



请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

# 农田水样中微囊藻毒素-LR拉曼检测方法的研究

黄珊, 孟辉, 曾昆, 黄哲

引用本文:

黄珊, 孟辉, 曾昆, 等. 农田水样中微囊藻毒素-LR拉曼检测方法的研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(8): 1862-1868.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0341

# 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### MC-LR急性胁迫对草鱼脾脏、头肾显微结构及BAFF和APRIL基因表达的影响

隗黎丽, 刘毅, 王自蕊, 阮记明, 周颖, 熊六凤, 钟其旺 农业环境科学学报. 2017, 36(12): 2379-2387 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0764

草鱼幼鱼肝胰脏抗氧化系统对MC-LR胁迫的响应

隗黎丽,何丽,阮记明,刘毅,付建平,钟其旺 农业环境科学学报. 2019, 38(1): 44-50 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0159

钇(Y3+)对缺氮、缺磷胁迫下铜绿微囊藻生长和生理特性及藻毒素释放的影响

杜金戈, 王应军, 武阳, 成晶星 农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1500-1507 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0495

应用酶联免疫分析方法检测镇江市内水域水样和底泥中的邻苯二甲酸二乙酯

曾昆,周军,邵杰,张祯 农业环境科学学报. 2016, 35(11): 2237-2244 https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0303

微囊藻毒素对水稻幼苗营养吸收的影响

刘洪月, 申泽辉, 梁婵娟 农业环境科学学报. 2019, 38(11): 2449-2455 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0429



关注微信公众号,获得更多资讯信息

2020年8月

黄珊, 孟辉, 曾昆, 等. 农田水样中微囊藻毒素-LR 拉曼检测方法的研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(8): 1862-1868. HUANG Shan, MENG Hui, ZENG Kun, et al. Surface-enhanced Raman scattering spectroscopy for the detection of microcystin-LR in irrigation water samples[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(8): 1862-1868.



# 农田水样中微囊藻毒素-LR 拉曼检测方法的研究

黄珊1, 孟辉1\*, 曾昆1,2, 黄哲1

(1.江苏大学环境与安全工程学院, 江苏 镇江 212013; 2.江苏大学环境生态研究所, 江苏 镇江 212013)

**摘** 要:本研究建立了基于表面增强拉曼散射技术(Surface-enhanced Raman scattering, SERS)的农田水样中微囊藻毒素-LR (Microcystin-LR, MC-LR)的检测方法。采用柠檬酸钠还原法制备金种(Au nanoparticles, Au NPs),通过媒介增长法制备了刺状金 纳米颗粒(Spiny gold nanoparticles, SGNPs),使用紫外-可见吸收光谱(Ultraviolet visible, UV-vis)、透射电镜(Transmission electron microscopy, TEM)和探针分子(对巯基苯甲酸,4-mercaptobenzoic acid,4-MBA)对 SGNPs进行了表征及鉴定。研究以三角状金纳 米颗粒作为基底,选择 MC-LR 在1007 cm<sup>-1</sup>和1309 cm<sup>-1</sup>处的特征峰作为定量峰,激光器激发波长为785 nm,积分时间20 s,建立 检测方法。本研究建立的检测方法在1.0~100 000 μg·L<sup>-1</sup>的浓度范围内具有良好的线性关系,检测限(LOD)和回收率分别为 1.0 μg·L<sup>-1</sup>和80%~102%,使用本方法对镇江市内运粮河及古运河的灌溉水样进行检测,MC-LR 的检出率为40%,含量最高达1.81 μg·L<sup>-1</sup>,检测结果与LC-MS/MS 比对,相关系数为0.84。本研究建立的方法快速准确,前处理简单,能满足农田水样中 MC-LR 的现 场快速检测的要求。

关键词:表面增强拉曼散射;刺状金纳米颗粒;微囊藻毒素-LR

中图分类号:X832 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)08-1862-07 doi:10.11654/jaes.2020-0341

# Surface-enhanced Raman scattering spectroscopy for the detection of microcystin-LR in irrigation water samples

HUANG Shan<sup>1</sup>, MENG Hui<sup>1\*</sup>, ZENG Kun<sup>1,2</sup>, HUANG Zhe<sup>1</sup>

(1.School of Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2.Institute of Environment and Ecology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract**: In this study, a surface-enhanced Raman scattering (SERS) method based on spiny gold nanoparticles (SGNPs) was developed for detecting microcystin-LR (MC-LR) in irrigation water samples. SGNPs were prepared by the media growth method and then characterized by ultraviolet-visible (UV-vis) absorbance spectra and transmission electron microscopy (TEM). The SERS performances of SGNPs were comparatively evaluated using 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) as a signal reporter. According to the experimental results, the study chose Au TNs as the SERS detection base to establish a SERS method for detecting MC-LR in irrigation water samples. The characteristic peaks of MC-LR at 1 007 cm<sup>-1</sup> and 1 309 cm<sup>-1</sup> were chosen as the quantitative peaks. This method was performed with an excitation laser wavelength of 785 nm and the integration time for each spectrum was set to 20 s. The calibration curved showed a linear detection range from 1  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> to 100 000  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>. The limit of detection (LOD) and recoveries of this method were 1.0  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> and 80%~ 102%, respectively. The results of this method using naturally irrigation water samples showed that the concentrations of MC-LR were

收稿日期:2020-03-26 录用日期:2020-05-13

作者简介:黄珊(1994—),女,江苏无锡人,硕士研究生,从事环境快速检测技术研究。E-mail:huangshanwuxi@163.com

<sup>\*</sup>通信作者:孟辉 E-mail:menghui@ujs.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(31502114)

Project supported : The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (31502114)

1863

higher than 1  $\mu g \cdot L^{-1}$  in 40% of the samples, with the highest level reaching 1.81  $\mu g \cdot L^{-1}$ . The correlation coefficient was 0.84 when compared to LC-MS/MS. Therefore, the SERS method based on SGNPs could meet the requirements of fast and on-site screening of MC-LR in irrigation water samples.

Keywords: surface-enhanced Raman scattering; spiny gold nanoparticles; microcystin-LR

工农业生产和人类日常活动产生的大量富含氮、 磷的废水进入环境,造成水体富营养化,导致藻类大 量繁殖,形成水华。我国近年来多次发生严重的水 华,对我国的工农业生产和人民健康构成了极大的危 害,造成了巨大的经济损失回。研究发现,受到藻类 污染的天然水体中对人类健康构成严重危害的主要 是微囊藻毒素(Microcystin)<sup>121</sup>,其是一类具有多种异 构体的环状七肽化合物,具有很强的肝毒性及潜在的 "三致"作用[3-6],其中微囊藻毒素-LR(MC-LR)因分 布最广、毒性最强而备受关注[7-8]。因此,国内外对饮 用水及水产品中的MC-LR制定了残留限量标准,我 国规定 MC-LR 的限量标准为 1.0 µg·L<sup>-1[9]</sup>。MC-LR 理化性质稳定,常规处理方法不能将其有效去 除[10-11]。MC-LR 不仅能够直接污染水体,对水生生物 造成危害,还能通过灌溉、施肥等方式进入农田土壤, 被农作物吸收富集,造成农产品安全问题,对人类健 康产生危害[12-14]。因此亟需建立可靠、便捷的方法对 农田水样中的MC-LR进行检测。

目前对MC-LR的检测技术是仪器分析方法和免 疫分析方法。仪器分析方法能够精确定性定量,有赖 于昂贵、精密的大型仪器,如高效液相色谱(HPLC)、 液质联用(LC-MS/MS)等[15-18],且对样品前处理、检测 人员及环境要求较高,检测效率较低,不适用于样本 的现场快速筛选检测,无法满足环境中MC-LR的实 际监测需求。基于特异性生物识别材料(抗体、核酸 适配体等)的免疫检测分析方法如酶联免疫吸附分析 方法(ELISA)、免疫传感器分析方法被广泛应用于食 品中MC-LR现场快速筛选检测[19-22],但是特异性生 物识别材料直接决定了分析技术的检测性能,而特异 性生物识别材料制备成本高昂,周期较长,成为制约 该项技术的主要瓶颈。表面增强拉曼散射技术作为 一种新型分析技术,基本无需前处理,样品需求量少, 适用范围宽,激发波长范围宽,SERS信号峰窄,特异 性强,已被广泛应用于食品及环境分析检测等领 域[23-24]。本研究拟以表面增强拉曼散射技术为检测 手段,建立能够对农田水样中MC-LR进行检测的现 场、快速、灵敏的检测方法,为农田水样中MC-LR的 现场监测提供技术手段。

#### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与试剂

氯金酸(AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O):分析纯,购自天津市 迈斯科化工有限公司,配制成1.0%的氯金酸溶液, 4℃冰箱内放置备用;柠檬酸三钠(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O): 分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;硝酸银 (AgNO<sub>3</sub>):分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司, 配制成1.0×10<sup>-3</sup>mol·L<sup>-1</sup>的溶液,4℃冰箱内放置备用; 盐酸羟胺(NH<sub>2</sub>OH·HCl):分析纯,购自国药集团化学 试剂有限公司,配制成0.04 mol·L<sup>-1</sup>溶液,4℃冰箱内 放置备用;对巯基苯甲酸(4-mercaptobenzoic acid,4-MBA):分析纯,购自上海阿拉丁生化科技股份有限 公司;MC-LR:分析纯,购自美国Sigma-Aldrich公司。 1.2 仪器与设备

# AR224CN电子天平,美国OHAUS公司;QT-1 漩 涡混合器,上海琪特分析仪器有限公司;C-MAG HS4 磁力搅拌器,德国IKA公司;BIOMATE 3S 紫外-可见 分光光度计,美国Thermo公司;Tecnai12 透射电子显

微镜,荷兰Philips公司;i-Raman Plus高灵敏度便携 式拉曼光谱仪,必达泰克光电科技(上海)有限公司。

# 1.3 试验方法

1.3.1 拉曼光谱仪的参数设置

激发波长 780 nm, 拉曼光谱波长范围: 800~2 000 cm<sup>-1</sup>, 功率 300 MW, 扫描时间 20 s。

1.3.2 金种的制备

将50 mL(1 mmol·L<sup>-1</sup>)氯金酸溶液置于250 mL的 圆底烧瓶中,加热并剧烈搅拌,溶液沸腾后加入5 mL (38.8 mmol·L<sup>-1</sup>)柠檬酸三钠溶液,溶液颜色由浅黄色 变为酒红色,继续搅拌15 min,制备金种。

1.3.3 刺状金纳米颗粒的制备

采用金种媒介增长法合成。在100 mL的烧杯中加入40 mL超纯水,依次加入1.6 mL1%氯金酸溶液、2 mL4×10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>2</sub>OH·HCl溶液,室温下剧烈搅拌,分别加入0、20、100、200、500 μL和1000 μL的1×10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub>溶液,最后加入0.2 mL金种,搅拌

农业环境科学学报 第39卷第8期

至反应液呈棕色[25]。

1.3.4 刺状金纳米颗粒表征

使用紫外分光光度计和Tecnai12透射电子显微 镜对制备的金纳米颗粒进行表征。刺状金纳米颗粒 的 SERS 增强效果的鉴定:以4-MBA 作为探针分子, 取 1.0 μL SGNPs 与 1 μmol·L<sup>-1</sup> 4-MBA 溶液依次滴在 硅片上,晾干后使用便携拉曼光谱仪进行检测,检测 条件为:激发波长为785 nm,扫描时间 20 s。

#### 1.3.5 SERS检测方法的建立

标准曲线的建立:取1.0 mg MC-LR标准品,溶解 于1.0 mL甲醇中,即为1.0 mg·mL<sup>-1</sup>标准储备液,避光 4 ℃保存。使用超纯水制备 0.001、0.01、0.1、1、10  $\mu$ g·mL<sup>-1</sup>和 100  $\mu$ g·mL<sup>-1</sup>,以三角状金纳米颗粒为基 底,使用锡箔纸代替硅片,采用 1.3.4 中的方法建立 标准曲线。

#### 1.3.6 农田水样中MC-LR的检测

水样的采集:以镇江市内运粮河及古运河灌溉 水渠作为取样点。采集深度为0.5m,放入棕色玻璃瓶 -20℃保存,一周内检测。

水样的前处理:将水样用0.22 μm的滤膜过滤 待用。

天然水体样品添加回收试验:阴性天然水样(取 自镇江市内金山湖,参照使用LC-MS/MS方法测 定<sup>[26]</sup>)添加MC-LR标准储备液,使其终浓度分别为 0.1、1、10 μg·mL<sup>-1</sup>和40 μg·mL<sup>-1</sup>。使用1.3.5的方法 进行测定,每个水样平行测定3次,计算添加回收率。

农田水样的检测:分别在古运河和运粮河中游及 下游取水口附近随机采集2次水样,使用1.3.5的方法 对样品进行测定,每个样品平行测定3次。



#### 2.1 不同形貌的金纳米颗粒对SERS活性的影响

2.1.1 不同形貌的金纳米颗粒的紫外表征和透射电 镜图

所制金种粒径约20 nm,最大吸收波长为518 nm,加入氯金酸、盐酸羟胺和一定体积的硝酸银溶液后,其最大紫外吸收峰红移,生成了新的纳米粒子,透射电镜显示为刺状的纳米粒子。图1分别为本研究制备的金纳米颗粒的紫外-可见吸收光谱和透射电镜图,球状金纳米颗粒、三角状金纳米颗粒、短刺状金纳米颗粒、长刺状金纳米颗粒、星形金纳米颗粒及海胆状金纳米颗粒的最大吸收波长分别为600、612、724、762、798 nm和794 nm。

2.1.2 不同形貌的金纳米颗粒的SERS表征

以4-MBA作为拉曼探针分子,研究金纳米颗粒的 SERS活性。如图2所示,表征结果显示除海胆状金纳



图2 基于不同形貌的刺状金纳米颗粒的4-MBA SERS谱图 Figure 2 4-MBA SERS spectra of SGNPs with different morphologies



a. 球状金纳米颗粒;b. 三角状金纳米颗粒;c. 短刺状金纳米颗粒;d. 长刺状金纳米颗粒;e. 星形金纳米颗粒;f. 海胆状金纳米颗粒。下同 a. Au SNs;b. Au TNs;c. Au STs;d. Au LTs;e. Au STNs;f. Au NSUs. The same below

图1 紫外-可见吸收光谱和透射电镜图

Figure 1 UV-vis spectrum and TEM

米颗粒的 SERS 活性较弱,其余刺状金纳米颗粒都表 现出比球状金纳米颗粒更强的 SERS 活性,其中又以 三角状金纳米颗粒的 SERS 活性最强,短刺状金纳米 颗粒、长刺状金纳米颗粒、星形金纳米颗粒的 SERS 活 性逐渐减弱。刺状金纳米颗粒因其表面的尖刺和粗 糙的表面具有比球状金纳米颗粒因其表面的尖刺和粗 糙的表面具有比球状金纳米颗粒更强的拉曼散射效 应,按照拉曼散射机理,长刺状金纳米颗粒应产生最强 的 SERS 活性,但这又与三角状金纳米颗粒应产生最强 的 SERS 活性,但这又与三角状金纳米颗粒的 SERS 活 性最强的试验结果相矛盾,可能是由于三角状金纳米 颗粒与短、长刺状金纳米颗粒相比相互之间更能紧密 地贴合在一起,能产生很强的拉曼散射缝隙增强效 应。星形金纳米颗粒和海胆状金纳米颗粒因表面刺 状物长度和数量减少,尖端增强减弱,同时也没有很强 的缝隙增强,从而 SERS 活性减弱。因此本研究选择 三角状金纳米颗粒作为拉曼增强基底建立检测方法。

# 2.2 MC-LR的SERS检测方法标准曲线的建立

MC-LR 的拉曼光谱峰的振动归属如表1所示。 图 3 为使用 100 μg·mL<sup>-1</sup> MC-LR 溶液以 SERS 活性

表1 4-MBA SERS 光谱的谱峰归属					
Table 1 SERS shifts of 4-MBA					
拉曼位移	峰强度	分子振动			
Raman shift/cm <sup>-1</sup>	Peak intensity	Molecular vibration			
828	次强峰	С—Н			
887	次强峰	С—СООН			
970	次强峰	$\nu(C-C)$			
1 004	最强峰	С—С			
1 031	次强峰	C—H, $C$ —N, $C$ —C			
1 307	最强峰	$\nu(C-C)$			
1 384		СН			
1 453	次强峰	С—Н			

COO-

最强峰

1 6 4 5







最强的三角状金纳米颗粒为增强基底得到 SERS 谱图。图中5条光谱,均出现了位于830、885、1007、 1031、1309、1380、1457 cm<sup>-1</sup>和1640 cm<sup>-1</sup>处的 SERS 峰,它们均属于 MC-LR 的拉曼信号。在这些峰中, 1007 cm<sup>-1</sup>和1309 cm<sup>-1</sup>处的峰最明显,且其峰强与浓 度有明显的线性关系(图4),因此选择此特征峰作为 本检测方法的定量峰。

以三角状金纳米颗粒为增强基底分别测定了 0.001、0.01、0.1、1 μg·mL<sup>-1</sup>和 10 μg·mL<sup>-1</sup>的 MC-LR 标准品溶液的 SERS 谱图(图 5),1 007 cm<sup>-1</sup>和 1 309 cm<sup>-1</sup>处 MC-LR 浓度 与峰强的线性方程分别为 y= 16.798x+47.959 和 y=11.510x+114.825。方法检测限 为 1.0 μg·L<sup>-1</sup>。



处的 SERS 峰强度之间的线性关系

Figure 4 The linear correlation diagram of SERS peak intensity at 1 007 cm<sup>-1</sup> and 1 309 cm<sup>-1</sup> with the concentrations ranging from 1 µg•L<sup>-1</sup> to 100 µg•mL<sup>-1</sup>

#### 2.3 农田水样中 MC-LR 的检测

测试结果如图6和表2所示,本研究建立的检测 方法的回收率为80%~102%,符合检测要求。MC-LR 在农田水样中的最低检测限为1.0 μg·L<sup>-1</sup>。结果显示 该方法能够应用于农田水样中MC-LR的检测。

应用本研究建立的方法以及LC-MS/MS方法对 镇江市内运粮河及古运河水样中的MC-LR进行检 测。结果显示(表3),本研究建立的方法与LC-MS/ MS检测结果基本一致,具有较好的相关性,相关系数 为0.84。5个样本中,有两个样本中检出MC-LR,检 出率为40%,含量最高为1.81 µg·L<sup>-1</sup>。

#### 3 讨论

高效液相色谱法等大型仪器分析法需要对样品 进行前处理,检测方式依赖大型仪器及专业分析人





员,检测成本较高,无法满足现场检测需求。基于特 异性生物识别材料(抗体、核酸适配体等)的免疫检测 分析方法被广泛应用于食品中MC-LR 现场快速筛选 检测,但是特异性生物识别材料制备成本高昂,周期 较长,成为制约该项技术的主要瓶颈。本研究建立的 基于三角状金纳米颗粒的SERS检测技术对农田水样 中的MC-LR进行检测,采用现场无标记检测技术,无 需使用价格昂贵且难以制备的抗体或核酸适配体,仅 依据MC-LR可以产生强拉曼指纹峰的特性进行检 测。表面增强拉曼光谱激发波长范围宽,SERS信号 峰窄,特异性强,其对于样品制备没有特殊要求,基本 无需前处理,样品需求量少,适合微量和痕量样品检 测,同时,适用范围宽,对环境要求低,极易测量含水 样品。本研究使用的便携拉曼仪器不同于大型仪器, 成本低,轻巧便携,操作简便,对实验人员技术要求 低,现场适用性优异。

文献中已报道过一些基于表面增强拉曼相关技



图6 农田水样中添加0.1、1、10 μg·mL<sup>-1</sup>和40 μg·mL<sup>-1</sup>的 MC-LR 溶液,以三角状金纳米颗粒为增强基底得到的 SERS 谱图 Figure 6 0.1、1、10 μg·mL<sup>-1</sup> and 40 μg·mL<sup>-1</sup> MC-LR SERS spectra of Au TNs added to irrigation water samples

表2 农田水样测量MC-LR的结果和回收率

Table 2 Determination and recoveries of MC-LR in irrigation

water samples					
样品 Samples	添加量 Additive amount/ (µg•mL <sup>-1</sup> )	检测值 Found/ (µg•mL-1)	回收率 Recovery/%		
农田水样	0.1	$0.08 \pm 0.04$	80		
Irrigation water samples	1	0.96±0.15	96		
	10	$10.20 \pm 2.20$	102		
	40	37.00±5.80	93		

表3 环境样品分析

T 11	1	2	A 1		C	· . 1	1	
Lab	ie.		Ana	VS1S	OL.	environmental	samp	es
				~-~			~ ett - p -	

		水样 Water/(µg·L <sup>-1</sup> )		
地点 Site		本研究 This research	LC-MS/MS	
自来水 Tap water		ND	ND	
古运河 Jinshang Lake	光明桥	1.32±0.18	1.25±0.06	
	严家桥	ND	0.21±0.04	
运粮河 Yunliang River	中游	ND	0.71±0.16	
	下游	1.81±0.33	1.75±0.21	

注:ND表示未检出。

Note: ND indicates not detected.

术的毒素或农药残留的检测,但目前检测领域的 SERS相关技术还属于新兴的研究领域,关于微囊藻 毒素的相关检测研究仅有一篇<sup>[27]</sup>,检测限仅为1.0 mg·L<sup>-1</sup>,远高于本研究1.0 μg·L<sup>-1</sup>的检测限。此外,目 前研究中使用的SERS增强基底多为金、银纳米粒子, 银的拉曼增强效应强于金,但易于氧化<sup>[28-29]</sup>。球状金 纳米粒子稳定易制备但增强效果差,金纳米星、金纳 米棒等由于尖端效应,其拉曼增强效应远强于金,但 这些结构不易制备,在实际环境中不稳定,易熟化<sup>[30]</sup>。 本研究制备的SGNPs稳定易制备,缝隙增强效应较尖端效应更显著,具有很强的SERS活性。

本研究首次建立基于三角状金纳米颗粒的SERS 检测技术并对农田水样中MC-LR进行检测,操作简 便,现场适用性优异,检测限(LOD)为1.0 µg·L<sup>-1</sup>,回 收率为80%~102%。该方法可适用于对水体中MC-LR的现场残留检测,国家标准中MC-LR的残留限量 为1.0 µg·L<sup>-1</sup>。镇江市内运粮河和古运河灌溉水样的 检测结果显示,MC-LR的检出率为40%,含量最高达 1.81 µg·L<sup>-1</sup>,检测结果与LC-MS/MS比对,相关系数为 0.84,可以进行实际样本检测。

#### 4 结论

(1)以 4-MBA 作为标识物比较不同形貌的 SGNPs的SERS增强效果,其中三角状的金纳米颗粒 SERS增强效果最为明显,作为本研究的SERS增强 基底。

(2)利用MC-LR会产生拉曼特征峰的特性,使用 基于表面增强拉曼光谱的检测方法检测农田水样中 的MC-LR,用三角状的金纳米颗粒作为基底,检测限 (LOD)为1.0 μg·L<sup>-1</sup>,回收率为80%~102%,满足残留 检测要求。

(3)基于GSNPs的表面增强拉曼光谱技术于农田 水样中MC-LR的检测方法简便可靠,为现场快速检 测MC-LR提供了新的技术手段。

#### 参考文献:

[1] 丰茂武, 吴云海. 国内外湖泊富营养化的防治对策与展望[J]. 广州 环境科学, 2006, 4:8-11.

FENG Mao-wu, WU Yun-hai. Measures for the control of lake eutrophication at home and abroad[J]. *Guangzhou Environmental Science*, 2006, 4:8–11.

- [2] De Figueiredo D R, Azeiteiro U M. Microcystin-producing blooms: A serious global public health issue[J]. *Ecotoxicology and Environmental* Safety, 2004, 59:151-163.
- [3] 贺燕,黄先智,丁晓雯.微囊藻毒素毒性及其作用机理研究进展[J]. 食品科学,2020,41(5):290-298.

HE Yan, HUANG Xian-zhi, DING Xiao-wen. Advances in research on toxicity and mechanism of action of microcystins[J]. *Food Science*, 2020, 41(5):290-298.

[4] 孔繁翔, 曹焕生, 谭啸. 水华蓝藻复苏的研究进展与水华预测[J]. 环 境监控与预警, 2010, 2(1):1-4.

KONG Fan-xiang, CAO Huan-sheng, TAN Xiao. Development of research on recruitment of bloom – forming Cyanobacteria and blooms forecast[J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2010, 2(1): 1–4.

- [5] 叶冠琛, 王一如, 徐立红. 微囊藻毒素对多种靶器官的毒性作用研究进展[J]. 中国细胞生物学学报, 2019, 41(6):1193-1200. YE Guan-chen, WANG Yi-ru, XU Li-hong. Research progress on the toxicity of microcystins to multiple target organs[J]. *Chinese Journal of Cell Biology*, 2019, 41(6):1193-1200.
- [6] 李雪,周伟杰,钮为民,等.微囊藻毒素(MC-LR)在太湖螺蛳体内积累规律的研究[J].食品科学,2012,33(7):280-283.
  LI Xue, ZHOU Wei-jie, NIU Wei-min, et al. Accumulation rule of microcystins (MC LR) in herbivorous aquatic snail[J]. Food Science, 2012, 33(7):280-283.
- [7] Calado S L, Vicentini M, Santos S, et al. Sublethal effects of microcystin-LR in the exposure and depuration time in a neotropical fish: Multibiomarker approach[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 183:1-10.
- [8] Rivasswau C. Determination of some physicochemical parameters of microcystins (Cyanobacterial toxins) and trace level analysis in environmental samples using liquid chromatography[J]. J Chromatogr A, 1998, 799(1/2):155.
- [9] 中华人民共和国卫生部.生活饮用水卫生标准GB 5749—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
  Ministry of Health of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality GB 5749—2006[S]. Beijing: Standards Press of
- China, 2006.
  [10] Bojaria Z, Tamera T L, Metica F. Alteration of intracellular GSH levels and its role in microcystin–LR–induced DNA damage in human hepatoma HepG2 cells[J]. Mutation Research, 2006, 611(1):25–33.
- [11] Weng D, Lu T L, Wei Y, et al. The role of ROS in microcystin-LR-induced hepatocyte apoptosis and liver injury in mice[J]. *Toxicology*, 2007, 232(1/2):15-23.
- [12] 黄会,刘慧慧,李佳蔚,等.水产品中微囊藻毒素检测方法及污染状况研究进展[J].中国渔业质量与标准,2019,9(2):32-43.
  HUANG Hui, LIU Hui-hui, LI Jia-wei, et al. Progress on study of detecting methods and pollution condition of microcysins in aquatic products[J]. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2019, 9(2):32-43.
- [13] 林丹. 乌江渡水库网箱鱼汞和微囊藻毒素的污染状况及其可能对 人体的危害[D]. 贵阳:贵州医科大学, 2018.

LIN Dan. Pollution of mercury and microcystins in cage fish in Wujiangdu Reservoir and its possible harm to human body[D]. Guiyang: Guizhou Medical University, 2018.

- [14] 李士杏, 付登强, 骆永明. 微囊藻毒素在土壤中的环境行为及污染风险[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(3):324-331.
  LI Shi-xing, FU Deng-qiang, LUO Yong-ming. Environmental behavior and risks of microcystins in soil[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009, 4(3):324-331.
- [15] 全国食品工业标准化技术委员会.水中微囊藻毒素的测定 GB/T 20466—2006 [S]. 北京:中国标准出版社, 2006.
  National Technical Committee on Food Industry of Standardization Administration of China. Determination of microcystins in water GB/T 20466—2006 [S]. Beijing:Standards Press of China, 2006.
- [16] 梁丽丽, 弓爱君, 李红梅, 等. 高效液相色谱法检测水体中微囊藻

#### 农业环境科学学报 第39卷第8期

毒素[J]. 分析化学, 2010, 10(5):740-742.

LIANG Li-li, GONG Ai-jun, LI Hong-mei, et al. Determination of microcystins in aquatic environment with high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 10 (5):740-742.

- [17] Oehrle S A, Southwell B, Westrick J. Detection of various freshwater cyanobacterial toxins using ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Toxicon*, 2011, 55(5):965–972.
- [18] 余秀娟, 樊继鹏. 高效液相色谱-质谱联用法测定饮用水中微囊藻 毒素(MC-LR)的不确定度评定[J]. 环保科技, 2019, 2:41-43, 48. YU Xiu-juan, FAN Ji-peng. Evaluation of uncertainty in determination of microcystin(MC-LR) in drinking water by LC-MS-MS[J]. Environmental Protection and technology, 2019, 2:41-43, 48.
- [19] Liu L Q, Xing C R, Yan H J, et al. Development of an ELISA and immunochromatographic strip for highly sensitive detection of microcystin-LR[J]. Sensors(Basel, Switzerland), 2014, 14(8):72-85.
- [20] Pyo D, Hahn J H. Determination of trace amount of cyanobacterial toxin in water by microchip based enzyme-linked immunosorbent assay [J]. J Immunoassay Immunochem, 2009, 30(1):97-105.
- [21] 陈思锐, 侯建军, 刘细霞, 等. 基于核酸适配体的微囊藻毒素 LR纳 米金生物传感检测方法的建立及其识别机制研究[J]. 食品安全质 量检测学报, 2019, 10(17):5748-5753.

CHEN Si-rui, HOU Jian-jun, LIU Xi-xia, et al. Establishment of gold nanoparticles biosensor method for detection of microcystin LR based on aptamer and research on its recognition mechanism[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(17):5748–5753.

[22] 吕佳佳. 基于上转换纳米材料的微囊藻毒素 LR 检测与降解方法 研究[D]. 无锡:江南大学, 2017.

LÜ Jia-jia. Study on the detection and degradation methods of microcystin-LR based on upconversion nanoparticles[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.  [23] 谭文渊, 陈雨琴, 付大友, 等. 表面增强拉曼散射技术对白酒中克 百威残留的定性检测[J]. 食品科学, 2019, 40(10):318-324.
 TAN Wen-yuan, CHEN Yu-qin, FU Da-you, et al. Surface-en-

hanced Raman scattering spectoscopy for qualitative detection of carbofuran residues in Chinese liquor[J]. *Food Science*, 2019, 40(10): 318-324.

[24] 袁景.基于表面增强拉曼光谱的真菌毒素和农药残留的检测及其应用[D].上海:上海师范大学,2016.
 YUAN Jing. Detection and application of fungal toxins and pesticide residues based on surface-enhanced Raman spectroscopy[D]. Shang-

[25] Yuan H, Ma W H, Chen C C, et al. Shape and SPR evolution of thorny gold nanoparticles promoted by silver ions[J]. *Chem Mater*, 2007: 1592-1600.

hai: Shanghai Normal University, 2016.

- [26] 张艳, 张彩虹, 陈剑刚. 液相色谱-串联质谱法检测水中微囊藻毒素 LR和R[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 7(22):1481-1483. ZHANG Yan, ZHANG Cai-hong, CHEN Jian-gang. Determination of microcystin LR and RR in water by HPLC-MS/MS[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2012, 7(22):1481-1483.
- [27] Rebecca A H, Peter J V. Drop coating deposition Raman(DCDR) for microcystin-LR identification and quantitation[J]. *Environmental Sci*ence & Technology, 2011, 45(13):44–51.
- [28] Huang Y P, Yang H, Li X, et al. Fabricating Au-Ag core-shell composite films for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Materials Sci*ence, 2008, 43:5390-5393.
- [29] 刘诗马. 新型银基纳米复合材料的抗菌性研究[D]. 上海:上海大学, 2019.

LIU Shi-ma. Study on the antibacterial activity of new silver-based nanocomposites[D]. Shanghai : Shanghai University, 2019.

[30] Esenturk E N, Hihgt A R. Surface-enhanced Raman scattering spectrosopy via gold nanostars[J]. J Raman Spectrosc, 2009, 40:86–91.