

北京市菜地土壤和蔬菜中铜含量及其健康风险

郑袁明¹, 宋波^{1,2}, 陈同斌¹, 黄泽春¹, 雷梅¹, 廖晓勇¹, 陈煌¹, 郑国砥¹

(1.中国科学院地理科学与资源研究所环境修复研究中心,北京 100101;2.中国科学院研究生院,北京 100039)

摘要 根据蔬菜消费量和兼顾品种多样性的原则,在北京市规模化蔬菜栽培基地和蔬菜批发市场分别采集53个菜地土壤和100种蔬菜416个样品,以研究蔬菜和土壤铜含量及其健康风险,并评价不同蔬菜品种对土壤铜的富集能力。结果表明,与北京市土壤背景值相比,北京市菜地土壤铜积累明显,其含量范围、算术均值、中值、几何均值分别为6.0~65.2、24.5、23.2和22.7 mg·kg⁻¹,菜地土壤铜含量均低于《土壤环境质量标准》的蔬菜地土壤质量标准。北京市蔬菜铜含量符合对数正态分布,其含量范围、算术均值和几何均值分别为0.024~8.25、0.713和0.505 mg·kg⁻¹鲜重;瓜果类蔬菜铜含量显著高于叶菜类和根茎类蔬菜,特菜类铜含量显著高于叶菜类蔬菜。北京市裸露地蔬菜铜含量显著高于设施栽培蔬菜,但北京市本地产蔬菜和外地产蔬菜铜含量差异不显著。铜含量与对土壤铜的富集能力以云架豆为最高,因而其抗污染能力较差,茄子和辣椒、小白菜和大葱铜含量次之,冬瓜、黄瓜、大白菜、西红柿、甘蓝、萝卜、叶甜菜和部分特菜最低。估算表明,北京市居民从蔬菜中摄入铜的量为815.6 μg·人⁻¹·d⁻¹,目前尚无明显的健康风险。

关键词 北京市;蔬菜;铜;健康风险;抗污染品种

中图分类号:X825 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2006)05-1093-09

A Survey of Copper Concentrations in Vegetables and Soils in Beijing and Their Health Risk

ZHENG Yuan-ming¹, SONG Bo^{1,2}, CHEN Tong-bin¹, HUANG Ze-chun¹, LEI Mei¹, LIAO Xiao-yong¹, CHEN Huang¹, ZHENG Guo-di¹

(1.Center for Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2 Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: In order to assess the human health risk posed by elevated concentrations of copper in vegetables, and to identify pollution-tolerant vegetable varieties, a large scale survey of copper levels in soil and vegetables planted or sold in Beijing was conducted. 53 soil samples were collected from gardens and fields growing vegetables. 100 varieties of 416 fresh vegetable samples were obtained from vegetable stalls, supermarkets and wholesale outlets. Copper concentrations were measured using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS). Copper concentrations in soils ranged from 6.0 to 65.2 mg·kg⁻¹, with arithmetic, median and geometric means of 24.5, 23.2 and 22.7 mg·kg⁻¹, respectively. Compared with the background copper concentrations of soil from Beijing, there seemed a significant accumulation of copper in soil collected from fields that produce vegetables. Copper concentrations in the edible plant portions was 0.024~8.25 mg·kg⁻¹ fresh weight, with arithmetic and geometrical means of 0.713 and 0.505 mg·kg⁻¹ fresh weight, respectively. In all of the samples and vegetable species, copper was less than the Tolerance Limit of Copper in Foods (TLCF) of 20 mg·kg⁻¹ fresh weight for pulse and 10 mg·kg⁻¹ for other vegetables. The highest copper level of 8.25 mg·kg⁻¹ was found in a sample of beans round trellis. The copper concentration in gourd and fruit vegetables was significantly higher than that of leaf vegetables and rootstalk vegetables. And the copper concentration in vegetables from field-grown vegetables was significantly higher than those planted in a greenhouse, but there was no significant difference between vegetables from other places of China input to Beijing and those of produced from Beijing. Hierarchical cluster analysis on the copper bioconcentration factor (BCF) in vegetables indicated that the plants sampled could be separated into three groups based on BCF. The first group, beans round trellis, had the highest BCF, and the following was the second group, including eggplant, chili, Pakchoi and Chinese green onion, while wax gourd, cucumber, Chinese cabbage, tomato, cabbage, radish and leaf beet had lower copper BCF. The average ingestion rate of copper from vegetables

收稿日期:2006-01-13

基金项目:国家杰出青年基金项目(40325003)

作者简介:郑袁明(1977—),男,山西临汾人,博士,副研究员,主要从事区域土壤污染评价理论与方法的研究。

通讯作者:陈同斌 E-mail:chentb@gsnrr.ac.cn

was $815.6 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ for individual people in Beijing, being 82.4% of the quantity demanded ($990 \mu\text{g} \cdot \text{individual}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) and 6.8% of Provisional Maximum Tolerable Daily Intake (PMTDI) ($12 \text{ mg} \cdot \text{individual}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$). Consuming vegetables with elevated copper concentrations may not pose a health risk to local residents.

Keywords: Beijing; vegetables; copper; human health risk; pollutant-resistant plants

地壳中的铜平均值为 $70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 岩石中以基性岩含量最高。我国土壤含铜量是 $3 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 大部分土壤含铜量为 $15 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [11]。正常大气中铜为 $5 \sim 200 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 而在炼铜厂附近的大气中铜浓度高达 $5000 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; 自来水中铜含量一般为 $20 \sim 75 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 但含量高时可达 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ [12]。铜主要用于电器工业, 其化合物在杀虫剂、杀菌剂、颜料、电镀液、原电池、染料的媒染剂和催化剂等行业中也有广泛的应用 [1, 3]。因此, 对铜的研究一直受到生物学、农学和环境科学等领域的广泛关注 [4-6]。

铜是生命必需的微量元素。铜对造血、细胞生长、某些酶的活性及内分泌等功能有重要作用, 在正常饮食环境下, 成年人很少出现缺铜症状, 而幼儿则可能出现贫血和嗜中性白血球减少症以及骨质缺损、疏松和易碎等铜缺乏症 [7, 8]。但摄入过多还是会对人和动植物有害 [1, 9], 口服剂量为 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{体重} \cdot \text{d}^{-1}$ 则会使人致死 [7]。

土壤和蔬菜的重金属含量及其健康风险是学术界、政府和公众普遍关注的问题。根据国家统计局对北京等七省市食物消费数据分析报道, 蔬菜是我国膳食结构中重要组成部分, 自 20 世纪 90 年代以来, 其消费量又有较大增长 [10]。随着消费量的增加, 蔬菜已成为人类重金属摄取的主要途径之一 [11, 12], 而在省市级尺度上对蔬菜中重金属的健康风险研究少见报道。本研究小组曾就北京市菜地和蔬菜中砷、镉、铬、锌、铅和镍含量状况及其健康风险 [13-18]、不同土地利用方式对北京市土壤重金属含量影响 [19-24]、污水灌溉对土壤和粮食作物重金属积累的影响 [25-28] 和北京市蔬菜重金属信息系统 [29] 等问题进行过系统研究, 但对北京市菜地和蔬菜中铜含量状况及其健康风险并不清楚。因此, 本文以北京市为例, 根据其蔬菜生产和消费结构特点, 系统研究北京市主要蔬菜和菜地土壤的铜含量及其健康风险, 并对抗铜污染能力较强的蔬菜品种进行筛选。

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集与处理

土壤样品是在 2000 年 4 至 10 月在采集蔬菜样

品时同步采集的。土壤采样点主要布置在具有一定规模的商品蔬菜基地上。以梅花型采样方法选择 5 个点 (10 m × 10 m 四个顶点和中心点), 在各点上用铁铲取表层 (0~20 cm) 土壤约 1 kg, 再用塑料铲将未与铁铲接触的土壤剥入塑料薄膜上, 充分混匀后用四分法从中选取 1 kg 土壤作为代表该点的混合样品, 装入布袋中。对采回的土壤样品进行风干、粉碎, 过 20 目尼龙筛, 然后从中取 15 g 左右在玛瑙研钵上进一步磨碎, 过 100 目尼龙筛, 装袋保存以备测定, 采样点分布图见图 1。

1.2 蔬菜样品采集与处理

据《北京市统计年鉴》资料, 北京市 2001 年蔬菜生产总量为 $5.23 \times 10^6 \text{ t}$, 其中 19 种蔬菜的产量之和占北京市蔬菜生产总量的 74.9% [15, 30]。样品包括叶菜类、根茎类、瓜果类蔬菜以及部分特菜, 见表 1。采取生产量优先和兼顾品种多样性的原则进行蔬菜采样, 既考虑到产量和播种面积, 又兼顾种植方式 (裸露地蔬菜和设施栽培蔬菜), 既重点考虑大宗蔬菜, 又兼顾到在膳食结构中占据一定比例的特菜。

各蔬菜品种的样本数主要根据其产量进行确定, 考虑到各品种不应因产量差异太大而造成样本数分配差异过大, 采用每种蔬菜的样本数与其生产量的平方根成正比的原则, 确定每种蔬菜的样本数。样本数可按式(1)计算:

$$n_i = \frac{\sqrt{a_i}}{\sum_{i=1}^m \sqrt{a_i}} \times N \quad (1)$$

式中 n_i 为每种蔬菜的样品数, a_i 为每种蔬菜的年生产量, m 为蔬菜品种数, N 为蔬菜样本总数。

为了掌握北京市市售蔬菜的重金属情况, 除从北京市主要蔬菜生产基地采集样品外, 调查时还从北京市岳各庄、大钟寺、新发地三大批发市场和超市采集市售蔬菜。市售外地蔬菜主要来自山东、广东、内蒙古、天津和河北等地。

蔬菜采样时摘取其可食部分, 采集蔬菜鲜样后置于封口袋中以防止水分蒸发。叶菜类蔬菜去掉明显腐烂和枯萎的外层叶片和根; 茎菜类蔬菜去根及外表皮; 果菜类蔬菜去掉花梗和蒂, 而块根类则去掉茎叶,

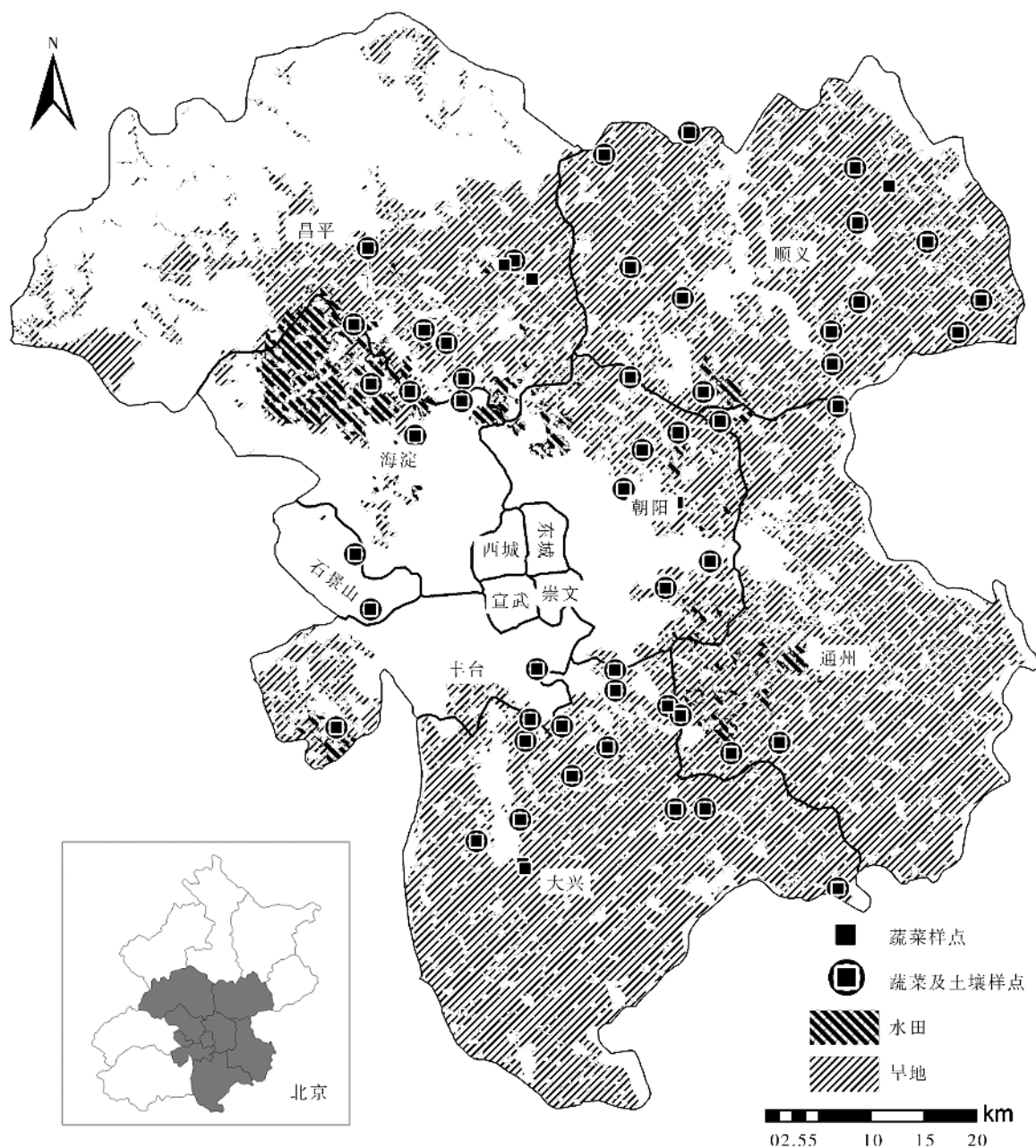


图 1 北京市蔬菜采样点区域分布图

Figure 1 A sketch map showing sampling sites of vegetables taken from Beijing

留下块根,用自来水反复清洗,去除附在其表面上的泥土,然后用去离子水反复漂洗,晾干,用不锈钢刀切成小块,在 60 条件下烘箱中烘 48 h,粉碎备用。

1.3 铜的测定与质量控制

土壤样品采用美国国家环保局推荐的 USEP-A3050B 方法^[30]消煮,石墨炉-原子吸收光谱法^[31]测定铜。分析过程加入国家标准土壤样品(GSS-1)进行分析质量控制。蔬菜样品采用 HNO_3 - HClO_4 方法消煮,

石墨炉-原子吸收光谱法^[31]测定铜。分析过程加入国家标准植物样品(GSV-3)进行分析质量控制。分析过程所用试剂均为优级纯,所用的水均为亚沸水。

1.4 数据统计分析

采用 Arc GIS 制作样点分布图,Origin 检验数据频率分布状况 (Shapiro-Wilk 法,检验结果用 P_{SW} 表示)并作图,方差分析(ANOVA)和聚类分析则采用 SPSS 完成。

表 1 北京市各种蔬菜的铜含量

Table 1 Concentrations of Cu in vegetables collected from farm fields and markets of Beijing

品种及类别	n	蔬菜铜含量/mg · kg ⁻¹ , 鲜重			对数转换结果	
		范围	均值(标准差)	P _{S-W}	均值(标准差)	P _{S-W}
大白菜	46	0.128~2.155	0.348(0.317)	0.00	0.293(1.66)	0.001
甘蓝 ^A	20	0.089~0.999	0.405(0.272)	0.00	0.336(1.86)	0.37
大葱	20	0.322~3.957	0.777(0.804)	0.00	0.611(1.84)	0.01
油(麦)菜 ^B	15	0.235~2.151	0.62(0.607)	0.00	0.47(1.97)	0.006
小白菜 ^C	13	0.223~3.486	0.798(0.912)	0.00	0.556(2.21)	0.11
菜花	11	0.292~5.627	0.956(1.557)	0.00	0.584(2.26)	0.001
苗(芽)菜 ^D	9	0.35~1.538	0.975(0.412)	0.77	0.884(1.65)	0.37
芹菜	8	0.133~0.85	0.401(0.218)	0.35	0.352(1.76)	0.81
圆白菜	7	0.079~0.193	0.123(0.048)	0.05	0.115(1.46)	0.06
菠菜	7	0.436~1.052	0.719(0.195)	0.96	0.696(1.32)	0.98
芥菜 ^E	5	0.259~1.627	0.672(0.551)	0.05	0.542(2)	0.64
西兰花	4	0.18~0.51	0.39(0.151)	0.32	0.362(1.62)	0.15
生菜	4	0.374~3.605	1.245(1.577)	0.00	0.752(2.92)	0.07
大蒜	4	1.156~1.819	1.386(0.313)	0.21	1.362(1.24)	0.25
菜心	4	0.272~0.539	0.406(0.153)	0.03	0.384(1.48)	0.03
甜菜	3	0.321~1.272	0.755(0.481)	0.71	0.65(1.99)	0.92
茼蒿	3	0.577~0.737	0.643(0.084)	0.44	0.64(1.14)	0.46
空心菜	2	0.515~0.689	0.602(0.123)	—	0.595(1.23)	—
叶菜类	185	0.079~5.627	0.596(0.672)	0.00	0.433(2.08)	0.005
萝卜 ^F	24	0.089~1.197	0.468(0.351)	0.00	0.356(2.17)	0.36
土豆	7	0.52~1.884	1.118(0.46)	0.34	1.029(1.58)	0.17
洋葱	5	0.352~0.666	0.534(0.115)	0.51	0.523(1.27)	0.27
蒜苗	3	0.211~0.402	0.275(0.11)	—	0.262(1.45)	—
茼蒿	2	0.526~0.968	0.747(0.313)	—	0.713(1.54)	—
藕	1	1.62	1.62	—	1.62	—
根茎类	42	0.089~1.884	0.611(0.441)	0.00	0.466(2.18)	0.312
西红柿 ^G	24	0.131~0.771	0.45(0.213)	0.01	0.399(1.67)	0.054
黄瓜	23	0.216~1.661	0.494(0.294)	0.00	0.445(1.52)	0.014
云架豆 ^H	21	0.431~8.25	1.986(1.885)	0.00	1.532(1.97)	0.092
辣椒 ^I	18	0.328~2.459	0.976(0.527)	0.06	0.857(1.7)	0.94
茄子	17	0.293~2.712	0.981(0.648)	0.00	0.834(1.76)	0.34
冬瓜	15	0.024~1.116	0.271(0.272)	0.00	0.185(2.53)	0.78
荷兰豆	5	0.283~0.99	0.802(0.294)	0.01	0.734(1.71)	0.01
豆 ^J	4	1.453~6.34	3.44(2.225)	0.53	2.917(1.95)	0.69
西葫芦	3	0.647~0.677	0.657(0.017)	—	0.657(1.03)	—
丝瓜	1	0.585	0.585	—	0.585	—
瓜果类	131	0.024~8.25	0.935(1.134)	0.00	0.623(2.44)	0.88
彩椒 ^K	6	0.152~1.267	0.843(0.388)	0.44	0.708(2.18)	0.02
特种萝卜 ^L	5	0.154~0.487	0.312(0.124)	0.95	0.291(1.54)	0.87
圣女西红柿	4	0.342~0.761	0.532(0.188)	0.72	0.508(1.43)	0.76
特种黄瓜	4	0.421~0.54	0.456(0.056)	0.03	0.454(1.12)	0.04
莼菜	2	0.436~0.807	0.621(0.263)	—	0.593(1.55)	—
白凤菜	2	0.392~0.477	0.435(0.06)	—	0.433(1.15)	—
苋菜	2	0.806~1.294	1.05(0.346)	—	1.021(1.4)	—
紫贝天葵	2	0.534~1.248	0.891(0.504)	—	0.816(1.82)	—
韭菜	2	0.481~0.531	0.506(0.035)	—	0.506(1.07)	—
蕃杏	2	0.303~0.711	0.507(0.289)	—	0.464(1.83)	—
洋葱	1	0.336	0.336	—	0.336	—
茄子	1	0.203	0.203	—	0.203	—
其他特菜 ^M	25	0.143~2.253	0.762(0.531)	0.00	0.608(2.02)	0.73
特菜类	58	0.143~2.253	0.658(0.428)	0.00	0.545(1.87)	0.41
全部蔬菜	416	0.024~8.25	0.713(0.819)	0.00	0.505(2.21)	0.8

注:“—”无数据;A.羽衣甘蓝、紫甘蓝、圆白菜和抱子甘蓝;B.油麦菜、油菜和小油菜;C.小白菜、奶油白菜和小白菜苔;D.萝卜苗、豆瓣菜、豌豆苗、黑豆苗、黑豆芽、黄豆芽、豌豆苗和绿豆芽;E.芥蓝、芥菜和野生芥菜;F.萝卜、白萝卜、水萝卜和胡萝卜;G.西红柿、樱桃西红柿和香蕉西红柿;H.

云架豆、豇豆和豆角, 1. 辣椒、尖椒、大椒和青椒, 2. 毛豆、蚕豆和豌豆, 3. 黄彩椒和红彩椒, 4. 樱桃萝卜、萝卜和钢笔萝卜, 5. 乌塌菜、茴香、香杏、香菇(猴头菇)、羌、水晶菜、紫心地、马兰菜、香椿、球茎茴香、黑果、京舟一号、长琪、珍珠菜、牛蒡、香葱、珍珠菇、芦笋、人参果、软化菊苣、凉瓜、金珠、茭白

1.5 蔬菜铜摄入量的估算

人群每日从蔬菜中摄入铜的量与各品种蔬菜权重、日均消费量^[30]以及蔬菜铜的含量密切相关。在计算各品种蔬菜权重时, 应将其样本数进行平方, 因为蔬菜样本数是采用与其生产量的平方根成正比的原则来确定的。其计算方法如式(2)所示:

$$Cu_{\text{摄入}} = Q \cdot \sum_{i=1}^m \left(\bar{X}_G \cdot \frac{N_i^2}{\sum_{i=1}^m N_i^2} \right) \quad (2)$$

式中: $Cu_{\text{摄入}}$ 为居民从蔬菜中摄入铜的日平均量; Q 为蔬菜人均日消费量; $\bar{X}_G$ 为各品种蔬菜铜含量的几何均值; N 为各品种蔬菜的样本数, m 为蔬菜品种数。

2 结果与讨论

2.1 菜地土壤铜含量特征

本研究共获得 53 个菜地土壤样品, 北京市菜地土壤铜含量离异度较大并呈正偏态分布, 见图 2。经对数转换后基本符合正态分布, 见图 3。其铜含量范围、中值、算术均值(标准差)和几何均值(标准差)分别为 6.0~65.2、23.2、24.5(10.2)和 22.7(1.49)。统计结果表明, 虽然与北京市土壤铜背景值(算术均值 $19.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 中值 $19.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 几何均值 $18.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[32]相比, 菜地土壤铜存在明显的积累现象(ANOVA, $P=0.001$), 平均积累指数(菜地土壤铜含量与土壤铜背景值的比值)为 1.24, 但均低于《土壤环境质量标准》^[33]为中碱性土壤设定的二级质量标准($\text{pH}>6.5$ 时, $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。因此, 就土壤中铜含量而言, 对于 pH 多为 7.5~8.5^[34]的北京市菜地土壤均适合蔬菜栽培。

含铜制剂的使用、污水灌溉和含铜污泥的施用、

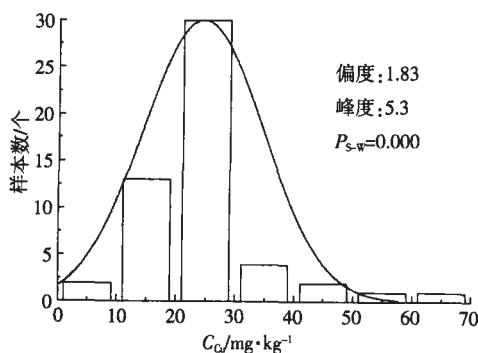


图 2 菜地土壤铜含量频率分布

Figure 2 Distribution characteristics of soil Cu in farm fields of Beijing

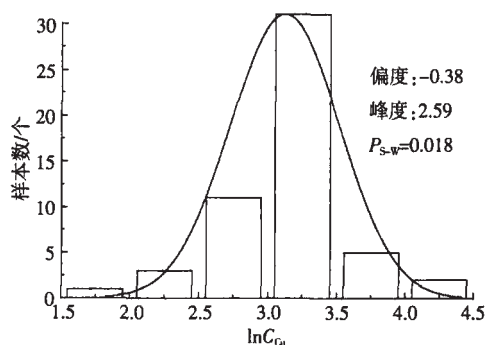


图 3 菜地土壤铜含量对数转换后的频率分布

Figure 3 Distribution characteristics of $\ln C_u$ of soils in farm fields of Beijing

工业废弃物以及机动车辆机械耗损等均可能是菜地土壤铜积累的主要原因。含铜农药(春·王铜、噻菌铜、氧化亚铜、脂肪酸铜、松脂酸铜和波尔多液等)的使用是导致土壤中铜的积累一个重要因素^[35]。施用某些有机肥对土壤中铜浓度增加的贡献也不可忽视^[36]。利用含铜废水灌溉农田或施用含铜污泥, 铜可积蓄在土壤中^[4]。机动车辆的正常损耗(如轮胎磨损)^[37]和汽车刹车时里衬的机械磨损会消耗大量的铜^[38-42], 它和工业废弃物产生的铜均容易进入大气, 并随大气传播和沉降^[36, 43]。另外, 铜矿山和冶炼厂排出的废水可能也是土壤铜积累的原因之一^[4]。

2.2 蔬菜铜含量特征

本研究共获得 100 种蔬菜 416 个样品的有效数据, 其中 167 个样品直接采自北京市各区的主要蔬菜基地, 163 个为北京市售本地蔬菜, 其他 86 个为北京市售的外地蔬菜。北京市蔬菜铜含量基本统计数据如表 1 所示, 从研究结果来看, 北京市蔬菜总体上和各类别蔬菜铜浓度频率分布特征符合对数正态分布, 而各品种蔬菜也符合对数正态或趋向于对数正态分布(P_{s-w} 略低于 0.05)。各类别和品种蔬菜铜浓度平均值以及所有样本均低于我国《食品中铜限量卫生标准》(豆类 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其他蔬菜 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[44], 可见北京市蔬菜铜污染问题并不严重, 而我国《农产品质量安全无公害蔬菜安全要求》^[45]中并未对蔬菜中铜含量进行限制。

统计分析表明, 除瓜果类蔬菜铜含量显著高于叶菜类(ANOVA, $P=0.000$)和根茎类蔬菜(ANOVA, $P=0.035$), 特菜类铜含量又显著高于叶菜类蔬菜(ANOVA, $P=0.049$)外, 其他类别之间差异不显著。据各品种

蔬菜铜浓度几何均值的层级聚类结果见图 4, 可将蔬菜大致分为三类: 豆(毛豆、蚕豆和豌豆)铜浓度最高, 划为 I 类; II 类蔬菜铜浓度稍低, 包括云架豆、土豆、苋菜、藕和大蒜; 其他 35 种蔬菜铜浓度最低而归为 III 类蔬菜。

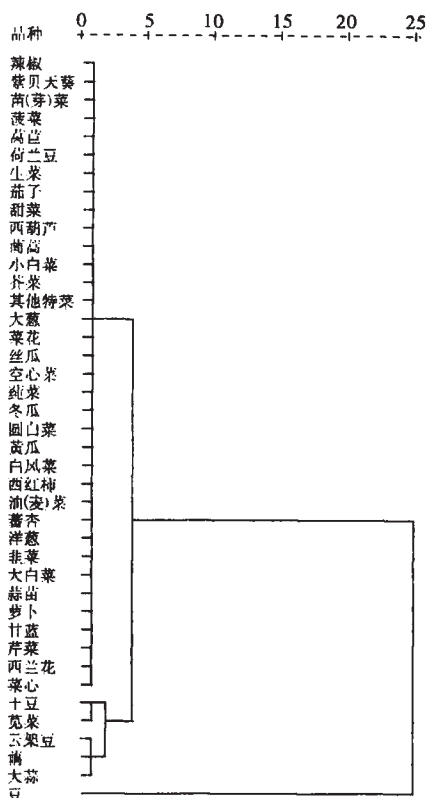


图 4 基于蔬菜铜浓度几何均值的层级聚类分析

Figure 4 Hierarchical cluster analysis based on geometrical means of Cu in vegetables from Beijing

2.3 不同来源的蔬菜铜含量差异

2.3.1 本地蔬菜与外地蔬菜铜含量比较

据统计, 2000 年北京市蔬菜自给率为 65%^[46], 其余则主要由河北、山东、广东、内蒙古和天津等地供应。因此, 外地进京蔬菜重金属含量很值得关注。从统计结果来看, 蔬菜铜含量符合对数正态分布, 采用蔬菜铜浓度几何均值进行的统计分析结果显示, 本地产

蔬菜和外地产蔬菜铜含量差异并不显著(ANOVA, $P=0.138$), 见表 2。

2.3.2 裸露地蔬菜与设施栽培蔬菜铜含量比较

近年来, 北京市设施农业发展迅速, 2003 年其栽培面积已占蔬菜栽培总面积的 68%^[47]。因此, 设施栽培蔬菜的铅含量问题也很值得关注。从统计结果(表 2)来看, 裸露地蔬菜和设施栽培蔬菜符合对数正态或准对数正态分布(裸露地蔬菜), 采用几何均值进行的统计分析结果显示, 裸露地蔬菜铜含量极显著高于设施栽培蔬菜(ANOVA, $P=0.008$)。

2.4 不同品种蔬菜的铜富集系数的差异

蔬菜铜的富集系数是指植物中铜含量与土壤中铜含量的比值, 它可以大致反映蔬菜在相同土壤铜含量条件下植物对铜的吸收能力^[48]。铜富集系数越小, 则表明其吸收铜的能力越差, 抗土壤铜污染的能力则较强。从主要蔬菜的铜富集系数基本统计结果来看, 基本符合对数正态分布, 见表 3。各类别蔬菜的铜富集系数几何均值的统计分析结果显示, 瓜果类蔬菜富集系数极显著高于叶菜类(ANOVA, $P=0.001$)、根茎类(ANOVA, $P=0.001$)和特菜类蔬菜(ANOVA, $P=0.000$)。依据各主要品种蔬菜的铜富集系数的几何均值进行层级聚类分析的结果, 可将蔬菜分为三类: 云架豆为 I 类蔬菜, 其铜富集系数最高, 其抗土壤铜污染能力最差; 将辣椒、茄子、大葱和小白菜归为 II 类, 其铜富集系数稍低; 而冬瓜、黄瓜、大白菜、西红柿、甘蓝、萝卜、叶甜菜和部分特菜划为 III 类蔬菜, 其铜富集系数最低, 见图 5。

2.5 北京市居民蔬菜铜摄入量的健康风险分析

铜是人体所必需的微量元素, 幼儿和成人的铜需求量分别为 0.22 和 $0.99 \text{ mg} \cdot \text{人}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[49], 美国国家医学研究会规定儿童和成人铜最大允许摄入量分别为 1 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{人}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[50], 而 WHO 则规定每日最大铜耐受摄入量(PMTDIs)为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[51], 我国成人平均体重以 60 kg 计, 则铜的 ADI 值为 $12 \text{ mg} \cdot \text{人}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

各种膳食对铜摄入贡献率会随居民饮食习惯和

表 2 不同来源蔬菜铜含量比较

Table 2 Comparison of Cu concentrations in vegetables from different areas and planting patterns

来源		n	蔬菜铜含量/mg · kg ⁻¹ 鲜重			对数转换结果	
			范围	平均值(标准差)	P _{S-W}	均值(标准差)	P _{S-W}
区域来源	本地	330	0.024~8.25	0.730(0.819)	0	0.520(2.21)	0.955
	外地	86	0.089~6.340	0.645(0.822)	0.000	0.451(2.17)	0.214
种植方式	裸露地	236	0.089~8.25	0.789(0.953)	0.000	0.553(2.23)	0.01
	设施栽培	180	0.024~5.627	0.601(0.584)	0.000	0.449(2.15)	0.997

表 3 北京市主要蔬菜的铜富集系数

Table 3 Bioconcentration factors (BCF) of Cu in major vegetables collected from farms of Beijing

品种	n	范围	算术均值(标准差)	几何均值(标准差)	Ps-w
大白菜	22	0.005 2~0.099 3	0.021 2(0.020 7)	0.016 1(2.02)	0.174
大葱	20	0.009 5~0.143 4	0.033 8(0.032)	0.026 3(1.94)	0.053
小白菜	17	0.006 5~0.169 2	0.043 8(0.055)	0.022 7(3.05)	0.005
甘蓝	3	0.011 4~0.016 6	0.013 7(0.002 6)	0.013 5(1.21)	0.68
叶甜菜	2	0.005 8~0.015 9	0.010 9(0.007 1)	0.009 6(2.03)	—
叶菜类	64	0.005 2~0.169 2	0.030 5(0.036 4)	0.020 1(2.3)	0.001
根茎类(萝卜)	14	0.004 1~0.062 4	0.018 1(0.014 8)	0.014 5(1.94)	0.62
辣椒	19	0.006 8~0.102 5	0.036 8(0.022 7)	0.030 7(1.9)	0.81
云架豆	18	0.024 6~0.406 3	0.100 4(0.100 6)	0.071 7(2.21)	0.221
西红柿	8	0.002 4~0.037 4	0.021 5(0.011 5)	0.017 1(2.41)	0.033
冬瓜	4	0.006 1~0.056 1	0.025 2(0.021 6)	0.018 8(2.49)	0.93
黄瓜	12	0.009 8~0.083 4	0.023 5(0.02)	0.019 3(1.78)	0.56
茄子	16	0.010 2~0.159 4	0.047 5(0.042 9)	0.035 6(2.11)	0.21
瓜果类	77	0.002 4~0.406 3	0.049 6(0.060 9)	0.032 9(2.38)	0.80
特菜*	12	0.002 6~0.081 8	0.020 4(0.023 9)	0.012 2(2.79)	0.56
全部蔬菜	167	0.002 4~0.406 3	0.037 5(0.049)	0.023 7(2.48)	0.203

注: * 包括芥菜、黑果、软化菊苣、长琪、香葱、京舟一号、白凤、金珠和蕃杏等。

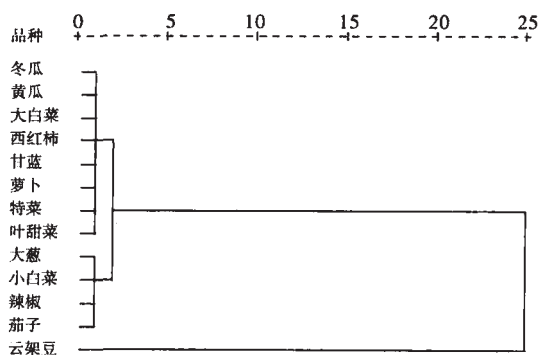


图 5 基于蔬菜铜富集系数几何均值的层级聚类分析

Figure 5 Hierarchical cluster analysis based on geometrical means of BCF of Cu in vegetables from Beijing

膳食中铜含量不同而有所差异。德国人铜摄入量中的膳食依其贡献率依次为: 面包谷物 (21.6%)>糖果 (15.6%)>土豆、面条和米饭(12.6%)>水果(13.9%)>肉 (11.5%)>蔬菜(9.0%)>奶制品(7.3%)^[52]。智利则有所不同, 其贡献率较大的是谷物和豆类 (42.4%)、肉类 (16.8%)和蔬菜(13.3%)^[53]。对于普通人群来讲, 膳食是人体铜暴露的最主要途径, 而通过呼吸和皮肤接触等摄入的则很少^[2, 7]。本研究中的蔬菜包括的品种范围较广, 包括上述德国和智利人群铜摄入量统计中未包括的土豆和铜浓度较高的豆类蔬菜 (荷兰豆、云架豆、毛豆、蚕豆、豌豆以及豆芽菜); 另外, 北京市居民蔬菜日均消费量高于西班牙(251 g·人⁻¹·d⁻¹)^[54]和智利(327.1 g·人⁻¹·d⁻¹)^[55]等国家。因此, 北京市居民蔬菜铜摄入量占膳食铜总摄入量的贡献率比上述国家要高 (在此假

定其铜摄入贡献率为 20%)。另据推算, 北京市人均蔬菜消费量约为 1.6 kg·人⁻¹·d⁻¹^[15]。结合各种蔬菜占北京市蔬菜总量的百分比所确定的蔬菜样本数和各种蔬菜铜含量的几何均值(表 1)等参数, 按照式(2)所示的方法计算, 北京市居民从蔬菜中摄入铜的量为 815.6 μg·人⁻¹·d⁻¹。从而可以推算出北京市居民膳食铜平均摄入量约为 4.08 mg·人⁻¹·d⁻¹。与其他国家比较, 北京市居民膳食铜平均摄入量略高于美国(0.76~1.7 mg·人⁻¹·d⁻¹)、英国(1.51~3.1 mg·人⁻¹·d⁻¹)^[56]、加拿大(2.2 mg·人⁻¹·d⁻¹)、德国(2.7 mg·人⁻¹·d⁻¹)^[57]和尼加拉瓜(2.64 mg·人⁻¹·d⁻¹)^[58], 略低于印度(5.8 mg·人⁻¹·d⁻¹)^[57], 而与日本(3.6 mg·人⁻¹·d⁻¹)^[57]和新西兰(1.5~7.6 mg·人⁻¹·d⁻¹)^[59]相当。

国内外普通人群铜摄入超标引发的中毒现象少见报道, 而有研究表明, 儿童和营养失调的婴幼儿容易出现铜缺乏状况^[8, 53, 60, 61]。北京、郑州和佳木斯等地的部分幼儿园儿童铜缺乏率达到 50%左右^[8, 62, 63]。

北京市蔬菜铜的平均含量远低于我国《食品中铜限量标准》^[44], 蔬菜铜对北京市居民的健康风险并不大。从农业生产和人体健康的角度来看, 土壤和蔬菜的铜污染问题并不明显。

3 结论

(1) 与北京市土壤铜背景值相比, 北京市蔬菜基地的土壤铜出现明显积累现象, 平均积累指数为 1.24。

②北京市各品种蔬菜铜浓度的平均值和所有样本铜浓度均低于《食品中铜限量卫生标准》,北京市居民从蔬菜中摄入铜的量平均为 $815.6 \mu\text{g} \cdot \text{人}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$,目前来讲,铜对北京市居民的健康风险不大。

③瓜果类蔬菜铜含量显著高于叶菜类和根茎类蔬菜,而特菜类铜含量又显著高于叶菜类蔬菜。云架豆的铜富集系数最高,其抗土壤铜污染能力最差,辣椒、茄子、大葱和小白菜的铜富集系数稍低,而冬瓜、黄瓜、大白菜、西红柿、甘蓝、萝卜、叶甜菜和部分特菜的铜富集系数最低,具有较强的抗铜污染能力。

④北京市裸露地蔬菜的铜浓度显著高于其设施栽培蔬菜,而北京市本地蔬菜铜浓度与市售外地蔬菜铜浓度差异不显著。

参考文献:

- [1] 廖自基.环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化[M]. 北京:科学出版社, 1989. 163- 178.
- [2] The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Potential for Human Exposure, Toxicological Profile for Copper. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.html>. 2004.
- [3] 杨惠芬,李明元,沈文.食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京:中国标准出版社, 1998. 114- 116.
- [4] Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals [J]. Nature, 1988,333: 134- 139.
- [5] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [6] Kaiser J. Toxicologists shed new light on old poisons [J]. Science, 1998, 279: 1850- 1851.
- [7] Goldhaber S B. Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2003, 38(2): 232- 242.
- [8] 陈莹,梁军,宋红,等.郑州市区 739 名儿童发铜分析[J]. 郑州大学学报(医学版), 2004, 39(3): 523- 524.
- [9] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology, Clifton Road, NE, Atlanta, GA, available at: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>. 2004.
- [10] 王玉英,陈春明,何武. 1990—1998 年中国食物消费与膳食结构[J]. 卫生研究, 2000, 29(5): 288- 293.
- [11] Wang X L, Sato T, Xing B S, et al. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish [J]. The Science of the Total Environment, 2005, 350(1- 3): 28- 37.
- [12] Kumar S R, Agrawal M, Marshall F. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, (in press).
- [13] 陈同斌,宋波,黄泽春,等.北京市菜地土壤和蔬菜铅含量及其健康风险分析[J]. 中国农业科学, 2006, 39(8): 1589- 1597.
- [14] 陈同斌,宋波,郑袁明,等.北京市菜地土壤和蔬菜镉含量及其健康风险分析[J]. 自然资源学报, 2006, 21(3): 349- 361.
- [15] 陈同斌,宋波,郑袁明,等.北京市蔬菜和菜地土壤砷含量及其健康风险分析[J]. 地理学报, 2006, 61(3): 297- 310.
- [16] 宋波,陈同斌,郑袁明,等.北京市菜地土壤和蔬菜镉含量及其健康风险分析[J]. 环境科学学报, 2006, 26(8): 1343- 1353.
- [17] 宋波,高定,陈同斌,等.北京市菜地土壤和蔬菜铬含量及其健康风险分析[J]. 环境科学学报, 2006, 26(10): 1707- 1715.
- [18] 黄泽春,宋波,陈同斌,等.北京市菜地土壤和蔬菜锌含量及其健康风险分析[J]. 地理研究, 2006, 25(3): 439- 448.
- [19] 陈同斌,郑袁明,陈煌,等.北京市不同土地利用类型的土壤砷含量特征[J]. 地理研究, 2005, 24(2): 229- 235.
- [20] 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[J]. 自然资源学报, 2005, 20(5): 690- 696.
- [21] 郑袁明,陈同斌,郑国砥,等.北京市不同土地利用方式下土壤铬和镍的积累[J]. 资源科学, 2005, 27(6): 162- 166.
- [22] 郑袁明,罗金发,陈同斌,等.不同土地利用方式对土壤镉积累的影响[J]. 地理研究, 2005, 24(4): 542- 548.
- [23] 郑袁明,宋波,陈同斌,等.北京市不同土地利用方式下土壤锌的积累及其污染风险[J]. 自然资源学报, 2006, 21(1): 64- 72.
- [24] 郑袁明,陈同斌,陈煌,等.北京市不同土地利用方式下土壤铅的积累[J]. 地理学报, 2005, 60(5): 791- 797.
- [25] 陈同斌,李艳霞,金燕,等.城市污泥复合肥的肥效及其对小麦重金属吸收的影响[J]. 生态学报, 2002, 22(5): 643- 651.
- [26] 杨军,陈同斌,郑袁明,等.北京市凉水灌区小麦重金属含量的动态变化及健康风险分析——兼论土壤重金属有效性测定指标的可靠性[J]. 环境科学学报, 2005, 25(12): 1661- 1668.
- [27] 杨军,郑袁明,陈同斌,等.中水灌溉下土壤中重金属的垂直迁移及其对浅层地下水的污染风险——土柱模拟试验 [J]. 地理研究, 2006, 25(3): 449- 456.
- [28] 杨军,郑袁明,陈同斌,等.北京市凉水灌区土壤重金属的积累及其变化趋势[J]. 环境科学学报, 2005, 25(9): 1175- 1181.
- [29] 陈煌,郑袁明,陈同斌.面向应用的土壤重金属信息系统(SHMIS)——以北京市为例[J]. 地理研究, 2003, 22(3): 272- 280.
- [30] 北京市统计局. 北京统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2002. 72, 173.
- [31] Environmental Protection Agency (EPA). Acid digestion of sediments sludge and soils. EPA 3050B. <http://www.epa.gov/SW- 846/pdfs/3050b.pdf>. 1996: 1- 12.
- [32] 陈同斌,郑袁明,陈煌,等.北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. 环境科学, 2004, 24(1): 117- 122.
- [33] GB 15618—95, 土壤环境质量标准[S].
- [34] 黄荣金,张洪业. 华北山前地带土壤的特性与系统分类[J]. 土壤通报, 1996, 27(5): 200- 204.
- [35] Chen T B, Wong W J C, Zhou H Y, et al. Assessment of trace metal distribution and contamination in surface soil of Hong Kong [J]. Environmental Pollution, 1997, 96: 61- 68.
- [36] Nicholson F A, Smith S R, Alloway B J, et al. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales [J]. The Science of the Total Environment, 2003, 311(1- 3): 205- 219.
- [37] Martin A C, Rivero V C, Marin M T L. Contamination by heavy metals in soils in the neighborhood of a scrapyard of discarded vehicles [J].

- The Science of the Total Environment, 1998, 212(2- 3): 145- 152.
- [38] Martin L. Urban land use influences on heavy metal fluxes and surface sediment concentrations of small lakes [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, 126: 363- 383.
- [39] Harrison R M, Tilling R, Callen R M S, et al. A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(17): 2391- 2402.
- [40] Weckwerth G. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany) [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(32): 5525- 5536.
- [41] Sternbeck J, Sjödin A A, Andreasson K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(30): 4735- 4744.
- [42] Laschober C, Limbeck A, Rendl J, et al. Particulate emissions from on-road vehicles in the Kaisermuhlen- tunnel (Vienna, Austria) [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(14): 2187- 2195.
- [43] Steinnes E, Allen R O, Petersen H M, et al. Evidence of large scale heavy - metal contamination of natural surface soils in Norway from long- range atmospheric transport [J]. The Science of the Total Environment, 1997, 205(2- 3): 255- 266.
- [44] GB 15199—94, 食品中铜限量卫生标准[S].
- [45] GB 18406.1—2001, 农产品安全质量无公害蔬菜安全要求[S].
- [46] 刘明池. 关于首都蔬菜生产现状和发展的思考 [J]. 北京农业科学, 2002, (1): 1- 4.
- [47] 北京市统计局. 北京统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2004. 219.
- [48] 陈同斌, 韦朝阳, 黄泽春, 等. 砷超富集植物蜈蚣草及其对砷的富集特征[J]. 科学通报, 2002, 47(3): 207- 210.
- [49] Institute of Medicine. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc[M]. Institute of Medicine of the National Academies, The National Academy Press, 2101 Constitution Avenue, NW, Washington, DC. 2002. 773.
- [50] Institute of Medicine. Dietary Reference Intakes: Applications in Dietary Planning. Subcommittee on Interpretation and Uses of Dietary Reference Intakes and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes[M]. Institute of Medicine of the National Academies, The National Academies Press, Washington, DC. 2003. 248.
- [51] WHO, Trace elements in human nutrition. 1996: Geneva.
- [52] Kersting M, Alexy U, Sichert- Hellert W. Dietary intake and food sources of minerals in 1 to 18 year old German children and adolescents [J]. Nutrition Research, 2001, 21(4): 607- 616.
- [53] Olivares M, Pizarro F, de Pablo S, et al. Iron, zinc, and copper: contents in common Chilean foods and daily intakes in Santiago, Chile [J]. Nutrition, 2004, 20(2): 205- 212.
- [54] Rubio C, Hardisson A, Reguera J I, et al. Cadmium dietary intake in the Canary Islands, Spain [J]. Environmental Research, 2006, 100(1): 123- 129.
- [55] Ociel M, Bastias J M, Araya M, et al. Estimation of the dietary intake of cadmium, lead, mercury, and arsenic by the population of Santiago (Chile) using a total diet study [J]. Food and Chemical Toxicology, 2005, 43(11): 1647- 1655.
- [56] Lewis J, Buss D H. Trace nutrients. 5. Minerals and vitamins in the British household food supply [J]. The British Journal of Nutrition, 1988, 60(3): 413- 424.
- [57] The elemental content of human diets and excreta. In: Bowen H J M (Ed.), Environmental Chemistry. The Royal Society of Chemistry, London, 1981. 70- 93.
- [58] 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 [J]. Food Chemistry, 2001, 72(1): 89- 95.
- [59] Guthrie B E, Robinson M F. Daily intakes of manganese, copper, zinc and cadmium by New Zealand women [J]. The British Journal of Nutrition, 1977, 38(1): 55- 63.
- [60] Rodriguez A, Soto G, Torres S. Zinc and copper in hair and plasma of children with chronic diarrhea [J]. Acta Paediatrica Scandinavica, 1985, 74(5): 770- 774.
- [61] Castillo- Duran C, Fisberg M, Valenzuela A, et al. Controlled trial of copper supplementation during the recovery from marasmus [J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 1983, 37(6): 898- 903.
- [62] 唐晓文, 鲁立刚, 汪宏远. 佳木斯市 6366 例儿童发铜、铁含量与健康状况相关性分析[J]. 数理医药学杂志, 2002, 15(6): 529- 530.
- [63] 孔庆平, 安玉贵, 段玉林. 2213 例儿童发锌铜铁微量元素检测结果分析[J]. 中国公共卫生, 1998, 14(10): 613.
- 致谢：中国科学院地理科学与资源研究所罗金发研究员、吴洪涛博士、周建利、冯建波、陈宝华、北京市农林科学院植物营养与资源研究所张成军、首都师范大学傅桦教授等曾参与或协助部分取样和分析工作。文中土地利用类型图的底图由中国科学院地理科学与资源研究所信息室提供。在此表示谢意！