

饮用水中蓝藻毒素污染研究进展

左金龙 崔福义 刘智晓

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要 日趋严重的水体富营养化已成为全球性的环境问题,藻类及藻毒素给传统净水工艺带来了诸多不利影响,增加了水处理难度。对饮用水中蓝藻毒素去除技术进行了具体的论述,系统分析了各种技术的去除效果和局限性,并对藻毒素研究前景进行了展望。

关键词 饮用水 富营养化 蓝藻 藻毒素

中图分类号 TU991 **文献标识码** A **文章编号** 1008-9241(2006)03-0008-06

A Review of studies on pollution of cyanobacterial toxins in drinking water

Zuo Jinlong Cui Fuyi Liu Zhixiao

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract The gradually serious eutrophication of fresh waters has been a global environmental problem. Cyanobacteria and its toxins have many negative influences on conventional processes for drinking water purification, and may increase the difficulties in the water treatment. The treatment techniques for cyanobacteria in drinking water were introduced in this article. Meanwhile, removal efficiency and limitation of different methods were analyzed systematically and some scientific tendencies were prospected.

Key words drinking water; eutrophication; cyanobacteria; cyanobacterial toxin

1 前 言

随着经济的发展,含有大量的氮、磷营养物质的污水进入湖泊、水库,加速了水体的富营养化,这已成为全球性的环境问题。水华发生的频率与严重程度都呈现迅猛的增长趋势,发生的地点遍布全球各地^[1,2]。我国饮用水水源约有 25%是湖泊水或水库水^[3]。20 世纪 90 年代,全国淡水水体富营养状态日益严重。在藻体大量死亡分解的过程中,不但散发恶臭,破坏景观,同时释放藻毒素,危害人类饮用水安全。

淡水中引起水华的藻类主要是蓝藻门的微囊藻属、鱼腥藻属、束丝藻属和颤藻属。它们都能产生藻毒素,其中分布广、危害大的是微囊藻毒素(microcystins,以下简称 MC),MC 是一组环状七肽物质,结构稳定,能抵抗极端 pH 值和 300 °C 高温,具有明显的肝毒性。此毒素是蛋白磷酸酶 1 和 2A 的强烈抑制剂,是迄今已发现的最强的肝肿瘤促进剂^[4]。流行病学调查显示^[5],饮水中的 MC-LR 与肝癌的发病率高度相关。蓝藻毒素具有致染色体断裂、致基因诱变以及较高的急性毒性。饮用水源中蓝藻大量繁殖,将危害人类的健康。

2 藻毒素的特性

2.1 藻毒素污染的季节性

水温 17 °C 以下时,蓝藻不会大量发生^[6]。当水温上升到 28 °C,蓝藻很容易形成优势种群而大量暴发,高 pH(8~9.5)也会促进蓝藻的发生。在淀山湖^[7]观察到淀山湖藻及藻毒素污染具有明显的季节性,每年 7~9 月份蓝藻大量繁殖,达到总藻 80%以上。蓝藻中占优势的铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)在水华中占 90%以上,它可分泌毒性很强的肝毒素和神经毒素,并且水体中微囊藻毒素与蓝藻的变化规律呈正相关,夏秋季高峰期可达 55.4 ng/mL。

2.2 藻毒素结构及理化特性

淡水水华已检测到的藻毒素主要有 3 种化学结构:环肽、生物碱和脂多糖,如表 1 所示。环肽毒素包括七肽的微囊藻毒素(MC)和五肽的球藻毒素(nodularins);生物碱有神经毒性类毒素石房蛤毒素

资助项目:国家“863”高技术研究发展计划资助项目(2003AA-601120)

收稿日期:2004-12-25; 修订日期:2005-08-25

作者简介:左金龙(1970~),男,博士研究生,主要从事水处理方面的研究工作。E-mail:mdjzjl@163.com

表 1 淡水蓝藻产生的毒素

Table 1 Toxins generated from cyanobacteria in freshwater

毒素	分子结构	种类数	来源	相对分子量	致毒方式
球藻毒素	环五肽	7	节球藻	824	肝毒、促肿瘤作用、抑制蛋白磷酸酶
微囊藻毒素	环七肽	>70	微囊藻、鱼腥藻、念珠藻、颤藻	994 ~ 1044	肝毒、促肿瘤作用、抑制蛋白磷酸酶
类毒素-a	仲胺碱	1	鱼腥藻	165	神经毒、去极化神经肌阻碍
类毒素-a(S)	胍甲基磷酸酯	1	鱼腥藻、水华束丝藻	-	神经毒、抑制胆碱酯酶
脂多糖	脂多糖	>3	微囊藻、颤藻	-	中毒休克、胃肠炎

(saxitoxins)、类毒素-a(S) (anatoxin-a(S))和高类毒素-a (homoanatoxin-a)、瘫痪性贝毒素 (paralytic shellfish poisons, PSP), 以及细胞毒性生物碱、皮肤毒性生物碱和刺激性毒物——脂多糖 (LSP)。

MC是 Bishop 于 1959年发现的, 1988年 Rinehart确定其分子结构 (图 1), 相对分子量 1000 左右。结构中 Adda代表 3-氨基-9-甲氧基-2,2,6-三甲基-10-苯基-4,6-二烯酸, 其对毒素的生物活性有很大影响。研究发现^[8], 去除 Adda后的毒素毒性降低。目前已知的 MC有 70多种^[9], 研究较多的有 MC-LR、MC-RR 和 MC-YR, L、R、Y 分别代表亮氨酸、精氨酸和酪氨酸, 急性毒性以 MC-LR最强。

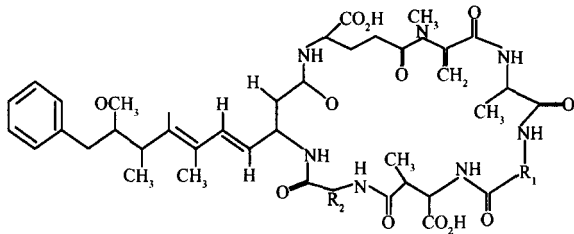


图 1 微囊藻毒素的分子结构图

Fig 1 Molecular structure of microcystins

1977年 Devlin从水华鱼腥藻 NRC-44-1中分离出鱼腥藻毒素-a (anatoxin-a), 证明它是一种神经碱 (图 2), 分子量 165。Jakin从水华束丝藻中也分离了化学结构为四氢嘌呤碱 (tetrahydropurine alkaloid)的生物碱毒素, 从水华鱼腥藻 NTL-527-17中提取出鱼腥藻毒素-a(S) (anatoxin-a(S)), 结构为带鸟嘌呤的有机磷酸酯 (图 2)。

藻毒素在水中是中性或带负电荷的分子集团, 通常极性较强, 有较好的亲水性, 其分子质量接近活性炭吸附的分子质量范围, 在水中的溶解性 >1 g/L。藻毒素自然降解过程是十分缓慢的^[10,11], 当含量为 5 μg/L时, 3 d后仅 10%被水体中微粒吸收, 7%随沙沉淀。藻毒素有很高的耐热性^[12], 加热

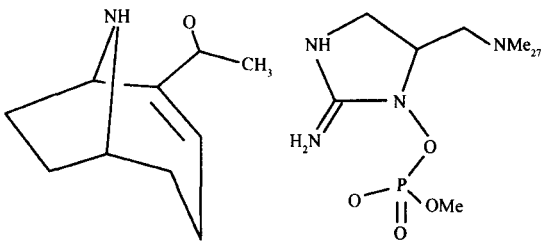


图 2 鱼腥藻毒素分子结构图

Fig 2 Molecular structure of anatoxin-a and anatoxin-a(S)

煮沸都不能将毒素破坏。

2.3 藻毒素控制标准

目前, 各国饮用水中的藻毒素含量标准一般都为微囊藻毒素 MC-LR 含量。世界卫生组织 (WHO)^[13]推荐的饮水中藻毒素标准为 MC-LR 低于 1.0 μg/L。加拿大健康组织规定饮水中可接受的藻毒素标准为 0.5 μg/L。澳大利亚学者建议 1.0 μg/L为安全饮用水的上限。由于受测定方法的限制, 水体中 MC即时监测不能普及。在实际工作中, 根据水体藻细胞数作为 MC危害的监测报警指标是一种可行的办法。该办法共分为 3级, 第 1级: 500 ~ 2000 cells/mL为警告量, 水体需要加强监测; 第 2级: 2000 ~ 15 000 cells/mL的水样需要毒性测定, 警告水质污染; 第 3级: 超过 15 000 cells/mL的水源, 如不进行活性炭处理作为饮用水, 对人体是不安全的, 必须更换水源。人类与含有蓝藻水体接触的建议阈值以 15 000 cells/mL为宜。

3 藻毒素的检测技术

目前的检测技术主要有小鼠法、化学法、酶联免疫吸附法 (ELISA)、蛋白磷酸酶抑制测定法 (PPA) 和细胞毒性监测技术等^[14~16]。这些检测技术各有其优点和缺点, 如表 2所示。现在应用较为广泛的检测技术是化学法和 ELISA 法。较理想的检测程序是先用 ELISA或 PPA对水样进行“扫描”, 若含

表 2 藻毒素检测技术的优缺点对比

Table 2 Comparison of advantages and disadvantages of analytical methods for algae toxins

检测技术	优 点	缺 点
小鼠法	操作简单,数小时内反映出样品总的潜在毒性,能鉴别肝毒性或神经毒性	工作量大,不能检测低浓度的毒素,也不能定性地知道毒素的种类
HPLC	对不同的毒素可进行精确定性和定量	费用昂贵,预处理耗时长,不能快速检测
LC/MS	高选择性,不需纯化,步骤简单	如 LC分离效果不好,MS识别不出藻毒素同分异构体
ELISA	可检测出毒素的同系物,高灵敏度,可处理大批样品。商品试剂盒使用方便	对同系物的识别需要广谱抗体,试剂盒价格昂贵
PPA (放射标记)	高灵敏度,只检测 PP1和 PP2A抑制剂	不能区分同系物,需新制备放射性底物,放射性底物处理困难
PPA (显色)	简便、迅速、高灵敏度	不能区分特异的毒素同系物,需要纯化的 PP1和 PP2A
细胞毒性监测	用原代肝细胞可获得高灵敏度,用建立的细胞系可方便实验	原代肝细胞工作量大,建立的细胞系灵敏度较低

有藻毒素,则用化学法对其进行鉴定并测定其含量。

3 1 化学检测技术

化学检测技术主要包括气相色谱 (GC)、气相色谱/质谱 (GC/MS)、薄层色谱 (TLC)、高效液相色谱 (HPLC)、液相色谱/质谱 (LC/MS)及毛细管电泳 (CE)等,其中 HPLC应用最广^[17~19]。

GC和 GC/MS一般用于 MC总量的测定。HPLC技术采用正相或反相色谱柱对毒素进行分离,然后进行紫外 (UV)、荧光 (FL)或化学发光 (CL)检测。将被测毒素与标准毒素的滞留时间和峰面积进行比较,可对被测毒素进行鉴定和精确定量。目前常采用 HPLC/UV法对 MC进行检测,检测限度一般为 ng级。但检测时往往需要标准毒素,而目前已发现 70多种 MC,只有常见的几种毒素有标准毒素出售,其他种类 MC缺乏标准毒素,限制了 HPLC的进一步应用。LC/MS技术很好地解决了这一问题,即使没有标准毒素,只要知道这种毒素的分子量,就可对其进行定性和精确定量^[20]。多数化学检测技术能够检测某一种 MC的含量,不能对总毒素进行定量。

3 2 免疫检测技术 (ELISA)

免疫检测技术灵敏、操作简便,其原理是利用毒素诱发免疫反应产生抗体,利用抗体对抗原的特异性识别来对各种毒素进行检测。20世纪 80年代,酶联免疫吸附测定 (enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)开始用于 MC的检测。Demott等^[21]用从鸡蛋黄中提取的抗 MC-LR PAb做 ELISA检测毒素,检测限为 95 ng/L。这种方法制备的抗体产量大,方法简便,而且对 MC-LR和 MC-RR有良好的交

叉反应性。1997年, Nagata等^[22]建立起一整套完整的 ELISA检测技术,其检测限为 25 ng/L。目前可以买到针对 MC的 ELISA试剂盒,这大大方便了藻毒素的检测工作。但抗体往往只是针对某一种藻毒素建立起来的,不能检测所有的藻毒素。

4 藻毒素去除方法

4 1 过滤及吸附

Morris等^[23]发现, MC-LR可通过高粘度的粘土矿颗粒过滤去除,效率可达 81%。吸附常用 2种活性炭滤料:粉末活性炭 (PAC)和颗粒活性炭 (GAC)。PAC可以去除 MC-LR,但对类毒素-a去除无效果, GAC对 2种毒素均有良好的去除效果^[24]。要达到相同的藻毒素去除效果, PAC用量要比 GAC多,并且 GAC吸附时间需 >15 min。三门峡市三水厂^[25]投放活性炭 10~20 kg/km³,藻毒素含量下降 92.3%。澳大利亚^[26]采用慢速砂砾过滤 (颗粒活性炭与砂砾混合)和蓄水池沉淀法 (池底铺一层颗粒或粉末活性炭)水处理方法。

4 2 化学药剂

Angeline等^[27]采用 6种化学药剂处理 MC-LR,使用石灰和明矾不会带来水中 MC-LR的增加。而使用 KMnO₄、Cl₂可使藻细胞裂解,反而导致 MC-LR浓度增加。臭氧化预处理可有效降解藻毒素,其有效剂量与背景 DOC有关,当臭氧浓度 <0.6 mg/L时, O₃用于降解 DOC;达 2 mg/L时,细胞外毒素才被破坏。Stefan等^[28]认为加入臭氧后,保持残留 0.05 mg/L的 O₃才能完全破坏藻毒素。Carlisle等^[24]认为,臭氧分解 MC-LR比 Cl₂、H₂O₂、KMnO₄

更有效,臭氧能破坏神经毒素-a及麻痹贝毒素(PSP)。氯化消除水中 MC 效果甚微。氯氨、 ClO_2 对破坏 MC 几乎无效。

4.3 光降解及催化氧化

Liu 等^[29]发现:紫外光照射会产生 Adda 共轭二烯烃的某种异构体, TiO_2 在紫外线的照射下产生 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 等强氧化性的基团,作用于 Adda 侧链中的共轭双键,使之断开,生成了与之结构相似、但毒性明显降低或消除的新产物,如醛、酮及相应的羧酸。Tsuji 等^[30]在光强为 $47 \text{ mW}/\text{cm}^2$ UV 的照射下, MC-LR 的半衰期为 10 min。Senogles 等^[31]将 TiO_2 (0~5 g/L)放入含有 MC-LR 的水中,即使 MC-LR 浓度很高 (50~350 $\mu\text{g}/\text{L}$) 受到紫外光照射后,就会发生破坏毒素的反应。

实际中为解决 TiO_2 粉末难以从水中分离出来的难题,可将 TiO_2 催化剂固定在玻璃纤维滤网上^[32],或将 TiO_2 固定在颗粒活性炭的外表面。在紫外线的照射下,绝大部分藻毒素在 20 min 内被氧化降解,当 TiO_2 含量 0.6% 时,涂覆 TiO_2 的颗粒活性炭对藻毒素具有最高的催化效率^[33]。

4.4 膜 滤

膜技术是利用离子交换膜或有机高分子合成膜组成的技术。主要分为微滤、超滤、纳滤和反渗透。超滤对藻毒素的去除效果可达 98%,反渗透则可达到 99.6%^[34]。可见膜技术可以将绝大部分的藻毒素分子去除,但如果水厂使用膜技术,其成本会相当高,在发展中国家应用受限。欧美一些国家在 $10\,000 \text{ m}^3/\text{d}$ 以上的水处理厂中已有使用膜技术的水处理工艺。

4.5 生物降解

自然水体中溶解的藻毒素通过水中细菌和其他微生物的作用会逐步降解,藻毒素分子的 Adda 基团有不饱和双键,易被天然水体中某些特殊细菌降解而降低毒性。Jones 等^[35]分离出一种水生菌种 (sphingomonas),它能使环状 MC 转变为线型 MC,该化合物比前者的毒性减小。Tsuji 等^[30]通过对 Sagami 和 Tsukui 湖研究,发现水中 MC-LR 和 MC-RR 的浓度持续稳定 14 d 后,开始逐渐降解。因此藻毒素在自然环境中的生物降解过程十分缓慢,实验室中采用人工制造的生物反应器能够迅速而有效地去除藻毒素。吕锡武等^[36]采用序批式生物膜反应器对 MC-RR、MC-YR 和 MC-LR 进行了生物降解试验研究,结果表明:好氧生物处理对藻毒素的降解

远比缺氧生物处理工艺有效,其试验结果如表 3 所示。Hoslt 等^[37]发现湖水沉积物土著微生物能够降解 MC,缺氧条件下外加氮源能显著提高降解效率,一天内 MC 浓度从 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 下降到 20 $\mu\text{g}/\text{L}$,在产物中发现 N_2O 说明 MC 降解伴随着脱氮的过程。

表 3 好氧、缺氧反应器处理藻毒素效果比较

Table 3 Comparison of microcystin removal

by aerobic and anoxic treatment ($\mu\text{g}/\text{L}$)

藻毒素种类	处理前	好氧处理后 24 h	缺氧处理后 24 h
MC-RR	363.4	26.7	344.6
MC-YR	178.3	16.8	174.1
MC-LR	116.1	7.4	99.2

4.6 组合联用工艺

控制藻毒素,需考虑各净水单元的去除效果,以进行各单元工艺的优化组合,确保供水安全。气浮工艺可在不破坏藻细胞的情况下,对藻类细胞内藻毒素具有很好的去除效果。济南南郊水厂采用气浮直接过滤,该工艺对藻毒素和叶绿素 a 的去除率分别达到 60% 和 74%。Maatouk 等^[38]处理含 MC-LR 水库水,采用 $\text{O}_3 + \text{PAC}$ 工艺,投加量分别为 0.07 mg/L 和 20 mg/L 时,可获得 >98% 的去除率。采用预氯化 + PAC 工艺,投加量分别为 0.42 mg/L 和 20 mg/L 时,仅获得 45% 的去除率。

Hinberg 等^[39]对饮用水处理工艺去除微囊藻、颤藻的肝毒素进行系统研究,考虑微囊藻肝毒素 2 种 (用 M_1 、 M_2 表示)、颤藻肝毒素 2 种 (用 O_1 、 O_2 表示),设计了如下 5 种工艺流程,结果如表 4 所示。

表 4 表明,常规工艺 (工艺 1、工艺 2) 处理中,对藻毒素的去除作用相当有限;工艺 4 发挥了混凝去除部分有机物和部分藻毒素的特性,从而使活性炭发挥出吸附藻毒素的高效性。与工艺 3 相比,活性炭位置不同,处理效果相差很大。工艺 5 是 O_3 先氧化掉一部分藻毒素和有机物,然后通过混凝、砂滤彻底去除藻毒素。可见,工艺 4 和工艺 5 是可行的。单元工艺对藻毒素的去除很有限,必须通过工艺组合来实现。臭氧、活性炭联用是解决藻毒素污染的理想途径。

5 现存问题及研究展望

(1) 藻毒素来源于富营养化的藻类,因此控制藻类暴发是关键。对水源进行污染综合整治,减少氮磷的排放,从根本上控制藻类的暴发。

表 4 处理藻毒素的工艺流程及去除效率
Table 4 Process and removal efficiency of algae toxins treatment

工艺编号	工艺流程	去除效率 (%)			
		M ₁	M ₂	O ₁	O ₂
1	水样 -Al ₂ (SO ₄) ₃ 砂滤 氯化 出水	14	18	29	32
2	水样 -FeCl ₃ 砂滤 氯化 出水	0	16	0	9
3	水样 -PAC-Al ₂ (SO ₄) ₃ 砂滤 出水	20	34	19	13
4	水样 -Al ₂ (SO ₄) ₃ 砂滤 -PAC氯化 出水	100	100	100	100
5	水样 -O ₃ 氧化 -Al ₂ (SO ₄) ₃ 砂滤 氯化 出水	100	100	100	100

(2)对于现有饮用水水源,一旦发现水源中含有藻毒素且高于 1.0 μg/L,应立即更换水源;没有条件更换水源的地方,应该在常规工艺的基础上进行深度处理。可采用 O₃ 预氧化 +常规工艺、常规工艺 +活性炭工艺。

(3)有些水厂平时藻毒素浓度不超标,但在藻类暴发高峰时藻毒素的浓度很高。对此情况,应研究藻毒素在临时强化工艺中的脱毒途径,指导水厂在水华暴发期间采取强化工艺或应急措施。

(4)活性炭吸附藻毒素效果较好。但吸附在活性炭中的藻毒素解吸至今仍是一个难题。研究如何解吸藻毒素,如何处理解吸出来的藻毒素是一个研究方向。

(5)尽管活性炭可以显著降低水中的藻毒素,但自然水体中的有机物会与藻毒素竞争吸附位,从而降低活性炭对毒素吸附效能,缩短工作周期,给水厂带来一定的经济负担,影响水厂正常运行。对此,应加强预氧化工艺研究,探讨如何降低有机物对活性炭的影响,延长活性炭工作周期。

(6)在好氧条件、有机质丰富的水体中,受驯化的微生物对藻毒素的降解较为迅速。但与水厂处理的时间相比,水中藻毒素下降到 1.0 μg/L 以下仍相当漫长。在现阶段借助水中原生动物及一些较高级动物的捕食,削减有毒藻类及藻毒素含量的方法实用性较差。但生物调控法仍是很有前途的方法。研究的趋势是寻找高效的土著菌种进行筛选驯化,结合活性炭工艺,找到一种高效、成本低廉的处理方法。

(7)臭氧技术的设备维护及运行成本高昂,处理藻毒素的同时,水处理成本急剧上升,如何降低水处理成本也是研究的一个方向。

(8)我国应研制快速准确的藻毒素分析方法。研发我国自有知识产权的、可靠的、适用的藻毒素检测盒 (microcystin test kit),快速定性和定量检测饮

用水样中藻毒素含量。在全国建立藻毒素的监测网,及时提供水质恶化、藻类水华的预警信息;为藻毒素风险评价和监测水处理脱毒效能提供技术支持。

参 考 文 献

[1] Tomasz J., Malgorzata T., Katarzyna I., et al Elimination of microcystins by water treatment processes: Examples from Sulejow Reservoir, Poland Wat Res, 2005, 39 (11): 2394 ~ 2406

[2] Monica B., Cintia E., Josep R., et al Determination of microcystin variants and related peptides present in a water bloom of *Planktothrix (Oscillatoria) rubescens* in a Spanish drinking water reservoir by LC/ESI/MS Toxicol, 2004, 44 (8): 881 ~ 886

[3] 连民,俞顺章,陈传炜,等.淡水湖泊周围水厂源水及出厂水微囊藻毒素的季节性调查.中国公共卫生,2001, 17(9): 797 ~ 798

[4] Ireneusz M., Paulina S., Tarczynska, et al Toxicity of microcystin from cyanobacteria growing in a source of drinking water Comparative Biochemistry and Physiology, Part C, 2004, 139 (1 ~ 3): 175 ~ 179

[5] Geoffrey A.C., Louise F.M., James S.M. Cyanobacterial toxins Risk management for health protection Toxicology and Applied Pharmacology, 2005, 203 (3): 264 ~ 272

[6] 胡川,康升云.蓝藻发生与控制方法初探.江西水产科技,2001, 88 (4): 35 ~ 37

[7] 王红兵,宋伟民,朱惠刚.上海淀山湖黄浦江水系浮游藻类及藻类毒素的动态研究.环境与健康,1995, 12 (5): 196 ~ 199

[8] Stefan J.H., Bettina C.H., Daniel R.D. Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in drinking water treatment plants Toxicology and Applied Pharmacology, 2005, 203 (3): 231 ~ 242

[9] Sivonen K., Jones G Cyanobacterial toxins In: Chorus I., Bartram J., editors Toxic cyanobacteria in water A guide to their public health, monitoring and management London: WHO E&FN SPON, 1999. 41 ~ 111

[10] Hong-Xing S., Jiu-Hui Q., Ai-Min W., et al, Degradation of microcystins in aqueous solution with in situ elec-

- trogenated active chlorine *Chemosphere*, **2005**, 60: 326 ~ 333
- [11] Rivasseau C., Martins S., Hennion M. C. Determination of some physicochemical parameters of microcystins (cyanobacterial toxins) and trace level analysis in environmental samples using liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1998**, 799 (1 ~ 2): 155
- [12] 周志俊, 薛寿征, 俞顺章. 藻类毒素与肿瘤、癌变、畸变、突变, **1997**, 9 (6): 335 ~ 336
- [13] World Health Organization WHO Guidelines for drinking water quality, 2nd ed. Geneva: Elsevier, **1998**
- [14] E. D. Hilbom, W. W. Carmichael, M. Yuan, et al A simple colorimetric method to detect biological evidence of human exposure to microcystins. *Toxicon*, **2005**, 46 (2): 218 ~ 221
- [15] Rapala J., Erkoma K. Kukkonen J. Detection of microcystins with protein phosphatase inhibition assay, high-performance liquid chromatography-UV detection and enzyme-linked immunosorbent assay comparison of methods *Analytica Chimica Acta*, **2002**, 466: 213 ~ 231
- [16] Robillot C., Hennion M. C. Issues arising when interpreting the results of the protein phosphatase 2A inhibition assay for the monitoring of microcystins *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 512: 339 ~ 346
- [17] Vieira J. M. S., Azevedo M. T. P. Microcystin production by *Radiocystis Femandoi* isolated from a drinking water reservoir in the city of Belém, PA, Brazilian Amazonia region. *Toxicon*, **2003**, 42: 709 ~ 713
- [18] Hummert C., Reichelt M. Identification of microcystins in cyanobacteria from the Bleiloch former drinking-water reservoir *Chemosphere*, **2001**, 44: 1581 ~ 1588
- [19] Gago-Martinez A. Further improvements in the application of high-performance liquid chromatography, capillary electrophoresis and capillary electrochromatography to the analysis of algal toxins in the aquatic environment *Chromatography*, **2003**, 992 (A): 159 ~ 168
- [20] Brittain S., Mohamed Z. A., Wang J. Isolation and characterization of microcystins from a River Nile strain of *Oscillatoria tenuis* Agardh ex Gomont *Toxicon*, **2000**, 38: 1759 ~ 1771
- [21] Mc Demott C. M., Feola R., Plude J. Detection of cyanobacterial toxins (microcystins) in water of Northeastern Wisconsin by a new immunoassay technique *Toxicon*, **1995**, 33: 1433 ~ 1442
- [22] Nagata S., Tsutsumi T. Enzyme immunoassay for direct determination of microcystins in environmental water *Journal of the Association of Official Analytical Chemists International*, **1997**, 80: 408 ~ 417
- [23] Morris R. J., Williams D. E., Luu H. A., et al The adsorption of microcystin-LR by natural clay particles. *Toxicon*, **2000**, 38 (2): 303 ~ 308
- [24] Carlisle P. R. Further studies to investigate microcystin-LR and anatoxin-A removal from water New York: Springer, **1994**
- [25] 吴彦领, 刘天福, 唐虎杰, 等. 以黄河为生活饮用水源的卫生研究 二——藻类及藻毒素污染防治措施的研究. *河南预防医学杂志*, **2000**, 11 (2): 76 ~ 78
- [26] 陈汉辉. 澳大利亚的水华控制和管理. *环境导报*, **1995**, 5: 32 ~ 33
- [27] Angeline K-Y Lam, Ellie E. P., David Spink, et al Chemical control of hepatotoxic phytoplankton blooms: Implications for human health *Wat Res.*, **1995**, 29 (8): 1845 ~ 1854
- [28] Stefan J. H., Daniel R. D., Bettina C. H. Effect of ozonation in drinking water treatment on the removal of cyanobacterial toxins and toxicity of by-products after ozonation of microcystin-LR. *Environment Toxicology*, **2000**, 12 (6): 564 ~ 573
- [29] Liu I., Lawton L. A., Robertson P. K. Mechanistic studies of the photocatalytic oxidation of microcystin-LR: An investigation of by-products of the decomposition process *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37 (14): 3214 ~ 3219
- [30] Tsuji K., Setsuda S., Watanuki T., et al Microcystin levels during 1992-1995 for Lakes Sagami and Tsukui Japan *Nat Toxins*, **1996**, 4 (4): 189 ~ 194
- [31] Peta Joanne Senogles, J. Ashley Scott, Glen Shaw. Efficiency of UV treatment with and without the photocatalyst titanium dioxide for the degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin *Resource and Environmental Biotechnology*, **2000**, (3): 111 ~ 125
- [32] Shephard G. S., Stockenström S., de Villiers D. Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst *Wat Res.*, **2002**, 36 (1): 140 ~ 146
- [33] 隋少峰, 刘志艳, 张红, 等. 二氧化钛光降解饮用水中藻毒素的研究进展. *中国公共卫生*, **2004**, 20 (7): 875 ~ 876
- [34] Neumann U., Weckesser J. Elimination of microcystin peptide toxins from water by reverse osmosis. *Environ Toxicol and Water Qual*, **1998**, 13 (2): 156 ~ 164
- [35] Jones G. J., Boume D. G., Robert L. Degradation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin by aquatic bacteria *Natural Toxins*, **1994**, (2): 228 ~ 235
- [36] 吕锡武, 稻森悠平, 丁国际. 有毒蓝藻及藻毒素生物降解的初步研究. *环境与健康*, **1999**, 2: 138 ~ 140
- [37] Holst T., et al Degradation of microcystin in sediments at oxic and anoxic denitrifying conditions *Wat Res.*, **2003**, 37: 4748 ~ 4760
- [38] Maatouk I., Bouaïcha N., Fontan D., et al Seasonal variation of microcystin concentrations in the Saint-Caprais reservoir (France) and their removal in a small full-scale treatment plant *Wat Res.*, **2002**, 36: 2891 ~ 2897
- [39] Himberg K., Keijola A. M., Hiisvirta L., et al The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from microcystis and oscillatoria cyanobacteria: A laboratory study. *Wat Res.*, **1998**, 23 (8): 979 ~ 984