

DOI:10.11937/bfyy.201621049

邻苯二甲酸酯的土壤生态毒理学研究进展

郭倩¹, 胡晓钧^{1,2}, 李玉双¹, 侯永侠¹, 宋雪英¹

(1. 沈阳大学 环境学院, 区域污染环境生态修复教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110044;

2. 上海应用技术学院 化学与环境工程学院, 上海 201418)

摘要:邻苯二甲酸酯(PAES)是一类重要的全球性有机污染物,PAEs引起的土壤污染现已成为我国农业土壤退化的主要表现形式之一。现结合国内外毒理学研究工作,概述了近年来PAEs对土壤中植物、微生物和典型土壤动物的生态毒理效应研究进展,对目前存在的问题及进一步的研究方向进行了探讨和展望,指出PAEs的联合毒性效应以及能够敏感响应环境剂量的分子诊断指标的筛选和构建将成为新的研究热点。

关键词:邻苯二甲酸酯;土壤污染;生态毒理效应

中图分类号:S 154 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2016)21-0196-04

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)是一类邻苯二甲酸与醇类生成的酯,作为重要的增塑剂和软化剂,被广泛应用于塑料、化妆品、清洁剂、农药载体及涂料等行业^[1-2]。目前,PAEs在中国的年产量约为87万t,世界的年产量约为520万t^[3-4],产销量巨大。随着塑料工业的迅猛发展和相关制品的大量使用,PAEs不断输入,引发环境污染。土壤、大气、水体、河流底泥和食品中均可检测到PAEs的存在,在水生和陆生动物及人体中也有检测到PAEs的报道^[5-8]。PAEs已经成为一类重要的全球性有机污染物。

PAEs具有较强的内分泌干扰和生殖毒性效应,部分PAEs还具有致癌、致畸、致突变作用,对生态环境和

人体健康都构成了极大的威胁。目前,已经有6种PAEs化合物被列为美国国家环保局“优控污染物”,它们分别是邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸正二丁酯(DnBP)、邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)、邻苯二甲酸正二辛酯(DnOP)和邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DEHP)^[9],欧盟禁止在儿童玩具中使用6种PAEs,我国也已将DMP、DOP和DBP列为环境优先控制污染物。

近年来,已经报道了一系列关于PAEs的土壤生态毒理效应的研究工作,然而关于PAEs对土壤生态系统的毒理学研究综述尚鲜见报道。为此,现就PAEs的土壤生态毒理学研究工作进展进行了综述,对目前存在的问题及进一步研究的方向进行了探讨和展望。

1 我国土壤 PAEs 的污染现状

随着国民经济的快速发展,塑料薄膜的广泛农用化,大量城镇生活污水及垃圾排放,致使我国土壤PAEs的污染问题日渐突出^[10-11]。调查结果显示,北京市工业污灌区土壤中DnBP和DEHP的含量分别为59.8、16.8 mg·kg⁻¹^[12];山东寿光蔬菜基地土壤中PAEs总含量达7.35~33.39 mg·kg⁻¹,其中DEHP和DnBP的浓

第一作者简介:郭倩(1992-),女,辽宁锦州人,硕士研究生,研究方向为污染环境修复与污染生态效应。E-mail:821287855@qq.com.

责任作者:李玉双(1978-),女,博士,副教授,硕士生导师,现主要从事污染环境修复与污染生态效应等研究工作。E-mail:ysli_syu@163.com.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21307084,21377139);沈阳市科技计划资助项目(F14-133-9-00)。

收稿日期:2016-08-04

Abstract: Metabolomics is the technique that focused on research the overall functional status of organism by measured the content or changes of the metabolites in the biological matrices. Metabolomics' conception, extracting and analyzing technique, and usual data analytical methods were introduced. The applications of metabolomics on fruit postharvest physiology and pathology were also reviewed in this paper. At last, the flaws of metabolomics and its application prospect were proposed. It was expected that these would promote the applications of metabolomics on the fruits postharvest physiology research.

Keywords: metabolomics; fruits; postharvest physiology; review

度最高分别达到 25.12、20.54 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[13]; 广州和深圳蔬菜生产基地土壤中 PAEs 化合物总含量为 3.00~45.67 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, DEHP 和 DnBP 占总邻苯二甲酸酯的 90% 以上^[14]; DnBP (0.46~86.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 DEHP (0.38~1.89 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为沈阳市郊蔬菜基地土壤中 PAEs 污染的主要组分^[15]。

调查数据显示我国多地工农业区土壤已被 PAEs 不同程度的污染, 污染水平一般在 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 至 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 污灌区和工业区土壤污染相对较为严重, 尤以 DEHP 和 DnBP 的检出率和污染水平较高^[16-18]。虽然我国尚未制订土壤 PAEs 污染的控制标准, 但参考美国的相关标准, 我国农业土壤中 PAEs 已有不同程度的超标, 部分土壤的个别 PAEs 化合物超标严重, 土壤 PAEs 污染已成为我国农业土壤退化的主要表现形式之一^[19]。因此, 系统地开展 PAEs 的土壤生态毒理效应研究对于全面评价土壤环境质量、保障农产品安全具有重要意义。

2 PAEs 对植物的生态毒理效应

植物的生长状况是土壤污染诊断的重要研究指标。目前比较成熟的植物毒理学研究方法有根伸长抑制、种子发芽和植物早期生长试验。PAEs 对植物的生长具有抑制作用, 其抑制作用随着浓度的增加而加重。这是由于一方面 PAEs 能够抑制愈伤组织分化, 影响细胞分裂, 使植物生长缓慢^[20]; 另一方面 PAEs 能使植物叶绿体中类囊体基粒和片层解体, 叶绿体膜膨胀破裂, 从而使光合作用受到障碍, 最终导致生物量减少^[21]。张颖等^[22]通过 TEM 分析发现 DEHP 胁迫导致黄瓜幼苗叶肉细胞的线粒体和叶绿体膜结构破坏, 淀粉粒数量和体积明显增加, 细胞核结构受到破坏。蔡玉祺等^[23]用 DBP 喷雾处理辣椒叶片后, 其上表皮细胞严重萎缩, 细胞内叶绿体数量减少、体积变小, 基粒严重退化, 甚至解体, 其它细胞器也存在此类退化现象。王晓娟等^[20]研究也表明 DBP 能够破坏拟南芥的叶绿体及其它细胞器受到破坏, 导致其生长缓慢。安琼等^[24]通过田间小区施药试验, 发现高剂量处理对花椰菜、菠菜、萝卜、青花菜及辣椒在幼苗期生长有一定的障碍作用, 导致产量降低和品质下降。此外, VIRGIN 等^[25]研究表明 DBP 对植物类胡萝卜素的合成具有干扰作用, 致使叶绿素的保护作用以及吸光作用减弱, 从而导致光合作用无法正常进行。

PAEs 对植物的生理特性产生影响。张慧芳等^[16]研究结果显示 PAEs 浓度为 96 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 过氧化物酶 (POD)、过氧化物酶 (CAT) 活性和脯氨酸 (Pro)、丙二醛 (MDA) 含量开始表现出显著抗性反应, 抵抗环境胁迫; PAEs 浓度为 384 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 导致可溶性糖 (WSS) 含

量降低, 影响小麦幼苗的生理代谢。王诗嘉等^[26]研究了 DEHP 对蚕豆幼苗 POD 活性的影响, 结果显示, DEHP 质量浓度较低时, 随 DEHP 质量浓度的升高, 蚕豆幼苗茎、叶的 POD 活性逐渐升高, 当 DEHP 质量浓度较高时, POD 活性又显著降低。

PAEs 不仅影响植物的生长, 而且还具有一定的生物累积效应。不同植物对 PAEs 的吸收能力和累积程度具有很大的差异, 植物的各个器官对 PAEs 的富集能力也因植物种类而异。曾巧云等^[10,27]研究发现菜心和萝卜中的 DBP 含量与土壤污染浓度呈正相关关系, 与 DEHP 相比 DBP 更易被根系吸收并向地上部运移。牛健康等^[28]发现冬瓜植株 DEHP 含量为叶柄 > 叶片 > 茎, 嫩叶与茎中 DEHP 含量较高。

3 PAEs 对土壤微生物的生态毒理效应

土壤微生物是土壤生态系统的重要组成部分, 不仅在推动土壤养分的循环转化和土壤有机质的矿化分解等方面起到重要作用, 还能够较为敏感地反映土壤环境的变化。因此, 土壤微生物常常被作为受体用于污染物的土壤生态毒理效应研究。微生物量、酶活性、微生物生理生化过程和微生物多样性是土壤微生物生态毒理试验中的主要监测指标。

PAEs 对土壤微生物具有低浓度促进高浓度抑制的作用, 可影响微生物的数量和多样性, 进而影响土壤中某些酶的活性。高军等^[29]的研究结果显示 DBP 与 DEHP 降低了土壤微生物生物量碳的含量和土壤过氧化氢酶的活性, 其降低幅度随污染浓度的增加而增大; 当土壤中 DEHP 浓度大于或等于 50 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 土壤蛋白酶活性被显著抑制。王志刚等^[30]的研究结果显示低浓度 DMP 对黑土微生物呼吸速率和微生物代谢熵具有促进作用, 而高浓度 DMP 则对其具有抑制作用, 并且抑制效果与 DMP 浓度成正比; 并且黑土微生物丰富度和多样性受到 DMP 污染的抑制, 黑土微生物区系结构和功能代谢菌群数量发生改变, 从而使黑土的生态系统功能受到影响。张颖等^[31]研究认为 DEHP 作为外源污染物进入土壤, 导致细菌、真菌和放线菌三大菌群数量显著下降, 随着时间延长, DEHP 对土壤菌群抑制作用逐渐减弱, 并渐渐恢复到正常水平。王玉蓉等^[32]研究了 DEHP 对土壤过氧化物酶和转化酶活性的影响, 结果发现低浓度处理对土壤过氧化物酶活性以激活作用为主, 而高浓度处理以抑制作用为主, 各浓度处理均显著抑制了转化酶活性, 且浓度越大抑制率越大。庞国飞等^[33]研究结果表明 DEHP 对土壤磷酸酶的抑制效应随浓度的增加逐渐加强, 磷酸酶活性的恢复也受到 DEHP 污染程度的影

响。CHAO 等^[34]发现 DEHP 污染影响土壤中固有的微生物群落,土壤微生物群落结构发生改变。

4 PAEs 对土壤动物的生态毒理效应

污染物对土壤动物生长的影响可直接体现在动物的体重变化上。蚯蚓是土壤生态系统中类群最大的生物,在土壤中普遍存在且对环境污染非常敏感,因此,蚯蚓常常被用作受试生物,用于研究污染物的土壤生态毒理效应。

邻苯二甲酸酯对蚯蚓具有一定的毒性效应,但急性毒性较低,主要体现在生殖系统。沈飞超^[35]采用滤纸接触法和自然土壤法研究了 DMP 对蚯蚓的急性毒性效应,其滤纸接触法 24、48 h 的 LD_{50} 分别为 140.305、130.662 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$;自然土壤法 7、14 d 的 LC_{50} 分别为 2 124.066、1 356.745 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[34]。吴石金等^[36]的试验表明 DMP 暴露会导致土壤中的蚯蚓觅食减少、新陈代谢减低,随着培养时间的延长其体重抑制率变大。蒋重合^[37]研究结果显示 DBP 对蚯蚓的急性毒性较低,毒性效应主要体现在生殖系统,导致蚯蚓环带肿大,充血,甚至溃烂。王艳等^[38]研究了 PAEs 对蚯蚓组织酶活性的影响,结果表明超氧化物歧化酶(SOD)活性在 DMP 和 DEP 诱导下增加,过氧化氢酶(CAT)活性在 DBP 和 DEP 低浓度下诱导高浓度下抑制,而乙酰胆碱酯酶(AChE)活性在 DBP 和 DEP 低浓度下抑制高浓度下诱导。

5 展望

综上所述,PAEs 是一类重要的全球性有机污染物,PAEs 引起的土壤污染现已成为我国农业土壤退化的主要表现形式之一。PAEs 具有较强的内分泌干扰和生殖毒性效应,部分 PAEs 还具有致癌、致畸、致突变作用,且具有一定的生物累积和放大作用,对生态环境和人体健康构成了极大的威胁。因此,加强 PAEs 的土壤生态毒理研究对于全面评估土壤的环境质量,保障农产品安全至关重要。目前,PAEs 的土壤生态毒理学研究已经取得了一定的进展,但仍旧存在一些不足和局限性。

虽然我国土壤 PAEs 污染非常普遍,然而由于其具有降解代谢速率快,低残留的特点,实际土壤环境中 PAEs 的残留量多处于低浓度水平,且往往多种 PAEs 共存。而现有关于 PAEs 的土壤毒理学试验大都采取模拟试验,针对单一的 PAEs 进行,因此,开展多种 PAEs 的联合毒性效应研究以及环境剂量的 PAEs 及其重要代谢产物的生态毒性效应研究,对于更加详尽地理解其对环境的危害具有重要意义。

目前,低浓度环境污染物因其过程复杂、周期性较长以及仍缺少敏感有效的生态毒理指标等原因,相关研究一直尚无较好的进展。随着基因组学与蛋白质组学技术的不断发展和完善,采用这些先进技术研究受污染物胁迫前后受试生物的差异表达基因及蛋白质,找到对污染物敏感的表达基因和蛋白质,不仅能够作为生物标志物用以监测环境污染程度,在微观水平上反映研究区域内环境污染水平,而且也能够从分子水平揭示环境污染物的毒理学机制。因此采用基因组学与蛋白质组学技术探究和评价低浓度 PAEs 的毒性效应,以及对更敏感有效的土壤生态毒理学分子诊断指标的筛选和构建将成为新的研究热点。

参考文献

- [1] WANG J, LUO Y, 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, 180c(3): 265-273.
- [2] GOMEZ-HENS A, AGUILAR-CABALLOS M P. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(11): 847-857.
- [3] WANG J L, XUAN Z, WU W Z. Biodegradation of phthalic acid esters (PAEs) in soil bioaugmented with acclimated activated sludge[J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39: 1837-1841.
- [4] MACKINTOSH C E, MALDONADO J A, IKONOMOU M G, et al. Sorption of phthalate esters and PCBs in a marine ecosystem[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(11): 3481-3488.
- [5] ZENG F, CUI K, XIE Z, et al. Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China[J]. *Environment International*, 2008, 34(3): 372-380.
- [6] WANG P, WANG S L, FAN C Q. Atmospheric distribution of particulate and gas phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1567-1572.
- [7] LIU H, LIANG H, LIANG Y, et al. Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: A case study at Jiangnan plain, central China[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(4): 382-388.
- [8] ZHENG X, ZHANG B T, TENG Y. Distribution of phthalate acid esters in lakes of Beijing and its relationship with anthropogenic activities[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 476-477c: 107-113.
- [9] GAO Y, ZHU L. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1169-1178.
- [10] 曾巧云, 莫测辉, 蔡全英, 等. 菜心对邻苯二甲酸酯(PAEs)吸收途径的初步研究[J]. *农业工程学报*, 2005, 21(8): 137-141.
- [11] 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.
- [12] 赵振华, 许征帆. 北京市大气飘尘和土壤样品中邻苯二甲酸酯的分离鉴定[J]. *环境化学*, 1982(6): 461-466.
- [13] 王明林. 蔬菜大棚中邻苯二甲酸酯分析方法及环境行为的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2007.
- [14] 蔡全英, 莫测辉, 李云辉, 等. 广州、深圳地区蔬菜生产基地土壤中邻

苯二甲酸酯(PAEs)研究[J]. 生态学报, 2005, 25(2): 283-288.

[15] 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.

[16] 张慧芳, 苗艳明, 丁献华, 等. 邻苯二甲酸酯对小麦幼苗生理指标的影响[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(7): 3374-3377.

[17] 陈波, 林建国, 陈清. 水环境中的邻苯二甲酸酯类污染物及其环境行为研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(2): 71-75.

[18] 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.

[19] 刘桂平, 周永春. 我国农业污染的现状及应对建议[J]. 国际技术经济研究, 2006, 9(4): 17-21.

[20] 王晓娟, 金梁, 陈家宽. 环境激素 DBP 对拟南芥试管形态发生的影响[J]. 西北植物学报, 2003, 23(11): 1889-1893.

[21] 王晓娟, 金梁, 陈家宽. 环境激素 DBP 对拟南芥体外培养叶片超微结构的影响[J]. 西北植物学报, 2005, 25(7): 1362-1367.

[22] 张颖, 段淑伟, 王蕾, 等. 黄瓜发育早期对邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)胁迫的亚显微结构及生理响应比较研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(9): 1706-1711.

[23] 蔡玉祺, 汤国才, 王珊龄, 等. 邻苯二甲酸酯对蔬菜幼苗的影响[J]. 农业环境保护, 1994, 13(4): 163-166.

[24] 安琼, 靳伟, 李勇, 等. 酞酸酯类增塑剂对土壤-作物系统的影响[J]. 土壤学报, 1999, 36(1): 118-126.

[25] VIRGIN H I, HOLST A M, MÖRNER J. Effect of di-n-butylphthalate on the carotenoid synthesis in green plants[J]. Physiologia Plantarum, 1981, 53(53): 158-163.

[26] 王诗嘉, 和月强, 叶珊, 等. 邻苯二甲酸二乙基己酯对蚕豆幼苗茎和叶 POD 活性和 MDA 含量的影响[J]. 生态毒理学报, 2010, 5(4): 587-591.

[27] 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.

[28] 牛健康, 沈国明. 冬瓜植株邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯分布研究[J]. 黑龙江农业科学, 2015(2): 102-104.

[29] 高军, 陈伯清. 酞酸酯污染土壤微生物效应与过氧化氢酶活性的变化特征[J]. 水土保持学报, 2008, 22(6): 166-169.

[30] 王志刚, 胡影, 徐伟慧, 等. 邻苯二甲酸二甲酯污染对黑土土壤呼吸和土壤酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(7): 1311-1316.

[31] 张颖, 吴雪峰, 董士嘉, 等. DEHP 对黑土微生物数量及酶活性的影响[J]. 东北农业大学学报, 2015(1): 47-54.

[32] 王玉蓉, 张广才, 张昀, 等. 增塑剂邻苯二甲酸二异辛酯对土壤两种酶活性的影响[J]. 土壤通报, 2012(6): 1405-1408.

[33] 庞国飞, 高习海, 高军. 酞酸酯污染对土壤脲酶与磷酸酶的动态影响[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(36): 18075-18077.

[34] CHAO W L, CHENG C Y. Effect of introduced phthalate-degrading bacteria on the diversity of indigenous bacterial communities during di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) degradation in a soil microcosm[J]. Chemosphere, 2007, 67(3): 482-488.

[35] 沈飞超. DMP 对蚯蚓(*Eisenia fetida*)的毒性效应及蛋白质组学分析[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.

[36] 吴石金, 沈飞超, 胡航. 蛋白质组学技术筛选与鉴定 DMP 胁迫下蚯蚓表皮组织的差异蛋白[J]. 浙江工业大学学报, 2014, 42(2): 1-5.

[37] 蒋重合. 蚯蚓行为及其在环境影响评价中的应用研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2012.

[38] 王艳, 马泽民, 吴石金. 3 种 PAEs 对蚯蚓的毒性作用和组织酶活性影响的研究[J]. 环境科学, 2014, 35(2): 770-779.

Reviews on the Soil Ecotoxicological Effect of Phthalic Acid Esters

GUO Qian¹, HU Xiaojun^{1,2}, LI Yushuang¹, HOU Yongxia¹, SONG Xueying¹

(1. College of Environment/Key Laboratory of Regional Environment and Eco-remediation of Ministry of Education, Shenyang University, Shenyang, Liaoning 110044; 2. Chemical and Environmental Engineering College, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418)

Abstract: Phthalic acid esters was a kind of important global organic pollutants. The research reported that PAEs pollution had become one of the major form of agricultural soil degradation. The paper summarized ecotoxicological effect of the PAEs on plants, microorganisms and the typical soil animal in recent years based on the toxicology researches at home and abroad. It was indicated that the existing problems and the direction of further research. It prospected that the joint toxicity of the PAEs and the selection of the sensitive molecular diagnosis indexes response to the environmental dose of PAEs will be the new research hotspot.

Keywords: phthalic acid esters; soil contamination; ecotoxicological effect