

官厅水库的微囊藻毒素及其与水环境的相关性

李慧敏^{1,*}, 杜桂森^{1,*}, 姜树君², 吴玉梅³, 武佃卫³, 杨忠山³

(1. 首都师范大学生命科学学院, 北京 100048; 2. 官厅水库管理处, 河北 075441;

3. 北京市水环境监测中心, 北京 100048)

摘要: 2007 年 4—11 月的调研结果显示, 官厅水库为富营养型湖泊, TP、TN、COD_{Mn} 的含量分别为 0.12、1.63、6.01 mg·L⁻¹。浮游藻类密度为 1794.08×10^4 cells·L⁻¹, 其中蓝藻占 51.75%, 绿藻占 25.12%, 硅藻占 12.56%, 夏秋季出现了以微囊藻 (*Microcystis*) 占优势的蓝藻水华。库区水体中微囊藻毒素 (MC-LR) 的平均含量为 0.794 μg·L⁻¹, 但 8—9 月份为 1.231 μg·L⁻¹, 超出地表饮用水安全限值 23.1%。统计分析显示, 除受季节制约外, 总磷和硝态氮可能是影响官厅水库 MC-LR 生物合成的主要营养因子; 可溶性铁可能是 MC-LR 生物合成中限制性微量元素。治理水体富营养化是降低官厅水库微囊藻毒素含量, 恢复其饮用水源地功能的关键。

关键词: 官厅水库; 浮游藻类; 微囊藻毒素; 理化指标

The correlation of microcystins and water environment factors in Guanting Reservoir

LI Huimin^{1,*}, DU Guisen^{1,*}, JIANG Shujun², WU Yumei³, WU Dianwei³, YANG Zhongshan³

1 College of Life Science, Capital Normal University, Beijing 100048, China

2 Management Mechanism of Guanting Reservoir, Hebei Province 075441, China

3 Monitoring Center of Beijing Water Environment, Beijing 100048, China

Abstract: The investigation in 2007 revealed that Guanting Reservoir had been a eutrophic lake. The concentrations of total phosphorus (TP), total nitrogen (TN) and salt permanganate index (COD_{Mn}) were 0.12 mg·L⁻¹, 1.63 mg·L⁻¹ and 6.01 mg·L⁻¹ respectively. The density of phytoplankton was 1794.08×10^4 cells·L⁻¹ including 51.57% of Cyanophyta, 25.12% of Chlorophyta and 12.56% of Bacillariophyta. The water bloom of *Microcystis* happened in summer-autumnal seasons. The microcystin (MC-LR) was 0.794 μg·L⁻¹ in average concentration, but it was increased to 1.231 μg·L⁻¹ in August and September in 2007, which was gone beyond 23.1% in safety limitation value of drinking water on the earth's surface. The MC-LR content was positive correlation with Cyanobacteria density in Guanting Reservoir. The statistical test results showed that TP and NO₃-N were main nutrient factors influencing the biosynthesis MC-LR. However, solubility iron was main microelement influencing the biosynthesis MC-LR. Therefore, managing eutrophic lake had been a key for reducing the microcystin content and recovering the function of drinking water source in Guanting Reservoir.

Key Words: Guanting Reservoir; phytoplankton; microcystin; physiological-chemistry index

官厅水库于 1954 年建成, 位于北京西北约 100km 处, 东经 115°30', 北纬 40°14'。坝顶高程 485 m, 设计总库容 22.7×10^8 m³, 相应水面面积 238 km²。1989 年大坝加高、加固后, 坎顶高程 492m, 总库容增加到 41.6×10^8 m³。入库河流主要有桑干河、洋河、妫水河, 坎址以上控制流域面积 43402 km²。官厅水库已安全运行 50 多年, 在供水、灌溉、发电、防洪等方面发挥着巨大作用。官厅水库是北京市仅有的两座地表饮用水水源地之

基金项目: 北京市重大科技资助项目 (H012110010119)

收稿日期: 2009-01-08; 修订日期: 2009-03-18

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: duguisen@126.com

一。1980年代以来,随着库区上游及周边地区污染负荷的增加,使库区水体逐渐富营养化^[1-2],连年发生蓝藻水华,不符合国家规定的饮用水源标准,被迫于1997年退出了首都饮用水源系统。北京是世界上严重缺水的首都之一,人均淡水资源量不足300m³,加之1999年以来我国华北地区连续干旱,使首都缺水雪上加霜,迫切需要恢复官厅水库的饮用水源地功能。微囊藻毒素(microcystins)是继肝炎病毒、黄曲霉毒素之后第三大导致人类肝癌的毒素,其危害时有报道^[3-4],国内外对其在饮用水源中的安全含量都有严格标准。为了解官厅水库微囊藻毒素含量及其与水环境中其它因素的相关性,于2007年4月至11月对库区水体中的微囊藻毒素、浮游藻类和理化性状进行调研,以期为恢复官厅水库饮用水源地功能提供依据。

1 材料和方法

根据官厅水库的环境条件、湖盆形态,在库区设立5个具代表性的监测断面(图1),选择14项测定指标,即水深、水温、透明度(SD)、pH、溶解氧(DO)、高锰酸盐指数(COD_{Mn})、总磷(TP)、总氮(TN)、氨态氮(NH₄-N)、硝态氮(NO₃-N)、亚硝态氮(NO₂-N)、可溶性铁^[5]、浮游藻类^[6]、和微囊藻毒素(MC-LR, Agilent-HPLC)^[7],于2007年4月至11月每月定期做现场调查、同步采集水样,在实验室分别作定性、定量测定。使用Excel和SPSS11.5软件对所有测定数据进行统计、分析。

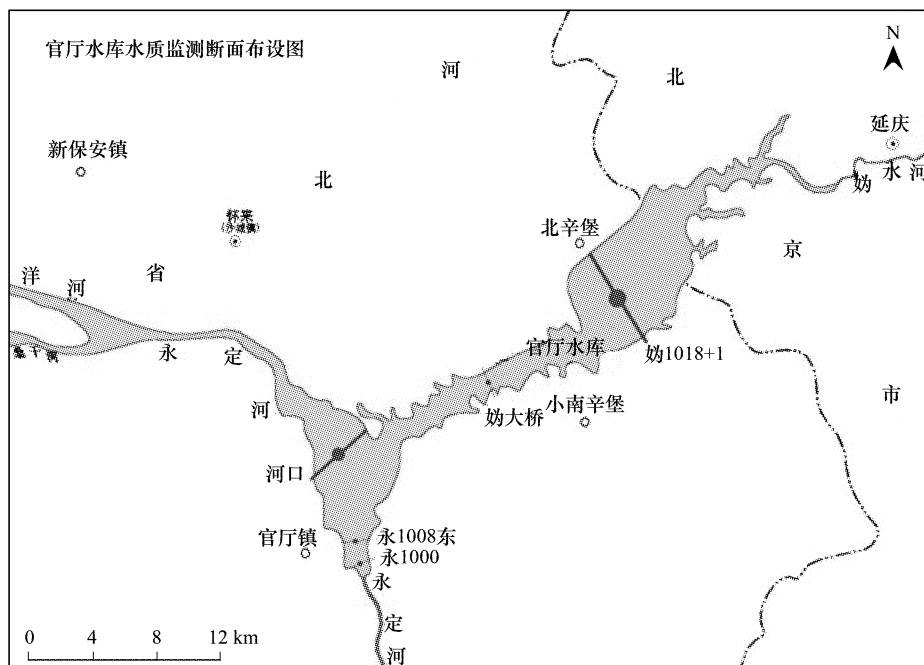


图1 官厅水库采样断面分布图
Fig. 1 Distribution of sampling section in Guanting Reservoir

2 结果与讨论

2.1 官厅水库的微囊藻毒素(MC-LR)浓度与时空变化

官厅水库2007年4月至11月MC-LR平均含量为0.794μg·L⁻¹,其中8月至9月份为1.231μg·L⁻¹。中华人民共和国环境保护部、卫生部规定地表饮用水源中MC-LR浓度的标准限值为1.0μg·L⁻¹,世界卫生组织推荐的MC-LR浓度的安全限值也为1.0μg·L⁻¹。官厅水库作为首都的地表饮用水源,8月至9月份MC-LR含量超过安全限值23.1%,对人体健康存在威胁,供水是不安全的。恢复官厅水库地表饮用水源地功能,对此问题应予重视。

官厅库区水体中MC-LR含量在6月份上升较快,7月至9月份持续增长,9月份到达高峰,10月份开始逐渐下降(图2)。MC-LR浓度的峰值比蓝藻细胞密度的峰值略有滞后,这是由于微囊藻毒素为胞内毒素,生理

性分泌很少,只有在产毒蓝藻细胞死亡、分解后才释放出来。所以理论上微囊藻毒素浓度的变化趋势相对于有毒蓝藻生长情况应有滞后效应,但不是很明显,这可能与产毒蓝藻在生活环境适宜时生长繁殖周期短有关。

2.2 官厅水库的浮游藻类群落及其与微囊藻毒素的关系

2.2.1 浮游藻类群落结构和细胞密度

2007年4—11月,从官厅库区水体定性、定量水样中共检出浮游藻类7门、144种(包括变种)^[8],其中绿藻门(*Chlorophyta*)52种(36.1%);蓝藻门(*Cyanophyta*)30种(20.8%);硅藻门(*Bacillariophyta*)46种(31.9%);甲藻门(*Pyrrophyta*)3种(2.1%);隐藻门(*Cryptophyta*)5种(3.5%);金藻门(*Chrysophyta*)2种(1.4%);裸藻门(*Euglenophyta*)6种(4.2%)。平均密度为 $1794.08 \times 10^4 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$,其中蓝藻、绿藻、硅藻分别占51.8%、25.1%、12.6%。4月至8月份,浮游藻类密度持续增加,8月份达到最大值,而后下降(图3)。在夏秋季形成蓝藻水华,其中微囊藻(*Microcystis* sp.),鱼腥藻(*Anabaena* sp.)是优势种群。2007年官厅水库的浮游藻类密度比1988年($967.10 \times 10^4 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$)增长85.5%,比2002年($1126.54 \times 10^4 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$)增长59.3%^[1-2],这是库区水体富营养化还在加重的表现。定性、定量测定结果显示,官厅水库的产毒蓝藻有微囊藻(*Microcystis*),鱼腥藻(*Anabaena*),颤藻(*Oscillatoria*)^[9]。

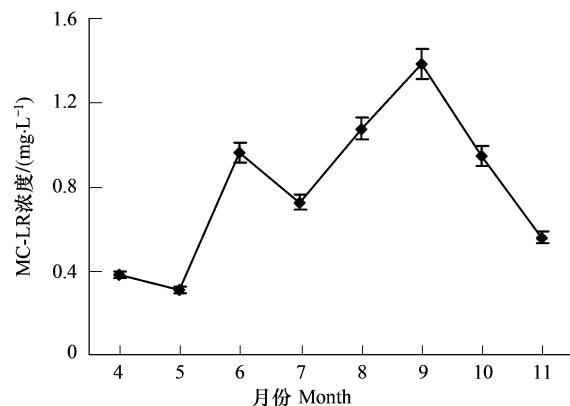


图2 2007年官厅水库微囊藻毒素-LR的浓度变化

Fig. 2 Concentration variation graph of MC-LR in Guanting Reservoir

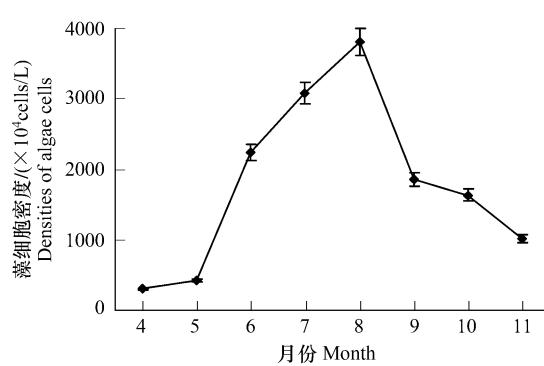


图3 官厅水库浮游藻类细胞密度变化

Fig. 3 Change graph of algae cell densities in Guanting Reservoir

2.2.2 微囊藻毒素(MC-LR)与浮游藻类细胞密度之间的关系

2007年春末夏初阶段,官厅水库水温较低(0.5m深,4—5月份平均12.1℃),浮游藻类密度、蓝藻密度相对较小,MC-LR含量也低。随着季节变化,库区水体中的浮游藻类和蓝藻细胞密度逐渐升高,微囊藻毒素在5月下旬至6月上旬出现一个较小峰值。7月至8月份表层(0.5m)水温平均25.4℃,浮游藻类密度和蓝藻密度迅速增加,分别达到 $3448.82 \times 10^4 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2607.09 \times 10^4 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$,是全年密度最高时段。微囊藻毒素在此时期呈现逐渐升高,9月份达到峰值,稍显滞后效应。10月以后,随着水温的下降(10—11月份表层水温平均10.6℃),浮游藻类密度大幅度减少(10—11月份平均为 $1323.80 \times 10^4 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$),MC-LR的含量也明显降低(图4)。

2.3 官厅水库的理化指标及其与微囊藻毒素的关系

2.3.1 官厅水库的理化指标与营养状态

官厅水库2007年4—11月各项理化指标实测值的平均值较高(表1),根据国外湖泊富营养化分级标准^[6],总磷(TP)、总氮(TN)、透明度(SD)、COD_{Mn}均达到了富营养程度(表2)。

2007年官厅水库TP比1988年(0.043mg/L)增长179.1%,比2002年(0.045 mg/L)增长166.7%;TN比1988年(1.180mg/L)增长38.1%,比2002年(1.182mg/L)增长37.9%^[1-2]。P、N是造成水体富营养化的主

要营养物质,其含量的增长显示官厅水库富营养程度还在发展。

表1 官厅水库理化指标平均值
Table 1 Expectancy of physiological and chemistry index in Guanting Reservoir

指标 Index	水温 Water temperature/℃	SD /m	pH 值	DO /(mg/L)	COD _{Mn} /(mg/L)	TP /(mg/L)
平均值 Average	17.84	0.84	8.87	8.09	6.01	0.12
指标 Index	TN /(mg/L)	TN/TP	NH ₄ -N /(mg/L)	NO ₃ -N /(mg/L)	NO ₂ -N /(mg/L)	可溶性铁 Solubility iron/(mg/L)
平均值 Average	1.63	21.63	0.59	0.74	0.04	0.0695

表2 湖泊富营养化分级标准
Table 2 Eutrophication grading criterion

指标 Index	营养类型 Nutrition type				
	贫营养 Oligotrophic	中营养 Medium nutrition	富营养 Eutrophic	超富营养 Super-nutritious	官厅水库 Guanting Reservoir
TP /(mg/m ³)	4.8—13	10—49	20—500	500—10000	115.95
TN /(mg/m ³)	250—1000	485—1200	861—4081	1632.70	
SD/m	>3.7	2.0—3.7	<2.0	0.84	
COD _{Mn} /(mg/L)	<1	1—4	>4	6.01	

2.3.2 官厅水库微囊藻毒素(MC)与理化因子之间的关系

水体中的MC浓度受产毒蓝藻密度影响,产毒蓝藻密度又受各种环境因子的制约。研究表明,光照、温度、pH和微量元素浓度对产毒蓝藻的生长、繁殖和产毒均有显著影响^[10-12]。在南非重富营养化水体中可溶性磷的浓度与MC含量呈负相关^[13],在加拿大的3个湖泊中,MC-LR浓度与水体中总磷和可溶性磷的浓度呈高度正相关,与硝酸盐的浓度呈正相关^[14]。浮游藻类生物量、MC浓度和环境因子之间的关系十分复杂。产毒蓝藻细胞内毒素的含量与蓝藻种类有关^[15]。每种产毒蓝藻在不同环境条件下的生长和产毒情况均有差异^[16]。同一种产毒蓝藻也可能同时出现在不同湖泊中^[17]。因此,水体实际测定的MC浓度是环境因子对藻类产毒性能和群落结构影响的综合反映。

(1) 理化因子与微囊藻毒素浓度的相关性分析

相关性分析显示,官厅水库MC-LR浓度与pH、TP呈正相关,与SD、TN和NO₃-N呈负相关(Sig. < 0.05),与氮磷比呈显著正相关(Sig. < 0.01)(表3)。

氮和磷是藻类生长必需的营养元素,同时也会影响微囊藻毒素的合成。Vézie等^[16]在实验室的模拟研究表明,改变培养基中氮磷的含量会导致微囊藻毒素产量的明显变化。Rapala等^[18]研究发现溶解性正磷酸盐与微囊藻毒素的产生显著相关。Sivonen等^[11]研究表明,高N利于颤藻产生微囊藻毒素,而P浓度在0.4—5.5mg·L⁻¹时,对产毒影响不大。连民等^[19]认为,高浓度的氮(>1.6mg/L)有利于产毒微囊藻的生长及微囊藻毒素的合成,Codd等^[20]发现去除培养基中的氮素,铜绿微囊藻合成的毒素将减少至原来的10%。由表3中可以发现,官厅水库中的MC-LR浓度与总磷、总氮、氮磷比、硝态氮、透明度和pH有较显著的相关性,表明

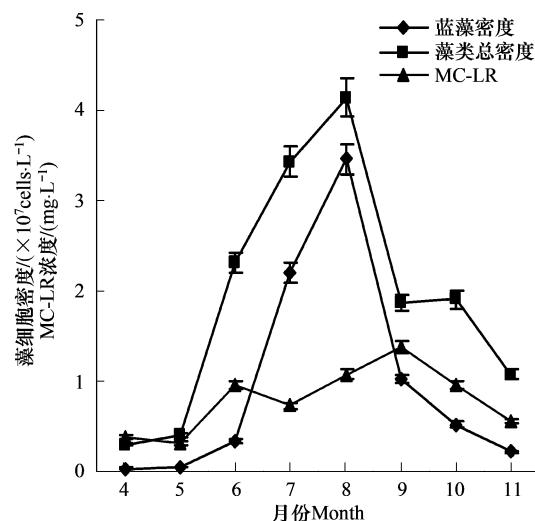


图4 藻类总细胞密度、蓝藻细胞密度和MC-LR浓度变化图

Fig. 4 Change graph of algae cell densities, blue-green algae cell densities and MC-LR concentration

硝态氮可能是 MC-LR 生物合成的主要无机氮形态,磷素可能是 MC-LR 生物合成中重要的限制性营养盐。透明度和 pH 则是产毒蓝藻生活中的环境因子。

表 3 微囊藻毒素(MC-LR)含量与水环境因子的相关性分析

Table 3 Correlation between microcystin concentration and environmental factors

环境因子 Environment Factor	水温 Water temperature	SD	pH	COD _{Mn}	TP
相关系数 Correlation coefficient	0.548	-0.738 *	0.762 *	0.167	0.619 *
环境因子 Environment Factor	TN	TN/TP	NH ₄ -N	NO ₃ -N	可溶性铁 Solubility iron
相关系数 Correlation coefficient	-0.667 *	-0.810 **	-0.167	-0.714 *	0.586

* Sig. < 0.05; ** Sig. < 0.01

(2) 微囊藻毒素含量与理化因子的变量聚类分析

应用 SPSS11.5 软件中的系统聚类法对微囊藻毒素(MC-LR)含量和各环境因子进行了变量聚类分析,结果见图 5。分析结果显示,MC-LR 与可溶性铁和水温作为一小类。说明在官厅水库中水温影响 MC-LR 的合成,可溶性铁可能是 MC-LR 生物合成中限制性微量元素。

(3) 微囊藻毒素含量与理化因子的多元回归分析

利用逐步回归分析方法可以在建立回归方程中筛选自变量,从中自动挑选出对因变量影响显著的因子,分别将 MC-LR 的含量作为因变量,环境因子作为自变量,经逐步回归分析,求得回归方程(表 4),(X_1 为水温, X_2 为透明度, X_3 为 pH 值, X_4 为溶解氧, X_5 为高锰酸盐指数, X_6 为总磷, X_7 为总氮, X_8 为氮磷比, X_9 为氨态氮, X_{10} 为硝态氮, X_{11} 为亚硝酸氮, X_{12} 为可溶性铁)。表 4 的方程表明,透明度(X_2),pH(X_3),溶解氧(X_4),总磷(X_6),总氮(X_7),氮磷比(X_8),硝态氮(X_{10})是影响 MC-LR 含量的主导因子。

相关性分析、聚类分析和逐步回归分析的结果显示,① 总磷和硝态氮可能是影响 MC-LR 生物合成的主要营养因子。② 硝态氮可能是 MC-LR 生物合成的主要无机氮形态。③ 磷素和可溶性铁可能是 MC-LR 生物合成中限制性的营养盐和微量元素。

表 4 微囊藻毒素含量和各环境因子的逐步回归分析结果

Table 4 Results of stepwise multiple linear regression

藻毒素 Microcystin	拟合方程 Fitting equation	相关系数 R	调整的 R ²
		Correlation coefficient R	Regulatory R ²
MC-LR	$Y = -37.889 + 4.345X_3 + 0.168X_6 - 0.122X_4 + 0.006X_8 - 0.074X_{10} - 0.014X_2 - 0.006X_7$	0.988	0.979

3 结论

(1) 官厅水库为还在发展的富营养型水体,在藻类旺盛生长季节,微囊藻毒素(MC-LR)含量超过我国环境保护部、卫生部规定的地表饮用水源中 MC-LR 浓度的标准限值($1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)和世界卫生组织推荐的 MC-LR 浓度的安全限值($1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)的 23.1%,对人体健康存在威胁。

(2) 官厅水库浮游藻类密度大($1794.08 \times 10^4 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$),蓝藻占的比例高(51.75%)。产毒蓝藻为微囊

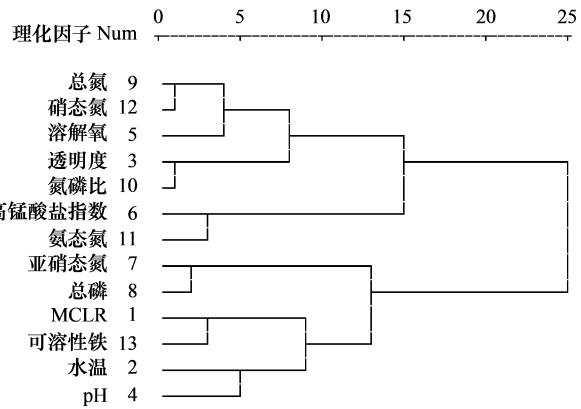


图 5 微囊藻毒素含量与环境因子的系统聚类分析结果

Fig. 5 Cluster analysis of environmental factors and microcystin concentrations

藻(*Microcystis*) ;颤藻(*Oscillatoria*) ;项圈藻(*Anabaenopsis*)。微囊藻毒素(MC-LR)含量变化与蓝藻密度呈正相关。

(3)官厅水库MC-LR的浓度与TP和氮磷比呈正相关,水温制约官厅水库MC-LR的合成。总磷和硝态氮可能是影响官厅水库MC-LR生物合成的主导营养因子;硝态氮可能是MC-LR生物合成的主要无机氮形态;磷素和可溶性铁可能是MC-LR生物合成中限制性的营养盐和微量元素。

(4)为了缓解首都的水资源危机,急需恢复官厅水库的地表饮用水源地功能。采取综合措施,治理库区上游流域污染造成的水体富营养化是关键。

References:

- [1] Du G S. The study of trophic condition of Kwangting Reservoir. Journal of Beijing Teachers College (Natural Sciences Edition), 1989, 10(3): 56-61.
- [2] Du G S, Wang J T, Zhang W H, Feng L Q, Li J. On the Status of Guanting Reservoir, 2001—2002. Journal of Lake Sciences, 2004, 16(3): 277-281.
- [3] Yan H, Pan G, Zhang M M. Advances in the Study of Microcystin Toxin. Acta Ecologica Sinica, 2002, 22(11): 1968-1975.
- [4] Hoeger S J, Schmid D, Blom J F, Ernst B, Dietrich D R. Analytical and functional characterization of microcysts [Asp3] MC-RR and [Asp3, Dhb7] MC-RR; consequences for risk assessment. Environ. Sci. Technol., 2007, (41): 2609-2616.
- [5] Chinese National Environmental Protection Administration: water and exhausted water monitoring analysis method (The fourth edition). Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [6] Jin X C, Tu Q Y. Finding standard of lake eutrophication. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 239-245, 291-302.
- [7] Monitoring bureau of quality technology, Hubei Province, Analysis of Microcysts Cyanobacteria and Its Products, DB42, 2003.
- [8] Hu H J, Wei Y X. The freshwater algae of China-Systematics. Taxonomy and Ecology. Beijing: Science Press, 2006.
- [9] Xie Ping, Microcysts in aquatic animals with potential risk to human health. Beijing: Science Press, 2006: 3-5.
- [10] Hesse K, Kohl J G. Effects of light and nutrient supply on growth and microcystin content of different strains of *Microcystis aeruginosa*// Chorus I ed. Cyanotoxins: occurrence causes consequences. Springer, New York, 2001. 104-11.
- [11] Sivonen K, Jones G. Cyanobacterial toxins// Chorus I, Bartram J eds. Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring, and management. E & FN Spon, London, 1999: 41-111.
- [12] Mar a VA, Diaz MP, Wunderlin DA. Occurrence of toxic cyanobacteria blooms in San Roque Reservoir (Cordoba, Argentina): a field and chemometric study. Environ Toxicol, 2003, 18: 192-201.
- [13] 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. Environmental Science and Technology, 1990, 24(9): 1413-1418.
- [14] Kotak B G, Lam A K Y, Prepas E E, Kenefick S L, Hrudey S E. Variability of the hepatotoxin microcystin-LR in hypereutrophic drinking water lakes. J Phycol, 1995(31): 248-263.
- [15] Chorus I, Bartram J. cyanobacteria in the environment // Chorus I, Bartram J. Toxic cyanobacteria in water : a guide to their public health consequences ,monitoring and management. London, E and FN Spon on behalf of WHO, 1999: 41-91.
- [16] Vézie C, Rapala J, Vaitomaa J, Seitsonen J, Sivonen K. Effect of Nitrogen and Phosphorus on Growth of toxic and nontoxic *Microcystis* strains and on intracellular microcystin concentrations. Microb Ecol, 2002, 43: 443-454.
- [17] Vézie C, Brient L, Sivonen K, Betru G, Lefevre J C, Salkinoja S M. Occurrence of MCs containing cyanobacteria blooms in freshwaters of Brittany (France). Arch Hydrobiol, 1997, 139: 401-413.
- [18] Rapala J, Sivonen K. Assessment of environmental conditions that favor hepatotoxic and neurotoxic *Anabaena*spp. Strains cultured under light limitation at different temperatures. Microbial Ecology, 1998, 36(2): 181-192.
- [19] Lian M, Liu Y, Yu S Z. Effects of nitrogen, phosphorus, iron and zinc on growth of and microcystin production of *Microcystis aeruginosa* strains. Shanghai Environmental Sciences, 2001, 20(4): 166-170.
- [20] Codd G A. Cyanobacterial toxins, the perception of water quality and the prioritisation of eutrophication control. Ecological Engineering, 2000, 16(1): 51-60.

参考文献:

- [1] 杜桂森.官厅水库富营养化状况研究.北京师范学院学报(自然科学版),1989,10(3):82-85
- [2] 杜桂森,王建厅,张为华,冯伶亲,刘静.官厅水库水体营养状况分析.湖泊科学,2004,16(3):277-281
- [3] 国海,潘纲,张明月.微囊藻毒素研究进展.生态学报,2002,22(11):1968-1975.
- [5] 国家环境保护总局.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.
- [6] 金相灿,屠清瑛.湖泊富营养化调查规范,第二版.北京:中国环境科学出版社,1990: 239-245;291-302.
- [7] 湖北省质量技术监督局,蓝藻及其制品中微囊藻毒素的监测方法,DB42, 2003.
- [8] 胡鸿钧,魏印心.中国淡水藻类-系统、分类及生态.北京:科学出版社,2006.
- [9] 谢平,水生动物体内的微囊藻毒素及其对人类健康的潜在威胁.北京:科学出版社,2006: 3-5
- [19] 连民,刘颖,俞顺章.氮、磷、铁、锌对铜绿微囊藻生长及产毒的影响.上海环境科学,2001,20(4): 166-170.