

养殖业有机砷对土壤的污染研究

朱远航, 钟崇林, 张成帅, 赵丽莉 (河南省环境保护科学研究院, 河南郑州 450004)

摘要 分析了养殖业排泄物中有机砷对土壤的污染现状和存在问题,总结了近年来养殖业有机砷制剂使用的发展趋势及管理方面存在的问题,并根据砷污染的严峻形势,提出对养殖业有机砷的防控对策。

关键词 养殖业;有机砷污染;防控对策

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)02-00745-03

Aquaculture Organic Arsenic on Soil Pollution

ZHU Yuan-hang et al (Henan Academy of Environmental Protection and Science, Zhengzhou, Henan 450004)

Abstract Soil pollution status and problems of organic arsenic from aquaculture excrement were analyzed, the development trend and existing problems of the usage of organic arsenic in recent years were summarized. Aiming at the severe pollution situation, the control measures of aquaculture organic arsenic were put forward.

Key words Aquaculture; Organic arsenic pollution; Prevention and control countermeasures

土壤砷污染主要来源于燃煤废气沉降、工业废水及固体废物排放或农田利用、农药及含有砷的化肥,更值得关注的是,养殖业粪便可有机砷排放量正在大幅度增加。袁慧 2000 年检测了湖南省 6 个地区猪、鸡配合饲料中总砷的含量,结果显示,85% 的样品中总砷含量超过国家标准,其中有 13 个样品总砷含量在 2~10 mg/kg 之间,占总数的 45%,有 4 个样品高于 18 mg/kg,占 20%,超标情况严重^[1-2]。课题组李梦云博士采用国家标准(GB/T13079-2006),对不同饲养阶段的猪饲料和粪便样品进行检测,结果表明,8 组 24 种饲料中总砷浓度在 0.14~44.30 mg/kg,不同生长期猪粪便中总砷浓度:断奶仔猪 0.64~49.76 mg/kg、保育猪 0.21~76.10 mg/kg、育肥猪 0.77~174.00 mg/kg。1999 年,武义县发生仔猪阿散酸慢性蓄积中毒^[3]。2003 年,漳州市郊发生仔猪应激性死亡,原因是配料的有机砷中毒^[4]。2005 年,陕西省某规模化猪场在生长育肥猪全价料中添加了 0.2% 的阿散酸,导致中毒。2006 年,广西某猪场按 800 mg/kg 的添加量在断奶仔猪饲料中添加阿散酸,饲喂后第 3 天,陆续有 20%~30% 的仔猪发生中毒^[5]。2009 年 12 月报道,云南省某“中央生猪储备基地”使用了一个饲料厂的饲料后,数 10 头种猪在两天内死的死、病的病,后经有关部门鉴定,属于砷中毒死亡。可见,饲料有机砷中毒及危害愈演愈烈。笔者分析了养殖业排泄物中有机砷对土壤的污染现状和存在问题,总结了近年来养殖业有机砷制剂使用的发展趋势及管理方面存在的问题,最后对养殖业有机砷制剂的防控提出了几点建议。

1 养殖业有机砷污染的来源及危害

1.1 养殖业有机砷的来源 我国古代就对砷的药理作用和毒性有深刻认识,并利用含砷矿物(如雄黄、砒霜)治疗一些疾病,其最早应用的砷制剂主要成分为无机砷。20 世纪初有机砷出现以后,西方国家开始在农业和养殖业中广泛使用有机砷制剂,主要产品有杀虫剂、除草剂、防腐剂、促生长剂等。

美国食品和药物管理局(FDA)最早于 1964 年允许砷制剂应用于鸡的饲料,1983 年正式批准用作鸡的促生长剂。我国农业部 1996 年批准的《饲料药物添加剂使用规范》中许可砷制剂的使用,目前我国养殖业常用的砷制剂主要有 3-硝基-4-羟基苯砷酸(又名洛克沙肿)^[6]和对氨基苯砷酸(又名阿散酸)两种。2001 年 9 月 4 日,农业部公告第 168 号《饲料药物添加剂使用规范》规定了氨基苯砷酸和洛克沙肿预混剂添加量,并规定了休药期。但实际上,对于全国数百万的养殖和饲料生产单位,监控很困难,砷的污染风险是显而易见的。

1.2 有机砷的作用和代谢机理 砷虽然是一种微量元素,但目前的研究显示,它不是畜禽必须补充的微量营养元素,也未列入《饲料药物添加剂使用规范》中的微量元素类型。以阿散酸和洛克沙肿为代表的砷制剂饲料添加剂在畜禽日粮中添加,只是以促生长、改善畜禽外观性状为商业目的。国内一些研究表明,有机砷制剂在猪和鸡生产方面有以下作用:①提高饲料利用率;②类似驱虫剂和抗生素的作用;③使家禽皮色红润,毛色光亮,肉质鲜美;④与部分维生素有协同作用^[7]。

砷在动物体内的半衰期一般为 10~30 h,全部排泄则需 2~3 d。用添加氨基苯砷酸的饲料喂鸡,停药 5 d 后,除肝中对氨基苯砷酸残留量较高外,大腿肌肉和胸肌中氨基苯砷酸残留量非常低。有机砷化合物进入动物肌体后,五价砷先被还原成三价砷,三价砷在酶作用下进一步甲基化和二甲基化,最终代谢成甲砷酸和二甲基次砷酸等甲基化产物,迅速随尿排出体外。也就是说,饲料使用了多少砷,绝大部分最终进入粪便、污水,然后进入附近环境。从养殖角度考虑了食品安全问题,但砷的环境污染问题在养殖业主管部门和企业都没有引起重视。

1.3 砷对动物和人类的危害 从生理学来看,砷对动物及人类并非没有危害。在动物饲料中应用的有机砷虽然无急性毒性,但长期使用或过量添加会引起动物组织器官病变,同时抑制多种组织酶的活性。研究表明,砷是一种原浆毒性物质,与蛋白质和氨基酸中的巯基具有很强的亲和力,能够抑制组织中大量巯基依赖酶系,使其活力受到抑制甚至失去

基金项目 国家科技重大专项“水体污染控制与治理”(2009ZX07210-004)。

作者简介 朱远航(1985-),男,河南项城人,助理工程师,从事农业面源污染治理科研工作,E-mail:284735194@qq.com。

收稿日期 2012-11-22

活性,从而影响细胞的正常代谢。砷酸和亚砷酸在许多生化反应中还能取代磷酸,干扰细胞线粒体内氧化磷酸化反应,直接影响细胞的能量代谢^[8]。砷还可能使血管壁平滑肌麻痹,毛细血管扩张,血管壁通透性增加。其实,不同砷化物的药理和毒理作用本质上是相同的,砷能杀灭细菌和寄生虫,对宿主同样也有毒害作用。一般认为,在饲料中添加量达到推荐剂量的10倍时,动物在几天内便会发生中毒。猪中毒时,出现的最早症状是增重缓慢,中毒初期出现后肢运动失调和轻瘫,逐渐失明。对鸡的毒性症状除生长率降低外,还表现为头抖、瘫痪、失明,严重者发生死亡。砷对人的半数致死量仅为每千克体重1.0~2.5 mg,每日摄取3.0 mg无机砷2~3周,即可引起成年人中毒。由于砷是一种具有很强毒性的重金属,与其毒副作用相比,其有益作用显得微不足道。

1.4 养殖业中含砷排泄物对土壤及生态环境的危害 大量的研究表明,砷制剂虽然极易被人和动物吸收,但残留率很低,一般仅为5%左右,没有被吸收的砷制剂大部分直接随着粪便进入环境,各种砷化物会使土壤和水中的砷含量大幅增加,从而对环境造成了巨大的潜在危害。进入土壤的砷有3种归宿:进入水体、滞留在土壤中、由生物吸收而进入生物体内。砷在土壤中有以下几种存在方式:①形成难溶性的砷酸盐;②吸附在土壤粘粒和其他金属难溶盐的表面;③溶解在土壤溶液中。另外,土壤微生物还可以促进砷转化,直接影响土壤砷的形态、分布和毒性行为^[9]。砷进入环境以后,会对土壤和水环境造成污染,通过食物链最终进入人体,影响人体健康生长。水体中的砷可通过饮水直接损害人的健康,但我国在养殖业砷污染环境行为的研究还很少。

2 养殖业有机砷制剂使用的发展趋势和问题

2.1 养殖业规模化发展促进了砷制剂等添加剂的使用 随着科学技术和人民物质生活需要的发展,生猪饲养天数从300 d左右缩短到180 d左右,良种覆盖率从20世纪80年代的30%增长至90%以上。养猪成为了支撑农业发展、农民致富的大产业。到2008年11月,规模化养猪户占我国养猪户的60%以上,但养殖业的规模化和现代化并没有使大众觉得食品更安全。原来分散而零星的养殖模式尽管效率低,但对于新饲料和新养殖技术的推广应用缓慢,对砷制剂的了解和使用有限。规模化和产业化促进了竞争,出现了瘦肉精、有机砷、抗生素等有害物质的大量滥用。在短短的10多年里,有机砷制剂使用范围迅速在全国蔓延,并且有从猪鸡向其他畜禽和水产等其他养殖领域扩展的趋势。

因为具有增加产量和提高效益的作用,市场竞争推动了砷制剂的加快普及。1996年我国许可在饲料中添加有机砷以来,形成了养殖科研单位支撑、化工原料生产与供应、混合饲料生产与供应、养殖企业争相利用的多种利用共同体。中国阿散酸原料市场研究预测及投资策略和中国洛克沙砷市场预测及投资策略对这两种产品给予很乐观的估计。小规模养殖没有出现或者不被重视的环境污染问题,在规模化养殖情况下越来越突出,砷等重金属累积性污染问题到了引起高度重视的时候。

2.2 当前的有机砷控制管理体制不能满足控制砷污染的需要 从农业部规定的养殖业废物农用标准方面,存在明显问题,如肥料农用标准与土壤标准,施用方式与粮食、蔬菜、水果作物的吸收特征等方面脱节。国家技术规范是判定原料、生产方法、生产过程及产品安全性和可靠性,而不是把重点放在经济效益上。粮食生产和肉食生产是涉及国计民生的大问题,经济效益与这些方面的比较,孰轻孰重一目了然。从技术支撑方面看,有机砷在养殖方面的有利因素研究很多,而不利因素如食品安全、动物食物链效应、生态系统安全和社会安全方面研究太少。

2.3 国外在控制有机砷方面的发展趋势 2009年美国议员Steve Israel提案“2009禽产品无毒法”,请求立法通过禁止对含砷化合物洛克沙砷在家禽产业中的使用,提案还包括对氨基苯基砷酸、硝基砷酸和卡巴砷这些常用的含砷化合物。由于缺少对于健康和安全的科学依据支持,欧盟一直都没有批准含砷化合物在动物饲料中的使用^[10]。

据报道,一个万头猪场若连续使用含砷的饲料,5至8年后将可能向猪场周边排放近1 t砷,不出10年,该地所产甘薯中砷含量将会全部超过国家食品卫生标准^[11]。Garbarino等报道,在42 d生长期中,每只肉鸡按正常剂量给予洛克沙砷,将总共向周围环境排出150 mg洛克沙砷,从鸡场废弃物样品中检测到30~50 mg/kg的砷(以总砷计),如果一个养殖场每年养殖2亿羽肉鸡,则每年将向环境排放8 t以上的砷^[12]。

3 我国砷污染的形势迫切需要控制养殖业砷的污染

3.1 砷污染的形势 我国是受地砷病危害最严重的国家之一,自20世纪80年代初在新疆发现地砷病以来,已先后有12个省(区)发现了地砷病病区。地砷病主要是由于饮水和土壤中砷超标,人长期饮用导致砷中毒。饮水和土壤中的砷超标,主要是由于自然因素造成,但也不能忽视人为的污染。生产砷制剂的工厂和在养殖场日积月累的长期使用砷制剂,都容易使员工和周围居民皮肤癌发病率上升。

2010年10月7日,“第九届亚太烟草或健康会议”发布的一项我国与其他国家烟草的对比研究表明,我国产的13个品牌的卷烟检测出含有重金属。烟草中含有的铅、砷和镉等重金属成分,其含量与加拿大产香烟相比,最高超出3倍以上^[13]。作为《烟草控制框架公约》的缔约国,我国必须采取强有力的措施去保护公民不受烟草的危害。《重金属污染防治“十二五”规划》中提到,重金属污染防治是环保工作的“头等大事”。从大气、水体、肥料、农药或者其他途径产生的砷污染,绝大部分进入土壤,而土壤是人类赖以生存的最重要自然资源。保护土壤安全显得更加重要和紧迫。

我国20世纪60~70年代用含砷农药做杀虫剂、杀菌剂,甚至用于人体皮肤病治疗,而含砷的除草剂、脱叶剂、杂交水稻杀雄剂等目前仍在广泛使用。我国对含砷化肥、农药、污泥和污水农用都有了具体标准和管理规定,但实际执行存在很大问题。砷污染土壤的修复将带来巨大的经济负担,采取源头控制措施是主动控制砷污染的最有效措施。而

从源头控制养殖业砷污染,是应该优先选择的措施。

3.2 农业和养殖业对砷污染控制要求迫切 2008年9月18日北京科技报报道,世界卫生组织官员公布,全球至少有5 000多万人口正面临着地方性砷中毒的威胁,其中,大多数为亚洲国家,而我国正是受砷中毒危害最为严重的国家之一。我国的很多省市都存在着不同程度的砷污染问题,北京的个别区域也存在砷中毒问题,部分农产品的砷含量已经接近临界值。陈同斌等在北京800多个样点就土壤中包括砷在内的多种重金属进行了调查,市场上的部分食物可能存在严重的砷超标问题^[13]。“一个比较值得关注的问题就是,在饲养猪、鸡等动物的时候,饲养场为了使肉的颜色比较好看和增加产量,往往会添加少量的砷作为饲料添加剂”。砷污染正向人们步步逼近,严重威胁着人们的健康和生命安全。

为了实现粮食的持续增长,改善土壤质量,将养殖业粪便作为战略性资源进行政策引导和支持,如果养殖业粪便和污水中砷等重金属污染物不能得到有效控制,粮食及赖以支撑的土壤将会受到进一步污染,粮食产量和品质将带来隐患。据笔者调查,养殖业是河南农业经济的重要支柱产业之一,占全省农业总产值的42%,淮河流域养殖业占农业总产值的比例高于全省水平,河南省辖淮河流域年畜禽粪便产生量占全省总量的62.59%。如何实现粮食生产和养殖业良性发展,控制养殖业砷等重金属污染成为关键之一。

4 有机砷制剂的防控建议

4.1 应站在国家食品安全和环境生态的高度来看待砷污染控制问题 肉食是日常食品的重要部分,从长远看,养殖业离开有机砷并不是大问题。人多地少、粮食生产对有机肥料的需求日益严重,将含有砷的粪便和污水用于农田,土壤累积性污染将直接或间接进入粮食和水体,威胁食品安全和饮水安全。

4.2 尽快开展有机砷制剂用于养殖污染危害的基础性问题研究 有机砷制剂的应用虽然在畜禽养殖生产上有较好的效果,但它已经成为砷的重要污染源之一。我国的猪、禽饲养量大,如果广泛地、长年累月地使用有机砷制剂,大量含砷粪污排入环境中,势必将对生态环境造成不可挽回的污染危害。因此,对有机砷制剂作为动物促生长剂应用的利弊应作全面的研究和权衡。土壤是粮食生产的关键场所,也是各种废弃物的天然收容和净化处理场所,所有污染(包括水污染、

大气污染)的90%最终要归于土壤,不仅只是养殖废物的容纳场所。目前,粪便和污水做肥料利用于农田成为解决养殖污染的最重要途径,但对不同地区和不同土质砷本底现状及容纳能力都没有基本的研究。福建省地方标准《猪禽用饲料安全质量要求规定》明确指出,不得在猪禽用饲料中添加砷制剂,这在全国开了好头。

4.3 要加强法制执行力,严厉打击危害社会的行为 2005年的苏丹红事件、孔雀石绿事件,2008年的三聚氰胺事件,2011年瘦肉精事件,大多都与利益紧密相关。而有机砷制剂是经过国家许可的饲料添加剂,出现问题也不会造成非法生产的负面报道。但从砷的长期环境危害性来看,其危害不亚于苏丹红、孔雀石绿、三聚氰胺和瘦肉精。因为砷是不可能自然降解的,其危害是长期的和累积性的。国家要发展养殖业,为群众提供丰富的食品,但首先要考虑食品安全和基本生产原料产地土壤和水环境的安全。淘汰有机砷,严厉打击不法行为,应成为社会的共识。

参考文献

- [1] 袁慧,陈竞峰. 畜禽配合饲料中砷的污染量及其分析报告[J]. 湖南饲料,2000(3):2-3.
- [2] 隆雪明. 砷制剂的应用及其对环境的污染[J/OL]. <http://www.1350135.com/Html/liangxingshehuiyubaojian/085122906.html>.
- [3] 马祝安,杨志妹. 仔猪阿散酸中毒一例[J]. 浙江畜牧兽医,2000(1):35.
- [4] 陈建国. 仔猪有机砷中毒1例[J]. 畜牧与兽医,2004,36(12):47.
- [5] 曾芸. 猪阿散酸中毒的诊治[J]. 中国动物保健,2006(6):41.
- [6] 李银生,曾振灵,陈杖榴,等. 洛克沙砷的作用、毒性及环境行为[J]. 上海畜牧兽医通讯,2003(1):10-12.
- [7] 王米,薛飞群,隈新宇. 阿散酸的作用、毒性及环境行为[J]. 上海畜牧兽医通讯,2008(4):79-81.
- [8] 郭效中,刘天余. 有机砷制剂对畜禽营养作用的研究进展[J]. 饲料研究,2000(1):15-17,10.
- [9] 周淑芹,丁勇,周勤. 土壤砷污染对农作物生长的影响[J]. 现代化农业,1996(12):6-7.
- [10] FDA 接受禁止砷在动物饲料中的使用的呈请[EB/OL]. (2009-12-10) <http://www.foodmate.net/news/yujing/2009/12/152416.html>.
- [11] 蒋宗勇. 警惕饲料添加剂—有机砷的污染与危害[EB/OL]. <http://wenku.baidu.com/view/0fa986d226ff705cce170a8b.html>.
- [12] GARBARINO J R, RUTHERFORD D W, WERSHAW R L. Degradation of Roxarsone in Poultry Litter; In the Proceedings of Arsenic in the Environment Workshop[R]. Colorado: U. S. Geological Survey, 2001.
- [13] 李静云. 土壤污染防治立法刻不容缓—从烟草重金属超标说起[J]. 环境保护,2010(24):36-38.
- [14] 陈同斌,郑袁明,陈煌,等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. 环境科学,2004(1):117-122.

(上接第744页)

- [4] 傅立国. 中国植物红皮书 稀有濒危植物 第1册[M]. 北京:科学出版社,1979:596-597.
- [5] 张莉,张小平. 国产黄连属植物的研究现状[J]. 安徽师范大学学报:自然科学版,2006(4):368-370.
- [6] 黄骥,裴盛基,王元忠. 云南黄连自然资源及其保护问题的研究[J]. 中草药,2005(1):112-115.
- [7] 汪建云,刘经伦,母其爱,等. 高黎贡山云南黄连形态和种群个体分布格局研究[J]. 亚热带植物科学,2010,39(4):36-39.
- [8] 孙濡泳,李博,诸葛阳,等. 普通生态学[M]. 北京:高等教育出版社,1993:141-147.
- [9] 西南林学院,云南省林业调查规划设计院,云南省林业厅. 高黎贡山国

- 家自然保护区[M]. 北京:中国林业出版社,1995:3-49.
- [10] 李恒,郭辉军,刀志灵,高黎贡山植物[M]. 北京:科学出版社,2000:1-1344.
- [11] 董晓东,徐成东,李继红. 苍山珍稀濒危植物的地理分布与区系特征研究[J]. 楚雄师范学院学报,2002(6):36-38.
- [12] 吴征镒. 中国种子植物属的分布区类型[J]. 云南植物研究,1991(sup IV):1-6.
- [13] 陆树刚. 独龙江地区蕨类植物的区系地理研究[J]. 云南植物研究,1992(sup V):99-107.
- [14] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 第1卷[M]. 北京:科学出版社,2004:78-583.