黄连喜,魏 岚,姚丽贤,等. 洛克沙胂代谢物在土壤中的累积及其植物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5): 1079-1088.

HUANG Lian-xi, WEI Lan, YAO Li-xian, et al. Accumulation of roxarsone metabolites in soil and availability to plants[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5): 1079–1088.

## 洛克沙胂代谢物在土壤中的累积及其植物有效性研究

黄连喜1,魏 岚1,姚丽贤2\*,何兆桓1,周昌敏2

(1.广东省农业科学院农业资源与环境研究所,农业部南方植物营养与肥料重点实验室,广东省养分循环利用与耕地保育重点实验室,广州 510640; 2.华南农业大学资源与环境学院,广州 510642)

摘 要:为考察有机胂饲料添加剂降解转化后其含砷代谢物在土壤和蔬菜中累积及其植物有效性,利用鸡只喂饲含洛克沙胂饲料后排泄的粪便作为有机肥应用于茼蒿的种植,收获后测定土壤及茼蒿植株不同部位砷形态化合物的组分及含量。结果表明,洛克沙胂的降解产物主要为亚砷酸盐[As(Ⅱ)]、砷酸盐[As(Ⅴ)]、二甲基砷(DMA)、一甲基砷(MMA)、4-羟基苯胂酸(4-HPA)及少量其他未知形态含砷代谢物。经检测,茼蒿地上部的砷化合物仅为As(Ⅲ),地下部为As(Ⅲ)及As(Ⅴ)。施用对照鸡粪及含洛克沙胂代谢物鸡粪的茼蒿可食用的地上部As(Ⅲ)及总砷含量均低于我国规定的限量标准,与对照鸡粪相比,施用含洛克沙胂代谢物鸡粪显著提高茼蒿地上部As(Ⅲ)、地下部As(Ⅱ)及地下部As(Ⅴ)含量,提升率分别为13.8%±0.4%~37.4%±6.5%、112.9%±4.5%~123.2%±6.5%及44.4%±2.6%~78.0%±5.1%。添加洛克沙胂代谢物鸡粪显著提高土壤中可提取的As(Ⅲ)及As(Ⅴ)含量,提升率分别为49.1%±4.4%及33.4%±2.3%。3个不同生长阶段茼蒿采收后,添加洛克沙胂代谢物鸡粪土壤中可提取的As(Ⅲ)及As(Ⅴ)仍然比对照处理提高4.9%±1.0%~20.0%±1.2%及11.7%±2.4%~18.0%±4.7%。添加含洛克沙胂代谢物鸡粪的土壤中As(Ⅲ)及As(Ⅴ)的茼蒿吸收率分别比对照鸡粪处理提升25.8%及14.3%。综上所述,砷可通过有机胂→饲料→畜禽→畜禽粪便→土壤途径传递并被蔬菜吸收累积,当季施用含有机胂代谢物鸡粪对蔬菜是安全的,但会增加土壤中含砷代谢物的含量,因此不可忽视连续施用时的累积风险。

关键词:洛克沙胂;鸡粪;茼蒿;植物有效性;砷累积

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)05-1079-10 doi:10.11654/jaes.2018-0834

## Accumulation of roxarsone metabolites in soil and availability to plants

HUANG Lian-xi1, WEI Lan1, YAO Li-xian28, HE Zhao-huan1, ZHOU Chang-min2

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

Abstract: Roxarsone is an organoarsenic feed additive that can be degraded to other higher toxic metabolites after animal excretion. To investigate the accumulation of arsenic metabolites in soils and vegetables after degradation and transformation of organoarsenic feed additives, feces excreted from chickens fed with feed containing roxarsone were used as organic fertilizer for *Chrysanthemum coronarium* plants. After harvesting, the composition and content of arsenic compounds in soils and different parts of *C. coronarium* were measured. Results showed that the degradation products of roxarsone in chicken manure mainly contained arsenite[As(II)], arsenate[As(V)], dimethylarsin-

收稿日期:2018-06-28 录用日期:2018-12-07

作者简介: 黄连喜(1982—), 女, 广东高要人, 助理研究员, 主要从事农业生态与环境污染物研究。 E-mail: hlx4@163.com

**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);广州市科技计划项目珠江科技新星专项(201610010131);广东省农业科学院院长基金项目(201716)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (40871226, 41071316); The Natural Science Foundation of Guangdong Province of China (10151064001000010); The Pearl River S&T Nova Program of Guangzhou, China (201610010131); President Foundation of Guangdong Academy of Agricultural Sciences (201716)

7080 农业环境科学学报 第38卷第5期

ic acid, monomethylarsonic acid, 4-hydroxyphenylarsonic acid, and other unknown arsenic species. Only As (  $\blacksquare$  ) was detected in shoots of *C. coronarium*; however, two arsenic species, As (  $\blacksquare$  ) and As ( V ), were detected in the roots of *C. coronarium*. Chicken manure containing roxarsone metabolites had significantly higher(13.8%  $\pm$  0.4%~37.4%  $\pm$  6.5%) As (  $\blacksquare$  ) in shoots, and significantly higher[112.9%  $\pm$  4.5%~123.2%  $\pm$  6.5% As (  $\blacksquare$  ) and 44.4%  $\pm$  2.6%~78.0%  $\pm$  5.1% As ( V )] in roots of *C. coronarium* than that in the control treatment. The addition of chicken manure containing roxarsone metabolites also significantly increased the content of extractable As (  $\blacksquare$  ) and As ( V ) in soils, with elevated rates of 49.1%  $\pm$  4.4% and 33.4%  $\pm$  2.3%, respectively. In chicken manure containing roxarsone metabolites amended soils, there was 4.9%  $\pm$  1.0%~20.0%  $\pm$  1.2% of extractable As (  $\blacksquare$  ) and 11.7%  $\pm$  2.4%~18.0%  $\pm$  4.7% of extractable As ( V ) higher than that in the control chicken manure amended soils at the end of the three growth stages in *C. coronarium*. The average absorption rates of As (  $\blacksquare$  ) and As ( V ) in *C. coronarium* were 25.8% and 14.3% higher, respectively, in chicken manure containing roxarsone metabolites than that in the control chicken manure treatment. The results reflected the fact that the toxic element As could be absorbed and accumulated by vegetables via the following route; organoarsenic in feed  $\rightarrow$  animal  $\rightarrow$  animal manure  $\rightarrow$  soil  $\rightarrow$  vegetable. The seasonal application of chicken manure containing organoarsenic metabolite is safe for *Chrysanthemum*; however, it will increase the As (  $\blacksquare$  ) metabolite content in soils, and thus the cumulative risk of continuous application can not be ignored.

Keywords: roxarsone; chicken manure; Chrysanthemum coronarium; plant availability; arsenic accumulation

有机胂类饲料添加剂具有促进禽畜生长、杀菌、 提高饲料报酬及提高禽畜色素沉积作用[1-3]。据报 道,从1995年到2000年,大约70%的美国肉鸡养殖 使用洛克沙胂[4]。洛克沙胂(3-硝基-4-羟基苯胂酸, ROX)及阿散酸(对氨基苯胂酸,ASA)为我国应用最 广泛的两种有机胂饲料添加剂[5-6]。我国农业部第 168号公告《饲料药物添加剂使用规范》规定洛克沙 胂及阿散酸在猪、鸡配合饲料中的用量分别为50 mg· kg-1及100 mg·kg-1。禽畜对有机胂的吸收率很低,有 机胂大部分以原形随粪尿排出[7-8]。有机胂化合物毒 性较低,随禽畜粪尿进入环境后可经过一系列的降 解,最终转化为其他强毒性的砷化合物,其代谢产物 包括 As(Ⅲ)、As(V)、MMA、DMA、4-HPA、3-氨基-4-羟基苯胂酸(3-A-4-HPA)及其他未知的砷化合 物[9-13]。由于禽畜粪便一般作为有机肥料施用于农 田,有机胂及其含砷代谢物在土壤中可被农作物吸收 累积[14-15],最终有可能通过食物链被人体摄入。由于 有机胂对人畜的潜在危害,日本和欧盟1999年开始 明确停止洛克沙胂的生产,美国也从2011年开始禁 止应用洛克沙胂作为饲料添加剂。最近,我国农业部 对阿散酸(4-氨基苯胂酸)及洛克沙胂两种有机胂饲 料添加剂开展了风险评估,已于2018年5月1日开始 停止洛克沙胂的生产,拟于2019年5月1日起停止该 两种原料药及各种制剂用于食品动物。有机胂饲料 添加剂除了洛克沙胂及阿散酸外,还有苯胂酸、4-羟 基苯胂酸、4-硝基苯胂酸及4-脲基苯胂酸等化合物。 本研究以洛克沙胂为模型,通过鸡只喂饲含洛克沙胂 饲料后排泄的粪便作为有机肥用于蔬菜的种植,探讨 有机胂代谢产物在土壤中的累积、残留风险及其对农

作物有效性的影响,研究有机胂代谢产物通过禽畜粪便→土壤→农作物进入人类食物链的途径,从农业生产角度评估有机胂饲料添加剂的应用及含砷代谢物鸡粪作为有机肥的砷污染风险。

## 1 材料和方法

#### 1.1 标准样品和试剂

洛克沙胂标准品(纯度为 97.5%)购于德国 EhrenstorferGmbh 公司,3-A-HPA(纯度为 99%)购于美国 Sigma-aldrich公司,4-HPA(纯度为 98%)购于日本 TCI公司。As(V)(Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O,17.5±0.4 mg·L<sup>-1</sup>)、As( $\mathbb{II}$ )(Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>,75.7±1.2 mg·L<sup>-1</sup>)、MMA(CH<sub>4</sub>AsNaO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O,25.1±0.8 mg·L<sup>-1</sup>)及 DMA(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>AsNaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,52.9±1.8 mg·L<sup>-1</sup>)贮备液均购于中国国家标准物质中心。所有砷贮备液置于-4 ℃冰箱中保存,以防砷化合物发生形态转化。实验中所用的甲醇(美国 Burdick & Jachson公司)为高效液相色谱级甲醇,其他试剂均为分析纯。

#### 1.2 盆栽试验

供试土壤为菜园土,采自广东省农业科学院农业资源与环境研究所试验基地(23°8′43″N,113°20′50″E),土壤类型为赤红壤,质地为沙壤土。土壤经风干、磨碎,过2mm筛后用作盆栽试验。供试的第一种鸡粪(CK-CM)由喂饲不含洛克沙胂饲料的20日龄肉鸡排泄产生,第二种鸡粪(As-CM)由喂饲添加洛克沙胂饲料的20日龄肉鸡排泄产生。两种饲料由广东省惠州市一家大型饲料厂生产提供,含洛克沙胂饲料中洛克沙胂的添加量为55 mg·kg<sup>-1</sup>。土壤及两种鸡粪的基本理化性质见表1。蔬菜品种为茼蒿(Chrysan-

themum coronarium),购于广东省农业科学院蔬菜种 子市场。盆栽试验所选用塑料盆规格为26 cm×17 cm,每盆装土7.5 kg,鸡粪用量为盆土的2%。试验分 为CK-CM及As-CM两个鸡粪添加处理,每个鸡粪处 理分3个阶段采收,每个采收阶段4个重复,采收时间 分别为播种后第40、48、54 d。试验过程仅以所添加 的鸡粪为肥料,不额外施加其他有机无机肥料。土壤 与鸡粪经充分混匀后,每公斤土中加入去离子水0.3 kg,放置老化10 d后播入茼蒿种子,发芽后,每盆留苗 5株。

表 1 供试十壤及鸡粪的基本性质

Table 1 Basic properties of the experimental soil and chicken manures

项目Item	土壤Soil	As-CM	CK-CM
有机质 OM/g·kg <sup>-1</sup>	20.6±1.2	512.1±23.4	420.9±19.7
全氮 Total N/g·kg <sup>-1</sup>	1.3±0.1	33.2±2.4	23.4±2.9
全磷 Total P/g·kg <sup>-1</sup>	1.1±0.1	17.2±1.6	22.1±0.9
全钾 Total K/g·kg <sup>-1</sup>	13.1±0.5	38.7±3.1	32.9±4.2
рН	6.9	5.8	6.0
总砷Total As/mg·kg <sup>-1</sup>	7.4±1.1	58.3±3.4	$8.9 \pm 1.7$
$As(III)/mg \cdot kg^{-1}$	$0.1 \pm 0.0$	$3.0\pm0.2$	$0.3\pm0.0$
$DMA/mg \cdot kg^{-1}$	_	$3.0\pm0.1$	1.1±0.1
$MMA/mg \cdot kg^{-1}$	_	1.7±0.0	_
$As(V)/mg \cdot kg^{-1}$	1.5±0.03	20.5±1.9	1.3±0.1
$4-HPA/mg \cdot kg^{-1}$	_	$0.4 \pm 0.0$	_
ROX/mg·kg <sup>-1</sup>		1.6±0.3	

注:CK-CM 及 As-CM 分别代表不含洛克沙胂代谢物及含洛克沙 胂代谢物鸡粪。下同。

Note: CK-CM and As-CM represent chicken manure not containing and containing roxarsone and its metabolites respectively. The same below.

## 1.3 样品采集及前处理

饲料喂饲及鸡粪收集工作于广东省惠州市的一 个大型集约化养鸡场开展,鸡粪收集于喂饲开始的第 10 d,连续收集 10 d。鸡粪收集完毕后堆沤一个月, 然后自然晾干,粉碎机打碎后-80 ℃冰箱保存,待用 于分析测试及盆栽试验。茼蒿播种前每盆土均采集 一个土壤样本,冻干机(Alpha 1-4/LD-plus, Christ German)低温冻干。茼蒿收获后马上采集每盆茼蒿 的根际土壤并低温冻干,土壤样品利用玛瑙研钵研 磨,过100目筛,保存在-80℃冰箱,待提取及测定总砷 和各砷形态化合物含量。每个生长阶段茼蒿收获时 均分为地上部和根系两部分采收,先后用自来水和 纯水清洗,然后低温冻干,记录冻干前后样品的重量, 利用粉碎机(ZM200,Germany)研磨成粉末,马上保存

在-80 ℃冰箱,待提取及测定总砷和各砷形态化合物 含量。

鸡粪或土壤样本用50%王水(1份硝酸和3份盐 酸混合均匀,纯水稀释一倍)消解,蔬菜样本用浓硝 酸、浓硫酸及高氯酸湿法消解,消解液定容后待测定 总砷含量。

鸡粪和土壤中的不同形态砷化合物用 0.1 mol·  $L^{-1}$ 磷酸及  $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 磷酸二氢钠(1:9, V/V)混合物提 取,蔬菜植株中不同形态砷化合物用超纯水提取[16]。 准确称取一定量(鸡粪为0.2g,土壤为1.0g,植株为 0.25 g)样品于离心管中,加10 mL提取液,55 ℃浸提 样品 10 h 后, 超声波提取 20 min, 以 4000 r·min<sup>-1</sup>转速 离心 10 min 后收集上清液,残渣再加 5 mL提取液反 复提取2次,3次提取的上清液合并。将鸡粪和土壤 提取液定容为20 mL,蔬菜植株提取液冻干后定容为 3 mL, 定容后过 0.22 μm 滤膜, 待测定各砷形态化合 物含量。

## 1.4 分析方法

总砷的测定:鸡粪、土壤和蔬菜消解液中的砷首 先用硫脲预还原为 As(Ⅲ),接着用 2.0% KBH<sub>4</sub>及 5% 盐酸还原为AsH3,最后用原子荧光分光光度计(北京 吉天仪器有限公司,AFS-8130)测定总砷含量。土壤 成分标准物质 GBW07408 和植物成分标准物质 GBW07602,购买于中国国家标准物质中心,分别用 来确保土壤、鸡粪和蔬菜植株总砷含量的准确性。

不同形态砷化合物的分离与测定:利用液相色 谱-氢化物发生-原子荧光联用法(LC-HG-AFS)测定 不同形态砷化合物含量。各种被提取出来的砷形态 化合物首先由液相色谱(20AT,日本岛津公司)分离, 分离柱为ODS3 C18色谱柱(长 250 mm, 内径 4.6 mm, 柱填料颗粒直径为5 µm,美国菲罗门公司)。洗脱程 序为梯度洗脱,整个过程为30 min,前11 min为100% 流动相 A, 11~20 min 为 100% 流动相 B, 20~30 min 为 100%流动相A,流动相流速为1.0 mL·min⁻¹。流动相 A组成:磷酸二氢铵(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)10 mmol·L<sup>-1</sup>+四 丁基溴化铵(C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>BrN, TBAB)0.5 mmol·L<sup>-1</sup>+3% 甲醇 (V/V),流动相B组成:磷酸二氢铵(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) 50 mmol·L<sup>-1</sup>+四丁基溴化铵(C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>BrN, TBAB) 0.5 mmol·L<sup>-1</sup>+5% 甲醇(V/V), A 与 B 流动相均用 50% 氨水 调节pH值为6.22。不同形态砷化合物经液相色谱完 全分离后,进入氢化物发生-原子荧光分光光度计进 行砷含量测定。砷化合物在氢化物发生器中首先与 20 g·L-1过硫酸钾充分混合发生氧化,含砷氧化物接 着与20 g·L<sup>-1</sup>硼氢化钾和10%(V/V)盐酸发生反应形成含砷的氢化物,最后被400 mL·min<sup>-1</sup>氩气载流进入原子荧光检测器。

#### 1.5 数据分析和统计

所有样本的测定数据均为4个重复,利用SAS/STAT软件(SAS V9)进行LSD方差分析及Origin 8.0软件作图。除非特别指出,所有样品中砷形态化合物含量均为其中的砷元素含量。茼蒿砷化合物的吸收总量为茼蒿该形态砷化合物的含量与生物量的乘积。土壤砷形态化合物的提取率为各种砷形态化合物含量之和与总砷含量的比值。砷化合物的生物累积系数(BFs)为整盆茼蒿(地上部+地下部)中该砷形态化合物含量与土壤中该砷形态化合物含量的比值,砷化

合物在植物中的转移系数(TFs)则为茼蒿地上部该砷形态化合物含量与地下部该砷形态化合物含量的比值,而茼蒿对砷化合物的吸收率为茼蒿地上部与地下部砷化合物吸收总量之和与播种前土壤该砷化合物总量的比值,As-CM中砷化合物的植物有效性为As-CM与CK-CM处理茼蒿中该形态砷化合物吸收总量的差值与所添加As-CM中该形态砷化合物总量的比值。

## 2 结果与分析

## 2.1 砷形态化合物的液相色谱-氢化物发生-原子荧 光联用检测

如图 1A 所示, As(Ⅲ)、DMA、MMA、3-A-4-

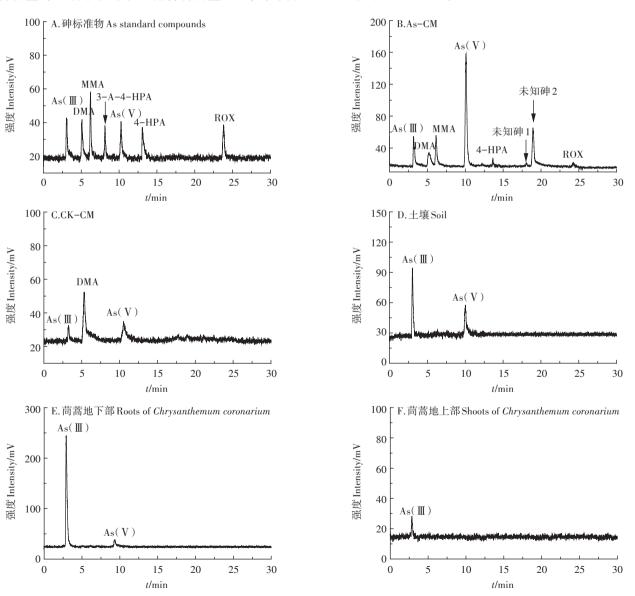


图1 砷形态化合物的液相-氢化物发生-原子荧光分析图谱

Figure 1 Liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry of As species

HPA、As(V)、4-HPA及洛克沙胂7种砷标准化合物 在30 min 内能达到完全分离。氢化物发生-原子荧 光光谱对 As( III )、DMA、MMA、3-A-4-HPA、As( V )、 4-HPA 及洛克沙胂的检出限分别为 1.8、3.6、1.9、 12.1、4.7、3.8、9.5 μg·L<sup>-1</sup>。鸡粪、土壤及茼蒿样品中7 种砷标准化合物的加标回收率分别为82.4%±1.3%~  $96.0\% \pm 2.1\%$  ,  $81.4\% \pm 2.4\% \sim 105.6\% \pm 3.9\%$  ,  $83.3\% \pm$  $3.2\% \sim 103.2\% \pm 3.3\%$ ,  $45.8\% \pm 1.9\% \sim 60.3\% \pm 2.7\%$ ,  $93.1\% \pm 3.1\% \sim 99.1\% \pm 2.9\% \ 94.6\% \pm 2.9\% \sim 103.3\% \pm$ 6.0% 和 85.3%±1.3%~104.1%±3.7%。 利用优化的液 相色谱-氢化物发生-原子荧光联用方法对供试鸡粪 (图1B及图1C)、土壤(图1D)以及采收的茼蒿植株 (图 1E 及图 1F)进行分析,结果显示, CK-CM 中只 检测出As(Ⅲ)、DMA及As(V)3种砷形态化合物, As-CM 中则检测出 As(Ⅲ)、DMA、MMA、As(Ⅴ)、 4-HPA、洛克沙胂及少量未知形态砷形态化合物,基 础土壤及茼蒿地下部检测出 As(Ⅲ)及 As( V)两种砷 形态化合物,而茼蒿地上部仅检出 As(Ⅲ)一种砷形 态化合物。

## 2.2 洛克沙胂代谢物在土壤中的残留及累积

如图 2 所示, 2% CK-CM 处理的土壤中可提取的 As(Ⅲ)及As(Ⅴ)含量分别为116.2±5.1 μg·kg<sup>-1</sup>及 1 529.5±40.6 μg·kg<sup>-1</sup>, 而 2%As-CM 添加使土壤中可 提取的 As( III )及 As( V )含量分别显著(P<0.05)提升 为 173.2±8.2 μg·kg<sup>-1</sup> 及 2 039.3±27.3 μg·kg<sup>-1</sup>, 并可检 测出少量 DMA, 其在土壤中的含量为 55.5±2.3 μg·

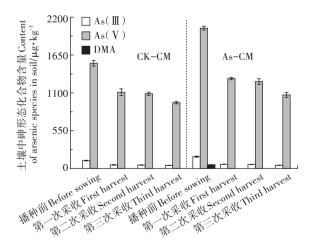


图2播种前及3个生长阶段茼蒿采收后CK-CM和As-CM处 理的土壤中砷形态化合物组成及含量

Figure 2 As species in soil amended with CK-CM and As-CM before the vegetable sown stage and after the three vegetables harvested stages

kg<sup>-1</sup>。40、48 d及54 d 茼蒿收获后,添加 CK-CM 的土 壤中可提取的 As(Ⅲ)含量分别为 53.3±4.7、51.0±2.3 μg·kg<sup>-1</sup>及46.7±2.0 μg·kg<sup>-1</sup>, 而 As( V )含量分别为 1 109.6±4.7、1 087.7±23.0  $\mu$ g·kg<sup>-1</sup>  $\not$  957.7±16.4  $\mu$ g· kg-1。由此可知,由于蔬菜对土壤中砷化合物的吸收累 积及土壤本身在干湿交替环境下对砷化合物的吸附 固持,种植茼蒿后土壤中可提取的 As(Ⅲ)及 As( V ) 含量均比播种前有所下降,且随着茼蒿的生长时间 延长而降低。添加 As-CM 的土壤中可提取的 As(Ⅲ) 含量分别为63.6±1.5、60.1±2.2 µg·kg<sup>-1</sup>及49.0±2.4 μg·kg<sup>-1</sup>, As( V )含量分别为 1 307.4±15.6、1 264.0± 42.1 μg·kg<sup>-1</sup>及1069.7±35.8 μg·kg<sup>-1</sup>, DMA 在3个阶段 茼蒿采收后的土壤中均未被测出。该结果表明,茼 蒿种植前 As-CM 处理土壤中可提取的 As(Ⅲ)及 As ( V ) 比 CK-CM 处 理 土 壤 显 著 (P<0.05) 提 升 49.1%±4.4%及33.4%±2.3%。40、48 d及54 d茼蒿采 收后, As-CM 处理土壤中可提取的 As(Ⅲ)含量仍然 比 CK-CM 处理土壤提高 20.0%±1.2%(差异显著, P< 0.05)、18.1%±4.2%(差异显著, P<0.05)和4.9%±1.0% (差异不显著), As-CM 处理土壤中可提取的 As( V) 含量仍然比 CK-CM 处理土壤提高 18.0%±4.7%(差异 显著,P<0.05)、16.2%±2.2%(差异显著,P<0.05)和 11.7%±2.4%(差异不显著)。

## 2.3 洛克沙胂代谢物对茼蒿地上部及地下部生物量 的影响

不同时期茼蒿生物量(表2)结果显示,与添加 CK-CM 处理相比较,含洛克沙胂代谢物鸡粪极显著 提高3个不同采收时期茼蒿地上部生物量(P<0.01), 而对地下部生物量没有明显的影响(P=0.5617)。此

表2 3个不同生长时期茼蒿生物量(鲜质量,g·pot-1)

Table 2 Biomass of Chrysanthemum coronarium at the three growth stages (fresh weight, g • pot<sup>-1</sup>)

生长时间	处理	地上部	地下部
Growth time/d	Treatments	Shoot	Root
40	As-CM	71.49±19.37A	6.48±2.83A
	CK-CM	57.49±12.13B	8.19±2.49A
48	As-CM	120.86±5.14A	18.34±2.52A
	CK-CM	79.46±9.92B	18.20±2.54A
54	As-CM	125.39±12.98A	19.56±2.13A
	CK-CM	84.31±24.49B	20.56±4.29A

注:相同生长时间同列不同大写字母表示处理间差异显著(P< 0.01)

Note: Different uppercase letters in a column of the same growth stage indicate significant differences among treatments at P<0.01 levels.

外,添加两种鸡粪处理的茼蒿地上部与地下部生物量 均随着茼蒿生长时间的延长而极显著提高(*P*<0.01)。 2.4 茼蒿地上部及地下部砷化合物含量及吸收总量

如表3所示,3个不同生长时期茼蒿地下部均能 检测出 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)两种砷形态化合物,而地上 部则仅检测出 As(Ⅲ)一种砷化合物。尽管所有处理 中茼蒿可食用的地上部 As(Ⅲ)及总砷含量均没有超 出中华人民共和国 GB 2762-2012 国标中规定的限 量标准,但与CK-CM处理相比,土壤中添加As-CM 显著(P<0.05)提高茼蒿地上部 As(Ⅲ)及地下部 As(Ⅲ)、As(V)含量。在3个不同的生长阶段,土壤 中添加 As-CM 处理的茼蒿地上部 As(Ⅲ)含量比 CK-CM 处理分别提高 13.8%±0.4%、16.6%±1.1% 及 37.4%±6.5%, 而地下部 As(Ⅲ)含量比 CK-CM 处理分 别提高123.2%±6.5%、112.9%±4.5%及117.0%±8.4%, 地下部 As(V)含量则比 CK-CM 处理分别提高 44.4%±2.6%、71.9%±3.3%及78.0%±5.1%。无论是 CK-CM 处理还是 As-CM 处理的土壤中, 茼蒿可食用 的地上部As(Ⅲ)含量均随着生长时间的延长而显著 提升,但茼蒿地下部的As(Ⅲ)含量则随着茼蒿生长 时间的延长而降低。砷形态化合物的提取率结果表 明, 茼蒿地上部 As(Ⅲ)的平均提取率为77.6%±6.0%, 而地下部 As( III ) 与 As( V )的提取率为 74.2%±5.7%。 该结果说明茼蒿地上部及地下部仍有一些结构较复 杂的未知砷形态化合物没有被提取或检测出。

由于不同鸡粪处理对茼蒿生物量的影响,图3继续利用砷化合物的吸收总量来衡量As-CM与茼蒿砷吸收累积的关系。与CK-CM处理相比,土壤中添加As-CM显著(P<0.05)提高茼蒿地上部As(III)、地下部As(III)和地下部As(III)及地下部As(III)及地下部As(V)

的吸收总量均随着生长时间的延长而显著提升。该结果与茼蒿地上部 As(Ⅲ)、地下部 As(Ⅲ)及地下部 As(Ⅵ)含量变化趋势相一致。与 CK-CM 处理相比,土壤中添加 As-CM 处理的茼蒿地下部 As(Ⅲ)吸收总量在3个不同生长阶段分别提高78.0%±7.2%、114.5%±8.9%及106.8%±3.2%,地下部 As(Ⅵ)吸收总量分别提高45.0%±8.4%、73.1%±11.2%及68.5%±8.7%,而茼蒿的可食用地上部 As(Ⅲ)吸收总量则分别提高41.8%±4.6%、76.6%±10.2%及83.5%±7.5%。因此,假如食用含 As-CM 土壤中种植的茼蒿,将摄入比食用相同量 CK-CM 处理茼蒿更多的毒性 As(Ⅲ)。2.5 洛克沙胂代谢物对茼蒿中砷形态化合物吸收、传递及分布规律的影响

图 4 利用砷的生物累积系数(BFs)和转移系数 (TFs)来分别评估茼蒿对砷形态化合物的吸收及茼蒿 将砷形态化合物从地下部向地上部的输送能力,以及 探讨 As-CM 影响下砷的 BFs 和 TFs 的变化趋势。如 图 4A 所示,3个不同生长时期,CK-CM 处理的茼蒿植 株 As(Ⅲ)的 BFs 值分别为 0.55±0.08、0.57±0.12 和 0.65±0.06, 添加 As-CM 处理的茼蒿植株 As(Ⅲ)的 BFs 值分别为 0.64±0.07、0.65±0.06 和 0.93±0.10。与 CK-CM 处理相比,添加洛克沙胂代谢物鸡粪可提高 茼蒿植株 As(Ⅲ)的 BFs 值。而图 4B 结果也显示,添 加 As-CM 也可提高茼蒿植株 As( V )的 BFs 值。茼蒿 植株As(Ⅲ)及As(V)的BFs结果说明,鸡粪中洛克 沙胂代谢物的植物有效性比CK-CM处理鸡粪高,但 无显著性差异。此外,CK-CM处理和As-CM处理的 茼蒿 As(Ⅲ)及 As(V)的 BFs 值均随茼蒿生长时间的 延长而提升,差异性不显著。如图4C所示,3个不同 生长时期 CK-CM 处理的茼蒿植株 As(Ⅲ)的 TFs 值分 别为 0.12±0.01、0.20±0.03 和 0.29±0.03,添加 As-CM

表3 茼蒿地上部及地下部砷形态化合物及总砷含量(鲜样,µg·kg-1)

Table 3 As species total As contents in shoots and roots of Chrysanthemum coronarium (fresh weigh, µg·kg<sup>-1</sup>)

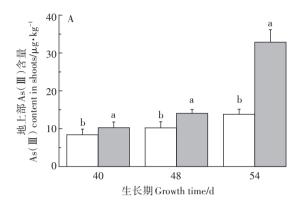
生长时间 处理		地上部	地上部Shoot		地下部Root			
Growth time/d	Treatments	As(III)	总砷 Total As	As( III )	As(V)	As( <b>II</b> )+As( <b>V</b> )	总砷 Total As	
40	As-CM	18.03±1.51a	25.60±5.85a	296.54±24.11a	43.99±11.45a	340.53±25.67a	430.79±15.04a	
	CK-CM	$15.85 \pm 1.48 \mathrm{b}$	$20.03 \pm 4.80 \mathrm{b}$	$132.87 \pm 11.05$ b	$24.71 \pm 5.41 \mathrm{b}$	$157.58 \pm 13.22 \mathrm{b}$	$203.78 \pm 25.96 \mathrm{b}$	
48	As-CM	20.05±1.04a	28.23±5.49a	161.48±24.29a	48.76±3.29a	210.24±26.32a	303.83±30.61a	
	CK-CM	$17.20 \pm 1.63$ b	22.34±2.06b	$75.84 \pm 9.97 \mathrm{b}$	$28.37 \pm 8.73 \mathrm{b}$	$104.21 \pm 10.25$ b	$163.55 \pm 19.71$ b	
54	As-CM	28.41±3.30a	32.13±2.93a	154.53±17.68a	51.03±8.69a	205.56±19.68a	271.46±18.76a	
	CK-CM	20.68±1.34b	25.98±2.36b	71.22±5.28b	35.34±5.95b	$106.56 \pm 06.35 \mathrm{b}$	132.68±23.01b	

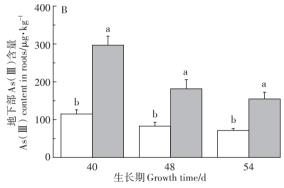
注:相同生长时间同列不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)。下同。

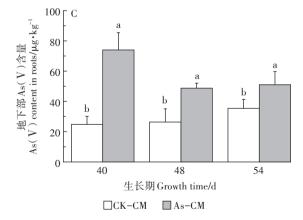
Note: The different lowercase letters in a column of the same growth stage indicate significant differences among treatments at P < 0.05 levels. The same below.

处理的茼蒿植株 As(Ⅲ)的 TFs 值分别下降到 0.06± 0.00、0.11±0.01 和 0.18±0.01。与 CK-CM 处理相比,添加 As-CM 处理显著降低了茼蒿植株 As(Ⅲ)的 TFs 值。同时,图 4C 结果也显示,所有处理的 As(Ⅲ)的 TFs 值随着茼蒿生长时间的延长而显著提升。

茼蒿对砷化合物的吸收累积及运输转移必定导



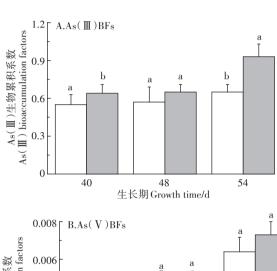


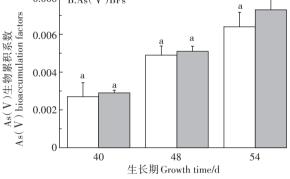


相同生长时间不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)。下同 Different lowercase letters of the same growth stage indicate significant differences among treatments at P<0.05 levels. The same below

# 图33个生长时期两种鸡粪处理茼蒿地上部及地下部砷形态化合物吸收总量

Figure 3 Uptake amount of As species in shoots and roots of Chrysanthemum coronarium at the three growth stages treated with CK-CM and As-CM 致砷化合物在茼蒿各部位的不同分配。表4为茼蒿地上部As(Ⅲ)、地下部As(Ⅲ)及地下部As(Ⅴ)的百分含量。茼蒿地上部As(Ⅲ)百分含量为36.7%~47.0%、地下部As(Ⅲ)百分含量为35.4%~55.1%,而地下部As(Ⅴ)百分含量为8.2%~17.6%,作为毒性最强的砷形态化合物,As(Ⅲ)在茼蒿植株中的百分含量高达82.4%~91.8%。表4结果也表明,As(Ⅲ)在茼蒿地上部的百分含量随着茼蒿生长时间的延长而升高,而在根部的As(Ⅲ)百分含量则随着茼蒿生长时间的





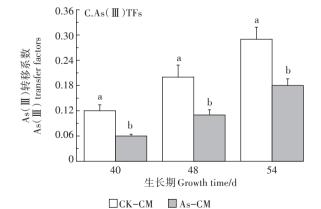


图 4 3 个生长时期两种鸡粪处理茼蒿砷形态化合物的生物累积系数和转移系数

Figure 4 Bioaccumulation factors and transfer factors of As species in *Chrysanthemum coronarium* at three growth stages

延长而下降,另外,As-CM处理的茼蒿地下部As(Ⅲ)百分含量比CK-CM处理高,而地上部As(Ⅲ)百分含量则比CK-CM处理低,但所有处理间差异性不显著。这种现象是由于不同鸡粪处理及生长时间茼蒿根部对As(Ⅲ)的吸收累积能力及茼蒿根部将As(Ⅲ)输送转移到地上部的能力差异造成的。

表4 3个不同生长时期茼蒿不同部位砷形态化合物的分布 Table 4 Distribution of As species in *Chrysanthemum coronarium* of three growth time

生长时间	d 处理	砷形态化合物的百分含量 Percentage content of arsenic compounds/%			
Growth ,	Treatments	地上部 As(Ⅲ) Shoot As(Ⅲ)	地下部As(Ⅲ) Root As(Ⅲ)	地下部As(V) Root As(V)	
40	As-CM	36.7±3.2a	55.1±4.2a	8.2±2.7a	
	CK-CM	41.4±4.5a	49.5±2.6a	9.1±3.5a	
48	As-CM	38.5±1.3a	47.2±1.6a	14.3±2.1a	
	CK-CM	41.9±3.6a	42.2±7.1a	15.9±5.7a	
54	As-CM	45.6±2.5a	38.7±4.6a	15.7±1.3a	
	CK-CM	47.0±5.1a	35.4±3.4a	17.6±2.8a	

## 2.6 洛克沙胂代谢物的植物有效性

CK-CM 处理的土壤中可提取的 As( III )有 0.23%±0.02%、0.32%±0.01%和0.37%±0.02%分别被 40、48 d及54 d生长期茼蒿吸收,而As-CM处理的土 壤中可提取的 As( Ⅲ )有 0.25%±0.03%、0.41%±0.05% 和 0.51%±0.08% 分别被 40、48 d及 54 d生长期茼蒿 吸收。添加洛克沙胂代谢物鸡粪后,茼蒿对土壤中 As(Ⅲ)的吸收率比对CK-CM处理平均提高25.8%。 添加 CK-CM 土壤中可提取的 As( V )有 0.001 7%± 0.000 1%、0.004 5%±0.001 1% 和 0.006 4%±0.000 9% 分别被40、48 d及54 d生长期茼蒿吸收,而添加 As-CM 土壤中可提取的 As( V )有 0.001 9%±0.000 1%、 0.005 9%±0.001 3% 和 0.006 5%±0.000 8% 分别被 40、 48 d及54 d生长期茼蒿吸收,添加洛克沙胂代谢物鸡 粪后, 茼蒿对土壤中As(V)的吸收率比对CK-CM处 理平均提高14.3%。经计算,在40、48 d及54 d生长 期后,鸡粪中洛克沙胂代谢物中的As(Ⅲ)的茼蒿植 物有效性分别为 0.31% ± 0.00%、0.65% ± 0.01% 及 0.79%±0.02%, 而 As( V)的茼蒿植物有效性分别为  $0.003\ 1\% \pm 0.000\ 1\%$ ,  $0.013\% \pm 0.001\%$   $\nearrow$   $0.017\% \pm$ 0.002%。因此,含洛克沙胂代谢物鸡粪中的As(Ⅲ) 和As(V)植物有效性高于土壤。

## 3 讨论

目前,低毒的有机胂类饲料添加剂通过禽畜消化

排泄后转化为强毒性有机无机砷化合物,并通过禽畜 粪便→土壤→农作物途径进入人类食物链的相关研 究还较少。另外,我国又是一个农业大国,传统上把 禽畜粪当作优质有机肥大量施用,加上我国农业复种 指数高,禽畜粪肥用量通常高于国外同类有机肥的用 量水平,因此,开展有机胂类代谢物环境行为及作物 有效性的研究非常必要。研究表明,禽畜粪便的管理 和储存方式决定了砷化合物的形态[8],有机胂在新鲜 干鸡粪中以原型稳定存在,经堆沤后,禽畜粪便中约 90% 有机胂在前 23 d 内转化为 As( V ), 38 d 后全部降 解。本试验以洛克沙胂为研究模型,发现饲用洛克沙 胂鸡只排泄的鸡粪经过堆沤后绝大部分洛克沙胂降 解转化为As(Ⅲ)、DMA、MMA、As(V)及4-HPA等有 机无机含砷代谢物,含量最高的砷化合物为As(V)。 本研究中洛克沙胂及其代谢物的提取率不高,CK-CM 中可提取的砷形态化合物含量总和为 2.7 mg· kg<sup>-1</sup>,提取率仅为30.3%,而As-CM中可提取的已知形 态砷化合物含量总和为30.2 mg·kg-1,提取率约为 51.8%。相关的研究也表明,在含无定形铁氧化物和针 铁矿土壤及在低pH条件下,用磷酸盐作提取剂只能提 取 18%的 As(Ⅲ)、45%的 As(V)、59%的 MMA、67%的 ROX和88%的DMA<sup>[17]</sup>。As-CM中含有As(Ⅲ)、DMA、  $MMA \cdot As(V)$ 及4-HPA等有机无机含砷代谢物,而蔬 菜中只检测出 As(Ⅲ)及 As(V)两种无机砷化合物, 说明无机形态 As(Ⅲ)及 As(V)更容易被蔬菜吸收累 积。有研究[18-20]表明,添加洛克沙胂代谢物土壤中种 植的蔬菜均没有检测出洛克沙胂、二甲基胂、一甲基 胂及4-羟基苯胂酸等有机形态砷化合物,说明蔬菜 对有机形态砷化合物的吸收效率远低于无机形态砷 化合物。洛克沙砷对小麦的毒性及累积特性研究也 表明, 砷在有机体内的移动性及毒性为无机砷>有机 胂[21]。3个不同生长时期茼蒿地上部及地下部砷形 态化合物的组成结果说明茼蒿根部可从土壤中吸收 As(Ⅲ)和As(V)两种砷化合物,而只有部分As(Ⅲ) 可从根部传输到地上部。该结果与前期的一些研究 结果[22-23]是相符合的,植物根部对As(Ⅲ)与As(V)的 吸收转运具有不同的途径,As(Ⅲ)的吸收传递与植 物内部的水通道蛋白相关,对As(V)的吸收传递则 与植物内部的磷酸盐转运蛋白相关。相关的研 究[10,24]显示,禽畜粪便中水溶性砷高达70%~75%,这 意味着洛克沙胂代谢物对植物的有效性较高。有机 胂饲料添加剂对猪场周围及农田环境污染的调查研 究表明[25],大型猪场周围农田土壤砷含量远高于背

景值,种植的甘薯和水稻砷含量与土壤砷含量正相 关。研究[26]表明鸡粪中洛克沙胂的代谢产物 As( V )、 As(Ⅲ)及DMA均可被萝卜及生菜吸收累积,且作物 不同部位砷吸收累积量随鸡粪用量的增加而升高。 研究[27]结果表明,长期施用以鸡粪为原料的有机肥可 导致重金属(主要为砷、铅和铬)在蔬菜地表层土壤中 积累,增加土壤及蔬菜重金属污染风险。本研究结果 也表明,施用含洛克沙胂代谢物鸡粪显著提高茼蒿地 上部 As( III )、地下部 As( III )及地下部 As( V )含量, 目添加含洛克沙胂代谢物鸡粪的土壤在茼蒿采收后 其可提取的As(Ⅲ)及As(V)仍然比对照鸡粪处理提 高。因此,假如含洛克沙胂代谢物鸡粪继续作为有机 肥应用于同一土壤的下一茬蔬菜中,更高含量的砷化 合物将残留于土壤中,残留的As(Ⅲ)和As(V)将会 继续影响下一茬或者以后更多茬次蔬菜对砷化合物 的吸收及累积。

## 结论

- (1)洛克沙胂经鸡只排泄后最终被降解转化为 As(Ⅲ)、DMA、MMA、As(V)及4-HPA等有机无机形 态砷化合物, As(V)为最主要的形态。
- (2)与洛克沙胂、二甲基胂、一甲基胂及4-HPA 等有机形态砷化合物相比, 无机形态 As(Ⅲ) 及 As( V) 更容易被茼蒿吸收累积,其中 As( Ⅲ) 是茼 蒿植株内最主要的砷形态化合物。
- (3)施用含洛克沙胂代谢物鸡粪显著提高茼蒿地 上部 As(Ⅲ)、地下部 As(Ⅲ)及地下部 As(Ⅴ)含量, 所有处理的茼蒿可食用的地上部 As(Ⅲ)及总砷含量 均低于我国规定的限量标准。
- (4)施用含洛克沙胂代谢物鸡粪的土壤在茼蒿采 收后其可提取的 As( II )及 As( V )仍然高于对照鸡粪 处理,含有机胂代谢物鸡粪连续施用的土壤砷累积风 险不可忽视。
- (5)茼蒿对添加含洛克沙胂代谢物鸡粪的土壤中 As(Ⅲ)及As(V)吸收比对照鸡粪处理提高25.8%及 14.3%,因此有机胂代谢物鸡粪中砷化合物的植物有 效性较高。

## 参考文献:

[1] 张 帆, 白 玲, 郭瑞子, 等. 洛克沙胂暴露胁迫对土壤微生物群落 结构特征的影响[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(3):475-482.

ZHANG Fan, BAI Ling, GUO Rui-zi, et al. Effects of roxarsone residue on the microbial community structure in soil[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(3):475-482.

- [2] Li C, Wang X, Wang G, et al. Genome-wide expression analysis of roxarsone-stimulated growth of broiler chickens (Gallus gallus) [J]. Comparative Biochemistry & Physiology Part D, 2011, 6(3):264-270.
- [3] Chen J, Bhattacharjee H, Rosen B P. ArsH is an organoarsenical oxidase that confers resistance to trivalent forms of the herbicide monosodium methylarsenate and the poultry growth promoter roxarsone[J]. Molecular Microbiology, 2015, 96(5):1042-1052.
- [4] Chapman H D, Johnson Z B. Use of Antibiotics and roxarsone in broiler chickens in the USA; Analysis for the years 1995 to 2000[J]. Poultry Science, 2002, 81(3):356-364.
- [5] Yao L X, Huang L X, He Z H, et al. Occurrence of arsenic impurities in organoarsenics and animal feeds[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(2):320-324.
- [6] 姚丽贤, 黄连喜, 蒋宗勇, 等. 动物饲料中砷、铜和锌调查及分析[J]. 环境科学, 2013, 34(2):732-739. YAO Li-xian, HUANG Lian-xi, JIANG Zong-yong, et al. Investigation of As, Cu and Zn species and concentrations in animal feeds[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2013, 34(2):732-739.
- [7] Fisher D J, Yonkos L T, Staver K W. Environmental concerns of roxarsone in broiler poultry feed and litter in Maryland, USA[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(4):1999-2012.
- [8] 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(8): 1509-
- [9] Huang L X, Yao L X, He Z H, et al. Roxarsone and its metabolites in chicken manure significantly enhance the uptake of arsenic species by vegetables[J]. Chemosphere, 2014, 100(3):57-62.
- [10] Jackson B P, Bertsch P M. Determination of arsenic speciation in poultry wastes by IC-ICP-MS[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(24):4868-4873.
- [11] Shi L, Wang W, Yuan S J, et al. Electrochemical stimulation of microbial roxarsone degradation under anaerobic conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(14):7951-7958.
- [12] Rosal C G, Momplaisir G M, Heithmar E M. Roxarsone and transformation products in chicken manure: Determination by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Electrophoresis, 2005, 26(7/8):1606-1614.
- [13] Zhang F F, Wang W, Yuan S J, et al. Biodegradation and speciation of roxarsone in an anaerobic granular sludge system and its impacts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279(5):562-568.
- [14] 邵 婷, 姚春霞, 沈源源, 等. 洛克沙胂在青菜及土壤中的残留及 降解特性[J]. 环境科学, 2015, 36(8):3068-3073. SHAO Ting, YAO Chun-xia, SHEN Yuan-yuan, et al. Residue and degradation of roxarsone in the system of soil-vegetable[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2015, 36(8):3068-3073.
- [15] 黄连喜,姚丽贤,何兆桓,等.施用含洛克沙胂鸡粪对蔬菜生长及 砷累积的影响[J]. 中国生态农业学报, 2012, 20(11):1437-1442. HUANG Lian-xi, YAO Li-xian, HE Zhao-huan, et al. Effect of chicken manure with roxarsone on growth and arsenic accumulation in vegetables[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2012, 20(11): 1437-

1442

- [16] 黄连喜, 何兆桓, 曾 芳, 等. 液相色谱-氢化物发生-原子荧光联 用同时测定洛克沙胂及其代谢物[J]. 分析化学, 2010, 38(9): 1321-1324.
  - HUANG Lian-xi, HE Zhao-huan, ZENG Fang, et al. Simultaneous analysis of roxarsone and its metabolites by liquid chromatography-hydrodide generation -atomic fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(9):1321-1324.
- [17] Jackson B P, Miller W P. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides[J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64:1616-1622.
- [18] Ma L, Yang Z, Kong Q, et al. Extraction and determination of arsenic species in leafy vegetables: Method development and application[J]. Food Chemistry, 2017, 217(15):524-530.
- [19] Raab A, Williams P N, Meharg A, et al. Uptake and translocation of inorganic and methylated arsenic species by plants[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 4(3):197–203.
- [20] Zhao F J, Ma J F, Meharg A A, et al. Arsenic uptake and metabolism in plants[J]. *New Phytologist*, 2009, 181(4):777-794.
- [21] Fu Q L, Blaney L, Zhou D M. Phytotoxicity and uptake of roxarsone by wheat (*Triticumaestivum* L.) seedlings[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219(9);210–218.
- [22] Isayenkov S V, Maathuis F J M. The *Arabidopsis thaliana* aquaglyceroporin AtNIP7;1 is a pathway for arsenite uptake[J]. *Febs Letters*, 2008,

- 582(11):1625-1628.
- [23] Lalith D B, Suriyagoda, Klaus D, et al. Mechanism of arsenic uptake, translocation and plant resistance to accumulate arsenic in rice grains [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2018, 253(1):23-37.
- [24] Jackson B P, Bertsch P M, Cabrera M L, et al. Trace element speciation in poultry litter[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32 (2):535-540.
- [25] 王付民, 陈杖榴, 孙永学, 等. 有机胂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. WANG Fu-min, CHEN Zhang-liu, SUN Yong-xue, et al. Investigation on the pollution of organoarsenical additives to animal feed in the surroundings and farmland near hog farms[J]. Acta Ecologica Sinica, 2006, 26(1):154-162.
- [26] Huang L X, Yao L X, He Z H, et al. Uptake of arsenic species by turnip(Brassica rapa L.) and lettuce(Lactuca sativa L.) treated with roxarsone and its metabolites in chicken manure[J]. Food Additives & Contaminants Part A, 2013, 30(9):1546-1555.
- [27] 杨文叶, 季淑枫, 李 丹, 等. 连续施用商品有机肥对耕地质量及蔬菜产量的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(4):319-322. YANG Wen-ye, JI Shu-feng, LI Dan, et al. Effect of continuous application of commercial organic manure on farmland quality and vegetable yield[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2014, 31(4):319-322.