

农业土壤中邻苯二甲酸酯污染研究进展*

王凯荣^{1,2**} 崔明明¹ 史衍玺¹

(¹青岛农业大学农业生态与环境健康研究所, 山东青岛 266109; ²青岛农业大学山东省旱作技术重点实验室, 山东青岛 266109)

摘要 由邻苯二甲酸酯(PAEs)引起的环境污染和食品安全问题已经引起全球性关注。我国既是邻苯二甲酸酯生产大国,又是消费大国,其环境污染问题不容忽视。本文综述了美国国家环保署所列出的6种优先控制PAEs污染物在我国农田土壤中的污染现状,分析了其来源,重点阐述了不同类型农作物对PAEs化合物的吸收累积特征及PAEs类污染物的生物毒害效应。我国多数地区农业土壤中PAEs的含量显著高于美国和欧洲等国家。大气沉降、农用薄膜、施用污泥和污水灌溉是我国农业土壤中PAEs的主要来源。不同作物对PAEs的吸收、累积和分配特征具有显著的差异性。PAEs不但影响土壤质量、作物生长和生理生化性质,而且具有生物累积效应。最后指出了当前研究中的不足及对今后研究的展望,建议扩大PAEs污染调查范围,深入揭示PAEs对农作物的毒害机理,重点研发PAEs污染土壤的原位修复技术。

关键词 邻苯二甲酸酯 增塑剂 农业土壤 污染

文章编号 1001-9332(2013)09-2699-10 **中图分类号** X131.3 **文献标识码** A

Phthalic acid esters (PAEs) pollution in farmland soils: A review. WANG Kai-rong^{1,2}, CUI Ming-ming¹, SHI Yan-xi¹ (¹Institute of Agriculture Ecological and Environmental Health, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, Shandong, China; ²Shandong Provincial Key Laboratory for Dryland Farming Technique, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, Shandong, China). -Chin. J. Appl. Ecol., 2013, 24(9): 2699–2708.

Abstract: The environmental pollution and food safety problems caused by phthalic acid esters (PAEs) have been attracted extensive attention around the world. As a large PAEs producer and consumer, China is facing severe PAEs environmental pollution problems. This paper reviewed the present pollution status of six PAEs classified by the U. S. Environmental Protection Agency as the priority pollutants in China farmland soils, analyzed the sources of these six PAEs in this country, and discussed the absorption and accumulation characteristics of the PAEs in different crops as well as the bio-toxic effects of PAEs pollutants. The PAEs concentrations in China farmland soils are significantly higher those in the farmland soils of the United States and European countries. The main sources of PAEs in China farmland soils are atmospheric deposition, agricultural films, sewage sludge application, and wastewater irrigation. There exist significant differences in the characteristics of PAEs absorption, accumulation, and distribution among different crops. PAEs not only have negative effects on soil quality, crop growth, and crop physiological and biochemical properties, but also possess bio-accumulative characteristics. The weaknesses in current researches were pointed out, and the suggestions for the further researches were given, e. g. , to expand the scope of PAEs pollution survey, to explore the toxic mechanisms of PAEs on crops, and to develop the techniques for *in situ* remediation of PAEs-polluted soils.

Key words: phthalic acid esters (PAEs); plasticizer; farmland soil; pollution.

邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)增

塑剂是塑料制品生产中必不可少的添加剂,在涂料、润滑剂、药品、胶水、化妆品、化肥、农药等工农业产品中也广泛存在。所添加的PAEs化合物并没有与产品分子形成化学结合,因此在产品的生产、使用、

* 山东省“黄蓝两区建设”专项资金项目(2011-黄-19)和山东省“泰山学者”项目资助。

** 通讯作者。E-mail: krwang1@163.com
2012-12-31 收稿, 2013-07-12 接受。

废弃和后处理等过程中都能释放到环境中,因此大量使用含有 PAEs 的产品是导致 PAEs 全球性环境污染的重要原因^[1]。农田土壤 PAEs 污染不仅会直接影响土壤质量和生产功能,更严重的是 PAEs 通过食物链富集,对人体健康造成威胁^[2]。现有研究表明,PAEs 具有致癌、致畸和致突变效应^[3-4],还会导致男性生殖系统损伤和不育^[5]。为此,美国国家环保署(EPA)已将邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸正二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸正二辛酯(DnOP)等 6 种 PAEs 化合物列为优先控制污染物^[6],并规定了上述 6 种 PAEs 化合物的土壤环境控制标准,分别为 0.020、0.071、0.081、1.125、4.350 和 1.200 mg·kg⁻¹,而土壤污染的治理标准分别为 2.0、7.1、8.1、50.0、50.0 和 50.0 mg·kg⁻¹^[7]。丹麦甚至制定了更为严格的 PAEs 环境控制标准,规定土壤中 DBP 和 DEHP 的质量基准(推荐)分别为 0.1 和 1.0 mg·kg⁻¹^[8]。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 mg·kg⁻¹ 体质量^[9]。美国国家环保署指出,人体经口摄入的 DBP 最大参考剂量为每日 0.01 mg·kg⁻¹ 体质量^[10]。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 mg·kg⁻¹ 体质量^[11]。

我国既是 PAEs 生产大国,又是消费大国。但是,直到 20 世纪 80 年代,国内才有学者开始对农业土壤 PAEs 污染问题进行调查^[12]。2005 年,欧盟通过了关于玩具等产品中限制使用 PAEs 的强制禁令(2005/84/EC)^[13],引起了各国对 PAEs 问题的广泛关注,土壤 PAEs 污染也逐渐成为国内环境科技工作者所关注的重点之一。在 2005 年开始实施的全国土壤污染现状调查专项中,PAEs 被列为土壤必测项目之一^[14]。但是到目前为止,我国尚未制定出土壤 PAEs 污染的控制标准,多数学者主要引用美国国家环保署公布的控制标准来对一些调查地点的农业土壤 PAEs 污染状况进行评价,研究工作也主要集中在对设施土壤^[15-17]和蔬菜^[18-20]中 PAEs 含量的调查,少数研究涉及到 PAEs 的生物毒害效应^[21-23]和污染土壤的生物修复^[24-26]。本文主要评述我国农业土壤 PAEs 污染现状、不同类型作物对 PAEs 的吸收、积累与分配规律,以及 PAEs 的植物毒害效应等研究成果,并对未来的研究进行展望。

1 农业土壤中邻苯二甲酸酯污染现状

1.1 我国农业土壤中 PAEs 污染水平

各地的调查数据显示,我国农业土壤中不同程度地受到了 PAEs 化合物的污染(表 1)。其中,北京、上海、沈阳、兰州等省市中的 23 个受调查地区的农业土壤数据显示,DMP、DEP、DBP 和 DEHP 4 种 PAEs 化合物的浓度范围为 0.89~10.03 mg·kg⁻¹,平均为 3.43 mg·kg⁻¹^[8];广东省典型农区土壤中 EPA 优先控制的 6 种 PAEs 化合物的浓度范围为 ND(未检出)~25.99 mg·kg⁻¹,平均为 0.67 mg·kg⁻¹^[16];江苏省沿江地区农业土壤中 DBP 的浓度范围为 0.31~0.87 mg·kg⁻¹,DEHP 为 0.01~1.11 mg·kg⁻¹^[20]。在山东省寿光蔬菜基地,DBP 和 DEHP 在全部土壤样品中均被检出,30% 的样品中 DBP 含量在 10~20 mg·kg⁻¹,33% 的样品中 DEHP 含量在 10~20 mg·kg⁻¹,而在绝大部分土壤样品中 DMP 和 DEP 的含量均低于 1.0 mg·kg⁻¹^[27]。与国外学者发表的数据比较,我国多数地区农业土壤 PAEs 的含量水平均显著高于美国^[28]和欧洲^[29-30]等国家,某些大棚蔬菜基地土壤中的 PAEs 含量甚至高出美欧国家土壤 1~2 个数量级,远远超出了美国国家环保署的土壤 PAEs 控制标准和丹麦国家土壤质量基准(推荐)。

我国农业土壤 PAEs 污染水平具有明显的区域差异性。在经济发达、人口密度较大的地区,土壤中 PAEs 浓度相对较高,如广州和深圳地区农业土壤中 6 种 PAEs 化合物的平均浓度为 21.03 mg·kg⁻¹^[32];杭州地区土壤中 11 种 PAEs 化合物平均浓度为 2.75 mg·kg⁻¹^[14];而南昌农业土壤中 4 种 PAEs (DEP、DBP、DEHP、DnOP) 的平均浓度只有 0.07 mg·kg⁻¹^[36];湖州地区土壤中 6 种 PAEs 化合物的平均浓度为 0.16 mg·kg⁻¹^[17]。在广东省东莞和汕头地区土壤中 PAEs 含量较高(0.05~7.11 mg·kg⁻¹ 和 0.01~25.99 mg·kg⁻¹),惠州地区土壤含量较低(0.06~0.64 mg·kg⁻¹)^[16]。

根据现有的研究结果,土壤 PAEs 污染程度与土地利用方式密切相关。关卉等^[31]在雷州半岛的调查发现,农业土壤中 6 种 PAEs 总含量由高到低的顺序为甘蔗地、水田、菜地和果园地。赵胜利等^[7]发现,在珠三角地区典型农业土壤中,菜园土壤中 16 种 PAEs 总含量比果园土壤高 37%。在邯郸和哈尔滨,DBP 和 DEHP 在覆膜菜地土壤中的总含量分别为 14.78 和 4.67 mg·kg⁻¹,在大棚温室土壤中分别

表 1 各地土壤中 PAEs 浓度

Table 1 Concentration of soil PAEs in different regions (mg · kg⁻¹)

地点 Region	土壤利用 Soil use	项目 Item	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP	Σ PAEs	参考文献 Reference
全国	农业土壤	范围	nd ~ 0.20 *	nd ~ 2.61 *	nd ~ 0.56 *	-	0.20 ~ 7.11 *	-	0.89 ~ 10.03 ^d	[8]
Nationwide	Farming	平均	0.01	0.45 *	0.48 *	-	2.50	-	3.43 ^d	
广东省	农业土壤	范围	nd ~ 0.86 *	nd ~ 2.50 *	nd ~ 17.51 *	nd ~ 5.89 *	nd ~ 6.48 *	nd ~ 1.12	nd ~ 25.99 ^a	[16]
Guangdong	Farming	平均	0.02 *	0.09 *	0.31 *	0.06	0.15	0.04	0.67 ^a	
雷州半岛	农业土壤	范围	nd ~ 0.07 *	nd ~ 0.08 *	nd ~ 1.77 *	nd ~ 0.05	nd ~ 1.39	nd ~ 0.07	nd ~ 5.45 ^b	[31]
Leizhou Peninsula	Farming	平均	0.02 *	0.01	0.28 *	0.01	0.14	0.01	0.74 ^b	
广州、深圳	蔬菜基地	范围	nd ~ 0.68 *	nd ~ 1.77 *	nd ~ 20.55 *	nd ~ 1.48 *	2.82 ~ 25.11 *	nd ~ 0.92	3.00 ~ 45.67 ^a	[32]
Guangzhou, Shenzhen	Vegetable	平均	0.03 *	0.43 *	9.25 *	0.27	11.00 *	0.06	21.03 ^a	
广东惠州	农业土壤	范围	nd ~ 0.03 *	nd ~ 0.22 *	nd ~ 0.39 *	nd ~ 0.04	nd ~ 0.44	nd ~ 0.06	0.09 ~ 0.75 ^a	[33]
Huizhou	Farming	平均	0.00	0.01	0.15 *	0.00	0.09	0.01	0.31 ^a	[34]
广东东莞	蔬菜基地	范围	nd	nd ~ 0.83 *	nd ~ 0.28 *	nd ~ 0.19	0.07 ~ 1.47	nd ~ 0.01	0.24 ~ 1.71 ^a	
Dongguan	Vegetable	平均	0.00	0.17 *	0.15 *	0.06	0.41	0.00	0.78 ^a	
贵州省	农业土壤	范围	nd	nd ~ 0.24 *	nd ~ 2.24 *	nd ~ 1.01	nd ~ 4.93 *	nd	0.02 ~ 2.84 ^a	[35]
Guizhou	Farming	平均	-	-	-	-	-	-	-	
江西南昌	农业土壤	范围	-	nd ~ 0.05	nd ~ 0.11 *	-	nd ~ 0.20	nd ~ 0.04	nd ~ 0.39 ^d	[36]
Nanchang	Farming	平均	-	-	0.06	-	0.09	-	0.07 ^d	
浙江杭州	设施菜地	范围	nd	0.06 ~ 1.49 *	0.14 * ~ 0.35 *	0.03 ~ 0.16	0.81 ~ 2.20	0.10 ~ 0.25	1.90 ~ 4.36 ^c	[14]
Hangzhou	Facility vegetable	平均	0	0.59 *	0.21 *	0.05	1.48	0.14	2.75 ^c	
浙江湖州	农业土壤	范围	-	nd ~ 0.03	nd ~ 0.34 *	-	nd ~ 0.84	-	nd ~ 1.10 ^a	[17]
Huzhou	Farming	平均	0.01	0.01	0.02	0.01	0.11	0.01	0.16 ^a	
江苏省	农业土壤	范围	-	-	0.31 * ~ 0.87 *	-	0.01 ~ 1.11	-	0.32 ~ 1.98 ^e	[20]
Jiangsu	Farming	平均	-	-	0.46 *	-	0.27	-	-	
苏南地区	农业土壤	范围	-	-	-	-	-	-	0.00 ~ 0.76 ^a	[37]
South areas of Jiangsu	Farming	平均	-	-	-	-	-	-	0.08 ^a	
山东济南	城郊菜地	范围	-	0.12 * ~ 2.21 *	0.67 * ~ 4.58 *	-	0.58 ~ 5.17 *	-	-	[38]
Ji'nan	Suburb vegetable	平均	-	-	-	-	-	-	-	
山东寿光	蔬菜基地	范围	nd ~ 1.77 *	nd ~ 0.67 *	2.27 * ~ 20.54 *	-	1.86 ~ 25.12 *	-	7.35 ~ 33.39 ^d	[27]
Shouguang	Vegetable	平均	-	-	-	-	-	-	-	
河北邯郸	农业土壤	范围	-	-	3.18 * ~ 29.37 *	-	1.15 ~ 7.99 *	-	-	[39]
Handan	Farming	平均	-	-	14.06 *	-	4.86 *	-	-	
天津市	不同类型	范围	nd ~ 0.01	nd ~ 0.04	0.11 * ~ 0.67 *	nd ~ 0.01	0.22 ~ 0.83	nd ~ 0.03	0.44 ~ 1.39 ^a	[40]
Tianjin	Different types	平均	0.00	0.01	0.37 *	0.00	0.42	0.00	0.81 ^a	
北京市	污灌农田	范围	-	-	1.11 * ~ 59.80 *	-	0.23 ~ 16.8 *	-	-	[12]
Beijing	Sewage irrigation	平均	-	-	-	-	-	-	-	
辽宁鞍山	不同类型	范围	nd ~ 0.01	nd ~ 0.02	0.19 * ~ 1.02 *	nd ~ 0.07	0.21 ~ 0.63	nd	0.68 ~ 1.67 ^a	[40]
Anshan	Different types	平均	0.01	0.01	0.59 *	0.01	0.43	0.00	1.04 ^a	
吉林长春	农业土壤	范围	-	-	2.23 * ~ 14.63 *	-	3.34 ~ 10.82 *	-	-	[41]
Changchun	Farming	平均	-	-	-	-	-	-	-	
黑龙江哈尔滨	农业土壤	范围	-	-	2.75 * ~ 14.62 *	-	0.44 ~ 4.20	-	-	[39]
Harbin	Farming	平均	-	-	7.60 *	-	2.35	-	-	
密西西比三角洲	农业土壤	范围	-	-	-	-	-	-	-	[28]
Mississippi Delta	Farming	平均	-	-	0.013	-	0.069	-	-	
丹麦	农业土壤	范围	-	-	0.000 ~ 0.453 *	0.000 ~ 0.032	0.012 ~ 1.900	0.001 ~ 0.067	-	[29]
Denmark	Farming	平均	-	-	-	-	-	-	-	
荷兰	农业土壤	范围	-	-	-	-	-	-	-	[30]
Netherlands	Farming	平均	-	-	0.006	-	0.032	-	-	

土壤利用栏中的“农业土壤”主要指粮、棉、油等大田作物栽培地,也可能包括蔬菜种植地;“蔬菜基地”指常年主要种植蔬菜的农田,包括露地和保护地栽培;“设施菜地”特指塑料大棚蔬菜种植地;“城郊菜地”特指分布在城市近郊,易受工业“三废”及城市生活垃圾污染影响的蔬菜种植地(露地或保护地栽培);“不同类型”包括农田和非农业土壤;“污灌农田”指常年用工业污水进行补充灌溉的农田。“Farming”在 the column of soil use referred to soil mainly for the field crop productions, such as cereal, cotton, and oil crops, may also include vegetable cultivation; “Vegetable” referred to the soil for vegetable cultivation all the year round, either field or facility vegetable production; “Facility vegetable” especially referred to the plastic greenhouse vegetable cultivation; “Suburban vegetable” especially referred to vegetable garden nearby city suburban, and being vulnerable to pollutions of the waste gas, water and solid from industry and city life garbage (field or facility vegetable cultivation); “Different types” included farming and non agricultural soil; “Sewage irrigation” referred to soil partly irrigated by industrial sewage for several years. nd: 未检出 Not detected; * 对照美国土壤 PAEs 化合物控制标准超标 Surpass the control limits of soil PAEs of USA; - 缺少数据 No data; a) 6 种 PAEs 化合物总浓度 Total concentration of 6 PAEs compounds; b) 16 种 PAEs 化合物总浓度 Total concentration of 16 PAEs compounds; c) 11 种 PAEs 化合物总浓度 Total concentration of 11 PAEs compounds; d) 4 种 PAEs 化合物总浓度 Total concentration of 4 PAEs compounds; e) 2 种 PAEs 化合物总浓度 Total concentration of 2 PAEs compounds.

为 15.46 和 $4.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而在非农业土壤中分别只有 4.27 和 $1.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[39].

不同地区土壤中 PAEs 污染物组分特征具有一定的相似性, 即 DEHP 和 DBP 是土壤中最主要的污染物, 检出率、浓度和超标率(对照美国土壤 PAEs 化合物控制标准)均较高; 而 DEP、DMP、BBP 和 DnOP 污染水平相对较轻, 检出率较低, 只有个别土壤中超标。如在广东东莞蔬菜基地土壤中, 6 种 PAEs 化合物检出率顺序为: DEHP(100%)>DBP(56%)>BBP(25%)>DEP(13%)>DnOP(6%)>DMP(ND); 污染物浓度顺序为: DEHP($0.07 \sim 2.19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>DEP($0.66 \sim 0.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>DBP($0.01 \sim 0.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>BBP($0.16 \sim 0.19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>DnOP($ND \sim 0.013 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>DMP(ND)^[34]。在贵州省一些地区的农业土壤中, 6 种 PAEs 化合物检出率顺序为: DBP(97.1%)>DEHP(90.9%)>BBP、DEP、DMP 和 DnOP^[35]。在广东惠州农业土壤中, DBP 含量水平最高, 平均浓度为 $0.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 占 16 种 PAEs 总量的 25.1%, 其次是 DEHP, 占总量的 22.4%^[33]。在南昌、天津、鞍山、苏南地区的调查也显示, DBP 和 DEHP 是最主要的 PAEs 污染物^[36-37,40]。

1.2 土壤中 PAEs 的来源

工业污染大气沉降是我国城郊土壤中 PAEs 的主要来源。据朱媛媛等^[40]的调查, 天津、鞍山等地不同城市功能区土壤中的 PAEs 化合物浓度由高到低为工业区、生活区、风景区, 说明工业污染对城郊土壤 PAEs 含量具有较大的影响。孟平蕊等^[38]研究发现, 济南某塑料厂外围, 随着与污染源距离的增加, 浮尘沉降量减少, 土壤中 PAEs 含量也逐渐下降, 如 DEHP 在厂区土壤中浓度为 $3.68 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 距厂区 500 m 处降至 $1.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。王家文等^[41]也发现, 浙江杭州塑料工业区附近农田土壤和大气中的 DEHP 浓度都是随厂区距离的增加而降低, 而且大气与土壤中 DEHP 含量呈显著正相关, 其决定系数(R^2)达到了 0.933(夏季)和 0.924(冬季)。朱媛媛等^[42]在分析天津市土壤与大气颗粒物中 PAEs 含量的相关性时也发现, 土壤中 PAEs 浓度与大气颗粒物中 PAEs 含量显著相关, Pearson 相关系数达到 0.825(双尾检验, $P < 0.01$), 且大气颗粒物中 PAEs 的质量浓度是土壤中质量浓度的数千倍, 说明大气沉降是城郊土壤 PAEs 的主要来源之一。

农用薄膜中 PAEs 的释放是造成我国农田土壤大面积污染的重要原因。Hu 等^[8]研究发现, 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($r = 0.58, P < 0.004$), 说明农膜大量使用是我国农业土壤 PAEs 污染的重要原因之一。据陈永山等^[14]的调查, 在浙江杭州地区, 设施菜地土壤中 PAEs 组分浓度与残膜中 PAEs 组分浓度之间有良好的关联性, 菜地土壤中 PAEs 组分以 DEHP 为主, 相应残膜中 PAEs 的主要组分也为 DEHP; 黑色农膜 PAEs 含量高于透明薄膜, 黑色农膜覆盖的菜地土壤 PAEs 含量也高于透明薄膜覆盖的菜地。孟平蕊等^[38]发现, 在山东济南郊区的蔬菜基地, 大棚内部土壤的 PAEs 含量最高, 大棚外部土壤 PAEs 含量随大棚距离的增加逐渐降低, 推测大棚蔬菜生产造成露地土壤污染主要是 PVC 农膜中 PAEs 的游离扩散所致。王鑫宏^[41]认为, 大棚薄膜是设施菜地土壤中 PAEs 的重要来源。他发现, 在吉林农业大学试验场内, 大棚蔬菜土壤中的 DBP 和 DEHP 浓度都要明显高于棚外耕作土壤, 前者 DBP 和 DEHP 浓度分别为 $7.70 \sim 14.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $4.92 \sim 10.82 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 后者只有 $2.23 \sim 7.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $3.34 \sim 9.53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

污泥农用在提供作物养分的同时, 也可能将 PAEs 等污染物带入农田环境, 加剧农业土壤 PAEs 污染。据莫测辉等^[43-44]的调查数据, 在广州、深圳、香港等 11 个城市的污泥中, EPA 优先控制的 6 种 PAEs 化合物总浓度为 $10.47 \sim 114.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均 $29.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。硫酸铵、尿素、商品有机肥等 21 种农用肥料中均检测到 PAEs 化合物, 其中商品有机肥“有机康宝”中 PAEs 含量最高, 达到 $2.79 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。蔡全英等^[45-46]利用盆栽试验研究发现, 施用广州和佛山两污水处理厂的污泥之后, 土壤中 PAEs 总浓度比不施污泥的对照提高了 125%~136%, 其中 DEHP 组分的浓度显著提高, 比对照土壤高出了 3~6 倍。施污泥处理的通菜(*Ipomoea aquatica*)茎叶中 PAEs 总浓度比对照提高了 67.6%~123.9%, 其中施污泥处理 DnOP 和 DEHP 含量分别达到 0.72 和 $0.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 对照中均未检出, DEP 含量由 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到了 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上, 比对照提高了一个数量级。在我国, 生活垃圾常作为堆肥或直接施入农田。生活垃圾, 尤其是城镇的生活垃圾一般含有数量不等的 PAEs 污染物^[47], 因此, 垃圾肥施用也是农业土壤中 PAEs 的污染来源之一。

污水灌溉可能是我国一些地区农业土壤中 PAEs 含量高的另一个重要原因。据赵振华等^[12]的

调查,在北京某工业污水灌溉区,菜地土壤中的DBP含量比利用地下水灌溉的土壤高8~26倍,是非农业土壤(山顶土壤)背景值的53.9倍;污灌土壤DEHP含量是地下水灌溉土壤的8~18倍,是土壤背景值的73倍。20世纪80年代初的全国污水灌区农业环境质量普查数据显示,我国86%的污灌区水质不符合灌溉要求,土壤和作物普遍受到了石油化工类有机化合物和重金属的污染^[48-49]。由于当时并没有将PAEs作为污染物检测内容,因此老污灌区土壤和作物中PAEs的污染状况至今仍不清楚。

2 作物对PAEs的吸收与累积特征

作物对PAEs化合物的吸收、累积和分配具有显著的种间遗传差异。据宋广宇等^[20]的调查结果,在江苏省沿江地区普通耕地土壤上种植的不同类型的籽粒作物中,小麦(*Triticum aestivum*)籽粒对PAEs的累积作用最强,籽粒中DBP和DEHP浓度分别可达0.78~2.22 mg·kg⁻¹和0.31~0.82 mg·kg⁻¹,茎、叶中DBP和DEHP含量较低;在同样的土壤环境下,大豆(*Glycine max*)和玉米(*Zea mays*)吸收的DBP和DEHP主要在根部积累,而籽粒和茎中DBP(ND~1.00 mg·kg⁻¹)和DEHP(ND~1.07 mg·kg⁻¹)的含量较低,多在0.50 mg·kg⁻¹以下。在不同类型蔬菜中,叶菜类对DEHP的累积最大,果菜类次之,根茎类累积量最小^[11],其中十字花科蔬菜较其他科属的蔬菜作物对PAEs具有更强的累积性,这与该类作物有较宽大的叶面积结构、能从空气中吸收较多的PAEs有关。PAEs被根茎类(如萝卜*Raphanus sativus*)和果菜类(如茄子*Solanum melongena*、黄瓜*Cucumis sativus*)蔬菜作物吸收之后主要积累于表皮部分,在肉质部的累积量相对较小^[50]。

同类作物的不同品种对PAEs的吸收累积效应也有显著差异。据曾巧云等^[19]的试验结果,在8种不同基因型菜心(*Brassica parachinensis*)品种中,“油青60天”表现出PAEs高累积特性,DEHP在其茎叶和根中的累积量最大;而“特青60天”和“油青四九”表现出PAEs低累积特性。他们进一步分析发现^[51-52],具有高累积特性的“油青60天”菜心根系发达,根系生物量、总根长、根表面积、总吸收面积、活跃吸收面积、比表面积和根系脂肪含量等指标均明显高于PAEs低累积型品种“特青60天”。

不同PAEs化合物因其物理化学性质的差异,在作物体内的累积特征也不尽一致。以DEP和DEHP为例,DEP的辛醇-水分配系数低、分子量较小、

水溶性相对较大,因而在土壤中较易挥发,容易被微生物和植物代谢降解^[51]。与此相反,DEHP在土壤中的水溶性相对较低,难以被生物降解,有更多的机会被植物吸收,且进入植物体内之后,不易被代谢分解,能更长时间地滞留在植物根系和茎叶等器官组织之中,表现出较强的生物富集性^[53]。

PAEs在植物体内的积累分配还受土壤环境的影响。宋广宇等^[20]研究发现,在相同浓度的PAEs污染环境下,红壤上种植的上海青(*Brassica campestris*)对DBP/DEHP表现出明显的生物富集作用,而在黄棕壤上种植的上海青则没有表现出上述富集特性。可能与DBP/DEHP在高有机质含量的黄棕壤中更易于老化有关。因为有机污染物与土壤腐殖质形成强共价键或氢键是污染物老化的机理之一^[54]。

有关PAEs进入植物体内的主要途径至今仍存在争论。Simonich等^[55]和Nakajima等^[56]认为,木本植物主要通过茎叶而非根系吸收环境中的PAEs等亲脂性有机污染物。他们发现,糖枫(*Acer saccharum*)、北美乔松(*Pinus strobus*)和杜鹃(*Rhododendron oomurasaki*)等植物体内与PAEs性质相似的多环芳烃含量与土壤污染程度的相关性不显著,而与空气中污染物浓度密切相关。王家文等^[11]研究发现,小白菜(*Brassica rapa chinensis*)、萝卜、茄子等蔬菜作物中DEHP含量与大气中DEHP浓度密切相关($R>0.893, P=0.05$),推测蔬菜作物主要通过茎叶吸收大气环境中的PAEs污染物。但是,曾巧云等^[51,57]通过采用玻璃温室、在污染土壤上覆盖清洁土壤等方式对PAEs来源进行严格控制之后研究发现,菜心、萝卜等蔬菜作物主要通过根系吸收土壤中的PAEs,茎叶也可以吸收大气中的PAEs,但绝对吸收量很小。综上所述,植物对PAEs污染物的吸收并不局限于茎叶或者根系,吸收根、叶片气孔和茎表皮细胞都是PAEs进入植物体的有效通道。在大气PAEs污染严重的环境下(如塑料工业区),PAEs会通过气孔等通道优先进入植物体,但这并不能排除根系将同时吸收土壤中的PAEs污染物;反之,在土壤PAEs污染严重的环境下(如长期污灌、大量施用污泥垃圾肥和覆膜栽培等农业土壤),植物(尤其是浅根性的农作物)将主要通过根系吸收耕层土壤中的PAEs污染物。

3 农业土壤中PAEs的毒害作用

进入土壤中的PAEs化合物会对土壤微生物和酶活性产生毒害作用。据高军等^[58]的研究,当土壤

中 DBP 污染物浓度在 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下, 或 DEHP 污染物浓度在 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下时, 对土壤微生物生物量碳、土壤基础呼吸、过氧化氢酶活性的影响不大; 而当土壤 DBP 或 DEHP 污染物浓度达到 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 对微生物生物量碳、土壤基础呼吸、过氧化氢酶活性将产生严重抑制作用, 且没有恢复的迹象。秦华等^[59]证实, 当土壤 DEHP 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 可显著抑制土壤脱氢酶活性, 导致土壤微生物多样性下降。而根据郭杨等^[60]的研究结果, 在 DMP、DEP 和 DnOP 复合污染环境下, 土壤基础呼吸强度提高, 土壤微生物多样性下降; 如果复合污染物浓度不超过 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 土壤微生物群落在经过一定时间之后可以自我恢复, 但当复合污染物浓度超过 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 微生物群落将无法恢复, 进而对土壤中物质分解、养分固定、元素循环及植物生长等多个生态过程产生严重的影响^[61]。

除了对土壤生态系统的影响之外, PAEs 污染还会对作物生长产生抑制作用。张慧芳等^[62]发现, 当添加到土壤中 EPA 优先控制的 6 种 PAEs 化合物浓度为 $0.096 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 小麦幼苗的过氧化物酶和过氧化氢酶活性及脯氨酸和丙二醛含量等生理指标会表现出显著的抗性反应; 当土壤中 6 种 PAEs 浓度达到 $0.384 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 小麦幼苗可溶性糖含量显著下降, 细胞的正常代谢过程受到破坏。安琼等^[63]的试验结果表明, 当土壤中 DBP 或 DEHP 单一污染物含量在 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 对辣椒(*Capsicum annuum*)、花椰菜(*Brassica oleracea*)、青花菜(*Brassica oleracea* var. *italica*)、萝卜、菠菜(*Spinacia oleracea*)等蔬菜作物幼苗生长均没有明显的负面影响; 如果土壤中 DBP 或 DEHP 单一污染物含量达到 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 将对上述作物造成严重毒害效应, 表现为植株矮小、生长缓慢, 作物减产。宋广宇等^[20]发现, 当土壤中 DBP 和 DEHP 复合污染物浓度达到 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 会导致上海青叶片失绿发黄, 甚至整株死亡。王晓娟等^[64-65]采用体外培养试验研究发现, 当培养液添加 DBP 达到 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 拟南芥(*Arabidopsis thaliana*)茎段愈伤组织分化受到抑制, 细胞活力低下, 叶片叶绿体结构破坏, 叶绿素含量减少。综上可见, 土壤 PAEs 在低浓度时 ($\leq 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 在分子和细胞层面上已经对植物产生了毒害影响, 但是, 植物可以通过自身的生理调节机制, 缓解和消除上述毒害效应, 因而不会表现出明显的生长抑制和产量(生物量)下降; 如果土壤 PAEs 浓度进一步提高, 超出了植物自身调节能力的水平

时 ($\geq 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 就会对植物体带来显著的毒效应, 如生长迟缓、失绿、生物量和产量下降、品质退化等, 最终导致人体健康受损。

基于生态风险考虑, 土壤 PAEs 污染的主要危害是农产品质量退化, 尤其是农产品中 PAEs 累积问题。Yin 等^[23,66]研究发现, 土壤 PAEs 污染可严重降低蔬菜的营养品质和风味。番茄(*Solanum lycopersicum*)、蕹菜(*Ipomoea aquatica*)和辣椒的维生素 C 含量随土壤中 DBP 和 DEHP 复合污染物浓度增加而显著降低, 当土壤中复合污染物浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 上述 3 种作物的维生素 C 含量将分别下降 8.5%、4.8% 和 10.6%, 辣椒鲜果中的辣椒素含量下降 12.9%, 营养品质和风味特性严重退化。安琼等^[63]则发现, 当土壤中 DBP 单一污染物浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 青花菜和菠菜可食部位的维生素 C 含量分别降低 4.0% 和 6.7%。

DBP 和 DEHP 具有很强的脂溶性和弱水溶性, 可以通过食物链在生物体中富集。据王家文等^[11]的调查数据, 在浙江杭州塑料工业区菜地, 油菜(*Brassica campestris*)、小白菜、茄子、丝瓜(*Luffa cylindrica*)和萝卜等蔬菜中 DEHP 含量分别达到了 43.21、37.53、33.13、17.82 和 $22.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (干质量)。Mo 等^[67]发现, 在珠江三角洲代表性蔬菜生产基地, 菜心、莴苣(*Loctuca sativa*)、苦瓜(*Momordica charantia*)等不同蔬菜中 EPA 优先控制的 6 种 PAEs 含量为 $0.073 \sim 11.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均含量为 $3.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中, DBP 的含量为 ND ~ $2.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, DEHP 含量为 ND ~ $9.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。按成人平均体质质量 60 kg 计, 每人每天只要食用 0.5 kg 大棚蔬菜(干质量), 摄入体内的 DBP 和 DEHP 量就有可能超过美国 EPA 和 OEHHA 提出的 0.01 与 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体质量的限量标准^[10-11], 健康风险非常明显。

由表 1 可知, 我国污水灌溉土壤 PAEs 污染浓度大大超过了美国土壤 PAEs 污染治理标准, 土壤生态功能受到严重伤害且难以恢复, 已不适宜作为农业土壤利用, 特别是不适于继续种植蔬菜和粮食作物。尤其是在一些化学工业区附近和大棚蔬菜基地, 土壤中 PAEs 含量对土壤生态系统功能和农作物生产的影响显而易见, 蔬菜产品中 PAEs 浓度已接近或超过了欧洲和美国的食品卫生标准。这些地区的农产品质量安全问题应该引起我们的高度关注。

4 展望

国内学者针对农业土壤 PAEs 污染问题做了大

量的调查研究,但从总体来看,研究工作的深度和广度仍有待加强。1)目前多数研究工作集中在我国的东部地区,来自中、西部地区的报道相对较少。随着中、西部地区经济的快速发展,产业转移和农业生产方式改变带来的土壤PAEs污染会随之加剧,针对中、西部地区农业土壤和农作物PAEs污染的监测与风险评估研究急需加强。2)从已发表的资料来看,有关土壤PAEs污染的调查研究主要针对的是城郊和设施蔬菜基地,随着覆膜技术及各种来源商品有机肥在大田作物中的推广应用,对农村腹地农业土壤和农产品的PAEs污染风险评价与控制研究应引起高度重视。3)在土壤PAEs污染对作物的影响研究方面,国内目前的工作主要集中在蔬菜作物方面,而对于量大面广的粮油作物的污染影响研究非常有限。4)在PAEs的环境毒理学方面,已有的研究仍停留在对现象的描述,缺乏系统深入的基础性研究和对机理的探索,深入到细胞和分子水平的研究更少;PAEs化合物对主要类型农作物的致毒剂量仍不明确,PAEs化合物与其他污染物的联合毒效应研究尚处于空白。

综上所述,从降低土壤PAEs污染生态风险和保障食品安全的角度考虑,今后的研究应该突出以下3个方面:

1)加强对我国中、西部地区和主要农区不同类型农田土壤和作物PAEs污染现状及污染源的调查研究,获取系统的PAEs污染数据,为制定PAEs农业污染防治政策提供科学依据;

2)深入研究土壤PAEs污染对主要农作物的毒害作用机理与毒害阈值浓度,不同类型农作物对PAEs的吸收积累特性,为制定符合中国国情的农业土壤PAEs污染控制与修复国家标准提供科学依据;

3)加强PAEs污染土壤原位修复技术的研发工作,选育PAEs低吸收累积型作物品种,为我国农产品质量安全提供技术保障。

参考文献

- [1] Roslev P, Vorkamp K, Aarup J, et al. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. *Water Research*, 2007, **41**: 969–976
- [2] Zeng F, Cui KY, Xie ZY, et al. Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China. *Environmental Pollution*, 2008, **156**: 425–434
- [3] Morgenroth V. Scientific evaluation of the data-derived safety factors for the acceptable daily intake, Case study: Diethyl-hexyl phthalate. *Food Additives and Contaminants*, 1993, **10**: 363–373
- [4] Jha AM, Singh AC, Bharti M. Germ cell mutagenicity of phthalic acid in mice. *Mutation Research*, 1998, **422**: 207–212
- [5] Zhang YH, Zheng LX, Chen BH. Phthalate exposure and human semen quality in Shanghai: A cross-sectional study. *Biomedical and Environmental Sciences*, 2006, **19**: 205–209
- [6] Chang BV, Wang TH, Yuan SY. Biodegradation of four phthalate esters in sludge. *Chemosphere*, 2007, **69**: 1116–1123
- [7] Zhao S-L (赵胜利), Yang G-Y (杨国义), Zhang T-B (张天彬), et al. Characteristics of phthalic acid esters in soils in typical cities of Pearl River Delta. *Ecology and Environment* (生态环境学报), 2009, **18**(1): 128–133 (in Chinese)
- [8] Hu XY, Wen B, Shan XQ. Survey of phthalates pollution in arable soils in China. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, **5**: 649–653
- [9] Balafas D, Shaw KJ, Whitfield FB. Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials. *Food Chemistry*, 1999, **65**: 279–287
- [10] Cao G-Z (曹国洲), Xiao D-Q (肖道清), Zhu X-Y (朱晓艳). Risk assessment of phthalate plasticizers in food contact products. *Food Science* (食品科学), 2010, **31**(5): 325–327 (in Chinese)
- [11] Wang J-W (王家文), Du Q-Z (杜琪珍), Song Y-Q (宋英琦). Concentration and risk assessment of DEHP in vegetables around plastic industrial area. *Environmental Science* (环境科学), 2010, **31**(10): 2450–2455 (in Chinese)
- [12] Zhao Z-H (赵振华), Xu Z-F (许征帆). Extraction and determination of phthalic acid esters in soils and atmospheric particles in Beijing. *Environmental Chemistry* (环境化学), 1982, **1**(6): 461–466 (in Chinese)
- [13] Zhang X (张璇), Tang H (汤桦), Chen D-Z (陈大舟), et al. Comparison of plasticizer legislation at home and abroad. *Standard Science* (标准科学), 2010, **43**(12): 47–51 (in Chinese)
- [14] Chen Y-S (陈永山), Luo Y-M (骆永明), Zhang H-B (章海波), et al. Preliminary study on PAEs pollution of greenhouse soils. *Acta Pedologica Sinica* (土壤学报), 2011, **48**(3): 516–523 (in Chinese)
- [15] Cui X-H (崔学慧), Li B-H (李炳华), Chen H-H (陈鸿汉), et al. A review of phthalic acid esters contamination and sorption in soil and sediment, China. *Ecology and Environment* (生态环境学报), 2010, **19**(2): 472–479 (in Chinese)
- [16] Yang G-Y (杨国义), Zhang T-B (张天彬), Gao S-T (高淑涛), et al. Distribution of phthalic acid esters in agricultural soils in typical regions of Guangdong Prov-

- ince. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2007, **18**(10): 2308–2312 (in Chinese)
- [17] Fei Y (费勇), Chen J (陈江), Ni X-F (倪晓芳), et al. Spatial distribution characteristics analysis of phthalic acid esters in soils in Huzhou. *Agro-Environment and Development* (农业环境与发展), 2010, **29**(2): 83–86 (in Chinese)
- [18] Zeng Q-Y (曾巧云), Mo C-H (莫测辉), Cai Q-Y (蔡全英), et al. Possible pathways through which phthalic acid esters (PAEs) are accumulated in radish plants (*Raphanus Sativus*). *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2006, **26**(1): 10–15 (in Chinese)
- [19] Zeng Q-Y (曾巧云), Mo C-H (莫测辉), Cai Q-Y (蔡全英), et al. Accumulation features of di(2-ethylhexyl) phthalate in various genotypes of *Brassica parachinensis*-soil systems. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报), 2007, **26**(6): 2239–2244 (in Chinese)
- [20] Song G-Y (宋广宇), Dai J-Y (代静玉), Hu F (胡锋). Accumulation of phthalic acid esters in different types of soil-plant systems. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报), 2010, **29**(8): 1502–1508 (in Chinese)
- [21] Shea PJ, Weber JB, Overcash MR. Uptake and phytotoxicity of di-n-butyl phthalate in corn (*Zea mays*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1982, **29**: 153–158
- [22] Løkke H, Rasmussen L. Phyto-toxicological effects of di-(2-ethylhexyl)-phthalate and di-n-butyl-phthalate on higher plants in laboratory and field experiments. *Environmental Pollution Series A: Ecological and Biological*, 1983, **32**: 179–199
- [23] Yin R, Lin XG, Wang SG, et al. Effect of DBP/DEHP in vegetable planted soil on the quality of capsicum fruit. *Chemosphere*, 2003, **50**: 801–805
- [24] Lu Y, Tang F, Wang Y, et al. Biodegradation of dimethyl phthalate, diethyl phthalate and di-n-butyl phthalate by *Rhodococcus* sp. L. 4. Isolated from activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**: 938–943
- [25] Ma TT, Luo YM, Christie P, et al. Removal of phthalic esters from contaminated soil using different cropping systems: A field study. *European Journal of Soil Biology*, 2012, **50**: 76–82
- [26] Wu X-L (吴学玲), Dai Q-Y (代沁芸), Liang R-X (梁任星), et al. Biodegradation of DBP contaminated soil by high-efficiency degrading strain and dynamics analysis of bacterial community. *Journal of Central South University* (中南大学学报), 2011, **42**(5): 1188–1194 (in Chinese)
- [27] Wang L-X (王丽霞). Studies on Phthalate Esters Pollution in Protected Fields. Master Thesis. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2007 (in Chinese)
- [28] Ye C-M (叶常明). Phthalate esters in environment. *Advances in Environmental Science* (环境科学进展), 1993, **1**(2): 36–47 (in Chinese)
- [29] Vilkelsoe J, Thomsen M, Carlsen L. Phthalates and non-phenols in profiles of differently dressed soils. *Science of the Total Environment*, 2002, **296**: 105–116
- [30] Peijnenburg WJGM, Struijs J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, **63**: 204–215
- [31] Guan H (关卉), Wang J-S (王金生), Wan H-F (万洪富), et al. PAEs pollution in soils from typical agriculture area of Leizhou Peninsula. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报), 2007, **26**(2): 622–628 (in Chinese)
- [32] Cai Q-Y (蔡全英), Mo C-H (莫测辉), Li Y-H (李云辉), et al. The study of PAEs in soils from typical vegetable fields in areas of Guangzhou and Shenzhen, South China. *Acta Ecologica Sinica* (生态学报), 2005, **25**(2): 283–288 (in Chinese)
- [33] Tan Z (谭镇), Li C-H (李传红), Mo C-H (莫测辉). Distribution of phthalic acid esters in agricultural soils of Huizhou City. *Environmental Science and Management* (环境科学与管理), 2012, **37**(5): 120–123 (in Chinese)
- [34] Zhang M-S (张茂生), Li M-Y (李明阳), Wang J-Y (王纪阳), et al. Occurrence of phthalic acid esters (PAEs) in vegetable fields of Dongguan City. *Guangdong Agricultural Sciences* (广东农业科学), 2009, **(6)**: 172–175 (in Chinese)
- [35] Gao G-S (高庚申). Investigation and Evaluation of Environmental Phthalic Acid Esters in Ambient Medium. Master Thesis. Guiyang: Guizhou Normal University, 2008 (in Chinese)
- [36] Xiong P-X (熊鹏翔), Gong X (龚娴), Deng L (邓磊). Analysis of PAE pollutants in farm soil and water samples in Nanchang City. *Chemistry* (化学通报), 2008, **71**(8): 636–640 (in Chinese)
- [37] Zhang L-F (张利飞), Yang W-L (杨文龙), Dong L (董亮), et al. Pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in agricultural surface soil from the southern Jiangsu Province, China. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报), 2011, **30**(11): 2202–2209 (in Chinese)
- [38] Meng P-R (孟平蕊), Wang X-K (王西奎), Xu G-T (徐广通), et al. Determination and distribution of phthalate alkyl esters in soil in Jinan. *Environmental Chemistry* (环境化学), 1996, **15**(50): 427–432 (in Chinese)
- [39] Xu G, Li FS, Wang QH. Occurrence and degradation characteristics of di-butylphthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural

- soils of China. *Science of the Total Environment*, 2008, **393**: 333–340
- [40] Zhu Y-Y (朱媛媛), Tian J (田 靖), Jing L-X (景立新), et al. Pollution features of phthalates in soils with different urban functions. *Environmental Science & Technology* (环境科学与技术), 2012, **35**(5): 42–46 (in Chinese)
- [41] Wang X-H (王鑫宏). Effects of DBP/DEHP on Soil Microbial Biomass Carbon and Enzyme in Single and Complex Pollution with Pb. PhD Thesis. Changchun: Northeast Normal University, 2010 (in Chinese)
- [42] Zhu Y-Y (朱媛媛), Tian J (田 靖), Yang H-B (杨洪彪), et al. Phthalate pollution in atmospheric particles and soils of Tianjin and their correlation. *Environmental Pollution and Control* (环境污染与防治), 2010, **32**(2): 41–45 (in Chinese)
- [43] Mo C-H (莫测辉), Cai Q-Y (蔡全英), Wu Q-T (吴启堂), et al. A study of phthalic acid esters (PAEs) in the municipal sludges of China. *China Environmental Science* (中国环境科学), 2001, **21**(4): 362–366 (in Chinese)
- [44] Mo C-H (莫测辉), Li Y-H (李云辉), Cai Q-Y (蔡全英), et al. Preliminary determination of organic pollutants in agricultural fertilizers. *Environmental Science* (环境科学), 2005, **26**(3): 209–213 (in Chinese)
- [45] Cai Q-Y (蔡全英), Mo C-H (莫测辉), Wu Q-T (吴启堂), et al. Effect of municipal sludge and chemical fertilizers on the content of phthalic acid esters (PAEs) in paddy soils grown *Ipomoea aquatic*. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2003, **23**(3): 365–369 (in Chinese)
- [46] Cai Q-Y (蔡全英), Mo C-H (莫测辉), Zhu Z-X (朱夕珍), et al. Effect of municipal sludge and chemical fertilizers on phthalic acid esters (PAEs) contents in *Ipomoea aquatica* grown on paddy soils. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2003, **14**(11): 2001–2005 (in Chinese)
- [47] Bauer MJ, Herrmann R. Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes. *Science of the Total Environment*, 1997, **208**: 49–57
- [48] Cooperative Group of General Survey for Agro-environmental Quality in Sewage Irrigation Areas in China (全国污水灌区农业环境质量普查协作组). Evaluation on the agro-environmental quality survey in the main sewage irrigation areas of China: Part A. *Agro-Environmental Protection* (农业环境保护), 1984, **3**(5): 1–4 (in Chinese)
- [49] Cooperative Group of General Survey for Agro-environmental Quality in Sewage Irrigation Areas in China (全国污水灌区农业环境质量普查协作组). Evaluation on the agro-environmental quality survey in the main sewage irrigation areas of China: Part B. *Agro-Environmental Protection* (农业环境保护), 1984, **3**(6): 1–4 (in Chinese)
- [50] Xiao K-E (肖凯恩), Mo C-H (莫测辉), Cai Q-Y (蔡全英). Concentrations of PAEs in vegetable fields of Pearl River Delta. *Sichuan Environment* (四川环境), 2012, **31**(3): 49–55 (in Chinese)
- [51] Zeng Q-Y (曾巧云), Mo C-H (莫测辉), Cai Q-Y (蔡全英), et al. Accumulation of di-n-butyl phthalate in different genotypes of *Brassica campestris*-soil systems. *China Environmental Science* (中国环境科学), 2006, **26**(3): 333–336 (in Chinese)
- [52] Zeng Q-Y (曾巧云), Mo C-H (莫测辉), Cai Q-Y (蔡全英), et al. Root morphological and physiological characteristics of two genotypes of *Brassica parachinensis* and their effect on di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) uptake. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2010, **30**(6): 1280–1285 (in Chinese)
- [53] Wang M-L (王明林), Kou L-J (寇立娟), Zhang Y-Q (张玉倩), et al. Matrix solid-phase dispersion and gas chromatography/mass spectrometry for the determination of phthalic acid esters in vegetables. *Chinese Journal of Chromatography* (色谱), 2007, **25**(4): 577–580 (in Chinese)
- [54] Gevao B, Mordaunt C, Semple KT, et al. Bioavailability of nonexactable (bound) pesticide residues to earthworms. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**: 501–507
- [55] Simonich SL, Hites RA. Organic pollution accumulation in vegetation. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**: 2905–2913
- [56] Nakajima D, Yoshida Y, Suzuki J, et al. Seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in azalea leaves and relationship to atmospheric concentrations. *Chemosphere*, 1995, **30**: 409–418
- [57] Zeng Q-Y (曾巧云), Mo C-H (莫测辉), Cai Q-Y (蔡全英), et al. Uptake pathway of phthalic acid esters (PAEs) by *Brassica parachinensis*. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering* (农业工程学报), 2005, **21**(8): 137–141 (in Chinese)
- [58] Gao J (高 军), Chen B-Q (陈伯清). Effects of PAEs on soil microbial activity and catalase activity. *Journal of Soil and Water Conservation* (水土保持学报), 2008, **22**(6): 166–169 (in Chinese)
- [59] Qin H (秦 华), Lin X-G (林先贵), Chen R-R (陈瑞蕊), et al. Effects of DEHP on dehydrogenase activity and microbial functional diversity in soil. *Acta Pedologica Sinica* (土壤学报), 2005, **42**(5): 829–834 (in Chinese)
- [60] Guo Y (郭 杨), Han R (韩 蕊), Du W-T (杜文婷), et al. Effects of combined phthalate acid ester contamination on soil micro-ecology. *Research of Environmental Sciences* (环境科学研究), 2010, **23**(11):

- 1410–1414 (in Chinese)
- [61] Lin X-G (林先贵), Hu J-L (胡君利). Scientific connotation and ecological service function of soil microbial diversity. *Acta Pedologica Sinica* (土壤学报), 2008, **45**(5): 892–900 (in Chinese)
- [62] Zhang H-F (张慧芳), Miao Y-M (苗艳明), Ding X-H (丁献华). Effects of phthalates on physiological indices of wheat seedlings. *Journal of Anhui Agricultural Sciences* (安徽农业科学), 2010, **38**(7): 3374–3377 (in Chinese)
- [63] An Q (安 琼), Jin W (靳 伟), Li Y (李 勇), et al. Effect of PAEs plasticizers on soil-crop system. *Acta Pedologica Sinica* (土壤学报), 1999, **36**(1): 1–9 (in Chinese)
- [64] Wang X-J (王晓娟), Jin L (金 樑), Chen J-K (陈 家宽). Effects of di-butyl phthalate on morphogenesis of *Arabidopsis thaliana* *in vitro*. *Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica* (西北植物学报), 2003, **23**(11): 1889–1893 (in Chinese)
- [65] Wang X-J (王晓娟), Jin L (金 樑), Chen J-K (陈 家宽). Effects of DBP on the ultrastructures of *in vitro* *Arabidopsis thaliana* leaves. *Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica* (西北植物学报), 2005, **25**(7): 1362–1367 (in Chinese)
- [66] Yin R (尹 睿), Lin X-G (林先贵), Wang S-G (王 曙光), et al. Influence of DBP/DEHP pollution in soil on vegetable quality. *Journal of Agro-environmental Science* (农业环境科学学报), 2004, **23**(1): 1–5 (in Chinese)
- [67] Mo CH, Cai QY, Tang SR, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phthalic acid esters (PAEs) in vegetables from nine farms of the Pearl River Delta, South China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **56**: 181–189

作者简介 王凯荣,男,1959年生,博士,教授,博士生导师。主要从事农业生态与环境保护研究。E-mail: krwang1@163.com

责任编辑 肖 红

《长白山森林土壤线虫——形态分类与分布格局》出版

由张晓珂、梁文举、李琪等撰写的《长白山森林土壤线虫——形态分类与分布格局》一书已于2013年3月由中国农业出版社出版。该书是中国科学院沈阳应用生态研究所土壤生态研究组多年来从事土壤线虫生态学研究工作的一个阶段性总结。它从土壤生态学角度出发,以典型温带森林生态系统——长白山为例,系统介绍了土壤线虫生态研究方法、长白山森林土壤线虫形态分类特征、长白山森林土壤线虫群落沿海拔梯度的分布格局,以及森林土壤线虫群落与环境因子之间的相互关系。其内容可供有关科研院所、林业、环保等部门的科技人员及高等院校土壤学、林学、生态学、地理学专业的师生使用和参考。由于本书目前尚未上市发行,请邮件咨询购买事宜。联系人:姜思维 (E-mail: jiangsw@iae.ac.cn)。