEs在三种蔬菜和其种植土壤中的残留情况,以及蔬菜对PAEs的富集程度,并评价了人体健康风险,得到以下结论:(1)6种PAEs单体中有4种在三种蔬菜和种植土壤中均有检出,其中DBP在蔬菜和土壤中的检出浓度最高,BBP和DOP均未检出;三种蔬菜的种植土壤中,DMP、DBP和DEP均不同程度地超过USEPA规定的控制标准,但均未超过治理标准。(2)三种蔬菜对不同PAEs单体的富集程度不同,但是对DEHP的富集程度最低,大白菜相对其他两种蔬菜而言较易富集PAEs。(3)大白菜相对其他两种蔬菜而言,对人体健康产生风险较大。长期食用该地区的这三种蔬菜,对成人和儿童造成的致癌风险可接受,但是对儿童造成的非致癌风险在不可接受范围内。不管是成人还是儿童,健康风险主要来自DEHP,后期应加强该研究区这种单体的监测。

[参考文献]

[1] HE L Z, GIELEN G, BOLAN N S, et al. Contamination and remediation of phthalic acid esters in agricultural soils in China: a review[J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2015, 35(2): 519-534.

[2] 林兴桃, 王小逸, 任仁. 环境内分泌干扰物-邻苯二甲酸酯的研究[J]. *环境污染与防治*, 2003, 25(5): 286-288.

[3] 邱东茹, 吴振斌, 贺锋. 内分泌扰乱化学品对动物的影响和作用机制[J]. *环境科学研究*, 2000, 13(6): 52-55.

[4] 周柯东, 郑玉, 罗梓涵, 等. 土壤中酞酸酯类污染物的迁移转化及生态毒性研究进展[J]. *河南科技*, 2021, 40(9): 144-148.

[5] 彭伟, 赵玉杰, 王璐, 等. 新疆棉花产区土壤和农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染分析和评价[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(12): 2678-2686.

[6] 王梅, 褚玥, 段劲生, 等. 蔬菜中邻苯二甲酸酯的残留研究[J]. *中国农学通报*, 2015, 31(25): 186-191.

[7] 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.

[8] 肖凯恩, 莫测辉, 蔡全英. 珠江三角洲蔬菜基地蔬菜中邻苯二甲酸酯的含量特征[J]. *四川环境*, 2012, 31(3): 49-55.

[9] 郑顺安, 薛颖吴, 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.

[10] 李海峰, 刘国宏, 刘志刚, 等. 吐鲁番设施菜地土壤和蔬菜中邻苯二甲酸酯污染特征及健康风险评估[J]. *甘肃农业大学学报*, 2023, 58(1): 202-213.

[11] 冯艳红, 张亚, 郑丽萍, 等. 江苏省不同地区设施菜地土壤-蔬菜中邻苯二甲酸酯分布特征[J]. *生态与农村环境学报*, 2017, 33(4): 308-316.

[12] EFSA (European Food safety Authority). Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) for use in food contact materials[J]. *The EFSA Journal*, 2005a, 243: 1-20.

[13] EFSA (European Food Safety Authority). Di-butylphthalate (DBP) for use in food contact materials[J]. *The EFSA Journal*, 2005b, 242: 1-17.

[14] 徐雷, 王利军, 卢新卫. 咸阳市郊菜地土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(10): 1912-1919.

[15] 陈佳伟, 李成, 栾云霞, 等. 北京设施蔬菜基地土壤中邻苯二甲酸酯的污染水平及污染特征研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(2): 472-477.

[16] 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.

[17] 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.

[18] 李彬, 吴山, 梁金明, 等. 中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染特征[J]. *环境科学*, 2015, 36(6): 2283-2291.

通讯作者:

马靖(1987--), 女, 汉族, 山东省潍坊市人, 硕士, 北京市海淀区锦秋学校, 科学教师, 研究方向为中学科技教学。

王世玉(1987--), 女, 汉族, 山东省日照市人, 中国科学院生态环境研究中心, 博士, 高级工程师, 研究方向为土壤及地下水污染物监测。