

## 养殖排放农药和抗生素在红树林 区中残留的初步研究

周如琼<sup>1,2</sup>, 范航清<sup>1,2\*</sup>, 何斌源<sup>1,2</sup>

(1. 广西大学 林学院, 南宁 530001; 2. 广西科学院 广西红树林研究中心, 广西 北海 536000)

**摘要:** 广西北海大冠沙红树林区是养殖废水的排放地, 该文报道 2008 年 10 月农药和抗生素在该林区红树林滩、沙滩和潮沟三类生境的残留水、沉积物和底栖动物中的分布与含量。通过对 103 种农药和 22 种抗生素检测, 发现该林区有 16 种农药, 4 种抗生素, 其中甲氰菊酯、仲丁威和醚菌酯是主要的污染农药。在残留水中检出 12 种农药, 它们在红树林滩、沙滩和潮沟中的总浓度分别是 42.70、29.63 和 27.41 ng/L。在沉积物中检出 10 种农药, 它们在红树林滩、沙滩和潮沟中的总浓度分别是 7.90、6.70 和 7.29  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ 。在底栖动物体内检出 4 种农药和 3 种抗生素。分析表明, 红树林滩(残留水和沉积物)比底栖动物更易受到养殖废水的污染, 底栖动物对抗生素的富集能力似乎高于对农药的富集能力, 生境间污染相似度高于样品间的污染相似度。

**关键词:** 红树林; 养殖污水; 农药; 抗生素; 污染

中图分类号: Q178; S859.79 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2010)06-0776-05

## Residues of pesticides and antibiotics in a mangrove area suffering aquaculture drainages

ZHOU Ru-Qiong<sup>1,2</sup>, FAN Hang-Qing<sup>1,2\*</sup>, HE Bin-Yuan<sup>1,2</sup>

(1. College of Forestry, Guangxi University, Nanning 530001, China; 2. Guangxi Mangrove Research Center, Guangxi Academy of Sciences, Beihai 536000, China)

**Abstract:** This paper reports the distributions and contents of pesticides and antibiotics in the samples of residual waters during low tide, sediments and benthos that were collected in October 2008 at three habitats of mangrove, creek and sand beach situated at Daguansha, Beihai, Guangxi, where the fish farming sewage was discharged. Among the 103 pesticides and 22 antibiotics tested, 16 pesticides and 4 antibiotics were found in Daguansha mangrove area with the major pesticides of Fenprothrin, Fenobucarb and Kresoxim methyl. For the residual waters, twelve pesticides were tested in total contents of 42.70, 29.63 and 27.41 ng/L at the habitats of mangrove, sand beach and creek respectively. As for the sediments, ten pesticides were tested in total contents of 7.90, 6.70 and 7.29  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$  at the habitats of mangrove beach, sand beach and creek respectively. Only four pesticides and three antibiotics were detectable in the benthos. It was showed that mangrove beach (residual water and sediment) was easier polluted by aquaculture drainages than benthos, the benthos enriching capacity seemed higher for antibiotic than for pesticide, and habitats pollution similarity was higher than samples pollution similarity.

**Key words:** mangrove; aquaculture drainage; pesticides; antibiotics; pollution

收稿日期: 2010-06-10 修回日期: 2010-11-04

基金项目: 国家自然科学基金(4067050); 广西北部湾基础研究重大专项(2010GXNSFE013002); 广西大学引进人才项目(2008)[Supported by National Natural Science Foundation of China(4067050); Major Project in Basic Research of Beibu Gulf of Guangxi(2010GXNSFE013002); Talent Introduction Program of Guangxi University(4067050)]

作者简介: 周如琼(1984-), 女, 广西桂林人, 硕士, 主要从事湿地生态学研究, (E-mail)jsjs11@163.com.

\*通讯作者(Author for correspondence): 范航清(1964-), 男, 博士, 研究员, 联合国环境署全球环境基金(UNEP/GEF)中国红树林专题首席专家, 中央直接联系高级专家, 长期从事红树林、海草、盐沼和滨海植物海陆过渡带生态学研究, E-mail: fanhq666@126.com.

红树林生态系统是位于海陆交错带的典型海洋生态系统,在维持海湾河口生态系统的稳定和平衡中发挥着重要作用(陈桂珠,1991)。海水养殖的迅猛发展,导致大量含有农药和抗生素的养殖废水直接排放到环境中,致使养殖生态环境逐趋恶化(柯才焕等,2001)。位于海陆过渡带的红树林生态系统是携带农药和抗生素的养殖废水进入海洋环境的一道天然屏障,农药和抗生素在红树林生境中的残留会影响生态系统的健康水平,因此受到国内外的关注。国内外有关环境中农药和抗生素污染的研究较多(Samuelsen 等,1992; Halvor 等,1995; 张慧敏等,2008),而有关红树林区农药和抗生素污染的研究只有九龙江口红树林区有机氯农药分布(林鹏等,1994)和多环芳烃污染(陆志强等,2007),以及印度红树林多氯联苯分布(Andre 等,2009)等少量报道。本文探索性研究了广西北海市大冠沙养殖污染中农药和抗生素在红树林、沙滩和潮沟三类生境的残留水、沉积物及底栖动物中的残留,为进一步的研究和生态系统健康评价提供基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究地点概况

本研究于2008年10月(养殖污水排放期)在广西北海市东海岸的红树林区进行。北海市东海岸的红树林发育在冯家江口—大冠沙—西村港的海岸,现有红树林岸线5.7 km,红树林面积约140 hm<sup>2</sup>,林带平均宽度245 m。该地的红树林为典型的沙滩白骨壤(*Avicennia marina*)红树林,白骨壤群落平均高度1.13 m,平均密度0.35 ind/m<sup>2</sup>(范航清等,2000)。红树林岸线的陆域全部为海水养殖区,养殖面积约733 hm<sup>2</sup>(在GIS上测量),主要养殖品种是凡纳滨对虾(*Penaeus Vannamei*)和罗非鱼(*Tilapia* spp.),养殖污水未经过任何处理通过闸门直接排到红树林生境,并通过潮沟进入近海。

### 1.2 样地设置

取样样地设于广西北海大冠沙(位于21°25' N, 109°13' E)养殖废水重要排放口外的红树林区(图1),按红树林滩(M1~M3),潮沟(C1~C4)和沙滩(B1、B2)三类生境进行采样。除了红树林生境的样地间隔为100 m外,潮沟和沙滩生境相邻样地的间隔均为200 m。退潮时在三类生境合计9个样地分别进行残留水、沉积物和底栖动物的样品采集。

### 1.3 取样方法

退潮时在各样地挖掘一小坑(5~10 cm深),用广口玻璃瓶装取约500 mL的土壤渗出水作为残留水样。每样地多点采集0~10 cm深的表土,混合后(约500 g)作为该样地的沉积物样品。石磺(*Onchidium verruculatum*)是大冠沙红树林林下滩涂的常见种。长腕和尚蟹(*Mictyris longicarpus*)和曲畸心蛤(*Anomalocardia flexuosa*)是大冠沙红树林外沙滩的优势种,其中曲畸心蛤还是当地的重要经济动物。本文以这三种动物来代表软体动物、蟹类和贝类,探讨农药和抗生素在底栖动物体中的残留。各样地的底栖动物采样量为每种500 g。所有样品在当天置于实验室冰箱低温保存,样品送检采用泡沫箱加冰瓶(矿泉水瓶盛水制冰而成)的低温运输方法。

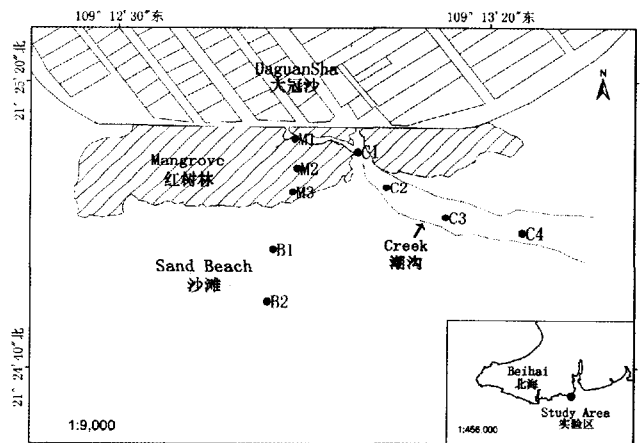


图1 广西北海市大冠沙红树林区农药和抗生素采样站位图

Fig. 1 Sampling stations for pesticides and antibiotics in Daguansha mangrove area, Beihai, Guangxi

M. 红树林; B. 沙滩; C. 潮沟。下同。

M. Mangrove; B. Sand beach; C. Creek. The same below.

### 1.4 测定方法

农药和抗生素含量测定在厦门大学环境科学研究中心进行。采用气相色谱—质谱联用仪和超高效液相色谱—质谱联用仪对103种农药和22种抗生素进行了检测。为了讨论不同样品间、不同生境间的农药污染的差别,本文定义的“污染相似度”(Pollution similarity, PS)的计算公式如下:  $PS(\%) = C \times 100 / (A + B)$ 。式中A, A样品或生境中的农药数; B, B样品或生境中的农药数; C, A和B样品或生境共有的农药数。

## 2 结果

### 2.1 残留水中农药和抗生素的数量与含量

在广西北海大冠沙红树林区的残留水中检出

12种农药和1种抗生素(表1)。抗生素仅在潮沟的C4样地检出氯霉素一种,浓度为24.3 ng/L。各种农药在退潮后的土壤残留水中的浓度波动在0.10~26.78 ng/L之间。含量最大的农药是甲氰菊酯,在每个样地均有分布,在红树林滩、沙滩和潮沟中的

表1 广西北海大冠沙红树林区残留水中检出的农药、抗生素及其含量 (ng/L)

Table 1 Agents and contents of pesticides and antibiotics in residual waters tested at Daguansha mangrove site, Beihai, Guangxi

农药和抗生素 Pesticide and antibiotic	检测限 MDL	M 1	M 2	M 3	M 平均值 Mean	B 1	B 2	B 平均值 Mean	C 1	C 2	C 3	C 4	C 平均值 Mean
腐霉利 Procyimidone	1.9	20.60	—	—	6.87	—	16.38	8.19	—	—	5.11	—	1.28
异菌脲 Iprodione	4.2	11.57	—	—	3.86	—	14.65	7.33	—	—	—	—	—
仲丁威 Fenobucarb	0.8	5.94	—	19.3	8.41	8.05	6.06	7.06	6.48	13.75	—	16.01	9.06
抗蚜威 Pirimicarb	1.5	—	—	1.98	0.66	—	—	—	—	—	—	—	—
灭多威 Methomyl	0.1	—	2.65	—	0.88	—	—	—	0.60	—	—	—	0.15
茚虫威 I-oxacarb	0.2	—	21.95	—	7.32	—	—	—	1.15	—	—	—	0.29
联苯菊酯 Bifenthrin	2.9	—	—	4.8	1.60	—	—	—	—	—	—	—	—
甲氰菊酯 Fenpropathrin	3.7	3.67	5.16	26.78	11.87	6.17	7.07	6.62	7.53	17.45	14.87	15.23	13.77
啉螨酯 Fenpyroximate	0.1	—	0.1	0.35	0.15	—	—	—	0.2	—	—	—	0.05
啉虫脲 Acetamiprid	0.2	—	2.15	—	0.72	—	—	—	—	—	—	—	—
氟虫脲 Flufenoxuron	0.1	—	—	—	—	—	—	—	0.25	—	—	—	0.06
甲氧虫酰肼 Methoxyfenozide	0.1	—	—	—	—	—	—	—	11.00	—	—	—	2.75
合计 Total					42.70			29.63					27.41
氯霉素 Chloramphenicol												24.3	6.07

注:“—”表示低于方法检测限(MDL)或未检出(ND)

Note:“—”means the content is under minimum detectable limit(MDL)or not detected(ND)

表2 广西北海大冠沙红树林区沉积物中的农药及其含量 ( $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ )

Table 2 Agents and contents of pesticides in the sediments tested in Daguansha mangrove area, Beihai, Guangxi

农药和抗生素 Pesticide and antibiotic	检测限 MDL	M 1	M 2	M 3	M 平均值 Mean	B 1	B 2	B 平均值 Mean	C 1	C 2	C 3	C 4	C 平均值 Mean
p,p'-DDT	0.13	—	6.92	1.96	2.96	—	—	—	—	—	—	0.27	0.07
仲丁威	0.07	0.81	1.48	1.10	1.13	0.75	2.17	1.46	1.34	0.81	1.99	1.42	1.39
灭多威	0.01	/	0.04	—	0.01	/	0.15	0.08	—	—	0.04	0.02	0.02
茚虫威	0.01	/	0.07	—	0.02	/	0.09	0.05	—	—	0.22	0.15	0.09
联苯菊酯	0.31	—	0.82	—	0.27	—	—	—	—	—	—	—	0.00
甲氰菊酯	0.38	2.59	0.73	2.08	1.80	3.51	3.57	3.54	3.39	6.43	4.21	5.1	4.78
醚菌酯 Kresoximmethyl	0.26	2.66	0.74	—	1.70	2.67	0.46	1.57	1.89	1	0.45	0.37	0.93
啉菌环胺 Cyprodinil	0.01	/	0.03	—	0.01	/	—	—	—	—	—	0.02	0.01
啉螨酯	0.01	/	—	—	—	/	0.01	0.01	—	—	—	0.01	0.00
氟虫脲	0.01	/	—	—	—	/	0.02	0.01	—	—	0.01	0.01	0.01
合计 Total					7.90			6.70					7.29

注:“—”表示低于方法检测限(MDL)或未检出(ND);“/”表示方法开发时,回收率不合格,未纳入样品检测分析。下同。

Note:“—” means the content is under minimum detectable limit(MDL)or not detected(ND);“/”means the sample was not bring in test when recovery unqualified on method of development. The same below.

平均浓度分别是11.87、6.62和13.77 ng/L;其次为仲丁威,除M2和C3两个样地没有分布外,其余样地均有分布,在红树林滩、沙滩和潮沟中的平均浓度分别是8.41、7.06和9.06 ng/L。从12种农药的合计浓度上看,红树林滩、沙滩和潮沟残留水中的农药总浓度分别是42.70、29.63和27.41 ng/L,平均33.25 ng/L。

### 2.2 沉积物中农药和抗生素的数量与含量

北海大冠沙沉积物样品中共检出10种农药,未检出抗生素(表2)。沉积物中各种农药的含量波动于0.01~6.92  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ 之间。其中,仲丁威、甲氰菊酯和醚菌酯在各类生境中普遍存在,它们在红树林滩、沙滩和潮沟三类生境中的平均浓度分别是:仲丁威1.13、1.46和1.39  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ ;甲氰菊

酯 1.80、3.54 和 4.78  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ ; 醚菌酯 1.70、1.57 和 0.93  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ 。从 10 种农药的合计浓度上看, 红树林滩、沙滩和潮沟沉积物中的农药总浓度分别是 7.90、6.70 和 7.29  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ , 平均 7.31  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ 。

### 2.3 底栖动物体内农药、抗生素的数量与含量

在北海大冠沙区的底栖动物体内检测到 4 种农药和 3 种抗生素(表 3)。红树林滩中仅在石磺体内检测到农药和抗生素, 石磺体内含量最大的农药是 p,p'-DDT, 平均浓度是 5.73  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ , 含量最大的抗生素是环丙沙星, 平均浓度为 1.2  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ 。

DW。沙滩上的长腕和尚蟹体内仅含 p,p'-DDT 一种农药, 平均浓度为 2.6  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ , 曲崎心蛤体内含量最大的农药是甲氰菊酯, 平均浓度是 10.2  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ , 含量最大的抗生素是磺胺甲恶唑, 平均浓度为 3.05  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ 。潮沟中的长腕和尚蟹体内含量最大的农药是甲氰菊酯, 平均浓度是 0.93  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ , 含量最大的抗生素是环丙沙星, 平均浓度为 0.98  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ 。曲崎心蛤体内含量最大的农药是甲氰菊酯, 平均浓度为 1.36  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ , 含量最大的抗生素是环丙沙星, 平均浓度达到 0.68  $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ 。

表 3 广西北海大冠沙底栖动物中检出的农药、抗生素及其含量 ( $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{DW}$ )

Table 3 Agents and contents of pesticides and antibiotics in benthos in Daguansha mangrove area, Beihai, Guangxi

农药和抗生素 Pesticide and antibiotic	检测限 MDL	M2 OV	M Mean of OV	B2 ML	B Mean of ML	B1 AF	B2 AF	B Mean of AF	C1 ML	C2 ML	C Mean of ML	C3 AF	C4 AF	C Mean of AF
p,p'-DDT	1.14	17.2	5.73	5.2	2.6	2.6	—	1.3	—	2.82	0.71	—	—	—
联苯菊酯	2.93	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
甲氰菊酯	3.58	—	—	—	—	4.2	16.2	10.2	3.7	/	0.93	5.42	/	1.36
醚菌酯	2.42	—	—	—	—	3	—	1.5	—	—	—	—	—	—
诺氟沙星 Norfloxacin	2	—	—	—	—	—	—	—	2.4	—	0.6	—	—	—
环丙沙星 Ciprofloxacin	2	3.6	1.2	—	—	—	—	—	3.9	—	0.98	2.7	—	0.68
磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	1	—	—	—	—	6.1	—	3.05	—	—	—	—	—	—

注: 1)OV 石磺 (*Onchidium verruculatum*), ML 长腕和尚蟹 (*Mictyris longicarpus*), AF 曲崎心蛤 (*Anomalocordia flexuosa*)。

## 3 讨论与结论

### 3.1 养殖污水农药与抗生素污染状况

表 1~3 的统计结果表明, 广西北海大冠沙红树林区共检出 16 种农药, 4 种抗生素。甲氰菊酯在红树林滩、沙滩和潮沟三种生境的残留水、沉积物和底栖动物中出现的频率和浓度最高, 为主要的污染农药。仲丁威普遍存在于水体和沉积物中, 醚菌酯则主要存在于沉积物中。甲氰菊酯、仲丁威和醚菌酯是大冠沙红树林区最主要的污染农药。

### 3.2 各生境不同样品农药与抗生素数分布特征

从检出的农药数分布看(图 2), 红树林滩、沙滩和潮沟三个生境都表现为残留水和沉积物的农药数明显大于底栖动物, 而残留水和沉积物之间的农药数接近且无明显分布规律。这说明红树林区的环境(残留水和沉积物)比生物体更易遭受养殖污水的农药污染。农药污染的这一特征与抗生素污染相反: 仅在红树林区环境的潮沟 C4 样地检出氯霉素一种(表 1), 而在生物体中却检出 3 种(表 3)。这意味着红树林底栖动物对抗生素的主动性富集率可能

高于对农药的富集率, 这是否与食物链过程有关有待进一步研究。四环素类等抗生素易富集于沉积物(俞道进等, 2004), 而红树林的沉积物中的微生物种

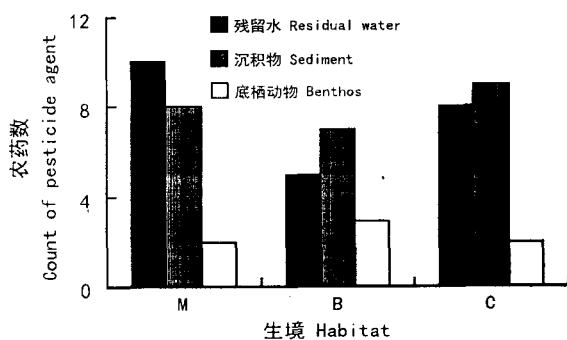


图 2 广西北海大冠沙红树林区三种生境不同样品检出的农药数

Fig. 2 Counts of pesticide agent tested for different samples at three types of habitats at Daguansha mangrove area, Beihai, Guangxi

类丰富且含有能在高盐条件下降解污染物的嗜盐微生物, 能加快对沉积物中抗生素的降解速率和释放速率(龙寒等, 2005), 这可能是沉积物中检测不到抗生素的另一个原因。

### 3.3 不同生境、不同样品间的农药污染相似度

从生境看(表4),农药数为红树林滩(13种) > 潮沟(11种) > 沙滩(10种),潮沟与沙滩的污染相似度最高(75%);从样品看(表4),农药数为残留水(12种) > 沉积物(10种) > 底栖动物(4种),沉积物与底栖动物之间的污染相似度最高(40%)。

表4 广西北海大冠沙红树林区不同样品和生境的农药数与污染相似度(%)

Table 4 Agent counts of pesticide and pollution similarity among various samples and habitats at Daguansha mangrove site, Beihai, Guangxi

生境 Habitat	红树林滩 Mangrove	沙滩 Sand beach	潮沟 Creek	样品 Sample	残留水 Residual water	沉积物 Sediment	底栖动物 Benthos
红树林滩 Mangrove	13			残留水 Residual water	12		
沙滩 Sand beach	9(60%)	11		沉积物 Sediment	6(37.5%)	10	
潮沟 Creek	8(53.3%)	9(75%)	10	底栖动物 Benthos	2(14.3%)	4(40%)	4

滩逐渐降低(范航清等,1993),土壤粘度的提高往往有利于吸附有机污染物。本文在红树林区水体和沉积物中检出的大部分农药并未在生物体内发现,而生物体内检出的抗生素在水体和沉积物中往往未检出,说明红树林生态系统是一个非常复杂的生物地球化学过程。

### 参考文献:

- 陈桂珠. 1991. 研究保护和开发利用红树林生态系统[J]. 生态科学, 1:116-119
- 俞道进, 曾振灵, 陈杖榴. 2004. 四环素类抗生素残留对水生态环境影响的研究进展[J]. 中国兽药学报, 24(5):515-517
- Andrea B, Santosh KS, Mousumi C, et al. 2009. Congener profiles of polychlorinated biphenyls in core sediments of Sunderban mangrove wetland(N. E. India) and their ecotoxicological significance[J]. *Environ Monit Assess*, 153:221-234
- Fan HQ(范航清), Yin Y(尹毅), Huang XD(黄向东), et al. 1993. Interaction of sandy mangrove plants-soil and succession of community in Guangxi(广西沙生红树植物-土壤相互作用及群落演替的研究)[J]. *J Guangxi Academy Sci(广西科学院学报)*, 9(2):1-7
- Fan HQ(范航清), He BY(何斌源), Wei SQ(韦受庆). 2000. Influences of sand dune movement within the coastal mangrove stands on the macrobenthos in situ(海岸红树林地沙丘移动对林内大型底栖动物的影响)[J]. *Acta Ecol Sin(生态学报)*, 20(5):722-727
- Halvor H, John A B, Victor H, et al. 1995. Persistence of antibac-

表4还显示,生境间的污染相似度都高于样品间的污染相似度。生境和样品的污染相似度均预示着:养殖污水中的农药通过水体比较均匀地污染整个红树林区,但更多地存留在沉积物中,进而污染到底栖动物。这很可能与沉积物的粒度有关。大冠沙区沉积物的小颗粒(<0.25 mm)含量从红树林向沙

- terial agents in marine sediments[J]. *Aquaculture*, 133:175-184
- Ke CH(柯才焕), Chen H(陈慧). 2001. On strategy of continuable development in mariculture(海水养殖的可持续发展战略探讨)[J]. *J Fujian Fisheries(福建水产)*, 1:41-50
- Lin P(林鹏), Huang JB(黄建斌). 1994. The distribution and dynamics of organochlorinated pesticides in mangrove area of Jiulongjiang Estuary, Fujian(有机氯农药在九龙江口红树林区的分布及其动态)[J]. *J Xiamen Univ, Nat Sci Edi(厦门大学学报·自然科学版)*, 33(增刊):43-49
- Long H(龙寒), Xiang W(向伟), Zhuang TC(庄铁城), et al. 2005. Microorganism resource of mangrove ecosystems(红树林区微生物资源)[J]. *Chin J Ecol(生态学杂志)*, 24(6):696-702
- Lu ZQ(陆志强), Zheng WJ(郑文教), Ma L(马丽). 2007. Status and assessment of PAHs pollution in surface sediment of mangrove areas in Jiulongjiang Estuary and neighboring harbors(九龙江口及邻近港湾红树林区沉积物中多环芳烃污染现状及评价)[J]. *J Oceanography Taiwan Strait(台湾海峡)*, 26(3):321-326
- Samuelsen OB, Lunestad BT, Husevag B, et al. 1992. Residues of oxolinic acid in wild fauna following medication in fish farms[J]. *Dis Aquat Org*, 12:111-119
- Zhang HM(张慧敏), Zhang MK(章明奎), Gu GP(顾国平). 2008. Residues of tetracyclines in livestock and poultry manures and agricultural soils from north Zhejiang Province(浙北地区畜禽粪便和田间土壤中四环素类抗生素残留)[J]. *J Ecol Rural Environ(生态与农村环境学报)*, 24(3):69-73