

环太湖水域微囊藻毒素-LR 污染状况 检测研究

张银志^{1*}, 李雪¹, 周伟杰², 钮伟民², 刘萍², 晏丽¹

(1. 江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 无锡 214122;

2. 无锡市疾病预防控制中心, 无锡 214023)

摘要: **目的** 了解环太湖沿岸主要城市生活饮用水中微囊藻毒素-LR 的污染状况, 建立环太湖水源水及无锡、苏州和湖州自来水厂出厂水中 MC-LR 浓度的时间分辨荧光免疫分析方法(TRFIA)。**方法** 将偶联牛血清白蛋白的 MC-LR 包被 96 孔板, 密封抽真空后, 加入 MC-LR 标准溶液或样品, 再加入抗 MC-LR 兔血清后用全自动 TRFIA 检测仪测量, 通过标准曲线计算样品中 MC-LR 的含量。**结果** 环太湖水源水 MC-LR 检出率为 60.0%, 平均浓度仅 0.390 $\mu\text{g/L}$, 自来水厂出厂水检出率为 28.8%, 其中全年检出最大量 1.95 $\mu\text{g/L}$ 。**结论** 太湖水存在藻毒素污染的问题, 但是水质符合国家标准。

关键词: 微囊藻毒素-LR; 环太湖; 时间分辨荧光免疫分析法(TRFIA)

Study on microcystins-LR pollution situation of Taihu rim

ZHANG Yin-Zhi^{1*}, LI Xue¹, ZHOU Wei-Jie², NIU Wei-Min², LIU Ping², YAN Li¹

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Wuxi Center for Disease Control and Prevention, Wuxi 214023, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the drinking water pollution state of microcystins-LR (MC-LR) in major cities around Tai lake and establish a method for the determination of MC-LR of source water and tap water in the city of Wuxi, Suzhou and Huzhou around the Taihuby time-resolved fluorescence immunoassay analysis (TRFIA). **Methods** The MC-LR coupled with bovine serum albumin was coated into the 96 wells plate, vacuum sealed, added with MC-LR standard solutions or samples and then was added with anti-MC-LR rabbit serum. After that, the content of MC-LR was detected through automatic TRFIA detector and calculated by the standard curve. **Results** The concentration of MC-LR in source water in Tai lake was only 0.390 $\mu\text{g/L}$ in average, and 1.95 $\mu\text{g/L}$ in maximum for the whole year, and the positive rate of source water and tap water were 60.0% and 28.8%, respectively. **Conclusion** The Tai lake water has MC-LR pollution problems, but it is accorded with national standard.

KEY WORDS: microcystins-LR; the Taihu lake rim; time-resolved fluorescence immunoassay analysis

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201003008)、无锡市科技局指导性项目(CSZ00958)

*通讯作者: 张银志, 高级工程师, 研究方向: 食品安全检测。Email: yinzhizhang@yahoo.com.cn

1 引言

微囊藻毒素(microcystin, MC)是蓝藻水华产生的一种次级代谢物, 主要由铜绿微囊藻、鱼腥藻等蓝藻合成和分泌, 是一组环状七肽类物质, 其中最常见毒素为微囊藻毒素-LR(MC-LR)^[1,2]。MC-LR 作为迄今已发现的最强的肝癌促进剂, 主要作用于肝脏的肝细胞和肝巨噬细胞, 低剂量就可导致肝脏损伤^[3], 给人类健康带来巨大威胁。流行病学调查发现, 我国江苏海门、广西福绥等地原发性肝癌的高发均与饮用水中 MC-LR 有密切关系^[4,5]。

太湖作为其沿岸城市无锡、苏州以及湖州的主要饮用水水源地之一, 一直以来备受各级政府的高度重视。2007 年 5 月 28 日, 无锡太湖水源地出现异常黑水, 无锡市除锡东水厂之外约占全市供水 70% 的水厂水质受到污染, 梅梁湾所有监测点藻类叶绿素含量全部超过 40 $\mu\text{g/L}$, 其中三山、鼋头渚水域达 170 $\mu\text{g/L}$, 约 200 万人口的生活饮用水受到影响, 无锡出现供水危机, 造成了重大经济损失和严重社会影响^[6]。虽然近年来各级政府逐步加大了对太湖水环境的综合整治, 但是由于太湖面积广阔, 沿湖城乡人口聚集、各类工矿企业密布, 同时, 生活污水处理设施建设严重滞后、工业废水集中处理率低, 造成水体富营养化日益严重, 从而使得产毒藻类迅速生长, 造成水体藻毒素污染。

为了解太湖水质以及环太湖主要城市生活饮用水 MC-LR 的污染状况, 本研究采用高灵敏时间分辨荧光免疫分析法(TRFIA)分析了 2009 年 7 月至 2010 年 6 月期间环太湖水源水及主要城市无锡、苏州和湖州自来水厂出厂水中 MC-LR 浓度情况。为为期三年太湖水治理的成效提供参考依据, 为生活饮用水安全性预警提供决策依据, 为自来水的深度处理提供

理论支持。

2 材料与方法

2.1 水样采集

2.1.1 采集点

本研究在环太湖范围内选择了具有代表性的 16 个太湖水源水取样点, 其中包括 5 个自来水厂的水源, 13 个自来水厂出厂水采样点, 其具体的采样点如表 1 所示。

2.1.2 采集时间

2009 年 7 月至 2010 年 6 月期间, 每月的第一个星期分别于各采样点采集水样后密封, 2 $^{\circ}\text{C}$ ~ 8 $^{\circ}\text{C}$ 下保存待检。

2.2 水样 MC-LR 检测

将保存待检的水样 1 mL 经 10000 r/min 离心 30 min, 取上清液为待测样品。MC-LR 的检测采用时间分辨荧光免疫分析法(TRFIA), 如文献[7]所述, 将偶联牛血清白蛋白的 MC-LR(MC-LR-BSA)用 50 mmol/L、pH 9.6 的 Na_2CO_3 - NaHCO_3 缓冲液稀释至 2 mg/L 包被 96 孔微孔板, 再用 3 g/L BSA 缓冲液封闭, 真空抽干后每孔加入 50 μL 的 MC-LR 标准溶液或处理好的样品, 然后加入用缓冲液稀释的抗 MC-LR 兔血清 50 μL , 25 $^{\circ}\text{C}$ 振荡 0.5 h 后用洗涤液洗六次, 加入 200 μL 增强液振荡 5 min 后用全自动 TRFIA 检测仪测量, 通过标准曲线计算样品中 MC-LR 的含量。

2.3 数据分析

采用 EXCEL 2003 软件进行数据录入, 用 SPSS11.5 软件进行数据统计处理。先进行方差齐性检验, 方差齐性者进行单因素方差分析, 采用 LSD 法进行多重比较; 方差不齐者, 采用多个独立样本非

表 1 环太湖水源水及出厂水采样点的分布

Table 1 Distribution of sampling points of source water and tap water in Taihu rim

环太湖城市	采样点	
	水源水	出厂水
无锡	锡东水厂、沙渚南 3000 m、大浦口、沙塘港、百渎口、马山水厂、锡东水厂	中桥水厂、锡东水厂、雪浪水厂
苏州	浦庄、渔阳山、金墅湾、上山	清源水厂、新宁水厂、横山水厂、相城水厂、白洋湾水厂、新区水厂
湖州	新塘港、新港口、织里太湖口	浙清水务、虹桥水厂、城西水务、织里水厂
太湖中部	平台山、大雪山	

参数检验(K Independent Samples Test)。显著性水平取 $P < 0.05$ 。所有数据用平均值 \pm 标准差表示。

3 结果与分析

3.1 环太湖水源水 MC-LR 总体情况

在研究期间,对环太湖水源水共采样 120 件,其中 72 件检测出 MC-LR, 检出率 60.0%, 平均浓度达 $0.390 \mu\text{g/L}$; 出厂水共采样 156 件, 其中 45 件检测出 MC-LR, 检出率 28.8%。各个监测点的水源水的平均含量如图 1 所示, 均未超过 GB 3838-2002^[8]中规定的限值 $1 \mu\text{g/L}$, 其中最大毒素监测值为 2009 年 11 月马山水厂检测出的 $1.95 \mu\text{g/L}$ 。从图 1 分析可知靠近苏州、无锡(上山、百渎口等)的监测点太湖水中藻毒素的污染较严重, 而靠近湖州、吴江(浦庄、新港口等)的监测点微囊藻毒素污染程度最轻。

分别对无锡、苏州和湖州区域的太湖水源水 MC-LR 含量进行分析, 其结果如表 2 所示。无锡、苏州和湖州三个城市水源水 MC-LR 检出率分别为 75.0%、58.3%和 55.0%, 其中无锡市水源水 MC-LR 浓度为 $0.092 \mu\text{g/L}$ 达最高值, 苏州市区域水源水的

MC-LR 平均浓度为 $0.071 \mu\text{g/L}$, 湖州市区域水源水的 MC-LR 浓度最低且比较稳定, 其浓度为 $0.069 \mu\text{g/L}$ 。这一现象可能与三个城市的工业污染状况、地理位置、水流和风向引起的污染物分布的地域差异有关。三个城市水源水中 MC-LR 的平均浓度均未超过 GB3838-2002^[8]中规定的限值 $1 \mu\text{g/L}$ 。

3.2 出厂水 MC-LR 总体情况

分别对无锡、苏州和湖州三个城市的自来水出厂水 MC-LR 含量进行分析, 其结果如表 3 所示。无锡、苏州和湖州三个城市出厂水 MC-LR 检出率分别为 13.9%、30.6%和 37.5%, 水中 MC-LR 的平均浓度分别为 0.043 、 0.040 和 $0.055 \mu\text{g/L}$, 均小于 GB5749-2006^[9]规定的限值 $1 \mu\text{g/L}$ 。结果显示出厂水中 MC-LR 的检出率和浓度较水源水均有明显下降, 表明现有自来水处理工艺能在一定程度上降低出厂水中 MC-LR 浓度, 但还不能完全消除 MC-LR。虽然无锡市自来水厂水源水毒素含量最高, 但三城市出厂水结果比较表明, 无锡市出厂水的 MC-LR 浓度与其他两城市持平或更低, 说明无锡市在自来水处理工艺上存在一定的优势。

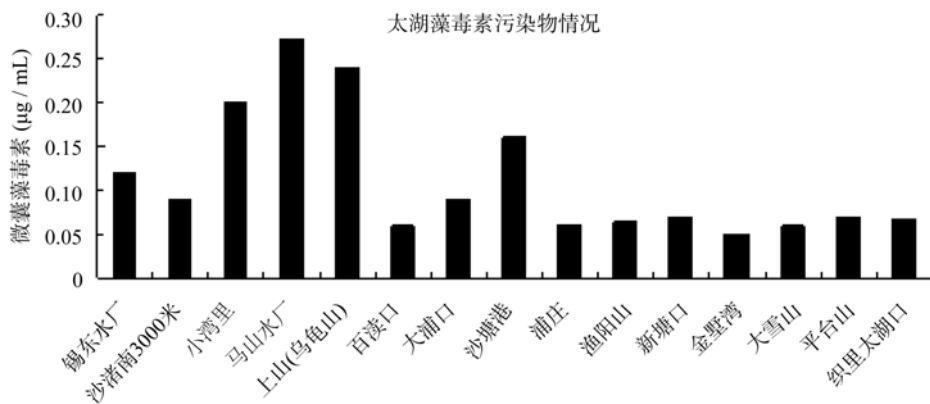


图 1 各水源水监测点平均 MC-LR 污染情况

Fig. 1 The average MC-LR concentration of source water on Taihu Rim

表 2 各区域水源水 MC-LR 含量比较

Table 2 Comparison of MC-LR content of source water in each city

区域	送检样品数	检出样品数	检出率(%)	微囊藻毒素(MC-LR)浓度($\mu\text{g/L}$)	
				平均值 \pm 标准差*	范围
无锡市	24	18	75.0	0.092 ± 0.069	未检出~0.264
苏州市	36	21	58.3	0.071 ± 0.060	未检出~0.240
湖州市	60	33	55.0	0.069 ± 0.053	未检出~0.272

*经 t 检验, $P > 0.05$, 三个城市水源水中 MC-LR 浓度无显著性差异。

表 3 各区域出厂水 MC-LR 含量比较
Table 3 Comparison of MC-LR content of tap water in each city

区域	送检样品数	检出样品数	检出率(%)	微囊藻毒素(MC-LR)浓度($\mu\text{g/L}$)	
				平均值 \pm 标准差*	范围
无锡市	36	5	13.9	0.043 \pm 0.034	未检出~0.166
苏州市	72	22	30.6	0.040 \pm 0.027	未检出~0.180
湖州市	48	18	37.5	0.055 \pm 0.063	未检出~0.169

*经 t 检验, $P>0.05$, 三个城市出厂水中 MC-LR 浓度无显著性差异。

3.3 水源水及出厂水 MC-LR 含量随时间变化趋势

对 2009 年 7 月~2010 年 6 月环太湖水源水及出厂水的平均 MC-LR 含量变化趋势进行分析, 其结果见图 2 所示。对不同监测点藻毒素检出量达到最大值的月份进行分析, 其结果如图 3 所示。

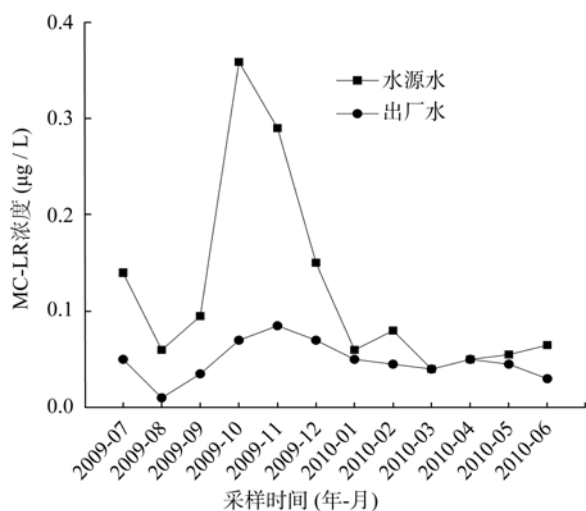


图 2 2009 年 7 月~2010 年 6 月环太湖水源水及出厂水 MC-LR 浓度变化趋势

Fig. 2 MC-LR content changing trend of source water and tap water on Taihu rim from Jul. 2009 to Jun. 2010

由图 2 分析可知水源水中 MC-LR 的含量在秋季 10、11 月份维持在较高水平, 10 月份达到峰值 0.390 $\mu\text{g/L}$, 随后逐月下降, 至次年 1 月份降至较低水平(平均 0.065 $\mu\text{g/L}$), 在冬春秋季节维持一个较低水平。由图 3 分析, 有 10 个监测点藻毒素最大检出量在秋季 10、11、12 月份。造成此种现象的原因可能是春季时蓝藻还在生长期没有产生大量刺激产物微囊藻毒素, 夏季紫外线作用降解藻毒素, 使其含量值也不是特别高, 但 8、9 月份高温过后藻类的大量

死亡将会造成水体中藻毒素浓度显著升高, 这一时期更应严格控制自来水处理工艺, 保障饮用水安全。

出厂水中 MC-LR 的浓度虽然在 10 月份前后出现一个小的上升(平均 0.083 $\mu\text{g/L}$), 但是总体上全年均在一个较低的水平(平均 0.039 $\mu\text{g/L}$)波动。其检出率和浓度较水源水均有明显下降, 表明现有自来水处理工艺(沉淀、消毒、过滤等操作)能在一定程度降低出厂水中 MC-LR 浓度, 但不能完全消除 MC-LR, 对居民健康还是具有一定的威胁作用, 还应加强自来水加工工艺的改进。

4 结 论

环太湖水源水 MC-LR 检出率为 60.0%, 平均浓度达 0.390 $\mu\text{g/L}$; 出厂水 MC-LR 检出率为 28.8%, 环太湖城市水源水和出厂水部分受到 MC-LR 的污染, 太湖仍存在藻毒素污染的问题, 但是水质均符合国家标准^[8,9]要求, 太湖水治理取得了很大的成效。但有实验研究表明在水中藻毒素平均浓度低于 0.3 $\mu\text{g/L}$ 的情况下, 长期饮用会对人体肝脏有损坏作用, 引起血清中部分肝脏酶含量升高, 从而导致肝癌高发。因此长期存在的低毒会有可能影响到居民的身体健康, 仍需继续进行治理。

在环太湖三个主要城市中, 无锡市水源水中 MC-LR 浓度最高, 其次是苏州市, 湖州市最低, 应加强对无锡市生活污水处理设施建设、工业废水的集中处理, 加强无锡区域水域治理。因无锡市在自来水处理工艺上存在的优势, 使无锡市出厂水的 MC-LR 浓度与其它两城市持平或更低, 是居民饮水更加安全, 可见为保障居民饮水安全, 加强自来水处理工艺的也势在必行。

8、9 月份高温过后藻类的大量死亡将会造成水体中藻毒素浓度显著升高, 自来水厂水源水中 MC-LR

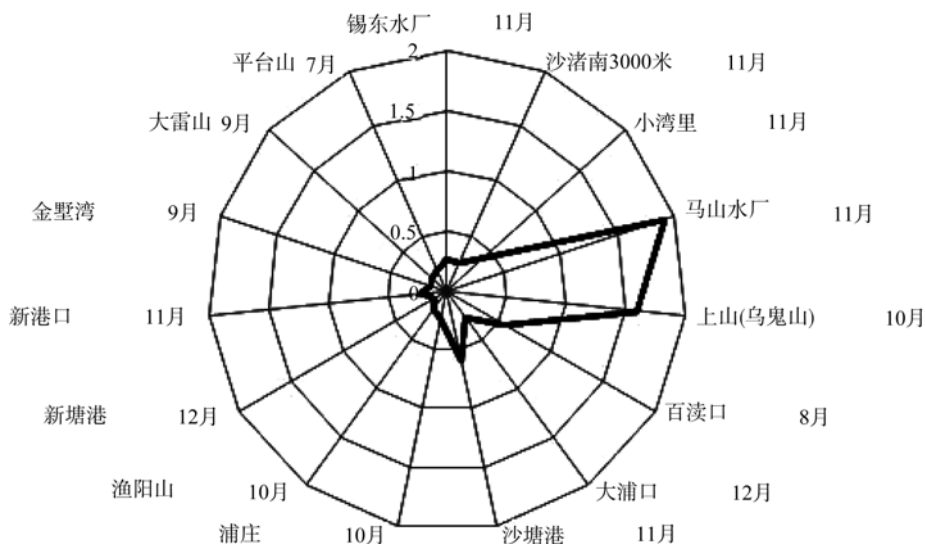


图3 每月不同监测点 MC-LR 最大检测值

Fig. 3 Chart of month distribution of maximum detection value of MC-LR in different monitoring points

含量也明显增加,这一时期更应作为重点监测与处理阶段,严格控制自来水处理工艺,保障饮用水安全。

参考文献

- [1] 陈艳,俞顺章,林玉娣.太湖流域水中微囊藻毒素含量调查[J].中国公共卫生,2002,18(12):56-58.
- [2] Falconer IR. Tumor promotion and liver injury caused by oral consumption of cyanobacteria [J]. Environ Toxicol Water Qual, 1991, 6(2): 177-184.
- [3] Beasley VR, Lovell RA, Holmes KR, et al. Microcystin-LR decreases hepatic and renal perfusion, and causes circulatory shock, severe hypoglycemia, and terminal hyperkalemia in intravenously dosed swine [J]. J Toxicol Environ Health A, 2000, 61 (4): 281-303.
- [4] 俞顺章,赵宁,资晓林,等.饮水中微囊藻毒素与我国原发性肝癌关系的研究[J].中华肿瘤杂志,2001,23(2):96-99.
- [5] Ueno Y, Nagata S, Tsutsumi T, et al. Detection of microcystins, a blue green algal hepatotoxin, in drinking water sampled in Hai-men and Fusui, endemic areas of primary liver cancer in china, by highly sensitive immunoassay [J]. Carcinogenesis, 1996, 17(6): 1317-1321.
- [6] 杨铭威,石亚东,孙志,等.太湖蓝藻爆发引发无锡供水危机的思考[J].水利经济,2009,5(27):36-38.
- [7] 时间分辨荧光免疫分析法监测太湖水中微囊藻毒素[C].第十三届世界湖泊大会论文集,2009:2849-2851.
- [8] GB3838-2002 地表水环境质量标准[S].
- [9] GB5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].

(责任编辑:张宏梁)

作者简介



张银志,高级工程师,研究方向:食品安全检测。

E-mail: yinzhizhang@yahoo.com.cn