

杨秀娟,吴静娜,王运儒,等. 邻苯二甲酸酯(PAEs)胁迫栽培蔬菜的检测分析及其迁移规律[J]. 江苏农业科学,2017,45(5):188-192.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.05.053

邻苯二甲酸酯(PAEs)胁迫栽培蔬菜的检测分析 及其迁移规律

杨秀娟, 吴静娜, 王运儒, 杜国冬, 农耀京

(农业部亚热带果蔬质量监督检验测试中心/广西壮族自治区亚热带作物研究所/

农业部农产品质量安全风险评估实验室,广西南宁 530001)

摘要:应用液相色谱-质谱联用技术,优化、建立 22 个邻苯二甲酸酯(PAEs)成分的检测体系,在此基础上,对 PAEs 胁迫土壤栽培、水栽培的蔬菜茎叶、根、土壤、水等进行检测,研究 PAEs 成分迁移规律。结果表明:不同样品中 PAEs 成分的检出率为 40.91%~95.45%,邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPHP)为检测样品中共有的检出成分;随 PAEs 胁迫浓度的提高,叶-茎中 DIBP 含量整体呈减少趋势,根中 DIBP 含量整体呈增加趋势;栽培方式、分析样品种类是影响 DIBP 检出的主效应因子。

关键词:蔬菜;土壤栽培;水栽培;邻苯二甲酸酯(PAEs);迁移;邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)

中图分类号: TS207 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)05-0188-05

塑化剂别称增塑剂,是工业上广泛用于增强柔韧性的高分子材料助剂^[1-2]。商品化的增塑剂品种繁多,原料以来源于石油化工的邻苯二甲酸酯(PAEs)为最多。由于 PAEs 与塑料分子间以氢键或范德华力连接而容易迁移到环境中,近年来在生态环境中常检出 PAEs,PAEs 已成为严重威胁人类健康的常见污染物^[2-3]。目前,在大气、水体、土壤、生物乃至人体等自然、人类环境中普遍发现 PAEs 的存在,全球主要工业国家环境中也已普遍检出 PAEs,PAEs 被称为第 2 个全球性“多氯联苯(PCB)污染物”^[4-5]。有研究表明,工业废水排放及农用塑料薄膜、驱虫剂、塑料垃圾等经雨水淋洗、土壤浸润等是 PAEs 类化合物产生的直接途径,而 PAEs 类化合物进入大气,经沉降、雨水淋洗进入土壤、水体环境是间接途

径^[6-12]。农业基质中 PAEs 类化合物的分布、组分与其溶解度关系密切,溶于水的难易程度与其分子量大小呈正相关。由于土层的吸附和过滤作用,地下水中 PAEs 含量一般低于地表水,而作物叶片形状、根系类型、所含亲脂性物质种类及其含量等也会影响作物对 PAEs 的吸收、累积^[13]。2011 年,我国卫生部公布了 17 种 PAEs 类物质为违法添加的非食用物质,并对行业标准《食品中邻苯二甲酸酯测定》进行修订。科研人员不断努力改进样品的前处理技术,并采用先进的仪器提高工作效率和准确性,以精准地检测出更微量的 PAEs 类物质,但质检部门仍无法判定 PAEs 类物质在食品中是否为故意违法添加,还是从各类媒介载体迁移、残留而来,我国的 PAEs 类物质检测标准有待不断完善,限量标准还存在很多空白。

有研究表明,通过数学模型可以预测 PAEs 向食品的迁移过程^[14]。针对 PAEs 在农业环境中的分布、迁移转化及植物吸收特点^[15],探讨 PAEs 组分在农业环境中的迁移、转化规律及植物吸收途径、在可食部位的累积机理等,进一步修正风险评估模型,将为农业生产中 PAEs 的动态监测提供更多数据信息,为 PAEs 污染的修复提供理论依据。

收稿日期:2016-05-19

基金项目:广西热作所科研业务费专项(编号:桂热研 201501)。

作者简介:杨秀娟(1982—),女,硕士,助理研究员,主要从事农产品质量安全检测及风险评估。Tel:(0771)2539085;E-mail:yangxiujuan595@sina.com。

通信作者:农耀京,高级农艺师,主要从事农产品质量安全检测及风险评估。Tel:(0771)2539085;E-mail:njy009@126.com。

[25] 诸爱士,葛宁,张栋. 超声辅助海藻多糖提取[J]. 浙江科技学院学报,2016,28(3):211-215.

[26] Prakash Maran J, Mekala V, Manikandan S. Modeling and optimization of ultrasound-assisted extraction of polysaccharide from *Cucurbita moschata* [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(2):2018-2026.

[27] 陆娟,常清泉,王思齐,等. 响应面法优化核桃青皮粗多糖超声提取工艺研究[J]. 北方园艺,2015(22):125-129.

[28] 刘岗,葛勤. 超声辅助大蒜多糖提取研究[J]. 资源开发与市场,2012,28(3):208-210,261.

[29] 王莹,王华,丁宁,等. 响应曲面法优化水溶性银杏叶多

糖提取工艺[J]. 江苏农业科学,2015,43(5):268-270.

[30] Karazhiyan H, Razavi S M, Phillips G O. Extraction optimization of a hydrocolloid extract from cress seed (*Lepidium sativum*) using response surface methodology [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(5):915-920.

[31] 焦中高. 红枣多糖的分子修饰与生物活性研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2012:36-40.

[32] Kacurakova M, Capek P, Sasinkova V, et al. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses [J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 43(2):195-203.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器设备

莼菜种子、22 种邻苯二甲酸酯类塑化剂(表 1),市购。岛津 LC-20ADXR 型高效液相色谱仪、配有 Analyst 分析系统的 Qtrap 3200 质谱联用仪,均由美国 AB SCIEX 公司生产;scientz SB25-12DTD 型超声振荡器,宁波新芝生物科技股份有限公司生产。

1.2 试验设计

将 22 种 PAEs 成分按相同质量均匀混合获得混合物,设计 5 种使用浓度,即 22 种 PAEs 成分均为 0.50 mg/L(T1)、1.00 mg/L(T2)、2.50 mg/L(T3)、5.00 mg/L(T4)和 10.00 mg/L(T5),以清水为对照(CK),3 次重复。莼菜进行土壤和水栽培 2 种方式,10 株/盆;莼菜幼苗移栽 15 d,分别将 PAEs 混合物按设计浓度一次性添加到莼菜的土壤和水栽培基质中,生长期间进行 2 次施肥,正常种植管理。

表 1 供试的 22 种 PAEs 名称与缩写

名称	缩写	名称	缩写
邻苯二甲酸丁基苯基酯	BBP	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP
邻苯二甲酸苄酯	BBZP	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)乙酯	BMPP	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP
邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)	DMEP
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	邻苯二甲酸二甲酯	DMP
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	邻苯二甲酸二正癸酯	DNDP
邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	邻苯二甲酸二壬酯	DNP
邻苯二甲酸二(2-乙基)	DEHP	邻苯二甲酸二苯酯	DPHP
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	邻苯二甲酸二戊酯	DPP
邻苯二甲酸二己酯	DHXP	邻苯二甲酸二丙酯	DPRP

1.4 检测条件

1.4.1 液相色谱仪 Shim-pack XR-ODS II 色谱柱,2.0 mm×75 mm,柱温为 40.0℃;流动相:A 相为色谱级乙腈,B 相为 0.10% 甲酸水溶液,流速为 0.30 mL/min;进样量为 5.00 μL。

1.4.2 质谱联用仪 电喷雾电离正离子模式(ESI+),多反应监测(MRM)扫描;气帘气 207 kPa;喷雾电压 5 500 V,雾化温度 550.0℃,雾化气 379 kPa,辅助气 379 kPa。

1.5 数据分析

数据基于 HPLC-MS/MS 模块,采用 SAS 9.0、SPSS 19.0 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 PAEs 检测方法的优化

选用 4 种不同型号的色谱柱检测 PAEs 成分,经比较发现,shim-pack XR-ODS II 色谱柱(2.0 mm×75 mm)能在 17.0 min 内将 22 种 PAEs 成分有效分开,峰形尖锐,对称性好,出峰附近没有干扰峰,各峰间隔适宜,是比较理想的色谱检测条件。在 ESI+ 模式下,分别对毛细管电压、锥孔电压、碰撞能量、选择离子对进行优化,选取经碰撞后丰度响应较高的 2 个离子作为特征离子对,并获得检测参数,22 种 PAEs 类化合物能很好地被分离检测。由于样品成分复杂,为避免基

1.3 样品采集与制备

1.3.1 样品采集 分别于胁迫处理 7、14 d 共分 2 次采集样品。第 1 次采集土栽培、水栽培的茎叶,编号分别为 AS、AW;第 2 次采集土栽培和水栽培的茎叶、土栽培和水栽培的根、土壤、水,编号分别为 BS、BW、SR、WR、S、W。

1.3.2 测试样品的制备 植物样品取 100.00 g,匀浆,称取 25.00 g、土样称取 25.00 g、水样量取 10.00 mL,分别置于具塞量筒中;分别加入 50.00 mL 乙腈,超声振荡 30.0 min,静置过夜;取上清液到离心管,10.0℃ 5 000 r/min 离心 20.0 min;取上清液 1.00 mL,加入 1.00 mL 甲醇:水为 1:1 的混合液,过 0.22 μm 膜,上机待测。

1.3.3 标准样品的制备 吸取 22 种 PAEs 标准样品混合物 1.00 mL 于 25 mL 容量瓶中,色谱甲醇定容,配成 40.00 mg/L 的混合储备液,密封,4.0℃ 冰箱中储存;取 5.00 mL 混合储备液于 20.00 mL 容量瓶中,用甲醇定容,配成 10.00 mg/L 的混合标准溶液,并稀释成梯度浓度的标准溶液。

质效应对检测结果的影响,检测过程中使用空白基质配制标准液进行校正。与此同时,对仪器进行优化,将连接液相色谱与质谱仪之间的 Peek 管换为同样规格的金属管,提高了检测的准确性。经检测,样品中 22 种 PAEs 类化合物的质量浓度范围为 0.10~3.00 mg/L,具有良好的线性关系,相关系数 $r>0.990\ 0$,浓度检出限值为 0.000 1~0.050 0 mg/kg;土壤样品中添加 3 个浓度的 PAEs 标准液,其回收率为 80.20%~139.50%,符合预期检测结果,与杨博锋等的研究结果^[16]相符。

2.2 PAEs 检测成分分析

2.2.1 不同样品中的 PAEs 成分检测效果 由图 1 可见,在莼菜 PAEs 胁迫土壤栽培条件下,叶-茎、根、土壤样品中 PAEs 成分的检出率分别为 59.10%、95.45%、68.18%,共同检出率为 22.73%;在莼菜 PAEs 胁迫水栽培条件下,叶-茎、根、水样品中 PAEs 成分的检出率分别为 50.00%、81.81%、40.91%,共同检出率为 4.55%;莼菜土壤栽培中 3 类样品的 PAEs 成分检出率比水栽培分别高 9.10、13.64、27.27 百分点。由图 2 可见,莼菜 PAEs 胁迫土壤栽培样品中检出的成分含量明显高于水栽培,土壤栽培样品中根、土壤样品的检出含量相对较高,DBP、DIBP、DIDP、DMP、DPHP 是莼菜栽培过程中 PAEs 迁移和残留的主要成分。

2.2.2 不同栽培模式下 PAEs 成分的检测 参考王程等的

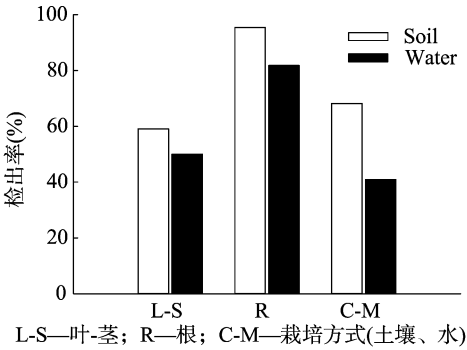


图1 不同样品中 PAEs 类成分检出率比较

研究结果^[9-10,12],通过试验数据比较,提取具有代表性的 PAEs 成分含量极值进行检测分析。蔬菜土壤栽培时,选择

叶-茎样品中的 DPHP 和 DIBP、根样品中的 DEEP 和 DIBP、土壤样品中的 DEEP 和 DIBP 进行分析;水栽培时,选择叶-茎样品中的 DBEP 和 DIBP、根样品中的 DEEP 和 DIBP、土壤样品中的 DAP 和 DIBP 进行分析。由图 3 可见,土壤栽培蔬菜不同 PAEs 胁迫时,不同采样时间的叶-茎、根、土壤样品中 PAEs 成分含量多显著高于对照(CK);随栽培时间的延长,低浓度 DPHP、DIBP 胁迫时,蔬菜叶-茎中 DPHP、DIBP 含量相对较高,显著高于其他处理,这说明叶-茎组织在 DPHP、DIBP 低浓度胁迫时更有利于被吸附、迁移;土壤栽培蔬菜 14 d 采样检测时显示,根系组织中 DEEP、DIBP 在高浓度胁迫时更有利于被吸附、迁移,土壤中 DEEP 在低浓度胁迫时更有利于被吸附、转移、DIBP 在高浓度胁迫时更有利于被吸附、残留。由图 4 可见,水栽培蔬菜不同 PAEs 胁迫时,

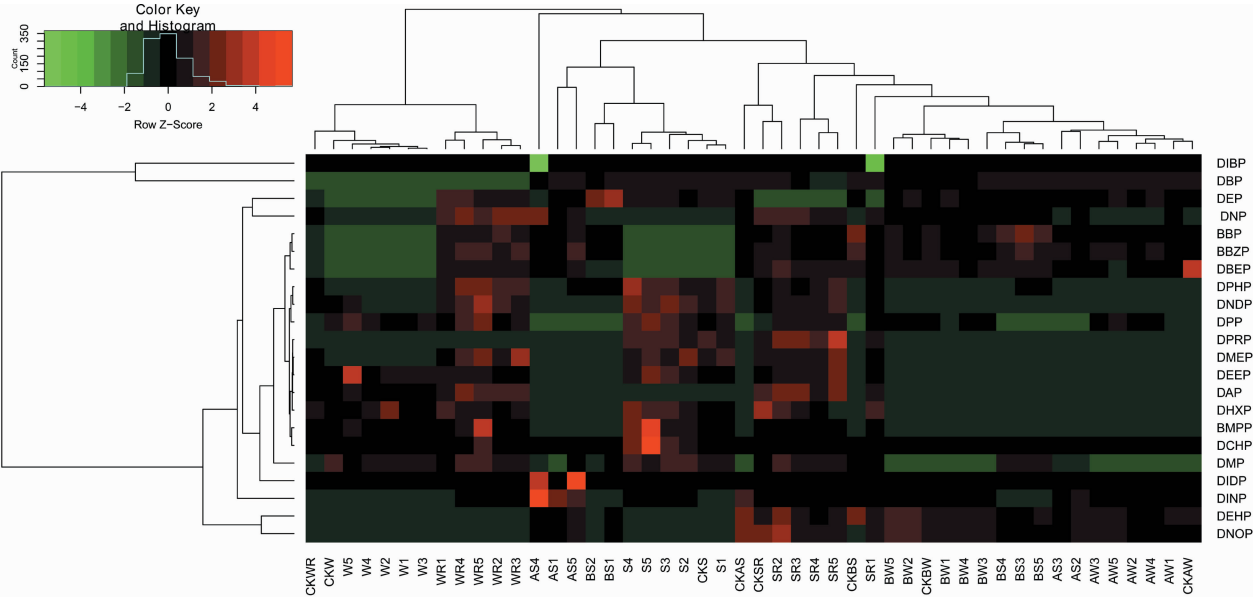
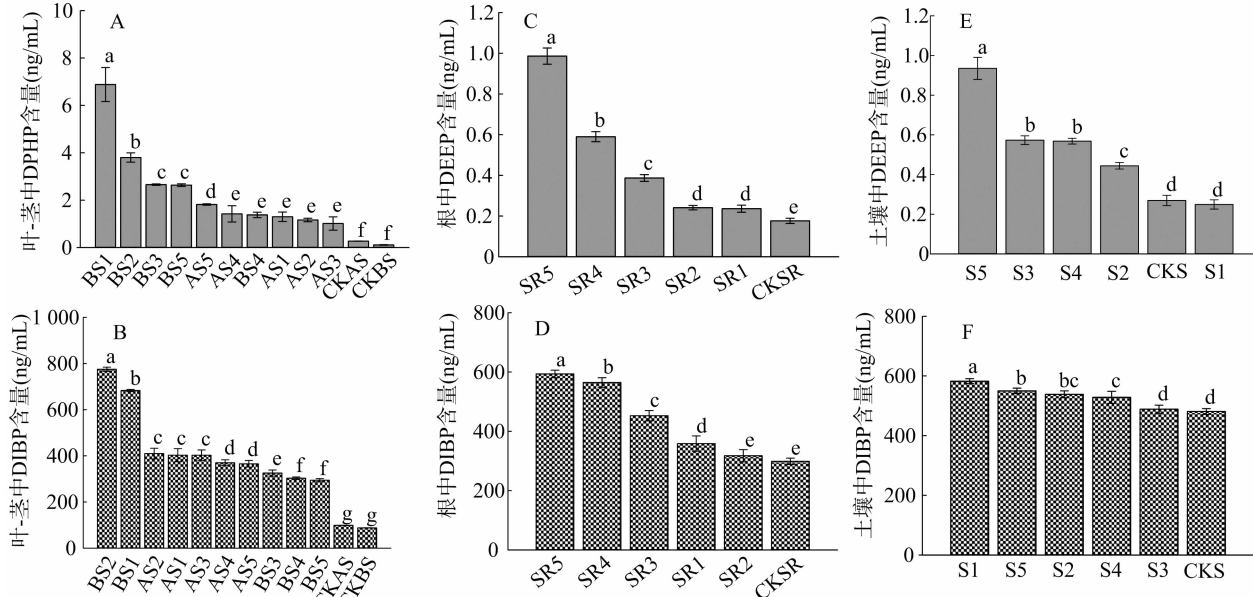


图2 不同样品中 22 种 PAEs 类检测成分含量的分布热值



柱形图上标注不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05);大写字母表示采样编号,数字代表处理浓度序号。图4同

图3 PAEs 胁迫土壤栽培蔬菜不同样品检出成分极值的差异性分析

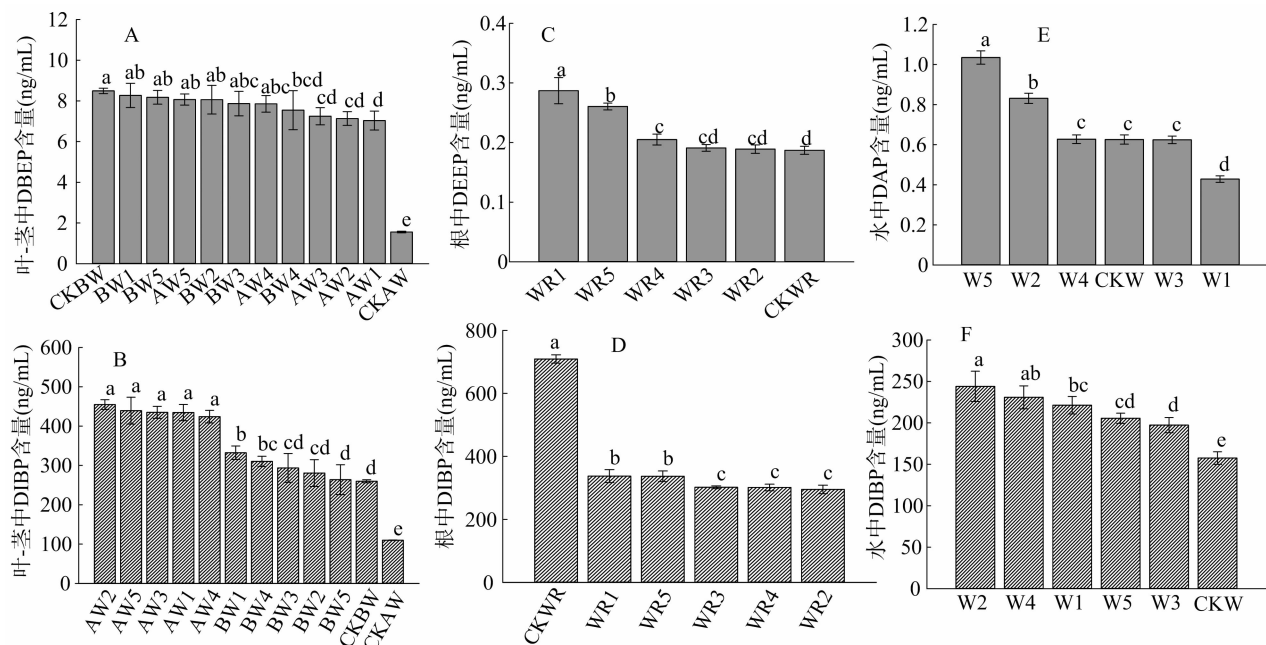


图4 PAEs胁迫水栽培蔬菜不同样品检出成分极值的差异性分析

不同采样时间的叶-茎、根、土壤样品中 PAEs 成分含量也多显著高于对照 (CK), 但与土壤栽培有明显差异; 随栽培时间的延长, 叶-茎中 DIBP 的含量显著低于 7 d 时的采样, DBEP 规律不是很明显; 水栽培蔬菜 14 d 采样检测时显示, 较高或较低浓度 DEEP 胁迫更有利于蔬菜根系对 DEEP 的吸附、迁移, 高浓度 DAP 胁迫更有利于其水中吸附、残留, 而 DIBP 反之。

2.2.3 不同胁迫水平下样品中 PAEs 成分的含量 对具有代表性的 PAEs 成分 DIBP 检测数据进行分析。由图 5-A 可见, 蔬菜土壤栽培时, PAEs 胁迫处理不同样品中 DIBP 含量均明显高于 CK; 随 PAEs 胁迫浓度的提高, 叶-茎中 DIBP 含量整体呈减少趋势, 但在 T2 浓度 (1.00 mg/L) 时, 叶-茎中 DIBP 含量相对较高; 而随 PAEs 胁迫浓度的提高, 根中 DIBP 含量整体呈增加趋势, 但在 T2 浓度时根中 DIBP 含量相对最低。由图 5-B 可见, 蔬菜水栽培时, 除根系外, PAEs 胁迫处理其他样品中 DIBP 含量均明显高于 CK; 随 PAEs 胁迫浓度的提高, 叶-茎、水样中 DIBP 含量整体呈减少趋势, 根中

DIBP 含量整体呈增加趋势; 随采样时间的延长, 叶-茎中 DIBP 含量明显降低。这说明蔬菜在低浓度 PAEs 胁迫栽培条件下, 更有利于 DIBP 在茎叶中的迁移、残留; 而高浓度 PAEs 胁迫, 更有利于 DIBP 在土壤中的迁移、残留。另外, 随采样时间的不同, DIBP 含量在茎叶中有明显的差异, 栽培时间是 DIBP 在茎叶中迁移、残留的关键影响因素。

2.3 不同因子及其交互效应对 DIBP 检出含量的影响

由表 2 可见, PAEs 胁迫浓度对土壤栽培、2 种栽培综合 DIBP 的检出有极显著影响, 而对水栽培无显著性影响, 这可能是水体中自身存在 PAEs 成分^[17]所致; 采集测试样品种类对土壤、水、2 种栽培综合 DIBP 的检出均存在极显著影响; 栽培方式对 2 种栽培综合 DIBP 的检出存在极显著影响; PAEs 胁迫浓度与测试样品种类交互对土壤、2 种栽培综合 DIBP 的检出存在极显著影响, 对水栽培 DIBP 的检出存在显著影响; PAEs 胁迫浓度与栽培方式、测试样品种类与栽培方式及 PAEs 胁迫浓度、测试样品种类与栽培方式交互, 均对 DIBP 的检出有极显著影响。

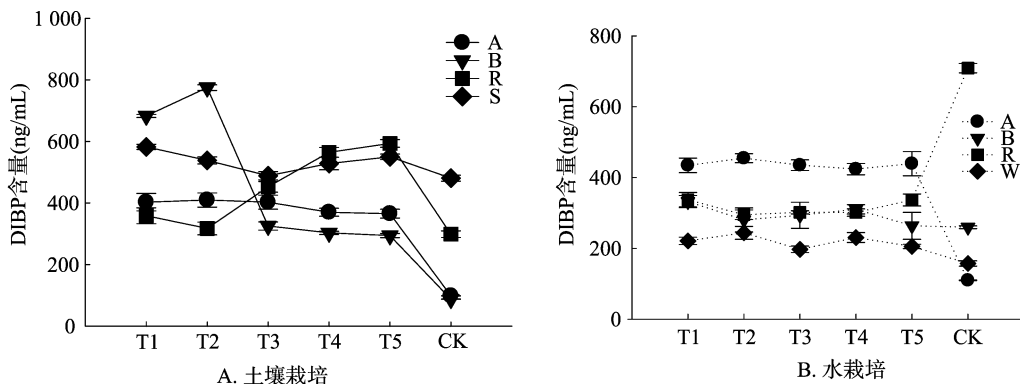


图5 PAEs胁迫土壤栽培和水栽培蔬菜检出成分 DIBP 含量

表 2 不同因子及其交互效应对 DIBP 检测含量的影响

效应因子	土壤栽培		水栽培		2 种栽培综合	
	F 值	P 值	F 值	P 值	F 值	P 值
TC	127.24	0.00 **	3.13	0.56	88.5	0.000 0 **
SS	207.73	0.00 **	102.22	0.00 **	8.75	0.005 **
CM					244.39	0.001 **
TC × SS	34.33	0.00 **	2.08	0.44 *	28.17	0 **
TC × CM					111.98	0 **
SS × CM					225.9	0 **
TC × SS × CM					24.67	0 **

注:TC 为 PAEs 胁迫浓度(T1、T2、T3、T4、T5);SS 为测试样品种类(叶-茎、根、土壤、水);CM 为栽培方式(土壤、水栽培)。“*”“**”分别表示相应因子对检出含量的影响显著($P<0.05$)、极显著($P<0.01$)。

3 结论与讨论

本研究基于 HPLC-MS/MS 技术,优化、建立了 22 种 PAEs 类化合物检测分析体系,能简捷、快速分离被检测成分,具有准确可靠、残留量少的特点,适用于农业研究中 PAEs 类化合物的残留检测、分析。

PAEs 成分在薤菜根部的吸附、迁移明显高于叶-茎,说明其在植物组织中迁移具有一定的“专向性”;随薤菜栽培方式的不同,PAEs 成分的检测数量有明显不同,土壤栽培明显高于水栽培;整体而言,薤菜高浓度 PAEs 胁迫栽培条件下,更有利于植物根的富集、吸附、迁移。由于 PAEs 为有机试剂,土壤栽培的蔬菜更有利于其对 PAEs 成分的吸附、迁移和残留,而水体则会对 PAEs 产生挥发、降解作用。有研究表明,土壤中可溶性腐殖酸类物质对 PAEs 具有强烈的吸附作用,可使其从土壤吸附态进入到溶液中去,从而降低 PAEs 被土壤颗粒的吸附量;PAEs 在土壤或沉积物上发生的吸附并不随 PAEs 浓度的增加而呈线性增长,而是随土壤类型的变化而变化,并受诸多因素的影响^[18-19]。曾巧云等认为,由于作物中 PAEs 含量高低与土壤污染程度之间未显示有正相关性,作物对 PAEs 的吸收以茎叶为主^[20];而 Chiou 等认为,土壤中 PAEs 主要被作物根系吸收并运移到茎叶,并提出基于根系吸收有机污染物的限制分配模型^[21]。

不同栽培方式、不同分析样品种类是影响 DIBP 检出的主效应因子,PAEs 胁迫浓度、测试样品种类、栽培方式这其中 2 个因子或 3 个因子互作均对 DIBP 的检出产生极显著影响,这说明 PAEs 在作物中的迁移、残留影响因子较为复杂。本试验通过建立 PAEs 胁迫薤菜栽培模型进行 PAEs 吸附、残留检测及迁移研究,建立“DIBP-因子效应分析模型”,将化学分析与生物测试相结合以适用于 PAEs 类成分的分析、检测,但是,在农业 PAEs 类塑化剂迁移、残留研究中,仍须建立更优化的生物模拟试验与检验方法,深入研究其迁移及代谢规律,使研究更趋于系统化、深层化,为农业生产中的 PAEs 限量标准和监测、防控污染提供更科学的理论依据。

参考文献:

[1]增塑剂[EB/OL]. [2016-01-06]. <http://baike.baidu.com/view/1651080.html>.

[2]郑晓英,周玉文,王俊安. 城市污水处理厂中邻苯二甲酸酯的研究[J]. 给排水,2006,32(3):19-22.

[3]倪明. 邻苯二甲酸酯的污染现状及去除研究进展[J]. 水处理技术,2010,36(4):9-13.

[4]刘敏,林玉君,曾锋,等. 城区湖泊表层沉积物中邻苯二甲酸酯的组成与分布特征[J]. 环境科学学报,2007,27(8):1377-1383.

[5]Wang J L, Ye Y C, Wu W Z. Comparison of di-n-methyl phthalate biodegradation by free and immobilized microbial cells[J]. Biomedical and Environmental Sciences,2003,16(2):126-132.

[6]林芳. 海洋沉积物中邻苯二甲酸酯类化合物的测定方法研究及应用[D]. 厦门:厦门大学,2009.

[7]Meylan W M, Howard P H. User's guide for EPIWIN[Z]. New York:Syracuse Research Corporation,Syracuse,1995.

[8]张付海,张敏,朱余,等. 合肥市饮用水和水源水中邻苯二甲酸酯的污染现状调查[J]. 环境监测管理与技术,2008,20(2):22-24.

[9]王程,刘慧,蔡鹤生,等. 武汉市地下水中酞酸酯污染物检测及来源分析[J]. 环境科学与技术,2009,32(10):118-123.

[10]张英,孙继朝,陈玺,等. 东莞地下水邻苯二甲酸酯分布特征及来源探讨[J]. 环境污染与防治,2011,33(8):57-61.

[11]吴平谷,韩关根,王惠华,等. 饮用水中邻苯二甲酸酯类的调查[J]. 环境与健康杂志,1999,16(6):338-339.

[12]李玲,田晓梅,张霞,等. 宁夏地区饮用水中邻苯二甲酸酯类污染现状研究[J]. 环境与健康杂志,2010,27(11):984-986.

[13]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.

[14]宋继霞,杨正慧,陈乐群. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的测定及迁移研究进展[J]. 化学分析计量,2013,22(1):100-102.

[15]刘庆,杨红军,史衍玺,等. 环境中邻苯二甲酸酯类(PAEs)污染物研究进展[J]. 中国生态农业学报,2012,20(8):968-975.

[16]杨博峰,汤志旭,高昕,等. 高效液相色谱法测定纸制食品接触材料中邻苯二甲酸酯的迁移量[J]. 分析测试学报,2012,31(10):1272-1276.

[17]李海涛,黄岁樑. 水环境中邻苯二甲酸酯的迁移转化研究[J]. 环境污染与防治,2006,28(11):853-858.

[18]Carlberg G E, Marfinsen K. Adsorption/complexation of organic micropollutants to aquatic humus influence of aquatic humus with time on organic pollutants and comparison of two analytical methods for analysing organic pollutants in humus water[J]. Science of the Total Environment,1982,25(3):245-254.

[19]Schmitzer J L, Scheunert I, Korte F. Fate of bis(2-ethylhexyl)[14C]phthalate in laboratory and outdoor soil-plant systems[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,1988,36(1):210-215.

[20]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.

[21]Chiou C T, Kile D E, Rutherford D W, et al. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: Potential sources of the sorption nonlinearity[J]. Environmental Science and Technology,2000,34(7):1254-1258.