

农田土壤中铜的主要输入途径及其污染风险控制

刘洪涛, 郑国砥, 陈同斌*, 高 定, 宋 波, 杨 军, 蔡 红

(中国科学院地理科学与资源研究所环境修复中心, 北京 100101)

摘要: 综述农田土壤中畜禽粪便、杀菌剂、再生水和化肥等途径对铜的输入及其污染风险, 以土壤理化性质为切入点概述外源铜进入土壤后的吸附-解吸和移动性特点, 探讨不同作物类型和土地利用方式对农产品中铜含量和对通过膳食途径铜健康风险的影响, 并针对实际生产提出规避农田土壤铜污染风险的有效措施。

关键词: 农田; 铜污染; 风险控制

文章编号: 1000-0933(2008)04-1774-12 中图分类号: Q143 文献标识码: A

Major input of copper to farmlands and control for its pollution risk

LIU Hong-Tao, ZHENG Guo-Di, CHEN Tong-Bin*, GAO Ding, SONG Bo, YANG Jun, CAI Hong

Center for Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China
Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(4): 1774 ~ 1785.

Abstract: Copper contamination in farmland soil was paid more attention accompanying with worldwide concern on copper health risk, especially incremental correlation between copper level in blood and incidence of cancer. Copper is necessary for plant physiological functions. However, plants are hypersensitive to small quantity of copper, which enough results in disturbance of growth and reduction in yield. Derivation of contamination in farmland soil, which resulted from different agro-technologies, including applications of livestock manure, fungicide, reclaimed water and chemical fertilizer were discussed. Swine manure enriched in copper, which was derived from copper-additive in forage, is main issue in heavy metal contamination of organic manure. Spray of Bordeaux mixture on fruit and vegetable to prevent fungi is another origin of copper contamination in farmland soil. Characteristics of the adsorption-desorption and mobility after copper input to soil was summarized with emphasis on soil physics-chemical property. Effect of crop and land utilization types on copper content in farm products and healthy risk triggered by ingestion of copper-containing foods were discussed. According to agricultural practice and principium of copper input to farmland soil, effective strategies to control copper contamination in farmland soil, for instance, biological medicine is instead of copper additive to swine forage, reduction in application amounts of Bordeaux mixture in orchard, and legumes and short-root crop are not encouraged to cultivate in copper enriched farmland soil and so on, were proposed.

基金项目: 北京市自然科学基金重点资助项目(8051003); 国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2006AA06Z384); 中国科学院王宽诚博士后工作奖励基金资助项目(2006)

收稿日期: 2007-01-30; **修订日期:** 2007-12-12

作者简介: 刘洪涛(1978 ~), 天津人, 博士, 主要从事固体废弃物资源化及风险控制和重金属污染的植物修复. E-mail: liuht@igsnrr.ac.cn

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: chentb@igsnrr.ac.cn

Foundation item: The project was financially supported by Natural Science Foundation of Beijing (No. 8051003); National High Technology Research and Development Program (No. 2006AA06Z384); K. C. Wong Education Foundation, Hong Kong (2006)

Received date: 2007-01-30; **Accepted date:** 2007-12-12

Biography: LIU Hong-Tao, Ph. D., mainly engaged in reclamation of solid wastes and its risk control, as well as phytoremediation for heavy metal contamination. E-mail: liuht@igsnrr.ac.cn

Key Words: Copper contamination; farmland; risk control

农田土壤铜污染是导致农产品铜超标的重要原因,而人体内铜的累积主要源于农产品膳食途径,因此伴随着近年来公众健康意识的增强,农田土壤铜污染问题备受关注。铜是人体必需的微量矿质元素,但近年来的临床医学研究表明,人体血清中铜水平的升高与癌症发病率密切相关^[1,2]。联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)建议铜的日参考摄入量限定在 0.05 ~ 0.5 mg/kg 体重^[3],我国对铜的成人推荐摄入量规定为 2.0 mg/d^[4],铜的口服剂量超过 200 mg/kg 体重会使人致死^[5]。2006 年 1 月 25 日,美国环境保护署发布有关铜污染的健康风险评估文件,并广泛征求公众评议^[6]。可见铜的人体摄入量并非多多益善,长期过量摄入并逐渐在体内积累仍会危及人体健康^[7]。

我国主要类型土壤铜环境年静容量如表 1^[8]所示,黑土类铜容量最高,而赤红壤和红壤类土壤容量较低,其中赤红壤以 20a 为限,每年静容量仅为 3173 g/(hm²·a)。我国土壤铜背景值范围普遍在 0.3 ~ 70 mg/kg,大部分土壤含铜量分布在 5 ~ 50 mg/kg (图 1),低于或接近国家土壤质量二级标准值^[9],但果园和菜地等类型土壤铜超标现象却相对较突出^[10~12]。重金属开采、冶炼和加工等工矿业活动是土壤的重要铜污染源^[13,14],但随着近年来国家和各级政府对其有力控制,农田土壤铜污染源呈现逐渐向农业生产活动转移的趋势。因此深入分析和探讨基于农业活动的农田土壤铜污染源及其控制措施,对于有效控制铜污染造成的环境和健康风险显得愈发重要。

1 植物中铜的生理功能及其吸收运转

土壤铜过量首先影响到作物的正常生长,因此有必要探究铜对植物生理功能的作用机理。铜广泛参与和植物重要生理过程密切相关的酶的合成和代谢,如细胞色素氧化酶、多酚氧化酶和多胺氧化酶^[15]。同时它还参与植物光合和呼吸过程,以及细胞壁代谢和激素信号物质的识别^[16]。Akhtar 等在浮萍上的研究结果显示,铜可引起胍酰质、合酶、丝氨酸脱羧酶和乙酰基辅酶 A 羧化酶的生物素羧化酶亚基的转录本增加,而亚铁血红素蛋白的 HAP5 亚基和叶绿体类核 DNA 结合蛋白 CND41 的转录水平下降^[17],这表明铜

表 1 中国主要土壤类型铜的环境容量

Table 1 Copper capacity of Chinese major types of soil

土壤类型 Soil type	年限(a) Fixed number of year	年静容量(g/(hm ² ·a)) Copper capacity
灰钙土 Grey desert soil	20	9633
	50	3854
	75	2568
	100	1926
黑土 Black soil	20	23643
	50	9458
	75	6305
	100	4728
黄棕壤 Yellow brown earth	20	8205
	50	3285
	75	2190
	100	1670
紫色土 Purple soil	20	6638
	50	2655
	75	1770
	100	1328
红壤 Red soil	20	4107
	50	1643
	75	1095
	100	822
赤红壤 Lateritic red earth	20	3173
	50	1269
	75	846
	100	635

可能参与某些光合和呼吸以及抗氧化协作过程中表现活跃的蛋白酶的生物合成。尽管对于植物的生理生化功能而言,铜具有重要作用,但适合植物生长的生理铜范围却很窄,植物对环境中的铜具有强敏感性,稍微过量的铜(约 150 ~ 300 mg/kg)即会对植物产生毒害,使植物生长受阻,作物产量和品质降低。

植物从土壤溶液中吸收的铜大部分是与有机化合物结合的复合体^[18],但也有部分铜以游离态形式被植物根系所吸收^[19]。一般在正常土壤铜的浓度范围内(0.001 ~ 1.0 mmol/L),植物对铜的吸收速率为 0.1 ~ 3.0 nmol/(g·h) (FW);而在较高铜浓度下,其吸收速率可达到 6 ~ 500 nmol/(g·h) (FW),“浓度效应”在植物对土壤铜吸收过程中得以明显体现。研究人员对铜离子的吸收动力学进行阐述时发现,Michaelis-Menten 方程能很好地拟合植物根系对铜的吸收过程^[20]。

铜在植物体内的吸收运转受到铜转运子 (Copper transporter, COPT) 的严格调控, Dancis 等在酵母中得到 *CTR1* 基因编码的铜转运子, 试验证据表明该转运子在细胞对铜的吸收起到极其重要的作用, 并与铁的协同吸收相关^[21]。Kampfenkel 等在拟南芥分离得到编码铜转运子的 COPT1 基因, 蛋白结构预测表明此转运子是一种膜结合蛋白, 且其功能和表达不依赖于介质中铜的浓度^[22]。最近的研究结果证明, 在将拟南芥中 5 个铜转运子 (COPT1-5) 鉴定后发现, 除 COPT4 外其他 4 个转运子对铜的运转均有很高的效率, 且在茎和叶以及根部都有较高的表达^[23]。铜被植物根系吸收并运转到达叶片后需要由铜伴侣 (Copper chaperone, CCH) 来调节铜在各组织和器官内的分配, 以保证各个组织和器官对铜的不同生理需求量, 确保代谢过程的正常进行。对拟南芥铜伴侣蛋白的研究发现, CCH 能在细胞质中与铜离子相结合再将其传递给所需的各个亚细胞器官^[24]。由此可见, 在植物根系将铜从土壤介质中吸收至植物体内后, 铜转运子和铜伴侣的紧密协作和调控对于维持植物细胞内铜的平衡, 减轻铜对植物细胞的伤害起到至关重要的作用。

2 农田土壤中铜的主要污染源

2.1 畜禽粪便和有机肥

在我国传统的农业生产模式中, 畜禽粪便和有机肥一直占据着施肥结构的主导地位。尽管近年来化肥的施用量逐渐增加, 但由于畜禽粪便和有机肥具有养分释放期长, 有机质丰富等特点, 仍然是农业用肥不可缺少的重要组成部分。随着农村经济产业结构的调整, 集约化和规模化的畜禽养殖业扩大与发展迅速。以牲畜养殖业为例, 2005 年我国猪、牛和羊的存栏头数分别为 5.033、1.416 亿头和 3.727 亿头, 比 1996 年分别增长 39%、28% 和 57%^[25], 养殖规模的扩大必然造成畜禽粪便产生量也随之大量增加, 而我国大部分畜禽养殖场都普遍缺乏粪便的有效处理和综合利用设施以及足够的土地来容纳大量畜禽粪便^[26]。

畜禽粪便和有机肥铜富集问题最为突出的是猪粪。美国国家研究理事会 (NRC) 在最新标准中指出, 成年猪对铜的需要量仅为 0.5 mg/kg 体重左右^[27], 但目前市场上销售的猪配合饲料, 特别是仔猪配合饲料中铜的添加量是正常量的 20~40 倍, 猪日粮中铜的添加剂量最高可达 400 mg/kg^[28]。作为有效促进猪生长和防止猪下痢的措施, 高铜饲料虽然符合现代集约化畜禽养殖业的需求, 但因此带来的环境污染问题显而易见。高浓度铜在猪消化道内的吸收利用率仅在 5% 左右^[29], 大部分铜随猪粪一起排出体外, 因此猪粪成为铜元素富集度极高的污染源载体^[30~33]。如表 2 所示, 采自全国各地的畜禽粪便和有机肥样品中铜含量调查结果显示, 猪粪平均铜含量高出生粪近 10 倍, 约为铜含量最低的秸秆废弃物的 20 倍。

目前猪粪等畜禽粪便的处理一直是集约化养殖业环境治理中的难点, 许多大型猪场产出的猪粪廉价卖给承包土地的农民, 成为农田底肥的主要肥源; 而养殖规模小且分散的个体养殖户产出的猪粪则自产自消, 直接施用于自家农田。因此农民将未经堆肥处理的鲜猪粪直接还田成为猪粪消纳的主要形式, 这也是可能导致畜禽粪便直接造成农田土壤铜污染的关键环节。

通过堆肥对畜禽粪便进行无害化处理, 制成有机生物肥料是现代农业体现资源节约型和环境友好型目标的环保技术。堆肥作为畜禽粪便综合化处理措施的核心内容, 相对其他处置方式其优点之一体现在可有效降低重金属生物有效性^[38,39]。重金属元素化学形态与其生物有效性密切相关, 其中以可交换态生物活性最高, 而残渣态则是无效的铜化学形态, 其余 3 种化学形态 (碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态) 均可

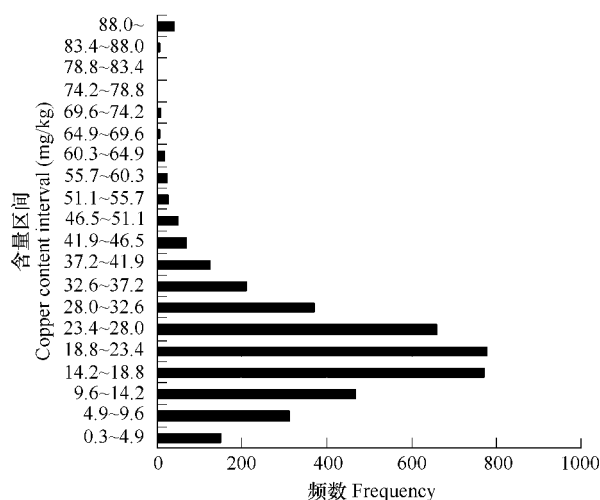


图1 中国土壤背景铜频数分布

Fig. 1 Copper background frequency of Chinese soil

能成为有效态铜的源和库。通过对猪粪进行好氧高温堆肥发现,可交换态铜浓度显著降低,而铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态等低有效性和无效态的铜浓度明显升高^[40];猪粪堆肥后,DTPA-可提取态铜浓度相比堆肥前明显下降,且堆肥过程中铜主要以活性较低的有机结合态和残渣态存在,加入树叶等物料更有利于猪粪堆肥中铜有效性的降低^[35];铜有效性的降低还依赖于猪粪堆肥的填充料和通风方式^[41]。生物有效性决定着农作物对铜的吸收量和体内累积量,因此在猪粪等畜禽粪便作为肥料还田前,进行好氧堆肥使重金属特别是铜的有效性化学形态比例得以降低^[42],不仅有利于农作物正常生长发育,同时也可防止铜元素通过在作物食用部位的积累进入食物链对人体健康产生影响。国外的研究表明,与造成农田铜污染的其他生产方式相比,来自于畜禽粪便的铜占到农田总污染量的 40%^[43],因此有必要借鉴国外的经验,将畜禽粪便纳入农田铜污染源管理范畴的重中之重。

表 2 我国主要畜禽粪便和有机肥铜含量

Table 2 Copper contents in major types of livestock and organic manure in China

类型 Type	样本数 No. of sample	平均值 Mean (mg/kg DW)	范围 Range (mg/kg DW)	参考文献 Reference
猪粪	29	452	10 ~ 1742	[34]
Swine manure	—	489	—	[35]
	15	421	92 ~ 1082	[33]
牛粪	42	47	9 ~ 437	[34]
Cattle manure	269	27	24 ~ 30	[36]
羊粪	15	29	13 ~ 59	[34]
Sheep manure	106	42	36 ~ 48	[36]
鸡粪	47	188	42 ~ 775	[33]
Chicken manure	128	52	42 ~ 63	[36]
秸秆	31	27	0 ~ 116	[34]
Straw waste	84	13	9 ~ 16	[36]
污泥	8	175	28 ~ 589	[34]
Sewage sludge	59	486	29 ~ 3068	[37]
厩肥	12	99	15 ~ 786	[34]
Stall manure	84	28	24 ~ 32	[36]

2.2 杀菌剂

波尔多液由硫酸铜水溶液和石灰乳混合配制而成,具有广谱性和药效长的特点,是农业生产上最常用的保护性杀真菌剂,同时也是最典型的高铜农药。其杀菌原理在于植物表面形成的保护膜上密布着游离铜离子,菌体或病原体落在膜表面后,铜离子即可以渗入菌体细胞与蛋白酶结合,使细胞失去活性而起到防病的作用。由于其对作物生长的副作用不明显,生产上波尔多液的施用量往往很大,特别在果树上每年因此消耗的硫酸铜可高达数万 t,特别是葡萄每年施用硫酸铜 6 次,每次施用量高达 15 ~ 23 kg/hm²,若铜全部进入土壤,则每年会使葡萄园土壤铜浓度增加 10 mg/kg^[44]。如表 3 所示在实际农业生产中,其他与波尔多液性质相似的含铜杀菌剂如氢氧化铜、噻菌铜、松脂酸铜等应用也较广泛。

波尔多液等含铜杀菌制剂具有强表面粘着性,大部分铜离子都残留在叶片和枝条上,并最终回归至果园表层土壤上^[45,46],这在很大程度上造成果园表土中的铜含量严重超过国家土壤环境质量标准^[10,11]。至于残留在果实表面的波尔多液是否会引起果实内铜含量增加或超标则一直是争议的焦点。Li 报道,长期喷施波尔多液可导致葡萄果肉中铜含量高达 1.7 mg/kg,严重超过同期美国葡萄果肉铜的最高含量^[47];而 Darriet 等人在酿酒葡萄上的试验却表明,连续施用波尔多液并未引起葡萄果肉中铜的显著性积累^[48]。尽管试验结果的差异与方法和研究对象的不同有关,但与背景值相比,暴露在高铜杀菌剂污染下的作物可食用部位铜含量普遍较高。

表 3 农业生产常用含铜杀菌剂

Table 3 Fungicides containing copper used in agriculture

化学名称 Chemical name	商品名称 Trade name	类型 Type	主要防治病害 Major diseases
碱式硫酸铜 Basic copper sulfate	波尔多液、高铜 Bordeaux, Gaotong	无机杀菌剂 Inorganic	炭疽病、轮纹病、霜霉病 Anthracnose, <i>Ascochyta glycines</i> , <i>Peronospora manshurica</i>
氢氧化铜 Copper hydroxide	冠菌铜、泉程 Guanjuntong, Quancheng	无机杀菌剂 Inorganic	溃疡病、白粉病、灰斑病 Canker, <i>Erysiphe polygoni</i> , <i>Cercospora sojina</i>
氧化亚铜 Cuprous oxide	铜大师、神铜 Copper-master, Shentong	无机杀菌剂 Inorganic	腐烂病、早疫病、斑叶病 Rot, Early Blight, <i>Pseudomonas glycinea</i>
氧氯化铜 Cupric chloride	王铜、壬铜 Wangtong, Rentong	无机杀菌剂 Inorganic	轮纹病、黑点病、角斑病 <i>Ascochyta glycines</i> , <i>Phomopsis sojic</i> , <i>Pseudomonas lachrymans</i>
噻菌铜 Thiodiazole- copper	龙克菌 Longkejun	有机杀菌剂 Organic	溃疡病、褐斑病、疮痂病 Canker, Brown spot, <i>Xanthomonas vesicatoria</i>
络氨铜 Cupic- ammonium complexion	消病灵、菌毒必克 Xiaobingling, JundubiKe	有机杀菌剂 Organic	溃疡病、炭疽病、枯萎病 Canker, Anthracnose, <i>Fusarium bulbigenum</i>
脂肪酸铜 Copper fatty acid	绿神、绿菌灵 Lvtong, Lvjunling	有机杀菌剂 Organic	溃疡病、炭疽病、疮痂病 Canker, Anthracnose, <i>Xanthomonas vesicatoria</i>
松脂酸铜 Copper abietate	绿乳铜、铜状元 Lvutong, Tongzhuangyuan	有机杀菌剂 Organic	溃疡病、炭疽病、轮纹病 Canker, Anthracnose, <i>Ascochyta glycines</i>
腐植酸铜 Copper humate	843 康复剂 843 healer	有机杀菌剂 Organic	腐烂病、溃疡病、修剪封口剂 Rot, Canker, heal
三唑铜 Triazole- copper	粉锈宁 Fenxiuning	有机杀菌剂 Organic	锈病、白粉病 <i>Phakopsora pachyrhizi</i> , <i>Erysiphe polygoni</i>

从铜进入食物链的角度来讲,果实内残留的铜是否超过某一项限定的标准并非极其关键,因为铜在人体内的毒性体现是一个长期的积累过程,这不仅与外界吸收进入果实的铜含量有关,同时还受到食物消费形式和消费者饮食习惯的影响。以葡萄为例,若果实以鲜食为主要消费形式,则进入人体内的铜有限,但若以葡萄酒的形式消费则进入人体内的铜会增加数倍^[46]。在欧美等国家居民的膳食结构中葡萄酒是日常食物之一,近年来在我国也呈现出葡萄酒消费量大幅增加的态势,因此暴露在高铜食物背景下的消费者受到铜毒影响的可能性会大大增加。

2.3 污水和再生水灌溉

我国利用污水进行农田灌溉的历史悠久,但污水灌溉存在着一定的环境污染风险,因此需对污水加以适当的净化处理,达到灌溉水质标准后灌溉农田。污水经过处理后成为再生水,再生水资源化利用可以在很大程度上缓解我国农业用水紧张的状况,对于建设资源节约型社会有着重要意义,但目前我国利用再生水灌溉农田尚处于起步阶段。

污水按来源可分为生活污水和工业污水。与工业污水相比,生活污水中铜含量较低。在生活污水净化处理后得到的再生水中铜含量一般都很低,但有一些再生水的铜含量略高于地下水和纯生活再生水。尽管再生水灌溉不大可能导致土壤铜含量超标,但确实存在使农田土壤铜含量升高的风险。笔者所在研究组对北京市凉水河-凤港河灌区的研究结果表明,与 30a 前相比,污水灌区农田土壤的铜含量增加约 25%^[49],小麦籽粒的铜含量也呈显著增加趋势^[50]。土柱淋溶试验和污水灌区均表明,铜在土壤中具有表聚性,大部分铜都累积在耕作层(0~20 cm)^[51]。但是,尽管过去大量使用铜含量高的污水进行灌溉确实带来一定的土壤铜污染风险,但是再生水中铜含量一般都非常低,因此再生水灌溉是否会导致土壤和农产品的铜污染目前还难以确定。随着我国水资源日益紧缺、再生水灌溉技术不断成熟,再生水灌溉面积势必逐年增加,其输入农田的铜数量也会有增无减。因此,再生水灌溉对土壤和农产品的铜污染及其健康风险是今后值得重点研究的环境问题之一。

2.4 化肥

在各种农业肥料中,化肥应用最为普遍。据统计 2005 年我国耕地化肥全年施用量达 4766 万 t,较 1995 年施用量增加 32.5%^[25]。部分种类化肥所含的重金属含量较高。如对东北地区、山东省、内蒙古自治区和安徽省等地的各种市售化肥进行的重金属含量测定结果表明:大部分化肥样品中镉、汞、铅等重金属含量均低于国家土壤环境质量二级标准土壤的浓度限值,但部分复合肥和磷肥中铜的平均含量相对较高,分别达到 10.8 mg/kg 和 7.4 mg/kg^[52],这与国外化肥铜含量的分析结论基本一致^[53,54]。Saltali 等的研究表明,磷肥中铜的含量较硝酸铵和尿素高,但仍低于中性土壤铜含量标准的限定值^[55]。相对于其他铜源,化肥来源的铜输入并非土壤铜污染的主要原因。磷肥中铜含量较高可能与其生产原料和工艺有关,而复合肥中铜含量较高则可能是生产过程中添加的原料含有畜禽粪便引起的。尽管目前并没有文献报道因施用化肥而导致农田土壤铜污染,但其累积效应值得关注。

3 土壤中铜的吸附-解吸和移动性

3.1 土壤中铜的吸附-解吸行为

土壤中铜的生物有效性不仅取决于其化学形态的比例和相互转化,同时还依赖于铜在土壤中的化学平衡,即沉淀-溶解平衡、络合-解离平衡和吸附-解吸平衡^[56,57]。土壤铜生物有效性实际上处于一个动态平衡状态。吸附-解吸过程是铜离子进入土壤后主要反应之一,它不仅控制着铜在土壤固液相之间的分配,同时也是影响土壤中铜有效性的重要因素^[58,59]。现有的研究资料表明,土壤粘土矿物、有机质和铁锰氧化物水平、阳离子代换量(CEC)和 pH 值是影响土壤铜吸附-解吸过程的重要因子^[60~63]。模拟酸雨淋溶土壤后,由于土壤铁锰氧化物的活化,产生新的吸附表面,土壤对外源铜的吸附量与未淋溶土壤相比有所增加,但只增加非专性吸附量,由于这部分对植物有较高的有效性,因此土壤在模拟酸雨影响下对重金属冲击的缓冲能力下降^[64]。王果等研究了不同有机物料的水溶性有机质(DOM)对土壤中铜离子吸附效果的影响,试验证明在不调节 pH 值的前提下,DOM 通过提高体系 pH 值而促进土壤对铜离子的吸附^[65]。对土壤中铜离子的吸附-解吸行为进行描述,一般可以用 Langmuir 和 Freundlich 方程来拟合。但有研究表明,Freundlich 方程比 Langmuir 方程更适合阐述土壤中铜离子的吸附-解吸过程^[66,67]。吸附-解吸行为对农田铜污染的贡献在于,土壤对铜离子有效的吸附可以有效减少游离于土壤液相中的铜离子含量,而这部分铜是完全可供作物根系吸收的有效组分。因此从健康风险的角度考虑,调控包括有机质含量和酸碱度在内的土壤理化性质^[68,69],从而增加土壤对铜的吸附力无疑有助于减少可供作物吸收的铜离子量。

3.2 土壤中铜的移动性

铜在土壤中的移动性很差,外源铜元素易在土壤表层富集,而对深层土壤铜的含量和分布影响不大^[70~71]。探究其原因,除铜离子自身特性外,另一方面还在于表层土是农作物残体和有机肥主要的残留场所,因此农田表土富含有机质,而有机质不仅本身具有强吸持铜离子的能力,而且还通过影响土壤其他理化性质来达到间接固定土壤铜离子^[72]。综合分析,铜污染农田并不适合种植如蔬菜等浅根农作物,单正军等在铜严重超标的果园土壤上栽种小麦、青菜和胡萝卜,结果发现根系较浅的青菜和胡萝卜内的铜含量都接近或超过国家食品铜限量卫生标准(GB15199-94),而根系稍长的小麦籽粒中铜含量并未超标^[10]。胡正义等对江苏省太湖地区因误用含铜废水灌溉造成铜污染的土壤进行研究,结果发现重污染区的表层土壤聚集近 75% 的铜离子,而种植在重污染区内的水稻糙米铜含量超出背景值 3 倍以上,虽然尚可食用,但已处在较高健康风险的边缘^[73]。

4 农作物铜含量及其健康风险

4.1 不同类型农产品铜含量

不同种类的农产品铜含量差别较大,这不仅与产地土壤铜丰度直接相关,也与农产品的自身特点密不可分。美国毒物和疾病登记署(ATSDR)于 1990 年发布的食物铜含量文件中指出,谷物中铜平均含量是蔬菜的 2.8 倍,水果的 2.1 倍^[74]。若考虑农作物生长的土壤环境,水果和蔬菜铜含量应高于产自稻田和麦地上的稻

谷和麦类,但由于水果和蔬菜含水量较高,自身的“稀释效应”造成其铜浓度低于谷物。傅晖蓉等对泉州地区农产品铜含量测定发现,黄豆、茶叶、花生和绿豆属于高铜农产品^[75]。胡敏予等对长沙地区 64 种食物中铜含量进行分析,结果表明铜含量最高的食物依次是香菇、花生、四季豆、扁豆和红辣椒^[76]。作者所在研究组对北京市百种蔬菜的铜含量分析,结果表明瓜菜类蔬菜铜含量显著高于叶菜类和根茎类蔬菜,而特菜类又显著高于叶菜类,其余类型蔬菜之间差异不显著;依据铜含量几何均值的层级聚类结果,可将蔬菜分为 3 类:铜含量最高的为豆类(毛豆、蚕豆和豌豆),其次是云架豆(豇豆、豆角和云架豆)、土豆、苋菜、藕和大蒜,其余类型蔬菜铜含量均较低^[77]。Olivares 等对智利圣地亚哥地区人群的日常食用农产品铜状况进行调查和测定后,发现扁豆、胡桃、花生、杏仁和葡萄干中的铜含量均较高^[78]。

综上所述并比较分析后可得到相同规律,即豆类农产品往往会出现在高铜食物的名单之列(表 4),这与豆类作物具有较高的铜富集系数有直接关系,其抗土壤铜污染能力较弱,易从土壤大量吸收铜离子,从而造成可食用部位铜含量较高。

表 4 中国和其他国家报道的主要高铜农产品

Table 4 Major agricultural products enriching copper in China and other countries

调查地区 Region	调查时间 Time	高铜农产品种类 List of farm products enriched in copper	参考文献 Reference
中国泉州 Quanzhou, China	2002	黄豆、绿豆、茶叶、花生 Soybean, Mung bean, Tea, Peanut	[75]
中国长沙 Changsha, China	2002	四季豆、扁豆、花生、香菇、辣椒 Kidney bean, Haricot bean, Peanut, Mushroom, Capsicum	[76]
中国北京 Beijing, China	2006	黄豆、豌豆、豇豆、豆角、土豆、苋菜、蒜 Soybean, Pea, Cowpea, kidney bean, Potato, Amaranth, Garlic	[77]
智利 Chile	2004	扁豆、胡桃、花生、杏仁、葡萄干 Lentil, Walnut, Peanut, Almond, Raisin	[78]
尼日利亚 Nigeria	2001	黄豆、炸蚕豆、洋葱、黄秋葵 Soybean, Locust, Onion, Okra	[79]

4.2 不同土地利用方式下土壤铜含量

土壤在不同利用方式下,其铜含量差别较大。如 Chen 等对香港地区表层土壤的铜含量调查发现,相比于农郊区、城区和林地,果园和菜地是铜污染最为严重的土地利用类型,平均值分别达到 39.0 mg/kg 和 19.8 mg/kg,而铜含量最低的林地却只有 0.77 mg/kg^[80]。作者所在研究组对北京市不同土地利用类型土壤铜浓度调查表明,果园土壤的铜浓度显著高于其他土地类型,稻田、绿化地和菜地其次,而农业活动强度较弱的麦地和人为干扰较少、位置偏僻的自然土壤的铜浓度最低^[12]。比较香港和北京市的研究结果可以发现其相似性,即农田土壤的农业活动频繁程度与土壤铜含量值密切相关,果园和菜地普遍施用高铜杀菌剂和畜禽粪便可能是导致此类型土壤铜浓度较高的主要原因。除此之外,气候条件也会影响农田土壤的铜含量,以巴西的葡萄园为例,由于巴西全国大部分地区气候湿润,适合真菌繁殖,因此当地葡萄园大量施用高铜杀菌剂,逐渐导致其土壤表层铜含量远远高出其他国家^[46]。

4.3 关于铜的 ADI 值

每日允许摄入量(Acceptable daily intake, ADI)是指人每天摄入某种有毒物质,对健康和下一代不产生任何已知不良效应的剂量,一般用来评价有毒物质对人的慢性毒性,单位一般以 mg/kg 体重表示,ADI 值越高,说明该化学物质的毒性越低。WHO 规定的铜每日允许摄入量上限由 1982 年的 0.5 mg/kg 体重^[3]降至 1996 年的 0.2 mg/kg 体重^[81],由此可见官方机构已将铜列入可能会对人体健康产生长期性风险的重金属种类范畴之内,同时也从侧面说明随着现代农业的快速发展,世界范围内的农田土壤农产品铜污染的规模和比例逐渐增加。我国根据营养学会建议的推荐量,将成人的铜人体摄入量限定在 2.0 mg/d^[4],按照我国人群平均体重为 60 kg 的标准,推算得出 WHO 的 ADI 值为 12 mg/d,高出我国的推荐剂量约 6 倍,这似乎暗示我国对铜的

人体摄入风险更为重视,而实际情况则是我国居民膳食结构相比于国外较为单一所造成。例如,德国人的铜膳食摄入构成组分中,以面包、豆类、谷物、水果和肉类为主,蔬菜则处于相对较小的比例^[82],而我国居民的铜膳食摄入膳食结构远不及国外丰富,以蔬菜和谷物为主,因此铜的摄入限值设定过高则会失去实际意义。

尽管有关组织和机构推荐的铜 ADI 值对于广义的食品安全性具有一定指导意义,但从健康风险评价的角度出发,其指导意义不强,仍需要进行细致的研究才能更科学地评估铜暴露的健康风险。

5 控制农田土壤铜污染的措施和建议

如图 2 所示,在农田土壤的农业活动-土壤-农作物-人体的铜流向示意图中,基于农业活动的铜源主要包括畜禽粪便/有机肥、再生水、化肥和杀菌剂,在通过农业活动输入农田土壤并经历吸附-解吸等土壤理化行为后,铜被植物根系吸收而进入作物体内,经过收获和采摘后,累积在作物(农产品)可食部位的铜经过膳食暴露途径进入人体,长期摄入高铜食物并在体内累积则可能对人体健康产生潜在危害。

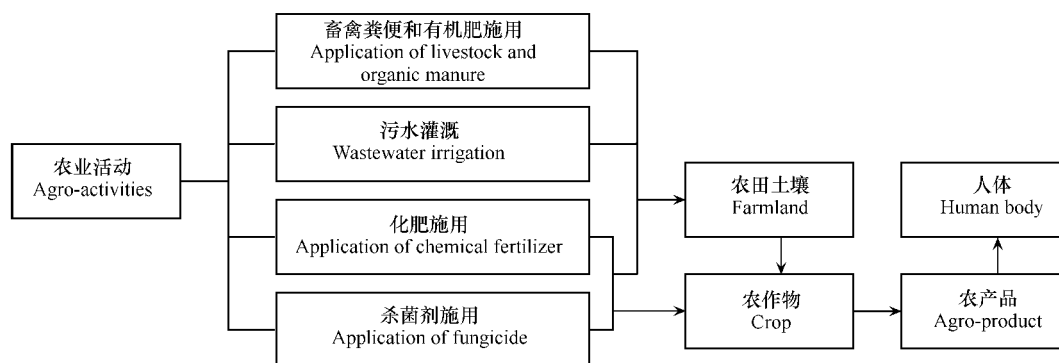


图 2 农田土壤-农产品-人体系统中铜的迁移途径

Fig. 2 Copper translocation derived from agro-activities in the system consists of farmland, agro-product and human body

由于人体对铜的必需性以及土壤铜污染的长期性和隐蔽性等原因,农田土壤和农产品的铜污染问题往往不易引起公众的重视。尽管具高铜特点的农业生产方式短期内对畜禽产品质量有显著效果,但由施用高含铜量的畜禽废弃物对农田污染风险确实存在,而且铜污染土壤的修复难度大、成本高,因此应采取相关措施,控制和禁止高含铜量的畜禽废弃物直接用于农田。

(1)我国已相继发布《中华人民共和国饲料添加剂管理条例》和《新饲料和新饲料添加剂管理办法》。但针对因高铜猪粪还田导致农田土壤铜污染的现象,建议政府有关主管部门在饲料的国家和行业标准中,特别是对铜的添加剂量做出更为严格的限定。另外,应出台配套政策鼓励饲料企业使用替代铜的添加剂。

(2)猪粪等畜禽粪便作为农业有机肥的重要肥源,不应因其高铜的特点而一律采取排斥的态度。猪粪还田之前建议进行堆肥化处理,有助于钝化铜的生物有效性^[35,40],对于保护农业生产环境和降低农产品污染风险可起到事半功倍的效果,因此建议有关部门重点关注畜禽粪便农用的环境污染风险,并加快出台相关政策鼓励和引导大型畜禽养殖场和有机肥加工企业合作生产猪粪堆肥,提倡畜禽粪便在还田前进行堆肥化处理。

(3)以波尔多液为代表的高铜杀菌剂尽管普遍被认为是无公害杀菌剂,但在我国有机食品认证标准中,对于波尔多液却采取限制施用的态度,这也充分考虑到波尔多液可能会造成果蔬等农产品铜残留超标。因此,从保护消费者人体健康角度出发,应积极寻找和研制替代波尔多液的其它类型杀菌剂。

(4)再生水灌溉是我国提出建设“资源节约型,环境友好型”社会目标的措施体现之一,污水排放的有关企业部门应严格执行《农田灌溉水质标准》。各地再生水灌区也应该因地制宜,根据当地农作物种植的实际情况有选择地进行灌溉,从源头上避免将过量铜排放到农田土壤中,而不对各种来源的再生水一概而论,甚至禁止农田灌溉。

(5)外源铜进入土壤后,其总量和游离态比例变化均具有“老化效应”,随输入时间的延长,土壤能固定更

多的铜离子^[83]。如将此效应纳入施肥管理的考虑范畴之内,鼓励农民尽量在秋季施用猪粪底肥,相对于次年春季,铜的土壤固定效应更加明显。

(6)植物修复技术因其成本低、修复效率较高、环境友好等特点而逐渐成为污染土壤修复的良好手段。近年来,铜污染的植物修复研究也取得了一定进展,如海洲香薷^[84]和蓼科植物^[85,86],均是铜污染土壤的理想植物修复材料。对于已遭受铜污染程度较高的农田,以上植物可用于铜污染土壤的生态恢复,缓解和消减农田铜污染引起的环境风险。

(7)针对铜背景值较高或已遭受铜污染的农田,应充分考虑铜在土壤中的吸附-解吸和移动性特点,增加土壤表层有机质含量,或通过改变土壤酸碱度等理化性质,达到固定更多铜离子,减少铜通过根系吸收并在可食用部位累积的目的。通过合理安排种植计划,在常年施用猪粪和喷施波尔多液的土壤上改种其它作物时,尽量避免选择根系较浅和豆类作物。

Reference:

- [1] Lowndes S A, Harris A L. The role of copper in *tumour angiogenesis*. *Journal of Mammary Gland Biology Neoplasia*, 2005, 10(4): 299—310.
- [2] Zhang Y, Li X. Relationship between serum trace elements and lung cancer. *Studies of Trace Elements and Health*, 2000, 17(3): 15—17.
- [3] WHO. Toxicological evaluation of certain food additives: Copper. WHO Food Additives Series, 1982: 17.
- [4] Yang Y X. Chinese Food Composition Tables. Beijing: Peking University Medical Press, 2002.
- [5] Goldhaber S B. Trace element risk assessment: Essentiality vs. toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2003, 38(2): 232—242.
- [6] USEPA. Coppers risk assessments; Notice of availability and risk reduction options. <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2006/January/Day-25/p915.htm>, 2006.
- [7] Scheinberg I H. Copper. In: Merian E ed. *Metals and Their Compounds in the Environment*. Weinheim: VCH, 1991.
- [8] Xia Z L. Edatope Capacity of China. Beijing: Earthquake Press, 1992. 190—195.
- [9] Center for Environmental Monitoring of China. Chinese Edatope Background. Beijing: China Environmental Science Press, 1990. 22.
- [10] Shan Z J, Wang L S, Cai D J, *et al.* Pollution of copper in orchard soil and its effects on plant growth. *Agro-environmental Protection*, 2002, 21(2): 119—121.
- [11] Wang Z Z, Liu C S, Qiu D F, *et al.* Contents, forms, and characters of copper in orchard soils. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002, 33(5): 369—371.
- [12] Zheng Y M, Chen T B, Zheng G D, *et al.* Soil copper accumulation under different land use types: A case of Beijing. *Journal of Natural Resources*, 2005, 20(5): 690—696.
- [13] Liao X Y, Chen T B, Yan X L, *et al.* Heavy metals in plants growing on Ni/Cu mining areas in desert, northwest China and the adaptive pioneer species. *Journal of Natural Resources*, 2007, 22(3): 486—495.
- [14] Liao X Y, Chen T B, Wu B, *et al.* Mining urban soil pollution: concentrations and patterns of heavy metals in the soils of Jinchang, China. *Geographical Research*, 2006, 25(5): 843—852.
- [15] Wang S H, Yang Z M, Xu L L. Mechanisms of copper toxicity and resistance of plants. *Ecology and Environment*, 2003, 12(3): 336—341.
- [16] Pilon M, Abdel-Ghany S E, Cohu C M, *et al.* Copper cofactor delivery in plant cells. *Current Opinion in Plant Biology*, 2006, 9(3): 256—263.
- [17] Akhtar T A, Lampi M A, Greenberg B M. Identification of six differentially expressed genes in response to copper exposure in the aquatic plant *Lemna gibba* (duckweed). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(7): 1705—1715.
- [18] Kochian L V. Mechanisms of micronutrient up take and translocation in plants. In: Mortvedt, J J, Cox, F R, Shuman, L M, *et al.* Eds. *Micronutrients in Agriculture 2nd Edition*, SSSA Book Series: 4., Madison: Soil Science Society of America, W. I., 1991. 229—296.
- [19] Harrison S J, Lepp N W, Phipps D A. Uptake of copper by excised roots IV. Copper uptake from complexed sources. *Z Pflanzenphysiol Bodenkd*, 1984, 94: 27—34.
- [20] Goodman B A, Linehan D J. An electron paramagnetic resonance study of the up take of Mn(II) and Cu(II) by wheat roots. In: Harley J L and Russell R S, Eds. *The Soil-Root Interface*. London: Academic Press. 1979: 67—82.
- [21] Dancis A, Yuan D S, Haile D, *et al.* Molecular characterization of a copper transport protein in *S. cerevisiae*: An unexpected role for copper in iron transport. *Cell*, 1994, 76(2): 393—402.
- [22] Kampfenkel K, VanMontagu M V, Inz D. Effects of iron excess on *Nicotiana plumbaginifolia* plants. *Plant Physiology*, 1995, 107: 725—735.
- [23] Sancenon V, Puig S, Mira H, *et al.* Identification of a copper transporter family in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Molecular Biology*, 2003, 51(4): 577—587.
- [24] Himelblau E, Mira H, Lin S J, *et al.* Identification of a functional homolog of the yeast copper homeostasis gene *ATX1* from *Arabidopsis*. *Plant Physiology*, 1998, 117(4): 1227—1234.
- [25] National Bureau of Statistics of China. China Statistical Yearbook-2006. China Statistical Press, 2006. 485—469.

- [26] Gao D, Chen T B, Liu B, *et al.* Releases of pollutants from poultry manure in China and recommended strategies for the pollution prevention. *Geographical Research*, 2006, 25(2): 311—319.
- [27] NRC. Nutrients Requirements of Swine. 10th Red. ed. Washington: National Academy Press, 1998.
- [28] Liu X J. Advantage and disadvantage in application of copper in pig-feeds. *Forage Exposition*, 2001, 5: 22—23.
- [29] Tian Y B, Zeng S Q. Research advances on improvement of copper in yield and growth of pig. *Cereals and Forage Industry*, 2000, 10: 31—33.
- [30] Hsu J H, Lo S L. Effect of dissolved organic carbon on leaching of copper and zinc from swine manure compost. *Water Science & Technology*, 2000, 42(3-4): 247—252.
- [31] Hsu J H, Lo S L. Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese, and zinc from swine manure. *Environmental Pollution*, 2001, 114(1): 119—127.
- [32] Guisquiani P L, Concezzi L, Besinelli M, *et al.* Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil: Agricultural and environmental implications. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27: 364—371.
- [33] Zhang S Q, Zhang F D, Liu X M, *et al.* Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale livestock and poultry feedlots. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2005, 11(6): 822—829.
- [34] Liu R L, Li S T, Wang X B, *et al.* Content of heavy metal in commercial organic fertilizers and organic wastes. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(2): 392—397.
- [35] Huang G F, Zhang Z T, Zhong L J, *et al.* Chemical changes of heavy metals in the process of pig manure composting. *China Environmental Science*, 2004, 24(1): 94—99.
- [36] Center for Agro-technology Extension and Service of China. Manual of Nutrient in Organic Fertilizers in China. Beijing: China Agricultural Press, 1999. 5—62.
- [37] Chen T B, Huang Q F, Gao D, *et al.* Heavy metal concentrations and their decreasing trends in sewage sludges of China. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(5): 561—569.
- [38] Tang J C, Maie N, Tada Y, *et al.* Characterization of the maturing process of cattle manure compost. *Process Biochemistry*, 2006, 41: 380—389.
- [39] Zheljaskov V D, Warman P R. Phytoavailability and fractionation of copper, manganese, and zinc in soil following application of two composts to four crops. *Environmental Pollution*, 2004, 131: 187—195.
- [40] Zheng G D, Chen T B, Gao D, *et al.* Influence of high temperature aerobic composting treatment on the form of heavy metals in pig manure. *Chinese Environmental Science*, 2005, 25(1): 6—9.
- [41] Yang G Y, Li F B, Wan H F, *et al.* Changes in the contents of heavy metals in pig manure composting. *Ecology and Environment*, 2003, 12(4): 412—414.
- [42] Ramos M C. Metals in vineyard soils of the Pened s area (NE Spain) after compost application. *Journal of Environmental Management*, 2006, 78: 209—215.
- [43] Nicholson F A, Smith S R, Alloway B J, *et al.* An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of the Total Environment*, 2003, 311: 205—219.
- [44] Xia J Q. Explanation on Edatope Standard. Beijing: China Environmental Press, 1996. 37—38.
- [45] Besnard E, Chenu C, Robert M. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils. *Environmental Pollution*, 2001, 112(3): 329—337.
- [46] Merlean N, Roisenberg A, Chies J O. Copper-based fungicide contamination and metal distribution in Brazilian grape products. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, 75(5): 968—974.
- [47] Li R N. Effect of long-term applications of copper on soil and grape copper. *Canadian Journal of Soil Science*, 1994, 74(3): 345—347.
- [48] Darriet P, Bouchilloux P, Poupot C, *et al.* Effects of copper fungicide spraying on volatile thiols of the varietal aroma of Sauvignon blanc, Cabernet Sauvignon and Merlot Wines. *Vitis*, 2001, 40(2): 93—99.
- [49] Yang J, Zheng Y M, Chen T B, *et al.* Accumulation and temporal variation of heavy metals in the soils from the Liangfeng Irrigated Area, Beijing city. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(9): 1175—1181.
- [50] Yang J, Chen T B, Zheng Y M, *et al.* Dynamic of heavy metals in wheat grains and their health risk in Liangfeng Irrigated Area, Beijing. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(12): 1661—1668.
- [51] Yang J, Zheng Y M, Chen T B, *et al.* Leaching of heavy metals in soil column under irrigating reclaimed water: A simulation experiment. *Geographical Research*, 2006, 25(3): 449—456.
- [52] Wang Q C, Ma Z W. Heavy metals in chemical fertilizer and environmental risks. *Rural Eco-environment*, 2004, 20(2): 62—64.
- [53] Raven K P, Leoppert R H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(4): 551—557.
- [54] Visima L, Veiderma M H. Trace elements in phosphate rock and fertilizer. *Analytical Science*, 1991, 7(supplement): 1161—1163.
- [55] Saltali K, Mendil D A, Sari H. Assessment of trace metal contents of fertilizers and accumulation risk in soils, Turkey. *Agrochimica*, 2005, 49(34): 104—111.
- [56] He Z L, Yang X E, Stoffella P J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2005, 19(2-3): 125—140.

- [57] Xie Z M. Chemical equilibriums of copper in soils. *Advances in Environmental Science*, 1996, 4 (2): 1—23.
- [58] Shi Z Q, Di Toro D M, Allen H E, *et al.* Modeling kinetics of Cu and Zn release from soils. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (12): 4562—4568.
- [59] Wu M L. Study on the specific adsorption of copper ion by soils and its characteristics. *Acta Pedologia Sinica*, 1989, 26(1): 31—49.
- [60] Ghasemi-Fasaee R, Maftoun M, Ronaghi A, *et al.* Kinetics of copper desorption from highly calcareous soils. *Communications in Soil and Plant Analysis*, 2006, 37(5-6): 797—809.
- [61] He Z L, Zhang M, Yang X E, *et al.* Release behavior of copper and zinc from sandy soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(5): 1699—1707.
- [62] Khan M A R, Bolan N S, MacKay A D. Adsorption and desorption of copper in pasture soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2005, 36(17-18): 2461—2487.
- [63] Kong W P, Wu M L, Chen J F. Fractionation and translocation of copper in soils. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1987, 7(1): 78—85.
- [64] Cheng J M, Pan G X, Cang L, *et al.* Effect of simulated acid rain on chemical behavior of copper in paddy soils and plant of Taihu Lake region. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(4): 459—464.
- [65] Wang G, Gu X G, Gao S L, *et al.* Adsorption of copper and cadmium on two soils as affected by water-soluble products of three organic materials. *Acta Pedologia Sinica*, 1999, 36(2): 179—188.
- [66] Arias M, Perez-Novo C, Osorio F, *et al.* Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 288(1): 21—29.
- [67] Yu Y, Zhou Q X, Wang X, *et al.* Cu adsorption by phaeozem and burazem. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(5): 761—765.
- [68] Karaca A. Effect of organic wastes on the extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in soil. *Geoderma*, 2004(2-4), 122: 297—303.
- [69] Temminghoff E J M, Van Der Zee S E A T, Dehaan F A M. Effects of dissolved organic matter on the mobility of copper in a contaminated sandy soil. *European Journal of Soil Science*, 1998, 49: 617—628.
- [70] Schramel O, Michalke B, Kettrup A. Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *The Science of the Total Environment*, 2000, 263(1-3): 11—22.
- [71] Zhu L J, Zhang J C, Jiang J, *et al.* Soil Cu^{2+} adsorption under different types of forests and its affecting factors. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2006, 22(1): 58—61.
- [72] Chen S J. Effect of peat and compost on chemical availability of copper in contaminated soils. *Acta Pedologia Sinica*, 2000, 37(2): 280—283.
- [73] Hu Z Y, Shen H, Cao Z H. Distribution of Cu in soil-crop system polluted by Cu. *Environmental Science*, 2000, 21(2): 62—65.
- [74] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Copper. U. S. Public Health Service, 1990.
- [75] Fu H R, Lai X H, Chen L, *et al.* Analysis of zinc and copper contents in native foods of Quanzhou, China. *Modern Preventive Medicine*, 2002, 29(2): 209—210.
- [76] Hu M Y, Zhou G N, Xie C H, *et al.* Assessing and analyzing the content of copper, zinc, and calcium in 64 kinds of daily foods in Changsha, China. *China Journal of Modern Medicine*, 2002, 12(16): 52—55.
- [77] Zheng Y M, Song B, Chen T B, *et al.* Survey of copper concentrations in vegetables and soils in Beijing and their health risk. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(5): 1093—1101.
- [78] Olivares M, Pizarro F, de Pablo S, *et al.* Iron, zinc and copper: contents in common Chilean foods and daily intakes in Santiago, Chile. *Nutrition*, 2004, 20(2): 205—212.
- [79] Onianwa P C, Adeyemo A O, Idowu O E, *et al.* Copper and zinc contents of Nigerian foods and estimates of the adult dietary intakes. *Food Chemistry*, 2001, 72(1): 89—95.
- [80] Chen T B, Wong J W C, Zhou H Y, *et al.* Assessment of trace metal distribution and contamination in surface soils of Hong Kong. *Environmental Pollution*, 1997, 96(1): 61—68.
- [81] WHO. Trace elements in human nutrition. Geneva, 1996.
- [82] Kersting M, Alexy U, Sichert-Hellert W. Dietary intake and food sources of minerals in 1 to 18 year old German children and adolescents. *Nutrition Research*, 2001, 21(4): 607—616.
- [83] Yang Y G, Paterson E, Campbell C. Assessment on toxicity of Cu and its temporal effect using edaphon method. *Progress in Natural Science*, 2001, 11(3): 243—249.
- [84] Peng H Y, Yang X E, Jiang L Y, *et al.* Copper phytoavailability and uptake by *Elsholtzia splendens* from contaminated soil as affected by soil amendments. *Journal of Environmental Science and Health-Part A*, 2005, 40(4): 839—856.
- [85] Tang S R, Wilke B M, Huang C Y. The uptake of copper by plants dominantly growing on copper mining spoils along the Yangtze River, the People's Republic of China. *Plant and Soil*, 1999, 209(2): 225—232.
- [86] Tang S R, Fang Y H. Copper accumulation by *Polygonum microcephalum* D. Don and *Rumex hastatus* D. Don from copper mining spoils in Yunnan Province, P. R. China. *Environmental Geology*, 2001, 40(7): 902—907.

参考文献:

- [2] 张颖, 李秀. 微量元素铜锌硒与肺癌的关系探讨. *微量元素和健康研究*, 2000, 17(3): 15—17.

- [4] 杨月欣. 中国食物成分表. 北京: 北京大学医学出版社, 2002.
- [8] 夏增禄. 中国土壤环境容量. 北京: 地震出版社, 1992. 190 ~ 195.
- [9] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 22.
- [10] 单正军, 王连生, 蔡道基, 等. 果园土壤铜污染状况及其对作物生长的影响. 农业环境保护, 2002, 21 (2): 119 ~ 121.
- [11] 王正直, 刘春生, 邱德峰, 等. 果园土壤铜素的含量、形态及剖面特征研究. 土壤通报, 2002, 33 (5): 369 ~ 371.
- [12] 郑袁明, 陈同斌, 郑国砥, 等. 不同土地利用方式对土壤铜积累的影响——以北京市为例. 自然资源学报, 2005, 20 (5): 690 ~ 696.
- [13] 廖晓勇, 陈同斌, 阎秀兰, 等. 金昌镍铜矿区植物的重金属含量特征与先锋植物筛选. 自然资源学报, 2007, 22 (3): 486 ~ 495.
- [14] 廖晓勇, 陈同斌, 武斌, 等. 典型矿业城市的土壤重金属分布特征与复合污染评价. 地理研究, 2006, 25 (5): 843 ~ 852.
- [15] 王松华, 杨志敏, 徐朗莱. 植物铜素毒害及其抗性机制研究进展. 生态环境, 2003, 12 (3): 336 ~ 341.
- [25] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴(2006年). 北京: 中国统计出版社, 2006. 485 ~ 469.
- [26] 高定, 陈同斌, 刘斌, 等. 我国畜禽养殖业粪便污染风险与控制策略. 地理研究, 2006, 25 (2): 311 ~ 319.
- [28] 刘学剑. 养猪生产中应用高铜的利与弊. 饲料博览, 2001, 5: 22 ~ 23.
- [29] 田允波, 曾书琴. 高铜改善猪生产性能和促生长机理的研究进展. 粮食与饲料工业, 2000, 10: 31 ~ 33.
- [33] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有毒成分测定分析研究. 植物营养与肥料学报, 2005, 11 (6): 822 ~ 829.
- [34] 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 等. 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析. 农业环境科学学报, 2005, 24 (2): 392 ~ 397.
- [35] 黄国锋, 张振铤, 钟流举, 等. 重金属在猪粪堆肥过程中的化学变化. 中国环境科学, 2004, 24 (1): 94 ~ 99.
- [36] 全国农业技术推广服务中心. 中国有机肥料养分志. 北京: 中国农业出版社, 1999.
- [37] 陈同斌, 黄启飞, 高定, 等. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势. 环境科学学报, 2003, 23 (5): 561 ~ 569.
- [40] 郑国砥, 陈同斌, 高定, 等. 好氧高温堆肥处理对猪粪中重金属形态的影响. 中国环境科学, 2005, 25 (1): 6 ~ 9.
- [41] 杨国义, 李芳柏, 万洪富, 等. 猪粪混合堆肥过程中重金属含量的变化. 生态环境, 2003, 12 (4): 412 ~ 414.
- [44] 夏家洪. 土壤环境质量标准详解. 北京: 中国环境科学出版社, 1996. 37 ~ 38.
- [49] 杨军, 郑袁明, 陈同斌, 等. 北京市凉水河灌区土壤重金属的积累及其变化趋势. 环境科学学报, 2005, 25 (9): 1175 ~ 1181.
- [50] 杨军, 陈同斌, 郑袁明, 等. 北京市凉水河灌区小麦重金属含量的动态变化及健康风险分析. 环境科学学报, 2005, 25 (12): 1661 ~ 1668.
- [51] 杨军, 郑袁明, 陈同斌, 等. 中水灌溉下重金属在土壤中的垂直迁移及其对地下水的污染风险. 地理研究, 2006, 25 (3): 449 ~ 456.
- [52] 王起超, 麻壮伟. 某些市售化肥的重金属含量水平及环境风险. 农村生态环境, 2004, 20 (2): 62 ~ 64.
- [57] 谢正苗. 土壤中铜的化学平衡. 环境科学进展, 1996, 4 (2): 1 ~ 23.
- [59] 武玫玲. 土壤中铜离子的专性吸附及其特性的研究. 土壤学报, 1989, 26 (1): 31 ~ 49.
- [62] 孔维屏, 武玫玲, 陈家坊. 土壤中铜的形态及其转化. 环境科学学报, 1987, 7 (1): 78 ~ 85.
- [64] 成杰民, 潘根兴, 仓龙. 模拟酸雨对太湖地区土壤-植物系统中铜的化学行为的影响. 环境科学学报, 2001, 21 (4): 459 ~ 464.
- [65] 王果, 谷勋刚, 高树芳, 等. 三种有机肥水溶性分解产物对铜镉吸附的影响. 土壤学报, 1999, 36 (2): 179 ~ 188.
- [67] 于颖, 周启星, 王新, 等. 黑土和棕壤对铜的吸附研究. 应用生态学报, 2003, 14 (5): 761 ~ 765.
- [71] 朱丽珊, 张金池, 姜姜, 等. 不同林分类型土壤对铜的吸附及其影响因素. 生态与农村环境学报, 2006, 22 (1): 58 ~ 61.
- [72] 陈世俭. 泥炭和堆肥对几种污染土壤中铜化学活性的影响. 土壤学报, 2000, 37 (2): 280 ~ 283.
- [73] 胡正义, 沈宏, 曹志洪. Cu 污染土壤-水稻系统中 Cu 的分布特征. 环境科学, 2000, 21 (2): 62 ~ 65.
- [75] 傅晖蓉, 赖晓虹, 陈玲, 等. 泉州市地产食物锌铜含量测定分析. 现代预防医学, 2002, 29 (2): 209 ~ 210.
- [76] 胡敏予, 周光宁, 谢朝辉, 等. 长沙地区 64 种常用食物中锌、铜、钙含量的测定及分析. 中国现代医学杂志, 2002, 12 (16): 52 ~ 55.
- [77] 郑袁明, 宋波, 陈同斌, 等. 北京市菜地土壤和蔬菜中铜含量及其健康风险. 农业环境科学学报, 2006, 25 (5): 1093 ~ 1101.
- [83] 杨元根, Paterson E, Campbell C. 用土壤微生物方法评价重金属 Cu 的毒性及其时间效应. 自然科学进展, 2001, 11 (3): 243 ~ 249.