河北 YH 水库不同季节中微囊藻毒素 – LR 与 N、P 之间的关系*

杨旭光^{1,3}, 李文奇², 周怀东², 朱端卫^{1**}

(1: 华中农业大学植物营养与生态环境研究室, 武汉 430070)

(2: 中国水利水电科学研究院水环境研究所, 北京 100038)

(3: 长江流域水环境监测中心, 武汉 430010)

摘要: 2005 年 5 月至 11 月, 在河北省 YH 水库选取 5 个具有代表性的样点, 进行了微囊藻毒素 – LR 的调查, 同时, 测定了相应各样点的 TN, TP, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 。结果显示, 水库中微囊藻毒素 – LR (MC – LR) 随季节发生变化, 其中, 7 – 10 月期间相对较高, 且大部分超过了生活饮用水地表水标准限值 ($1\mu\text{g/L}$); MC – LR 与水体中的 N、P 之间的相互关系表明, 5 – 7 月期间, 水库 MC – LR 与 TP 呈正相关, 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 TN/TP 呈负相关; 8 – 9 月期间, 水库中 TP 逐渐降低, 但其它降低速率低于 TN, 造成 TN/TP 明显降低, MC – LR 与 TP 和 TN/TP 呈正相关, 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 呈负相关; 10 – 11 月期间, 大量藻细胞死亡, 释放到水体中 MC – LR 也逐渐下降, 这时, 大量外源营养盐也进入水库, 造成微囊藻毒素 – LR 的变化与 TN、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 呈显著或极显著负相关。这说明在不同季节下, 微囊藻毒素 – LR 与营养盐的关系不同, 必须视实际情况而定。

关键词: 富营养化; 微囊藻毒素 – LR; 岭回归; 水库

Relationship between microcystin-LR and N, P of water column in different seasons from a reservoir of Hebei Province

YANG Xuguang^{1,3}, LI Wenqi², ZHOU Huaidong² & ZHU Duanwei¹

(1: Lab of Plant Nutrition and Ecological Environment Research, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, P. R. China)

(2: Department of Water Environment, Institute of Water and Hydro Research, Beijing 100038, P. R. China)

(3: Monitoring center of Aquatic Environment in the Yangtze Basin, Wuhan 430010, P. R. China)

Abstract: During May–November of 2005, five sites were selected in a reservoir of Hebei Province to investigate the distribution of microcystin – LR (MC – LR), to determine total N (TN), total P (TP), $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ and to analyze the relationship between MC – LR and nutrients in water column. The results indicated that the concentrations of MC – LR on the five locations varied with the space and season in the reservoir. In summer and autumn (Jul. – Oct.), the concentrations of MC – LR in four locations in the reservoir were out side the proposed guideline in which the concentration of MC – LR in drinking water should be litter than $1\mu\text{g/L}$. Through analysis of the relationships between the nutrient factors and MC – LR, MC – LR correlated positively with TP, and negatively with $\text{NH}_4\text{-N}$ and TN/TP, but without any distinct correlation with TN or $\text{NO}_3\text{-N}$ during May – July. Due to the concentration of N and P in the reservoir was decreasing in different speed, TN/TP fell obviously, and MC – LR correlated positively with TP and TN/TP but correlated negatively with $\text{NH}_4\text{-N}$ from August to September. During October–November, most of algae died and MC – LR decreased gradually, meanwhile the magnitude of external nutrients in the catchments flowed into the reservoir so that analysis of the correlation between MC – LR and nutrients showed that MC – LR was negative correlative with TN, $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ significantly. The results showed

* 水利部科技创新项目 (SCX – 2004 – 04) 资助; 2006 – 04 – 10 收稿; 2006 – 07 – 08 收修改稿。杨旭光, 男, 1978 年生, 硕士研究生。

** 通讯作者; E-mail: zhudw@mail.hzau.edu.cn.

the relationship between MC-LR and N, P was various in different season, and more attention should be paid to the actual conditions.

Keyword: eutrophication; microcystin-LR (MC-LR); ridge regression; reservoirs

当前,越来越多的湖库呈现出严重的富营养化,水体中蓝藻爆发,水面出现严重的蓝藻水华,导致水质恶化,产生异味.严重的是,水体中的藻类,如微囊藻,鱼腥藻及颤藻等能产生藻类毒素,这些毒素对动、植物造成严重毒害,甚至使人类健康受到威胁^[1,2],国内外对藻类毒素发生规律及影响因素方面进行了多方面的研究.有报道^[3,4]称,水体中的藻类毒素与所处的位点、时间有关,藻毒素结构上的差异与环境、遗传等因素有关.环境条件,如温度,光照,pH值以及痕量金属对培养的微囊藻生长以及毒素产生都有影响^[5,6],藻类生长时期及细胞的分裂速率与毒素的产生也有关^[7,8].到目前为止,许多有关微囊藻毒素的产生原因及其影响因素,都出现过不一致的结论,究其原因,主要是各种水体的环境条件、营养化水平以及藻种的不同所造成.本研究涉及的河北省某水库属富营养化水库,流域面积为 755 km²,总库容 3.586 × 10⁸ m³,死水位 43.61 m,正常蓄水位 56.31 m.2003-2004 年,底泥中有机质含量为 15-23 g/kg 之间;TN 为 1.2-2.8 g/kg;TP 为 0.50-0.94 g/kg;NH₄-N 为 0.02-0.17 g/kg.夏季期间,出现不同程度的以微囊藻(*Microcystis*)为主的蓝藻“水华”现象.为此,本文在分析了微囊藻毒素-LR 和水体营养盐浓度基础上,借助 SAS8.1 统计软件对有关数据进行了岭回归,并对微囊藻毒素-LR 和相应时期水体 N、P 进行了相关分析,初步了解了影响该水库微囊藻毒素-LR 含量的主要营养盐,进一步从营养盐角度上来控制或降低水库中微囊藻毒素-LR 的含量.

1 材料与方法

1.1 采样点的布设与水样的采集

根据水库的形态特征,分别在水库的城市引水口(1[#]),大坝(2[#]),西河入库口(3[#]),东河入库口(4[#])及库中心(5[#])布设 5 个采样点(图 1).每个采样点分别设 0.5 m, 3 m 和 6 m 共 3 个采样深度,于 2005 年 5-11 月期间,用 2 L 有机玻璃采样器采样,采集的水样进行等体积混合,每月采集两次水样进行分析.

图 1 水库采样点位置

Fig. 1 Location for sampling water in the reservoir

1.2 水样的预处理

将水样按照测定项目的不同分别进行预处理.取约 500 ml 原水样,酸化后,4℃ 冷藏,24 h 之内进行 N、P 分析;另根据水华的严重程度取约 1-5 L 水样用于测定微囊藻毒素-LR;最后,取 500 ml 水样,加入 8 ml 的鲁哥试液^[9]进行固定,浓缩后进行藻类鉴定.

1.3 水样的分析

1.3.1 水样 N、P 测定 按照国家标准规定的方法^[9]分别测定水样中 TP (包含水体中藻类)、TN (包含水体中藻类)、NH₄-N、NO₃-N 和 PO₄-P.

1.3.2 微囊藻毒素的测定 (1)仪器与试剂:高效液相色谱仪. Agilent HPLC1100, 配备紫外可见光检测器和 Waters NOVA-PAK C18 (3.9 × 150 mm, 5 μm) 色谱柱;固相萃取柱 (SPE): Agilent AccuBonD II ODS C18;甲醇为色谱纯,水为 Millipore 纯净水;微囊藻毒素-LR 标准物 (日本和光株式会社). (2)样品的前处理:水样过 0.45 μm 滤膜后通过预先用甲醇和水活化的 C18 固相萃取柱 (SPE),流速控制在 5-10 ml/min,再用 10% 的甲醇水溶液冲洗小柱,最后用 80% 的甲醇水溶液洗脱吸附于萃取柱上的藻毒素.洗脱液用净化的空气吹脱,甲醇定容至 1 ml,然后分析测定. (3)色谱分析条件:流动相为甲醇:水 (0.05 mol/L 磷酸盐缓冲溶液, pH = 3) = 50:50,流速 1 ml/min,色谱柱恒温箱温度设定为 40℃,紫外检测波长为 239 nm,进样量 10 μl,样品依据保留时间定性,外标法定量.

1.3.3 藻类的鉴定 OLYMPUS BX-51 光学显微镜进行藻类观察,并对照图谱^[10]进行鉴定.

1.4 统计分析

借助 SAS8.2 统计软件,进行 TN,TP,TN/TP,NH₄-N,NO₃-N,PO₄-P 与微囊藻毒素-LR 的相关分析和岭回归分析。

对自变量与因变量进行回归分析,在自变量之间存在复共线性时,用传统的最小二乘法估计参数的多元回归、逐步回归法往往会使得建立的模型因样本容量增减而不稳定。岭回归分析^[11, 12]是一种改进的最小二乘法,可以降低参数的最小二乘估计复共线特征向量的影响,它是在求标准回归系数 β_i^* 的正规方程组的系数矩阵对角线上加上一个常数 k ($0 \leq k \leq 1$,称岭回归参数),然后解这个新的方程组,其解 $\beta_i^*(k)$ 就是岭回归系数,岭回归系数主要从数量上说明各自变量与因变量的关系,当 $\beta_i^*(k)$ 的变化都达到平稳时,系数绝对值越大,这个自变量和因变量的关系越密切。然而,选择岭参数 k 的原则应该是尽可能小的 k 能使 β_i 尽量稳定下来,要对此作出判断,观察岭迹图是一个较好的方法^[13]。

2 结果与分析

2.1 水库微囊藻毒素-LR 的总体分布

2005 年 5-11 月,用光学显微镜对水库藻类观察,与图谱^[10]进行对照比较,优势藻为蓝藻微囊藻属 (*Microcystis*)。调查显示,水库水体中的微囊藻毒素-LR 分布随季节的变化而变化(图 2)。水库中 7 月下旬-11 月的微囊藻毒素-LR 的含量相对较高,其中 1#引水口和 3#西河入库口的微囊藻毒素-LR 的含量最高,分别达到 5.63 $\mu\text{g/L}$ 和 5.49 $\mu\text{g/L}$,1#引水口在 9 月中旬达到最大值,而西河入库口在 8 月初就进入微囊藻毒素-LR 的高峰。从 5 个样点的情况看,在夏秋两季水库大面积水体中的微囊藻毒素-LR 达到 1 $\mu\text{g/L}$ 以上,按照集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值(1 $\mu\text{g/L}$)的规定,在此期间,水库中大部分区域微囊藻毒素-LR 已经超标。因此,夏秋季节,人们应该对该水库中的微囊藻毒素-LR 引起重视。

图2 水库五个样点微囊藻毒素-LR 浓度的变化
Fig.2 MC-LR concentration from five locations in the reservoir

2.1.1 不同样点的微囊藻毒素-LR 分布情况 水库中各样点调查期间的平均含量存有差异,大小顺序依次为城市引水口>西河入库口>库中心>大坝>东河入库口。城市引水口是水库中微囊藻毒素-LR 平均含量最高样点,也是直接进入自来水厂的水源。目前,常规水处理工艺无法有效地去除微囊藻毒素-LR^[14],这将对周边居民的饮水安全造成威胁。采样期间,由于风浪的原因,将大量藻类带向某一区域内,造

成各取样点的微囊藻毒素-LR 分布不均,特别是 8-9 月期间,水库水华爆发严重时期,影响最大.7 月 9 日,采样前下雨,稀释了水库中的微囊藻毒素-LR,且此间水温相对较低,水体中藻类代谢繁殖速率降低,水库中的微囊藻毒素-LR 含量相对较低,呈现出“低谷”现象.

2.1.2 不同季节的微囊藻毒素-LR 含量 水库中大面积的微囊藻毒素-LR 含量随季节变化呈现明显变化趋势,5 月至 8.9 月期间,含量逐渐升高;而从 10 月开始,又逐渐下降.5-7 月上旬及 11 月,水体中的微囊藻毒素-LR 含量比较低,大部分在 $1\mu\text{g/L}$ 以下,而 7 月下旬至 10 月,水库大面积微囊藻毒素-LR 含量都已经超标.

2.2 水库各采样点的理化性质及营养盐浓度变化

调查期间,水库大面积中 DO 为 9 mg/L 以上饱和状态,水温在 $15-28^{\circ}\text{C}$ 之间,pH 值一般在 8-9 之间,略偏碱性,11 月份,DO 和水温略偏低.2005 年 5-11 月,水库有关营养盐监测数据见表 1.

2.2.1 TN 浓度变化 水库 TN 含量较高,平均值为 1.37 mg/L ,属于 III-IV 类水质,7 月上旬达到 V 类水质.在 10-11 月期间,水库西河上游的淀粉废水就地排放,大量的 N 直接进入水库,最高日排放量为 3500 kg/d .对照地面水环境质量(GB 3838-2002) III 类标准,可作为饮用水源水的湖泊和水库 TN 浓度应该在 1 mg/L 以下,而在研究期间,该水库大部分水体 TN 都已超过此规定.

表 1 不同时间水库水样营养盐指标变化(5 样点平均)

Tab. 1 The nutrient concentration of water samples in various date from the reservoir

月.日	TN (mg/L)	TP (mg/L)	TN/TP	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)	$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L)	$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/L)	Chl. a (mg/m^3)
5.19	1.26 ± 0.22	0.047 ± 0.010	27.12 ± 3.34	0.071 ± 0.004	0.416 ± 0.021	0.012 ± 0.002	17.09 ± 1.78
5.27	1.08 ± 0.17	0.032 ± 0.005	35.02 ± 10.07	0.036 ± 0.012	0.291 ± 0.026	0	19.87 ± 3.68
6.20	1.29 ± 0.16	0.045 ± 0.011	29.27 ± 4.36	0.006 ± 0.013	0.471 ± 0.038	0.002 ± 0.001	29.73 ± 4.48
7.9	2.29 ± 0.36	0.067 ± 0.015	35.48 ± 7.79	0.181 ± 0.020	0.388 ± 0.031	0.003 ± 0.004	33.42 ± 7.05
7.21	1.28 ± 0.33	0.116 ± 0.030	11.2 ± 2.72	0.040 ± 0.002	0.142 ± 0.026	0.003 ± 0.004	99.34 ± 32.04
8.5	1.72 ± 2.23	0.100 ± 0.062	13.6 ± 8.33	0.081 ± 0.019	0.036 ± 0.008	0.001 ± 0.001	105.86 ± 134.7
8.19	0.97 ± 0.39	0.093 ± 0.021	10.12 ± 1.68	0.061 ± 0.010	0.083 ± 0.025	0.0004 ± 0.001	61.01 ± 22.21
9.13	0.73 ± 0.36	0.068 ± 0.012	10.29 ± 3.89	0.054 ± 0.029	0.019 ± 0.001	0.006 ± 0.002	47.19 ± 22.05
10.20	1.39 ± 0.16	0.201 ± 0.098	7.61 ± 1.92	0.058 ± 0.005	0.040 ± 0.007	0.035 ± 0.065	64.93 ± 12.90
11.9	1.67 ± 0.10	0.206 ± 0.037	8.32 ± 1.50	0.243 ± 0.040	0.054 ± 0.006	0.053 ± 0.026	40.73 ± 2.91

2.2.2 TP 浓度变化 调查期间的 TP 平均值为 0.097 mg/L ,含量变化较大,随季节的变化而变化.5 月至 6 月期间,水库中的平均含量在 $0.032-0.047\text{ mg/L}$ 之间,7 月,上升至 0.116 mg/L ;7 月至 9 月,水库中的平均含量又下降至 0.068 mg/L . 同样,10 月中旬-11 月中旬期间,西河上游的淀粉废水将大量的 P 直接排入水库,10 月底,TP 的日排放量达到峰值,约为 1000 kg/d . 因而,此期间水库中的 TP 达到全年的最高,平均含量都已经超过了地面水环境质量(GB3838-2002) III 类标准的 0.05 mg/L .

2.2.3 TN/TP 变化趋势 TN/TP 比率直接影响着藻类的生长. 水库中 TN 和 TP 的含量变化,导致 TN/TP 的含量变化较大,5-7 月上旬期间,水库中的 TN/TP 平均在 27-35 之间,而 7 月下旬-11 月,TN/TP 明显下降至 7-13 之间.

2.2.4 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度变化 水库中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量也比较低,调查期间的平均含量为 0.083 mg/L ,在地面水环境质量(GB3838-2002) III 类标准的 1.0 mg/L 以下.

2.2.5 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度变化 调查期间,水库中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 呈现下降趋势,均值为 0.194 mg/L .

2.2.6 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度变化 水库中的 $\text{PO}_4\text{-P}$ 含量比较低,平均含量为 0.012 mg/L ,特别是 5 月-9 月,含量均为 0.01 mg/L 以下,可能是由于水华期间, $\text{PO}_4\text{-P}$ 被水体中的浮游植物吸收,而导致其含量大大降低. 而 10-11 月,水华消失后,水库各采样点的平均含量呈上升趋势,分别为 0.35 mg/L 和 0.53 mg/L (表 1).

2.3 微囊藻毒素-LR 与营养盐之间统计的分析

2.3.1 微囊藻毒素-LR 与营养盐的相关分析 微囊藻毒素-LR 与各营养盐指标之间的相关分析见表 2。从表 2 可以看出,在不同调查时期,微囊藻毒素-LR 与 TP, TN, TN/TP, NH₄-N 和 NO₃-N 的相关关系有时达到 0.01 的显著水平,说明微囊藻毒素-LR 形成与 TN, TP, NH₄-N 和 PO₄-P 含量多少以及 TN/TP 比例高低有密切关系。从分析结果可以看出,水库水体中氮、磷含量的变化,造成营养盐结构发生了较大的变化;并且,在 10-11 月,西河上游的淀粉废水就地排放,造成此时水库中的外源营养盐大量的输入。因此,将研究时期的测定结果分 3 个时段进行岭回归的分析。

表 2 微囊藻毒素-LR 与营养盐指标的相关系数
Tab. 2 Correlative coefficient of microcystin-LR with nutrients

月 份	TN	TP	TN/TP	NH ₄ -N	NO ₃ -N	PO ₄ -P
5-7 月 (n=24)	-0.064	0.545 **	-0.505 *	-0.378	-0.270	-0.302
8-9 月 (n=15)	0.588 **	0.649 **	0.605 **	-0.412	-0.041	-0.174
10-11 月 (n=10)	-0.706 *	0.035	-0.276	-0.966 **	-0.807 **	-0.145

2.3.2 微囊藻毒素-LR 与营养盐之间岭回归分析 用 SAS 8.2 统计软件对微囊藻毒素-LR 与各营养盐指标之间进行了岭回归分析,并得出相应的岭迹图(图 3)。

图 3 不同岭参数自变量变化的岭迹图(a:5-7 月; b:8-9 月; c:10-11 月)
Fig. 3 Ridge trace of independent variables under different ridge parameters
(a: May-Jul.; b: Aug.-Nov.; c: Oct.-Nov.)

从 5-7 月的岭迹(图 3(a))可以看出,当 $k \geq 0.5$ 后,每个变量相应的岭回归系数变化趋于稳定。岭回归显示,在 2005 年 5-7 月期间,营养盐指标与微囊藻毒素-LR 关系最密切的是 TP 和 NH₄-N,其次是 PO₄-P 和 TN/TP。这一时期,水库中微囊藻毒素-LR 与 TP 呈正相关,而与 NH₄-N, PO₄-P, TN/TP 呈负相关;从 8-9 月的岭迹(图 3(b))可以看出,当 $k \geq 0.5$ 后,每个变量相应的岭回归系数变化趋于稳定。岭回归显示,在 2005 年 8-9 月期间,营养盐指标与微囊藻毒素-LR 关系最密切的是 NH₄-N 和 TP,其次是 TN/TP 和 TN。这一时期,水库中微囊藻毒素-LR 与 TP 呈现很好的正相关,而与 NH₄-N 呈现出很好的负相关。从 10-11 月的岭迹(图 3(c))可以看出,当 $k \geq 0.4$ 后,每个变量相应的岭回归系数变化趋于稳定。岭回归显示,在 2005 年 10-11 月期间,营养盐指标与微囊藻毒素-LR 关系最密切的是 NH₄-N,其次是 NO₃-N 和 TN。水库水体中的微囊藻毒素-LR 与 NH₄-N、NO₃-N 和 TN 呈现明显的负相关,而与 P 元素关系不明显。

总体而言,在研究期间,2005 年 5-9 月期间,水库中的微囊藻毒素-LR 与 TP 和 NH₄-N 关系最密切,并且与 TP 呈现正相关,而与 NH₄-N 呈负相关。而 2005 年 10-11 月期间,大量外源营养盐入库的情况下,从岭回归上分析,微囊藻毒素-LR 与 N 元素关系较密切,而与 P 元素关系不明显。

2.4 微囊藻毒素-LR 与 Chl. a 含量变化

从图 4 可以看出,2005 年,春末夏初,Chl. a 含量相对较低,可能是水库水湿较低,浮游植物含量较少,藻细胞死亡释放的微囊藻毒素-LR 含量较低,在 0.5 μg/L 以下;随着季节的变化,水库中的 Chl. a 逐渐升

图4 水库水体中微囊藻毒素-LR和Chl. a变化

Fig. 4 MC-LR and Chl. a concentration of water samples from the reservoir

高,水库中微囊藻毒素-LR在6月20日左右出现一个较小毒素峰,可能为水库轻度水华发生而产生的微囊藻毒素-LR;7-8月期间,水库水体的Chl. a含量迅速增加,平均含量分别达 99.34 mg/m^3 和 105.86 mg/m^3 ,正值全年水库Chl. a含量高峰期,微囊藻毒素-LR含量在此期间呈现逐渐增加趋势,在同一时间并没有达到峰值,而是滞后于Chl. a峰值。9月期间,水库水体的Chl. a又开始降低至 45.31 mg/m^3 ,此时,微囊藻毒素-LR也开始降低,形成毒素的峰谷;10-11月期间的仲秋季节,Chl. a又形成一个峰值,同时,微囊藻毒素-LR也分别形成一个毒素峰,这可能是由于水库中的藻细胞大量死亡,藻毒素和水库水体中的Chl. a几乎同时出现峰值。Chl. a主要是由藻细胞引起的,而藻细胞死亡后的大量藻毒素溶解于水体中,是此时形成毒素峰值的主要原因。

3 讨论

3.1 微囊藻毒素-LR与N、P含量之间的关系

水体中微囊藻数量、微囊藻毒素含量与营养盐含量有着密切的关系。有研究表明^[15],N、P对微囊藻的生长有重要的影响,而N、P浓度不同对微囊藻的生长以及产生的毒素含量也是不同的。南非的一个超营养化水库中($\text{PO}_4\text{-P}$ 为 $0.2-0.4 \text{ mg/L}$),微囊藻毒素与 $\text{PO}_4\text{-P}$ 呈明显负相关^[16];加拿大的Alberta地区的三个富营养湖泊,在水华期间,其微囊藻毒素-LR与TP(TP为 $0.119-0.289 \text{ mg/L}$)和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 呈高度正相关,和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 呈负相关^[17];芬兰的一个营养化水平较低的湖泊中(TP含量为 $0.07-0.19 \text{ mg/L}$),总的藻类毒素与TN和TP呈正相关^[18];在我国淀山湖,微囊藻毒素与TP也呈很好的正相关^[19]。还有研究表明,在 $1-10 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的 $\text{PO}_4\text{-P}$ 含量的范围内,微囊藻毒素的含量随着 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度增加而增加^[20]。本文所研究的水库水体中,在藻类的爆发的季节里,微囊藻毒素-LR与TP也呈现很好的正相关。

夏季,水库中的营养物质主要是 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 。有报道称^[21],湖泊水体中的浮游植物主要利用 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 进行繁殖,由于生物化学的原因, $\text{NH}_4\text{-N}$ 更容易被藻类吸收。岭回归分析显示,2005年5-7月期间,微囊藻毒素-LR与TP呈明显正相关,与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 以及 $\text{PO}_4\text{-P}$ 呈负相关;8-9月期间,微囊藻毒素-LR与TP仍呈正相关,与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 仍呈负相关,究其原因,可能是藻类在繁殖和代谢过程中,吸收了水体中溶解性N、P,致使水库中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 含量下降。P刺激藻细胞分裂,水华期间,细胞分裂和藻毒素的产生速率有很好的相关性,藻毒素的产生主要依靠细胞的数量,不是细胞内的藻毒素水平^[22,14],这也很好地说明了微囊藻毒素与TP有正相关性,而 $\text{PO}_4\text{-P}$ 参与了藻细胞构建,故在水华期间 $\text{PO}_4\text{-P}$ 得以削减。而在10-11月,水库水体中的微囊藻毒素-LR只与N现出负相关,而与水体中的P关系不明显。此时期,水库中大量藻细胞死亡,并向水体中释放微囊藻毒素-LR,同时,水库西河上游的外源营养盐大量排入水库。实际上,此时微囊藻毒素-LR和外源输入营养盐之间的无关系,无论是简单还是岭回归,统计分析结果并不能真实地反映微囊藻毒素-LR与营养盐之间的关系。因此,在进行类似的相关分析要视具体情况而定。

3.2 微囊藻毒素-LR与TN/TP含量之间的关系

影响藻类生长以及毒素产生的因素还有TN/TP比率,TN/TP比率是考察湖泊营养盐结构的重要指标,然而,仅仅TN/TP这个指标还不能解释水体中蓝绿藻占优势的原因^[23]。藻类“经验分子式”: $\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{N}_{16}\text{P}$,

N、P 原子的个数比率为 16:1,假定藻体以同样比率吸收氮和磷,则可用此比率来确定限制性营养盐.与氮、磷原子个数比率为 16:1 相对应的氮、磷质量浓度比为 7.2:1.因此,在湖库水体中,N/P 质量比小于 7 时,水体中氮可能是藻类生长的限制因子,N/P 质量比大于 7 时,水体中磷可能是其限制因子^[24].然而,实际水体复杂多变,藻体未必以同样比率有效吸收氮磷营养盐.吴洁等人进行的藻类增长潜力试验表明,TN/TP 的质量浓度比率大于 16 时,磷对藻类的促进作用比氮更为明显^[25].在环境条件适宜的情况下,水体中微囊藻的 TN/TP 为 16 时,藻毒素的产生最高^[26].本研究测定结果显示,在 2005 年 5-7 月期间,水库水体中的平均 TN/TP 一般在 27-35 之间,说明磷是控制水库中藻类生长的主要营养元素;岭回归也显示,TN/TP 与微囊藻毒素-LR 呈现一定的负相关性,可能主要是由于此期间水库中磷是藻类的限制因素,N 的含量远远大于磷的含量,因而造成 TN/TP 与微囊藻毒素-LR 呈负相关;随着季节的变化,在 8-9 月期间,水库中 TN 和 TP 的含量缓慢降低,水库水体中的平均 TN/TP 下降至 10-13 之间,此期间水库中的氮是水体中藻类的主要限制性因素,而并非是磷.岭回归显示,此时微囊藻毒素-LR 与 TP 和 TN/TP 呈一定正相关,与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 呈负相关,水华期间,可能是由于水库水体中浮游植物吸收 N 的速率要快于 P,造成微囊藻毒素-LR 与 TN/TP 呈正相关.

4 结论

在 2005 年 5 月-11 月期间,所研究的水库中大部分区域检出微囊藻毒素-LR,含量在 0.034-5.629 $\mu\text{g/L}$ 之间,且在 7-10 月,水库中大部分水体已经超过了国家环保局提出的集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值(1 $\mu\text{g/L}$),应该引起相关部门的重视.

统计分析显示,所研究的水库中,2005 年 5-7 月期间,与微囊藻毒素-LR 关系最密切的是 TP 和 $\text{NH}_4\text{-N}$,其次是 $\text{PO}_4\text{-P}$ 和 TN/TP;微囊藻毒素-LR 与 TP 呈正相关,而与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、TN/TP 呈负相关;在 2005 年 8-9 月期间,营养盐指标与微囊藻毒素-LR 关系最密切的是 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 TP,其次是 TN/TP 和 TN,微囊藻毒素 LR 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 呈负相关,而与 TP、TN/TP 和 TN 呈正相关;在 2005 年 10-11 月,水库中大量藻细胞死亡,将微囊藻毒素-LR 释放于水体中,同时,有大量外源营养盐进入水库,造成此期间统计分析结果与实际不符,应该视具体情况而定.

通过对水体 N、P 分析,在不同季节,所研究水库的限制性营养元素由 N 和 P 营养元素共同主导.2005 年 5-7 月期间,磷是所研究水库的富营养化限制性营养元素;2005 年 8-9 月期间,氮成为水库水体的富营养化限制性营养元素.因而,必须加强对西河及东河的管理,尤其是西河淀粉废水的排放.在不同时期,严格控制 N、P 营养盐进入水库,降低水库的富营养化程度,从而,避免或减轻水库水体中微囊藻毒素-LR 给周边居民带来的危害.

致谢:本次研究工作得到了日本筑波大学生命环境科学研究科杉浦则夫教授的诸多指导,另外,河海大学环境工程专业的蔡金榜博士也参加了本次研究工作,在此表示衷心的感谢!

5 参考文献

- [1] Yoo R S, Carmichael W W, Hoehn R C *et al.* Health Effect and Risk Assessment. In: AWWA Research Foundation and American Water Works Association Cyanobacteria (blue-green algal) Toxins: A Resource Guide, Denver. 1995:61-92.
- [2] Codd G A, Bell S G, Kaya K *et al.* Cyanobacteria toxins, exposure routes and human health. *Eur J Phycol*, 1999, **34**(4): 405-415.
- [3] Park H D, Watanabe M F, Harada K I *et al.* Hepatotoxin(microcystin) and neurotoxin (anatoxin-a) containing in natural bloom and strains of cyanobacteria from Japanese freshwaters. *Natural Toxins*, 1993, **1**(3): 353-360.
- [4] Vézic C, Briant L, Sivonen K *et al.* Variation of microcystin content of cyanobacterial blooms and isolated strains in lake Grand-Lieu (France). *Microb Ecol*, 1998, **35**(2): 126-135.
- [5] Ohkubo N, Yagi O, Okada M. Effects of temperature and illumination on the growth of blue-green alga *Mi-*

- crocoystis viridis*. *Jpn J Limnol*, 1991, **52**(4): 255 – 261.
- [6] Sivonen K, Jones G. Cyanobacterial toxins. In: I Chorus and J Bartram eds. Toxic Cyanobacterial in Water. A guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management. WHO E & FN Spon, London. 1999: 41 – 111.
- [7] Hesse K, Dittmann E, Börner T. Consequences of impaired microcystin production for light-dependent growth and pigmentation of *Microcystis aeruginosa* PCC 7806. *FEMS Microbiol Ecol*, 2001, **37**(1): 39 – 43.
- [8] Oh H M, Lee S J, Jang M H *et al.* Microcystin production by *Microcystis aeruginosa* in a phosphorus-limited chemostat. *Appl Environ Microbiol*, 2000, **66**(1): 176 – 179.
- [9] 国家环境保护总局编委会. 水和废水监测分析方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] 梁象秋, 方纪祖, 杨和荃. 水生生物学(形态与分类). 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [11] 陈希孺, 王松桂. 近代实用回归分析. 南宁: 广西人民出版社, 1984.
- [12] 田 俊. 多因素分析与 SAS 应用. 福州: 福建科技出版社, 1987.
- [13] 童恒庆. 理论计量经济学. 北京: 科学出版社, 2005, 85 – 92.
- [14] Hoeger S J, Shaw G, Hitzfeld B C *et al.* Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants. *Toxicon*, 2004, **43**(6): 639 – 649.
- [15] Vézé C, Vaitoma J, Seitonen J *et al.* Effect of nitrogen and phosphorus on growth of toxic and nontoxic microcystis strains and on intracellular microcystin concentrations. *Microb Ecol*, 2002, **43**(4): 443 – 454.
- [16] Wicks R J, Thiel P G. Environmental factors affecting the production of peptide toxins in floating scums of the cyanobacterium *microcystis aeruginosa* in a hypertrophic African reservoir. *Environ Sci Technol*, 1990, **24**(9): 1413 – 1418.
- [17] Kotak B G, Lam AKI, Prepas E E *et al.* Variability of the hepatotoxin microcystin-LR in hypereutrophic drinking water lakes. *J Phycol*, 1995, **31**(2): 248 – 263.
- [18] Lahti K, Rapala J, Färdig M *et al.* Persistence of cyanobacterial hepatotoxin, microcystin-LR, in particulate matter and dissolved in lake water. *Water Res*, 1997, **31**(5): 1005 – 1012.
- [19] 连 民, 陈传炜, 俞顺章等. 淀山湖夏季微囊藻毒素分布状况及其影响因素. 中国环境科学, 2002, **20**(4): 323 – 327.
- [20] Jacoby J M, Collier D C, Welch E B *et al.* Environmental factors associated with a toxic bloom of *microcystis aeruginosa*. *Can J Fish Aquat Sci*, 2000, **57**(1): 231 – 240.
- [21] 姚英姿. 岳阳南湖水体环境参数相关性及富营养化特征分析. 岳阳师范学院学报, 2003, **16**(1): 91 – 94.
- [22] Orr P T, Jones G J. Relationship between microcystin production and cell division rates in nitrogen-limited *Microcystis aeruginosa* cultures. *Limnol & Oceanogr*, 1998, **43**(7): 1604 – 1614.
- [23] Codd G A, Bell S G. Eutrophication and toxic cyanobacteria in freshwaters. *Wat Pollut Control*, 1985, **84**(2): 225 – 232.
- [24] Ryding S O, Rast W. 湖泊与水库富营养化控制. 朱萱等译. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 1 – 265
- [25] 吴 洁, 钱天鸣, 虞左明. 西湖叶绿素 a 周年动态变化及藻类增长潜力试验. 湖泊科学, 2001, **13**(2): 143 – 148.
- [26] Lee S J, Jang M H, Kim H S *et al.* Variation of microcystin content of *microcystis aeruginosa* relative to medium N:P ratio and growth stage. *J Appl Microbiol*, 2000, **89**(2): 323 – 329.