

袁 丽, 刘彦爱, 程金金, 等. 上海青对土壤邻苯二甲酸二丁酯的富集及毒性响应特征[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(1): 204-210.
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2019.01.029

上海青对土壤邻苯二甲酸二丁酯的富集及毒性响应特征

袁 丽^{1,2}, 刘彦爱^{1,2}, 程金金², 余向阳², 朱 宏², 孙 星²

(1. 江苏大学食品与生物工程学院, 江苏 镇江 212013; 2. 江苏省农业科学院农产品质量安全与营养研究所, 江苏 南京 210014)

摘要: 本研究以上海青为研究对象, 通过盆栽试验分析土壤中邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 在上海青可食部位的富集情况及其对上海青抗氧化酶活性及丙二醛 (MDA) 含量的影响, 以揭示土壤 DBP 对上海青的食品安全风险及生态毒性效应。结果表明: 上海青可食部位 DBP 含量随土壤 DBP 质量浓度增加而增加, 其富集系数为 3.47~5.48, 对 DBP 具有较强的生物富集作用; 根据美国国家环保局规定的人体经口摄入 DBP 的参考剂量, 当土壤 DBP 质量浓度高于 1.22 mg/kg 时, 种植的上青存在潜在的食品安全风险; 此外, DBP 胁迫导致上海青的 MDA 含量, 过氧化物酶 (POD) 和总超氧化物歧化酶 (T-SOD) 活性不同程度地升高。其中, 上海青的 POD 活性受 DBP 影响最大, 其 10% 效应质量浓度值 (EC_{10}) 和 50% 效应质量浓度值 (EC_{50}) 值分别为 0.32 mg/kg 和 0.71 mg/kg。

关键词: 邻苯二甲酸二丁酯; 上海青; 富集; 抗氧化酶; 丙二醛

中图分类号: S636.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2019)01-0204-07

Enrichment characteristics and ecotoxic responses of *Brassica chinensis* L. to di-n-butyl phthalate

YUAN Li^{1,2}, LIU Yan-ai^{1,2}, CHENG Jin-jin², YU Xiang-yang², ZHU Hong², SUN Xing²

(1. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. Institute of Food Safety and Nutrition, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: In order to reveal the food safety risks and ecotoxic effects of soil di-n-butyl phthalate (DBP) on *Brassica chinensis* L., the pot experiment was conducted to analyze the accumulation of soil DBP in the edible part of *Brassica chinensis* L. and the effects of soil DBP on antioxidant enzyme activities and malondialdehyde (MDA) content of *Brassica chinensis* L.. The results showed that DBP concentration in the edible part of *Brassica chinensis* L. increased with the increase of soil DBP concentration. The bioaccumulation factors (BCF) of DBP in the edible part of *Brassica chinensis* L. ranged from 3.47 to 5.48. According to the reference dose for intake of DBP set by the US EPA, when the concentration of DBP in the soil was higher than 1.22 mg/kg, the *Brassica chinensis* L. had potential food safety risks for human health. In addition, the MDA content, peroxidase (POD) activity and total superoxide dismutase (T-SOD) activity of *Brassica chinensis* L. increased in varying degrees under all DBP treatments. Soil DBP showed the greatest ecotoxic effect on POD activity of *Brassica chinensis* L., the 10% effect concentration (EC_{10}) and 50% effect concentration (EC_{50}) values for the POD activity were 0.32 mg/kg and 0.71 mg/kg, respectively.

Key words: di-n-butyl phthalate; *Brassica chinensis* L.; enrichment; antioxidant enzymes; malondialdehyde

收稿日期: 2018-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41601542)

作者简介: 袁 丽 (1978-), 女, 山东青州人, 硕士, 副教授, 从事食品

加工与营养研究。 (E-mail) yuanli24@163.com

通讯作者: 余向阳, (E-mail) yuxy@jaas.ac.cn

邻苯二甲酸二丁酯 (Di-n-butyl phthalate, DBP)

是一种常见的邻苯二甲酸酯(Phthalic acid esters, PAEs)化合物,主要用作塑料制品增塑剂、染料溶剂、橡胶助剂等^[1]。由于大气沉降^[2],污水灌溉^[3],污泥农用^[4-5]以及肥料和农膜的使用^[6-8]等因素,DBP已成为土壤中最常被检出的有机污染物之一^[9]。据调查,中国多数农业土壤中的DBP含量已达到0.01~1.00 mg/kg^[10-12],显著高于英国、丹麦、荷兰等国家^[2,13-14]。土壤DBP不仅影响土壤质量,导致土壤酶活性和微生物多样性降低^[15-16],危害作物生长和农产品品质^[17-18],还可通过食物链途径危害人体健康。其对人体健康的危害主要表现为可在极低的浓度下导致人的内分泌紊乱,并具有致畸性、致突变性和生殖毒性^[19-20]。为此,美国国家环保局(U. S. environmental protection agency, USEPA)已将其列为优先控制污染物和内分泌干扰物^[21]。

蔬菜是人类膳食的重要组成部分,其质量安全直接影响到人体健康。大量研究结果表明,蔬菜对土壤DBP具有吸收累积效应,且累积量与土壤DBP含量呈正相关^[22-24]。目前国内外并没有食品中PAEs含量控制标准,欧洲经济共同体食品科学委员会警告,人体对PAEs化合物的摄入总量不得超过0.30 mg/(kg·d),US EPA指出,人体经口摄入的DBP最大参考剂量为0.01 mg/(kg·d),调查数据显示,中国局部地区蔬菜DBP含量已经达到了1.000 mg/kg,有的甚至高达17.147 mg/kg,远高于美国和欧洲的建议标准,存在较大的人体健康风险^[25-27]。部分蔬菜可食用部位对土壤DBP的富集系数大于1,表现出较强的对土壤DBP的富集能力。此外,有研究结果表明,不同种类蔬菜或同类蔬菜的不同品种对DBP的吸收和富集程度存在差异^[28]。上海青作为消费量较大的一种蔬菜,其质量安全问题备受关注。然而,上海青对土壤DBP的吸收累积特征鲜见报道。

DBP进入蔬菜体内还可能对蔬菜产生毒性效应。例如辣椒叶片经DBP处理后其上皮细胞萎缩,细胞内叶绿体量和体积变小,基粒严重退化,其他细胞器也出现类似退化现象^[29];杜娜^[30]的研究结果表明,DBP会抑制黄瓜种子萌发,导致黄瓜叶片过氧化损伤和抗氧化酶活性发生变化,造成黄瓜叶片超微结构毒性损伤,并严重影响其果实品质;曾晨等^[31]研究发现DBP对秋茄幼苗叶绿素含量有促进作用,随DBP浓度升高,秋茄幼苗叶片的丙二醛

(MDA)含量增加,过氧化氢酶(CAT)、超氧化物歧化酶(SOD)以及过氧化物酶(POD)活性先上升后下降。研究发现,小白菜、油菜等叶菜类蔬菜在受到污染物胁迫时其抗氧化酶具有灵敏的响应^[32-34]。然而,多数现有研究仅对DBP污染产生的毒性效应进行现象描述,并未对DBP与蔬菜生理指标之间的剂量-效应关系进行定量研究,也未求解出相应的生态毒理学参数,如 EC_{10} (10%效应质量浓度)和 EC_{50} (50%效应质量浓度),用于指导土壤DBP污染的生态风险评估。

因此,本研究通过盆栽试验,分析土壤中不同浓度DBP污染对上海青吸收累积DBP、抗氧化酶活性及MDA含量的影响。并应用数学模型对土壤DBP含量与上海青抗氧化酶活性及MDA含量之间的剂量效应关系进行拟合,求解出生态毒理参数 EC_{10} 和 EC_{50} ,旨在为准确评估土壤DBP对上海青的食品安全风险及生态风险提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试蔬菜品种:上海青(*Brassica chinensis* L.),其种子(发芽率 $\geq 85\%$)购自江苏省农业科学院明达种子公司。

供试土壤为取自江苏省农业科学院试验基地的黄棕壤,土壤的基本理化性质为:pH值7.28,有机质12.830 g/kg,阳离子交换量16.6 cmol/kg,全氮0.045 g/kg,速效磷22.2 mg/kg,速效钾83.0 mg/kg。土样采自表层0~20 cm,过2 mm筛并去除植物根系后,放置于4℃冷库中保存备用。在试验前7 d,将土壤含水量调节至田间最大持水量的50%,置于25℃的培养箱中预培养,以恢复土壤微生物的活性。

试剂:DBP(纯度 $\geq 99.4\%$)标准品购自德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司,乙腈(HPLC,德国MERCK公司产品),丙酮(分析纯,南京宁试化学试剂有限公司产品),无水硫酸镁(分析纯)与氯化钠(分析纯)购自西陇化工股份有限公司,使用前在马弗炉中450℃烘烤2~4 h,放在玻璃器皿中冷却后置于干燥器中备用,乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)、石墨化炭黑(GCB)购自上海安谱生物科技有限公司。为了降低其他来源DBP污染,试验中避免使用塑料制品,所有玻璃器皿使用前均用超纯水、丙酮多次清

洗,烘干待用。

仪器:HP-6890 气相色谱仪,带 FID 检测器,美国安捷伦公司产品;Talboys 数显型多管式旋涡混合器,上海安谱试验科技股份有限公司产品;Alpha1-2LDplus 真空冷冻干燥机,德国 CHRIST 公司产品;a-1506 紫外可见分光光度计,上海奥析科学仪器有限公司产品。

1.2 试验处理

1.2.1 土壤 DBP 的老化 根据中国土壤 DBP 污染现状以及 US EPA 土壤 DBP 污染控制标准,试验由低到高设 5 个 DBP 质量浓度处理,以 DBP1~DBP5 表示,以不添加 DBP 的土壤作为对照(CK),重复 4 次。DBP 以丙酮溶液的形式按预设浓度喷洒于土样中,CK 组喷洒相应量的丙酮。将土样置于通风橱中,待丙酮挥发完全后充分搅拌均匀,调节含水量至田间最大持水量的 50%,置于玻璃保鲜盒中。25 ℃ 黑暗条件下恒温培养,每天补充损失的水分。每周取样测定 DBP 含量,待土壤 DBP 含量稳定后,移栽上海青幼苗。

1.2.2 盆栽试验 挑选长势一致的带有 3 片真叶的上海青幼苗,每盆移栽 6 棵。移栽后,置于人工光照培养室内,并在 (25 ± 1) ℃、光周期为 12 h 光/12 h 暗、光照度为 $100 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 的条件下培养。每天用不含 DBP 的 Hoagland 营养液浇灌,保持水分稳定。移栽 30 d 后采集上海青可食部分。蔬菜样品用自来水和去离子水洗净、揩干,剪碎混匀后,取一部分新鲜蔬菜样品进行匀浆,立即测定抗氧化酶活性和 MDA 含量。剩余蔬菜样品冷冻干燥后粉碎至 60 目, -20 ℃ 保存,用于 DBP 含量的测定。

1.3 分析方法

1.3.1 DBP 含量的测定 土壤样品的前处理参照魏丽琼等^[35]的方法并稍作修改。准确称取 2.0 g 土样于 50 ml 玻璃离心管中,先加入 2 ml 的超纯水,涡旋 1 min,然后加入 5 ml 乙腈,于多管式旋涡混合器上涡旋 5 min,然后再加入 2.0 g 无水硫酸镁和 0.5 g 氯化钠,立即涡旋 1 min。随后离心管 4 000 r/min 离心 5 min,最后取上清液 1 ml 过 0.22 μm 有机系滤膜,GC(气相色谱)测定分析。

蔬菜样品的前处理参照李晓贝等^[36]的方法并稍作修改。准确称取蔬菜样品 5.0 g 于 50 ml 玻璃离心管,加入 5 ml 超纯水涡旋 1 min,然后加入 10 ml 乙腈,摇床震荡 30 min 进行提取,随后加入 2.0 g

氯化钠,立即涡旋 1 min,4 000 r/min 离心 5 min,取 2 ml 上清液于具塞玻璃试管,并加入 50 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA 和 30 mg GCB,涡旋 1 min,取上清液 1 ml 过 0.22 μm 有机系滤膜,GC 测定分析。

1.3.2 GC 分析与质量控制 气相色谱柱为 DB-1701 毛细管柱(30.0 m \times 320.0 μm \times 0.2 μm),检测器为 FID 检测器,温度 250 ℃,载气为纯度>99.99% 的高纯氮气,进样口温度 250 ℃,柱温箱程序升温:初始温度 120 ℃,保持 1 min,以 20 ℃/min 升到 180 ℃,5 ℃/min 升到 250 ℃,15 ℃/min 升到 280 ℃,保持 2 min,柱流量 1.0 ml/min,进样量 1.0 μl ,不分流进样。

准确配制 DBP 标准溶液并进行气相分析,得到标准曲线的回归系数为 0.999 9,线性相关度较高。为验证方法的准确性,样品测定前进行添加回收率试验。取一定量的土壤和上海青样品加入 DBP 标准溶液,使 DBP 浓度分别为 0.1 mg/kg、1.0 mg/kg 和 10.0 mg/kg,按方法 1.3.1 的提取方法得到土壤和上海青的回收率在 82.5%~106.1%,符合微量分析的要求。

1.4 上海青抗氧化酶活性及 MDA 含量测定

MDA 含量、T-SOD(总超氧化物歧化酶)活性和 POD 活性测定采用南京建成生物工程研究所生产的植物丙二醛(MDA)测试盒(A003-3)、总超氧化物歧化酶(T-SOD)测试盒(A001-1)和过氧化物酶(POD)测试盒(A048-3)。

1.5 数据处理

数据使用 SPSS19.0 软件进行差异显著性分析,图、表用 Origin Pro 2015 及 Excel 2013 进行绘制。利用 Origin Pro 2015 对 DBP 与上海青抗氧化酶活性及 MDA 含量之间的剂量-效应关系进行拟合,剂量-效应方程的表达式为: $Y = A_1 + (A_2 - A_1) / [1 + 10^{(\lg x_0 - x)p}]$,并根据该方程求出 EC_{10} 和 EC_{50} 值,其中 Y 为上海青抗氧化酶与丙二醛指标的实际值, x 为 DBP 含量, A_1 、 A_2 、 x_0 、 p 为拟合参数, EC_{10} 和 EC_{50} 由拟合方程求出,分别为 10% 和 50% 效应质量浓度。

2 结果与分析

2.1 上海青对 DBP 的累积及生物富集作用

由表 1 可知,随着土壤 DBP 质量浓度升高,上海青 DBP 含量不断增加,说明上海青对 DBP 有较强的吸收富集能力。在 DBP2~DBP5 处理下,上海

青 DBP 含量与对照相比差异显著 ($P<0.05$)。

本试验中,上海青对 DBP 的生物富集系数 (BCF) 表示上海青可食部位 DBP 含量 (干质量) 与移栽时土壤 DBP 质量浓度之比。从表 1 可以看出,上海青对 DBP 的 BCF 为 3.47~5.48,说明各处理质量浓度下,上海青对 DBP 均具有较强的生物富集作用。当土壤 DBP 质量浓度低于 1.03 mg/kg 时,各处理下上海青对 DBP 的 BCF 与对照较为接近;而当土壤 DBP 质量浓度达到 1.22 mg/kg 时,上海青对 DBP 的 BCF 与对照相比显著增加。

表 1 上海青对 DBP 的累积及生物富集系数

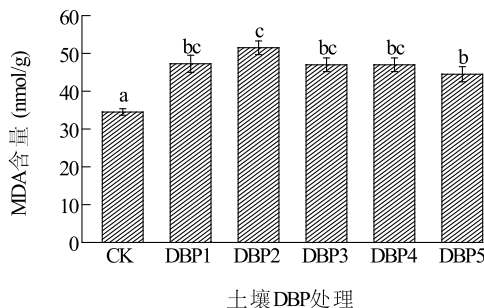
Table 1 Enrichment and bioaccumulation factors of *Brassica chinensis* L. to di-n-butyl phthalate (DBP)

处理	移栽时土壤 DBP 质量浓度 (mg/kg)	上海青 DBP 含量 (mg/kg)	生物富集系数 (BCF)
CK	0.34±0.03a	1.33±0.10a	3.91±0.34a
DBP1	0.49±0.04b	1.82±0.06ab	3.71±0.19a
DBP2	0.66±0.05c	2.29±0.06b	3.47±0.39a
DBP3	0.91±0.03d	3.19±0.27c	3.51±0.23a
DBP4	1.03±0.03e	4.12±0.30d	4.00±0.34a
DBP5	1.22±0.04f	6.68±0.10e	5.48±0.21b

同一列数据后不同小写字母表示组间具有显著性差异 ($P<0.05$)。

2.2 土壤 DBP 对上海青抗氧化酶活性及 MDA 含量的影响

2.2.1 土壤 DBP 对上海青 MDA 含量的影响 图 1 表明,随着土壤 DBP 质量浓度的升高,各 DBP 处理组上海青的 MDA 含量均显著高于对照 ($P<0.05$)。在 DBP1~DBP5 处理下,上海青的 MDA 含量与对照相比,分别增加了 37.0%、49.3%、36.2%、36.2% 和 29.0%。

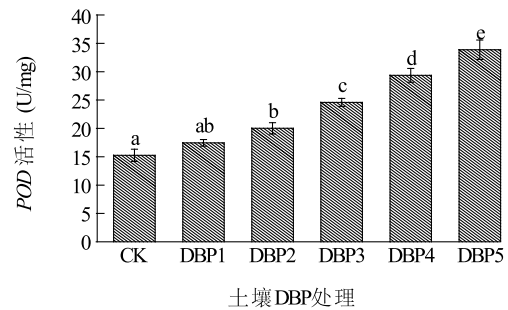


不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。

图 1 DBP 处理对上海青 MDA 含量的影响

Fig.1 Effect of DBP treatments on malondialdehyde (MDA) content of *Brassica chinensis* L.

2.2.2 土壤 DBP 对上海青 POD 活性的影响 由图 2 可以看出,随着土壤 DBP 质量浓度的升高,上海青的 POD 活性不断增强。其中,DBP1 处理组与对照组相比差异不显著 ($P<0.05$),DBP2~DBP5 处理组上海青的 POD 活性均显著高于对照。各 DBP 处理下,POD 活性比对照分别增加了 14.4%、31.2%、61.2%、92.5% 和 122.1%。

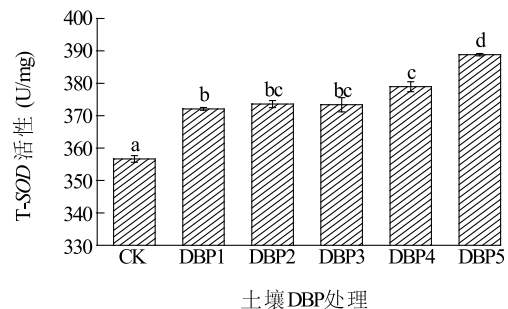


不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。

图 2 DBP 处理对上海青 POD 活性的影响

Fig.2 Effect of DBP treatments on peroxidase (POD) activity of *Brassica chinensis* L.

2.2.3 土壤 DBP 对上海青 T-SOD 活性的影响 从图 3 可知,与对照相比,各 DBP 处理对上海青的 T-SOD 活性均有显著的促进作用 ($P<0.05$)。各 DBP 处理组的 T-SOD 活性均高于对照,且随着 DBP 处理质量浓度的升高,上海青的 T-SOD 活性不断增强。在各 DBP 处理质量浓度下,T-SOD 活性比对照分别增加了 4.3%、4.7%、4.7%、6.3% 和 9.0%。



不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。

图 3 DBP 处理对上海青 T-SOD 活性的影响

Fig.3 Effect of DBP treatments on total superoxide dismutase (T-SOD) activity of *Brassica chinensis* L.

2.3 DBP 对上海青的抗氧化酶毒理学参数

由于在试验设置的 DBP 质量浓度范围内,上海

青的 MDA 含量和 *POD* 活性在最大质量浓度下分别比对照增加了 29.0% 和 122.1%, 表明 DBP 对上海青 MDA 含量和 *POD* 活性的毒性效应值超过了 10% 和 50%, 通过方程拟合可以有效地得出其 EC_{10} 和 EC_{50} 值。而最大质量浓度下, T-SOD 仅比对照增加了 9.0%, 其效应低于 10%, 通过拟合求解 EC_{10} 的可靠性较差。因此, 利用 S 型的 Logistic 方程 ($Y=A_1+(A_2-A_1)/[1+10^{(lgx_0-x)p}]$) 对 DBP 与上海青的 MDA 含量和 *POD* 活性的剂量-效应关系进行拟合, 可以求

解出生态毒理参数 EC_{10} 和 EC_{50} 值。 EC_{10} 和 EC_{50} 值越小, 则表示毒性越大。表 2 中, T-SOD 活性、MDA 含量和 *POD* 活性的 EC_{10} 值依次降低, 且 *POD* 活性的 EC_{50} 值也是最低, 说明 DBP 对 *POD* 活性影响最大, 其次是 MDA 含量, 对 T-SOD 活性影响最小。同时, 根据 EC_{10} 和 EC_{50} 值的大小还可以对各指标的敏感性进行排序, 其敏感性顺序为: *POD* 活性 > MDA 含量 > T-SOD 活性。

表 2 DBP 对上海青抗氧化酶指标的毒性参数

Table 2 Toxicity parameters of DBP to antioxidant enzyme index of *Brassica chinensis* L.

指标	A_1	A_2	x_0	p	R^2	EC_{10} (mg/kg)	EC_{50} (mg/kg)
MDA 含量	27.5	47.5	0.12	5.04	0.90	1.02	>1.22
<i>POD</i> 活性	16.4	46.3	1.13	3.83	0.76	0.32	0.71
T-SOD 活性	-	-	-	-	-	>1.22	>1.22

A_1 、 A_2 、 x_0 、 p 为拟合参数, R^2 是决定系数, EC_{10} 和 EC_{50} 是由拟合方程求出的 10% 和 50% 的效应质量浓度。

3 讨论

本研究结果表明, 上海青对土壤 DBP 具有较强的吸收富集能力, *BCF* 为 3.47~5.48。当土壤 DBP 质量浓度高于 1.22 mg/kg 时, 种植的上青可食部位 DBP 含量高于 US EPA 的建议标准, 存在一定的健康风险。DBP 进入上海青植株后会提高 MDA 含量、*POD* 活性及 T-SOD 活性。尤其对 *POD* 活性影响最大, 其次是 MDA 含量, 对 T-SOD 活性的影响最小。

BCF 是描述 DBP 在上海青体内累积趋势的重要指标, 对评价和预测蔬菜的质量安全有重要意义。本试验中, 随着土壤 DBP 质量浓度升高, 上海青 DBP 累积含量逐渐增高, 其 *BCF* 为 3.47~5.48。这与吴山等^[25] 和李彬等^[26] 报道的蔬菜可食部位对 DBP 富集系数的结果相似。Wang 等^[37] 研究表明, DBP 分子量较大, 水溶性低, 容易在土壤中长期残留, 有更多的机会被植物吸收, 并且进入植株后, 不易被植物分解代谢, 因而表现出较强的生物富集作用。而 Cai 等^[38] 和张腾等^[39] 发现通菜和白菜对土壤 DBP 的富集系数小于 1.0, 这可能与蔬菜种类、土壤类型以及 DBP 质量浓度等因素有关^[40-41]。

US EPA 指出^[42], 人体经口摄入的 DBP 参考剂量 (Reference dose, RfD) 为 0.01 mg/(kg·d)。假

设人体经口摄入的 DBP 全部来自蔬菜, 按成人平均体质量 60 kg, 每人每天摄入含水量为 80% 的新鲜蔬菜 0.5 kg 计算, 那么蔬菜干样中的 DBP 含量限值应为 6 mg/kg。本试验中当土壤 DBP 浓度达到 1.22 mg/kg 时, 上海青可食部位 DBP 质量浓度为 6.68 mg/kg, 高于该限值。因此, 当土壤 DBP 质量浓度高于 1.22 mg/kg 时, 种植的上青被人体食用后会产生潜在的健康风险。

MDA 作为膜脂过氧化反应的产物, 其含量的高低是反映细胞膜脂过氧化作用强弱的重要指标^[43]。植物在污染物胁迫下, 体内的 MDA 含量越高, 表明植物遭受污染物的胁迫程度越大^[44]。本试验中, 各 DBP 处理组的上青 MDA 含量与对照相比均有明显升高, 表明上海青受到了 DBP 的胁迫, 生物膜的结构与功能受到破坏。曾晨等^[31] 发现随着 DBP 质量浓度增加, 秋茄 MDA 含量与对照相比显著增加, 胡芹芹等^[45] 的研究结果表明随着 DBP 质量浓度增大, 斜生栅藻的 MDA 含量变化为各处理组与对照组相当或显著高于对照组。以上研究结果与我们的研究结果相一致。

POD 和 *SOD* 是 2 种抗氧化酶, 在植物受到氧化胁迫时发挥重要作用, 能够清除植物细胞内多余的活性氧自由基和过氧化物, 有利于植物在逆境中生长^[46]。*POD* 是植物体内一种重要的保护酶, 可以清

除植物体中过多的 H_2O_2 , 抑制膜脂过氧化进程、从而使细胞免受损伤^[47]。*POD* 对污染胁迫非常敏感, 其活性变化能为污染胁迫下的机体氧化应激提供敏感信息^[48]。*SOD* 是植物体内防御氧化逆境下自由基形成的关键酶, 是对抗氧化损伤的第一道防线^[49], 它主要将超氧阴离子自由基 ($O_2^{\cdot-}$) 歧化成 H_2O_2 和 O_2 ^[50]。本试验中, 各 DBP 处理组上海青 *POD* 活性和 T-*SOD* 活性与对照相比均明显增高, 但 *POD* 活性升高的幅度明显高于 T-*SOD* 活性, 表明 *POD* 与 T-*SOD* 表现出一定的协同清除活性氧的作用, 对植物起到一定的保护作用, 但 *POD* 与 T-*SOD* 活性的作用平衡与协调一致已受到一定程度的干扰。陈意良等^[51]的研究结果表明水稻 *POD* 活性随 DBP 质量浓度增大保持上升的趋势, 与我们的结果相一致。Gao 等^[43]、赵杰^[44] 和曾晨等^[31] 研究小麦幼苗、小白菜和秋茄幼苗发现, 植物的 *POD* 和 *SOD* 活性均随 DBP 质量浓度增大呈先上升后下降的趋势, 这与我们的研究结果有所不同。不同研究结果的差异与试验设置的 DBP 质量浓度及作物品种差异等因素有关, 上海青具有一定适应、抵抗 DBP 胁迫的能力, 本试验设置的土壤 DBP 质量浓度范围虽然干扰了上海青的抗氧化防御体系平衡, 但尚未突破其 *SOD* 和 *POD* 活性的防御能力上限。

参考文献:

- [1] DU J B, TANG Y L, LONG Z W, et al. Theoretical calculation of spectra of dibutyl phthalate and dioctyl phthalate [J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, 88 (5): 819-822.
- [2] PEIJENBURG 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.
- [3] 杜 斌, 龚 娟, 李佳乐. 太原市污水灌溉对水土环境的有机污染研究[J]. 人民长江, 2010, 41 (17): 58-61.
- [4] CAI Q Y, MO C H, WU Q T, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the soil-radish (*Raphanus sativus*) system with sewage sludge and compost application [J]. Bioresource Technology, 2008, 99 (6): 1830-1836.
- [5] 蔡全英, 莫测辉, 吴启堂, 等. 水稻土施用城市污泥盆栽通菜土壤中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 的残留 [J]. 环境科学学报, 2003, 23 (3): 365-369.
- [6] MO C H, CAI Q Y, ZENG Q Y, et al. Occurrence of priority organic pollutants in the fertilizers, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 1208-1213.
- [7] 于立红, 高玉梅, 吴亚铭, 等. 地膜中酞酸酯类化合物对土壤-玉米的污染及其模型模拟[J]. 水土保持研究, 2017, 24 (5): 347-351.
- [8] 崔明明, 王凯荣, 王琳琳, 等. 山东省花生主产区土壤和花生籽粒中邻苯二甲酸酯的分布特征 [J]. 应用生态学报, 2013, 24 (12): 3523-3530.
- [9] HE L, 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.
- [10] XU G, LI F S, WANG Q H. Occurrence and degradation characteristics of dibutyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China [J]. Science of the Total Environment, 2008, 393(2/3): 333-340.
- [11] MOC H, CAI Q Y, TANG S R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in vegetables from nine farms of the Pearl River Delta, South China [J]. Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 2009, 56 (2): 181-189.
- [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: 16-23.
- [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 (9): 1336-1344.
- [14] VIKELSOE J, THOMSEN M, CARLSEN L. Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils [J]. Science of the Total Environment, 2002, 296 (1-3): 105-116.
- [15] CHEN H L, YAO J, WANG F. Soil microbial and enzyme properties as affected by long-term exposure to phthalate esters [J]. Advanced Materials Research, 2013, 726-731: 3653-3656.
- [16] WANG Z G, LIU S, XU W H, et al. The microbiome and functions of black soils are altered by dibutyl phthalate contamination [J]. Applied Soil Ecology, 2016, 99: 51-61.
- [17] YIN R, LIN X G, WANG S G, et al. Effect of DBP/DEHP in vegetable planted soil on the quality of capsicum fruit [J]. Chemosphere, 2003, 50(6): 801-805.
- [18] MA T T, TENG Y, CHRISTIE P, et al. Phytotoxicity in seven higher plant species exposed to di-n-butyl phthalate or bis (2-ethylhexyl) phthalate [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2015, 9 (2): 259-268.
- [19] VAN W A, VAN V, POSTHUMUS R, et al. Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties [J]. Ecotoxicology Environ Safety, 2000, 46 (3): 305-321.
- [20] 杨慧丽, 段舜山. 邻苯二甲酸二丁酯对三角褐指藻的生态毒性效应 [J]. 生态环境学报, 2010, 19(9): 2155-2159.
- [21] 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, 180 (3): 265-273.
- [22] 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-

- 140.
- [23] 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.
- [24] 曾巧云,莫测辉,蔡全英,等. 邻苯二甲酸二丁酯在不同品种菜心-土壤系统的累积[J]. 中国环境科学, 2006, 26(3):333-336.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 黄慧娟,蔡全英,吕辉雄,等. 土壤-蔬菜系统中邻苯二甲酸酯的研究进展[J]. 广东农业科学, 2011, 38(9):50-53.
- [29] 郭倩,胡晓钧,李玉双,等. 邻苯二甲酸酯的土壤生态毒理学研究进展[J]. 北方园艺, 2016(21):196-199.
- [30] 杜娜. 黄瓜对邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的毒性响应[D]. 哈尔滨:东北农业大学, 2014.
- [31] 曾晨,李元跃,陈融斌,等. DBP对秋茄幼苗光合作用和抗氧化酶活性的影响[J]. 集美大学学报(自然科学版), 2014, 19(4):253-258.
- [32] 徐敦明,马志卿,冯俊涛,等. 毒死蜱和鬼臼毒素胁迫对蔬菜上海青抗氧化酶系及丙二醛的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6):1089-1092.
- [33] 王兴明,涂俊芳,李晶,等. 镉处理对油菜生长和抗氧化酶系统的影响[J]. 应用生态学报, 2006, 17(1):102-106.
- [34] 林啸,高素萍,雷霆,等. 镉胁迫下外源钙对白菜氧化应激和NO含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(9):1699-1705.
- [35] 魏丽琼,呼世斌,刘书慧,等. QuEChERS-高效液相色谱法测定土壤中邻苯二甲酸酯[J]. 环境工程, 2016, 34(5):148-151.
- [36] 李晓贝,张腾,周昌艳,等. 四种蔬菜对DBP和DEHP及其代谢物的吸收累积研究[J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35(1):87-94.
- [37] 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.
- [38] CAI Q Y, MO C H, ZENG Q Y, et al. Potential of Ipomoea aquatic cultivars in phytoremediation of soils contaminated with di-n-butyl Phthalate [J]. Environmental and Experimental Botany, 2008, 62(3):205-211.
- [39] 张腾,周昌艳,陈珊珊,等. 青菜对邻苯二甲酸酯类物质的积累和代谢初探[J]. 上海农业学报, 2017, 33(3):86-90.
- [40] 宋广宇. 邻苯二甲酸酯在土壤-植物系统中的生物有效性研究[D]. 南京:南京农业大学, 2010.
- [41] CAI Q Y, XIAO P Y, CHEN T, et al. Genotypic variation in the uptake, accumulation, and translocation of di-(2-ethylhexyl) phthalate by twenty cultivars of rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2015, 116:50-58.
- [42] 曹国洲,肖道清,朱晓艳. 食品接触制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的风险评估[J]. 食品科学, 2010, 31(5):325-327.
- [43] GAO M, DONG Y, ZHANG Z, et al. Growth and antioxidant defense responses of wheat seedlings to di-n-butyl phthalate and di-(2-ethylhexyl) phthalate stress [J]. Chemosphere, 2017, 172:418-428.
- [44] 赵杰. 邻苯二甲酸二丁酯及Cr(VI)复合作用对小白菜生理生化指标的影响研究[D]. 泰安:山东农业大学, 2015.
- [45] 胡芹芹,熊丽,田裴秀子,等. 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)对斜生栅藻的致毒效应研究[J]. 生态毒理学报, 2008, 3(1):87-92.
- [46] 陈意良. DEHP高/低累积水稻品种的根际环境差异及土壤吸附研究[D]. 广州:暨南大学, 2016.
- [47] 曾晨. 增塑剂DBP和DEP对秋茄幼苗生长的生理生态效应研究[D]. 厦门:集美大学, 2014.
- [48] 薛银刚,王晓蓉,顾雪元,等. 四溴双酚A对赤子爱胜蚓的急性毒性及抗氧化防御系统酶的影响[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(1):93-100.
- [49] GILL S S, TUTEJA N. Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants [J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2010, 48(12):909-930.
- [50] ALSCHER R G, ERTURK N, HEATH L S. Role of superoxide dismutases (SODs) in controlling oxidative stress in plants [J]. Journal of Experimental Botany, 2002, 53(372):1331-1341.
- [51] 陈意良,鲁磊安,莫测辉,等. DEHP胁迫对高/低累积邻苯二甲酸酯品种水稻抗氧化酶系统的影响[J]. 热带作物学报, 2016, 37(8):1484-1488.

(责任编辑:陈海霞)