

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第2期

Vol.34 No.2

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

16 届亚运会期间广州城区 PM _{2.5} 化学组分特征及其对霾天气的影响	陶俊, 柴发合, 高健, 曹军骥, 刘随心, 张仁健 (409)
北京地区秋季雾霾天 PM _{2.5} 污染与气溶胶光学特征分析	赵秀娟, 蒲维维, 孟伟, 马志强, 董璠, 何迪 (416)
上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究	王倩, 陈长虹, 王红丽, 周敏, 楼晟荣, 乔利平, 黄成, 李莉, 苏雷燕, 牟莹莹, 陈宜然, 陈明华 (424)
杭州市大气超细颗粒物浓度谱季节性特征	谢小芳, 孙在, 付志民, 杨文俊, 林建忠 (434)
保定市大气气溶胶中正构烷烃的污染水平及来源识别	李杏茹, 杜熙强, 王英锋, 王跃思 (441)
春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究	周变红, 张承中, 王格慧 (448)
华东区域高山背景点 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 背景值及污染特征	苏彬彬, 刘心东, 陶俊 (455)
基于电子鼻土壤与地下水污染修复现场 TVOC 和恶臭的评估	田秀英, 蔡强, 刘锐, 张永明 (462)
积融雪控制下土壤大气间汞交换通量特征	张刚, 王宁, 艾建超, 张蕾, 杨净, 刘子琪 (468)
靖海湾重金属污染及铅稳定同位素溯源研究	徐林波, 高勤峰, 董双林, 刘佳, 傅秀娟 (476)
正构烷烃及单体碳同位素记录的石臼湖生态环境演变研究	欧杰, 王延华, 杨浩, 胡建芳, 陈霞, 邹军, 谢云 (484)
干旱区城市昌吉降雪及积雪中 PGEs 含量分布及其影响因素	刘玉燕, 刘浩峰, 张兰 (494)
降尘收集方法对降尘效率的影响	张正偲, 董治宝 (499)
海河流域水生生态功能一级二级分区	孙然好, 汲玉河, 尚林源, 张海萍, 陈利顶 (509)
长江中下游浅水湖泊水下辐照度漫射衰减特征研究	时志强, 张运林, 王明珠, 刘笑茵 (517)
内陆水体叶绿素反演模型普适性及其影响因素研究	黄昌春, 李云梅, 徐良将, 杨浩, 吕恒, 陈霞, 王延华 (525)
溶氧对富集培养的河口湿地表层沉积物氨氧化菌多样性及氨氧化速率的影响	邱昭政, 罗专溪, 赵艳玲, 颜昌宙 (532)
自然条件下盐城海滨湿地土壤水分/盐度空间分异及其与植被关系研究	张华兵, 刘红玉, 李玉凤, 安静, 薛星宇, 侯明行 (540)
淮河流域农业非点源污染空间特征解析及分类控制	周亮, 徐建刚, 孙东琪, 倪天华 (547)
高岚河不同降雨径流类型磷素输出特征	崔玉洁, 刘德富, 宋林旭, 陈玲, 肖尚斌, 向坤, 张涛 (555)
城市雨水径流水质演变过程监测与分析	董雯, 李怀恩, 李家科 (561)
复合人工湿地系统强化处理单元的运行特性与效果	任峰, 陆忆夏, 刘琴, 汤杨杨, 王世和, 高海鹰, 乔红杰, 王为进 (570)
给水管网中耐氯分枝杆菌的灭活特性及机制研究	郑琦, 陈超, 张晓健, 陆品品, 刘源源, 陈雨乔 (576)
1 株溶藻菌的部分生物学特性及溶鱼腥藻作用	李三华, 张奇亚 (583)
水生植物热解生物油中对肋骨藻抗氧化酶活性的影响	姚远, 李锋民, 李媛媛, 单时, 李杰, 王震宇 (589)
TiO ₂ 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学	张轶, 黄若男, 王晓敏, 王齐, 丛燕青 (596)
皮革废水有机污染物生物降解特性研究	王勇, 李伟光, 杨力, 宿程远 (604)
链霉菌 FX645 对偶氮染料红 AR30 的降解机制研究	谢练武, 方继前, 郭亚平 (611)
一种负载型生物载体的制备及性能研究	杨基先, 曾红云, 周义, 邱珊, 马放, 王蕾, 肖大伟 (616)
基于污泥资源化利用的蛋白核小球藻 (<i>Chlorella pyrenoidosa</i>) 培养研究	嵇雯雯, 夏会龙, 方治国, 刘惠君 (622)
温和热处理对低有机质污泥厌氧消化性能的影响	陈汉龙, 严媛媛, 何群彪, 戴晓虎, 周琪 (629)
天然和水热合成针铁矿对有机物厌氧分解释放 CH ₄ 的影响	姚敦璠, 陈天虎, 王进, 周跃飞, 岳正波 (635)
蚀刻废液及其回收后生产的铜盐产品中 PCDD/Fs 含量水平及分布特征	青宪, 韩静磊, 温炎桑 (642)
基于特定场地污染概念模型的健康风险评估案例研究	钟茂生, 姜林, 姚珏君, 夏天翔, 朱笑盈, 韩丹, 张丽娜 (647)
区域地下水污染风险评价方法研究	杨彦, 于云江, 王宗庆, 李定龙, 孙宏伟 (653)
地下水有机污染源识别技术体系研究与示范	王晓红, 魏加华, 成志能, 刘培斌, 纪轶群, 张干 (662)
祁连山不同海拔土壤有机碳库及分解特征研究	朱凌宇, 潘剑君, 张威 (668)
黑土有机碳、氮及其活性对长期施肥的响应	骆坤, 胡荣桂, 张文菊, 周宝库, 徐明岗, 张敬业, 夏平 (676)
根茬连续还田对镉污染农田土壤中镉赋存形态和生物有效性的影响	张晶, 于玲玲, 辛木贞, 苏德纯 (685)
长期施肥措施下稻田土壤有机质稳定性研究	罗璐, 周萍, 童成立, 石辉, 吴金水, 黄铁平 (692)
外源 Cr(Ⅲ) 在我国 22 种典型土壤中的老化特征及关键影响因子研究	郑顺安, 郑向群, 李晓辰, 刘书田, 姚秀荣 (698)
某林丹生产企业搬迁遗留场地土壤中六六六的残留特征	潘峰, 王利利, 赵浩, 尤奇中, 刘林 (705)
大型炼锌厂周边土壤及蔬菜的汞污染评价及来源分析	刘芳, 王书肖, 吴清茹, 林海 (712)
天津成人头发指甲中有机氟污染物的残留特征	姚丹, 张鸿, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 王艳萍, 刘国卿 (718)
沉积物中雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的测定	吴唯, 史江红, 陈庆彩, 张晖, 刘晓薇 (724)
动物饲料中砷、铜和锌调查及分析	姚丽贤, 黄连喜, 蒋宗勇, 何兆桓, 周昌敏, 李国良 (732)
氟虫双酰胺在水稻和稻田中的残留动态研究	王点点, 宋宁慧, 吴文铸, 由宗政, 何健, 石利利 (740)
2 株降解菲的植物内生细菌筛选及其降解特性	倪雪, 刘娟, 高彦征, 朱雪竹, 孙凯 (746)
嗜盐拟香味菌 Y6 降解硝基苯的特性研究	厉阗, 钱坤, 肖伟, 王进军, 邓新平 (753)
固定化条件对苯系物细胞传感器检测效果的影响	唐阔, 马安周, 于清, 邓雪梅, 吕迪, 庄国强 (760)
16S rDNA 克隆文库分析高含盐生物脱硫系统细菌多样性	刘卫国, 梁存珍, 杨金生, 王桂萍, 刘苗苗 (767)
氨氮浓度对 CANON 工艺功能微生物丰度和群落结构的影响	刘涛, 李冬, 曾辉平, 畅晓燕, 张杰 (773)
筒青霉 (<i>Penicillium simplicissimum</i>) 对木质纤维素的降解及相关酶活性特征	沈莹, 胡天觉, 曾光明, 黄丹莲, 尹璐, 刘杨, 吴娟娟, 刘晖 (781)
石油污染土壤微生物群落结构与分布特性研究	杨萌青, 李立明, 李川, 李广贺 (789)
土霉素在鸡粪好氧堆肥过程中的降解及其对相关参数的影响	王桂珍, 李兆君, 张树清, 马晓彤, 梁永超 (795)
生活垃圾填埋过程含水率变化研究	李睿, 刘建国, 薛玉伟, 张媛媛, 岳东北, 聂永丰 (804)
动物消化机制用于木质纤维素的厌氧消化	吴昊, 张盼月, 郭建斌, 吴永杰 (810)
《环境科学》征订启事 (447)	《环境科学》征稿简则 (493)
信息 (508, 588, 610, 731)	专辑征稿通知 (788)

动物饲料中砷、铜和锌调查及分析

姚丽贤¹, 黄连喜¹, 蒋宗勇², 何兆桓¹, 周昌敏¹, 李国良¹

(1. 广东省农业科学院土壤肥料研究所, 农业部南方植物营养与肥料重点实验室, 广东省养分资源循环利用与耕地保育重点实验室, 广州 510640; 2. 广东省农业科学院, 广州 510640)

摘要: 在广东省采集市售鸡、猪配合饲料样本 70 个和 76 个, 调查评价其中砷、铜、锌形态和含量, 并考察常用有机砷添加剂洛克沙砷(ROX)的稳定性. 结果表明, 鸡、猪料平均总 As 含量分别为 $3.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $6.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 总 Cu 含量为 $18.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $119.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 总 Zn 含量为 $124.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $486.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 按照国家相关限量标准, 如考虑到可能添加了有机砷, 饲料总 As 超标现象较少, 猪料 Cu、Zn 超标现象较为普遍. Zn、Cu、As 在饲料中添加量较高成为它们在禽畜粪中残留较高的根本原因. 另外, 有 25.4% 的饲料样本检出有机砷, 且普遍同时含有 As(Ⅲ) 和 As(V) 杂质. 检出 ROX 和阿散酸(*p*-ASA) 含量平均分别为 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $21.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 鸡、猪料中各有 24.3% 和 26.3% 的样本检出有机砷. 鸡料中常用 ROX, 而猪料常用 *p*-ASA. ROX 及其无机砷杂质在添加剂和饲料中均在室温至少 30 d 内保持形态稳定, 说明饲料中较高含量的无机砷杂质很可能源自有机砷添加剂中的砷杂质. 对相关从业人员而言, 这是一种新的砷暴露途径.

关键词: 饲料; 有机砷添加剂; 砷; 铜; 锌

中图分类号: X502 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)02-0732-08

Investigation of As, Cu and Zn Species and Concentrations in Animal Feeds

YAO Li-xian¹, HUANG Lian-xi¹, JIANG Zong-yong², HE Zhao-huan¹, ZHOU Chang-min¹, LI Guo-liang¹

(1. Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer in South Region, Ministry of Agriculture, Guangdong Key Laboratory of Nutrient Cycling and Farmland Conservation, Soil and Fertilizer Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Seventy chicken and seventy-six pig feeds were collected from the feed stores in Guangdong province, and the species and concentrations of As, Cu and Zn were determined. We also examined the stability of roxarsone (ROX), one of the most widely used organoarsenical additives, either in the additive or in the feed at room temperature. The results showed that, averagely, the chicken and pig feeds contained 3.6 and $6.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (As), 18.2 and $119.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Cu), and 124.6 and $486.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Zn), respectively. The excessive dosages of As, Cu and As in animal feeds will lead to higher residue of As, Cu and Zn in animal manures. Based on the national limit criteria for feed or feed additive, it was supposed that organoarsenicals had been used, only few feed samples exceeded the As limit, however, the excessive Cu and Zn in pig feeds were much more common. Organoarsenicals were found in 25.4% of the total feed samples, and As(Ⅲ) and As(V) were the two most commonly detected As impurities in feeds bearing organoarsenicals. The mean detectable ROX and arsenilic acid were 7.0 and $21.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. Organoarsenicals were detectable in 24.3% of the chicken feed samples and 26.3% of the pig feed samples. Moreover, ROX was commonly used in chicken feeds, while *p*-ASA in pig feeds. ROX and the inorganic As impurities, either in the commercial additive or in the feed, remained stable for at least 30 days at room temperature, indicating the higher As impurities in feeds probably originated from the As impurities in organoarsenical additives. This is a new As exposure pathway for the producer and user of organoarsenicals and feeds amending organoarsenicals.

Key words: animal feed; organoarsenical additive; arsenic; copper; zinc

我国饲料工业的发展为满足人们对肉类的需求做出了巨大的贡献. 为了禽畜健康、提高饲料肉比及提高饲料产值, 动物日粮中通常添加多种添加剂. 如添加有机砷[最常用为洛克沙砷(3-硝基-4-羟基苯砷酸, roxarsone, ROX) 和阿散酸(对氨基苯砷酸, arsenilic acid, *p*-ASA)], 除促进禽畜生长和提高料肉比外, 还可提高抗球虫、抗菌能力及机体免疫力, 同时提高禽畜产品色素沉着及防治硒中毒等^[1]. 在饲料中添加铜和锌制剂可抗菌、促进采食、提高营养物质吸收等^[2]. 然而, 由于动物对砷、铜和

锌添加剂的利用率较低, 由此产生的禽畜粪重金属污染问题近年来日益受到关注. 国内相关调查显示, 禽畜粪最普遍超标的重金属为砷、铜和锌^[3~6], 尤以猪粪的超标最为突出. 进一步的研究表明, 施用含砷、铜和砷禽畜粪肥造成这 3 种元素在土壤累积及

收稿日期: 2012-04-08; 修订日期: 2012-05-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(40871226, 41071316); 广东省自然科学基金项目(10151064001000010)

作者简介: 姚丽贤(1971~), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为饲料添加剂及兽药残留的环境行为及生态效应, E-mail: lyaox@yahoo.com.cn

在作物体内含量提高,甚至超过农产品质量安全标准^[7~11].而且,对禽畜低毒的有机砷添加剂经禽畜代谢排泄进入禽畜粪并被施入土壤后,以毒性更高的无机三价砷[As(Ⅲ)]及甲基砷等形态累积在作物体内^[12,13],农产品质量安全风险显著提高.国内外对禽畜粪中砷、铜和锌含量已有不少调查研究,但对3种元素在动物饲料中的存在形态及含量尚缺乏了解,难以确定禽畜粪中重金属的主要来源.因此,本研究拟调查评价动物饲料中有机砷形态和铜锌含量状况,揭示禽畜粪中3种重金属较高残留可能的主要来源,并考察有机砷添加剂和饲料中ROX的稳定性,以期为饲料生产管理决策提供参考数据.

1 材料与方法

1.1 试验材料

在广东省内饲料店收集商品配合饲料样本146个,其中鸡料70个,猪料76个.猪料中有15个乳猪料、25个小猪料、23个中猪料、5个大猪料和8个种猪料.上述样本饲料由位于广东、江西和湖南三省的40个饲料公司生产.由于部分饲料公司同时生产鸡料和猪料,因此,部分鸡、猪饲料样本产自同一公司.同时,2009~2011年间在兽药市场两次购买商品ROX添加剂考察其稳定性,两次在饲料店购买鸡料用于考察其中ROX的稳定性.

1.2 试验方法

1.2.1 样本和处理

饲料样本收集后尽快送回实验室储于低温冰箱(-70°C),冻干后研磨成粉待用.

2种商品ROX各取约200g平铺于干净玻璃皿中,每种放3皿,共6皿,盖上表面皿,置于室温下存放.第1种ROX在0、5、10、15、20、25、30和40d时采集样本,第2种ROX在0、5、10、15、20、25和45d时采集样本,用于砷形态测定.

2种鸡料均在实验室室温下存放.第1种鸡料分别在0、3、6、9、12、15、18、21、24、27和30d时采集饲料样本,第2种鸡料分别在0、5、10、15、20、25和30d时采集饲料样本.每次采样3次重复.样本冻干磨碎后用于砷形态测定.

1.2.2 样本测试

准确称取约0.5g饲料样本放入50mL聚丙烯离心管,加入10mL 9:1 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: H_3PO_4 溶液, 55°C 下提取10h,再超声提取20min,在4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心10min,收集上清液.残渣用上述方法重复提取两次,合并3次上清液,过0.22 μm

微孔滤膜,滤液用液相-氢发生-原子荧光联用方法测定样本砷形态.

准确称取一定量(约0.01g)商品ROX,用水溶解,定容至250mL,稀释50倍后过0.22 μm 微孔滤膜,滤液用液相-氢发生-原子荧光联用方法测定样本砷形态.

饲料样本用浓硝酸+浓硫酸消解后用原子荧光分光光度法测定总砷含量,用5:1的浓硝酸+浓硫酸消解后用原子吸收分光光度计法测定总铜和总锌含量.

1.2.3 仪器设备及工作条件

样本砷形态测定所用液相色谱仪为日本岛津公司产品(20AT),所用氢发生原子荧光仪为北京吉天公司8X双通道系统/SA-10形态分析仪.该联用系统所用分离柱为菲罗门反相C₁₈柱(ODS3, 250mm $\times$ 4.6mm, 5 μm),流动相A为 NaH_2PO_4 (10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、TBAB (0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 CH_3OH (3%, 体积比),B为 NaH_2PO_4 (50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、TBAB (0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 CH_3OH (5%, 体积比).梯度洗脱程序为:0~11min 100% A, 11~20min 100% B, 20~30min 100% A.流速为1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量为100 μL .

样本总砷含量用北京吉天仪器有限公司原子荧光分光光度计(AFS-8130)测定,样本总铜和总锌含量用Hitachi原子吸收分光光度计(Z-5000)测定.

1.2.4 标样和试剂

ROX(97.5%)和p-ASA(99%)标样均购自德国Dr. Ehrenstorfer GmbH. As(V) ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 17.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、As(Ⅲ) (Na_3AsO_3 , 75.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、一甲基砷酸盐(MMA, $\text{CH}_3\text{AsNaO}_3\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, 25.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和二甲基砷酸盐(DMA, $\text{C}_2\text{H}_6\text{AsNaO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 52.9 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 1.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)标准贮备液购自中国国家标准物质中心.标准储备液在黑暗 -4°C 下储存,使用前分别稀释至100、75.5、50.2和105.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 备用.ROX、p-ASA、As(V)、As(Ⅲ)、MMA和DMA的加标回收率分别为88.5 $\pm$ 2.0%、84.9 $\pm$ 3.4%、91.5 $\pm$ 2.5%、93.4 $\pm$ 1.3%、85.0 $\pm$ 3.4%和91.9 $\pm$ 2.4%,它们的检出限分别为9.5、12.1、4.7、1.8、1.9和3.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.文中如无特别说明,样本的砷形态含量均以As含量计算,ROX和p-ASA的As含量以28.5%和34.5%进行计算.

另外,样本总 As、Cu、Zn 含量用植物标样 GB W07603 控制测试质量. 试验所用甲醇 (Burdick&Jackson, USA) 为色谱级,其它试剂均为分析纯. 超纯水用 Millipore Milli-Q Academic 制备.

1.2.5 数据处理

试验数据用 EXCEL 进行整理分析,用 SPSS 进行 t 检验.

2 结果与分析

2.1 饲料中总砷、铜和锌含量

鸡料和猪料 3 种元素检测结果 (表 1) 显示,鸡料中总 As 含量在 $0.1 \sim 17.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均为 $3.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 猪料中 As 含量最高达 $67.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均为 $6.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 鸡料中总 Cu 含量在 $1.0 \sim 190.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 $18.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 猪料中总 Cu 含量为 $12.5 \sim 289.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 间, 平均高达 $119.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 极显著高于鸡料的 ($P < 0.01$). 鸡料中总 Zn 含量为 $51.4 \sim 182.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均为 $124.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 猪料中总 Zn 含量为 $58.2 \sim 2976.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均高达 $486.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 极显著高于鸡料的. 比较鸡料和猪料中 3 种元素平均含量, 均为总 Zn 显著高于总 Cu, 后者又显著高于总 As 含量.

表 1 动物饲料中总砷、铜和锌含量

元素	项目	鸡料 ($n=70$)	猪料 ($n=76$)
As	范围/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$0.1 \sim 17.7$	$0.1 \sim 67.8$
	平均/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	3.6	6.5
	差异显著性	$t = -1.773$	
Cu	范围/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$1.0 \sim 190.7$	$12.5 \sim 289.4$
	平均/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	18.2	119.4
	差异显著性	$t = -12.161^{**}$	
Zn	范围/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$51.4 \sim 182.0$	$58.2 \sim 2976.9$
	平均/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	124.6	486.2
	差异显著性	$t = -4.005^{**}$	

对鸡料和猪料中总 As、Cu 和 Zn 含量进行频数分析, 结果见图 1. 按照我国饲料卫生标准 (GB 13078-2001), 家禽和猪配合饲料总 As 含量不应超过 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而我国饲料药物添加剂使用规范 (农业部公告第 168 号) 规定猪、鸡饲料中 ROX 和 p -ASA 添加量分别为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (折算 As 含量分别为 $14.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $34.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 如图 1 所示, 大部分鸡料总 As 含量较低, 低于 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的样本占 72.9%, 仅有 8.6% 的样本总 As 含量高于 $14.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 大部分猪料总 As 含量也较低, 有 67.1% 的样本含量低于 2

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 15.8% 的样本高于 $14.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 仅有 2.6% 的样本高于 $34.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 因此, 从总 As 含量来判断, 如考虑添加了有机砷的可能性, 鸡、猪料中总 As 含量超标现象并不普遍, 但有少数饲料可能过量添加有机砷导致总 As 含量超标.

根据我国饲料添加剂安全使用规范 (农业部公告第 1224 号), 家禽配合饲料 Cu 限量为 $35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 仔猪 (包括乳猪和小猪)、中猪、大猪和种猪的 Cu 限量分别为 200、150、35 和 $35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 家禽和猪配合饲料中 Zn 限量均为 $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中断奶仔猪 Zn 的添加量不超过 $2250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 按此标准, 仅有 5.7% 的鸡料 Cu 超标, 有 40% 的乳猪料 Cu 超标, 8% 的小猪料超标, 中猪料超标率仅为 0.7%, 大猪料和种猪料超标率分别为 60.0% 和 25.0%. 故 Cu 的超标以大猪料最普遍, 次之为乳猪料, 小猪料、中猪料和鸡料则很少超标. 对于鸡料 Zn 含量, 有 21.4% 的样本超标. 33.3% 的乳猪料 Zn 含量超过 $2250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其它猪料 Zn 超标率为种猪 (75.0%) > 大猪 (60.0%) > 小猪 (32.0%) > 中猪 (21.7%). 这说明猪料 Zn 超标现象比鸡料普遍, 尤以种猪料和大猪料超标更为普遍.

2.2 饲料中有机砷添加剂整体检出情况

对所有饲料样本的有机砷检出情况进行统计 (见表 2), 发现有 21 个样本检出 ROX, 检出率为 14.4%, ROX 含量以 As 含量计算在 $0.7 \sim 17.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 间 (如以 ROX 含量来计算则为 $2.5 \sim 62.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 平均为 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在检出 ROX 饲料样本中, 仅有 1 个样本未同时检出其它砷化合物, 其它样本均检出其它形态砷化合物. 其中, 有 71.4% 的样本检出 As(V), 高达 95.2% 的样本检出 As(III), 而且 As(III) 含量较高, 平均为 $4.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最高达 $16.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 甚至明显高于 ROX 的含量. 在所有检出 ROX 的样本中均未检出 DMA 和 MMA. 由此可见, 在检出 ROX 饲料样本中, 无机砷是普遍存在的砷杂质, 尤以 As(III) 为甚. 检出 ROX 饲料的砷形态总和在 $0.3 \sim 25.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均为 $12.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间.

同时, 共有 16 个饲料样本检出 p -ASA, 占全部样本的 11.0%. 饲料中 p -ASA 含量以 As 含量计算为 $0.4 \sim 64.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (如以 p -ASA 含量来计算则为 $1.2 \sim 186.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 平均高达 $21.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在检出 p -ASA 样本中, 有 3 个样本未检出砷杂质, 其 p -ASA 平均含量为 $8.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 同时检出 As(V) 的样本占 12.5%, As(V) 含量在 $0.7 \sim 4.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

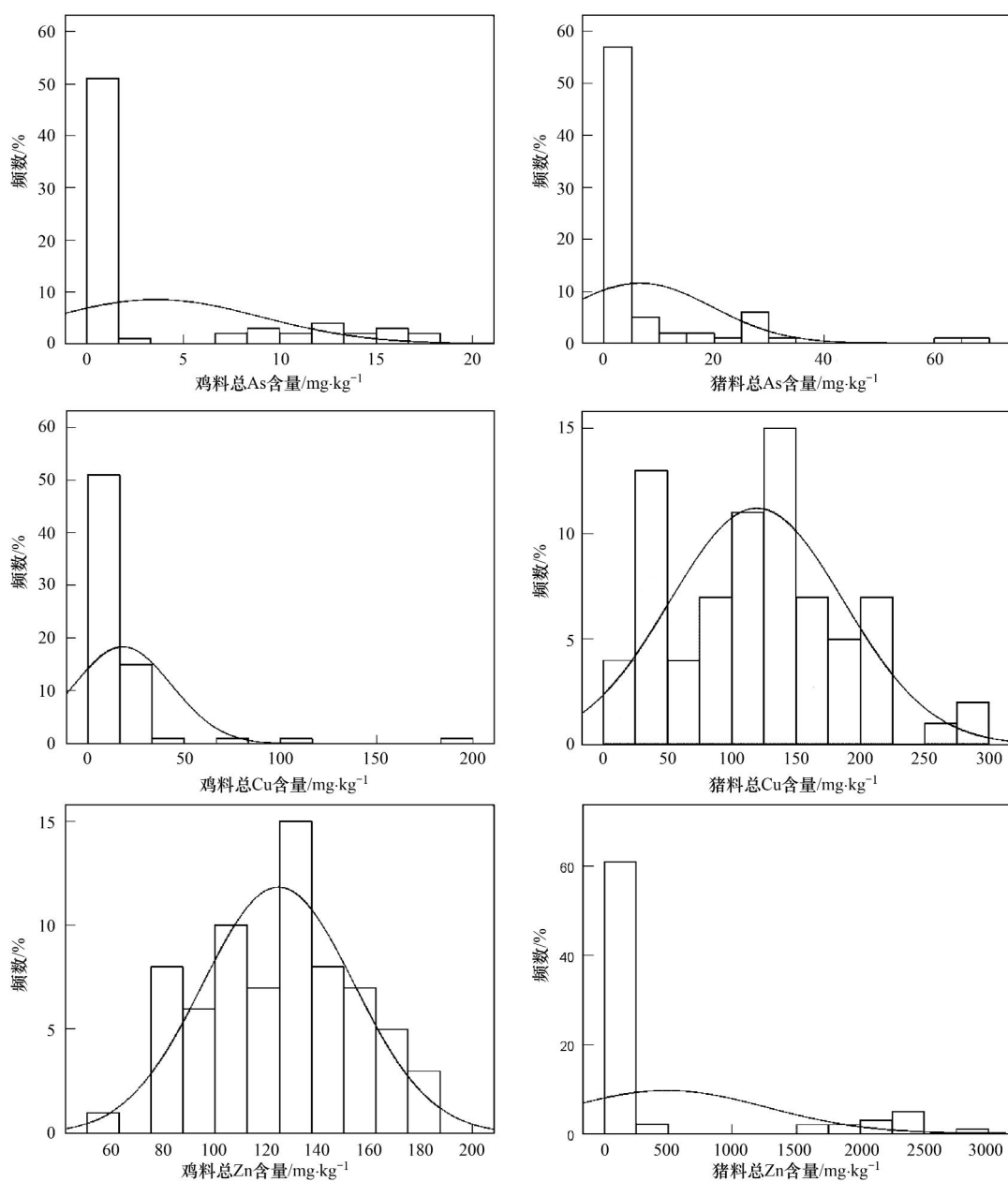


图1 鸡料和猪料中总 As、Cu 和 Zn 含量频数分析

Fig. 1 Frequency analysis of total As, Cu and Zn concentrations in chicken and pig feeds

间;有 68.8% 的样本同时检出 As(Ⅲ),其含量为 $0.2 \sim 5.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;另外,有 56.3% 的样本同时检出 MMA,其含量在 $0.7 \sim 1.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 间;DMA 均未同时检出.由此可见,As(Ⅲ)和 MMA 是检出 *p*-ASA 饲料样本中最普遍的砷杂质.在检出 *p*-ASA 样本中,砷形态总和为 $4.7 \sim 65.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均达到 $23.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,明显高于检出 ROX 饲料的砷形态总含量,这主要由生产上 *p*-ASA 允许用量高于 ROX 所致.

此外,有 46.6% 的饲料样本未检出有机砷,只检出 As(V) 和 As(Ⅲ) 中的一种或两种,含量在 0.0

$\sim 6.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,砷形态总和则在 $0.1 \sim 7.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间.有 41 个、即 28.1% 的饲料样本未检出上述各种形态砷化合物.

2.3 有机砷添加剂及其杂质在鸡、猪料中的检出情况

对检出有机砷的饲料样本按鸡、猪料进行分类(表 3),结果显示,有 17 个、即 24.3% 的鸡料中检出有机砷,其中检出有机砷为 ROX 的有 16 个,占检出有机砷样本数的 94.1%;仅有 1 个鸡料检出 *p*-ASA.同时,有 20 个、即 26.3% 的猪料检出有机砷,其中检出有机砷为 ROX 的占 25.0%,其余 75.0%

为 *p*-ASA. 这表明 ROX 基本添加在鸡料, 而 *p*-ASA 主要用于猪料.

表 2 动物饲料中有机砷添加剂及其杂质检出情况 ($n=146$)

Table 2 Detection status of organoarsenicals and their impurities in animal feeds ($n=146$)

检出砷化合物	样本数	检出率/%	含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	平均值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
ROX	21	14.4	0.7 ~ 17.7	7.0
+	1	0.7(5.0) ¹⁾	17.7	17.7
+ As(V)	15	10.3(71.4)	0.1 ~ 3.3	1.3
+ As(III)	20	13.7(95.2)	0.2 ~ 16.3	4.9
+ DMA	0	0		
+ MMA	0	0		
砷形态总和			0.3 ~ 25.1	12.5
总 As			0.4 ~ 24.6	12.5
<i>p</i> -ASA	16	11.0	0.4 ~ 64.3	21.2
+	3	2.1(18.8)	7.9 ~ 8.2	8.1
+ As(V)	2	1.4(12.5)	0.7 ~ 4.0	2.3
+ As(III)	11	7.5(68.8)	0.2 ~ 5.1	1.9
+ DMA	0	0		
+ MMA	9	6.2(56.3)	0.7 ~ 1.6	1.1
砷形态总和			4.7 ~ 65.9	23.4
总 As			4.3 ~ 67.8	23.8
As(V)、As(III)、As(V) + As(III)	68	46.6	0.0 ~ 6.7	1.0
砷形态总和			0.1 ~ 7.3	0.8
总 As			0.1 ~ 11.9	0.9
未检出砷化合物	41	28.1		

1) 括号内数据为同时检出某种有机砷和某种砷杂质样本数占所有检出某种有机砷样本数的百分数

表 3 有机砷添加剂在鸡、猪料中的检出率¹⁾

Table 3 Detection rates of organoarsenicals in chicken and pig feeds

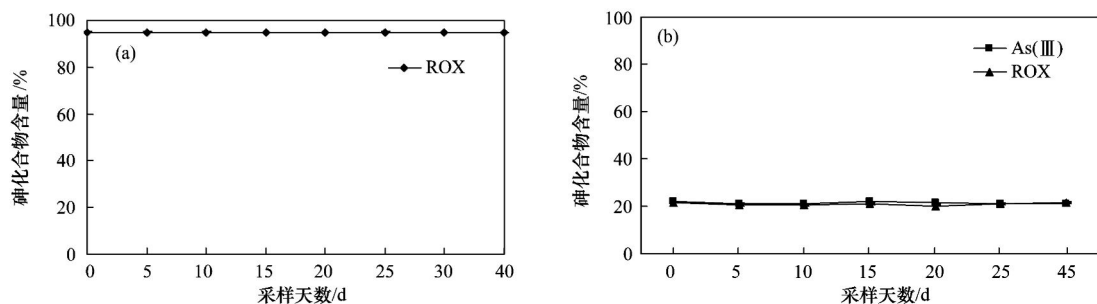
饲料	样本总数	检出有机砷样本		检出 ROX 样本		检出 <i>p</i> -ASA 样本	
		个数	百分数/%	个数	百分数/%	个数	百分数/%
鸡料	70	17	24.3	16	22.9(94.1)	1	1.4(5.9)
猪料	76	20	26.3	5	6.6(25.0)	15	19.7(75.0)

1) 括号内数字为以检出有机砷样本数为基础计算得到的百分数

2.4 ROX 及其杂质在商品添加剂中的稳定性

从图 2 添加剂中 ROX 及其杂质的形态含量及变化来看,图 2(a)中第 1 种添加剂中只含有 ROX, 在 40 d 贮藏期内,ROX 含量在 $94.8 \pm 0.2\% \sim 95.1 \pm 0.3\%$ 之间. 图 2(b)中第 2 种添加剂中 ROX 含量仅约为 20%, 而且含有相近含量的 As(III). 图 2(b)

中 ROX 在 45 d 内含量为 $20.2 \pm 0.3\% \sim 21.7 \pm 0.3\%$, As(III)含量为 $20.9 \pm 0.3\% \sim 21.9 \pm 0.3\%$, 这表明有部分 ROX 添加剂含有高含量的无机砷杂质,而且 ROX 含量严重不足. 在室温贮藏条件下,添加剂中 ROX 或其杂质均至少在 40 d 内形态保持稳定.



ROX 含量以 ROX 表示, As(III)含量以 As 含量表示

图 2 室温贮藏条件下两种商品洛克沙砷的砷形态及其变化

Fig. 2 As species and their changes in both commercial roxarsone stored at room temperature

2.5 ROX 及其杂质在饲料中的稳定性

室温条件下 2 种商品鸡料中砷化合物的含量及其变化见图 3. 图 3(a) 中第 1 种鸡料初始时不但含有 ROX ($7.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 而且含有相近含量的 As(Ⅲ) ($8.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 及

较低含量的 As(V) ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 在储藏期内, 该鸡料中 ROX 和 As(V) 含量基本不变, As(Ⅲ) 含量则稍有下降. 图 3(b) 中第 2 种鸡料仅含有 ROX, 而且在储藏期间含量几乎不变. 这表明饲料中 ROX 或其砷杂质在 30 d 内均保持稳定.

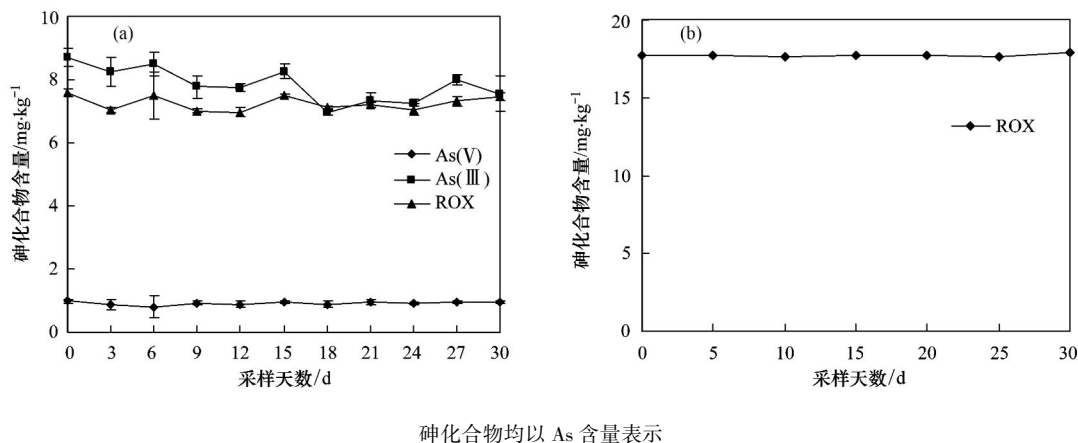


图 3 室温贮藏条件下两种商品鸡料中砷化合物形态及其变化

Fig. 3 As species and their changes in both commercial feeds stored at room temperature

3 讨论

根据 146 个饲料样本 As、Cu 和 Zn 含量调查结果, 有 25.4% 的饲料添加了有机砷, 但总 As 含量较少超标. 然而, 饲料添加无机铜、锌制剂普遍, Cu、Zn 含量超标率相对较高, 而且以猪料 Zn、Cu 超标最为普遍. 笔者在 2004 ~ 2005 年间调查了广东省养殖场禽畜粪主要物质组成, 发现鸡粪和猪粪重金属含量为 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{As}$, 猪粪重金属含量明显高于鸡粪, 而且鸡、猪粪重金属超标以 Cu、Zn 和 As 为主, 其中以 Zn 的超标最为普遍^[4]. 本次调查的饲料 As、Cu、Zn 含量规律与以往调查禽畜粪中 3 种元素含量规律大致相符.

研究表明, 饲料中 As、Cu 和 Zn 经过禽畜消化吸收, 可在禽畜粪中富集. 国际上对于饲料 As 与禽畜粪 As 含量关系缺乏研究, 但对铜锌的研究相对较多. 如育成或蛋鸡料中 Cu 含量为 $8.13 \sim 13.32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 不同季节粪 Cu 含量为 $10.19 \sim 30.03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 粪 Cu 含量平均为料 Cu 含量的 $1.77 \sim 1.82$ 倍^[14]. 在断奶仔猪料中 Zn 含量为 $374 \sim 780 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 粪 Zn 含量达到 $1302 \sim 3032 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 后者为前者的 $3.48 \sim 3.89$ 倍^[15]. 当料 Zn 含量达到 $2916.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 粪 Zn 含量为 $4106.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[16], 粪 Zn 含量为料 Zn 含量的 1.4 倍. 如施用 As、Cu、Zn 含量较高的禽畜粪, 不但提高土壤 As、Cu、Zn 总含量, 而且土壤中 As、Cu、Zn 有效性

提高^[10], 从而增加作物的 As、Cu、Zn 含量^[17], 养殖业添加的砷、铜和锌制剂将由此途径进入人类食物链.

另外, 对喂饲 ROX 鸡粪中砷形态的调查表明, 鸡粪中砷主要为 ROX 原形及少量 ROX 代谢物^[18]. 虽然 ROX 毒性很低, 但 ROX 随鸡粪进入环境后, 经过一系列降解转化, 将转变为无机砷及甲基砷化合物, 毒性显著增强. 传统上认为砷在有机体内的移动性及毒性为 $\text{As(Ⅲ)} > \text{As(V)} > \text{有机砷}$ ^[19], 无机 As 在有机体内甲基化为 MMA 和 DMA 的过程是一个解毒机制^[20]. 然而, 越来越多的医学研究认为, 无机砷代谢的中间产物—甲基砷酸 [MMA(Ⅲ)]、二甲基砷酸 [DMA(Ⅲ)、DMA(V)] 可引起或促进动物及人类皮肤、肺、肝、肾、胸腺、膀胱、淋巴等部位肿瘤的形成^[21~23], MMA(Ⅲ) 和 DMA(Ⅲ) 对酶^[24]、细胞^[25,26]、基因^[27] 和染色体^[27,28] 的毒性更强于 As(Ⅲ). 无机砷甲基化过程是解毒机制的观点受到强烈质疑^[27]. 进一步的研究表明, 虽然不同人群对砷的甲基化能力有很大差别^[29], 但女性的甲基化能力高于男性^[30], 孕妇在怀孕期间、尤其在怀孕后期的甲基化能力提高^[31], 体内的砷主要以 DMA 形式通过胎盘传递给胎儿^[32], 使新生儿的 DMA 水平显著提高^[31]. 就某一个体而言, 其对砷的甲基化能力非常稳定^[33]. 因此, 一旦发生砷污染, 对人类健康的影响将是长久的. 已有研究发现, 鸡粪中 ROX 及其代谢物可以 DMA 和 As(Ⅲ) 为主要形态累积在作物

体内^[12,13],表明 ROX 可通过 ROX-饲料-禽畜-禽畜粪-土壤-植物的途径进入人类食物链,并以毒性更强的形态存在。

另一值得重视的现象是,部分商品 ROX 含有高含量的无机砷杂质,杂质含量甚至高于 ROX 含量. 添加剂中 ROX 及其杂质稳定性试验结果显示,ROX 及其砷杂质均比较稳定,因此,商品饲料的无机砷杂质应该绝大部分源自 ROX 添加剂中的无机砷杂质. 部分饲料中检出的有机砷含量很低,可能是被生产设备上残留的有机砷污染所致. ROX 添加剂流通环节的从业人员、饲料生产企业的生产工人及养殖场的工人,都可能接触到这些无机砷杂质,这将成为一种新的砷职业暴露,对相关人员的身体健康将会产生负面影响。

4 结论

(1)猪料总 Cu 和总 Zn 平均含量极显著高于鸡料. 鸡、猪料总 Zn 平均含量显著高于总 Cu 平均含量,后者又显著高于总 As 平均含量. 按照国家相关限量标准,如考虑到可能是添加了有机砷,则仅有少数饲料总 As 含量超标,而大猪及乳猪料 Cu 超标,种猪及大猪料 Zn 超标现象较为普遍. 动物饲料中 Zn、Cu 和 As 用量较高是禽畜粪中 3 种元素残留较高的根本原因。

(2)146 个饲料样本中有 25.4% 的样本检出有机砷. 检出 ROX 和 *p*-ASA 平均含量分别为 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $21.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 检出有机砷饲料中最普遍的砷物杂质为 As(Ⅲ) 和 As(V). 有 46.6% 的饲料只检出一种或两种无机砷化合物,有 28.1% 的饲料未检出上述砷化合物。

(3)鸡料和猪料中分别有 24.3% 和 26.3% 的样本检出有机砷. ROX 通常添加于鸡料,而 *p*-ASA 主要用于猪料。

(4)商品 ROX 或其砷杂质在室温至少 40 d 内保持形态稳定,商品饲料中 ROX 或其砷杂质在室温 30 d 内也保持不变,表明饲料中 ROX 及砷杂质很可能来自商品 ROX 及其砷杂质. 对相关从业人员而言,商品 ROX 及饲料中的砷杂质是一种新的砷暴露途径。

参考文献:

- [1] 姚秀娟, 王米, 江善祥, 等. 有机砷制剂在畜禽生产中的作用、毒性及环境行为[J]. 兽药与饲料添加剂, 2009, 14(6): 11-13.
- [2] 喻兵权, 陆伟, 王铮, 等. 猪的微量元素添加与饲料安全[J]. 江西畜牧兽医杂志, 2005, (5): 28-31.
- [3] 黄磊, 郭金花, 李彦明. 不同饲养阶段猪粪中微量元素含量水平调查研究[J]. 北京农业, 2011, (3): 131-134.
- [4] 姚丽贤, 李国良, 党志. 集约化养殖禽畜粪中主要化学物质调查[J]. 应用生态学报, 2006, 17(10): 1989-1992.
- [5] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有害成分测定分析研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(6): 822-829.
- [6] 李书田, 刘荣乐, 陕红. 我国主要畜禽粪便养分含量及变化分析[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(1): 179-184.
- [7] 王付民, 陈杖榴, 孙永学, 等. 有机砷饲料添加剂对猪场周围及农田环境污染的调查研究[J]. 生态学报, 2006, 26(1): 154-162.
- [8] 茹淑华, 张国印, 苏德纯, 等. 禽粪有机肥对土壤砷积累特征及其生物有效性的影响[J]. 华北农学报, 2011, 26(2): 186-191.
- [9] 王瑾, 韩剑众. 饲料中重金属和抗生素对土壤和蔬菜的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(4): 90-93.
- [10] 姚丽贤, 李国良, 何兆桓, 等. 施用禽畜粪对两种土壤 As、Cu 和 Zn 有效性的影响[J]. 土壤学报, 2009, 46(1): 127-135.
- [11] 李本银, 黄绍敏, 张玉亭, 等. 长期施用有机肥对土壤和糙米铜、锌、铁、锰和镉积累的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2010, 16(1): 129-135.
- [12] Yao L X, Li G L, Dang Z, *et al.* Arsenic speciation in turnip as affected by application of chicken manure bearing roxarsone and its metabolites[J]. Plant and Soil, 2009, 316(1-2): 117-124.
- [13] Yao L X, Li G L, Dang Z, *et al.* Uptake and transport of roxarsone and its metabolites in water spinach as affected by phosphate supply[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(4): 947-951.
- [14] 李有建, 廖新伟, 吴银宝. 蛋鸡粪便铜排泄率的研究[J]. 中国家禽, 2009, 31(23): 22-25.
- [15] 武力, 代发文, 王修启, 等. 纳米蒙脱石替代氧化锌对断奶仔猪血清生化指标及粪中砷含量的影响[J]. 华北农学报, 2009, 24(4): 197-200.
- [16] 辜玉红, 童晓莉, 钟正泽. 不同剂量锌水平对仔猪养分消化率、血液生理生化指标的影响及对环境的污染[J]. 饲料博览, 2004, (6): 1-3.
- [17] Zhou D M, Hao X Z, Wang Y J. Copper and Zn uptake by radish and pakchoi as affected by application of livestock and poultry manures[J]. Chemosphere, 2005, 59(2): 167-175.
- [18] Jackson B P, Bertsch P M. Determination of arsenic speciation in poultry wastes by IC-ICP-MS[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(24): 4868-4873.
- [19] Cullen W R, Reimer K J. Arsenic speciation in the environment[J]. Chemical Reviews, 1989, 89(4): 713-764.
- [20] Vahter M, Marafante E. In vivo methylation and detoxication of arsenic[A]. In: Craig P J, Glockling F (Eds.). The biological alkylation of heavy elements[M]. London: Royal Society of Chemistry, 1988: 105-119.
- [21] Mizoi M, Takabayashi F, Nakano M, *et al.* The role of trivalent dimethylated arsenic in dimethylarsinic acid-promoted skin and

- lung tumorigenesis in mice; tumor-promoting action through the induction of oxidative stress[J]. *Toxicology Letters*, 2005, **158** (2): 87-94.
- [22] Wanibuchi H, Hori T, Meenakshi V, *et al.* Promotion of rat hepatocarcinogenesis by dimethylarsinic acid; association with elevated ornithine decarboxylase activity and formation of 8-hydroxydeoxyguanosine in the liver[J]. *Japanese Journal of Cancer Research*, 1997, **88**(12): 1149-1154.
- [23] Yu R C, Hsu K H, Chen C J, *et al.* Arsenic methylation capacity and skin cancer[J]. *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention*, 2000, **9**(11): 1259-1262.
- [24] Lin S, Cullen W R, Thomas D J. Methylarsenicals and arsinothiols are potent inhibitors of mouse liver thioredoxin reductase[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 1999, **12** (10): 924-930.
- [25] Chen G Q, Zhou L, Styblo M, *et al.* Methylated metabolites of arsenic trioxide are more potent than arsenic trioxide as apoptotic but not differentiation inducers in leukemia and lymphoma cells[J]. *Cancer Research*, 2003, **63**(8): 1853-1859.
- [26] Suwalsky M, Rivera C, Sotomayor C P, *et al.* Monomethylarsonate (MMA^v) exerts stronger effects than arsenate on the structure and thermotropic properties of phospholipids bilayers[J]. *Biophysical Chemistry*, 2008, **132** (1): 1-8.
- [27] Mourón S A, Grillo C A, Dulout F N, *et al.* DNA-protein cross-links and sister chromatid exchanges induced by dimethylarsinic acid in human fibroblasts cells[J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2005, **581** (1-2): 83-90.
- [28] Kligerman A D, Doerr C L, Tennant A H, *et al.* Methylated trivalent arsenicals as candidate ultimate genotoxic forms of arsenic; induction of chromosomal mutations but not gene mutations[J]. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 2003, **42**(3): 192-205.
- [29] Vahter M. Methylation of inorganic arsenic in different mammalian species and population groups[J]. *Science Progress*, 1999, **82**(1): 69-88.
- [30] Tseng C H, Huang Y K, Huang Y L, *et al.* Arsenic exposure, urinary arsenic speciation, and peripheral vascular disease in blackfoot disease-hyperendemic villages in Taiwan[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2005, **206** (3): 299-308.
- [31] Vahter M, Concha G, Nermell B. Factors influencing arsenic methylation in humans[J]. *The Journal of Trace Elements Experimental Medicine*, 2000, **13**(1): 173-184.
- [32] Concha G, Vogler G, Lezcano D, *et al.* Exposure to inorganic arsenic metabolites during early human development[J]. *Toxicological Science*, 1998, **44**(2): 185-190.
- [33] Concha G, Vogler G, Nermell B. Intra-individual variation in the metabolism of inorganic arsenic[J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2002, **75** (8): 576-580.

CONTENTS

Characterization of Chemical Compositions in PM _{2.5} and Its Impact on Hazy Weather During 16 th Asian Games in Guangzhou	TAO Jun, CHAI Fa-he, GAO Jian, <i>et al.</i>	(409)
PM _{2.5} Pollution and Aerosol Optical Properties in Fog and Haze Days During Autumn and Winter in Beijing Area	ZHAO Xiu-juan, PU Wei-wei, MENG Wei, <i>et al.</i>	(416)
Forming Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources Apportionment of VOCs in Autumn of Shanghai, China	WANG Qian, CHEN Chang-hong, WANG Hong-li, <i>et al.</i>	(424)
Study on Number Concentration Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles in Hangzhou	XIE Xiao-fang, SUN Zai, FU Zhi-min, <i>et al.</i>	(434)
Pollution Characteristics and Source Identification of Atmospheric Particulate Matters <i>n</i> -Alkanes in Baoding City	LI Xing-ru, DU Xi-qiang, WANG Ying-feng, <i>et al.</i>	(441)
Study on Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in Xi'an City During the Spring Festival	ZHOU Bian-hong, ZHANG Cheng-zhong, WANG Ge-hui	(448)
Characteristics of PM ₁₀ and PM _{2.5} Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin, LIU Xin-dong, TAO Jun	(455)
Assessment of TVOC and Odor in the Remediation Site of Contaminated Soil and Groundwater Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, LIU Rui, <i>et al.</i>	(462)
Characteristics of Mercury Exchange Flux Between Soil and Atmosphere Under the Snow Retention and Snow Melting Control	ZHANG Gang, WANG Ning, AI Jian-chao, <i>et al.</i>	(468)
Study on Heavy Metal Contaminations and the Sources of Pb Pollution in Jinghai Bay Using the Stable Isotope Technique	XU Lin-bo, GAO Qin-feng, DONG Shuang-lin, <i>et al.</i>	(476)
Eco-environmental Evolution Inferred from <i>n</i> -Alkanes and $\delta^{13}\text{C}$ Records in the Sediments of Shijiu Lake	OU Jie, WANG Yan-hua, YANG Hao, <i>et al.</i>	(484)
Distribution of PGEs Contents and Its Factors in Snowfall and Snow Cover over the Arid Region in Changji City	LIU Yu-yan, LIU Hao-feng, ZHANG Lan	(494)
Effect of Dust Deposition Collection Methods on Collection Efficiency	ZHANG Zheng-cai, DONG Zhi-bao	(499)
Regionalization of the Freshwater Eco-regions in the Haihe River Basin of China	SUN Ran-hao, JI Yu-he, SHANG Lin-yuan, <i>et al.</i>	(509)
Characteristics of Diffuse Attenuation Coefficient of Underwater Irradiance in the Lakes in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	SHI Zhi-qiang, ZHANG Yun-lin, WANG Ming-zhu, <i>et al.</i>	(517)
Study on Influencing Factors and Universality of Chlorophyll- <i>a</i> Retrieval Model in Inland Water Body	HUANG Chang-chun, LI Yun-mei, XU Liang-qiang, <i>et al.</i>	(525)
Effect of Dissolved Oxygen on Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Enrichment Culture from Estuarine Wetland Surface Sediments and Ammonia-oxidizing Rate	QIU Zhao-zheng, LUO Zhuan-xi, ZHAO Yan-ling, <i>et al.</i>	(532)
Spatial Variation of Soil Moisture/Salinity and the Relationship with Vegetation Under Natural Conditions in Yancheng Coastal Wetland	ZHANG Hua-bing, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i>	(540)
Spatial Heterogeneity and Classified Control of Agricultural Non-Point Source Pollution in Huaihe River Basin	ZHOU Liang, XU Jian-gang, SUN Dong-qi, <i>et al.</i>	(547)
Phosphorus Output Characteristics Under Different Rainfall-Runoffs in Gaolan River	CUI Yu-jie, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i>	(555)
Monitoring and Analysis on Evolution Process of Rainfall Runoff Water Quality in Urban Area	DONG Wen, LI Huai-en, LI Jia-ke	(561)
Characteristics and Contribution of the Strengthening Units of Composite Constructed Wetland for Treating Urban Sewage	REN Feng, LU Yi-xia, LIU Qin, <i>et al.</i>	(570)
Inactivation of <i>Mycobacteria mucogenicum</i> in Drinking Water: Chlorine Resistance and Mechanism Analysis	ZHENG Qi, CHEN Chao, ZHANG Xiao-jian, <i>et al.</i>	(576)
Partial Biological Characteristics and Algicidal Activity of an Algicidal Bacterium	LI San-hua, ZHANG Qi-ya	(583)
Effects of Macrophytes Pyrolysis Bio-oil on <i>Skeletonema costatum</i> Antioxidant Enzyme Activities	YAO Yuan, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i>	(589)
Mechanism and Kinetics of Phenol Degradation by TiO ₂ Photocatalytic Combined Technologies	ZHANG Yi, HUANG Ruo-nan, WANG Xiao-min, <i>et al.</i>	(596)
Biodegradation Characteristics of Organic Pollutants Contained in Tannery Wastewater	WANG Yong, LI Wei-guang, YANG Li, <i>et al.</i>	(604)
Microbial Degradation Mechanism of Disperse Azo Dye Red 30 by <i>Streptomyces</i> sp. FX645	XIE Lian-wu, FANG Ji-qian, GUO Ya-ping	(611)
Study on Preparation and Performance of a Biological Carrier with Tourmaline	YANG Ji-xian, ZENG Hong-yun, ZHOU Yi, <i>et al.</i>	(616)
Study on the <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivation Technology Based on the Excess Sludge Utilization	JI Wen-wen, XIA Hui-long, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i>	(622)
Effects of Mild Thermal Pretreatment on Anaerobic Digestibility of Sludge with Low Organic Content	CHEN Han-long, YAN Yuan-yuan, HE Qun-biao, <i>et al.</i>	(629)
Effect of Natural and Hydrothermal Synthetic Goethite on the Release of Methane in the Anaerobic Decomposition Process of Organic Matter	YAO Dun-fan, CHEN Tian-hu, WANG Jin, <i>et al.</i>	(635)
Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Spent Etching Solution and Its Copper Salt Recycling Products	QING Xian, HAN Jing-lei, WEN Yan-shen	(642)
Case Study on Health Risk Assessment Based on Site-Specific Conceptual Model	ZHONG Mao-sheng, JIANG Lin, YAO Jue-jun, <i>et al.</i>	(647)
Study on the Risk Assessment Method of Regional Groundwater Pollution	YANG Yan, YU Yun-jiang, WANG Zong-qing, <i>et al.</i>	(653)
Groundwater Organic Pollution Source Identification Technology System Research and Application	WANG Xiao-hong, WEI Jia-hua, CHENG Zhi-neng, <i>et al.</i>	(662)
Study on Soil Organic Carbon Pools and Turnover Characteristics Along an Elevation Gradient in Qilian Mountain	ZHU Ling-yu, PAN Jian-jun, ZHANG Wei	(668)
Response of Black Soil Organic Carbon, Nitrogen and Its Availability to Long-term Fertilization	LUO Kun, HU Rong-gui, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i>	(676)
Phytoavailability and Chemical Speciation of Cadmium in Different Cd-Contaminated Soils with Crop Root Return	ZHANG Jing, YU Ling-ling, XIN Shu-zhen, <i>et al.</i>	(685)
Study on Mechanism of SOM Stabilization of Paddy Soils Under Long-term Fertilizations	LUO Lu, ZHOU Ping, TONG Cheng-li, <i>et al.</i>	(692)
Aging Process of Cr(III) in 22 Typical Soils of China and Influence Factors Analysis	ZHENG Shun-an, ZHENG Xiang-qun, LI Xiao-zheng, <i>et al.</i>	(698)
Residual Characteristics of HCHs in Soils of a Former Lindane Production Enterprise	PAN Feng, WANG Li-li, ZHAO Hao, <i>et al.</i>	(705)
Evaluation and Source Analysis of the Mercury Pollution in Soils and Vegetables Around a Large-scale Zinc Smelting Plant	LIU Fang, WANG Shu-xiao, WU Qing-ru, <i>et al.</i>	(712)
Residue of Organic Fluorine Pollutants in Hair and Nails Collected from Tianjin	YAO Dan, ZHANG Hong, CHAI Zhi-fang, <i>et al.</i>	(718)
Analysis of Estrogens, Nonylphenol, 4-tert-Octylphenol and Bisphenol A in the Sediments	WU Wei, SHI Jiang-hong, CHEN Qing-cai, <i>et al.</i>	(724)
Investigation of As, Cu and Zn Species and Concentrations in Animal Feeds	YAO Li-xian, HUANG Lian-xi, JIANG Zong-yong, <i>et al.</i>	(732)
Residue Dynamics of Flubendiamide in Paddy Field	WANG Dian-dian, SONG Ning-hui, WU Wen-zhu, <i>et al.</i>	(740)
Isolation of Two Endophytic Phenanthrene-Degrading Strains and Their Degradation Capacity	NI Xue, LIU Juan, GAO Yan-zheng, <i>et al.</i>	(746)
Biodegradation of Nitrobenzene by a Halophilic <i>Myroides odoratimimus</i> Strain Y6	LI Tian, QIAN Kun, XIAO Wei, <i>et al.</i>	(753)
Effect of Immobilization on Biosensor for Benzene Derivates Detection	TANG Kuo, MA An-zhou, YU Qing, <i>et al.</i>	(760)
Investigation of Bacterial Diversity in the Biological Desulfurization Reactor for Treating High Salinity Wastewater by the 16S rDNA Cloning Method	LIU Wei-guo, LIANG Cun-zhen, YANG Jin-sheng, <i>et al.</i>	(767)
Assessment of the Effect of Influent NH ₄ ⁺ -N Concentration on the Abundance and Community Structure of Functional Bacteria in CANON Process	LIU Tao, LI Dong, ZENG Hui-ping, <i>et al.</i>	(773)
Biodegradation of Lignocellulose by <i>Penicillium simplicissimum</i> and Characters of Lignocellulolytic Enzymes	SHEN Ying, HU Tian-jue, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i>	(781)
Microbial Community Structure and Distribution Characteristics in Oil Contaminated Soil	YANG Meng-qing, LI Li-ming, LI Chuan, <i>et al.</i>	(789)
Degradation of Oxytetracycline in Chicken Feces Aerobic-Composting and Its Effects on Their Related Parameters	WANG Gui-zhen, LI Zhao-jun, ZHANG Shu-qing, <i>et al.</i>	(795)
Research of Moisture Content Variation in MSW Landfill	LI Rui, LIU Jian-guo, XUE Yu-wei, <i>et al.</i>	(804)
Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass with Animal Digestion Mechanisms	WU Hao, ZHANG Pan-yue, GUO Jian-ben, <i>et al.</i>	(810)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年2月15日 34卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 2 Feb. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行