

陈超, 严楚, 卓家珍, 等. 鸡饲喂洛克沙肿后排泄物中 As 的形态分析及光降解研究[J]. 华南农业大学学报, 2014, 35(1): 17-22.

鸡饲喂洛克沙肿后排泄物中 As 的形态分析及光降解研究

陈超, 严楚, 卓家珍, 曾婧, 陈杖榴, 孙永学

(华南农业大学 兽医学院/国家兽药安全评价(环境评估)实验室, 广东 广州 510642)

摘要:【目的】探讨洛克沙肿在鸡饲后的排泄规律及对环境生态的毒性。【方法】选用健康黄鸡饲喂含洛克沙肿 50 mg/kg 的全价饲料, 连续给药 10 d, 给药期间及停药后收集不同时间点排泄物样, 采用微波消解-原子荧光光度法测定鸡排泄物中总砷和无机 As(V)、As(III) 质量分数, 高效液相色谱法(HPLC)测定鸡排泄物中洛克沙肿的质量分数。将不同时间点收集的鸡排泄物进行洛克沙肿的光降解试验。【结果和结论】鸡排泄物中砷的排泄量在饲后第 108 小时质量分数达到稳态(其中洛克沙肿为 31.62~35.87 mg/kg, 总砷为 16.75~21.48 mg/kg), 停药后总砷与洛克沙肿的排泄量呈较快速下降, 第 120 小时鸡排泄物中已检测不出洛克沙肿, 总砷亦降至 3.89 mg/kg, 此过程中 As(III)、As(V) 含量变化较小, 两者最高值分别为 0.38 和 1.81 mg/kg。光降解试验中光照组鸡排泄物中洛克沙肿的降解率为 100%, 而避光组降解率仅为 75.16%, 其中无机 As(V)、As(III) 的质量分数均随时间而升高, 并以 As(V) 为主, 两者在光照下含量变化速度均比相应避光组快。鸡饲喂洛克沙肿后主要以原形形式排泄, 无论在避光或光照条件下鸡排泄物中洛克沙肿均可被降解生成无机砷形态, 光照可加速鸡排泄物中洛克沙肿的降解。

关键词: 洛克沙肿; 砷形态; 鸡排泄物; 光照降解
中图分类号: S859 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-411X(2014)01-0017-06

Studies on the speciation analysis of As in poultry excreta after being fed with roxarsone and its photodegradation

CHEN Chao, YAN Chu, ZHUO Jiazhen, ZENG Jing, CHEN Zhangliu, SUN Yongxue
(College of Veterinary Medicine, South China Agricultural University/National Laboratory of Safety Evaluation of Veterinary Drugs, Guangzhou 510642, China)

Abstract:【Objective】This experiment was conducted to study the excretion of roxarsone in poultry after being fed with roxarsone and its toxicity to the environment.【Method】Thirty yellow plumage meat chickens were fed with poultry feed containing roxarsone 50 mg/kg. The feeding trial lasted for 10 days. The excreta were collected at 12 to 240 h after administration and a 5 d withdrawal period. The total arsenic, As(III), As(V) in excreta were analyzed by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry (AFS) method and the roxarsone was analyzed by HPLC. Photo degradation of roxarsone in poultry excreta was evaluated.【Result and conclusion】The excreted amount of roxarsone reached a steady-state concentration at 108 h after administration (the range of roxarsone concentration was 31.62 – 35.87 mg/kg; the range of total arsenic concentration was 16.75 – 21.48 mg/kg). Roxarsone was undetectable in poultry excreta at 120 h after withdrawal, and the total arsenic was down to 3.89 mg/kg. The quantity of As(III) and As(V) slightly fluctuated and the peaks were 0.38 and 1.81 mg/kg correspondingly. There was a significant effect of light on the degradation of roxarsone. The results indicated that most of

收稿日期:2013-02-21 优先出版时间:2013-11-07
优先出版网址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/44.1110.S.20131107.1500.003.html>
作者简介:陈超(1985—),男,硕士研究生,E-mail:jingji@stu.scau.edu.cn;通信作者:孙永学(1969—),男,教授,博士,E-mail:sunyx@scau.edu.cn
基金项目:国家自然科学基金(31172368);广东省自然科学基金(S2011010001090)

roxarsone was not absorbable and can quickly be eliminated with no change. The degradation rate of roxarsone can increase the effect of photolysis.

Key words: roxarsone; speciation analysis of As; poultry excreta; photodegradation

洛克沙肿(Roxarsone, ROX), 化学名为 3-硝基-4-羟基苯胂酸, 分子式为 $C_6H_6AsNO_6$, 相对分子质量 263.04. 是 1944 年在美国药管局批准上市的第 1 种含砷动物药, 1964 年美国食品和药品管理局(FDA) 允许应用于鸡饲料, 1983 年正式批准用作鸡、猪促生长剂^[1]. 因其能发挥类似驱虫剂和抗生素的作用, 从而抑制鸡球虫和多种肠道致病菌的生长繁殖; 促进畜禽生长、提高饲料利用率, 有利于猪增质量和提高鸡产蛋率; 提高畜禽产品皮肤色素沉积, 使家禽皮色红润、毛色光亮, 改善畜禽产品品质的作用^[2-3]. 同时, 畜禽摄入洛克沙肿后在胃肠道吸收少、体内蓄积时间很短、残留量低, 所采食的 95% 以原形和少量代谢物(乙酰基化产物、胂酸、甲基胂酸和二甲基化等) 通过粪便排泄到体外, 所吸收的 5% 经机体代谢后也排泄到体外^[4], 所以是近年来世界各国(欧盟除外) 养殖业广泛应用的有机胂饲料添加剂之一, 特别是养鸡场大量应用^[5]. 1996 年, 我国农业部批准了洛克沙肿在饲料中的使用, 我国现行有效的《饲料药物添加剂使用规范》(2001 年农业部 168 号公告) 规定: 洛克沙肿用于促进猪、鸡生长, 混饲 1 000 kg 饲料添加本品 50 g(以有效成分计), 休药期 5 d, 蛋鸡产蛋期禁用. 目前, 各国规定鸡肉中残留容许量为 0.5 mg/kg. 美国 FDA 在 2011 年 6 月宣布, 服用辉瑞公司生产的洛克沙肿的肉鸡, 检测显示鸡体内会残留微量致癌物无机砷, 虽然继续食用这样的鸡肉不会构成健康风险. 但其原形及代谢物随排泄物进入环境可能对生态环境产生影响, 进而随陆生食物链传递到人类, 并进一步对人体产生危害^[6]. 本试验主要通过对鸡饲喂洛克沙肿后排泄物中的原形及其代谢物的不同形态的砷和含量进行分析与测定, 为研究洛克沙肿经鸡饲后对环境生态的毒性与风险评价提供依据.

1 材料与方法

1.1 药品和试剂

洛克沙肿原粉, 质量分数 996 mg/g, 批号 20111120, 广州惠华动物保健品公司产品; 洛克沙肿对照品, 质量分数 985 mg/g, 批号 80502, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品; 砷单元素溶液标准物质, 质量分数 1 000 mg/g, 批号 2070314, 国家标准物质 <http://xuebao.scau.edu.cn>

中心产品; 三氧化二砷(As_2O_3), 质量分数 $\geq 99.9\%$, Sigma 公司产品; 砷酸氢二钠, 质量分数 $\geq 99.9\%$, BBL 公司产品.

氢氧化钾、盐酸、30 mL/L 过氧化氢、硝酸为优级纯, 磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、五水硫酸铜、25 mL/L 氨水、甲酸、冰醋酸、醋酸铵、硫脲、抗坏血酸、硼氢化钾、甲醇等均为分析纯或色谱纯.

1.2 主要仪器

双道原子荧光光度计, AFS-9130 型, 北京吉天仪器有限公司; 微波消解系统, Ethos 1 型高压微波消解炉, 意大利 Milestone 公司; 高效液相色谱仪, Agilent 1100 series, 美国 Agilent 公司; 色谱柱 Hypersil BDS C_{18} , 4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm , 大连依利特公司; 保护柱 4 mm $\times$ 3.0 nm(i. d), 美国 Phenomenex 公司; 人工气候箱: HPG-350H 型, 哈尔滨市东联电子技术开发有限公司; 离子交换柱 1 cm(i. d) $\times$ 200 mm; 717 型强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂、732 型强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂, 杭州市争光树脂有限公司.

1.3 动物给药及采样

20 日龄健康黄鸡 30 只, 随机分为 2 组, 每组 15 只于代谢笼中, 空白饲料预饲 7 d, 采空白粪样后, 全部混饲添加 50 mg/kg 洛克沙肿的全价饲料, 自由采食, 连续饲喂 10 d, 并于首次给药后 12 h 开始通过代谢笼收集鸡的排泄物, 即在第 0(给药前)、12、24、36、48、60、72、84、96、108、120、132、144、156、168、180、192、204、216、228、240 小时收集新鲜鸡排泄物; 停药后第 12、24、36、48、60、72、84、96、108、120 小时收集新鲜鸡排泄物, 密封, -20 $^{\circ}C$ 条件下避光贮存, 临用前室温解冻.

1.4 鸡排泄物中各形态砷质量浓度的测定

鸡排泄物中总砷、洛克沙肿和无机 As(III)、As(V) 质量分数的测定, 具体样品的处理和检测按照文献[7]进行.

1.5 鸡排泄物中洛克沙肿的光降解试验

将停药后不同时间点收集的鸡排泄物充分混匀, 分为 2 组, 每组 10 份, 分装于 9 cm 玻璃平皿中. 第 1 组放入恒温培养箱中, 25 $^{\circ}C$ 避光存放; 第 2 组置于人工气候箱中, 设置条件: 温度 25 $^{\circ}C$, 光照度为 4 000 lx, 湿度为 75%, 光暗比为 12 h: 12 h. 每天定时取样, 连续 10 d, 所取样品放入 -20 $^{\circ}C$ 条件保存, 按

照 1.4 方法处理检测.

2 结果与分析

2.1 方法学

总砷质量浓度在 0.5 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好($r>0.999$),检测限(LOD)为 0.08 $\mu\text{g/L}$. 空白鸡排泄物中总砷添加的平均回收率为 99.47% ~ 103.03%,变异系数为 1.50% ~ 4.74%;空白鸡排泄物中洛克沙肿的平均回收率为 75.82% ~ 79.36%,变异系数为 2.88% ~ 4.57%;鸡排泄物中无机 As(V)的 LOD 为 0.2093 $\mu\text{g/L}$,无机 As(Ⅲ)的 LOD 为 0.0842 $\mu\text{g/L}$,鸡排泄物中 As(Ⅲ)添加的平均回收率为 95.49% ~ 99.77%,变异系数为 1.9% ~ 2.52%;As(V)添加的平均回收率为 94.23% ~ 100.18%,变异系数为 0.96% ~ 3.54%.

2.2 鸡排泄物中各形态砷的含量变化规律

空白鸡排泄物中未检出洛克沙肿原形药,给药后

第 12 小时排泄物中洛克沙肿质量分数为 3.72 mg/kg,随后呈显著上升趋势,108 h 时超过 30 mg/kg,此后直至停饲前的质量分数在 31.62 ~ 35.87 mg/kg 范围内,228 h 达最高值(35.87 mg/kg),给药后第 108 小时,洛克沙肿中 $m(\text{砷}):m(\text{总砷})$ 在 47.56% ~ 54.66% 之间,说明洛克沙肿原形是鸡排泄物中的最主要砷形态;总砷的变化趋势与原形相似,给药前测得总砷质量分数为 1.82 mg/kg,给药后随时间增长较快,第 108 小时总砷达稳态(质量分数为 16.75 ~ 21.48 mg/kg),第 228 小时达峰(质量分数为 21.48 mg/kg);空白鸡排泄物中均可检测到 As(V)和 As(Ⅲ),质量分数分别为 0.88 和 0.25 mg/kg,给药期间两者最高质量分数分别为 1.81 和 0.38 mg/kg,As(V)占总砷 8.03% ~ 17.47%,As(Ⅲ)则仅占 1.66% ~ 4.51%. As(Ⅲ)变化不明显,相比未给药前略微升高,而 As(V)的变化相对显著,达到稳态时质量分数约为给药前的 2 倍(表 1).

表 1 鸡饲喂洛克沙肿后排泄物中各形态砷平均质量分数¹⁾

Tab.1 The average mass fraction of speciation of As in poultry excreta after being fed with roxarsone mg · kg⁻¹					
t/h	洛克沙肿	总砷	As(V)	As(Ⅲ)	其他形态砷 ²⁾
0	—	1.82 ± 0.64	0.88 ± 0.12	0.25 ± 0.26	0.68 ± 0.52
12	3.72 ± 0.38	5.86 ± 0.47	1.02 ± 0.46	0.26 ± 0.34	3.23 ± 0.66
24	10.19 ± 0.57	6.84 ± 0.21	0.98 ± 0.37	0.29 ± 0.61	2.67 ± 0.17
36	15.50 ± 1.07	9.56 ± 0.92	1.15 ± 0.28	0.29 ± 0.58	3.70 ± 0.47
48	16.61 ± 2.65	9.88 ± 0.58	1.27 ± 0.55	0.33 ± 1.06	3.55 ± 0.70
60	19.72 ± 1.54	11.52 ± 1.55	1.50 ± 1.46	0.34 ± 0.99	4.06 ± 0.82
72	20.90 ± 1.80	11.94 ± 2.22	1.46 ± 1.36	0.33 ± 0.67	4.20 ± 0.24
84	24.63 ± 0.59	13.83 ± 1.73	1.53 ± 2.53	0.29 ± 2.05	4.99 ± 0.28
96	27.59 ± 3.48	15.06 ± 1.48	1.50 ± 1.06	0.37 ± 1.57	5.33 ± 0.64
108	31.62 ± 1.83	18.91 ± 0.27	1.64 ± 1.74	0.32 ± 0.66	7.95 ± 1.46
120	32.01 ± 0.78	18.56 ± 1.36	1.58 ± 2.48	0.33 ± 0.80	7.53 ± 0.63
132	34.86 ± 0.99	20.14 ± 1.54	1.62 ± 0.76	0.38 ± 1.59	8.21 ± 0.43
144	32.15 ± 1.52	16.75 ± 2.32	1.44 ± 0.40	0.31 ± 1.37	5.85 ± 1.32
156	33.48 ± 2.74	18.77 ± 0.87	1.59 ± 2.33	0.31 ± 2.25	7.33 ± 1.74
168	34.26 ± 1.63	19.02 ± 1.73	1.68 ± 1.94	0.36 ± 0.72	7.22 ± 0.68
180	35.06 ± 0.48	20.06 ± 2.80	1.76 ± 1.55	0.34 ± 0.38	7.97 ± 0.24
192	33.12 ± 1.94	18.87 ± 1.19	1.78 ± 2.63	0.36 ± 1.29	7.29 ± 2.45
204	33.52 ± 2.44	19.43 ± 0.38	1.64 ± 1.47	0.37 ± 2.46	7.87 ± 1.90
216	33.38 ± 1.06	19.15 ± 1.57	1.75 ± 0.99	0.36 ± 0.37	6.38 ± 0.86
228	35.87 ± 0.57	21.48 ± 1.49	1.81 ± 1.28	0.38 ± 1.66	9.08 ± 1.57
240	33.85 ± 1.21	19.64 ± 0.37	1.71 ± 1.05	0.38 ± 0.16	7.91 ± 0.62

1) 表中数据为平均值 ± 标准差, $n=30$; 2) $w(\text{其他形态砷}) = w(\text{总砷}) - 28.48\% \times w(\text{洛克沙肿}) - w[\text{As(V)}] - w[\text{As(Ⅲ)}]$.

2.3 停药后鸡排泄物中各形态砷的消除规律

各种形态砷在鸡排泄物中的含量从停药后即开

始持续显著下降,停药后第 120 小时已检测不到洛克沙肿原形,总砷、无机 As(V)和 As(Ⅲ)的质量分

数分别为 3.89、0.90 和 0.27 mg/kg,都接近未给药前水平.对排泄物中总砷和洛克沙肿的消减过程进行线性拟合,均大致符合一级动力学方程 $C_t =$

C_0e^{-kt} .其中 C_t 为时间 t 时浓度, C_0 为初始浓度, t 为时间, k 为速率常数.

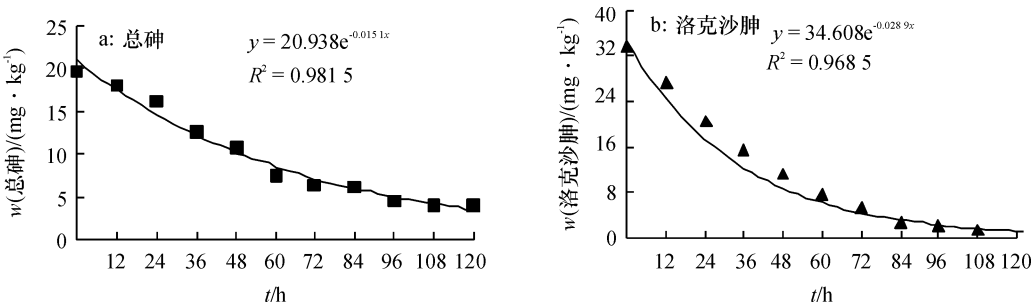


图 1 停药后鸡排泄物中总砷和洛克沙肿质量分数的变化曲线
Fig.1 The elimination curve of total arsenic and roxarsone in poultry excreta after withdrawal time

2.4 鸡排泄物中各形态砷的光降解转化规律

在模拟光照和避光条件下,鸡排泄物中洛克沙肿均发生不同程度的降解.光照组降解幅度和速度较避光组大,10 d 后光照组已完全检测不到,降解率达 100%,避光组为 5.73 mg/kg,仅为最初的 24.84%,降解率达 75.16%.结果说明,光照可以加速洛克沙肿的降解.2 种模拟条件下总砷含量略微减少,第 10 天检测时,光照组、避光组分别有 1.31、0.97 mg/kg 的损失.无机 As(V)、As(Ⅲ)的含量均随时间而升高,两者在光照条件下含量变化速度均比相应的避光组快.第 10 天检测时,光照组和避光

组 As(V) 含量分别为初始含量的 4.78 倍和 2.74 倍,差异较明显.并且,在同一采样时间点,As(V) 含量远高于 As(Ⅲ).光照组和避光组试验前后,As(V) 质量分数增加量分别为 6.23 和 2.87 mg/kg;As(Ⅲ) 质量分数增加量分别为 0.70 和 0.55 mg/kg.结果表明:无论避光或光照,鸡排泄物在存放过程中洛克沙肿均部分降解生成无机砷,其中以毒性较小的 As(V) 居多,从变化趋势上看,无机砷的含量可能会随时间进一步增加,不容忽视.试验再次证明光照加速洛克沙肿的降解.试验结果详见表 2.

表 2 光照组与避光组鸡排泄物中各形态砷的平均质量分数¹⁾
Tab.2 The average mass fraction of speciation of As in poultry excreta in light and dark groups mg/kg

t/d	洛克沙肿		总砷		无机 As(V)		无机 As(Ⅲ)		其他形态砷 ²⁾	
	光照	避光	光照	避光	光照	避光	光照	避光	光照	避光
0	23.07±2.35	23.07±2.35	14.16±2.58	14.16±2.58	1.65±0.50	1.65±0.50	0.34±1.34	0.34±1.34	5.61±0.66	5.61±0.66
1	18.76±1.87	21.19±2.72	13.94±3.27	13.93±2.05	2.63±0.74	1.87±0.88	0.37±0.33	0.35±0.56	5.60±0.32	5.69±0.43
2	14.54±0.75	19.76±1.38	13.76±0.51	13.85±0.77	3.63±0.11	1.95±0.45	0.49±0.57	0.39±0.71	5.51±0.67	5.71±0.82
3	10.67±1.48	17.24±0.69	13.62±0.67	13.77±1.44	4.48±1.32	2.22±1.48	0.54±0.24	0.43±0.37	5.56±0.20	5.81±0.75
4	7.39±0.64	15.35±0.54	13.41±1.90	13.63±2.08	4.50±0.95	2.63±1.70	0.63±0.36	0.49±0.89	5.68±0.86	5.85±0.34
5	5.83±0.81	13.34±2.57	13.32±1.32	13.54±0.94	5.42±2.42	2.97±1.96	0.69±1.04	0.52±2.05	5.55±1.04	5.89±1.58
6	4.68±0.65	11.67±1.40	13.23±0.58	13.49±0.69	6.02±1.54	3.36±2.53	0.76±1.41	0.57±1.07	5.12±1.63	5.82±1.72
7	3.43±1.03	9.05±0.52	13.06±0.63	13.36±0.37	6.50±2.33	3.57±1.04	0.82±0.96	0.66±0.60	4.77±0.58	6.16±0.60
8	2.41±0.27	7.62±1.24	12.94±0.28	13.28±3.52	6.91±1.96	3.85±1.62	0.90±0.46	0.72±0.78	4.44±0.33	6.20±0.79
9	1.08±0.95	6.56±0.58	12.87±1.54	13.24±2.19	7.38±0.64	4.16±0.47	0.95±0.58	0.79±0.88	4.24±0.29	6.04±0.51
10	—	5.73±0.49	12.85±1.81	13.19±0.62	7.88±2.35	4.52±1.72	1.04±1.77	0.89±0.51	3.93±0.47	5.78±0.75

1)表中数据为平均值±标准差,n=30;2) $w(\text{其他形态砷}) = w(\text{总砷}) - 28.48\% \times w(\text{洛克沙肿}) - w[\text{As(V)}] - w[\text{As(Ⅲ)}]$.
对光照组和避光组的洛克沙肿原形变化趋势进行线性拟合,也符合一级动力学方程 $C_t = C_0e^{-kt}$,对曲线回归关系进行 F 检验,拟合度较好 ($F > F_{0.05}$).
同时根据拟合曲线,由公式 $t_{1/2} = 0.693/k$ 求出降解半衰期,光照组和避光组的半衰期分别为 2.21 和 4.74 d.

3 讨论

3.1 鸡排泄物中各形态砷的排泄规律

研究表明,作为饲料添加剂的洛克沙肿使用后,因为其在畜禽胃肠道内吸收少,体内蓄积时间短、残留低,主要以药物原形随粪尿排出体外的代谢特性,洛克沙肿直接或以施肥方式进入周围的土壤、地表水和地下水等生态环境中^[3-4,6]。张树清等^[8]对我国7个省、市、自治区的典型规模化养殖畜禽粪中主要有害成分含量调查发现:猪粪和鸡排泄物中砷质量分数分别为0.30~65.4、0.01~19.6 mg/kg。Garbarino等^[4]报道,在肉鸡的42 d生长期中,每只按正常剂量给予洛克沙肿后,将共向周围环境排出150 mg洛克沙肿,鸡场废弃物样品中可检测到10~50 mg/kg的砷(以总As计),如果一个养殖场每年养殖2亿羽肉鸡,那么每年将向环境排放8 t以上的砷。

有关洛克沙肿在动物体内的吸收情况中,邹梦佳等^[9]发现洛克沙肿在鸡体内的药动学特征表现为静注分布较为广泛,消除迅速,而内服给药后,吸收较快但不完全,生物利用度较低。Hancock等^[10]测定饲喂50 mg/kg洛克沙肿后家禽排泄物中总砷质量分数达27 mg/kg,而对照空白禽粪中的质量分数不到2 mg/kg。在研究排泄物中不同形态砷及其对土壤和其他生态环境影响方面,Jackson等^[11]用3种色谱方法分离6种砷化物[洛克沙肿、4-氨基苯砷酸、As(V)、As(III)、二甲基砷酸和单甲基砷酸盐],并检测了使用洛克沙肿后的禽粪中砷形态,发现洛克沙肿原形药物占绝大部分,还有少量的二甲基砷酸、As(V)以及部分无法鉴别的峰。Jackson等^[12]分析了来自美国3个地区的40个粪便样品中的砷形态,结果50%样品以洛克沙肿为主,而另外50%则主要为As(V)。但也有不同的报道。在猪粪中洛克沙肿排泄规律的研究中,王志强等^[13]发现,饲料中分别添加洛克沙肿25、50和100 mg/kg,饲喂1 d后停药,添加25 mg/kg在饲后36 h粪便中的洛克沙肿达最高,为12.31 mg/kg,添加50和100 mg/kg在饲喂后48 h达最高,分别为22.5和34.8 mg/kg,之后排泄量逐渐下降,3个添加浓度分别在72、108、132 h时各组粪便中均已检测不出洛克沙肿。

由本试验结果可知,鸡给药后12 h即检测出较高含量的洛克沙肿、总砷,随后逐渐上升,至108 h达到稳态含量(原形为31.62~35.87 mg/kg,总砷16.75~21.48 mg/kg),各时间点洛克沙肿占总砷量的47.56%~54.66%。也说明洛克沙肿在鸡体内吸收很少,代谢、排泄较快,且最主要以原形排出体外,

仅有极少量转化成无机砷形态,生成的无机砷也以As(V)居多,毒性较强的As(III)甚少,As(V)和As(III)的质量分数分别低于1.81和0.38 mg/kg。洛克沙肿和总砷排泄量从停药后即开始持续较快下降,第120小时已完全检测不到原形药,亦说明该药在体内停留时间不长,排出较快。试验结果中洛克沙肿排泄时间比Rice等^[14]报道的要短些,可能是由本试验给药浓度为推荐剂量,远低于Rice等^[14]的5倍推荐剂量所致。本试验所得结果与国外文献^[11,14]报道大致相符,说明采用较为简单的HPLC和AFS测定方法可以用于评价有机砷饲后各形态砷的排泄与消减规律。

3.2 鸡排泄物中总砷和洛克沙肿的光降解规律

关于洛克沙肿在环境中的降解、转化及其影响因素,国外有不少学者进行了相关研究。Bednar等^[15]研究了鸡粪中洛克沙肿在pH为4~8环境中光降解情况,指出约50%药物在pH=4时被光降解为亚砷酸盐,降解率随pH、环境中硝酸盐与天然有机物浓度升高而增强,也证明了光化学反应又能迅速将亚砷酸盐氧化成毒性和流动性较低的砷酸盐,同时他也指出砷化物的降解速度及降解物的毒性、迁移与畜禽排泄物的储存和处理方式有直接关系。Garbarino等^[4]研究也发现,鸡粪中含水量增加,可加快洛克沙肿转化为砷酸盐。另O'Connor等^[16]从鸡场周围灰尘中检测到10.7~130.0 mg/kg的含砷量,指出洛克沙肿还可通过空气迁移。在对猪粪中洛克沙肿的光降解研究方面,赵兵^[17]发现,在恒温25℃、避光和光照条件下,洛克沙肿都比较稳定,降解变化不明显,在初始质量分数为50 mg/kg的条件下,经过7 d的降解,猪粪中洛克沙肿的降解量分别为11.63%和21.18%。同时,避光和光照2个试验组之间无显著性差异($P>0.05$)。马一冬^[18]和孙嘉兴^[19]研究表明洛克沙肿在土壤中的降解受到如土壤微生物、温度、湿度、土壤有机质和光照等不同因素的影响。马一冬^[18]发现,土壤温度的升高和含水量的增多,对洛克沙肿的降解有明显的促进作用,光照对土壤中洛克沙肿的降解仅有一定的促进作用,而孙嘉兴^[19]研究表明:洛克沙肿在土壤中的降解主要通过微生物作用完成,其次是光照对洛克沙肿的降解作用。

本试验考察了在25℃恒温、湿度75%条件下,光对新鲜鸡排泄物中洛克沙肿的稳定性及其他形态砷含量的影响。结果表明,洛克沙肿在光照和避光条件下均不稳定,以一级速率过程进行降解,光照组和避光组的药物半衰期分别为2.21和4.74 d,部分生成无机砷,所测得的As(V)、As(III)质量分数均随

时间增长而升高,但在光照条件下降解较快,表明光照是加速洛克沙肿在排泄物中降解的因素之一.可能同时还受到有关研究提出的微生物和理化等因素影响,排泄物中总砷的含量在 2 种试验条件下变化均不大,可能与 O'Connor 等^[16]提出的空气迁移有关.

参考文献:

[1] 付志新. 有机肿制剂在猪鸡生产中的应用[J]. 上海畜牧兽医通讯, 2007(6): 58-59.

[2] 刘茂玲,张迎. 饲用抗菌素有机肿制剂的毒性,排泄及残留问题的讨论[J]. 饲料研究, 2000(7): 28-29.

[3] 廖巧霞. 洛克沙肿在养殖业中的应用[J]. 广东畜牧兽医科技, 2005, 30(4): 9-10.

[4] 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]. Environ Sci Technol, 2003, 37(8): 1509-1514.

[5] 段建平,周训胜. 兽药洛克沙肿产品质量的规范分析[J]. 福州大学学报:自然科学版, 1998, 26(6): 106-109.

[6] 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(1): 154-162.

[7] 曾婧,卓家珍,陈杖榴,等. 鸡排泄物中洛克沙肿与多价态 As 的分离与测定方法研究[J]. 华南农业大学学报, 2010(3): 94-97.

[8] 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.

[9] 邹梦佳,李轲,陈超,等. 洛克沙肿在鸡体内的药物动力学和生物利用度研究[J]. 华南农业大学学报, 2012, 33(3): 403-406.

[10] HANCOCK T C, DENVER J M, RIEDEL G F, et al. Source, transport, and fate of arsenic in the Pocomoke River Basin, a poultry dominated Chesapeake Bay Watershed[R]// The proceedings of Arsenic in the Environment Workshop, Denver, Colorado, USA, February 21- 22, 2001. Denver: US. Geological Survey, 2001.

[11] JACKSON B P, BERTSCH P M, CABRERA M L, et al. Trace element speciation in poultry litter[J]. J Environ Qual, 2003, 32(2): 535-540.

[12] JACKSON B P, MILLER W P. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides[J]. Soil Sci Soc Am J, 2000, 64(5): 1616-1622.

[13] 王志强,赵兵,张斌. 猪粪中洛克沙肿的 HPLC 检测及排泄规律[J]. 中国兽医学报, 2010(1): 95-97.

[14] RICE D A, KENNEDY S, MCMURRAY C H, et al. Experimental 3-nitro-4-hydroxyphenylarsonic acid toxicosis in pigs[J]. Res Vet Sci, 1985, 39(1): 47-51.

[15] BEDNAR A J, GARBARINO J R, FERRER I, et al. Photodegradation of roxarsone in poultry litter leachates[J]. Sci Total Environ, 2003, 302(1/2/3): 237-245.

[16] O'CONNOR R, O'CONNOR M, IRGOLIC K, et al. Transformations, air transport, and human impact of arsenic from poultry litter[J]. Environ Forensics, 2005, 6(1): 83-89.

[17] 赵兵. 猪粪便中洛克沙肿的 HPLC 检测及消除规律[D]. 扬州:扬州大学, 2007.

[18] 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.

[19] 孙嘉兴. 洛克沙肿在土壤中的化学行为及其生物响应[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2012.

【责任编辑 柴 焰】