

# 河北、湖北、四川三省畜禽养殖场粪污样品中 硒、钼含量的调查

刘茵茵, 陈大伟, 马丽娜, 蒲俊华, 黄胜海, 葛庆联, 丁红梅, 高玉时\*

(江苏省家禽科学研究所, 扬州 225125)

**摘要:** **目的** 调查河北、湖北、四川三省畜禽养殖场粪污样品中硒、钼的含量。**方法** 采集河北、湖北、四川三省 206 个养殖场的 422 个样品, 干清粪和水泡粪样品经过 65 °C 烘干至恒重后, 粉碎或研磨, 过 0.25 mm 样品筛, 进行微波消解处理后, 赶酸定容至 50 mL 容量瓶中, 用电感耦合等离子质谱仪对硒、钼元素进行测定。污水样直接进行微波消解处理后, 赶酸定容至 50 mL 容量瓶中, 用电感耦合等离子质谱仪对硒、钼元素进行测定。**结果** 3 个省份的猪场、鸡场和牛场的干清粪样品中不同程度的检出了硒或钼的含量; 污水样品和水泡粪样品中均未检出硒和钼的含量。**结论** 河北、四川、湖北三省养猪场、养鸡场和养牛场的粪污再利用过程中可能会对环境造成一定的污染, 应当进行相应处理后再进行利用。

**关键词:** 河北; 湖北; 四川; 畜禽养殖场; 粪污; 硒; 钼

## Investigation on selenium and molybdenum contents in manure samples of livestock and poultry farms in Hebei, Hubei and Sichuan provinces

LIU Yin-Yin, CHEN Da-Wei, MA Li-Na, PU Jun-Hua, HUANG Sheng-Hai,  
GE QING-LIAN, DING Hong-Mei, GAO Yu-Shi\*

(Jiangsu Institute of Poultry Science, Yangzhou 225125, China)

**ABSTRACT: Objective** To investigate the contents of selenium and molybdenum in fecal pollution samples from livestock and poultry farms in Hebei, Hubei and Sichuan provinces. **Methods** Totally 422 samples from 206 farms in Hebei, Hubei and Sichuan provinces were collected. The dried manure and blisters were dried at 65 °C to constant weight, crushed or ground, passed through a 0.25 mm sample sieve, and subjected to microwave digestion. The acid was adjusted to a 50 mL volumetric flask, and the selenium and molybdenum elements were measured by an inductively coupled plasma mass spectrometry. After the sewage sample was directly subjected to microwave digestion treatment, the acid was adjusted to a 50 mL volumetric flask, and the selenium and molybdenum elements were measured by an inductively coupled plasma mass spectrometry. **Result** Selenium or molybdenum content was detected in different degrees of dry and dung samples from pig farms, chicken farms and cattle farms in three provinces. Selenium and molybdenum were not detected in both sewage samples and hydrous samples. **Conclusion** The recycling process of manure from pig farms, chicken farms and cattle farms in Hebei, Sichuan and Hubei provinces may cause some pollution to the environment, it should be treated accordingly before being used.

基金项目: 扬州市社会发展面上项目(YZ2017081)

Fund: Supported by Yangzhou Social Development project (2017YZ2017081)

\*通讯作者: 高玉时, 博士, 研究员, 主要研究方向为禽产品质量与安全生产。E-mail: gaoy100@sina.com

\*Corresponding author: GAO Yu-Shi, Ph.D, Professor, Jiangsu Institute of Poultry Science, Yangzhou 225125, China. E-mail: gaoy100@sina.com



表 2 湖北地区粪污样品具体数量  
Table 2 Specific quantity of manure samples in Hubei

样品名称	生猪(年存栏量)/头			奶牛(年存栏量)/头		肉牛(年存栏量)/头		蛋鸡(年存栏量)/只		肉鸡(年存栏量)/只	
	50-500	500-5000	5000 以上	100-500	500 以上	10-100	100 以上	500-10000	10000	2000-50000	50000 以上
干清粪	4	9	27	1	1	4	4	4	4	4	4
污水	4	9	27	1	1	4	4	0	0	0	0
水泡粪	0	3	9	0	0	0	0	0	0	0	0

表 3 四川地区粪污样品具体数量  
Table 3 Specific quantity of manure samples in Sichuan

样品名称	生猪(年存栏量)/头			奶牛(年存栏量)/头		肉牛(年存栏量)/头		蛋鸡(年存栏量)/只		肉鸡(年存栏量)/只	
	50-500	500-5000	5000 以上	100-500	500 以上	10-100	100 以上	500-10000	10000	2000-50000	50000 以上
干清粪	4	7	27	1	1	4	4	4	4	4	4
污水	4	7	27	1	1	4	4	0	0	0	0
水泡粪	0	5	9	0	0	0	0	0	0	0	0

### 2.3 实验方法

本试验主要采取实地采样和实验室分析相结合的方法;对河北、四川、湖北三地的生猪、奶牛、肉牛、蛋鸡和肉鸡的固体粪便、污水和粪水混合物样品中微量元素钼、硒进行研究。

#### 2.3.1 样品采集

干清粪便的采集:从畜舍清理出来的新鲜粪便采用梅花状采集不少于 5 个点的粪便,进行混合均匀后再采集 1 个样品,样品重量不少于 500 g,将多点采集的粪便放入样品混合盆中,用四分法缩分 2~3 次至 1 kg 样品置于 2 个密闭袋中冷藏保存。

污水样品的采集:1 h 内分 3 次在畜舍排污口采样,每次采集样品量 1 L,3 次样品混合均匀后,取 500 mL 样品 1 个。

水泡粪:在所选舍对角线选择不少于 3 个漏缝地板均匀搅拌的样品后再取样

#### 2.3.2 样品制备

干清粪和水泡粪样品:样品经 65 °C 烘干至恒重后,粉碎或研磨,过 0.25 mm 样品筛。

污水样品:无需制样,直接测定。

准确称样 0.4 g(精确到 0.001 g),置于消解罐内胆中,加入 4 mL 硝酸和 1 mL 过氧化氢,轻微摇晃浸润样品,拧紧瓶盖后,于 1600 W 下升温:初温室温,5 min 内匀速升温至 120 °C,保持 2 min,然后 5 min 内匀速升温至 160 °C,保持 5 min,再匀速升温至 180 °C,保持 5 min,然后匀速升温至 190 °C,保持 35 min。冷却后,转移消解液于 50 mL 容量瓶中,冲洗消解罐并将洗涤液转移至容量瓶中,用水定容,混匀,静置备用。

#### 2.3.3 测定方法

标准量取硝酸溶液,添加适量标准工作溶液使其浓度分别为 0、2、10、20、50 µg/L 的混合标准溶液,供电感

耦合等离子体质谱测定。在先加入内标以混合标准溶液浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

用调谐液调节仪器的灵敏度、氧化物与双电荷干扰等指标,以满足测试的要求。待仪器稳定后,将测试液引入等离子体质谱,在线加入内标,得到个待测元素及内标元素的信号基数,根据待测元素与内标元素的强度比值,得到校正后的各待测元素的信号计数,由标准曲线查得样品中各元素的质量浓度。超过线性范围则应用硝酸溶液稀释后在进行样品分析。每个样品都有 1 个平行样,每进 10 个样品即插入 1 个 10 µg/L 的混合标准溶液,误差以不大于 10% 为准,超过即重新制作标准曲线再进行样品分析。

#### 2.3.4 仪器条件

功率(RF power): 1250 w-1600 W; 采样深度(sampling depth): 8.0 mm; 载气流速(carrier-gas flow): 0.95 L/min; 样品提升速率(sampling rate): 0.15 mL/min。

## 3 结果与分析

如表 4,河北养殖场中蛋鸡、肉鸡、肉牛、生猪场的干清粪中的 Se 含量有不同程度的检出,污水和水泡粪中均未检出。蛋鸡、肉鸡、奶牛、肉牛、生猪场的干清粪中均检出 Mo 元素,但含量不是很高;污水与水泡粪中均未检出。

如表 5,湖北养殖场中蛋鸡、肉鸡、生猪场的干清粪中的 Se 含量有不同程度的检出,污水和水泡粪中均未检出。蛋鸡、肉鸡场的干清粪中均检出 Mo 元素,但含量不是很高;污水与水泡粪中均未检出。

如表 6,四川养殖场中蛋鸡、肉鸡、肉牛、生猪场的干清粪中的 Se 含量有不同程度的检出,污水和水泡粪中均未检出。蛋鸡、肉鸡、肉牛、生猪场的干清粪中均检出 Mo 元素,但含量不是很高;污水与水泡粪中均未检出。

表 4 河北省养鸡场、养猪场和养牛场干清粪、污水及水泡粪中硒和钼的含量( $n=3$ )Table 4 Selenium and molybdenum in dry manure, sewage and blisters in chicken farms, pig farms and cattle farms in Hebei province ( $n=3$ )

指标	干清粪					污水			水泡粪
	蛋鸡	肉鸡	奶牛	肉牛	生猪	奶牛	肉牛	生猪	生猪
Se/(mg/kg)	1.42±0.37	1.26±0.49	0.00±1.52	0.52±0.39	1.39±1.01	0.00±0.29	0.00±0.04	0.00±0.28	0.00±0.00
Mo/(mg/kg)	2.58±0.78	2.37±1.01	0.24±1.20	1.58±0.92	1.50±1.09	0.00±0.43	0.00±0.01	0.00±0.55	0.00±0.00

表 5 湖北省养鸡场、养猪场和养牛场干清粪、污水及水泡粪中硒和钼的含量( $n=3$ )Table 5 Selenium and molybdenum in dry manure, sewage and blisters in chicken farms, pig farms and cattle farms in Hubei province ( $n=3$ )

指标	干清粪					污水			水泡粪
	蛋鸡	肉鸡	奶牛	肉牛	生猪	奶牛	肉牛	生猪	生猪
Se/(mg/kg)	1.18±0.39	1.37±0.38	0.00±0.27	0.00±0.17	0.76±1.35	0.00±0.38	0.00±0.29	0.00±0.27	0.00±0.00
Mo/(mg/kg)	1.61±0.87	1.02±0.66	0.00±0.28	0.00±0.64	0.00±3.34	0.00±0.80	0.00±0.60	0.00±0.57	0.00±0.00

表 6 四川省养鸡场、养猪场和养牛场干清粪、污水及水泡粪中硒和钼的含量( $n=3$ )

Table 6 Selenium and molybdenum in dry manure, sewage and blisters in chicken farms, pig farms and cattle farms in Sichuan Province

指标	干清粪					污水			水泡粪
	蛋鸡	肉鸡	奶牛	肉牛	生猪	奶牛	肉牛	生猪	生猪
Se/(mg/kg)	1.51±0.63	1.36±1.11	0.00±0.33	0.67±0.96	1.91±1.42	0.00±0.26	0.00±0.28	0.00±0.31	0.00±0.00
Mo/(mg/kg)	3.36±2.09	2.69±2.50	0.00±1.26	1.78±2.89	2.53±1.19	0.00±0.33	0.00±0.33	0.00±0.39	0.00±0.01

通过以上结果可以看出, 硒和钼在干清粪样品中都有不同程度的检出, 但是数值均不是很高, 这也可以说明在饲养畜禽时饲料中或饮水中添加了一定量的硒和钼, 有一部分添加的硒、钼未被动物吸收, 从而通过粪便方式排出了体外。污水样品和水泡粪样品中均未检出硒和钼的含量, 我们认为由于本地区水中未含有硒、钼这两种元素, 本身粪便中的含量也不是很高, 当粪便与水接触后经过了一定的稀释, 因此污水样品和水泡粪中对硒和钼两种元素并未检出。

#### 4 结论与讨论

我国目前还尚未制定关于畜禽饲料中添加硒和钼的国家卫生标准。赵华成等<sup>[10]</sup>的文章中提到饲料中钼的含量一般在 2~5 mg/kg, 屈键<sup>[11]</sup>的研究表明, 日粮中钼添加到 2.4 mg/kg 时, 可显著促进反刍动物的生长; 但是考虑到钼与铜之间在代谢上存在明显的拮抗作用, 因此郭云霞等<sup>[12]</sup>的研究表明一般饲料的含钼量为 1~3 mg/kg。王素芳等<sup>[13]</sup>的研究表明钼在我国大陆地区土壤中的平均含量为 1.2 mg/kg, 贾婷等<sup>[14]</sup>的研究表明土壤中钼的安全值不高于 4.51 mg/kg。本实验中河北省蛋鸡、肉鸡、奶牛、肉牛、生猪干清粪中的 Mo 含量分别为 2.58±0.78、2.37±1.01、0.24±1.20、1.58±0.92、1.50±1.09 mg/kg; 将其与一般饲料

中的钼含量相比可知, 蛋鸡与肉鸡粪污中的钼含量相对较高, 有些含量高于饲料中的含量; 与土壤中钼含量相比, 只有奶牛粪污中的含量低于土壤中的含量, 其余都不同程度的高于土壤中钼的含量, 但与土壤中钼的安全值比较来看, 虽然都不高于此安全值, 但是肉鸡与蛋鸡粪污中的钼含量已经比较接近安全值, 这种情况下的粪污样品直接排放入环境中, 对环境多少是有影响的。湖北省蛋鸡、肉鸡、奶牛、肉牛、生猪干清粪中的 Mo 含量分别为 1.61±0.87、1.02±0.66、0.00±0.28、0.00±0.64、0.00±3.34 mg/kg; 湖北省的几类养殖场中粪污钼含量与一般饲料中钼含量相比或与土壤中平均含量或安全含量相比都要低, 因此我们认为其对环境不会造成影响。四川省蛋鸡、肉鸡、奶牛、肉牛、生猪干清粪中的 Mo 含量分别为 3.36±2.09、2.69±2.50、0.00±1.26、1.78±2.89、2.53±1.19 mg/kg; 将其与一般饲料中的钼含量相比可知, 蛋鸡、肉鸡、肉牛和生猪粪污中的钼含量相对较高, 有些含量高于饲料中的含量; 与土壤中钼含量相比, 只有奶牛粪污中的含量低于土壤中的含量, 其余都不同程度的高于土壤中钼的含量, 但与土壤中钼的安全值比较来看, 虽然都不高于此安全值, 但是肉鸡、蛋鸡和生猪粪污中的钼含量已经比较接近安全值, 这种情况下的粪污样品直接排放入环境中, 对环境多少是有影响的。

柳凤翔等<sup>[15]</sup>的文章中提到我国规定蛋鸡、种鸡和肉用

鸡的硒需要量为 0.1 mg/kg, 奶牛中硒的安全量是 5 mg/kg, 肉牛为 8.5 mg/kg, 猪饲料中硒的安全水平是 5~8 mg/kg。世界卫生组织设定的饮用水中硒的浓度不可超过 40 g/L<sup>[16-17]</sup>。本实验中河北省蛋鸡、肉鸡、奶牛、肉牛、生猪干清粪中的 Se 含量分别为 1.42±0.37、1.26±0.49、0.00±1.52、0.52±0.39、1.39±1.01 mg/kg; 将其分别与鸡、牛、猪所需硒的含量相比较, 只有蛋鸡和肉鸡的含量是高于饲料中所需的硒含量, 而与饮水中硒的浓度相比, 所有的含量都远低于安全值, 因此可以认为这些粪污中的硒含量对环境是会产生危害的。湖北省蛋鸡、肉鸡、奶牛、肉牛、生猪干清粪中的 Se 含量分别为 1.18±0.39、1.37±0.38、0.00±0.27、0.00±0.17、0.76±1.35 mg/kg; 将其分别与鸡、牛、猪所需硒的含量相比较, 只有蛋鸡和肉鸡的含量是高于饲料中所需的硒含量, 而与饮水中硒的浓度相比, 所有的含量都远低于安全值, 因此可以认为这些粪污中的硒含量对环境是会产生危害的。四川省蛋鸡、肉鸡、奶牛、肉牛、生猪干清粪中的 Se 含量分别为 1.51±0.63、1.36±1.11、0.00±0.33、0.67±0.96、1.97±1.42 mg/kg; 将其分别与鸡、牛、猪所需硒的含量相比较, 只有蛋鸡和肉鸡的含量是高于饲料中所需的硒含量, 而与饮水中硒的浓度相比, 所有的含量都远低于安全值, 因此可以认为这些粪污中的硒含量对环境是会产生危害的。

本研究表明, 河北、四川、湖北三省养猪场, 养鸡场和养殖场的粪污中干清粪样品中都会不同程度的含有 Se、Mo 元素, Mo 元素在河北的蛋鸡、肉鸡养殖场和四川的蛋鸡、肉鸡及生猪养殖场中的含量与土壤中钼含量的安全值比较接近, 因此这些粪污再利用过程中可能会对环境造成一定的污染, 应当对其进行相应处理后再进行利用。污水和水泡粪中由于水的稀释都未检出这两种元素。由此可看出这 2 种元素在这些地区粪污污染物中不是最主要的成分; 粪污再利用过程中它们可能带来的危害也不是最主要的, 但是通过钼元素在河北及四川地区有些养殖场中的含量较高这一情况来看, 也不能放松对这两种元素的监督与管理。

综上所述, 钼元素在河北及四川的蛋鸡、肉鸡和生猪养殖场的粪污样中的含量对环境还是有一定的危害; 虽然在本实验中这三省的几类养殖场的粪污样品中的硒含量并未对环境造成威胁, 但由于目前我国在饲料卫生标准中并未对硒、钼的添加量有明确的规定, 在环境中也没有相应的标准或法律法规对其进行限制, 所以并不能排除其它地区粪污的硒、钼对环境所造成的危害不严重, 因此今后应当在以下几方面加强管理:

(1) 应当加快建立全面的监控体系, 加大对各类重金属污染物的调查摸排, 并完善相关的法律法规。

(2) 从源头上控制重金属用量, 使畜禽养殖企业在饲料添加剂的使用过程中更加规范化和标准化, 发展生态型畜禽养殖业。

(3) 应当大力推广有效的畜禽粪便处理技术, 在满足对常规污染物的处理效果的同时, 优化工艺来提高对重金属污染物的消减效果。

## 参考文献

- [1] 李振华. 畜禽养殖污染的环境问题分析[J]. 内蒙古农业科技, 2019, (1): 77-78.  
Li ZH. Analysis of environmental problems caused by livestock and poultry breeding [J]. Inner Mongol Agric Sci Technol, 2019, (1): 77-78.
- [2] 邓华阳, 吴燕梅, 陈孟男, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定畜禽粪便中 8 种金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(3): 745-749.  
Deng HY, Wu YM, Chen MN, et al. Determination of 8 metal elements in livestock and poultry manure by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(3): 745-749.
- [3] 王晓燕, 陈家厚, 李晓梅. 氢化物发生原子吸收光谱法测定畜禽产品中的硒含量[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2009, (5): 71-72.  
Wang XY, Chen JH, Li XM. Determination of selenium in livestock and poultry products by hydride generation atomic absorption spectrometry [J]. Heilongjiang Anim Sci Vet Med, 2009, (5): 71-72.
- [4] 南占东, 赵静, 李晓婷, 等. 富有机硒鸡蛋的研制[J]. 现代农业科技, 2018, (10): 251-255.  
Nan ZD, Zhao J, Li XT, et al. Development of organic selenium-enriched eggs [J]. Mod Agric Sci Technol, 2018, (10): 251-255.
- [5] 罗毅, 戴晋军. 富硒鸡蛋的研究进展[J]. 中国牧业通讯, 2017, (7): 26-27.  
Luo Y, Dai JJ. Research progress on selenium-enriched eggs [J]. China Anim Husb Bull, 2017, (7): 26-27.
- [6] 吴俐, 汤葆莎, 沈恒胜, 等. 含硒饮水生产富硒鸡蛋的技术及安全性分析[J]. 福建农业大学学报, 2014, 29(9): 826-831.  
Wu L, Tang BS, Shen HS, et al. Technical and safety analysis of selenium-enriched eggs produced by selenium-containing drinking water [J]. J Fujian Agric Forest Univ, 2014, 29(9): 826-831.
- [7] 王慧, 黄美州, 王胜义, 等. 微量元素硒、铜、锌在饲料添加应用中存在的问题与对策[J]. 畜牧与兽医, 2015, 47(8): 123-126.  
Wang H, Huang MZ, Wang SY, et al. Problems and countermeasures of trace element selenium, copper and zinc in feed application [J]. Anim Husb Vet Med, 2015, 47(8): 123-126.
- [8] 周学辉, 张力, 苗小林, 等. 青海海南州土-草-畜系统中钼、硒的季节变化研究[J]. 中国草食动物, 2006, 26(6): 6-8.  
Zhou XH, Zhang L, Miao XL, et al. Seasonal variation of molybdenum and selenium in the soil-grass-animal system of Hainan prefecture, Qinghai province [J]. China Herb, 2006, 26(6): 6-8.
- [9] 樊璞. 钼、镉环境污染对牛、猪、鸭的危害调查[J]. 中国兽医科技, 1988, (2): 20-22.  
Fan P. Investigation on the harm of environmental pollution of molybdenum and cadmium to cattle, pigs and ducks [J]. Chin J Vet Sci Technol, 1988, (2): 20-22.
- [10] 赵华成, 孙建义, 许梓荣. 微量元素钼的营养研究进展[J]. 中国饲料, 2002, (23): 11-13.  
Zhao HC, Sun JY, Xu ZR. Advances in nutrition research of trace element molybdenum [J]. Chin Feed, 2002, (23): 11-13.
- [11] 屈键. 动物营养中必需微量元素——钼[J]. 饲料研究, 2000, (6):

- 16–19.  
Qu J. Essential trace elements in animal nutrition – molybdenum [J]. *Feed Res*, 2000, (6): 16–19.
- [12] 郭云霞, 黄仁录. 微量元素钼在畜禽生产中的应用[J]. *中国饲料*, 2005, (8): 32–34.  
Guo YX, Huang RL. Application of trace element molybdenum in livestock and poultry production [J]. *Chin Feed*, 2005, (8): 32–34.
- [13] 王素芳, 贺铭. 我国土壤中钼、钨的环境背景值及分布规律[J]. *土壤通报*, 1991, 22(6): 252–253.  
Wang SF, He M. Environmental background values and distribution of molybdenum and tungsten in soils of China [J]. *Chin J Soil Sci*, 1991, 22(6): 252–253.
- [14] 贾婷, 贾洋洋, 余淑娟, 等. 闽东某钼矿周边农田土壤钼和重金属的污染状况[J]. *中国环境监测*, 2015, 31(1): 45–49.  
Jia T, Jia YY, Yu SJ, *et al.* Pollution of molybdenum and heavy metals in farmland soil around a molybdenum mine in eastern Fujian [J]. *Environ Monitor China*, 2015, 31(1): 45–49.
- [15] 柳凤翔, 蒋玉国. 硒在饲料中的安全添加量及补硒方法[J]. *饲料与畜牧*, 1997, 1: 22–23.  
Liu FX, Jiang YG. Safe addition amount of selenium in feed and method for selenium supplementation [J]. *Feed Anim Husb*, 1997, 1: 22–23.
- [16] 黄树杰. 硒的环境污染特征及其防控技术[J]. *再生资源与循环经济*, 2017, 10(4): 30–33.  
Huang SJ. Environmental pollution characteristics of selenium and its prevention and control technology [J]. *Recycl Res Cycl Econ*, 2017, 10(4): 30–33.
- [17] World Health Organization. Selenium in drinking-water [R]. Geneva: WHO, 2011.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



刘茵茵, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为禽产品质量与安全生产。  
E-mail: 114814338@qq.com



高玉时, 博士, 研究员, 主要研究方向为禽产品质量与安全生产。  
E-mail: gaoy100@sina.com