

# 冬瓜植株邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯分布研究

牛健康, 沈国明

(菏泽学院 生命科学系, 山东 菏泽 274015)

**摘要:**为探明冬瓜果实、茎、叶柄及叶片能否从大气环境中吸收 DEHP。采用气相色谱/质谱联机检测技术测定冬瓜根、茎及叶中 DEHP 的含量,并分析期果实中 DEHP 的分布情况。结果表明:叶片中 DEHP 的含量是根中的 6 倍,从底部到顶部茎叶中 DEHP 的含量依次降低。相邻部位 DEHP 含量为叶柄>叶片>茎。冬瓜果皮中累积的 DEHP 高,果肉相对较低,进一步证明了植物吸收 DEHP 不是来源于地下部分而是来自于地上部分。

**关键词:**DEHP 累积力;气-质联用;冬瓜

**中图分类号:**S501 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2015)02-0102-03 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2015.02.0102

邻苯二甲酸二酯(2-乙基己基)(Di-2-ethyl-hexyl phthalate, DEHP)是邻苯二甲酸酯类增塑剂中的一种主要成分,在塑料中的含量可达 40%~60%,由于 DEHP 塑料成分之间不是化学键结合,易于从塑料中转移至外环境,造成对空气、水和土壤的污染,甚至可通过塑料桶溶入桶装食用油中,造成对食品的污染<sup>[1]</sup>。近几十年来,我国农田薄膜和塑料大棚的使用量和使用范围逐年递增。DEHP 作为一种环境污染物,可在饮用水、地表水、地下水、空气、土壤和动植物体内检测到<sup>[3]</sup>。

张晓蕾等从市场上购得不同批次冬瓜(*Benincasa hispida*),DEHP 在果皮中含量鲜重从  $12.603 \pm 0.786$  到  $37.628 \pm 1.732$   $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,而果肉含量鲜重从  $3.642 \pm 0.201$  到  $6.474 \pm 0.183$   $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[4]</sup>。Du 等研究了塑料厂区周围不同距离蔬菜的 DEHP 累积效应,结果表明,DEHP 的累积与距离呈相关性,同一距离时背风口比风向口低<sup>[5]</sup>,由此表明植物主要靠叶片累积 DEHP。因此,植物叶片吸收 DEHP 以后,其在整个植株中是如何分配的,果实和茎段是否可以吸收 DEHP,根中的 DEHP 又是如何从叶片或茎

段中转运过去的,都是有待分析的问题。为此,本试验开展了冬瓜植株根、茎、叶、果实及茎段中 DEHP 的分布研究,以期通过本研究了解冬瓜植株各部位 DEHP 的分布规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

冬瓜种子(广尤特黑三号,购自山东省农业科学院)挑选大小均一饱满的籽粒嗑开后,用 1% 双氧水浸种 30 min,用无菌水冲洗 3 次,摊晾 5 h。然后将种子浸入 70℃ 左右无菌热水中,浸种 1 h 后置于铺有 3 层滤纸的 9 cm 培养皿中,每皿放 10 粒种子,加含  $\text{Ca}^{2+}$  的水溶液 10 mL,放入 30℃ 培养箱中培养,每 3 d 换含  $\text{Ca}^{2+}$  培养液一次,种子露白后播种于口径 20 cm 的陶钵中,土为水稻土(pH5.9,有机质含量 5.2%,阳离子交换力  $14.2 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,总氮含量  $128 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,活性磷含量  $17.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,可交换钾含量  $126 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>,盆栽试验中所用的化肥为尿素、过氧化钙和氯化钾,单位土壤施用量分别为氮  $0.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、磷  $0.15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和钾  $0.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,每盆种 1 株。于 5 叶期移至温室大棚(由钢化玻璃制成)内,为避免 DEHP 的污染,在种植过程中,不使用任何塑料器具。定期对其施肥和浇水,在冬瓜结果后,在其周围放置装有 DEHP 的培养皿,让 DEHP 自然挥发(空气中 DEHP 含量为  $50.2 \pm 3.13 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),无 DEHP 环境种植作为对照,每个处理重复 3 次。冬瓜成熟后,分别取根、茎、叶和果实放在 -20℃ 冰柜中备用。

DEHP 标准品(Sigma 公司,色谱纯)、三氯甲

收稿日期:2014-06-04

基金项目:菏泽学院植物生物学重点实验室建设项目;菏泽学院博士基金资助项目(XY13BS01)

第一作者简介:牛健康(1980-),男,山东省东营市人,硕士,讲师,从事有机物及重金属污染修复研究。E-mail:35252204@qq.com。

通讯作者:沈国明(1975-),男,博士,讲师,从事植物逆境分子生理学及农产品安全等研究。E-mail:gmshe@tzc.edu.cn。

烷、二氯甲烷、甲醇和无水硫酸钠等购自华东医药股份有限公司。

## 1.2 方法

1.2.1 GC/MS 测定条件 Agilent 6890 GC/5975 MS 气相色谱/质谱联用仪(美国惠普公司)。色谱柱: HP-5MS 毛细管柱(长 30 m×外径 0.25 mm,内径 0.25 μm);升温程序:100℃保持 1 min,以 15℃·min<sup>-1</sup>升至 280℃,保持 8 min,以 25℃·min<sup>-1</sup>升至 290℃,保持 1 min;载气(He)流速:1.0 mL·min<sup>-1</sup>;不分流进样,进样量:1 μL,电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;离子源温度 230℃;四极杆温度 150℃,扫描范围 50~500 amu,全扫描方式。溶剂切除时间 3 min<sup>[7]</sup>。

1.2.2 样品处理 对冬瓜植株根、茎、叶和叶柄部分进行分段研究,将冬瓜茎部进行分段,大约 8 cm 为一段,并记录标记茎部每一段的部位和与其相连的叶与叶柄,并将叶与叶柄进行编号,将其分配放入冷冻干燥机进行干燥,干燥完全后迅速用粉碎机(全金属)粉碎成粉末状,用电子天平准确称重 200 mg,备用。

将称量好的样品用滤纸包好,置于索氏抽提管中,将索氏提取管与提取瓶相连,从提取管中加入二氯甲烷,倒入的溶剂要略高于虹吸管的位置,60℃条件下抽提 24 h,减压浓缩至近 2.0 mL 左右,待净化。

样品净化按参考文献[8]中的方法进行<sup>[8]</sup>,净化后的样品上机进行 GC/MS 检测分析。按下式计算检测样品中 DEHP 含量:

$$y = \frac{A \times 10}{W}$$

式中: y 为冬瓜中总的 DEHP 的含量, mg·kg<sup>-1</sup> FW; A 为由标准曲线计算得到对应的 DEHP 含量, mg·mL<sup>-1</sup>; W 为样品质量, kg。

1.2.3 统计分析 DEHP 含量采用平均值±标准差表示,采用 SPSS15 软件分析相关数据,当  $P < 0.05$  时被认为是显著性差异,当  $P < 0.01$  时被认为是极显著差异。

## 2 结果与分析

### 2.1 冬瓜根、茎、叶中的 DEHP 含量

空白实验中未检出目标化合物,说明实验操作过程中无外界污染。冬瓜植株中的 DEHP 含量结果表明,根的含量较少,为 4.23 mg·kg<sup>-1</sup>,只

有叶片含量(25.21 mg·kg<sup>-1</sup>)的 1/6,茎中含量为 13.91 mg·kg<sup>-1</sup>。根中的 DEHP 可能是茎中 DEHP 经韧皮部运输而来,也从一个方面说明冬瓜植株累积的 DEHP 主要不是来自根部的吸收转运。

茎的不同段位的 DEHP 差异明显(见图 1)。底部到顶部,DEHP 含量依次降低,顶部的新茎中几乎没有 DEHP,表明 DEHP 在茎中的累积与时间有较大的关系,累积时间短,则累积的量低。从底部到顶部,叶和叶柄累积 DEHP 量的趋势与茎一致。但相邻部位茎、叶柄和叶中的 DEHP 含量的大小依次为叶柄>叶>茎。

其次,从叶与茎中 DEHP 含量的比值来看,越嫩比值越高。由此推测,茎中的 DEHP 可能部分从叶转移所致。

DEHP 为低极性有机污染物,实验中  $\log K_{OA} = 10.53 > 6$ ,  $\log K_{AW} = -2.12 > -6$  (25℃),说明冬瓜植株主要从大气中吸收 DEHP。

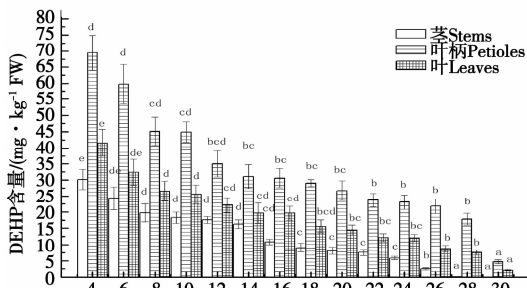


图 1 冬瓜植株茎、叶柄、叶中 DEHP 含量

Fig. 1 Contents of DEHP in stems, petioles and leaves of wax gourd plants

### 2.2 果实分段中的 DEHP 含量

冬瓜果实的分段研究见图 2,冬瓜果皮的 DEHP 含量为 11.82~48.63 mg·kg<sup>-1</sup>,而与其相连的茎部含量仅为 8.44 mg·kg<sup>-1</sup>,由此推测,冬瓜果实可能自身能从大气中吸收 DEHP。冬瓜肉累积的 DEHP 含量与冬瓜果皮累积的 DEHP 含量比相关性极显著( $P < 0.01$ );由此可以推断冬瓜果肉吸收累积的 DEHP 与果皮累积的 DEHP 有明显相关性,推测冬瓜果肉中 DEHP 可能由果皮吸收后转移至果肉中。冬瓜果皮和果肉在第 3 段的时候含量最高,然后两边逐渐降低,冬瓜为纵向生长,两边生长时间短,中间生长时间长,表明 DEHP 在冬瓜果实中的累积与时间有较大的关系。

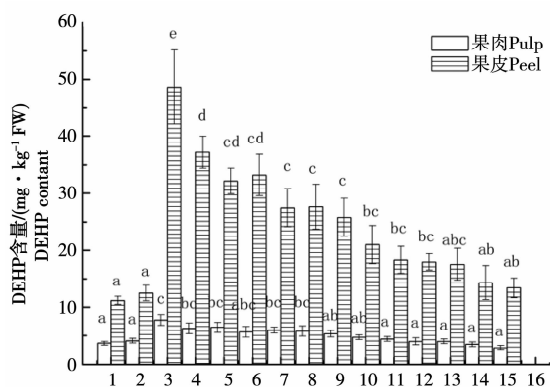


图2 冬瓜果实分段中的 DEHP 含量

Fig. 2 The content of DEHP in different sections of the fruit of *Benincasa hispida*

### 3 结论与讨论

本试验的结果表明,相邻的叶片中 DEHP 的含量是根的 6 倍,茎叶从底部到顶部 DEHP 的含量依次降低。相邻部位 DEHP 含量为叶柄>叶片>茎,越嫩的叶与茎中 DEHP 含量的比值越高。

冬瓜果皮中累积的 DEHP 高,果肉中相对较低。果肉中 DEHP 含量为果皮中含量的 1/3~1/5。冬瓜果肉中的 DEHP 可能是由果皮吸收后转移至果肉中,这在张晓蕾等<sup>[4]</sup>的实验中已被证实,

但也可能从茎和叶片中运输而来,这有待于进一步实验验证。DEHP 在冬瓜果实中以靠近叶柄的半段最高,两端较低,可能是木质化成分或果胶类物质所致,这也是今后研究的重点。

### 参考文献:

- [1] 陈英旭,沈东升,胡志强. 酞酸酯类有机毒物在土壤中降解规律的研究[J]. 环境科学学报,1997,17(3): 340-345.
- [2] 王绪强. 植物累积有机污染物 DEHP 的特异性研究[D]. 杭州:浙江工商大学,2008.
- [3] 常青. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯对蚕豆幼苗发育的影响[D]. 武汉:华中师范大学,2010.
- [4] 张晓蕾,沈国明,杜琪珍. DEHP 在冬瓜果皮和果肉的累积差异及与果皮蜡质组成的关系[J]. 北方园艺,2011,(3): 37-40.
- [5] Du Q Z, Wang J W, Fu X W, et al. Diffusion and accumulation in cultivated vegetable plants of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from a plastic production factory [J]. Food Addit Contamin, 2010, 27: 1186-1192.
- [6] Zhu C, Shen G M, Yan Y P, et al. Genotypic variation in grain mercury accumulation of lowland rice [J]. Journal Plant Nutr Soil Science, 2008, 171: 281-285.
- [7] 方杰. 浙江蔬菜 DEHP 含量分析及冬瓜累积 DEHP 途径[D]. 杭州:浙江工商大学,2008.
- [8] 王家文. 塑料工业区 DEHP 污染调查及其对蔬菜安全生产的影响[D]. 杭州:浙江工商大学,2011.

## Distribution of Di-2-ethylhexyl Phthalate (DEHP) in the Vegetable Plant of *Benincasa hispida*

NIU Jian-kang, SHEN Guo-ming

(Department of Life Sciences, Heze University, Heze, Shandong 274015)

**Abstract:** The aims of present research intent to prove the fruits, stems, petioles and leaves of wax gourd (*Benincasa hispida*) can absorb di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) from atmospheric environment. DEHP contents of roots, stems, leaves and fruits of *Benincasa hispida* were measured and analyzed by GC-MS equipped with an HP-5 trace analysis column. The results show that the DEHP content of leaves was 6 times of the root, DEHP contents of stems and leaves gradually reduced from bottom to top; the DEHP contents of adjacent parts were petioles > leaves > stems; The accumulation of DEHP in peel was higher than pulp, this result demonstrated that the wax gourd accumulated DEHP mainly from the aerial parts but not from underground parts.

**Keywords:** DEHP accumulation ability; GC-MS; wax gourd

## 会 讯

第八届全国杂粮大会、第十五届全国稻米大会 2015 年 3 月 24-25 日在长春国际会展中心大饭店举办,大会涉及知名地域大米推介,稻米合作社经营研讨与五十强推介会,杂粮产行情峰峰会,杂粮产品研发与加工技术峰会,大米杂粮经销商、采购商峰会与产品、粮机展洽等,诚邀业界人士光临,详情登录“农特网”。

地址:吉林省长春市解放路 338 号 21 世纪国际商务总部 A 座 1308 室

电话:0431-81162566 13604423688 联系人:李文宏