

农产品中微囊藻毒素的国内研究现状及展望

官帅, 陈子雷, 李慧冬, 杜红霞, 董焱, 方丽萍 (山东省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 山东济南 250100)

摘要 微囊藻毒素(MC)是一类由蓝藻产生的毒素,该毒素具有极高的肝毒性和肿瘤促进作用,是主要的蓝藻毒素种类。对水产品、蔬菜等农产品中MC的检测方法和富集转移规律2个方面的研究现状进行综述,并对重要领域进行了展望。

关键词 水产品;蔬菜;蓝藻毒素

中图分类号 S645 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)03-212-02

The Domestic Research Status and Prospects of Microcystin in Agricultural Products

GUAN Shuai, CHEN Zi-lei, LI Hui-dong et al (Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products of SAAS, Jinan, Shandong 250100)

Abstract Microcystin is a kind of toxin produced by cyanobacteria, the toxins have high liver toxicity and tumor promoting effect. Microcystin are the main types of cyanobacterial toxins. In this paper, the research status of the detection method and enrichment regularity of MC in aquatic products and vegetables were reviewed and the important field was forecasted.

Key words Aquatic product; Vegetables; Cyanobacterial toxins

水体富营养化是指水体中流入过多的氮和磷等营养物质,导致蓝藻大量繁殖生长进而出现水华现象。当水华严重时,藻细胞会释放出大量蓝藻毒素进入水体,其中,微囊藻毒素(Microcystin, MC)是一种在蓝藻水华污染中出现频率最高、产生量最大和造成危害最严重的蓝藻毒素种类^[1-2]。研究表明,MC的主要靶器官是肝脏,饮用水中MC的存在与人群中原发性肝癌发病率有很大相关性^[3]。

MC不仅污染饮用水,也会转移到水产品中并随食物链积累。因此,MC具有水产品安全隐患。另外,使用被MC污染的水灌溉,或者使用含有MC的肥料,也会导致农作物中含有一定量的MC。面对越来越严重的MC对农产品的污染问题,如何清楚地认识到MC在农产品上的潜在危害成为世界性的研究热点问题。笔者针对MC在水产品、蔬菜中的检测方法和富集转移规律的国内研究现状进行综述。

1 农产品中MC检测方法的研究现状及展望

我国2006年颁布了水中微囊藻毒素检测方法国家标准,标准中使用液相色谱和酶联免疫方法^[4]。免疫分析法具有快速、灵敏、准确等特点,主要借助抗原抗体特异性结合的原理来对MC进行检测。20世纪80年代,ELISA开始被应用于水体中MC的检测,目前该方法已被开发应用于水产品中MC的研究。2010年,李旭光等用ELISA法对MC在太湖罗非鱼体内积累规律作了研究,检测灵敏度达0.10 ng/ml^[5]。但这类方法一般不能识别不同MC的类型,只能对MC的总量进行检测,检测结果均换算为MC-LR的含量。因此该方法检测结果存在一定的误差。总之,该方法灵敏度高、操作简单,目前多被应用于MC的快速筛查和定性检测。

液相色谱法作为另一种国家标准的MC检测方法在水质检测中得到了广泛的应用。该方法使用C₁₈固相萃取小柱对样品中的MC进行富集,然后用10 ml的水和10 ml的20%甲醇淋洗,最后用三氟乙酸酸化的甲醇洗脱,收集洗脱

液。色谱柱温度为40℃,流动相为甲醇与磷酸盐缓冲液,紫外检测器波长为238 nm。该方法灵敏度较高,为0.1 ng/ml。但是由于农产品中MC含量低以及基质物质成分复杂,因此该方法应用于农产品时灵敏度会显著降低。2011年,陈海燕等使用HPLC法对鲮鱼中的3种MC(MC-RR、MC-YR、MC-LR)进行了测定,其检出限分别为70、60、50 ng/g^[6]。另外,HPLC法需要MC的标准品,而标准品的缺乏和昂贵的价格提高了HPLC法的检测成本并因此限制了其使用。为了提高灵敏度和抗基质干扰能力,现在越来越多的研究人员使用HPLC-MS代替HPLC作为生物源样品的检测手段。2011年,陈长毅等利用HPLC-MS-MS的方法检测鲢鱼中3种MC,检出限可达到0.4 ng/g,回收率在87.1%~101.2%^[7]。2013年,周伟杰等以4种淡水鱼类和螺狮为研究对象建立了微囊藻毒素的HPLC-MS的检测方法,灵敏度为1 ng/g,并利用高温处理和蛋白酶处理,使动物组织上的结合态MC能够提取出来^[8]。2014年,杨振宇等用HPLC-MS-MS法同时检测水产品中7种MC,检出限达0.5 ng/g^[9]。由此可见,HPLC-MS与HPLC相比,具有更高的灵敏度(≤1 ng/g),更重要的是前者在不使用标准品的情况下也能准确地对不同的MC类型定性和定量。如今,随着HPLC-MS的相对普及率越来越高,HPLC-MS法或将成为今后研究MC的主要方法。

2 MC在农产品中的研究现状及展望

2.1 MC在水产品中的研究现状及展望 我国是世界上重要的水产品生产消费国,水产品已成为重要的动物源蛋白来源。水产品的质量安全对于我国的食品安全具有重要的意义。2010年,吴幸强等在滇池中鲢、鳙和草鱼等鱼种的内脏和肌肉中均发现了MC^[10]。研究发现,在不同的季节、不同的鱼类体内的MC含量不同,温度高的季节比温度低的季节鱼体内MC含量高,这可能跟蓝藻的生物量相关;以蓝藻为食的鱼类比其他鱼类体内MC含量要高,例如鲢鱼和鳙鱼体内MC远高于草鱼。另外,鱼肉中的MC含量虽没有超过世界卫生组织(WHO)推荐的人体每日可允许摄入的MC的标准,但仍具有潜在的风险。2010年,李旭光等在太湖中的罗

作者简介 官帅(1986-),男,山东平度人,硕士研究生,研究方向:食品安全与检测技术。

收稿日期 2014-11-25

非鱼体内发现了 MC,并研究其在罗非鱼体内积累规律^[5]。研究发现,MC 在罗非鱼体内含量肝脏组织 > 肾脏组织 > 肌肉组织,罗非鱼肝脏组织对 MC 有很高的耐受性和解毒机制。2014 年,贾军梅等在太湖中的白鲢鱼、鲫鱼、鲤鱼体内发现 MC,并对其累积规律、影响因素和健康风险进行了研究^[11-12]。研究表明,3 种鱼类不同器官累积的 MC 由高到低的顺序为:鲢鱼是肠壁 > 肾脏 > 肝脏 > 肌肉 > 心脏,鲫鱼是肠壁 > 肾脏 > 心脏 > 肝脏 > 肌肉,鲤鱼是肠壁 > 肾脏 > 肌肉 > 肝脏 > 心脏。鱼体内的 MC 含量可能与蓝藻数量有关,太湖鲫鱼和鲤鱼肌肉累积的 MC 估算的人体每日摄入 MC 的量均超过世界卫生组织(WHO)的每日最大摄入量,因此具有一定的潜在健康风险。综上所述,近年来我国水污染越发严重,我国水产品中将普遍含有 MC,其含量随着水质污染程度和蓝藻生物量的多少而变化。在某些水污染严重的地区,MC 在水产品中的含量已经超过了世界卫生组织的每日最大摄入量,因此,亟需对水产品中的 MC 进行全面的风险评估和制定相关卫生限量标准。

2.2 MC 在蔬菜中的研究现状及展望 在我国,河流和湖泊是重要的农业灌溉水源;蓝藻藻泥作为肥料使用也越来越广泛。但是,其中所含的蓝藻毒素对蔬菜的污染和积累规律研究较少。蔬菜中 MC 残留的潜在危害还没有引起足够的重视,仅有少数研究人员对这方面进行了研究。2011 年,耿志明等对 MC 在小白菜和番茄中的积累规律进行了研究^[13]。研究发现,小白菜中的 MC 含量随暴露浓度的提高以及暴露时间的延长而增加,但是,番茄中未检出 MC。由此可见,使用被 MC 污染的水灌溉或者使用含有 MC 的肥料会给蔬菜生产带来不良影响,MC 可以在某些种类的蔬菜中积累。2013 年,靳红梅等研究了使用蓝藻堆肥时 MC 在青菜中的积累情况^[14]。研究表明,使用蓝藻堆肥时,肥料中 MC 会严重污染土壤;但是,MC 在青菜中的富集量较低。虽然青菜中 MC 含量较低,但是使用蓝藻堆肥时蔬菜安全健康风险仍然存在。

总之,MC 在各种蔬菜中有不同的转移富集规律,这些规律对于蔬菜质量安全有重要的意义,因此,还有待于科研工作者继续研究探索。

3 结 语

微囊藻毒素对环境及农产品的危害将会进一步影响人类身体健康,因此研究对其进行提取、富集的方法具有重要意义。在目前已有研究的基础上,进一步努力研究一些简单、快速和便携化的筛选多残留分析技术将有助于水体受富营养化污染的地区发展新的水质监测分析技术,保障人民的安全与健康。

参 考 文 献

- [1] 闫海,潘纲,张明明. 微囊藻毒素研究进展[J]. 生态学报,2002,22(11): 1968-1975.
 - [2] 刘萍,敖宗华,汤晓智,等. 蓝藻毒素研究进展[J]. 微生物学通报,2002,29(3):85-89.
 - [3] 俞顺章,赵宁,资晓林. 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.
 - [4] 中国科学院水生生物研究院. GB/T 20466-2006. 水中微囊藻毒素的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
 - [5] 李旭光,周刚,周军,等. 太湖微囊藻毒素在罗非鱼体内累积及生物降解的初步研究[J]. 水生态学杂志,2010,3(1):67-71.
 - [6] 陈海燕,虞锐鹏,俞辛辛,等. 高效液相色谱法测定鲮鱼肉中三种微囊藻毒素[J]. 中国卫生检验杂志,2011,21(9):2152-2156.
 - [7] 陈长毅,陈玉波,于文芹. 高效液相色谱-质谱法测定鲢鱼中的微囊藻毒素[J]. 食品工业科技,2011,23(11):473-475.
 - [8] 周伟杰,李雪,刘萍,等. 水产品中微囊藻毒素液相色谱-质谱检测方法的建立[J]. 中国卫生检验杂志,2013,23(9):2028-2031.
 - [9] 杨振宇,周瑶. 液相色谱-串联质谱法检测动物源性水产品中 7 种微囊藻毒素[J]. 质谱学报,2014(5):447-453.
 - [10] 吴幸强,龚艳,王智,等. 微囊藻毒素在滇池鱼体内的积累水平及分布特征[J]. 水生生物学,2010,34(2):388-393.
 - [11] 贾军梅,罗维,吕永龙. 微囊藻毒素在太湖白鲢体内的累积规律及其影响因素[J]. 生态毒理学,2014,9(2):382-390.
 - [12] 贾军梅,罗维,吕永龙. 太湖鲫鱼和鲤鱼体内微囊藻毒素的累积及健康风险[J]. 环境化学,2014,33(2):186-193.
 - [13] 耿志明,顾迎迎,王澎. 微囊藻毒素对小白菜和番茄生长发育影响及其在它们体内积累的研究[J]. 江西农业学报,2011,23(9):21-24.
 - [14] 靳红梅,江君,常志州. 微囊藻毒素对青菜生长的影响及其在生物体内的累积[J]. 生态毒理学,2013,8(4):529-536.
- (上接第 205 页)
- 参 考 文 献**
- [1] BAKER R R, BISHOP L J. The pyrolysis of tobacco ingredients[J]. TTA Anal Appl Pyrolysis,2004,71:223-311.
 - [2] 汪波,屠兢,俞寿明,等. 钾盐在烟草燃烧过程中的作用[J]. 中国科学技术大学学报,2002,32(4):434-439.
 - [3] 沈凯,戴路,李鹤志,等. 烟丝添加剂对卷烟燃烧温度和烟气成分的影响研究[J]. 化学世界,2013(7):391-396.
 - [4] 王红波,郭军伟,夏巧玲,等. 部分国产烟草样品的热重分析[J]. 烟草科技,2009(9):47-49.
 - [5] 钟仙芳,刘春波,陈永宽,等. 烟叶的燃烧特性研究[J]. 安徽农业科学,2012,40(18):9868-9870.
 - [6] 顾中铸. 烟草的燃烧及热解特性[J]. 烟草科技,1997(3):8-9,19.
 - [7] 夏鸣,李金广,乔国宝,等. 烤烟的燃烧特性及动力学分析[J]. 烟草科技,2012(11):38-41.
 - [8] 袁龙,郑丰,谢映松,等. 不同类型烟草样品的热分析研究[J]. 安徽农业科学,2010,38(30):16842-16843.
 - [9] SENNECA O, CIARAVOLO S, NUNZIATA A. Composition of the gaseous products of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2007,79(1/2):234-243.
 - [10] 文丽华,王树荣,施海云,等. 木材热解特性和动力学研究[J]. 消防科
- [1] 沈玉芳,陈栋华,胡小安. 热分析动力学处理方法现状及进展[J]. 中南民族大学学报:自然科学版,2002,21(3):11-15.
 - [2] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社,2001:126-136.
 - [3] 李永玲,吴占松. 秸秆热解特性及热解动力学研究[J]. 热力发电,2008,37(7):1-5.
 - [4] ORFAO J, ANTUNES F, FIGUEIREDO J, et al. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials three independent reactions model[J]. Fuel,1999,78(3):349-358.
 - [5] 胡松, ANDREAS JESS, 向军,等. 基于不同三组分模型解析生物质热解过程[J]. 化工学报,2007,58(10):2580-2586.
 - [6] GOMEZ C J, VARHEGYI G, PUIGJANER L. Slow pyrolysis of woody residues and a herbaceous biomass crop: A kinetic study[J]. Ind Eng Chem Res,2005,44(17):6650-6660.
 - [7] 邓剑,罗永浩,陈祎,等. 秸秆燃烧动力学特性研究[J]. 工业锅炉,2008(5):1-3.
 - [8] 田红,廖正祝. 农业生物质燃烧特性及燃烧动力学[J]. 农业工程学报,2013,29(10):203-212.
 - [9] 闵凡飞,张明旭. 生物质燃烧模式及燃烧特性的研究[J]. 煤炭学报,2005,30(1):104-108.