

张 明,张宜涛,徐德琳,等. 冬瓜对不同类型土壤中酞酸酯的吸收作用[J]. 江苏农业科学,2018,46(17):243-247.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.17.064

冬瓜对不同类型土壤中酞酸酯的吸收作用

张 明¹, 张宜涛², 徐德琳¹, 游广永¹

(1. 环境保护部南京环境科学研究所, 江苏南京 210042; 2. 河南省巩义市环境保护局, 河南郑州 451200)

摘要:通过盆栽模拟方法,研究在不同 PAEs 污染程度的 3 种常见土壤中冬瓜对 PAEs 的吸收作用,为 PAEs 污染土壤的农作物栽培以及植物修复提供理论依据。结果表明,DMP、DEP、DEHP 及其组合的不同处理对冬瓜生物量的影响不同。不同土壤中单一 PAEs 处理对冬瓜生物量影响由大到小顺序是水稻土 DEHP > DMP > DEP、菜园土 DEHP > DEP > DMP、赤红土 DEHP > DMP > DEP;不同复合处理时,不同土壤中对冬瓜生物量影响较小的组合分别是水稻土 DEP + DEHP、菜园土 DMP + DEHP、赤红土 DMP + DEP。随土壤中 PAEs 总量的增加,冬瓜茎、叶中 PAEs 含量增加,而污染土壤中 3 种 PAEs 的含量降低,且 3 种 PAEs 在冬瓜体内的分布在水稻土、菜园土和赤红土中均为根 > 茎 > 叶。说明冬瓜对这 3 种 PAEs 有较强的富集能力,可用于 PAEs 污染土壤的植物修复。

关键词:酞酸酯;土壤污染;植物修复;冬瓜;吸收作用

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)17-0243-05

酞酸酯(phthalic acid esters, PAEs),又称邻苯二甲酸酯,是环境激素类的有机化合物^[1],广泛用于各类塑料制品、包装材料、医疗用品及化妆品等。塑料产品的生产、使用、丢弃和处置过程伴随着 PAEs 的大量释放,从而污染了大气、水体和土壤环境^[2]。在自然条件下,PAEs 具有较强的反应活性,容易被降解,水溶性低,脂溶性高^[1],但土壤理化性质的差异导致 PAEs 在土壤中呈现特殊的环境行为^[2],以及土壤独特的结构体系,导致 PAEs 在其中大量富集,并影响到土壤环境质量和农产品质量,威胁到环境安全^[3]。

收稿日期:2017-02-16

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项;国家重点研发计划(编号:2017YFC0506600)。

作者简介:张 明(1982—),男,福建南平人,博士,副研究员,主要从事生态修复与保护研究。E-mail:zhangming@nies.org。

通信作者:游广永,博士,副研究员,主要从事生态安全与气候变化研究。E-mail:ygy@nies.org。

Journal of Analytical Toxicology, 2011, 35(7):402-410.

[6] Gullberg R G. Estimating the measurement uncertainty in forensic blood alcohol analysis[J]. Journal of Analytical Toxicology, 2012, 36(3):153-161.

[7] 叶春生,武晓东,周 健. 基于蒙特卡罗法的失真度测量不确定度分析[J]. 天津科技, 2014, 41(4):60-62, 65.

[8] 崔孝海,曲 璐. 蒙特卡罗法在微波功率测量不确定度分析中的应用[J]. 计量学报, 2008, 29(1):77-79.

[9] 宋 颖,胡晓波,居 漪,等. 红细胞计数参考方法的不确定度研究[J]. 检验医学, 20(3):185-188.

[10] Song J, Niu B, Wang D, et al. Quantifying the measurement uncertainty of the nopaline synthase terminator in mixed samples of genetically modified rice using a bottom-up approach[J]. Food Control, 2017, 73:1548-1555.

[11] 王彦春. 蒙特卡罗法评定测量不确定度的理解和应用[J]. 铁道技术监督, 2014, 42(12):13-16.

我国土壤总体上均已遭受 PAEs 不同程度污染,含量一般在 $\mu\text{g/kg}$ 至 mg/kg 数量级^[4]。土壤中的 PAEs 通过挥发、淋溶、植物吸收等不同途径进入大气、水体、植物等自然介质中^[5-6],对生态系统的结构和功能稳定性构成潜在危害,引发全球性环境污染和人类健康风险^[7]。土壤 PAEs 通过食物链延伸或生产生活直接进入人体^[8],会干扰人体正常内分泌,扰乱生殖系统和生长发育功能^[9]。此外,长时间暴露于某些 PAEs 化合物中,将会影响机体免疫功能,产生“致突、致畸和致癌效应”^[10]。因此,开展区域土壤 PAEs 植物修复技术研究,不仅有利于制定 PAEs 污染土壤的修复治理措施,而且对保障生态环境与人类健康具有重要意义。

目前国内外对酞酸酯污染物与植物之间的相互作用研究,更多地侧重于植物吸收修复方面,对酞酸酯污染物如何影响植物生长的报道较少^[11],对冬瓜的胁迫性影响以及吸收修复方面的研究甚少。本试验研究同种作物在不同类型土壤中的生长、酞酸酯积累情况,旨在为酞酸酯污染土地的农作物栽

[12] International Organization for Standardization. Guide to the expression of uncertainty in measurement [R]. France: Joint Committee for Guides in Metrology (Working Group 1), 2008.

[13] 郭小喜,王静慧,刘红艳,等. 用 MCM 法评定液相色谱测定化妆品中对苯二胺测量结果的不确定度[J]. 计量技术, 2015(11):28-31.

[14] 洪小棚,王 玉,吴 莉,等. 基于蒙特卡罗法的药品 pH 测量不确定度评定[J]. 中国药理学杂志, 2017, 52(8):671-674.

[15] 朱 顺. 基于蒙特卡罗法的盐酸溶液密度测量不确定度评估[J]. 上海计量测试, 2016, 43(3):46-48.

[16] Arumuganathan K, Earle E D. Nuclear DNA content of some important plant species [J]. Plant Molecular Biology Reporter, 1991, 9(3):208-218.

[17] JCGM 101:2008. Evaluation of measurement data - Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” - Propagations of distributions using a Monte Carlo Method [R]. BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, and OIML, 2008.

培和土壤修复提供依据,为植物修复模式构建提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

水稻土取自华南农业大学农场水稻田耕作层,土壤有机质含量为 2.32%,总氮(TN)含量为 0.10%,总磷(TP)含量为 0.07%,总钾(TK)含量为 2.00%,pH 值 5.56,质地为中壤土。菜园土取自华南农业大学农场旱地耕作层,土壤有机质含量为 2.95%,TN 含量为 0.15%,TP 含量为 0.03%,TK 含量为 0.67%,pH 值 5.32,质地为沙质壤土。赤红土取自华南农业大学果园表层土,土壤有机质含量为 1.08%,TN 含量为 0.06%,TP 含量为 0.01%,TK 含量为 0.62%,pH 值 5.02,质地为沙壤土。

土壤样品经风干、碾碎后过 5.0 mm 筛,分成 7 份,每份 8 kg。把 PAEs 溶入甲醇,配成含邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl ortho-phthalate,DMP)4 g/L,邻苯二甲酸二乙酯(diethyl ortho-phthalate,DEP)8 g/L,邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(di-2-ethylhexyl phthalate,DEHP)50 g/L 的母液。据表 1 的要求,将相应体积的母液溶于 300 mL 水中,均匀加入 8 kg 清洁土壤中,搅拌,添加蒸馏水,使土壤成糊状时停止加水。在通风处避光风干,待用。

1.2 植物准备

试验用植物为广东杂交黑皮冬瓜(*Benincasa hispida*)。用营养土育苗,待幼苗有 3~4 张叶时,选择长势好且较一致的冬瓜幼苗移植入装有污染土的瓷盆内,每盆 3 株。每盆施 10 g 复合肥作底肥,每日浇蒸馏水,用水量根据实际需要量确定。20 d 施肥 1 次,复合肥每次每盆用量为 1 g,共施肥 2 次。

1.3 试验设计

根据美国土壤 PAEs 化合物推荐治理标准,DMP、DEP 和 DEHP 含量分别为 2.0、7.1 和 50.0 mg/kg。将土壤处理分为 7 组(表 1)。试验种植在华南农业大学温室内进行,时间为 2016 年 8—12 月。

表 1 人工污染土壤中 PAEs 浓度

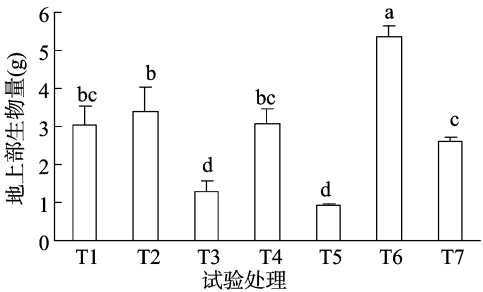
处理	化合物	DMP 含量 (mg/kg)	DEP 含量 (mg/kg)	DEHP 含量 (mg/kg)
T1	DMP	5		
T2	DEP		10	
T3	DEHP			100
T4	DMP + DEP	5	10	
T5	DMP + DEHP	5		100
T6	DEP + DEHP		10	100
T7	DMP + DEP + DEHP	5	10	100

2 结果与分析

2.1 不同处理对冬瓜生物量的影响

从图 1、图 2 可以看出,在水稻土中,单一 PAEs 及不同组合对冬瓜生物量的影响不同,对地下部生物量的影响没有显著差异($P>0.05$),对地上部(茎、叶)生物量影响最大的是 T6 处理,最小的是 T5 处理。单一 PAEs 处理中,T1 处理与 T2 处理冬瓜地上部生物量差异不显著,但均与 T3 处理间有显著性差异($P<0.05$);复合处理中地上部生物量大小顺序为

T6>T4>T7>T5(图 1)。从生物量变化来看,虽然各 PAEs 浓度处理对冬瓜生长的胁迫程度有差异,但 PAEs 共存时各化合物之间的相互作用对冬瓜生长产生的影响也不容忽视。在菜园土中,添加单一 PAEs 处理时,冬瓜地上部和地下部生物量的影响呈现出一致趋势,大小顺序依次为 T1>T2>T3;在复合情况下,T5 处理和 T7 处理的生物量较大(图 3、图 4)。在赤红土中,T6 处理冬瓜地下部生物量最大,为 0.234 g/株,而 T2 单一处理和 T7 复合处理的最小;T2 单一处理地上部生物量最小,T4 复合处理冬瓜茎叶生物量最大(图 5、图 6)。



柱上不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。图 2 至图 6 同
图 1 不同处理水稻土中冬瓜地上部生物量的变化

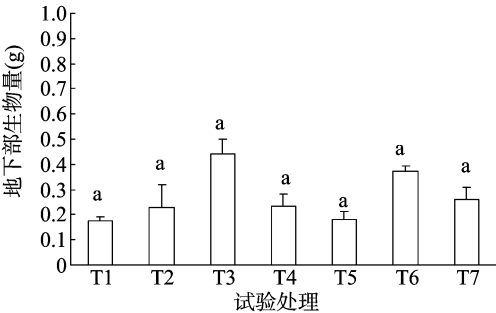


图 2 不同处理水稻土中冬瓜地下部生物量的变化

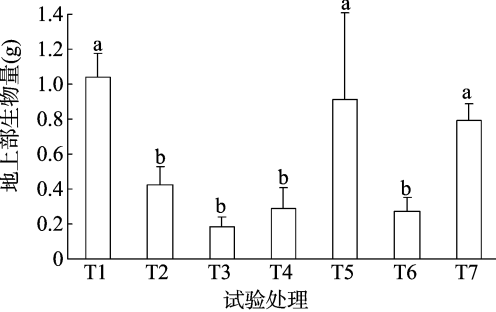


图 3 不同处理菜园土中冬瓜地上部生物量的变化

2.2 不同处理对冬瓜植株 3 种 PAEs 总含量的影响

从图 7 可以看出,在水稻土中,不同处理中冬瓜不同部位 3 种 PAEs 总含量为根>茎>叶。随着土壤中总 PAEs 含量增加,除 T6 处理外,冬瓜茎和叶中总的 3 种 PAEs 含量总体呈上升趋势。在 T5 和 T7 处理中,3 种 PAEs 在茎中含量分别为 42.302、39.818 mg/kg,叶中的含量分别为 30.047、29.671 mg/kg,说明冬瓜对 3 种 PAEs 具有较强的富集能力。

在菜园土中,冬瓜地下部根中 3 种 PAEs 含量大于地上部茎、叶中的(图 8)。这一结果与水稻土结果相一致。但与水稻土中冬瓜茎、叶 3 种 PAEs 含量相比,菜园土中冬瓜地上部 3 种 PAEs 含量较小。出现这一现象可能与土壤性质、种植时间(较短)等因素有关。

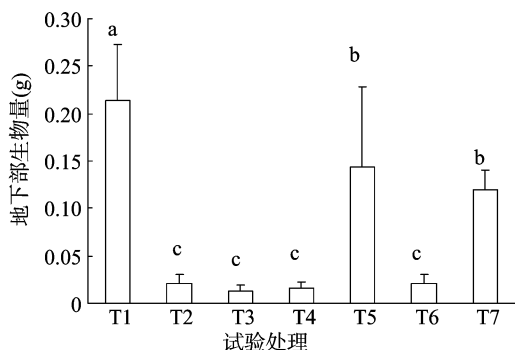


图4 不同处理菜园土中冬瓜地下部生物量的变化

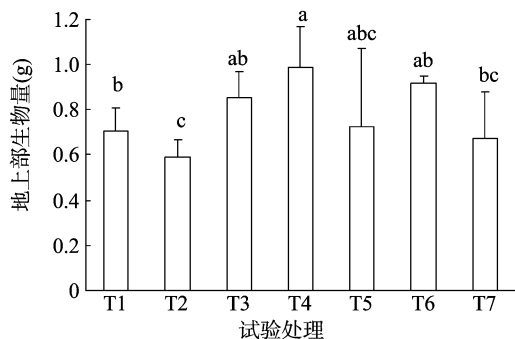


图5 不同处理赤红土中冬瓜地上部生物量的变化

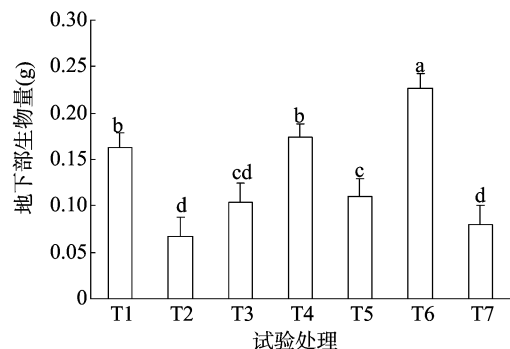


图6 不同处理赤红土中冬瓜地下部生物量的变化

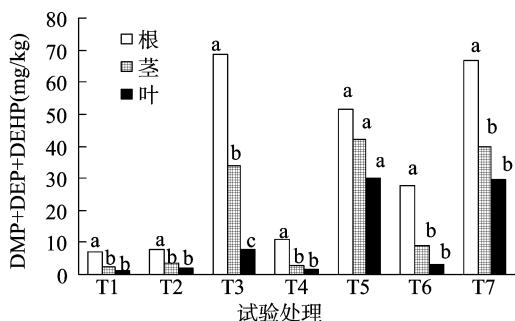
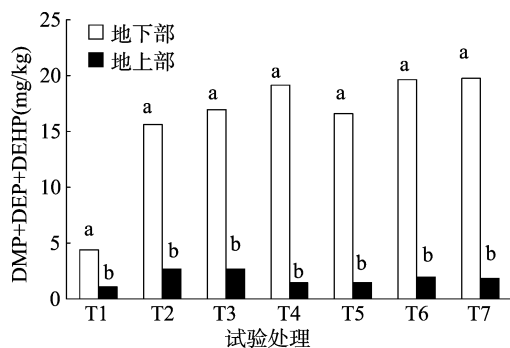
图7 水稻土不同处理冬瓜植株 PAEs 的含量
柱上不同小写字母表示不同部位间差异显著($P<0.05$)。下同

图8 菜园土不同处理冬瓜植株 PAEs 的含量

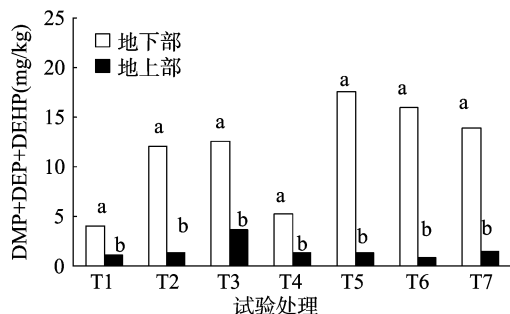


图9 赤红土不同处理冬瓜植株 PAEs 的含量

2.3 不同处理冬瓜不同部位 PAEs 含量的比较

图 10 反映了水稻土 DMP 不同处理冬瓜根、茎、叶中 DMP 的差异性。在含有 DMP 的 4 个处理(T1、T4、T5、T7)中,根中 DMP 浓度分别为 4.109、6.642、8.029、5.298 mg/kg, T1 单一处理根 DMP 含量较低,复合处理在一定程度上增加了 DMP 在根部的积累;DMP 在不同处理的冬瓜茎、叶中的含量有显著性差异($P<0.05$), T5、T7 复合处理茎、叶中 DMP 浓度均高于 T1 单一 DMP 处理。结果表明,随着土壤中 PAEs 总量的增加,冬瓜茎、叶中 DMP 的含量增加显著。图 11 反映了水稻土不同处理冬瓜根、茎、叶中 DEP 的差异性。在冬瓜根中,不同处理 DEP 含量分别为 2.199、2.590、3.358、1.824 mg/kg, T6 处理组的浓度最高;在茎和叶片中,则是 T2 处理的浓度高。不同组合处理对冬瓜茎、叶中 DEP 含量的贡献有一定的差异,部分达到显著性水平。图 12 反映了水稻土不同处理的根、茎、叶中 DEHP 的差异性。4 组不同处理冬瓜根中 DEHP 含量最高的是 T7 处理,而 T6 复合处理根中 DEHP 含量较 T3 单一 DEHP 处理的低。DEHP 在冬瓜茎中的含量最高的是 T5 复合处理,其次是 T7 复合处理,而 T6 复合处理的较 T3 单一处理低。不同处理中,冬瓜叶中的含量与茎中情况相似,说明冬瓜地上部对 PAEs 的具有一定的累积。

在菜园土含有 DMP 的 4 个处理中,根中 DMP 含量有一定的差异,复合处理在一定程度上增加了 DMP 在根部积累,这种现象与在水稻土根中结果相一致;DMP 在不同处理的冬瓜茎中的含量有显著性差异($P<0.05$), T5 复合处理茎、叶中 DMP 含量高于其他处理,具有显著性差异($P<0.05$)。结果表明,随着土壤中 PAEs 总量的增加,冬瓜茎、叶中 DMP 的含量会增加(图 13)。在冬瓜根中, T2 处理的 DEP 含量最高,达到 2.095 mg/kg,而在地上部的茎叶中,也是 T2 处理的含量高,并且与其他复合处理的 DEP 含量有显著性差异($P<0.05$) (图 14)。4 组不同处理根中 DEHP 含量有显著性差异

在赤红土中,冬瓜地下部根中 3 种 PAEs 含量大于地上部茎、叶中的,这一结果与水稻土、菜园土结果相似。但与水稻土中冬瓜茎、叶 3 种 PAEs 含量相比,赤红土中冬瓜地上部 3 种 PAEs 含量较小,与菜园土冬瓜地上部茎叶中的 3 种 PAEs 含量相近(图 9)。出现这一现象可能与土壤性质、种植时间(较短)等因素有关。

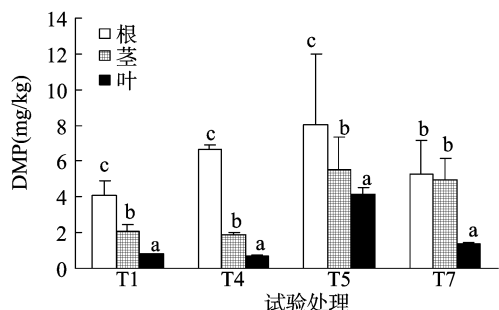


图10 水稻土中 DMP 不同处理冬瓜植株 DMP 的含量

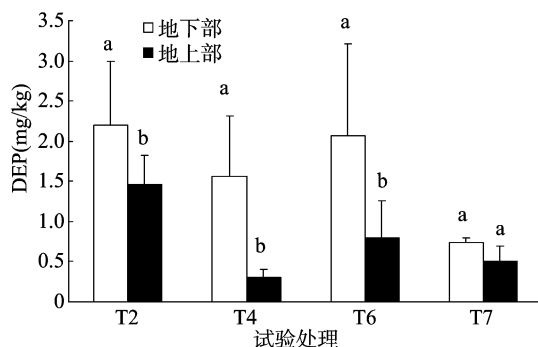


图14 菜园土中 DEP 不同处理冬瓜植株 DEP 的含量

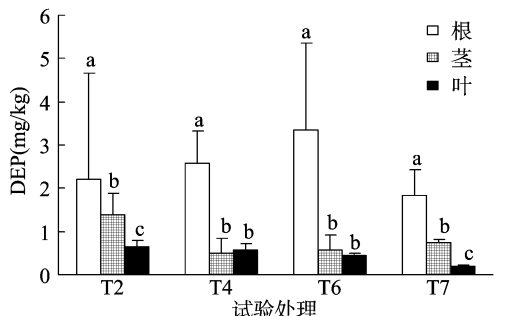


图11 水稻土中 DEP 不同处理冬瓜植株 DEP 的含量

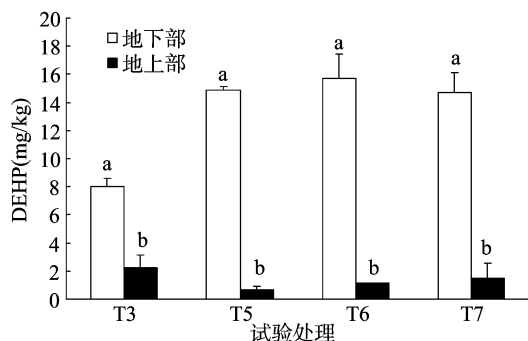


图15 菜园土中 DEHP 不同处理土壤冬瓜植株 DEHP 的含量

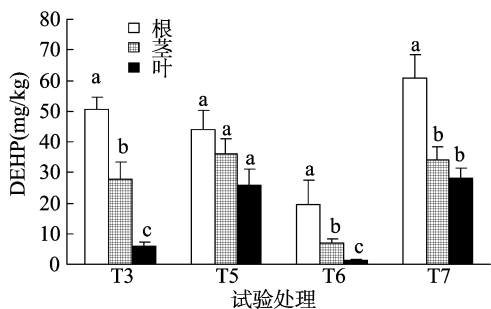


图12 水稻土中 DEHP 不同处理土壤冬瓜植株 DEHP 的含量

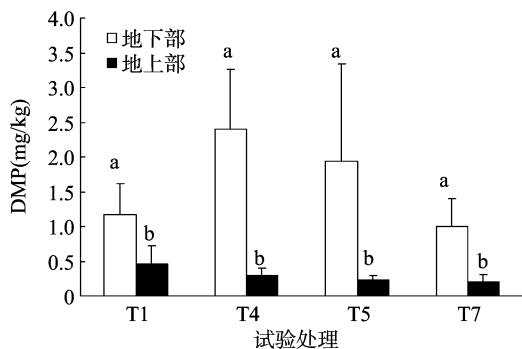


图16 赤红土中 DMP 不同处理冬瓜植株 DMP 的含量

处理的含量较高,并且与其他处理的 DEP 含量有显著性差异 ($P < 0.05$) (图 17)。4 组不同处理根中 DEHP 含量无显著性差异 ($P > 0.05$), T5 处理的根中 DEHP 含量最高,而 T3 处理的根中 DEHP 含量最低,这一现象与菜园土中的相一致。DEHP 在地上部茎、叶中的含量无显著性差异 (图 18)。

2.4 不同处理土壤中 PAEs 的降解效果

污染水稻土中种植冬瓜后,对土壤中 PAEs 具有较好的

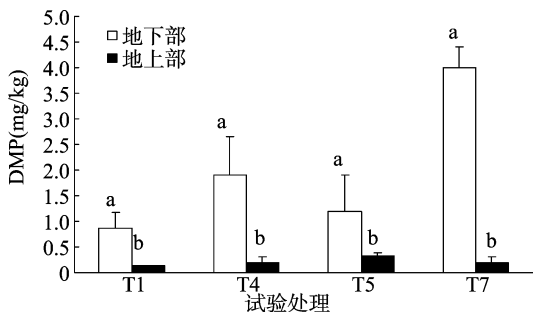


图13 菜园土中 DMP 不同处理冬瓜植株 DMP 的含量

($P < 0.05$), T6 处理根中 DEHP 含量最高,而 T3 处理根中 DEHP 含量最低。DEHP 在地上部茎、叶中的含量有显著性差异 ($P < 0.05$), 其中 T3 处理的为 2.118 mg/kg, 为最大值; 其次为 T7 处理, T5 处理的最低 (图 15)。与水稻土中冬瓜的 DEHP 含量相比,根中 DEHP 的含量相当,但地上部茎、叶中 DEHP 的含量则较小。

在赤红土含有 DMP 的 4 个处理中,根中 DMP 含量无显著性的差异; DMP 在不同处理的冬瓜茎中的含量有显著性差异 ($P < 0.05$), T1 处理茎、叶中 DMP 含量高于其他处理,具有显著性差异 ($P < 0.05$) (图 16)。在冬瓜根中, T2 处理组的含量最高,达到 0.875 mg/kg, 而在地上部的茎叶片中, T7 复合

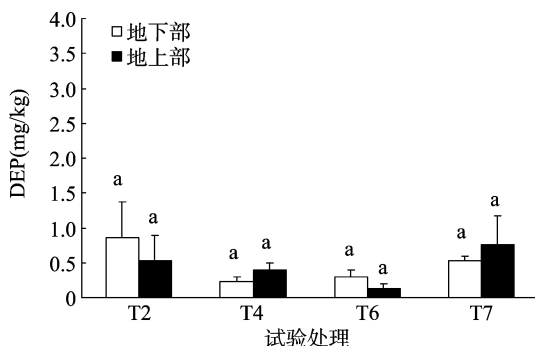


图17 赤红土中 DEP 不同处理冬瓜植株 DEP 的含量

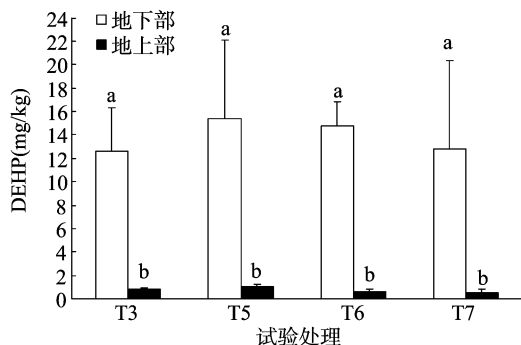


图18 赤红土中 DEHP 不同处理土壤冬瓜植株 DEHP 的含量

降解效果,降解率最低为 T6 处理(89.1%),最高为 T2 处理(99.7%)(图 19)。污染菜园土中种植冬瓜后,对土壤中 PAEs 具有较好的降解效果,T1 处理、T2 处理和 T4 复合处理的降解率较高,分别为 83.5%、91.1%、87.4%;T3、T5、T6、T7 降解率较低,分别为 44.0%、41.2%、36.4%、41.4%(图 20)。污染赤红土中种植冬瓜后,对土壤中 PAEs 具有较好的降解效果,降解率最高为 T2 处理(94.6%),最小为 T6 处理(43.1%),与水稻土研究结果一致(图 21)。

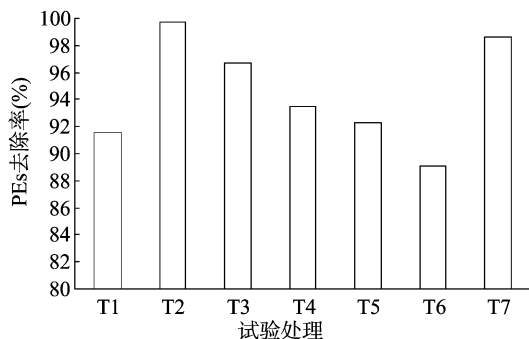


图19 不同处理水稻土中 PAEs 的平均降解率

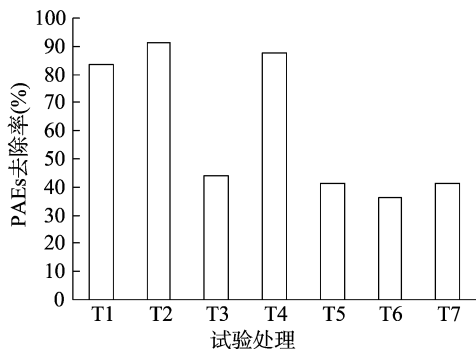


图20 不同处理菜园土中 PAEs 的平均降解率

3 结论

DMP、DEP、DEHP 及其组合的不同处理对冬瓜生物量的影响不同,不同土壤中单一 PAEs 对冬瓜生物量影响大小顺序分别为水稻土 DEHP > DMP > DEP、菜园土 DEHP > DEP > DMP、赤红土 DEHP > DMP > DEP。不同复合处理时,不同土壤中对冬瓜生物量影响较小的组合分别是水稻土 DEP + DEHP、菜园土 DMP + DEHP、赤红土 DMP + DEP。

随土壤中 PAEs 总量的增加,冬瓜茎、叶中 PAEs 含量增加。3 种 PAEs 在冬瓜体内的分布在水稻土、菜园土和赤红土

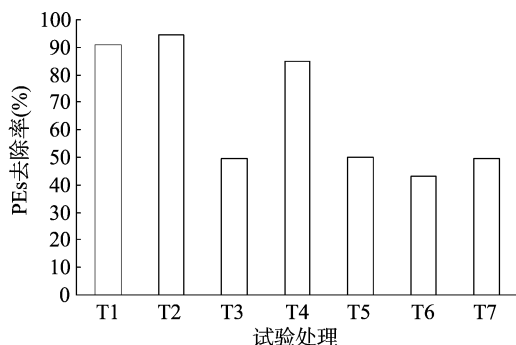


图21 不同处理赤红土中 PAEs 的平均降解率

中均为根 > 茎 > 叶。3 种 PAEs 在茎中含量最大为 42.3 mg/kg,叶中含量最大为 30.0 mg/kg,表明冬瓜对 3 种 PAEs 有较强的富集能力;但地上部茎、叶中 3 种 PAEs 含量因不同土壤类型、生长时间不同而有差异。

单一和不同组合 PAEs 处理的污染土壤种植冬瓜后,水稻土、菜园土、赤红土中 3 种 PAEs 的含量明显降低。

参考文献:

- [1] Stales C A, Peterson D R, Parkerton T F, et al. The environmental fate of phthalate esters: a literature review [J]. *Chemosphere*, 1997, 35 (4): 667 - 749.
- [2] 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.
- [3] Cai Q Y, Mo C H, Wu Q T, et al. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 389 (2/3): 209 - 224.
- [4] 崔学慧, 李炳华, 陈鸿汉, 等. 中国土壤与沉积物中邻苯二甲酸酯污染水平及其吸附研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2010, 19 (2): 472 - 479.
- [5] Cousins I T, Jones K C. Air - soil exchange of semi - volatile organic compounds (SOCs) in the UK [J]. *Environmental Pollution*, 1998, 102 (1): 105 - 118.
- [6] Zeng F, Lin Y J, Cui K Y, et al. Atmospheric deposition of phthalate esters in a subtropical city [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44 (6): 834 - 840.
- [7] Guo Y, Wu Q, Kannan K. Phthalate metabolites in urine from China, and implications for human exposures [J]. *Environment International*, 2011, 37 (5): 893 - 898.
- [8] 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 (3): 265 - 273.
- [9] Sun T R, Cang L, Wang Q Y, et al. Roles of abiotic losses, microbes, plant roots, and root exudates on phytoremediation of PAHs in a barren soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176 (1/2/3): 919 - 925.
- [10] Latini G. Monitoring phthalate exposure in humans [J]. *Clinica Chimica Acta*, 2005, 361 (1/2): 20 - 29.
- [11] 杨子江, 饶刚顺, 肖立中, 等. 酞酸酯污染胁迫对 2 个水稻品种生长和生理特性的影响 [J]. *广东农业科学*, 2013, 40 (7): 1 - 3, 6.