

朱丹尼, 邹胜章, 周长松, 等. 岩溶高原区农业地膜中邻苯二甲酸二乙基己酯的释放及其对覆膜土壤的影响[J]. 岩矿测试, 2019, 38(3): 297 - 304.

ZHU Dan - ni, ZOU Sheng - zhang, ZHOU Chang - song, et al. Release of Di - (2 - ethylhexyl) Phthalate from Agricultural Plastic Film in the Karst Plateau Area and Its Effect on Film - covered Soil[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(3): 297 - 304.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201808150095】

岩溶高原区农业地膜中邻苯二甲酸二乙基己酯的释放及其对覆膜土壤的影响

朱丹尼¹, 邹胜章^{1*}, 周长松¹, 刘菲², 谢浩¹, 卢海平¹

1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 自然资源部/广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004;
2. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘要: 随着邻苯二甲酸酯类(PAEs)增塑剂在塑料大棚、地膜覆盖栽培技术中的广泛应用,我国农业土壤中已普遍存在邻苯二甲酸二乙基己酯(DEHP)污染问题。针对我国中西部岩溶高原区农业土壤中存在的DEHP环境问题,本文选取云南岩溶高原区的红壤及烟草地膜作为研究对象,通过田间试验模拟覆膜土壤环境,并采用气相色谱-质谱分析法检测农膜、土壤介质中DEHP含量,定量研究了地膜中DEHP的释放及其在覆膜土壤中的浓度分布特征。结果表明:覆盖于原状土壤上的地膜,其DEHP释放量最大,均值为13.57mg/kg;覆盖于加生物抑制剂土壤上的地膜,其DEHP释放量略高于未覆土壤地膜,前者DEHP平均值为10.83mg/kg,后者为10.77mg/kg;地膜中DEHP的释放表现为缓慢释放和集中陡升两个释放段,总体释放量随时间的延长而增加。两组覆膜土壤中DEHP的检出浓度范围分别为0.17~3.74mg/kg(原状土)、0.34~4.29mg/kg(加生物抑制剂土壤),在国内外覆膜农田土壤PAEs类化合物检出浓度范围内;土壤中DEHP含量具有随时间呈先增后减的变化规律。相关性分析表明土壤中DEHP主要来自于地膜中DEHP的释放。研究认为在短周期内岩溶高原红壤不会出现DEHP的累积,合理安排农作物的覆膜种植可有效削减土壤的有机污染。

关键词: DEHP; 地膜; 土壤有机污染; 岩溶高原区

要点:

- (1) 揭示了岩溶高原区地膜中DEHP的释放特征。
- (2) 研究了覆膜土壤与地膜中DEHP的作用关系。
- (3) 发现短周期内岩溶高原红壤不会出现DEHP的累积。

中图分类号: O657.63; O623.61 **文献标识码:** A

邻苯二甲酸酯类(PAEs)有机化合物是目前应用最广泛的增塑剂^[1]。PAEs在相应制品中呈游离态,主要依靠氢键和范德华力结合,这样使其极易在

生产、使用和焚化掩埋等过程中释放到水、空气和土壤环境中,从而造成环境污染,影响人类生殖系统发育,并产生肝脏毒性、免疫毒性等毒理作用^[2-6]。近

收稿日期: 2018-08-15; 修回日期: 2019-03-09; 接受日期: 2019-04-09

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0406104); 中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研业务费项目(2002372017024); 广西重点研发计划课题(2018AB37008); 中国地质调查局地质调查项目(121201107000172504)

作者简介: 朱丹尼, 研究实习员, 主要从事岩溶水文地质、岩溶环境地质研究。E-mail: zdanni16@karst.ac.cn。

通信作者: 邹胜章, 研究员, 主要从事岩溶水文环境地质研究。E-mail: zshzh@karst.ac.cn。

年来,随着 PAEs 在工业中的大量使用以及塑料大棚、地膜覆盖栽培技术中的广泛应用,我国农田土壤中已普遍检出 PAEs 类化合物^[7-9]。其中,邻苯二甲酸二乙基己酯(DEHP)是覆膜作物土壤中检测到的最为主要的 PAEs 类污染物^[1]。1997 年美国 EPA 将 DEHP 列为优先控制有毒污染物,欧盟于 2005 年已禁止在儿童玩具、电器和电子设备等产品中使用 DEHP。美国、加拿大、欧洲及亚洲的各环境介质中均有 DEHP 检出^[10]。Zorníková 等^[11]报道了 Moravia 中部土壤 DEHP 浓度低于 0.03 ~ 0.73mg/kg,并发现在土壤耕作层下部(30 ~ 40cm)仍有较高浓度的 DEHP 检出。Brodhagen 等^[12]指出在高强度农业耕植条件下,随着聚乙烯塑料薄膜的大量使用,世界上一些最具生产力的农业土壤正遭受塑料薄膜的污染,进而严重威胁土壤健康和粮食安全。

我国是农业生产大国,塑料大棚、地膜栽培技术应用广泛,农业土壤中 DEHP 浓度要比英国黏土、丹麦农业土壤高出 1 ~ 3 个数量级^[13-14]。2006 年始,由国家生态环境部(原环保部)实施的“全国土壤污染状况调查”,已将土壤中 PAEs 的污染状况作为调查研究内容^[15]。于立红等^[16]研究发现土壤地膜残留量越高,则土壤中 DEHP 浓度越高。张欣等^[17]指出随着地膜使用年限的增加,土壤和烟叶中 PAEs 含量显著增加,且在地膜使用的前 1 ~ 8 年增加更为显著,后期趋于平缓。黄少辉等^[18]研究发现 DEHP 在生物可降解地膜覆盖土壤中的含量最高,已超过美国土壤污染物控制标准。Wang 等^[19]指出农用塑料薄膜是土壤 PAEs 污染的重要来源,并且在集约化蔬菜栽培中使用的农业塑料薄膜可能通过食物链增加人体的健康风险。DEHP 进入环境后,会发生吸附、降解等系列迁移转化过程^[20-22],并被重新分配到固体相、液体相及气体相中,进而再次威胁生态环境健康。

现有研究忽略了地膜中 DEHP 向土壤等环境释放的问题,较少研究地膜 DEHP 的迁移及地膜与土壤 DEHP 的定量相关性。掌握地膜中 DEHP 的释放与覆膜土壤中 DEHP 浓度的定量关系,有利于更充分了解土壤 DEHP 的污染过程。本文针对我国中西部岩溶高原区农业土壤中存在的 DEHP 污染问题,选择云南富源县典型烟草地膜及高原红壤作为研究对象,采用田间试验和气相色谱-质谱分析法,定量研究了地膜中 DEHP 的释放过程及覆膜土壤中 DEHP 的含量分布,以期深入揭示覆膜土壤中 PAEs 类化合物的有机污染过程。

1 实验部分

1.1 试验区概况

试验场地位于云南省富源县后所镇红洞村,海拔 2051m,为典型岩溶高原区,属亚热带高原季风气候,雨热同期,光照时间长、强度大,年平均气温 14℃,年平均降雨量 1332mm,年均日照时数 2093h。本试验周期内(2017 年 9 月—2018 年 1 月)场区气温最低值为 -8.8℃,最高温度为 38.7℃,平均气温为 12.3℃。

1.2 试验设计

试验选取当地农业区广泛应用的黑色烟草专用地膜,及该区典型红壤作为研究对象。试验设置三组处理,分别为覆膜土壤(A组)、加生物抑制剂(硫酸铜)覆膜土壤(B组)、无土壤空白对照地膜(C组)。三组共 20 个区组,A组、B组各 5 个大区,大区面积为 1.0m × 0.5m,每个大区分两次取样;C组 10 个小区,小区面积为 0.5m × 0.5m。A、B 两个小组的土壤深度为 5 ~ 10cm,模拟浅层耕植土厚度。试验组均置于玻璃容器内,统一做密封处理,以避免空气等环境介质中 DEHP 的污染侵入。

试验组均放置于红洞村户外,以模拟岩溶高原区自然光照条件下农业地膜中 DEHP 向农田土壤的迁移释放特征。试验周期为 2017 年 9 月—2018 年 1 月,试验期内采用 WatchDog 1000 数据采集系统对试验槽内的温度和湿度进行了昼夜长期监测。

1.3 样品采集与测试

试验开始后,分别于 15、30、45、60、75、90、105、120、135、150d 采集玻璃槽中的地膜、土壤。清除表层土壤后,将地膜剪成块状装入 100mL 棕色玻璃瓶,密封、4℃避光保存,待送实验室检测。利用四分法采集 1kg 土壤装入 300mL 棕色玻璃瓶中,密封、4℃避光保存,待送实验室检测。地膜及土壤样品均采集一组平行样送检,送检样品严格按照有机物送检要求执行。

样品提取:用电子天平称取 2.0g 地膜,充分剪碎后放入 50mL 容量瓶中,加入 1.0g 无水硫酸钠、20mL 乙酸乙酯,振荡 30min,静置离心,取上清液测试;用电子天平称取 5.0g 土壤,放入 50mL 容量瓶中,加入 1.0g 无水硫酸钠、20mL 乙酸乙酯,振荡 30min,静置离心,取上清液测试。

样品测试:实验室采用 Agilent 6890N/5975 气相色谱-质谱仪(美国 Agilent 公司),DB-5MS UI 熔融石英毛细管色谱柱(30m × 0.25mm × 0.25μm,美国 Agilent 公司),对地膜和土壤的提取液进行

DEHP 分析检测,其检出限为 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

色谱条件:进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,采用不分流进样,进样量 1 μL ^[23],载气为氦气(纯度 99.999%)。升温程序:初始温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 2min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 33min,最后以 300 $^{\circ}\text{C}$ 运行 5min。总运行时间为 38min,溶剂延迟时间为 3min。

1.4 质量控制

以石英砂代替实际样品进行实验,连续分析 3 组 7 个空白加标样品,添加量分别为 2 μg 和 20 μg ,DEHP 的相对标准偏差(RSD)均在 10% 以内,回收率为 81.6%~108%。取 100mL 溶剂在实验室环境下浓缩至 1mL,上机测试 PAEs 的空白值,DEHP 的实验室空白值为 130~160 $\mu\text{g}/\text{L}$,在定量限以下满足测试要求。按照每 20 个样品至少包含 1 个平行样进行测试,平行样相对偏差控制在 30% 以内。另外,对取得的样品 DEHP 测试数据进行异常检查。以样品本底值为参照,对于显著高于农膜本底值和显著低于土壤本底值的数据进行异常剔除。

2 结果与讨论

2.1 试验土壤物理参数

试验土壤为岩溶高原区典型红壤,土壤各参数详见表 1。土壤 pH 为 6.0,偏酸性;有机碳、CaO、MgO、MnO 含量均较低,具酸性土普遍特征。土壤风化程度较高,有机质含量低,阳离子交换量(CEC)亦略偏低;其 Fe₂O₃ 总量相对较高,随着土壤发育程度增加,土壤游离氧化铁含量增加^[24]。

表 1 试验土壤理化参数

Table 1 Physical-chemical characteristics of experimental soils

参数	数值	参数	数值
pH	6.0	MgO ($\times 10^{-2}$)	0.49
CEC (mmol/kg)	13.4	MnO ($\times 10^{-2}$)	0.16
有机碳 ($\times 10^{-2}$)	1.45	TFe ₂ O ₃ ($\times 10^{-2}$)	16.58
CaO ($\times 10^{-2}$)	0.44	H ₂ O ⁻ ($\times 10^{-2}$)	3.43

土壤酸化是伴随土壤发生和发育的一个自然过程^[25]。强烈的淋溶作用使红壤中的可溶性盐和土壤表面交换性盐基阳离子被大量淋失,H⁺取代土壤表面的阳离子交换位,产生交换性酸,导致土壤酸化^[26]。研究区土壤总体表现为贫钙镁、富铁铝的特征。

2.2 地膜中 DEHP 的释放特征

自然条件下,地膜中 DEHP 可通过迁移、降解两

大过程向外部介质释放^[2,20]。迁移途径主要包括向空气中的挥发、向液体中的浸出及向固体中的迁出^[20],实为物理过程,即污染物在浓度梯度下向周边环境扩散;降解作用主要有 DEHP 的水解、光解作用及生物降解^[2],污染物向其他物质发生转化,为化学变化过程。本试验中各组地膜均放置于密闭玻璃槽内,不存在水解作用,因此地膜中 DEHP 的释放途径主要为向空气中的挥发、向土壤环境的迁出及光解和生物降解作用。

2.2.1 三组处理下地膜中 DEHP 释放量比较

表 2 列出了不同时间段内试验地膜中 DEHP 的残留量和释放量水平。可见在“1.2 试验设计”的 A、B、C 三种不同处理方式下,地膜中 DEHP 残留量均呈下降趋势,DEHP 的释放量则均表现为上升特征。其中,A 组处理下 DEHP 的残留量最小,释放量最高,为 13.57mg/kg;B 组和 C 组中 DEHP 的平均残留浓度相当,但 B 组 DEHP 的释放量略高于 C 组,分别为 10.83mg/kg、10.77mg/kg。结果表明原状土壤条件有利于地膜中 DEHP 的释放。

表 2 地膜中 DEHP 浓度

Table 2 DEHP concentrations in plastic films

采样 时间(d)	A 组(mg/kg)		B 组(mg/kg)		C 组(mg/kg)	
	残留量	释放量	残留量	释放量	残留量	释放量
15	15.04	9.93	16.53	8.44	19.98	4.99
30	16.73	8.24	15.91	9.06	-	-
45	15.60	9.37	-	-	-	-
60	17.29	7.68	20.63	4.34	23.70	1.27
75	15.02	9.95	-	-	21.58	3.39
90	15.22	9.75	21.25	3.72	-	-
105	5.52	19.45	10.74	14.23	11.98	12.99
120	4.94	20.03	6.55	18.42	6.07	18.9
135	4.63	20.34	11.85	13.12	9.01	15.96
150	4.00	20.97	9.64	15.33	7.06	17.91
平均值	11.40	13.57	14.14	10.83	14.20	10.77
标准差	5.76	5.76	5.29	5.29	7.38	7.38

注:“-”表示无可利用的数据。

分析地膜中 DEHP 的释放途径可以看出,A 组处理下地膜中 DEHP 的释放途径最广,包括向空气的挥发、向土壤颗粒的迁出,以及光解和土壤微生物降解作用;B 组处理中 DEHP 的释放途径主要为向空气的挥发、向土壤颗粒的迁出和光解作用;而 C 组 DEHP 的释放途径仅有向空气的挥发和光解作用。同等光照、温度等气候条件下,自然是 A 组地膜中 DEHP 的释放量最高。对比表明,覆盖于原状土壤之上的地膜,土壤颗粒及微生物环境有利于

DEHP的迁移释放,土壤微生物参与自然条件下地膜中DEHP的降解过程,且起到促进作用。另外,相比于未暴露于土壤中的地膜而言,暴露于土壤中的地膜其DEHP的迁移降解程度更大,环境影响更深。现今普遍应用的覆膜种植技术中存在较大的邻苯二甲酸类有机物污染风险,地膜中DEHP等邻苯二甲酸类化合物的大量释放,可造成土壤、大气等环境介质的污染^[27]。

2.2.2 三组处理下地膜中DEHP释放规律

由表2可以看出,随着试验时间的延长,地膜中DEHP释放量总体呈上升趋势。由图1可以看出,在地膜自然老化的过程中,地膜中DEHP的释放存在两个阶段,分别为缓慢释放段和集中陡升段。其中,0~90d为第一阶段,该阶段地膜中DEHP呈低水平、缓慢释放特征,DEHP的残留量相对较高。90~105d期间,地膜中DEHP的释放量呈现阶梯状陡升,后至150d均维持在一定水平。此90~150d则为地膜DEHP释放的第二阶段,该阶段经历了90~105d间的短期集中释放,之后地膜中DEHP的残留量较低。DEHP在90~105d间集中大量释放,可能与该时间段内试验场区长期无雨,光照充足、气温较高有关。研究表明,温度升高可增加塑料制品中邻苯二甲酸酯向外部环境的迁移量^[28];增加光强则有利于水环境中邻苯二甲酸酯类有机物的光降解作用^[29]。

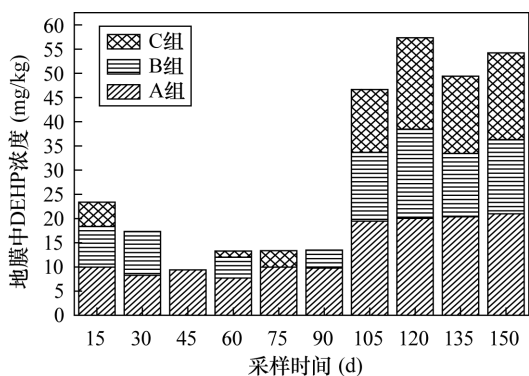


图1 地膜中DEHP含量随时间变化的柱状图

Fig. 1 Histogram of DEHP concentrations with time in plastic films

2.3 土壤中DEHP含量及变化特征

A、B两组土壤中DEHP的含量存在明显差异,B组土壤中DEHP的含量略高于A组。在150d的覆膜周期内,A组处理土壤中DEHP的检出浓度在0.17~3.74mg/kg之间,检出平均值为2.00mg/kg;B组处理土壤中DEHP的检出浓度在0.34~4.29mg/kg之间,平均值为2.25mg/kg。本研究覆膜

土壤中DEHP检出浓度在国内外土壤PAEs类化合物的含量范围内^[30]。A组地膜DEHP的释放量高于B组,理论上其向土壤的迁移量亦应高于B组,可实际却是A组土壤中DEHP浓度略低。出现这种现象的主要原因是,A组土壤为原样土,而B组土壤添加生物抑制剂,微生物活性显著低于前者;土壤微生物参与DEHP的生物降解作用,促进了土壤中DEHP的自然降解^[22],从而导致A组土壤DEHP的含量低于B组。

由图2可知,土壤中DEHP含量随时间的延长呈现先增后减的特征。在试验的前60d内,土壤中DEHP浓度表现为逐渐增高的趋势,A组土壤DEHP的增长速率约0.036mg/(kg·d),B组的增长速率约0.02mg/(kg·d);60d后,其浓度逐渐降低,呈两个梯状下降过程。60~90d,A、B两组土壤DEHP含量较试验前期均减少近50%;90~150d,土壤中DEHP含量较低,浓度变化相对稳定,浓度基本维持在1.0mg/kg以下。由地膜向土壤迁移的DEHP,一般存在于土壤表层;加之试验红壤有机质、CEC值较低,不利于DEHP的吸附^[31],则进入土壤表层的DEHP易通过挥发作用向大气扩散。另外,试验后期地膜释放DEHP的速率也愈来愈低,土壤DEHP在微生物、光照等作用下逐渐降解,从而出现DEHP浓度随时间呈逐渐降低的变化特征。

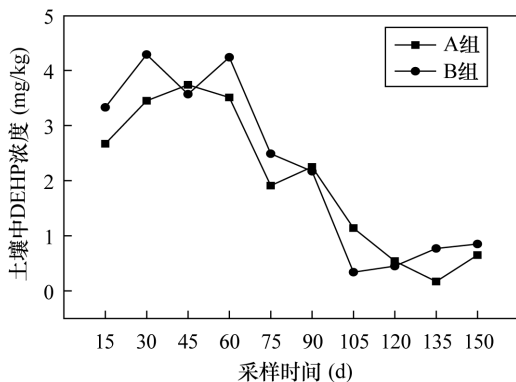


图2 土壤中DEHP浓度随时间的变化曲线

Fig. 2 Variation curves of DEHP concentrations with time in soils

综上所述,短周期内DEHP在高原红壤中的累积效应不显著,DEHP会在生物降解、光解等作用下自然降解或在浓度梯度作用下向大气等周边环境扩散^[20]。该效应减小了土壤中DEHP的有机污染,但DEHP向周围环境介质的迁移又增加了大气、水体等有机污染的风险。

2.4 地膜中 DEHP 残留量与土壤 DEHP 的相关分析

为研究地膜对土壤环境的影响,比较 A、B 两组处理下地膜和土壤中 DEHP 浓度关系发现,两者存在明显的正相关,地膜和土壤中 DEHP 浓度随时间的变化趋势基本一致(图 3)。选取数据稳定性较好的 A 组数据进行相关性分析,将地膜中 DEHP 值与土壤中 DEHP 值进行线性拟合,相关系数 $R^2 = 0.855$,呈极显著相关。相关性分析表明土壤中 DEHP 来源于地膜的释放。塑料薄膜的稳定性相对较差,PAEs 类有机物质易从塑料地膜中渗出,并且在地膜老化、腐烂的过程中不断向土壤环境释放 PAEs 类物质^[30-32]。王晓南等^[9]指出农用塑料薄膜的大量使用是 DEHP 进入土壤的一个重要途径,随着地膜的老化、破碎,致使其中的 DEHP 进入土壤环境。

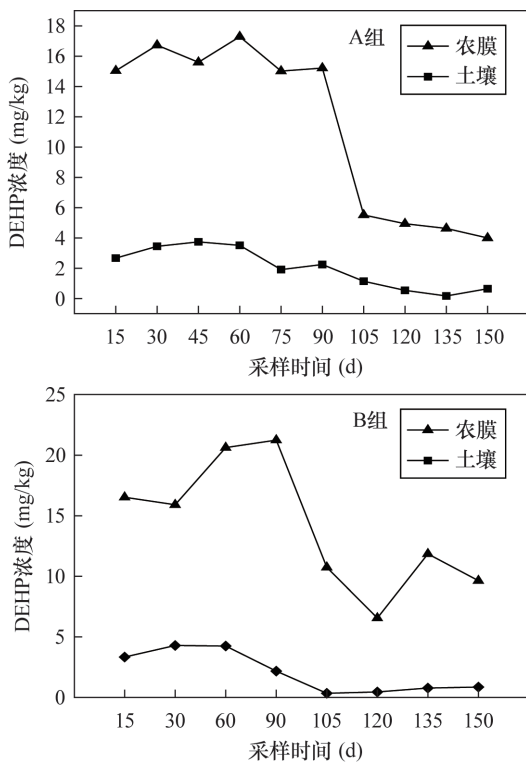


图3 地膜和土壤中 DEHP 含量变化比较

Fig. 3 Comparison of DEHP content in plastic films and soils

3 结论

本文以云南高原区红壤及烟草专用地膜为研究对象,采用田间试验及气相色谱-质谱分析法,通过三组对比试验定量研究了地膜中 DEHP 的释放及其在土壤介质中的含量分布特征,初步掌握了 DEHP 的释放规律以及地膜与土壤间 DEHP 的相互关系。覆盖于原状土壤之上的地膜,其 DEHP 的平均释放

浓度最高;地膜中 DEHP 的释放过程表现为缓慢释放段和集中陡升段两个阶段,释放量随时间的延长而增加。而土壤中 DEHP 主要来自于地膜的释放,DEHP 在土壤中的含量与地膜的释放量及土壤微生物等因素相关,总体表现为地膜释放量越高则土壤中 DEHP 含量越高,而土壤微生物有利于 DEHP 的生物降解。实验周期内,DEHP 在土壤中的分布表现出随时间变化呈先增后减的特征,表明短周期内地膜释放的 DEHP 不会在高原红壤中出现累积效应。该研究结果将为高原农业区合理开展覆膜种植技术及土壤有机污染防治提供科学指导。

4 参考文献

- [1] 张海光,孙国帅,孙磊,等.典型覆膜作物土壤中邻苯二甲酸酯污染的初步研究[J].中国环境监测,2013,29(4):60-63.
Zhang H G, Sun G S, Sun L, et al. Preliminary study on phthalic acid esters pollution of typical plastic mulched crops soils [J]. Environmental Monitoring in China, 2013, 29(4): 60-63.
- [2] 于晓章,乐东明,任燕飞.邻苯二甲酸酯在环境中的降解机制[J].生态科学,2015,34(4):180-187.
Yu X Z, Yue D M, Ren Y F. Possible mechanisms involved in degradation of phthalic acid esters in the environment [J]. Ecological Science, 2015, 34(4): 180-187.
- [3] 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].给水排水,2006,32(3):19-22.
Zheng X Y, Zhou Y W, Wang J A. Study on phthalate in municipal wastewater treatment plant [J]. Water & Wastewater Engineering, 2006, 32(3): 19-22.
- [4] Charles A S, Peterson D R, Parkerton T F. The environmental fate of phthalate esters: A literature review [J]. Chemosphere, 1997, 35(4): 667-749.
- [5] Guyton K Z, Chiu W A, Bateson T F, et al. A reexamination of the PPAR- α activation mode of action as a basis for assessing human cancer risks of environmental contaminants [J]. Environmental Health Perspectives, 2009, 117(11): 1664-1672.
- [6] Swan S H. Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans [J]. Environmental Research, 2008, 108(2): 177-184.
- [7] 王凯荣,崔明明,史衍玺.农业土壤中邻苯二甲酸酯污染研究进展[J].应用生态学报,2013,24(9):2699-2708.

- Wang K R, Cui M M, Shi Y X. Phthalic acid esters (PAEs) pollution in farmland soils: A review [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2013, 24 (9): 2699 - 2708.
- [8] 赵胜利, 杨国义, 张天彬, 等. 珠三角城市群典型城市土壤邻苯二甲酸酯污染特征[J]. 生态环境学报, 2009, 18(1): 128 - 133.
- Zhao S L, Yang G Y, Zhang T B, et al. Characteristics of phthalic acid esters in soils in typical cities of Pearl River Delta[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, 18 (1): 128 - 133.
- [9] 王晓南, 张瑜, 王婉华, 等. 邻苯二甲酸二乙基己酯 (DEHP) 污染及其毒性研究进展[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(3): 135 - 150.
- Wang X N, Zhang Y, Wang W H, et al. Environmental pollution and toxicity of DEHP [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(3): 135 - 150.
- [10] Gobas F A P C, Otton S V, Tupper - Ring L F, et al. Chemical activity - based environmental risk analysis of the plasticizer di - ethylhexyl phthalate and its main metabolite mono - ethylhexyl phthalate [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2017, 36(6): 1483 - 1492.
- [11] Zorníková G, Jarošová A, Hřivná L. Distribution of phthalic acid esters in agricultural plants and soil [J]. Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis, 2011, 31(3): 233 - 237.
- [12] Brodhagen M, Goldberger J R, Hayes D G, et al. Policy considerations for limiting unintended residual plastic in agricultural soils [J]. Environmental Science & Policy, 2017, 69: 81 - 84.
- [13] 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: 1336 - 1344.
- [14] Vikelsøe J, Thomsen M, Carlsen L. Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils [J]. Science of the Total Environment, 2002, 296: 105 - 116.
- [15] 张小辉, 王晓雁. 气相色谱 - 质谱联用法测定土壤中邻苯二甲酸酯类增塑剂 [J]. 岩矿测试, 2010, 29(5): 531 - 534.
- Zhang X H, Wang X Y. Determination of phthalate ester plasticizer in soils by gas chromatography - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29 (5): 531 - 534.
- [16] 于立红, 于立河, 王鹏. 地膜中邻苯二甲酸酯类化合物及重金属对土壤 - 大豆的污染 [J]. 干旱地区农业研究, 2012, 30(1): 43 - 47.
- Yu L H, Yu L H, Wang P. Pollution by phthalic acid esters and heavy metals in plastic film in soil - soybean system [J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2012, 30(1): 43 - 47.
- [17] 张欣, 李志涛, 陈秋实, 等. 地膜使用年限对遵义市烟田土壤和烟叶邻苯二甲酸酯累积的影响 [J]. 应用生态学报, 2018, 29(10): 3311 - 3318.
- Zhang X, Li Z T, Chen Q S, et al. Effects of mulching duration on PAEs accumulation in soil and tobacco leaves in Zunyi, China [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2018, 29(10): 3311 - 3318.
- [18] 黄少辉, 李俊良, 金圣爱. 不同材质地膜对花生产量及土壤中增塑剂含量的影响 [J]. 作物杂志, 2015 (3): 139 - 141.
- Huang S H, Li J L, Jin S A. Effects of different mulch films on peanut yield and PAEs pollution in soil [J]. Crops, 2015(3): 139 - 141.
- [19] Wang J, Luo Y G, 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: 265 - 273.
- [20] 徐杨, 熊英, 郭少云. 软质 PVC 制品中增塑剂迁移带来的问题及应对 [J]. 化学进展, 2015, 27(2 - 3): 286 - 296.
- Xu Y, Xiong Y, Guo S Y. Issues caused by migration of plasticizers from flexible PVC and its countermeasures [J]. Progress in Chemistry, 2015, 27(2 - 3): 286 - 296.
- [21] 夏凤毅, 郑平, 周琪, 等. 邻苯二甲酸酯化合物生物降解性与其化学结构的相关性 [J]. 浙江大学学报 (农业与生命科学版), 2004, 30(2): 141 - 146.
- Xia F Y, Zheng P, Zhou Q, et al. Relationship between quantitative structure and biodegradability for phthalic acid ester compounds [J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Sciences), 2004, 30(2): 141 - 146.
- [22] Carrara S M, Morita D M, Boscov M E. Biodegradation of di(2 - ethylhexyl) phthalate in a typical tropical soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 197(24): 40 - 48.
- [23] 朱洪, 刘静, 焦晗涛, 等. 基于 SEM - EDS 及 GC - MS 技术研究有机氯分子结构对零价铜脱氯机制的影响 [J]. 岩矿测试, 2015, 34(2): 169 - 175.
- Zhu H, Liu J, Jiao H T, et al. Effect of molecular structure in chlorinated organic compounds on zero - valent copper degradation mechanism based on SEM - EDS and GC - MS techniques [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(2): 169 - 175.
- [24] Li J Y, Xu R K, Zhang H. Iron oxides serve as natural anti - acidification agents in highly weathered soils [J]. Journal of Soils and Sediments, 2012, 12(6): 876 - 887.

- [25] Krug E C, Frink C R. Acid rain on acid soil: A new perspective[J]. *Science*, 1983, 221(4610): 520–525.
- [26] 徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. *土壤*, 2015, 47(2): 238–244.
Xu R K. Research progresses in soil acidification and its control[J]. *Soils*, 2015, 47(2): 238–244.
- [27] Chen Y S, Wu C F, Zhang H B, et al. Empirical estimation of pollution load and contamination levels of phthalate esters in agricultural soils from plastic film mulching in China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 70: 239–247.
- [28] 柴超, 葛蔚, 鞠婷, 等. 不同温度下邻苯二甲酸酯从塑料包装向鲜肉和食用油中的迁移[J]. *食品科学*, 2014, 35(10): 297–303.
Chai C, Ge W, Ju T, et al. Migration of phthalic acid esters from plastic packaging to meat and edible oil at different temperatures[J]. *Food Science*, 2014, 35(10): 297–303.
- [29] 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.
- Li H T, Huang S L. Distribution and transformation of phthalate esters in aqueous environment [J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2006, 28(11): 853–858.
- [30] Lü H X, Mo C H, Zhao H M, et al. Soil contamination and sources of phthalates and its health risk in China: A review [J]. *Environmental Research*, 2018, 164: 417–429.
- [31] 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.
Cui X H, Li B H, Chen H H, et al. A review of phthalic acid esters contamination and sorption in soil and sediment, China [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(2): 472–479.
- [32] 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.
An Q, Jin W, Li Y, et al. Effect of PAEs plasticizers on soil-crop system [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(1): 118–126.

Release of Di – (2 – ethylhexyl) Phthalate from Agricultural Plastic Film in the Karst Plateau Area and Its Effect on Film – covered Soil

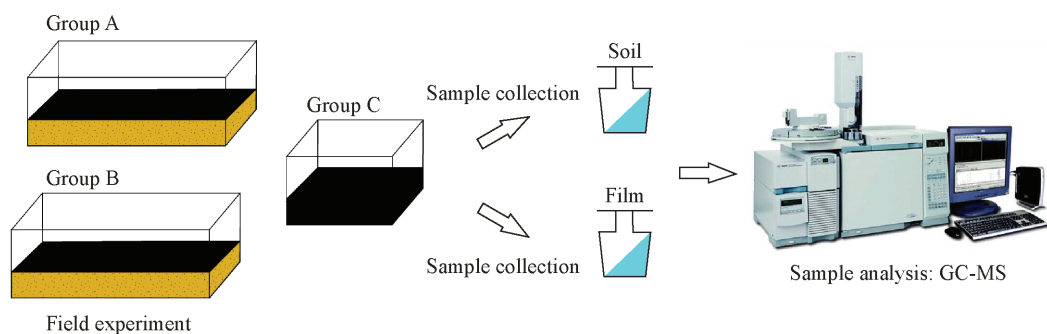
ZHU Dan – ni¹, ZOU Sheng – zhang^{1*}, ZHOU Chang – song¹, LIU Fei², XIE Hao¹, LU Hai – ping¹

(1. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences; Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of National Resources, Guilin 541004, China;

2. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The release characteristics of DEHP from plastic film were revealed in the Karst Plateau area.
- (2) The relationship between film – covered soil and DEHP in film was studied.
- (3) DEHP accumulation in red soil of the Karst Plateau did not occur within a short period.



ABSTRACT

BACKGROUND: With the wide application of PAEs in plastic greenhouse and plastic film mulching cultivation techniques, the pollution of diethylhexyl phthalate (DEHP) in agricultural soils has become widespread in China.

OBJECTIVES: To quantitatively reveal the release of DEHP from plastic film and the distribution characteristics of DEHP concentration in mulched soil, red soil and tobacco films in the Yunnan Karst Plateau.

METHODS: Field experiments were conducted to simulate the mulched soil environment, and the DEHP contents in agricultural film and soil media were determined by Gas Chromatography – Mass Spectrometry.

RESULTS: The maximum release of DEHP from plastic film cover in undisturbed soil was 13.57mg/kg. The average DEHP (10.83mg/kg) released from plastic film covered with biological inhibitors was slightly higher than that from uncovered soil (10.77mg/kg). The releases of DEHP from plastic film included two stages of slow release and concentrated steep increase. The total release increased with time. DEHP concentrations in undisturbed soil ranged from 0.17 to 3.74mg/kg and those in soil with biological inhibitors ranged from 0.34 to 4.29mg/kg. The DEHP levels were within the detection concentration range of phthalate esters (PAEs) in mulched farmland soil at home and abroad. The contents of DEHP in soils increased first and then decreased with time.

CONCLUSIONS: DEHP in soil mainly comes from the release of DEHP in plastic film. It is concluded that DEHP does not accumulate in red soils of the Karst Plateau within a short period. Reasonable arrangement of crop mulching can effectively reduce organic pollution in soil.

KEY WORDS: DEHP; plastic films; soil organic pollution; Karst plateau area