



DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdtqk.2017.03.015

刘雅慈, 李亚松, 张兆吉, 等. 鲁北平原养鸡场周边包气带与地下水砷化合物分布规律[J]. 南水北调与水利科技, 2017, 15(3): 86-93. LIU Ya ci, LI Ya song, ZHANG Zhao ji, et al. Distribution of arsenic compounds in vadose zone and groundwater around the chicken farm in Lubei Plain[J]. South to North Water Transfers and Water Science & Technology, 2017, 15(3): 86-93. (in Chinese)

鲁北平原养鸡场周边包气带与地下水砷化合物分布规律

刘雅慈, 李亚松, 张兆吉, 田 夏, 曹胜伟

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所/河北省地下水污染机理与修复重点实验室, 石家庄 050061)

摘要: 洛克沙肿(3-硝基-4-羟基苯砷酸)被广泛用作饲料添加剂,但大部分以原体形式随粪便排出,进入环境的洛克沙肿在微生物和光照作用下最终转化为毒性较大的As(V)和As(III)等,并在雨水或农灌的淋滤冲积下污染周边土壤、地表水和地下水。以鲁北平原某养鸡场为研究区,对鸡粪、饲料、周边表层土壤、鸡粪堆积和背景包气带垂向剖面以及地下水进行洛克沙肿及其代谢物的检测,结果饲料中洛克沙肿浓度为34 mg/kg,鸡粪中HAPA(3-氨基-4-羟基苯砷酸)浓度为11 mg/kg,距离鸡场越近的表层土壤砷含量越高。三个包气带垂向剖面均以As(V)为主,As(III)含量较小。鸡粪堆积处垂向剖面上HAPA、As(V)和As(III)在土壤表层含量最高,浓度随深度增加而呈下降趋势,同时受到土壤岩性的影响,砷化合物主要的吸附层位为0~30 cm与200 cm以下;背景包气带垂向剖面上各砷化合物含量均明显低于鸡粪堆积处包气带垂向剖面的砷化合物含量;在鸡场内旧井中检测到浓度为165 μg/kg的As(V)。结果证实鸡粪堆积导致土壤包气带、周边土壤和地下水砷含量增加,且这种污染很难消除。

关键词: 养鸡场; 饲料; 洛克沙肿; 砷污染

中图分类号: X523; X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-1683(2017)03-0086-08

Distribution of arsenic compounds in vadose zone and groundwater around the chicken farm in Lubei Plain

LIU Ya ci, LI Ya song, ZHANG Zhao ji, TIAN Xia, CAO Sheng wei

(Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences,

Shijiazhuang 050061, China; Hebei Key Laboratory of Groundwater Remediation, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract: Roxarsone (3-nitro-4-hydroxyphenylarsonic acid) has been used extensively in broiler poultry feed, and most roxarsone is excreted, almost untransformed, as part of the waste. After entering into the environment, roxarsone can be rapidly transformed into more toxic derivatives, such as arsenate and arsenite, via microbial action or photolysis. These arsenical products can then contaminate soil, surface water, and groundwater through rain and farming irrigation. A chicken farm of Lubei Plain was taken as the study area. The chicken manure, chicken feed, surface soil, manure piled or background vertical vadose zone profiles, and groundwater around the chicken farm were sampled and the arsenic compounds were detected. The roxarsone concentration in the chicken feed was 34 mg/kg and the HAPA (3-amino-4-hydroxyphenylarsonic) concentration in the chicken manure was 11 mg/kg. The closer to the chicken farm, the higher the arsenic concentration in the surface soil. The arsenic compounds in the three vadose zone profiles were mainly As(V), with a little As(III). The concentrations of HAPA, As(V), and As(III) in the manure piled vertical vadose zone profiles were the highest in the topsoil, and they decreased as the depth increased, while also being affected by soil lithology. The main adsorption layers of arsenic compounds were at 0-30 cm depth and below 200 cm. Compared with that in the background vadose zone, the concentration of arsenic compounds in the manure piled vertical vadose zone was higher. Among the groundwater samples, 165 μg/kg of As(V) was detected in the old well. The results cor-

收稿日期: 2016-06-13 修回日期: 2016-10-10 网络出版时间: 2017-05-06
网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20170506.1647.023.html>
基金项目: 国家自然科学基金青年基金(41402235)

Fund: National Natural Science Foundation of China(41402235)

作者简介: 刘雅慈(1989), 女, 河北沧州人, 博士研究生, 主要从事污染水文地质方面研究。E-mail: liuyaci11@163.com

通讯作者: 李亚松(1983), 男, 河北深州人, 博士, 主要从事水文地质和环境地质研究。E-mail: liyasong712@126.com

firmated that the piled chicken manure had increased the arsenic concentration in the vertical vadose zone, surface soil, and ground water around the chicken farm, and this pollution was difficult to eliminate.

Key words: chicken farm; feed; roxarsone; arsenic pollution

洛克沙砷(3-硝基-4-羟基苯砷酸)因具有毒性低、促进禽畜生长、抗菌、抗球虫的作用而被广泛用作饲料添加剂,添加浓度一般为25~50 mg/kg^[1-3]。1964年,美国食品和药物管理局(FDA)允许洛克沙砷用于鸡饲料;1996年,该药经我国农业部批准被广泛用于养鸡业和养猪业。洛克沙砷在禽畜体内吸收较少,约80%以原体形式随粪便排出。而禽畜养殖废弃物一般露天堆积或者作为肥料施于农田,导致洛克沙砷进入环境。进入环境的洛克沙砷能够在微生物和光照的作用下,迅速转化为HAPA^[4-6]、4-HPA(4-羟基苯砷酸)、MMA(单甲基砷酸)、DMA(二甲基砷酸)、As(V)、As(III)和一些未知的砷化合物,其中某些代谢物毒性较大,例如As(V)和As(III)。相比有机砷,无机砷迁移能力更强、毒性更大,在土壤中具有一定的吸附和蓄积作用,并在雨水或农灌的淋滤冲积下导致周边土壤、地表水以及地下水砷含量超标^[7],是人类和生态的潜在威胁。美国在2000年养殖83亿肉鸡^[8],如果其中70%的肉鸡被饲喂含洛克沙砷的饲料,那么,鸡粪中将含有 9×10^5 kg的洛克沙砷或 2.5×10^5 kg的砷^[9]。早在1999年,美国地调局在流经禽畜养殖区的河流及河床淤泥中发现砷的浓度高于全美河流平均值,且该地区地下水砷含量超标严重^[10]。Gupta G等^[11]在家禽农场附近施用家禽粪便的农田包气带和河流沉积物中检测到了较高含量的砷。另外,美国食品和药物管理局于2011年公布的一项研究发现,饲喂洛克沙砷的鸡肝脏内砷的含量明显升高^[12]。因此,洛克沙砷于2011年在美停售。欧盟已在20年前禁止洛克沙砷的使用,而包括中国在内的巴西、新西兰、菲律宾、澳大利亚等地区仍允许洛克沙砷的使用^[13]。我国有关部门通过对400多个大型猪场的废水处理调查,发现仅2.3%的猪场经过三级化粪池处理,其他猪场的废水未经处理直接排至鱼塘、河流、沟渠,或者灌溉农田等^[14]。长期使用有机砷为饲料添加剂的猪场周围土壤或长期施用猪粪作为肥料的农田,大多数土壤砷含量已超过国家规定的最高标准,并且已经在农作物、水和鱼类中发生砷富集^[15-16]。在生态环境日趋恶化的今天,洛克沙砷进入环境后的降解、转归、

迁移、归趋以及对环境生物造成的影响越来越受到人们关注^[5,7]。

本文作者参与的国土资源部地质大调查项目“华北平原地下水污染调查评价”在鲁北平原畜禽养殖区采集了37组浅层地下水样品,其中65%的样品有砷检出,36%的样品砷超标,最高浓度可达 0.136 mg/L^[17],畜禽养殖区砷污染形势相当严峻,已经对饮用水安全构成了威胁。有研究显示鲁北平原地下水砷并非来自于地质环境^[18],地下水砷污染与禽畜养殖区存在密切联系。因此本文选择鲁北平原的某养鸡场为研究区,详细调查研究养鸡场周边土壤包气带与地下水中砷化合物形态和含量的分布以及污染情况,以期评估有机砷饲料添加剂的使用危害和加强对禽畜废弃物合理处置的重视提供帮助。

1 材料和方法

1.1 研究区概况

本实验选择鲁北平原阳谷县某养鸡场作为研究区($36^{\circ}07' N - 115^{\circ}49' E$) (图1),该养鸡场养鸡约18 000只,占地约700 m²,鸡粪常年在鸡场周边露天堆积,并定期清理施于农田。

研究区浅层地下水埋深2~5 m,包气带以粉土为主,夹粉质黏土层。地下水为潜水或微承压水,浅层地下水以垂直交替为主,含水层主要为黄河沉积砂层,含水层岩性主要为粉砂、细砂及中砂,富水性较强,底部连续分布10~20 m厚的粉质黏土为其隔水底板。地下水主要接受大气降水入渗补给,其次为灌溉回渗补给,径流方向与地形坡降基本一致,自西北向东南方向缓慢径流,水平径流作用微弱;排泄途径主要为潜水蒸发和人工开采。鸡场附近无地表水体。

研究区属于暖温带大陆性季风气候区,四季分明,春季干旱少雨多风;夏季炎热多雨湿度大;秋季旱涝不均;冬季严寒干燥,雨雪稀少。根据气象统计资料,全区多年平均降水量646 mm,年内降水集中,6月~9月占年降水量的70%~80%;多年平均蒸发量1 000~1 300 mm,3月~6月占全年蒸发量的50%以上,多年平均气温13℃~14.5℃。

本区地表水系发育,主要河流有金堤河、赵王

河、金县河及大运河,均为季节性河流。较大的河流为金堤河,夏季洪水季节河面宽 300~400 m,冬季一般近于干枯,该河由南西流向北东汇入黄河。

1.2 取样

1.2.1 土壤取样

研究区周边取样位置示意图如图 1,取样时间为 2015 年 7 月。在鸡场常年堆积鸡粪处,清除表层鸡粪,布设包气带垂向剖面(剖面 A);在鸡场西约 3 m 处农田,曾经堆积鸡粪长达 3 年,于 2013 年停止堆粪,现种植玉米,该处玉米长势明显劣于周边,在此处布设包气带垂向剖面(剖面 B);在鸡场东为面积约 1 500 m² 的树林,地势较高,人为扰动较小,可作为背景对照,在距离鸡场约 100 m 处,清除表层树叶覆盖物,布设包气带垂向剖面(剖面 C)。包气带垂向剖面利用土壤采集器采集原状土壤样品,采样深度为 0 cm、30 cm、60 cm、90 cm、120 cm、150 cm、180 cm、210 cm、240 cm、270 cm、350 cm。鸡场南约 50 m 处的农田中(YGS),取表层 5 cm(YGS1)和 20 cm(YGS2)土壤;鸡场东南约 150 m 处的农田中(YGE),取表层 5 cm(YGE1)和 20 cm(YGE2)土壤。在鸡场室内三个不同位置取鸡粪混合均匀,取鸡饲料一份。所有采集的土壤样品、鸡粪和饲料均置于 4 °C 保温箱,送至实验室待测。

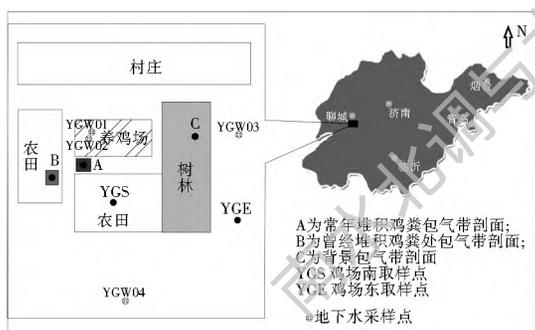


图 1 研究区位置与取样示意图

Fig. 1 Location of study area and sampling sites

1.2.2 地下水取样

对鸡场内和鸡场周边的地下水取样,采样井的信息见表 1,位置示意图见图 1(YGW01、YGW02 位于鸡场内;YGW03 位于鸡场东约 200 m;YGW04 位于鸡场南约 500 m)。从井中采集水样前,先开动水泵抽水,抽水量不得少于井内水体积的 2 倍,得到新鲜的地下水,先用待取水样将水样瓶涮洗 2~3 次,再进行灌装,500 mL 水加入 1 mL 浓盐酸。地下水均进行了现场测试分析,采集水样置于 4 °C 保温箱,送至实验室,过 0.22 μm 滤膜后进行砷化合物的检测。

表 1 地下水取样信息

Tab. 1 Information of groundwater sampling sites

取样点编号	井深 / m	成井时间	水位埋深 / m	取样深度 / m
YGW01	42	2015 年	2.85	23~42
YGW02	36	2004 年	2.87	3~36
YGW03	40	2003 年	3.21	25~40
YGW04	50	2005 年	3.02	22~50

1.3 样品测试

1.3.1 土壤 N、P、有机质检测

在三个包气带垂向剖面选择 0 cm、60 cm、120 cm、180 cm、240 cm 深度的土壤样品进行土壤 N、P、有机质的检测,分别利用半微量凯氏法^[19]、ZSX100e 型 X 射线荧光光谱仪^[20]、重铬酸钾氧化-外加加热法^[21]对土壤中的 N、P、有机质含量进行检测。

1.3.2 土壤和地下水中砷化合物的检测

首先根据参考文献[22]中的方法对土壤中砷化合物进行提取,地下水样品经 0.22 μm 滤膜过滤后待测。利用高效液相色谱对土壤浸提液和过滤后的地下水进行洛克沙肿和 HAPA 的检测^[23];利用高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱仪(HPLC-HG-AFS)对土壤浸提液和过滤后的地下水进行 As(III)、As(V)、DMA 和 MMA 的检测^[24]。AFS-933 原子荧光分析仪,SP-20 形态分析仪均购置于北京吉天仪器有限公司。

2 结果与分析

2.1 包气带垂向剖面不同深度 N、P、有机质含量分布

包气带垂向剖面不同深度 N、P、有机质含量分布见图 2。由图可知,三个包气带垂向剖面上 N、P 和有机质含量随着深度的变化规律相似,均表现为土壤表层的含量明显高于其他深度。在三个包气带垂向剖面中,常年堆积鸡粪垂向剖面 A 的表层土壤中 N、P 和有机质含量均明显高于垂向剖面 B 和垂向剖面 C,曾经堆积鸡粪的垂向剖面 B 表层土壤中 N、P 和有机质含量均明显高于背景土壤 C,而三个包气带垂向剖面其他深度的 N、P 和有机质含量相似。说明鸡粪堆积会导致土壤表层 N、P、有机质含量的显著增加,且这种影响在停止堆积鸡粪两年后依然显著。

禽畜粪便能够明显增加土壤中 N、P 和有机质含量,类似的结果已有很多报到^[7, 25-28]。土壤中适量的氮磷养分能够有效促进植物生长,若氮、磷养分

积累过剩会导致蔬菜品质变劣,病虫害增多^[29-30],还会导致地表水的富营养化^[32-33],因此禽畜粪便施于农田会导致土壤盐渍化^[31]。另外,由于P含量提高会导致对周边地表水造成潜在的威胁。

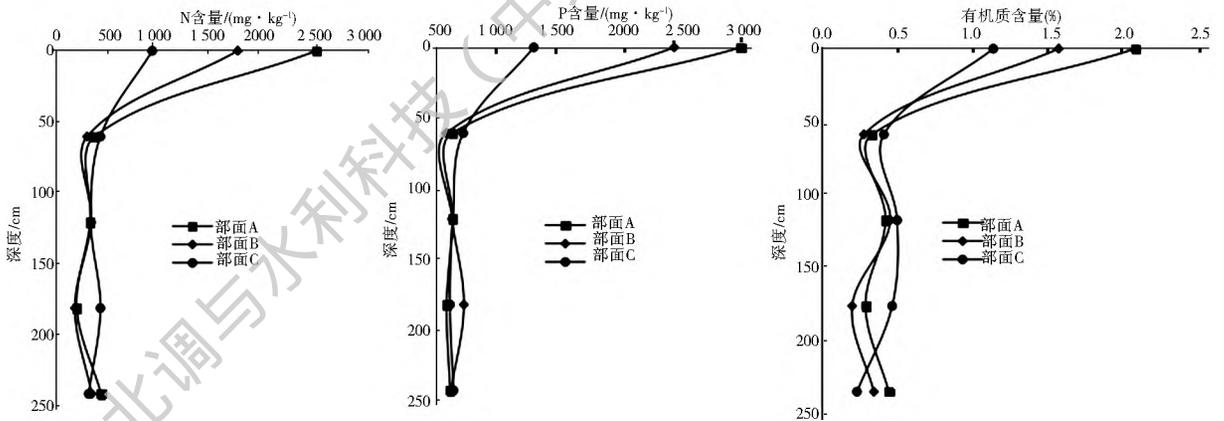


图2 三个包气带垂向剖面不同深度 N、P、有机质含量分布

Fig. 2 Distribution of N, P, and organic matter concentrations in three vertical vadose zone profiles

2.2 鸡粪、鸡饲料以及周边土壤砷化合物含量分布

鸡场的饲料中检测出含有洛克沙肿,浓度高达 34 mg/kg,没有超出《饲料药物添加剂使用规范》^[34]中规定的猪和鸡饲料中洛克沙肿添加浓度 50 mg/kg。在鸡粪中没有检测到洛克沙肿,但检测到洛克沙肿降解产物 HAPA 的浓度为 11.3 mg/kg, As(III) 浓度为 4.83 mg/kg, As(V) 浓度为 0.64 mg/kg,可能是由于洛克沙肿降解转化所导致。距离鸡场约 50 m (YGS) 和 150 m (YGE) 处的土壤均为粉土,在两处土壤表层中(5 cm、20 cm)均检测到了 As(V) 和较高含量的 HAPA, As(III) 和洛克沙肿均没有检出。随着与鸡场距离的变化,As(V) 和 HAPA 含量的分布见图 3,由图可知,50 m 处表层土壤 As(V) 和 HAPA 含量均明显高于 150 m 处的表层土壤,表明距离鸡场越近,砷含量越高。同时,在 YGS 和 YGE 深度 5 cm 处的 As(V) 和 HAPA 含量均大于 20 cm 处,存在随着深度增加砷含量降低的趋势。

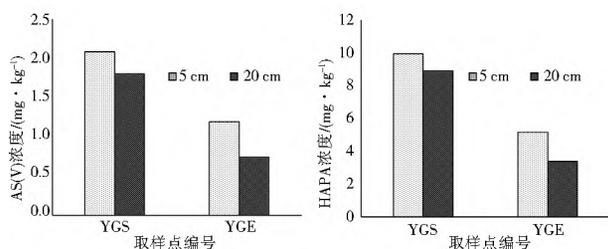


图3 鸡场周边表层土壤中 As(V) 和 HAPA 的含量
Fig. 3 The concentrations of As(V) and HAPA in the surface soil around the chicken farm

2.3 包气带垂向剖面不同深度砷化合物含量分布

在三个垂向剖面上均未检测到洛克沙肿,只在垂向剖面 A 的土壤表层(0 cm)检测到 633 μg/kg 的 DMA 和 188 μg/kg 的 MMA,表明 DMA 和

MMA 主要来源于鸡粪,可能极易发生降解转化,在表层即可降解完全。三个包气带垂向剖面不同深度的 HAPA、As(III)、As(V) 含量分布以及土壤岩性见图 4。包气带垂向剖面土壤岩性概化为 0~30 cm 为亚黏土,30~200 cm 为粉土,200~300 cm 为粉质黏土,300~350 cm 为黏土。HAPA、As(III)、As(V) 含量分布整体上呈现 0~30 cm 含量最高,30~210 cm 含量降低,210~350 cm 含量增加的趋势。导致此现象发生的原因之一是土壤岩性:0~30 cm 的亚黏土易于吸附,使得污染物不易向下运移;30~200 cm 粉土层的透水导水性能优于亚黏土,吸附污染物的能力差,从而在此段深度范围,砷化合物含量降低;200 cm 以下出现的粉质黏土和黏土颗粒细、结构紧密、透水导水性能差,因此保存污染物的能力强,土壤中砷化合物含量增加。

由于鸡粪堆积和 0~30 cm 深度的亚黏土层导致垂向剖面 A 和垂向剖面 B 表层土壤的 HAPA 含量最高,且两个垂向剖面的 HAPA 最高含量相近,分别为 51.64 μg/kg 和 50.84 μg/kg,加之部分 HAPA 在此层位发生降解转化,导致随着深度增加,HAPA 含量减小。垂向剖面 B 不同深度的 HAPA 含量较大,说明鸡粪堆积对土壤 HAPA 含量的影响在停止鸡粪堆积两年后依然显著。垂向剖面 A 和垂向剖面 B 上 HAPA 含量变化规律相似,均为 0~30 cm 含量最高,60~180 cm 含量先增加后减小,210~350 cm 含量又增加。垂向剖面 C 除了在 210 cm 和 270 cm 两个深度检测到少量 HAPA 外,其他深度均没有 HAPA 检出,这可能是由于 200 cm 出现粉质黏土层,污染物迁移至此被吸附导致的。

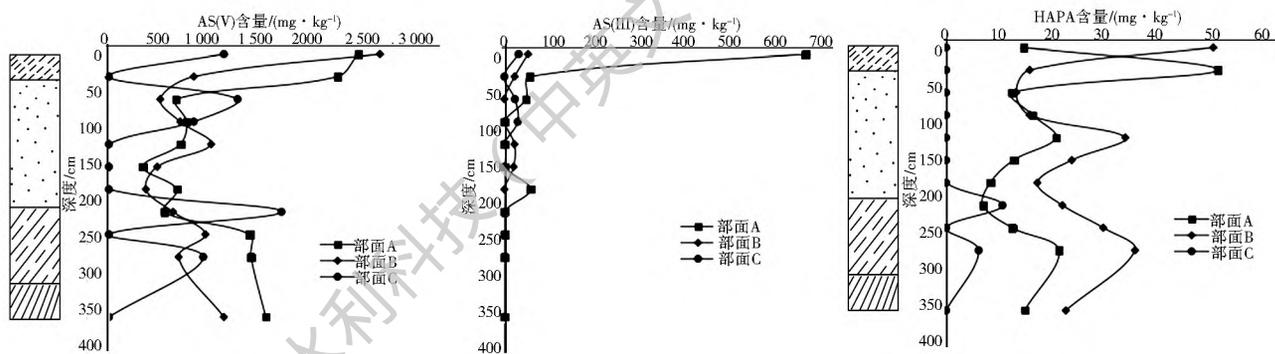


图 4 三个包气带垂向剖面不同深度 HAPA、As(III)、As(V) 含量分布图

Fig. 4 Distribution of HAPA、As(III)、As(V) concentrations in three vertical vadose zone profiles

三个垂向剖面不同深度均检测到高含量的 As(V), 尤其在垂向剖面 A 和垂向剖面 B 的土壤表层均检测到超过 2 mg/kg 的高含量 As(V), 且显著高于其他深度。与之前检出 HAPA 的层位一致, 垂向剖面 C 最高含量的 As(V) 同样出现在 210 cm, 且明显高于垂向剖面 A 和垂向剖面 B 同一深度处 As(V) 含量, 可能是 200 cm 处的粉质黏土层导致污染物聚集。

三个垂向剖面不同深度检测到的最高 As(III) 含量高达 668 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 出现在垂向剖面 A 的土壤表层(0 cm)。除垂向剖面 A 土壤表层检测到较高含量的 As(III) 外, 其他两个垂向剖面不同深度检测到的 As(III) 含量均较小, 且均在 180 cm 以下没有 As(III) 检出。

总之, HAPA、As(V) 和 As(III) 在土壤表层含量最高, 浓度随深度增加而呈下降趋势, 同时受到土壤岩性的影响, 砷化合物主要的吸附层位为 0~30 cm 的亚黏土层以及 200 cm 以下的粉质黏土和黏土层。三个包气带垂向剖面不同深度均以 As(V) 为主, As(III) 含量较小。背景土壤垂向剖面 C 在不同深度检测到的 HAPA、As(V) 和 As(III) 含量均明显低于常年鸡粪堆积垂向剖面 A 和曾经鸡粪堆积过的垂向剖面 B, 由此可见, 鸡粪堆积对包气带砷含量的影响较大, 而这种污染很难消除。

2.4 地下水样品检测结果分析

对养鸡场内和周边采集的 4 处地下水样品进行了砷化合物的检测, 均未检测到洛克沙肿、HAPA、DMA、MMA 和 As(III), 只在 YGW02 和 YGW03 中分别检测到含量为 165 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 As(V), 其它两处地下水均未检测到 As(V)。鸡场内井 YGW02 砷含量已经超出《地下水质量标准》^[35] 中关于工业和农业用水水质标准(IV 类水, $\leq 0.05 \text{ mg}/\text{L}$), 该处地下水为 V 类水($> 0.05 \text{ mg}/\text{L}$), 说明地下水存在严重的砷污染。

3 讨论

本文以鲁北平原某养鸡场为研究区, 对鸡粪、饲料、周边包气带垂向剖面、表层土壤以及地下水进行洛克沙肿及其代谢物的分布规律研究, 以期为洛克沙肿的合理使用和禽畜废弃物的规范处置提供帮助。

根据 Cortinas^[36] 的研究, 厌氧条件下 95% 的洛克沙肿在 12 d 转化为 HAPA, 表明洛克沙肿不稳定, 极易降解为 HAPA, 因此在本研究区的鸡饲料中检测到洛克沙肿 34 mg/kg, 而鸡粪中没有检测到洛克沙肿, 却检测到 11 mg/kg 的 HAPA(3-氨基-4-羟基苯砷酸), 4.83 mg/kg 的 As(III) 和少量 As(V), 表明鸡粪中的洛克沙肿被快速降解转化为 HAPA 等。本文中距离鸡场 50 m 处的土壤砷含量明显大于 150 m 处土壤砷含量, 表明堆积鸡粪中的砷化合物很有可能随着降雨地表径流污染周边土壤。

鸡粪堆积使得土壤中 N、P 和有机质含量明显增加, 而这些元素是影响砷化合物降解转化和迁移的关键环境因素。动物粪便中 21%~58% 的磷是无机形态^[37], 无机磷会与砷化物在矿物表面的吸附位点产生竞争, 从而影响土壤中砷的迁移^[38]。多项研究证实微生物对洛克沙肿的降解起到至关重要的作用^[9, 39-40], 而有机质含量增加会促进微生物活性, 从而加快洛克沙肿的降解转化。另外, 有机质能够促进禽畜粪便中的金属离子在土壤中的迁移, 如 Cu 和 Zn, 从而增加这些金属离子进入地表水和地下水的可行性^[41, 42]。研究显示, 随着硝酸盐和有机质含量的增加, 洛克沙肿光降解的速率也相应增加^[43]。当含有洛克沙肿的禽畜粪便施于农田中, 由洛克沙肿引起农作物砷污染的途径为洛克沙肿 \rightarrow 动物 \rightarrow 动物粪便 \rightarrow 土壤 \rightarrow 农作物。当土壤施加洛克沙肿, 生长的植物(空心菜、萝卜)中发现了洛克沙肿代谢物(DMA, As(III), As(V))的累积, 另外, 施加磷肥和无机氮肥均会加剧农作物对砷的吸收^[44-45, 46]。因

此,大量禽畜粪便随意的露天堆积或者施于农田后,明显增加土壤中 N、P 和有机质含量,不仅会引起水体富营养化、土壤盐渍化等环境问题^[30-32],也会影响洛克沙肿及其它砷化合物在土壤和植物中的降解转化和迁移。

与背景包气带垂向剖面相比,鸡粪堆积处的包气带垂向剖面检测到较高含量的 HAPA、DMA、MMA、As(V) 和 As(III)。土壤砷污染具有隐蔽性、长期性、不可逆性和富集性等特点^[47],因此在本研究区停止鸡粪堆积两年后的包气带垂向剖面仍检测到高含量的砷,恰验证了砷污染长期性的特点。研究显示,含洛克沙肿的溶液通过土柱淋滤,由于土壤微生物作用降解转化为 As(V) 和 As(III) 而毒性增加,因此鸡粪堆积或施于农田后,对当地地下水存在潜在威胁^[48]。本研究区中, HAPA、As(V) 和 As(III) 在土壤表层含量最高,浓度随深度增加而呈下降趋势,同时受到土壤岩性的影响,砷化合物主要的吸附层位为 0~30 cm 的亚黏土层以及 200 cm 以下的粉质黏土和黏土层。三个包气带垂向剖面不同深度均以 As(V) 为主,As(III) 含量较小。鸡粪堆积的包气带垂向剖面不同深度砷化合物含量均明显高于背景包气带垂向剖面,说明包气带中的砷化合物来自于禽畜粪便,且已经通过降水入渗进入包气带中。同时,在鸡场内的旧井发现明显砷污染现象,水中检测到含量高达 165 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 As(V),砷含量已经超出《地下水质量标准》中关于工业和农业用水水质标准($\leq 0.05 \text{ mg}/\text{L}$),地下水存在严重的砷污染,可能由于鸡场废弃物的不规范处置,导致废弃物中含砷化合物通过降水入渗进入地下水造成的。

4 结论

(1) 鸡粪堆积导致包气带砷含量增大,在土壤表层含量最高,浓度随深度增加而呈下降趋势,同时受到土壤岩性的影响。砷化合物主要的吸附层位为 0~30 cm 的亚黏土层以及 200 cm 以下的粉质黏土和黏土层。三个包气带垂向剖面不同深度均以 As(V) 为主,As(III) 含量较小。

(2) 距离鸡场 50 m 处的土壤砷含量明显大于 150 m 处土壤砷含量,表明堆积鸡粪中的砷化合物很有可能随着降雨地表径流污染周边土壤。

(3) 大量禽畜粪便随意的露天堆积或者施于农田后,明显增加土壤表层 N、P 和有机质含量,且这种影响在停止鸡粪堆积两年后依然显著。N、P 和有机质含量的增加不仅会引起水体富营养化,也会影响洛克沙肿及其它砷化合物在土壤和植物中的降

解转化和迁移。

(4) 在鸡场内水井中检测到含量高达 165 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 As(V),砷含量已经超出《地下水质量标准》中关于工业和农业用水水质标准($\leq 0.05 \text{ mg}/\text{L}$),由于鸡场废弃物的不规范处置,导致废弃物中的砷化合物引起地下水砷污染。

通过本研究区鸡场周边土壤以及地下水中砷化合物分布情况的研究,揭示了洛克沙肿饲料添加剂的使用导致周边包气带土壤及地下水中砷化合物含量增加的现象,进而加强人们对有机砷饲料添加剂的正确认识,提高人们对禽畜废弃物的规范处置意识。

参考文献(References):

- [1] Anderson C E. Arsenicals as feed additives for poultry and swine. In: Lederer W H, Fensterheim R J (eds). *Arsenic industrial, biomedical, environmental perspectives*. Van Nostrand Reinhold, Co, New York, 1999, 89-97.
- [2] Green F, Clausen C A. Copper tolerance of brown rot fungi: oxalic acid production in southern pine treated with arsenic free preservatives [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2005, 56: 75-79. DOI: 10.1016/j.ibiod.2005.04.003
- [3] Shelver W L. Generation of antibody and development of an enzyme linked immunosorbent assay for the feed additive roxarsone [J]. *Food and Agricultural Immunology*, 2011, 22: 171-184. DOI: 10.1080/09540105.2010.549212
- [4] Cullen W R, Reimer K J. Arsenic speciation in the environment [J]. *Chemical Reviews*, 1989, 89: 713-764. DOI: 10.1021/cr00094a002
- [5] Moody J P, Williams R T. The metabolism of 4-hydroxy-3-nitrophenylarsonic acid in hens [J]. *Food and Cosmetics Toxicology*, 1964, 2: 707-715. DOI: 10.1016/S0015-6264(64)80422-3
- [6] Jackson B P, Bertsch P M, Cabrera M L, et al. Trace element speciation in poultry litter [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32: 535-540. DOI: 10.2134/jeq2003.5350
- [7] Morrison J L. Distribution of arsenic from poultry litter in broiler chickens, soil, and crops [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1969, 17(6): 1288-1290. DOI: 10.1021/jf60166a018
- [8] *Poultry and Value 2000 Summary*, U.S.D.A./N.A.S.S., April 2001. <http://www.usda.gov/nass/aggraphs/brlmap.htm>.
- [9] Garbarino J R, Bednar A J, Rutherford D W, et al. Environmental fate of roxarsone in poultry litter. I. Degradation of roxarsone during composting [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, (37): 1509-1514. DOI: 10.1021/es026219q
- [10] Miller C V, Foster G D, Huff T B, et al. Organic compounds and trace elements in the Pocomoke River and tributaries, Maryland [R]. USGS, Open File Report, 1999, 99-57.
- [11] Gupta G, Karupiah M. Heavy metals in sediments of two Chesapeake Bay tributaries - Wicomico and Pocomoke Rivers

- [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, (50): 15-29. DOI: 10.1016/0304-3894(96)01773-6
- [12] Kawalek J C, Carson M, Conklin S, et al. Provide data on various arsenic species present in broilers treated with roxarsone: comparison with untreated birds [R]. Final Report on Study 275. 30. 2011; U. S. Food and Drug Administration: Laurel, MD, USA, 2011.
- [13] Nachman K E, Raber G, Francesconi K A, et al. Arsenic species in poultry feather meal [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, (418): 183-188. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.12.022
- [14] 廖新伟. 规模化猪场用水与废水处理技术 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1999. (LIAO Xinwei. Water and wastewater treatment technology on large scale pig farms [M]. Beijing: China Agriculture Press, 1999. (in Chinese))
- [15] 王付民, 陈杖榴, 孙永学, 等. 有机肿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): 154-162. (WANG Fumin, CHEN Zhangliu, SUN Yongxue, et al. Investigation on the pollution of organoarsenic additives to animal feed in the surroundings and farmland near hog farms [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, (26): 154-162. (in Chinese))
- [16] 王克俭, 廖新伟. 猪场周围环境中砷的分布及迁移规律研究 [J]. *家畜生态学*, 2005: 29-32. (WANG Kajian, LIAO Xinwei. Study on the distribution and migrating disciplinavian of arsenic around the pig farm [J]. *Acta Ecologiae Animalis Domastici*, 2005, 26(2): 29-32. (in Chinese))
- [17] 张兆吉, 费宇红. 华北平原地下水污染调查评价 [R]. 北京: 中国地质调查局, 2012. (ZHANG Zhaogji, FEI Yuhong. Investigation of groundwater pollution on North China Plain [R]. Beijing: China Geological Survey, 2012. (in Chinese))
- [18] 刘春华, 张光辉, 杨丽芝, 等. 黄河下游鲁北平原地下水砷浓度空间变异特征与成因 [J]. *地球学报*, 2013(34): 470-476. (LIU Chunhua, ZHANG Guanghui, YANG Lizhi, et al. Variation characteristics and causes of arsenic concentration in shallow groundwater of Northern Shandong Plain in the lower reaches of the Yellow River [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2013, (34): 470-476. (in Chinese))
- [19] LY/T 1228-1999, 森林土壤全氮的测定 [S]. (LY/T 1237-1999, Determination of total nitrogen in forest soil [S]. (in Chinese))
- [20] DZ/T 0167-2006, 区域地球化学规范 (1: 250000) [S]. (DZ/T 0167-2006, Regional geochemical criteria (1: 250000) [S]. (in Chinese))
- [21] 张万儒, 杨光滢, 屠星南, 等. LY/T1237-1999, 森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算 [S]. 1999. (ZHANG Wanru, YANG Guangying, TU Xingnan, et al. LY/T1237-1999, Determination of organic matter in forest soil and calculation of carbon nitrogen ratio [S]. 1999. (in Chinese))
- [22] Liang T F, Ke Z C, Chen Q, et al. Degradation of roxarsone in a silt loam soil and its toxicity assessment [J]. *Chemosphere*, 2014, (112): 128-133. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.103
- [23] 张莉, 张永涛, 李晓亚, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中洛克沙肿 [J]. *分析实验室*, 2014, 33(5): 524-527. (ZHANG Li, ZHANG Yongtao, LI Xiaoya, et al. Determination of roxarsone in water by solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2014, 33(5): 524-527. (in Chinese)) DOI: 10.13595/j.cnki.issn1009-0720.2014.0121
- [24] 黄连喜, 何兆桓, 曾芳, 等. 液相色谱-氢化物发生-原子荧光联用同时测定洛克沙肿及其代谢物 [J]. *分析化学*, 2010, 38(9): 1321-1324. (HUANG Lianxi, HE Zhaohuan, ZENG Fang, et al. Simultaneous analysis of roxarsone and its metabolites by liquid chromatography-hydrodride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(9): 1321-1324. (in Chinese)) DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.01321
- [25] Brown B L, Slaughter A D, Schreiber M E, et al. Controls on roxarsone transport in agricultural watersheds [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20: 123-133. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2004.06.001
- [26] Kingery W L, Wood C W, Delaney D P, et al. Impact of long term land application of broiler litter on environmentally related soil properties [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23(1): 139-147. DOI: 10.2134/jeq1994.00472425002300010022x
- [27] Gupta G, Charles S. Trace elements in soils fertilized with poultry litter [J]. *Poultry Science*, 1999, 78(2): 1695-1698. DOI: 10.1093/ps/78.12.1695
- [28] Rutherford D W, Bednar A J, Garbarino J R, et al. Environmental fate of roxarsone in poultry litter. part II. mobility of arsenic in soils amended with poultry litter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(8): 1515-1520. DOI: 10.1021/es026222
- [29] 李俊良, 崔德杰, 孟祥霞. 山东寿光保护地蔬菜施肥现状及问题的研究 [J]. *土壤通报*, 2002, 33(2): 126-128. (LI Junliang, CUI Dejie, MENG Xiangxia, et al. The study of fertilization condition and question in protectorate vegetable in Shouguang, Shandong [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002, 33(2): 126-128. (in Chinese))
- [30] 李远新, 李进辉, 何莉莉, 等. 氮、磷、钾配施对保护地番茄产量及品质的影响 [J]. *中国蔬菜*, 1997, (4): 10-13. (LI Yuanxin, LI Jinhui, HE Lili, et al. The effect of N, P, K mixed application on yields and quality of tomato in solar greenhouse [J]. *China Vegetables*, 1997, (4): 10-13. (in Chinese))
- [31] 项玉英, 杨祥田, 张光华. 设施栽培土壤次生盐渍化的调查及防治对策 [J]. *浙江农业科学*, 2006(1): 17-19. (XIANG Yuying, YANG Xiangtian, ZHANG Guanghua. Investigation and countermeasures of soil secondary salinization [J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2006, (1): 17-19. (in Chinese))
- [32] Sims J T, Wolf D C. Poultry waste management: agricultural and environmental issues [J]. *Advances in Agronomy*, 1994, 52: 1-83. DOI: 10.1016/S0065-2113(08)60621-5
- [33] Mullins G. Nutrient management plans- poultry. In: NRAES, (Ed.), *Conference for Nutrient Management Consultants, Extension Educators, and Producer Advisors*, Camp Hill, PA,

- 421-433, 2000.
- [34] 饲料药物添加剂使用规范 [Z]. 农业部, 2001. (Application standards for feed additive drugs [Z]. Ministry of Agriculture of the People's Republic of China, 2001. (in Chinese))
- [35] DZ/T 0290-2015, 地下水质量标准 [S]. (DZ/T 0290-2015, Standards for groundwater quality [S]. (in Chinese))
- [36] Cortinas I, Field J A, Kopplin M, et al. Anaerobic biotransformation of roxarsone and related N-substituted phenylarsonic acids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 (9): 2951-2957. DOI: 10.1021/es051981o
- [37] Barnett G. Phosphorous forms in animal manure [J]. *Bioresource Technology*, 1994, 49: 139-147. DOI: 10.1016/0960-8524(94)90077-9
- [38] Arai Y, Lanzirotti A, Sutton S, et al. Arsenic speciation and reactivity in poultry litter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (18): 4083-4090. DOI: 10.1021/es0340580
- [39] 马一冬. 洛克沙肿在土壤中降解的初步研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2009. (MA Yi dong. Preliminary study on roxarsone degradation in soil [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2009. (in Chinese))
- [40] John F, Stolz E P, Kilonzo B, et al. Biotransformation of 3-nitro-4-hydroxybenzene arsonic Acid (roxarsone) and release of inorganic arsenic by *Clostridium* species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, (41): 818-823. DOI: 10.1021/es061802i
- [41] Li Z B, Shuman L M. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract. 1. leaching in soil columns [J]. *Environmental Pollution*. 1997, 95: 219-226. DOI: 10.1016/S0269-7491(96)00077-2
- [42] Aldrich A, Kistler D, Sigg L. Speciation of Cu and Zn in drainage water from agricultural soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36: 4824-4830. DOI: 10.1021/es025813x
- [43] Bednar A J, Garbarino J R, Ferrer I, et al. Photodegradation of roxarsone in poultry litter leachates [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 302 (1): 237-245. DOI: 10.1016/S0048-9697(02)00322-4
- [44] Yao L X, Huang L X, He Z H, et al. External inorganic N source enhances the uptake of As species in garland chrysanthemum (*C. coronarium*) amended with chicken manure bearing roxarsone and its metabolites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 254-255C(6): 270-276. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.048
- [45] Yao L X, Huang L X, He Z H, et al. Phosphate enhances uptake of As species in garland chrysanthemum (*C. coronarium*) applied with chicken manure bearing roxarsone and its metabolites [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22(6): 4654-4659. DOI: 10.1007/s11356-014-3711-0
- [46] 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 & Chemistry*, 2010, 29(29): 947-951. DOI: 10.1002/etc.114
- [47] 余天红, 黎华寿. 砷污染土壤微生物修复机制及其研究进展 [J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(12): 77-82. (YU Tian hong, LI Hua shou. Mechanism of bioremediation in arsenic contaminated soil and its research progress [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2014, 36(12): 77-82. (in Chinese))
- [48] Mafla S, Moraga R, Le n C G, et al. Biodegradation of roxarsone by a bacterial community of underground water and its toxic impact [J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2015, 31: 1267-1277. DOI: 10.1007/s11274-015-1886-2

(上接第 72 页)

- [18] 孙丹峰, 杨冀红, 刘顺. 高分辨率遥感卫星影像在土地利用分类及其变化监测的应用研究 [J]. *农业工程学报*, 2002, 18(2): 160-164. (SUN Dang-feng, YANG Yi hong, LIU Sun. Application of highspatial iknos remote sensing images in land use classification and change monitoring [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2002, 18 (2): 160-164. (in Chinese)) DOI: 10.3321/j.issn.1002-6819.2002.02.040
- [19] 覃先林, 李增元, 易浩若. 高空间分辨率卫星遥感影像树冠信息提取方法研究 [J]. *遥感技术与应用*, 2005(2): 228-232. (QIN Xian lin, LI Zeng-yuan, YI Hao ruo. Extraction method of tree crown using high resolution satellite image [J]. *Remote Sensing Technology and Application*, 2005, 20(2): 228-232. (in Chinese) DOI: 10.11873/j.issn.1004-0323.2005.2.228
- [20] 黄振国, 杨君. 高分一号卫星影像监测水稻种植面积研究综述 [J]. *湖南农业科学*, 2014(13): 76-78. (HUANG Zhen guo, YANG Jun. Review of High-1 Satellite image monitoring rice planting area [J]. *Hunan Agricultural Science*, 2014(13): 76-78. (in Chinese)) DOI: 10.3969/j.issn.1006-060X.2014.13.025