

珠海市农业土壤和农产品 PAEs 污染健康风险评估

李彬^{1,2}, 邓玉^{1,2}, 刘德洪^{1,2}, 朱雅琪^{1,2}, 余震^{1,2}, 杨国义^{1,2*}

(1. 广东省科学院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, 广东 广州 510650;
2. 华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心, 广东 广州 510650)

摘要:在珠海市3种不同类型农业区域内采集69个表层土壤和26个农产品样品,使用GC-FID方法检测6种优先控制的邻苯二甲酸酯(PAEs)化合物,分析区域内PAEs的污染特征和对人体的健康风险。结果表明,农业土壤样品中 Σ_6 PAEs值范围为未检出~1.21 mg/kg,平均值为0.40 mg/kg,空间分布上表现出中西部高、东部低的特征,土壤中PAEs以DnBP和DEP为主。农产品中 Σ_6 PAEs值范围为0.08 mg/kg~3.80 mg/kg,平均值为1.54 mg/kg,水稻、水果和蔬菜对PAEs的富集系数分别为6.23、2.50和2.80~7.06。成人和儿童PAEs的致癌风险分别为 2.86×10^{-5} 和 5.02×10^{-5} ,均高于人体致癌风险 10^{-6} 水平。饮食摄入PAEs是致癌和非致癌风险的最大暴露途径,DEHP对人体两种风险的贡献最大。

关键词: 邻苯二甲酸酯;污染特征;空间分布;健康风险评估;农业土壤;农产品;珠海市

中图分类号:X508;X820.4

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2023)01-0032-06

Health Risk Assessment of PAEs from Agricultural Soil and Farm Products in Zhuhai

LI Bin^{1,2}, DENG Yu^{1,2}, LIU De-hong^{1,2}, ZHU Ya-qi^{1,2}, YU Zhen^{1,2}, YANG Guo-yi^{1,2*}

(1. *Guangdong Key Laboratory of Agro-environmental Integrated Control, Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510650, China;*
2. *National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China, Guangzhou, Guangdong 510650, China*)

Abstract: 69 topsoil samples and 26 farm products samples were collected from three different types of agricultural areas in Zhuhai. Six priority controlled PAEs were detected by GC-FID and their pollution characteristics and health risks to human beings were analyzed. The results indicated that Σ_6 PAEs in soil samples ranged from ND to 1.21 mg/kg, with an average of 0.40 mg/kg. The spatial distribution of PAEs had a characteristics of high in the central and western regions and low in the eastern regions. PAEs in soil were mainly DnBP and DEP. Σ_6 PAEs in farm products was 0.08 mg/kg ~ 3.80 mg/kg, with an average of 1.54 mg/kg. The enrichment coefficients of rice, fruit and vegetables for PAEs were 6.23, 2.50 and 2.80 ~ 7.06, respectively. The carcinogenic risk of PAEs for adults and children was 2.86×10^{-5} and 5.02×10^{-5} , respectively, both were above human carcinogenic risk of 10^{-6} . Dietary PAEs intake was the largest exposure route of carcinogenic and non-carcinogenic risks. DEHP contributed the most to the two human health risks.

Key words: Phthalic acid esters; Pollution characteristic; Spatial distribution; Health risk assessment; Agricultural soil; Farm product; Zhuhai

邻苯二甲酸酯(PAEs)作为一类人工合成的化合物,被广泛应用于塑料增塑剂、化妆品、农药载体等行业^[1]。在生产过程中塑料基质与PAEs通过氢键或范德华力相连,随着时间推移PAEs可从塑

收稿日期:2022-01-18;修订日期:2022-11-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(42077093);中山市社会公益科技研究基金资助项目(2018B1014)

作者简介:李彬(1988—),男,河南开封人,工程师,硕士,研究方向为土壤污染控制及修复。

* 通信作者:杨国义 E-mail: gyyang@soil.cn

料制品内迁移进入外界环境。目前,在土壤、空气、水体和农产品中^[2-5]均已检测出 PAEs。研究表明^[6],PAEs 具有一定的生物累积性、半挥发性和高毒性,可进入食物链并在动物和人体内长期积累,损害人类健康并对环境造成严重危害。美国国家环保总局(USEPA)已经将其中 6 种 PAEs 列为优先控制的有毒污染物^[7]。国内外学者也针对土壤 PAEs 的生态及健康效应^[8-9],以及 PAEs 在土壤和农产品中的分布等方面开展了相关研究^[10-11]。然而,珠江三角洲(以下简称珠三角)不同农产品产区土壤-作物中 PAEs 对人体产生的健康风险研究还比较少。珠海市位于珠三角地区,是供给中国澳门的重要水果、鲜蔬生产基地和水稻产区。今研究分析珠海市不同种植类型土壤-农产品中 PAEs 污染水平和区域土壤中 PAEs 的空间分布,并计算水稻、蔬菜和水果 3 类产区的土壤-农产品中 PAEs 对人体产生的健康风险,以期为该区域 PAEs 污染风险评估和土壤污染控制提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2015 年 7 月—10 月分两次在珠海市有代表性的农业生产基地内布设 69 个土壤采样点,其中稻田 15 个,蔬菜基地 21 个,果园 33 个。每个采样点在 25 m² 范围内用木铲随机采集 5 个土壤表层(0 cm~20 cm)土样混匀,用四分法留取 1 kg 土样装入棕色玻璃瓶中,于冰箱内 4 ℃ 以下保存。在上述土壤样点位置分别采集蔬菜(白菜、油麦菜、菜心、生菜、芥菜、豆角和茄瓜等),水稻和水果(香蕉)等农产品的可食用部分,共计 26 个样品。每个样品采集约 2 kg,装入布袋带回实验室分析。

1.2 样品处理

参照李彬等^[10]样品前处理方法,在索氏提取装置滤筒中加入 20 g 土壤样品,并放入 2 g 活化铜片和 200 mL 二氯甲烷,在水浴锅上提取 2 d(温度约 48 ℃),最终获得 1 mL 浓缩液。随后加入 10 mL 正己烷进行转化,并用氮吹浓缩至 2 mL,过硅胶/氧化铝(高度比为 2:1)色谱柱,采用 8 mL 丙酮和 32 mL 正己烷配制的混合溶剂进行淋洗,收集全部洗脱液旋转蒸发至 0.2 mL,进行气相色谱分析。农产品样品用蒸馏水冲洗切碎,再冷冻干燥,最后放入玛瑙研钵磨细,后处理步骤见上述土壤样品。

1.3 PAEs 测定及质量控制

采用 SHIMADZU GC-2010 型气相色谱仪对样品进行定量分析,使用 99.99% 纯度的氮气作为载气,每次进样量为 1 μL,设置柱流量为 2.5 mL/min,进样后按照预先设定的程序进行柱温箱升温、恒温等操作。配制 PAEs 化合物标样标准工作曲线分别为 0 μg/L、100 μg/L、500 μg/L、1 000 μg/L、5 000 μg/L,以内标法峰面积分析样品中 6 种化合物:邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)。实验过程中禁止使用塑料容器,玻璃仪器经酸浸水洗后烘干使用。将苯甲酸苯甲酯作为内标物,使用间苯二甲酸二苯酯作为回收率指示物。以 18 个样品为 1 个批次,质量控制结果显示,间苯二甲酸二苯酯的加标回收率为 77.7%~115.9%,6 种 PAEs 化合物的回收率为 84.3%~112.4%,以上质控结果均满足实验要求。

1.4 研究方法

农产品 PAEs 富集系数(BCF)计算公式为:

$$BCF = C_{\text{plant}} / C_{\text{soil}} \quad (1)$$

式中:BCF 为农产品(水稻、水果和蔬菜)PAEs 富集系数; C_{plant} 为农产品可食用部分中 PAEs 质量比,mg/kg; C_{soil} 为土壤中 PAEs 质量比,mg/kg。

当地居民主要通过食物、土壤、皮肤接触和呼吸摄入 PAEs,采用 USEPA 推荐的模型计算经上述途径摄入的 PAEs 暴露量^[12],公式如下:

$$ADD_{\text{intake}} = \frac{C_{\text{soil}} \times BAF \times IRF \times EF \times ED}{BW \times AT} \times CF \quad (2)$$

$$ADD_{\text{ingest}} = \frac{C_{\text{soil}} \times IRS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times CF \quad (3)$$

$$ADD_{\text{dermal}} = \frac{C_{\text{soil}} \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times CF \quad (4)$$

$$ADD_{\text{inhalation}} = \frac{C_{\text{soil}} \times EF \times ED \times I_j}{PEF \times AT} \times 10^3 \quad (5)$$

式中: ADD_{intake} 、 ADD_{ingest} 、 ADD_{dermal} 和 $ADD_{\text{inhalation}}$ 分别为居民每日通过食物、土壤、皮肤接触和呼吸摄入的暴露量,mg/(kg·d)^[2,7];BAF 为 PAEs 从土壤到食物的富集系数;IRF 为居民每日摄取的食物量,成人对稻米、蔬菜和水果的摄入量分别为 218 g/d、248 g/d 和 113 g/d,儿童为 99 g/d、137 g/d

和 $85 \text{ g/d}^{[13]}$; EF 为接触频率, 取值为 350 d/a ; ED 为曝光时间, 成人 为 24 a , 儿童 为 $6 \text{ a}^{[8]}$; BW 为平均体重, 成人 为 61.8 kg , 儿童 为 $19.2 \text{ kg}^{[14]}$; AT 为平均作用时间, 非致癌风险 为 $365 \times \text{ED}$, 致癌风险 为 $25\,550 \text{ d}$; CF 为转换因子, 取值为 $10^{-6}^{[8]}$; IRS 为土壤摄入量, 成人 为 100 mg/d , 儿童 为 200 mg/d ; SA 为皮肤暴露土壤的面积, 成人 为 $57\,000 \text{ cm}^2/\text{d}$, 儿童 为 $28\,000 \text{ cm}^2/\text{d}$; AF 为土壤粘附因子, 成人 为 0.007 g/m , 儿童 为 $0.02 \text{ g/m}^{[8]}$; ABS 为皮肤从土壤中吸收的污染物分数, 取值为 0.1 ; PEF 为颗粒排放因子, 取值为 $1.36 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{kg}$; I_r 为呼吸率, 取值为 $13.5 \text{ m}^3/\text{d}^{[8]}$ 。

根据 PAEs 组分的致癌性,其中 DEHP 和 BBP 为与人体健康相关的致癌物质,BBP、DEHP、DnBP、DMP 和 DEP 为非致癌物质,分别进行致癌和非致癌风险评价^[12],计算公式如下:

$$HQ = (ADD_{\text{intake}} + ADD_{\text{ingest}}) / RfD_o + ADD_{\text{dermal}} / RfD_d + ADD_{\text{inhalation}} / RfD_i \quad (6)$$

$$\text{CR} = (\text{ADD}_{\text{intake}} + \text{ADD}_{\text{ingest}}) \times \text{SF}_o + \text{ADD}_{\text{dermal}} \times \text{SF}_d + \text{ADD}_{\text{inhal}} \times \text{SF}_i \quad (7)$$

$$\text{RfD}_d = \text{RfD}_o \times \text{ABS}_{gi} \quad (8)$$

$$SF_d = SF_o / ABS_{gi} \quad (9)$$

$$\text{SF}_i = \text{IUR} \times \text{BW}/I_i \quad (10)$$

式中:HQ 为非致癌风险指数;RfD_o、RfD_d和 RfD_i分别为经口(包含由食物和土壤摄入)、皮肤和呼吸等途径摄入的日均非致癌参考剂量,mg/(kg·d)^[2];ABS_{gi}为消化道吸收因子,取值为1;BBP、DEHP、DnBP、DMP 和 DEP 等化合物的 RfD_o分别取0.2 mg/(kg·d)、0.02 mg/(kg·d)、0.1 mg/(kg·d)、0.1 mg/(kg·d)和0.8 mg/(kg·d),RfD_d的取值与 RfD_o相同,RfD_i在上述化合物中均无相关参数^[14];CR 为致癌暴露风险;SF_o、SF_d和 SF_i分别为经口、皮肤和呼吸途径的致癌斜率因子,mg/(kg·d)^[14];IUR 为呼吸吸入单位致癌因子,仅 DEHP 的 IUR 为0.002 4 m³/mg^[14];DEHP 的 SF_o、SF_i和 SF_d分别为0.014 mg/(kg·d)、0.008 4 mg/(kg·d)和0.014 mg/(kg·d);BBP 的 SF_o和 SF_d均为0.001 9 mg/(kg·d),SF_i在BBP 中无相关参数^[14]。参考文献[14]将致癌暴露风险限值设为1×10⁻⁶,非致癌风险限值设为1。

2 结果与讨论

2.1 农业区域土壤中 PAEs 的质量比和分布特征

在 69 个表层土壤样品中,6 种 PAEs 单体的总质量比 (Σ_6 PAEs) 范围为未检出 ~1.21 mg/kg, 平均值为 0.40 mg/kg。其中, DMP、DEP、DnBP、BBP、DEHP、DnOP 平均值分别为 0.04 mg/kg、0.11 mg/kg、0.12 mg/kg、0.02 mg/kg、0.06 mg/kg、0.06 mg/kg。由于我国目前尚未制定土壤 PAEs 污染控制标准, 参考美国纽约州 PAEs 土壤控制标准^[15]和土壤治理标准^[16], 研究区部分土壤样品中 DMP、DEP 和 DnBP 的质量比超过控制标准, 超标率分别为 55.1%、42.0% 和 40.6%, 而均低于土壤治理标准。

利用 ArcGIS 10.2 地理统计模块中普通克里金插值计算全区 Σ_6 PAEs 空间分布状况,见图 1。由图 1 可见,珠海市农业区域土壤中 Σ_6 PAEs 空间分布整体上呈现中西部高、东部低的特征。与国内外其他土壤比较,珠海市农业土壤中 Σ_6 PAEs 均值高于美国农业土壤中 Σ_6 PAEs 值 (0.26 mg/kg)^[17], 低于北京市东南郊灌区土壤中 Σ_6 PAEs 值 (5.1 mg/kg)^[7], 与相邻中山市农业表层土壤中 Σ_6 PAEs 值 (0.43 mg/kg)^[10] 相差不大。据《关于“农村环境污染治理”的调研报告》显示,广东省施用化肥强度为 852.4 kg/hm^2 ,是发达国家警戒线的 3.8 倍,农药使用量为 40.3 kg/hm^2 ,是发达国家使用限值的 5.75 倍,广东省常用化肥中可检测到 PAEs 等化合物。在农膜使用或降解、肥料或农药的分解过程中会释放 PAEs,其部分被土壤所固定,从而使土壤中 PAEs 值升高^[2]。整体来看,珠海市农业土壤中 PAEs 值处于较低水平。

2.2 农业区域不同种植类型土壤中 PAEs 质量比

表 1 为珠海市不同种植区域 PAEs 质量比。

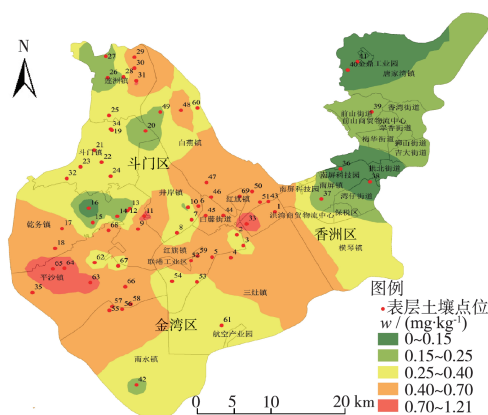
图 1 珠海市农业区域表层土壤中 Σ_6 PAEs 值空间分布

Fig. 1 Spatial distribution of Σ_6 PAEs in topsoil in agricultural area of Zhuhai

表 1 珠海市不同种植区域 PAEs 质量比

Table 1 Mass ratio of PAEs in different planting areas of Zhuhai

化合物	菜地		果园		稻田	
	范围 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	平均值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	范围 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	平均值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	范围 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	平均值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$
DMP	— ~ 0.09	0.04	— ~ 0.18	0.05	— ~ 0.06	0.01
DEP	— ~ 0.39	0.14	— ~ 0.53	0.13	— ~ 0.07	0.02
DnBP	— ~ 0.45	0.14	— ~ 0.47	0.16	—	—
BBP	— ~ 0.05	0.02	— ~ 0.05	0.02	0.01 ~ 0.04	0.02
DEHP	0.02 ~ 0.31	0.07	— ~ 0.15	0.05	0.03 ~ 0.16	0.07
DnOP	0.03 ~ 0.14	0.05	— ~ 0.08	0.04	0.04 ~ 0.29	0.10
Σ_6 PAEs	0.09 ~ 1.07	0.46	— ~ 1.21	0.45	0.10 ~ 0.48	0.21

由表 1 可知,不同种植区土壤中 Σ_6 PAEs 平均值从高到低为菜地 > 果园 > 稻田。珠三角地区人口众多,对蔬菜消费量也较大,该地区农膜使用面积居全国前列,达到 21 万 hm^2 ^[18]。此次调查发现,珠海市蔬菜基地使用地膜的情况高于稻田和果园,这可能是造成菜地 PAEs 值较高的主要原因。

2.3 农业区域土壤中 PAEs 的组成和分布特征

图 2 为珠海市不同种植区土壤 PAEs 单体的质量比在 Σ_6 PAEs 中的占比。由图 2 可见,从总体来看,DnBP 占比最高,为 29.8%;其次是 DEP,占比为 26.7%。此外,二者在菜地和果园土壤中也均为主要污染单体,而稻田土壤中 DnOP 占比最高,达到 44.1%。这与我国其他农田土壤主要 PAEs 污染单体有所差异,如北京市东南郊灌区表层土壤^[7]和汕头蔬菜基地土壤^[11]主要污染单体均为 DnBP 和 DEHP。有研究表明^[7,12],DnBP 是农用薄膜等塑料制品中增塑剂的主要成分,同时化肥中 DnBP 含量也较高,这些农用物资的大量使用,致使农业土壤中 DnBP 残留较多。而 DEP 也是珠海市农业区域最主要的污染单体,说明 DEP 进入土壤的速度远高于被微生物降解的速度,土壤中微生物及淋溶作用对大分子酯类的分解,造成短链

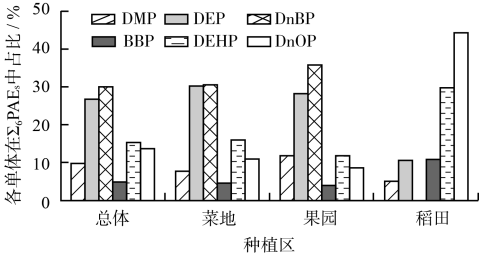


图 2 珠海市不同种植区土壤 PAEs 单体的质量比在 Σ_6 PAEs 中的占比

Fig. 2 Proportion of PAEs monomer mass ratio in Σ_6 PAEs in soil of different planting areas of Zhuhai

PAEs 化合物残留在土壤环境中。张文娟等^[19]在西安市混合区、交通区表层土壤中发现 DnOP 值较高,这些区域可能与大量使用室内外装修、建筑材料等有关。而此次调查的部分稻田临近居民区,汽车尾气排放和人为活动都可能造成该区域 DnOP 值偏高。利用插值分析土壤中主要污染单体 DnBP、DEP 质量比的空间分布,分别见图 3(a)(b)。由图 3 可见,DnBP、DEP 质量比的分布特征和 Σ_6 PAEs 基本保持一致,均为中、西部高,东部低。

2.4 农产品中 PAEs 的质量比和富集情况

珠海市农产品中 Σ_6 PAEs 范围为 0.08 mg/kg ~ 3.80 mg/kg ,平均值为 1.54 mg/kg 。表 2 为珠海市农业区域各类农产品中 PAEs 质量比及其占比。由表 2 可知,3 类农产品中 Σ_6 PAEs 均值从高到低为水稻 > 蔬菜 > 水果,且 DnBP 占比在 3 类农产品中均最高,其次为 DEHP 和 DnOP。这与我国其他地区的农产品中 PAEs 单体组成基本相似,如中山市农业区域等农产品中 PAEs 均以 DEHP 和 DnBP 为主^[10]。二者的分子量相对较大,迁移性较弱,进入植物体后不易被代谢分解,容易累积在植物体内。表 3 为 PAEs 各单体在农产品中的富集系数。

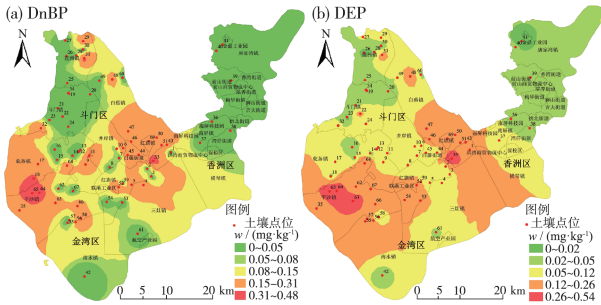


图 3 珠海市农业区域表层土壤中 DnBP、DEP 质量比的空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of DnBP and DEP mass ratio in topsoil in agricultural area of Zhuhai

表 2 珠海市农业区域各类农产品中 PAEs 质量比及其占比

Table 2 Mass ratio and proportion of PAEs in various farm products from agricultural area of Zhuhai

化合物	蔬菜			水稻			水果		
	范围 $w/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均值 $w/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	在 $\Sigma_6\text{PAEs}$ 中占比/%	范围 $w/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均值 $w/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	在 $\Sigma_6\text{PAEs}$ 中占比/%	范围 $w/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均值 $w/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	在 $\Sigma_6\text{PAEs}$ 中占比/%
DMP	—~0.66	0.12	7.44	—~0.16	0.10	5.28	—~0.20	0.12	10.42
DEP	—~0.55	0.13	8.18	—	—	—	—~0.09	0.04	3.52
DnBP	—~3.18	0.83	51.92	0.69~1.37	1.07	56.79	—~1.91	0.53	44.65
BBP	—~0.22	0.11	6.66	0.07~0.35	0.19	9.88	0.12~0.27	0.16	13.24
DEHP	—~0.95	0.23	14.19	0.12~0.31	0.20	10.41	—~0.34	0.20	17.04
DnOP	—~0.67	0.19	11.61	0.09~0.69	0.33	17.64	—~0.50	0.13	11.13
$\Sigma_6\text{PAEs}$	0.08~3.80	1.60	—	1.15~2.87	1.89	—	0.47~3.20	1.18	—

表 3 PAEs 各单体在农产品中的富集系数

Table 3 Enrichment coefficient of PAEs monomer in farm products

农产品	种类	样品数 $n/$ 个	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP	$\Sigma_6\text{PAEs}$
水稻	水稻	3	—	—	—	6.98	2.70	3.23	6.23
水果	香蕉	6	0.54	0.84	0.94	7.62	1.92	1.71	2.50
蔬菜	菜心	3	—	0.37	2.34	6.53	3.38	5.47	2.80
	油麦菜	3	—	3.65	1.09	7.12	3.80	4.36	3.69
	芥菜	3	6.06	1.65	—	3.61	2.54	2.69	4.04
	生菜	2	1.45	1.16	4.87	5.36	6.52	6.45	3.53
	白菜	2	—	—	5.28	10.62	0.27	2.96	3.51
	豆角	2	4.46	3.86	2.23	7.38	5.39	3.61	7.06
	茄瓜	2	4.48	0.33	1.94	6.45	6.86	4.89	6.00

由表 3 可知,水稻和水果对 $\Sigma_6\text{PAEs}$ 的富集系数分别为 6.23 和 2.50,蔬菜的富集系数范围为 2.80~7.06,所采集的农产品对 $\Sigma_6\text{PAEs}$ 富集系数均在 1 以上,说明 PAEs 具有较强的迁移性,易于被农产品吸收、积累。

2.5 PAEs 健康风险评价

表 4 为 PAEs 致癌和非致癌健康风险计算结

果。由表 4 可知,研究区成人和儿童的 PAEs 非致癌风险值分别为 0.125 和 0.221,均 <1 ,在可接受的标准范围内,说明 PAEs 未对人群产生明显的非致癌健康危害;成人和儿童的 PAEs 致癌风险分别为 2.86×10^{-5} 和 5.02×10^{-5} ,均高于人体致癌风险 10^{-6} 可接受水平,其中 DEHP 对成人和儿童的致癌风险值均高于 BBP,且 DEHP 和 BBP 对使用

表 4 PAEs 致癌和非致癌健康风险计算结果

Table 4 Calculation results of PAEs carcinogenic and non-carcinogenic health risk

人群	各暴露途径	致癌风险			非致癌风险					
		BBP	DEHP	致癌风险合计	DnBP	BBP	DEHP	DMP	DEP	非致癌风险合计
成人	饮食摄入水稻	—	8.33×10^{-6}	8.33×10^{-6}	—	2.79×10^{-3}	2.97×10^{-2}	—	—	3.25×10^{-2}
	饮食摄入蔬菜	1.05×10^{-6}	1.62×10^{-5}	1.72×10^{-5}	1.35×10^{-2}	2.77×10^{-3}	5.78×10^{-2}	3.24×10^{-3}	1.04×10^{-3}	7.84×10^{-2}
	饮食摄入水果	4.55×10^{-7}	2.57×10^{-6}	3.02×10^{-6}	2.71×10^{-3}	1.20×10^{-3}	9.18×10^{-3}	5.21×10^{-4}	2.39×10^{-4}	1.38×10^{-2}
	呼吸摄入	—	6.50×10^{-18}	6.50×10^{-18}	—	—	—	—	—	—
	皮肤摄入	2.35×10^{-10}	5.38×10^{-9}	5.62×10^{-9}	7.39×10^{-6}	6.19×10^{-7}	1.92×10^{-5}	2.23×10^{-6}	8.35×10^{-7}	3.03×10^{-5}
	土壤摄入	5.90×10^{-11}	1.35×10^{-9}	1.41×10^{-9}	1.85×10^{-6}	1.55×10^{-7}	4.82×10^{-6}	5.58×10^{-7}	2.09×10^{-7}	7.59×10^{-6}
儿童	共计	1.51×10^{-6}	2.71×10^{-5}	2.86×10^{-5}	1.62×10^{-2}	6.76×10^{-3}	9.67×10^{-2}	3.76×10^{-3}	1.28×10^{-3}	1.25×10^{-1}
	饮食摄入水稻	—	1.22×10^{-5}	1.22×10^{-5}	—	4.07×10^{-3}	4.34×10^{-2}	—	—	4.75×10^{-2}
	饮食摄入蔬菜	1.87×10^{-6}	2.88×10^{-5}	3.07×10^{-5}	2.41×10^{-2}	4.92×10^{-3}	1.03×10^{-1}	5.77×10^{-3}	1.85×10^{-3}	1.40×10^{-1}
	饮食摄入水果	1.10×10^{-6}	6.22×10^{-6}	7.32×10^{-6}	6.55×10^{-3}	2.90×10^{-3}	2.22×10^{-2}	1.26×10^{-3}	5.80×10^{-4}	3.35×10^{-2}
	呼吸摄入	—	4.60×10^{-10}	4.60×10^{-10}	—	—	—	—	—	—
	皮肤摄入	1.06×10^{-9}	2.43×10^{-8}	2.54×10^{-8}	3.34×10^{-5}	2.80×10^{-6}	8.68×10^{-5}	1.01×10^{-5}	3.77×10^{-6}	1.37×10^{-4}
	土壤摄入	3.80×10^{-10}	8.68×10^{-9}	9.06×10^{-9}	1.19×10^{-5}	9.99×10^{-7}	3.10×10^{-5}	3.59×10^{-6}	2.09×10^{-7}	4.77×10^{-5}
	共计	2.97×10^{-6}	4.72×10^{-5}	5.02×10^{-5}	3.07×10^{-2}	1.19×10^{-2}	1.69×10^{-1}	7.04×10^{-3}	2.43×10^{-3}	2.21×10^{-1}

人群均存在健康风险。在上述暴露途径下,儿童的致癌和非致癌健康风险均高于成人。

饮食摄入(水稻、蔬菜和水果)为 PAEs 污染物致癌和非致癌风险的最大暴露途径,对儿童和成人产生的致癌风险和非致癌危害贡献率均超过 99%。此外,DEHP 对儿童和成人的两种风险贡献率均高于 PAEs 其他单体。初步判断是由于 DEHP 含量相对较高同时其非致癌参考剂量较低所致^[7]。已有研究表明^[2,6],PAEs 污染物的两种风险主要通过饮食摄入途径造成,需要采取有效的措施控制 PAEs 从土壤向农产品的迁移。

3 结论

(1) 珠海市农业区域 69 个表层土壤样品中 Σ_6 PAEs 值在未检出 ~ 1.21 mg/kg 之间,平均值为 0.40 mg/kg, Σ_6 PAEs 值在空间分布上呈现中西部高、东部低。各种植类型土壤中 Σ_6 PAEs 值表现为菜地 > 果园 > 稻田。土壤 PAEs 主要污染单体为 DnBP 和 DEP, DMP、DEP 和 DnBP 值虽均超过美国纽约州土壤控制标准,但均未超过其治理标准。

(2) 珠海市农产品可食用部位中 Σ_6 PAEs 范围为 0.08 mg/kg ~ 3.80 mg/kg,平均值为 1.54 mg/kg, DnBP 为农产品中主要污染单体。3 类农产品中 Σ_6 PAEs 均值从高到低为水稻 > 蔬菜 > 水果。水稻和水果对 Σ_6 PAEs 的富集系数分别为 6.23 和 2.50,蔬菜的富集系数范围为 2.80 ~ 7.06,所采集的农产品对 Σ_6 PAEs 富集系数均在 1 以上。

(3) 珠海市农业区域成人和儿童 PAEs 的致癌风险分别为 2.86×10^{-5} 和 5.02×10^{-5} ,均高于人体致癌风险 10^{-6} 水平。饮食摄入(水稻、蔬菜和水果)为 PAEs 污染物致癌和非致癌风险的最大暴露途径。其中 DEHP 对儿童和成人的致癌和非致癌风险贡献率均高于 PAEs 其他单体。

[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(9): 265–273.
- [2] 梁浩花, 王亚娟, 陶红, 等. 银川市东郊设施蔬菜基地土壤中邻苯二甲酸酯污染特征及健康风险评价[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(9): 3703–3713.
- [3] LI R L, LIANG J, GONG Z B, et al. Occurrence, spatial distribution, historical trend and ecological risk of phthalate esters in the Jiulong River, Southeast China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 388–397.
- [4] 李彬, 吴山, 梁金明, 等. 珠江三角洲典型区域农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染分布特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(1): 317–324.
- [5] 李柯秀, 孙婵娟, 张佳玲, 等. 基于 BP 神经网络的儿童卧室内灰尘 PAEs 浓度预测[J]. *环境监测管理与技术*, 2022, 34(1): 56–59.
- [6] JI Y Q, WANG F M, ZHANG L B, et al. A comprehensive assessment of human exposure to phthalates from environmental media and food in Tianjin, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279: 133–140.
- [7] 李艳, 刘洪禄, 顾华, 等. 北京市东南郊灌区土壤和农产品酞酸酯污染风险评估[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(18): 203–212.
- [8] 王昱文, 柴森, 曾甯, 等. 典型废旧塑料处置地土壤中邻苯二甲酸酯污染特征及健康风险[J]. *环境化学*, 2016, 35(2): 364–372.
- [9] PEIJNENBURG W J G M, STRUIJS J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 63(2): 204–215.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] NIU L L, XU Y, XU C, et al. Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 195(9): 16–23.
- [13] 唐洪磊, 郭英, 孟祥周, 等. 广东省沿海城市居民膳食结构及食物污染状况的调研——对持久性卤代烃和重金属的人体暴露水平评价[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(2): 329–336.
- [14] 生态环境部. 建设用地土壤污染风险评估技术导则: HJ 25.3—2019[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [15] New York State Department of Environmental Conservation. SVOCs determination of soil cleanup objectives and cleanup levels; Appendix a of TAGM# 4046[EB/OL]. (2003–04–04)[2021–12–18]. http://www.dec.state.ny.us/website/dertagms/prtg_4046.html.
- [16] New York State Department of Environmental Conservation. CP–51/Soil cleanup guidance[EB/OL]. (2010–10–21)[2021–12–18]. http://www.dec.ny.gov/docs/remediation_hudson_pdf/cpsoil.pdf.
- [17] GIBSON R, WANG M J, PADGETT E, et al. Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(9): 1336–1344.
- [18] CHANG J, WU X, LIU A, et al. Assessment of net ecosystem services of plastic greenhouse vegetable cultivation in China[J]. *Ecological Economics*, 2011, 70(4): 740–748.
- [19] 张文娟, 王利军, 苏少林, 等. 西安市表层土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)含量与构成[J]. *环境监测管理与技术*, 2020, 32(2): 37–41.