J. Lake Sci.(湖泊科学), 2019, **31**(1): 124-133
DOI 10.18307/2019.0112
© 2019 by *Journal of Lake Sciences*

广西青狮潭水库水体喹诺酮类抗生素的分布特征及生态风险评价*

莫苑敏[1,3],黄亮亮[1,2**],王　倩[1],黄　健[3],邓明星[1],邹　琦[1],GUYEN Manhlinh[1],李艳红[1,3]
(1:桂林理工大学环境科学与工程学院,桂林 541004)
(2:桂林理工大学岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心,桂林 541004)
(3:桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室,桂林 541004)

摘　要: 利用高效液相色谱法对桂林市青狮潭水库喹诺酮类抗生素(氧氟沙星(OFX)、诺氟沙星(NOR)、环丙沙星(CIP)、恩诺沙星(ENR))进行监测,并分析其污染来源和生态风险. 结果表明:青狮潭水库水体中氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星的检出浓度范围分别为 50.00~660.13、3.70~5.00、3.49~6.22 和 4.59~6.06 ng/L;与国内河流抗生素浓度水平相比,青狮潭水库水体中喹诺酮类抗生素浓度处于中等偏低水平;青狮潭水库水体喹诺酮类抗生素浓度与水体理化性质的相关性分析表明:NOR 浓度与 pH 相关性极显著、与浊度相关性显著,CIP 浓度与总磷浓度相关性显著,OFX 和 ENR 浓度与理化指标无显著相关性;生态风险评价结果表明青狮潭水库东湖区、西湖区水体中 OFX 存在高风险,NOR、CIP 与 ENR 处于中等风险水平.
关键词: 抗生素;喹诺酮类抗生素;生态风险评价;青狮潭水库

Distribution characteristics and ecological risk assessment of quinolone antibiotics in Qingshitan Reservoir, Guangxi Province

MO Yuanmin[1,3], HUANG Liangliang[1,2**], WANG Qian[1], HUANG Jian[3], DENG Mingxing[1], ZOU Qi[1], GUYEN Manhlinh[1] & LI Yanhong[1,3]
(1: *College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *P.R.China*)
(2: *Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *P.R.China*)
(3: *Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *P.R.China*)

Abstract: The residues of quinolone antibiotics-ofloxacin (OFX), norfloxacin (NOR), ciprofloxacin (CIP) and enrofloxacin (ENR) in Qingshitan Reservoir were detected by high performance liquid chromatography (HPLC). Correlation between the concentrations of antibiotics and physical-chemical properties of water was analyzed, and ecological risk was evaluated by risk quotient method as well. The results showed that the ranges of OFX, NOR, CIP and ENR in Qingshitan Reservoir were 50.00-660.13, 3.70-5.00, 3.49-6.22 and 4.59-6.06 ng/L, which were at the medium level or slightly lower level comparing with the concentrations of antibiotics in domestic rivers. The NOR concentration was significantly correlated with pH and turbidity, and the CIP concentration was significantly correlated with total phosphorus (TP) concentration. While there was no significant correlation between OFX and ENR concentration and all other physicochemical indicators of water. The ecological risk assessment showed that OFX had posed a high risk in the western and eastern areas of Qingshitan Reservoir, while NOR, CIP and ENR were found to pose a moderate risk.
Keywords: Antibiotics; quinolone antibiotics; ecological risk assessment; Qingshitan Reservoir

---

* 国家自然科学基金项目(51509042,51638006)、广西自然科学基金项目(2016GXNFAA380104)、广西科技计划项目(桂科 AD18126018)和广西"八桂学者"岗位专项联合资助. 2018-03-28 收稿;2018-05-22 收修改稿. 莫苑敏(1992~),女,硕士研究生;E-mail:yuanminmo@163.com.
** 通信作者;E-mail: llhuang@glut.edu.cn.

我国不仅是抗生素的生产大国也是抗生素的使用大国[1]. 2013 年,我国 36 种抗生素总使用量达到了 92700 t,包含磺胺类药物(11 种)、四环素类药物(5 种)、喹诺酮类药物(8 种)、大环内酯类药物(5 种)、β-内酰胺类(4 种)、氯霉素(2 种)与林可霉素(1 种),其中约有 53800 t 进入到环境中,给生态环境造成了巨大的压力[2-3]. 其中喹诺酮类抗生素因其具有抗菌谱广、抗菌活性强、与其他抗菌药物无交叉耐药性和毒副作用小等特点,在人类医用、水产养殖业以及兽医药物中广泛使用,用于治疗细菌性疾病[4]. 水环境中抗生素主要来源于医用、农用及制药工业废水. 研究表明,抗生素使用后不会被生物体完全吸收,而是以原药或代谢产物(共轭态、氧化产物、水解产物等)的方式随粪便和尿液排入水环境[5]. 抗生素被大量使用并不断进入地表水,导致其形成"假持久"现象[6],进入地表水中的抗生素通过地表径流或地下渗漏等方式在环境各介质中迁移转化,随食物链或食物网在动植物体内富集,甚至可以通过饮用水再次进入人体,给人类健康造成严重威胁[7]. 另外,抗生素会影响微生物种群数量及水生生物的环境行为,引发次级效应,破坏自然生态平衡[8]. 低浓度的抗生素及其代谢产物在水体中可诱导产生抗性基因[9],对水生生物及人类产生潜在的毒性效应[10].

近年来,我国湖泊水库受到不同程度的抗生素污染[1,11-12]. 例如深圳石岩水库被检测出甲硝唑、头孢氨苄、林肯霉素、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲唑、红霉素、罗红霉素、头孢呋辛等 8 种抗生素,浓度范围是 1.1~68 ng/L[13];河北潘家口水库被检出 4 种氯霉素类抗生素,浓度范围是 0.53~233.35 ng/L[14];大通湖被检出了 4 类 11 种抗生素,包括:磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺二甲嘧啶、甲氧苄氨嘧啶、诺氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、沙拉沙星、四环素、土霉素和金霉素[15];巢湖表层水体也有磺胺类、喹诺酮类和四环素类等抗生素检出[16];黄浦江[17]、太湖[18]、珠江[19]和维多利亚港[20]等亦被检测出有不同程度的抗生素污染. 青狮潭水库作为桂林市的饮用水源地,有关青狮潭水库的研究主要聚焦于水质[21]、径流变化[22]、底泥有机氯农药[23]和重金属残留[24]等方面,有关其抗生素残留的研究尚未开展. 本文以青狮潭水库为研究区域,主要研究该水域内喹诺酮类抗生素(氧氟沙星(OFX)、诺氟沙星(NOR)、环丙沙星(CIP)及恩诺沙星(ENR))浓度及分布特征,并采用相关性分析探讨了水体理化性质与喹诺酮类抗生素浓度的相关性;最后通过风险商值来对青狮潭水库进行生态风险评价,揭示其水体中抗生素的污染现状和风险水平,以期为流域抗生素污染控制提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域

青狮潭水库(25.43° N~25.79° N,110.08° E~110.28° E)位于桂林市西北约 30 km^2的甘棠江上游[21],是桂北地区典型的山溪性大型水库[25],是一种特殊的人工湖泊生态系统[26],库区复杂的水生态环境为鱼类繁衍生息提供必要的栖息地,同时也具有农业灌溉、水产养殖、旅游观光、防洪、漓江旅游补水和发电等功能[27]. 青狮潭水库总面积约 171.7 km^2,其中湖水面积约 30 km^2,陆地面积 141.7 km^2[21]. 随着我国经济社会发展,越来越多水库将成为饮用水水源地,青狮潭水库于 2012 年被广西壮族自治区政府列为饮用水地表水源二级保护区. 青狮潭水库主要分为东湖区和西湖区. 东湖区以兰田乡居民生活为主,西湖区以公平乡以及库区周边的乡镇居民生活为主.

1.2 样品采集

根据青狮潭水库及其主要入库支流的环境与水文特征,本研究共布设了 15 个采样点,其中西湖区 9 个(S1~S9),东湖区 6 个(S10~S15)(图 1). 用不锈钢采水器采集表层水样(0~0.5 m)2 L,采集后立即装入 2 L 棕色玻璃瓶(棕色玻璃瓶预先洗干净并用水样润洗 3 次),并且迅速送回实验室于 4℃冰箱保存,48 h 内完成前处理.

1.3 样品前处理

将 1 L 水样通过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜,收集 500 ml 滤液以 5 ml/min 的速度通过 Oasis water HLB 固相萃取柱(预先用 6 ml 甲醇、6 ml 超纯水活化),萃取后用 6 ml 超纯水淋洗,再对 HLB 柱进行真空干燥 30 min,最后用 6 ml 甲醇洗脱,将洗脱液在室温下用氮气吹扫至干,用甲醇定容至 1 ml,置于 1.5 ml 棕色色谱瓶,待测.

1.4 分析方法

采用便携式水质分析仪(HACH-HQ40D)与浊度仪(HACH-2100Q)现场测定电导率、溶解氧(DO)浓度、

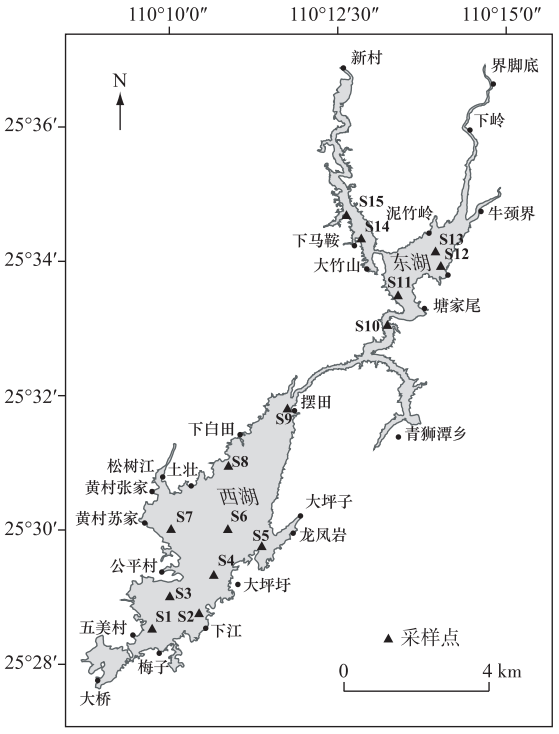


图 1 青狮潭水库采样点分布

Fig.1 Distribution of sampling sites in the Qingshitan Reservoir

pH、水温及浊度等理化指标;并测定总磷(TP)、总氮(TN)和总有机碳(TOC)浓度,其中 TP 浓度采用过硫酸钾-钼酸铵分光光度法(GB11893－1989)测定;TN 浓度采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ636－2012)测定;TOC 浓度采用燃烧氧化-非色散红外线吸收法(HJ501－2009)测定.

仪器:高效液相色谱 Agilent-1260(色谱柱:C18,4.6×150 mm,5 μm);分离条件:流动相:乙腈:0.0067 mol/L 磷酸溶液=15∶85,流速:1 ml/min,进样量:20 μl;检测条件:荧光检测器(发射波长:280 nm,激发波长:450 nm).

1.5 质量保证与控制

采用外标法对样品进行定量分析,线性方程的浓度范围为 0.001~0.2 μg/ml,相关系数 R^2 均大于 0.99. 以水样为基底进行回收率实验,加标浓度为 0.05 和 0.2 μg/ml,每个浓度进行 3 次测定,回收率分别是 79%~90% 和 72%~89%,RSD 均小于 15%,满足定性定量要求[28]. 该方法的检出限和定量限分别为 0.11~0.34 与 0.36~1.13 ng/ml. 高效液相色谱荧光分析法具有灵敏度高、选择性好、重现性好等的特点,并且喹诺酮类药物具有荧光性特征,所以该方法广泛应用于喹诺酮类药物的检测[29],而且还能减少其他物质的干扰.

1.6 生态风险评价

环境中残留的抗生素属于新型有机污染物,其在环境中的浓度较常规污染物低,一般为 ng/L~μg/L 级. 目前,地表水环境中抗生素残留还没有相关的标准予以规范和约束[30]. 风险商值(*RQ*)是国际上最常用的一种表达复合化合物的生态风险方法{方龙飞, 2016 #25;Hokstad, 1985 #26;Jones, 2002 #27}[31-32]. 通过风险商值(*RQ*)评价水体中抗生素生态风险的大小. 根据欧盟技术文件[33]采用以下公式计算 *RQ*:

$$RQ = MEC/PNEC \quad (1)$$

$$PNEC = LC_{50}(EC_{50})/AF \text{ 或 } PNEC = NOEC/AF \quad (2)$$

式中,*MEC* 为实测环境浓度,即药物在环境中的实测质量浓度,ng/L;*PNEC* 为预测无效应浓度,ng/L;LC_{50} 与

EC_{50}分别为半致死质量浓度和半最大效应质量浓度,ng/L;*NOEC* 为最大无效应浓度,ng/L;*AF* 为评价因子[34]. 当采用急性毒性数据 LC_{50}(EC_{50})时,*AF* 取值 1000;当采用慢性毒性 *NOEC* 数据时,*AF* 取 100.

1.7 数据处理

数据用 SPSS 19.0 软件进行统计分析,相关性分析采用 Spearman 统计方法.

2 研究结果

2.1 抗生素浓度水平

青狮潭水库水体 4 种喹诺酮类抗生素 OFX、NOR、CIP 和 ENR 的质量浓度范围分别为 50.00~660.13、3.70~5.00、3.49~6.22 和 4.59~6.06 ng/L(表 1),平均浓度由高至低分别为 OFX>ENR>CIP>NOR(表 1). 西湖区的抗生素总浓度要高于东湖区,并且 OFX、NOR 与 ENR 平均浓度都要高于东湖区,而 CIP 平均浓度与东湖区相当(表 1). 与国内其他地表水体抗生素浓度对比,青狮潭水库喹诺酮类抗生素浓度处于中等偏低水平. 其中 OFX 浓度最高,高于白洋淀、莱州湾、黄浦江与珠江,低于小清河、渤海及维多利亚港;NOR 及 CIP 浓度偏低,仅高于黄浦江;ENR 浓度低,低于大辽河、莱州湾及太湖,高于白洋淀(表 2). 总体而言,OFX 浓度远远高于其余抗生素,平均值达到 105.96 ng/L,其余抗生素浓度低于 6 ng/L,说明该区域 OFX 污染严重.

表 1 青狮潭水库水体中喹诺酮类抗生素浓度

Tab.1 Concentrations of quinolone antibiotics in water of Qingshitan Reservoir

抗生素浓度	东湖区				西湖区				总体			
	OFX	NOR	CIP	ENR	OFX	NOR	CIP	ENR	OFX	NOR	CIP	ENR
平均值/(ng/L)	77.91	4.03	4.66	4.85	123.62	4.47	4.49	5.11	105.96	4.29	4.56	5.00
最大值/(ng/L)	142.97	4.67	5.84	5.51	660.13	5.00	6.22	6.06	660.13	5.00	6.22	6.06
最小值/(ng/L)	53.81	3.70	4.03	4.59	50.00	4.15	3.49	4.81	50.00	3.70	3.49	4.59

表 2 不同区域水体中喹诺酮类抗生素浓度*

Tab.2 Concentrations of quinolone antibiotics in waters of different areas

水域	OFX/(ng/L)	NOR/(ng/L)	CIP/(ng/L)	ENR/(ng/L)	参考文献
大辽河	nd~280	nd~1380	nd~65	nd~17	[35]
渤海	3~5100	32~6800	4.9~390	—	[36]
海河	180	—	130	—	[37]
白洋淀	0.38~32.6	nd~156	nd~60.3	nd~4.42	[38]
莱州湾	nd~45.5	nd~572	nd~346	nd~24.6	[39]
小清河	9.5~1605	nd	nd~56.6	nd	[8]
黄浦江	nd~6.5	nd~2.6	nd~2.7	nd	[17]
太湖	14~474	59~271	18~269	19~229	[18]
珠江	7.1	67.5	—	nd	[19]
维多利亚港	660~6840	14~2290	—	—	[20]
青狮潭	50.0~660.13	3.70~5.00	3.49~6.22	4.59~6.06	本研究

* nd 表示未检测到;—表示未分析.

2.2 抗生素空间分布特征

4 种抗生素在青狮潭水库所有样点的检出率均为 100%(图 2),说明喹诺酮类抗生素广泛分布于青狮潭水库,这可能与周边村民的活动及地表径流有关[33]. OFX 与 ENR 检出浓度最高的是 S4 点,NOR 及 CIP 检出浓度最高的是 S3 点,该点附近有众多鱼塘,造成该现象的原因可能是养殖废水中含有高浓度的抗生素并且未经处理直接排放至库区中. S11 点地处塘家尾出口,OFX 浓度低于 S4 点,高于其他采样点,为 142.97 ng/L;S13 点位于下岭与牛劲界出口,OFX 浓度为 96.79 ng/L;其余采样点 OFX 浓度处于 50~70 ng/L 之间.

采样点 S1 的 NOR 浓度略低于 S3 点,其余采样点 NOR 浓度低于 4.5 ng/L. 采样点 S3 及 S4 作为支流的出口与 S11 点作为东区的出水口,CIP 浓度都比较高,高于 5.4 ng/L,其余采样点低于 5 ng/L. 各采样点的 ENR 浓度介于 4.59 ~6.06 ng/L 之间.

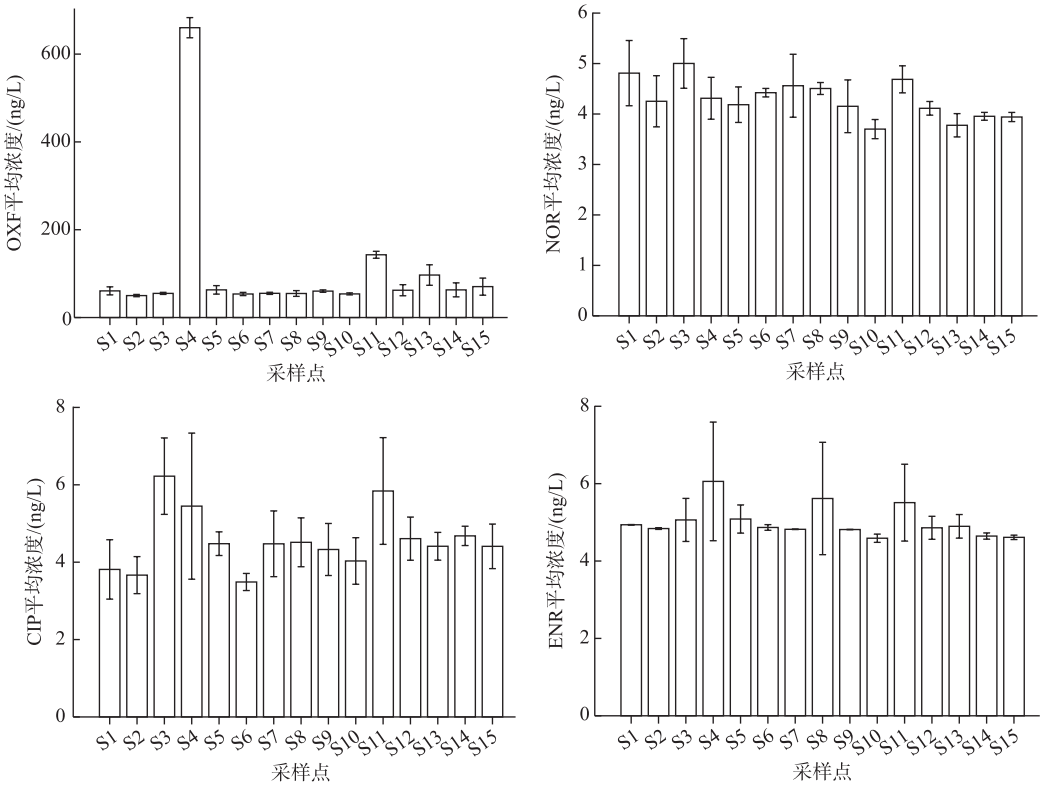


图 2 青狮潭水库各采样点喹诺酮类抗生素浓度

Fig.2 Quinolone antibiotics concentrations of sampling sites in Qingshitan Reservoir

2.3 抗生素与常规指标的相关性分析

青狮潭水库水体理化性质如表 3 所示,其中 TP 浓度范围为 0.005~0.041 mg/L;TOC 最大值出现在 S1 点(11.62 mg/L),最小值出现在 S11 点(1.88 mg/L);TN 浓度的变化范围在 0.036~0.689 mg/L 之间;西湖区的 pH 及电导率均高于东湖区,S3 点测得 pH 最大值,其余采样点 pH 的变化范围在 6.62~8.29 之间,西湖区和湖东区的电导率变化范围分别为 53.43~55.97 和 43.33~48.10 μS/cm;溶解氧浓度、水温及浊度的变化范围分别为 5.45~8.35 mg/L、20.3~24.5℃及 5.03~10.79 NTU(表 3).

喹诺酮类抗生素浓度与水体理化性质相关性分析结果显示:NOR 浓度与 pH 相关性极显著($P<0.01$),与浊度相关性显著($P<0.05$),与其他指标无显著相关关系;CIP 浓度与 TP 浓度相关性显著($P<0.05$),与其他指标无显著相关关系. 该结果表明 pH 与浊度可能是影响 NOR 分布的重要因素,TP 浓度则是影响 CIP 浓度分布的重要因素. OFX、ENR 浓度与所有指标均无显著的相关关系(表 4).

2.4 生态风险评价

风险商值(RQ)被广泛用来评估水环境中抗生素潜在生态风险的大小[40],其中 *PNEC* 值可通过查阅文献或者通过收集急性或慢性毒理学实验数据与评估因子计算得来[8],各抗生素的 *PNEC* 值如表 5 所示. 根据 Hernando 等[40]的研究将风险商值分为 3 个等级:若 $RQ<0.1$,表示污染物对水体中的生物存在低风险,若 $0.1\leqslant RQ<1$,表示污染物对水体中的生物存在中等风险,若 $RQ\geqslant 1$,表明污染物对水体中的生物存在高风险.

表 3 青狮潭水库各采样点水体的理化性质

Tab.3 Water quality parameters of all sampling sites in Qingshitan Reservoir

采样点	TP/(mg/L)	TOC/(mg/L)	TN/(mg/L)	pH	电导率/(μS/cm)	溶解氧/(mg/L)	水温/℃	浊度/NTU
S1	0.021	11.62	0.689	7.65	54.10	6.36	23.6	6.38
S2	0.019	4.85	0.383	7.83	53.73	7.03	23.4	6.78
S3	0.005	7.33	0.183	8.35	53.43	6.88	23.5	6.54
S4	0.016	6.61	0.631	7.85	53.47	5.45	23.3	6.07
S5	0.031	6.18	0.436	8.29	54.40	7.46	23.8	8.23
S6	0.041	3.87	0.186	7.78	54.17	7.35	23.2	5.03
S7	0.024	2.24	0.136	7.83	54.30	7.73	23.2	5.32
S8	0.026	8.40	0.053	7.88	55.07	7.80	22.6	10.79
S9	0.031	3.00	0.058	7.86	55.97	8.35	20.3	6.34
S10	0.015	4.01	0.219	6.80	46.13	6.83	24.5	4.74
S11	0.013	1.88	0.514	6.68	45.57	6.52	23.3	7.61
S12	0.020	2.62	0.086	6.62	45.57	6.87	23.6	5.95
S13	0.021	3.24	0.128	6.70	46.40	7.39	22.8	6.18
S14	0.012	3.82	0.275	6.73	43.33	5.63	23.3	6.77
S15	0.020	4.94	0.036	6.79	48.10	5.45	23.8	8.36

青狮潭水库不同区域抗生素的生态风险评价如表 6 所示. 东湖区与西湖区 OFX 的 *RQ* 值均大于 1,表示 OFX 在东、西湖区均处于高风险等级;东湖区和西湖区 NOR、CIP 和 ENR 的 *RQ* 值均小于 1 且大于 0.1,表明 NOR、CIP 与 ENR 在东湖区和西湖区均处于中等风险等级. 尽管 NOR、CIP 及 ENR 的检出浓度处于低水平,但在生态风险评价中仍存在较大风险,说明这些抗生素在低浓度的情况下也会对水体中的生物产生危害,应给予重视[3].

表 4 青狮潭水库喹诺酮类抗生素与水体理化性质的相关性分析

Tab.4 Correlations between quinolone antibiotics concentrations and water quality parameters from Qingshitan Reservoir

理化因子	OFX	NOR	CIP	ENR
TP	−0.071	0.053	−0.345*	0.111
TOC	−0.097	0.033	0.028	0.146
TN	0.146	0.195	−0.052	0.290
pH	−0.200	0.401**	−0.030	0.187
浊度	−0.120	0.352*	−0.216	0.253
溶解氧	−0.226	0.071	−0.142	0.109
水温	−0.120	−0.206	0.028	−0.094
电导率	0.060	0.181	0.233	0.087

* 表示在 $P<0.05$ 水平(双侧)上显著相关; ** 表示在 $P<0.01$ 水平(双侧)上显著相关.

3 讨论

环境中抗生素主要来自制药废水、医疗废水、养殖废水以及生活污水[5,19,42-43]. 喹诺酮类抗生素被认为是理想的抗菌药物,作为人畜共用抗生素在我国被广泛应用,且大量用于畜禽养殖业[44]. 青狮潭水库喹诺酮类抗生素主要来源于库区周边居民的生活污水以及水产养殖业与畜牧业. 西湖区西侧与公平乡相邻,并且湖体面积要大于东湖区,周围的水产养殖场和畜牧场也多于东湖区,东湖区周缘地势陡峻,湖面窄小,污染源较少[13],这可能是造成西湖区抗生素总浓度高于东湖区的原因. 4 种抗生素中总质量浓度最高的是 OFX,说明青狮潭水库主要的喹诺酮类抗生素是 OFX,这与李嘉等[8]、Jiang 等[17]、武旭跃等[18]、Liang 等[19]的研究结果相似. 其中 OFX 浓度最高的采样点是 S4,S4 点地处公平乡,人口密度高,周边水产养殖业、畜禽养殖场和农田较多,造成该点 OFX 高的原因可能是水产养殖业与畜牧业废水及生活污水中含有高浓度的 OFX,未经处理或者处理不完善而直接排放至库中. OFX 是人兽共用的抗菌类药物,而人禽粪便等常作为有机肥料用于种植农作物[45],青狮潭水库常年雨量丰富[46],粪便等经过雨水冲刷而进入库区中,导致了该点 OFX 浓度高;经过灌溉后的农业用水亦含有高浓度的 OFX,其可通过径流等的方式进入库区中,说明农业废水也可能是造成该现象的原因之一. 总之,水库湖

边抗生素浓度普遍高于湖中心,这是因为湖边水较浅,湖湾多,水体更趋于停滞状态,更易受到岸陆源的污染[13].

表 5 抗生素对应敏感物种的毒理数据

Tab.5 Aquatic toxicity data of quinolone antibiotics to sensitive aquatic species

抗生素	敏感物种	毒性类型	*AF*	*PNEC*/(ng/L)	参考文献
OFX	*Pseudokirchneriella subcapitata*	慢性	100	11.3	[4]
NOR	*Microcystis aeruginosa*	慢性	100	16.0	[41]
CIP	*Microcystis aeruginosa*	急性	1000	5.0	[4]
ENR	*Vibrio fischeri*	急性	1000	28.8	[4]

表 6 青狮潭水库喹诺酮类抗生素的生态风险评价

Tab.6 *RQ* of quinolone antibiotics in different areas of Qingshitan Reservoir

区域	OFX	NOR	CIP	ENR
西湖区	10.94	0.89	0.16	0.32
东湖区	6.89	0.80	0.16	0.30

青狮潭水库除个别采样点外,其余采样点的 TP、TN 与 DO 浓度均达地表水环境质量标准Ⅱ类地表水等级水平. 与陈磊等[21]的研究结果对比,青狮潭水库的水质明显有所提高,这与政府拆除库中网箱和加强农田用药管理有关. 抗生素进入水体后会发生吸附与降解等的生物转化过程,而水体 pH、TP、TN 等的理化性质可能对这些过程产生重要的影响[36]. Golam 等[47]在池塘实验条件下研究抗生素对鱼类肌肉、细菌区系及水质参数的影响. 经过一段时间的观察后,水体的水温、pH 与 DO 浓度等环境因子呈升高趋势,并且硬度呈降低趋势,进一步说明抗生素浓度与水体环境因子具有一定的联系. 本研究中 CIP 浓度与 TP 浓度呈显著负相关;NOR 浓度与 pH 呈极显著的正相关,并且与浊度呈显著正相关. 这与秦延文等[37]的研究结果不同,在其研究中 CIP 浓度与 TP 浓度呈显著正相关;NOR 浓度与 TP 浓度呈极显著相关,与 pH 和浊度并无显著相关关系,这与不同地域复杂的水环境相关. 相关研究表明 pH 是影响喹诺酮类抗生素存在形态的重要因素[48],也是反映水体营养化特征的一个重要参数[49],而 N、P 又是引起水库富营养化的主要因素[50],并且库区中 N、P 多来源于生活污水及养殖废水[21],说明生活污水与养殖废水对 NOR 与 CIP 的贡献率较高.

在生态风险评价中,西湖区水体存在高风险的是 OFX,NOR 则处于中等偏高等级,CIP 与 ENR 则处于中等风险等级;东湖区水体存在高风险的是 OFX,NOR 处于中等偏高等级,CIP 与 ENR 则处于中等风险等级. 说明青狮潭水库喹诺酮类抗生素污染程度较高. 从 1997 年起,青狮潭水库库区网箱养鱼规模逐渐扩大,投饵量不断增加;加之库区周边旅游业兴起,游客数量庞大,生活污水、固体垃圾直接排入水库,致使水库水体污染不断加重[51],特别是水库西湖边公平镇居民区生活垃圾和生活污水的随意排放,对库区周边环境造成了污染,导致水库水质下降[21]. 近年来,水库水质监测点位总氮、总磷超标明显,水库营养状态级别由贫营养级提升到中营养级,有富营养化趋势[27]. 2013 年灵川县政府下令整治青狮潭水库水质,拆除库区中全部网箱,并提倡生态养鱼,但该方式具有养殖密度小和鱼类成长周期慢等不足之处,从而出现了新的养殖模式——围堰养鱼. 据不完全统计,至 2014 年冬水库已被围堰分割出 500 多亩鱼塘,该养殖模式属于密集化养殖模式,需要投放大量饲料,而抗生素常作为添加剂而加入到饲料中,所以库区中存在抗生素污染的可能性也加大.

4 结论

1)青狮潭水库水体喹诺酮类抗生素的检出率为 100%,其中使用量最高的是 OFX,其余 3 种抗生素使用量相近. 西湖区水体的抗生素浓度要高于东湖区. 生活污水、养殖业与畜牧业是喹诺酮类抗生素的主要来源.

2)CIP 浓度与 TP 浓度相关性显著;NOR 浓度与 pH 相关性极显著,与浊度相关性显著. 生活污水与养殖废水对 NOR 与 CIP 的贡献率较高. 抗生素浓度与水体理化性质具有一定的联系,但在这方面的研究还是较少.

3)青狮潭水库水体喹诺酮类抗生素的生态风险处于中等偏高或高风险等级,因此青狮潭水库中喹诺酮类抗生素污染不容忽视.

5 参考文献

[1] Richardson BJ, Larn PKS, Martin M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **50**(9): 913-920.

[2] Zhang QQ, Ying GG, Pan CG *et al*. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(11): 6772-6782.

[3] Zhao TH, Chen YH, Han W *et al*. The contamination characteristics and ecological risk assessment of typical antibiotics in the upper reaches of the Dongjiang River. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, **25**(10): 1707-1713. [赵腾辉, 陈奕涵, 韩巍等. 东江上游典型抗生素污染特征及生态风险评价. 生态环境学报, 2016, **25**(10): 1707-1713.]

[4] Backhaus T, Scholze M, Grimme LH. The single substance and mixture toxicity of quinolones to the bioluminescent bacterium Vibrio fischeri. *Aquatic Toxicology*, 2000, **49**(1): 49-61.

[5] Hirsch R, Ternes T, Haberer K *et al*. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 1999, **225**(1/2): 109-118.

[6] Zhou QX, Luo Y, Wang ME. Environmental residues and ecotoxicity of antibiotics and their resistance gene pollution: A review. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2007, **2**(3): 243-251. [周启星, 罗义, 王美娥. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染. 生态毒理学报, 2007, **2**(3): 243-251.]

[7] Zhang RJ, Zhang G, Zheng Q *et al*. Concentrations and spatial distributions of selected quinolones antibiotics in Laizhou Bay and main rivers flowing into the bay. *Marine Environmental Science*, 2012, **31**(1): 53-57. [张瑞杰, 张干, 郑芊等. 喹诺酮类抗生素在莱州湾及主要入海河流中的含量和分布特征. 海洋环境科学, 2012, **31**(1): 53-57.]

[8] Li J, Zhang RJ, Wang RM *et al*. Distribution characteristics and ecological risk assessment of antibiotic pollution in Xiaoqing River watershed. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, **35**(7): 1384-1391. DOI: 10.11654/jaes.2016.07.022. [李嘉, 张瑞杰, 王润梅等. 小清河流域抗生素污染分布特征与生态风险评估. 农业环境科学学报, 2016, **35**(7): 1384-1391.]

[9] Baquero F, Martínez JL, Cantón R. Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Current Opinion in Biotechnology*, 2008, **19**(3): 260-265.

[10] Crane M, Watts C, Boucard T. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*, 2006, **367**(1): 23-41.

[11] Li Y, Jiang TT, Jing LF *et al*. Characteristics of residual organic pesticides and antibiotics in reservoirs of Zhoushan Islands and potential risk evaluation. *Water Resources Protection*, 2014, **30**(3): 31-37. [李勇, 蒋婷婷, 景龙飞等. 舟山岛水库有机农药和抗生素残留特征及潜在风险评估. 水资源保护, 2014, **30**(3): 31-37.]

[12] Feng L, Cheng YR, Feng L *et al*. Distribution of typical antibiotics and ecological risk assessment in main waters of Three Gorges Reservoir Area. *Research of Environmental Sciences*, 2017, **30**(7): 1031-1040. [封丽, 程艳茹, 封雷等. 三峡库区主要水域典型抗生素分布及生态风险评估. 环境科学研究, 2017, **30**(7): 1031-1040.]

[13] Zhu TT, Song ZH, Duan BB *et al*. Research on pollution and health risk by antibiotics in source water of Shiyan Reservoir in Shenzhen. *Journal of Environment and Health*, 2013, **30**(11):1003-1006. [朱婷婷, 宋战锋, 段标标等. 深圳石岩水库抗生素污染特征与健康风险初步评价. 环境与健康杂志, 2013, **30**(11):1003-1006.]

[14] Lu C, Zhang J, Wang Z *et al*. Determination and risk assessment of chloramphenicols in Panjiakou Reservoir, Hebei Province. *China Environmental Science*, 2016, **36**(6):1843-1849. [卢诚, 张俊, 王钊等. 河北潘家口水库氯霉素类抗生素检测及风险评估. 中国环境科学, 2016, **36**(6):1843-1849.]

[15] Liu XH, Lu SY. Occurrence and ecological risk of typical antibiotics in surface water of the Datong Lake, China. *China Environmental Science*, 2018, **38**(1): 320-329. [刘晓晖, 卢少勇. 大通湖表层水体中抗生素赋存特征与风险. 中国环境科学, 2018, **38**(1): 320-329.]

[16] Tang J, Zha XX, Wang CC *et al*. Analysis of status of antibiotic residues in Lake Chaohu // China Association for Science and Technology ed. Lake Basin Ecological Construction and Sustainable Development-Proceedings of the Second China

Lake Forum. Changsha: Hunan People's Press, 2012: 289-297. [唐俊, 查欣欣, 王晨晨等. 巢湖湖水中抗生素残留现状分析//中国科学技术协会. 湖泊流域生态建设与可持续发展-第二届中国湖泊论坛论文集. 长沙: 湖南人民出版社, 2012: 289-297.]

[17] Jiang L, Hu XL, Yin DQ *et al*. Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China. *Chemosphere*, 2011, **82** (6): 822-828.

[18] Wu XY, Zou H, Zhu R *et al*. Occurrence, distribution and ecological risk of antibiotics in surface water of the Gonghu Bay, Taihu Lake. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4596-4604. DOI:10.13227/j.hjkx.201603005. [武旭跃, 邹华, 朱荣等. 太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评价. 环境科学, 2016, **37**(12): 4596-4604.]

[19] Liang X, Chen B, Nie X *et al*. The distribution and partitioning of common antibiotics in water and sediment of the Pearl River Estuary, South China. *Chemosphere*, 2013, **92** (11): 1410-1416.

[20] Minh TB, Leung HW, Loi HI *et al*. Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, **58**(7): 1052-1062.

[21] Chen L, Qian JP, Zhang L *et al*. Investigation and evaluation of water quality of blue lion tam reservoir in Guilin city. *Journal of Guangxi Agriculture*, 2013, **40** (5): 160-164. [陈磊, 钱建平, 张力等. 桂林市青狮潭水库水质现状调查与评价. 广东农业科学, 2013, **40**(5): 160-164.]

[22] Zheng YL, Han PL, Dai JF *et al*. Change of inflow runoff into the Qingshitan Reservoir in Guilin City. *Water Conservancy Science and Technology and Economy*, 2012, **18** (8): 46-48. [郑玉林, 韩培丽, 代俊峰等. 桂林市青狮潭水库入库径流变化分析. 水利科技与经济, 2012, **18**(8): 46-48.]

[23] Liang YP, Chen GN, Zeng HH *et al*. Characteristics and risk assessment of organochlorine pesticide residues in surface sediments collected at the Qingshitan Reservoir. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2016, **98** (5/6): 658-668.

[24] Yan YN, Cheng YP, Kang P *et al*. Pollution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Qingshitan Reservoir. *Yangtze River*, 2017, **48**(10): 24-29. [闫雅妮, 程亚平, 康平等. 青狮潭水库底泥重金属污染特征及潜在生态风险. 人民长江, 2017, **48** (10): 24-29.]

[25] Kalff J, Gu BH, Liu ZW *et al* eds. Limnology: Inland water ecosystems. Beijing: Higher Education Press, 2011. [Kalff J, 古滨河, 刘正文等. 湖沼学: 内陆水生态系统. 北京:高等教育出版社, 2011.]

[26] Miu ZL, Zong FS, Jiang YP eds. Study on Hydrographic Karst and Tourism Resources in Guilin. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2004. [缪钟灵, 宗凤书, 蒋亚萍. 桂林水文岩溶及旅游资源研究. 武汉: 中国地质大学出版社, 2004.]

[27] Qi SS, Yang X. Study on Ecological restoration mode of reservoir eutrophication by fish cage culture-case study of Qingshitan Reservoir. *Environmental Science and Management*, 2012, **37**(11): 151-154. [齐姗姗, 杨雄. 水库网箱养鱼富营养化生态修复模式研究——以青狮潭水库为例. 环境科学与管理, 2012, **37**(11): 151-154.]

[28] Yu SL ed. HPLC method and application. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. [于世林. 高效液相色谱方法及应用. 北京:化学工业出版社, 2005.]

[29] Dang G. Fluoremetric methods for the determination of Quinolones and studies on the interaction of Quinolones with metal-ions and bovine serum albumin [Dissertation].Hohhot: Inner Mongolia University, 2005. [代钢. 喹诺酮类药物的荧光分析方法及其与金属离子生物大分子作用的研究[学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2005.]

[30] Ding HJ, Zhong JY, Wu YX *et al*. Characteristics and ecological risk assessment of antibiotics in five city lakes in Nanchang City, Lake Poyang Catchment. *J Lake Sci*, 2017, **29**(4): 848-858. DOI: 10.18307/2017.0408. [丁惠君, 钟家有, 吴亦潇等. 鄱阳湖流域南昌市城市湖泊水体抗生素污染特征及生态风险分析. 湖泊科学, 2017, **29**(4): 848-858.]

[31] Fang LF. Pollution characteristics and ecological risk assessment of typical antibiotics in the upper Huangpu River [Dissertation]. Shanghai: Donghua University, 2016. [方龙飞. 黄浦江上游典型抗生素污染特征及生态风险评估[学位论文]. 上海: 东华大学, 2016.]

[32] Hokstad P, Steiro T. Overall strategy for risk evaluation and priority setting of risk regulations. *Radioisotopes*, 1985, **91** (1): 100-111.

[33] Guérit I, Bocquené G, James A *et al*. Environmental risk assessment: a critical approach of the European TGD in an in situ application. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2008, **71**(1): 291-300.

[34] Zhu TT, Duan BB, Song ZF *et al*. Pollution characteristics and ecological risk assessment of antibiotics in Tiegang Reser-

voir in Shenzhen. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, **23**(7): 1175-1180. [朱婷婷, 段标标, 宋战锋等. 深圳铁岗水库水体中抗生素污染特征分析及生态风险评价. 生态环境学报, 2014, **23**(7): 1175-1180.]

[35] Qin YW, Zhang L, Shi Y *et al*. Contamination characteristics and ecological risk assessment of typical antibiotics in surface water of the Daliao River, China. *Research of Environmental Sciences*, 2015, **28**(3): 361-368. [秦延文, 张雷, 时瑶等. 大辽河表层水体典型抗生素污染特征与生态风险评价. 环境科学研究, 2015, **28**(3): 361-368.]

[36] Zou S, Xu W, Zhang R *et al*. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(10): 2913-2920.

[37] Luo Y, Xu L, Rysz M *et al*. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(5): 1827-1833.

[38] Li W, Shi Y, Gao L *et al*. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China. *Chemosphere*, 2012, **89**(11): 1307-1315.

[39] Zhang R, Zhang G, Zheng Q *et al*. Occurrence and risks of antibiotics in the Laizhou Bay, China: impacts of river discharge. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2012, **80**(2): 208-215.

[40] Hernando MD, Mezcua M, Fernández-Alba AR *et al*. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 2006, **69**(2): 334-342.

[41] Ma Y, Li M, Wu M *et al*. Occurrences and regional distributions of 20 antibiotics in water bodies during groundwater recharge. *Science of the Total Environment*, 2015, **518/519**: 498-506.

[42] Chang X, Meyer MT, Liu X *et al*. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China. *Environmental Pollution*, 2010, **158** (5): 1444-1450.

[43] Brown KD, Kulis J, Thomson B *et al*. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, 2006, **366** (2/3): 772-783.

[44] Guo XY, Wang N, Xu J *et al*. Research progress on environmental exposure levels and environmental fate of veterinary antibiotics. *Environmental Science & Technology*, 2014, **37**(9): 76-89. [郭欣妍, 王娜, 许静等. 兽药抗生素的环境暴露水平及其环境归趋研究进展. 环境科学与技术, 2014, **37**(9): 76-89.]

[45] Li J, Liu SJ. Advances in researching into the transformation and effects of antibiotics in an organic fertilizer-soil-crop systems.*Acta Agriculturae Shanghai*, 2013, **29**(4): 128-131. [李洁, 刘善江. 抗生素在有机肥料-土壤-农作物系统中的转化及影响的研究进展. 上海农业学报, 2013, **29**(4): 128-131.]

[46] Dai JF, Yang Y, Fang RJ *et al*. Water quality analysis and segmentation of the pollution loads in different spatial scales of the upstream of Lijiang River. *China Rural Water and Hydropower*, 2017, (4): 67-71. [代俊峰, 杨艺, 方荣杰等. 漓江流域上游水质分析和污染物定量分割. 中国农村水利水电, 2017, (4): 67-71.]

[47] Golam R, Salma A, Partho PB *et al*. Effects of antibiotic treated fish diet on fish muscle, bacterial flora and water quality parameters under pond experimental condition. *World Journal of Fish and Marine Sciences*, 2015, **7**(2): 135-140. DOI: 10.5829/ idosi.wjfms.2015.7.2.93141.

[48] Fu H, Li XB, Wang J *et al*. Impacts of pH on adsorption of quinolones by PAC. *China Water & Wastewater*, 2017, **33** (17): 64-67. [付浩, 李雪冰, 汪隽等. pH 值对活性炭吸附喹诺酮类抗生素影响的研究. 中国给水排水, 2017, **33** (17): 64-67.]

[49] Huang SL, Zang CJ, Du SL *et al*. Study on the relationships among pH, dissolved oxygen and chlorophyll a Ⅰ: Aquaculture water. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, **5**(6): 1201-1208. [黄岁樑, 臧常娟, 杜胜蓝等. pH、溶解氧、叶绿素 a 之间研究Ⅰ:养殖水体. 环境工程学报, 2011, **5**(6): 1201-1208.]

[50] Chen SR, Wu ZM, Yu WB *et al*. Formation, harmfulness, prevention, control and treatment of waters eutrophication. *Environmental Science & Technology*, 1999, **22**(2): 11-15. [陈水勇, 吴振明, 俞伟波等. 水体富营养化的形成、危害和防治. 环境科学与技术, 1999, **22**(2): 11-15.]

[51] Wen YH, He AY. Water Eutrophication and comprehensive governance advice in Qingshitan Reservoir area of the upper Lijiang River. *Fisheries Science & Technology of Guangxi*, 2006, (3): 20-25. [文衍红, 何安尤. 漓江上游青狮潭库区水体富营养化及其综合治理建议. 广西水产科技, 2006, (3): 20-25.]