

巢湖蓝藻死亡衰败过程中典型有害成分形成及控制对策^{*}

李永慧, 李玉成^{**}, 王 宁, 吴 涓
(安徽大学资源与环境工程学院, 合肥 230601)

摘 要: 蓝藻暴发及其打捞后的随意堆放, 会产生藻毒素、多环芳烃、臭味气体等有毒物质. 通过实验室模拟巢湖蓝藻死亡衰败过程, 检测其中的有机元素、沥青(A)、饱和烃、芳烃等含量变化, 探讨了死亡衰败阶段蓝藻有害成分尤其是多环芳烃等有毒物质的形成及控制对策. 结果表明, 蓝藻死亡衰败过程中, 经兼性工艺处理的蓝藻其芳烃类总含量最低, 多环芳烃的种类和含量也最低. 单纯厌氧作用使芳烃含量略有升高, 而单纯的好氧作用使饱和烃含量增高, 并随作用时间的延长而增加, 在好氧处理 3 个月的蓝藻中达到最高值. 因此, 本文认为兼性工艺处理的蓝藻最适于堆肥等资源化利用, 其发酵液通入农田用作肥料, 气体收集用于燃烧. 并且提出依靠蓝藻死亡衰败过程中的藻胆蛋白、叶绿素等的荧光强度来监测其死亡衰败进程, 进而控制其有害成分形成的对策.

关键词: 蓝藻; 死亡衰败; 饱和烃; 芳烃; 巢湖; 控制对策

Formation and control of the harmful ingredients during the decaying process of cyanobacteria from Lake Chaohu

LI Yonghui, LI Yucheng, WANG Ning & WU Juan
(School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601, P. R. China)

Abstract: Cyanobacteria after outbreak and being randomly distributed produced microcystins, polycyclic aromatic hydrocarbons, harmful gases and other toxic substances. In this paper, the process of cyanobacteria decaying was simulated in laboratory, and the changes of organic elements, chloroform extracts A, saturated hydrocarbons and aromatic hydrocarbon during decaying of cyanobacteria had been surveyed. On this basis, we discussed the countermeasure of aromatic hydrocarbons and other toxic substances produced from the accumulation cyanobacteria. Results showed that after 1-month aerobic and 1-month anaerobic decaying, the contents of total aromatics and polycyclic aromatic hydrocarbons in cyanobacteria were decreased to the lowest. Besides, the anaerobic treatment increased the content of total aromatics slightly. The longer the action time of aerobic, the higher content of saturated hydrocarbons, and to the highest in cyanobacteria after 3-month aerobic decaying. N-alkanes will occur relatively strong C-C bond cleavage process, mainly generated small molecules gaseous hydrocarbons. Therefore, we argued that the cyanobacteria, which after 1-month aerobic and 1-month anaerobic decaying, was more suitable for organic fertilizer resource utilization in a pool, then the gas collected for combustion; the cyanobacteria after 3-month aerobic decaying was more suitable for bio-energy. Accordingly, we proposed that monitoring the humification process and to control the formation of harmful ingredients relying on the fluorescence intensity of phycobiliprotein and chlorophyll.

Keywords: Cyanobacteria; decaying; saturated hydrocarbons; aromatic hydrocarbons; Lake Chaohu; control

巢湖流域工业化及城市化的迅速发展在带动经济发展的同时也产生了一系列的问题, 其中环境问题尤为突出^[1]. 2010 年《中国环境状况公告》指出, 巢湖水质为劣 V 类, 总体处于轻度富营养化状态, 而巢湖的多环芳烃污染也呈日益加重趋势^[2]. 富营养化带来的蓝藻处理对策包括物理、化学及生物技术^[3], 其中直接打

^{*} 国家自然科学基金项目(40972092, 41172121)和国家水体污染控制与治理科技重大专项巢湖项目(2008ZX07103-005-001)联合资助. 2011-09-28 收稿; 2012-02-21 收修改稿. 李永慧, 女, 1987 年生, 硕士研究生; E-mail: liyong-huizl@126.com.

^{**} 通信作者; E-mail: liyc1988@yahoo.com.cn.

捞法被视为湖泊富营养化治理的长期基本措施^[4],大量打捞蓝藻在降低湖水污染的同时,也让资源得到了充分的利用. 尽管如此,打捞出来的蓝藻并不能直接被家禽、家畜食用,也无法作为提取蛋白和色素等的原料,而蓝藻长期堆积在岸边不仅占用大量土地,而且会产生藻毒素、多环芳烃(PAHs)等毒素,并伴随着 H_2S 、 NH_3 等臭味、有害气体的释放^[5]. 有研究指出,以农业废料为调理剂的蓝藻好氧堆肥处理技术^[6-7]和以蓝藻为底物的厌氧发酵技术^[8-9]均能有效降低产物中藻毒素含量.

多环芳烃能参与机体的代谢作用,是目前环境中普遍存在的持久性污染物,具有致癌、致畸、致突变和生物难降解的特性^[10]. 目前巢湖水体和底泥中都不同程度地受到多环芳烃的污染^[11],而且日趋严重. 巢湖蓝藻死亡衰败过程中藻毒素的研究已经非常成熟,但是对其他有害物质如多环芳烃等的报道却鲜有出现. 本研究通过实验室模拟巢湖蓝藻的死亡衰败过程,检测其降解过程中代谢产物尤其是多环芳烃的变化特征,探讨其产生原因和机理,以期对巢湖蓝藻的资源化利用提出控制对策.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 蓝藻样品 采样地点位于巢湖西半湖塘西河口($31^{\circ}67'N$, $117^{\circ}34'E$),采样时间为2010年蓝藻暴发期间,采样时水体pH为8.83,DO为7.42 mg/L, COD_{Mn} 为4.58 mg/L, NH_3-N 为0.36 mg/L. 藻样的含水率为98.6%以上,经镜检98%以上为蓝藻门的微囊藻属(*Microcystis*),常温下用无菌水清洗数遍后待用.

1.1.2 实验菌种 好氧菌:氨化细菌(*Alcaligenes faecalis*)、硝化细菌(*Nitrosomonas* sp.)、硫化细菌(*Thiobacillus thio-parus*);厌氧菌:反硝化细菌(*Klebsiella* sp.)、硫酸盐还原菌(*Acinetobacter calcoaceticus*)^[10-11]. 以上菌株均为本实验室分离筛选所得.

1.1.3 培养基 氨化细菌培养基、硝化细菌培养基、反硝化细菌培养基参见文献[11]、好氧硫化菌培养基、硫酸盐还原菌培养基参见文献[12-13].

1.2 实验方法

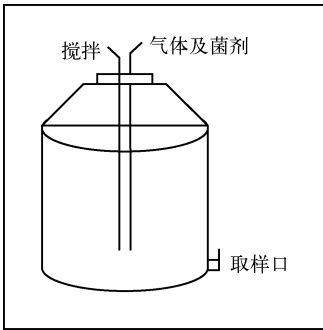


图1 反应器装置

Fig. 1 Reactor unit

1.2.1 实验室模拟蓝藻死亡衰败过程 实验装置选用圆柱形反应器(图1),有效容积为40 L,加入处理后的新鲜蓝藻30 L(在无菌室中,新鲜蓝藻用8层纱布将水滤干,并用无菌水清洗3遍后滤干备用). 气体和菌剂由反应器顶部加入,反应器配有搅拌装置,底部设置取样口. 将蓝藻反应装置置于 $30 \pm 2^{\circ}C$ 恒温培养箱中,不加任何营养元素,避光处理. 实验中蓝藻先进行前期预处理,然后分别按好氧工艺、厌氧工艺、兼性工艺处理,各工艺不同阶段按表1加入氨化细菌、硝化细菌、好氧硫化菌、反硝化细菌及硫酸盐还原菌等,模拟蓝藻的衰亡腐殖化过程.

1.2.2 样品处理 按照工艺流程的进度,在不同工艺阶段取新鲜蓝藻样品6份(表1),冷冻干燥保存,以便后续研究. 蓝藻经粉碎过筛至 <80 目,经氯仿:甲醇(体积比3:1)超声抽提($20\text{ min} \times 3$)得类脂物. 类脂物经石油醚沉淀出沥青质,类脂物再经硅胶:氧化铝(体积比3:1)柱色层分离,以正构烷烃做冲洗剂得非极性馏分(饱和烃),二氯甲烷做冲洗剂

得弱极性馏分(芳烃),甲醇做冲洗剂得极性馏分(非烃).

1.2.3 测定指标及方法 样品中饱和烃的测定采用GB/T 18606—2001^[14],芳烃化合物的测定主要采用Q/SH WX0008—2006^[15]. 气体的测定采用气相色谱外标法,气相色谱仪为GC-4000(皖仪科技有限公司). 标准气为 $47.1 \times 10^{-2} CH_4$ 、 $1.99 \times 10^{-2} H_2$ 、 $25 \times 10^{-2} CO_2$ 、 $4 \times 10^{-2} H_2S$,余下的为 N_2 . 色谱柱: TDX-01 碳分子筛(60~80目),长1 m,内径3 mm的不锈钢柱;5A分子筛(60~80目),长2 m,内径3 mm的不锈钢柱. 柱温 $50^{\circ}C$,汽化室温度 $100^{\circ}C$,检测器温度 $100^{\circ}C$. 载气 H_2 ,流速50 ml/min. 检测器: TCD,桥流110 mA. 进样量:1 ml.

表 1 蓝藻死亡衰败处理过程
Tab.1 The decaying process of cyanobacteria

处理工艺	工艺流程	样品名称	处理过程
前期	新鲜蓝藻	新鲜蓝藻	用无菌水清洗数遍
预处理	水解 7 d	水解蓝藻	将蓝藻放入反应器中,自然水解,好氧,搅拌
好氧工艺	好氧降解 1 个月	好氧 1 月蓝藻	水解 7 d 后的蓝藻在第 1~10 d 加入氨化细菌,第 11~20 d 加硝化细菌,第 21~30 d 加硫化细菌,好氧,搅拌(每隔 3 d 补加细菌)
	好氧降解 3 个月	好氧 3 月蓝藻	好氧 1 个月的蓝藻继续循环好氧过程 2 个月
厌氧工艺	厌氧降解 1 个月	厌氧蓝藻	前期预处理的蓝藻,充氩气,第 1~15 d 加反硝化菌,第 16~30 d 加硫酸盐还原菌,封口(每隔 3 d 补加细菌)
兼性工艺	好氧、厌氧各降解 1 个月	兼性蓝藻	好氧 1 个月的蓝藻立即进行厌氧过程 1 个月

2 结果和分析

2.1 有机元素变化

蓝藻在死亡衰败过程中,其多糖、蛋白质、脂类等依次被微生物分解^[15].蓝藻有机质元素 C、H、O 含量变化幅度均在 2% 左右(表 2),可能因为 C、H、O 是脂类的主要成分,而且较难分解.

厌氧蓝藻经厌氧处理 1 个月后,元素 N、S 降到最少,比新鲜蓝藻下降 40%.可能因为蛋白质中的 N、S 经过反硝化细菌和硫酸盐还原菌的降解生成 NH₃、N₂、H₂S 等气体^[8,15-17],元素 S 变化幅度较小,主要原因是 H₂S 极易溶于水,可能和溶液中的其它化合物发生反应,很难从体系中溢出.

工艺流程进入厌氧阶段后,用排饱和食盐水法收集产生的气体,每隔 10 d,用微量注射器取 1 ml 气体进气相色谱仪测量. NH₃ 和 H₂S 极易溶于水,气体较难收集. 元素 C 在厌氧过程中可能形成 CH₄、CO₂ 等, N₂ 含量在 80% 以上为主要产物(表 3),说明蛋白质较易被降解.

表 2 不同衰败程度蓝藻样品的有机元素变化
Tab.2 The change of organic elements in different decaying cyanobacteria samples

样品	W(C)/%	W(H)/%	W(O)/%	W(N)/%	W(S)/%
新鲜蓝藻	44.42	7.18	33.79	9.34	0.49
水解蓝藻	44.39	9.11	34.15	6.66	0.38
好氧 1 月蓝藻	43.91	9.18	33.58	6.05	0.34
好氧 3 月蓝藻	43.58	9.61	33.94	5.42	0.33
厌氧蓝藻	42.68	9.96	33.99	5.59	0.31
兼性蓝藻	41.01	7.01	37.19	6.42	0.59

表 3 蓝藻厌氧衰败过程中气体含量变化

Tab.3 The change of gas content in cyanobacteria anaerobic decaying process

气体成分	厌氧 20 d	厌氧 30 d	厌氧 40 d	厌氧 50 d
N ₂	80.68%	97.22%	97.69%	96.48%
CH ₄ + CO ₂	0.1273%	0.1981%	0.2018%	0.2138%

2.2 蓝藻中有机物浓度和族组分含量的变化

蓝藻在死亡衰败过程中,有机物浓度和族组分不断变化.蓝藻经水解作用后,其氯仿沥青 A 含量明显增加(表 4),说明水解作用将细胞中的大量多糖、蛋白质等释放出来^[18].蓝藻经好氧 1 个月处理所含可溶有机质含量最高,但饱和烃含量却降低,说明好氧细菌最先利用蓝藻中的多糖、蛋白质和核酸等,而且这些生化成分不是饱和烃的分子来源^[18-19].随着好氧时间增加到 3 个月蓝藻有机质急剧下降,下降了 58.32%,由于好氧时间过长,细菌的生命活动消耗了部分有机质.厌氧蓝藻可能因为厌氧条件下厌氧细菌代谢较缓慢,可

溶有机物消耗较慢.

2.2.1 饱和烃的特征 好氧3个月的蓝藻其饱和烃达到最高值24.07% (表4), 净含量为13.4 mg/g(DW). 好氧3个月的蓝藻和其他藻类如小球藻、聚胞藻等^[18-19] (未处理的藻细胞和细菌降解的藻细胞) 相比, 饱和烃含量均为最高. 与新鲜蓝藻相比非烃和沥青质含量下降了60.66%和42.98%, 饱和烃含量却是其5倍左右, 可能是好氧菌将部分非烃和沥青质转化成饱和烃, 同时消耗部分有机质维持生命代谢. 而厌氧蓝藻其饱和烃含量较低, 与水解蓝藻和好氧1月蓝藻相当, 说明较长好氧时间能增加其饱和烃含量.

2.2.2 芳烃的特征 新鲜蓝藻的芳烃含量为1.11 mg/g(DW), 兼性蓝藻经过好氧、厌氧各1个月的死亡衰败, 其芳烃总含量最低为1.09 mg/g(DW). 而厌氧蓝藻其芳烃含量

反而有所增加, 净含量为5.67 mg/g(DW), 说明好氧作用能降解芳烃的含量, 厌氧可能有利于饱和烃等发生复杂反应生成芳烃物质.

不同死亡衰败阶段的蓝藻其芳烃占有有机质的含量约在2%~6%之间 (表4), 净含量在1.09~5.67 mg/g(DW)之间, 由于蓝藻含水率为98.6%, 因此蓝藻生物体中芳烃含量约为10.9~56.7 μg/g(DW), Long等^[20]确定了多环芳烃的风险标准分生物影响低值(4022 ng/g)和生物影响高值(44792 ng/g), 因此无论是新鲜蓝藻还是经微生物降解的蓝藻, 都存在着较高的生态风险. 为进一步研究蓝藻死亡衰败过程中多环芳烃的危害, 选取新鲜蓝藻和兼性蓝藻测定其多环芳烃的种类及含量. 兼性蓝藻其多环芳烃在种类和含量上都比新鲜蓝藻要少很多. 新鲜蓝藻中具有烷基取代的多环芳烃种类很多, 如甲基菲、二甲基菲、三甲基菲总含量也较多. 还有些含硫含氧的多环芳烃, 如二苯并噻吩、甲基二苯并噻吩 (表5). 未取代的多环芳烃中有很多属于EPA (美国国家环境保护局) 提出的优先控制污染物, 如菲、蒽 (表5). 在兼性蓝藻中多环芳烃的种类和含量明显减少, 菲、蒽等优先控制污染物在检测线以下, 甲基二苯并噻吩也未检出.

多环芳烃具有强疏水性, 易被水体中的颗粒物吸附, 加上蓝藻表层具有粘性多糖, 因此更易被蓝藻吸附. 多环芳烃不仅能发生表面吸附, 而且由于其脂溶性能进入蓝藻内部, 被表层

表4 蓝藻死亡衰败过程中有机组份含量变化
Tab. 4 The contents and compositions of organics in cyanobacteria decaying process

样品	沥青 A/%	饱和烃/%	芳烃/%	非烃/%	沥青质/%
新鲜蓝藻	1.96	4.87	5.64	47.69	28.97
水解蓝藻	12.00	2.34	5.15	38.07	41.03
好氧1月蓝藻	13.34	2.40	2.26	59.27	22.62
好氧3月蓝藻	5.56	24.07	2.60	18.76	16.52
厌氧蓝藻	11.98	2.43	4.73	40.03	39.39
兼性蓝藻	3.07	8.14	3.55	26.86	34.08

表5 新鲜蓝藻与兼性蓝藻的多环芳烃组成及含量

Tab. 5 The compositions and contents of the PAHs in fresh cyanobacteria and after 1-month aerobic and 1-month anaerobic treatment cyanobacteria

新鲜蓝藻		兼性蓝藻	
多环芳烃组成	含量/ (μg/g(DW))	多环芳烃组成	含量/ (μg/g(DW))
二苯并噻吩	42.75	二苯并噻吩	50.84
3-甲基菲	5.14	3-甲基菲	2.85
2-甲基菲	6.96	2-甲基菲	4.00
9-甲基菲	4.19	9-甲基菲	2.77
1-甲基菲	3.44	1-甲基菲	2.51
3,5-二甲基菲	1.74	3,5-二甲基菲	1.50
2,7-二甲基菲	1.55	2,7-二甲基菲	1.43
2,10-二甲基菲	4.44	2,10-二甲基菲	3.99
2,5-二甲基菲	2.33	2,5-二甲基菲	2.03
1,7-二甲基菲	2.06	1,7-二甲基菲	2.01
2,3-二甲基菲	1.09	2,3-二甲基菲	0.83
1,9-二甲基菲	0.85	1,9-二甲基菲	0.72
1,8-二甲基菲	0.50	1,8-二甲基菲	0.47
三甲基菲	10.79	三甲基菲	9.38
菲	33.54	1,2-二甲基菲	0.30
蒽	1.93		
2-甲基二苯并噻吩 +	1.50		
3-甲基二苯并噻吩			
多环芳烃总量	128.64		85.63

吸附的多环芳烃具有一定的交换性和可浸出性,进入蓝藻有机体中的大多是不可逆吸附,在蓝藻暴发、死亡、衰败下沉进入沉积物的过程中,存在着多环芳烃的吸附与释放,这也是蓝藻中检测出多环芳烃的主要原因^[21-22]。

2.2.3 非烃和沥青质的特征 非烃是一类含氧、硫、氮等杂原子的有机化合物,是沉积物中有机质向烃类化合物演化过程的中间产物,其中有些毒性化合物进入沉积物和土壤后可能导致长期污染,有一定的环境危害和生态风险^[23],其成因复杂,极性较大,难分离,这也是目前非烃类化合物污染问题还未得到足够重视的主要原因^[24-25],在新鲜蓝藻和微生物降解的蓝藻有机质族组分中,非烃和沥青质皆为主要成分,占有机质含量的30%~50%。新鲜蓝藻有机质中非烃>沥青质>芳烃>饱和烃,非烃和沥青质含量最低的是经过好氧作用3个月的蓝藻,其有机质中饱和烃>沥青质>非烃>芳烃,说明好氧作用能将非烃和沥青质转化为饱和烃。

3 讨论

目前,关于湖泊富营养化的局部水体治理,众多研究者分析了生物操纵和非经典生物操纵的应用条件和局限性,认为生物操纵和非经典生物操纵都很难控制所有藻类和降低N、P^[26]。因此,直接打捞法一直被视为湖泊富营养化治理的基本措施。由于蓝藻含有藻毒素,不能将打捞的蓝藻直接堆放,而且底部堆积的蓝藻会产生臭味物质及多环芳烃等毒素,污染大气、水体和土壤。本研究发现兼性工艺处理的蓝藻其多环芳烃含量最低,在种类和含量上都比新鲜蓝藻要少很多,且EPA提出的优先控制污染物均未检出,厌氧使芳烃含量略有增加,因此在对打捞上来的蓝藻进行处理时,应挖建一个好氧工艺池,添加有效微生物菌剂^[27],后期加盖避免NH₃、H₂S等臭味、有害气体污染环境^[9],蓝藻经好氧处理和厌氧处理的死亡衰败过程中,有机元素C形成CH₄等小分子气态烃,是沼气的主要成分,能变废为宝,同时防止NH₃、H₂S等臭味、有害气体溢出,处理后的发酵液富含腐殖质也可以通入农田用作肥料或作为生物能源的初级材料。由于蓝藻饱和烃含量随好氧作用时间的增加而提高,好氧3个月蓝藻其饱和烃含量达到最高。因此,在用蓝藻产生新型的生物能源时,应该着重控制好氧阶段的时间。

蓝藻中含有大量蛋白质、叶绿素、脂肪等,藻胆蛋白是红藻、蓝藻和一些甲藻特有的光合作用天然色素,能制成荧光试剂^[28],分为藻蓝蛋白、别藻蓝蛋白和藻红蛋白^[29],目前有研究表明,藻细胞内的叶绿素荧光信号包含光合作用和藻生长衰亡的信息,因此叶绿素荧光技术可以作为研究和探测藻类生长衰亡进程的一种快速、灵敏和无损伤的理想方法^[30]。孟泽婧等研究指出,蓝藻降解过程中其细胞形态发生了明显的变化,其胞内荧光蛋白的含量随着时间的增加而减少,荧光强度逐渐减弱^[11]。因此,通过检验蓝藻细胞内的荧光蛋白含量来监测其衰败进程,并以此来控制堆肥或发酵蓝藻中有害成分的形成也是一个简便、可行的方法。

4 参考文献

- [1] 殷福才,张之源. 巢湖富营养化研究进展. 湖泊科学, 2003, **15**(4): 377-384.
- [2] 许之诚,张良璞. 巢湖西半湖底泥多环芳烃的测定和分析. 安徽农学通报, 2008, **14**(10): 101-102.
- [3] 王扬才,陆开宏. 蓝藻水华的危害及治理动态. 水产学杂志, 2004, **17**(1): 90-94.
- [4] 王 惠,朱 喜. 太湖蓝藻打捞和资源化利用的实践与思考. 环境水利, 2009, **7**: 35-37.
- [5] 孙小静,秦伯强,朱广伟. 蓝藻死亡分解过程中胶体态磷、氮、有机碳的释放. 中国环境科学, 2007, **27**(3): 341-345.
- [6] Hargreaves JC, Adl MS, Warman PR. A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2008, **123**(1/2/3): 1-14.
- [7] 李国学,李玉春,李彦富. 固体废物堆肥化及堆肥添加剂研究进展. 农业环境科学学报, 2003, **22**(2): 252-256.
- [8] 王丽娟. 蓝藻快速好氧堆肥的研究[学位论文]. 无锡:江南大学, 2009.
- [9] 胡 萍. 蓝藻厌氧发酵产沼气的研究[学位论文]. 无锡:江南大学, 2009.
- [10] 王连生,邹惠仙,韩朔睽. 多环芳烃分析技术. 南京:南京大学出版社, 1988.
- [11] 孟泽婧,李玉成,吴 涓等. 巢湖蓝藻衰亡过程中颜色及形态变化的室内模拟研究. 安徽农业科学, 2011, **39**

- (17): 10348-10352.
- [12] 沈 萍, 范秀容, 李光武. 微生物学实验. 北京: 高等教育出版社, 1999.
- [13] 高 超, 吴 涓, 李玉成等. 一株生物脱硫菌株的分离鉴定及其脱硫活性的研究. 生物学杂志, 2010, **27**(4): 34-39.
- [14] 气相色谱-质谱法测定沉积物和原油中生物标志物. GB/T 18606—2001.
- [15] 汽油中芳烃含量测定法——气相色谱法. SH/T 0693—2000.
- [16] Harvey HR, Tuttle JH, Bell JT. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: Changes in biochemical composition and microbial activity under oxic and anoxic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, **59**(16): 3367-3377.
- [17] Yuan XZ, Shi XS, Zhang DL *et al.* Biogas production and microcystin biodegradation in anaerobic digestion of blue algae. *Energy Environmental Science*, 2011, **4**: 1511-1515.
- [18] 吴庆余, 章 冰, 宋一涛等. 水解和细菌降解作用对小球藻热模拟烷烃及生物标志物的影响. 科学通报, 1998, **43**(1): 76-80.
- [19] 王睿勇, 周 文, 吴庆余等. 聚胞藻热模拟产烃研究. 南京大学学报, 1999, **35**(5): 525-530.
- [20] Long ER, MacDonald DD, Smith SL *et al.* Incidence of adverse biological effects with in rangers of chemical concentration in marine and estuary sediments. *Environment Management*, 1995, **19**(1): 81-97.
- [21] 王 瑾. PAHs 在天然水体沉积物中的迁移转化及生态效应. 广州化工, 2011, **39**(10): 151-153.
- [22] Kubicki JD, Apita SE. Models of natural organic matter and interactions with organic contaminants. *Organic Geochemistry*, 1999, **30**: 911-927.
- [23] 朱 雷, 彭旭阳, 张枝焕. 土壤中含氧、含硫极性化合物预处理方法研究. 长江大学学报, 2011, **8**(1): 24-26.
- [24] 王培荣, 赵 红, 朱翠山等. 非烃地球化学及其应用概述. 沉积学报, 2004, **22**: 98-105.
- [25] Simoneit BRT. Biomass burning—a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 2002, **17**(3): 129-162.
- [26] 刘恩生. 生物操纵与非经典生物操纵的应用分析及对策探讨. 湖泊科学, 2010, **22**(3): 307-314.
- [27] 李雪梅, 杨中艺, 简曙光等. 有效微生物控制富营养化湖泊蓝藻的效应. 中山大学学报, 2000, **39**(1): 81-85.
- [28] 史修周, 徐 燕, 梁 艳等. 坛紫菜藻胆蛋白及叶绿素 a 的测定与分析. 集美大学学报, 2008, (3): 23-28.
- [29] 瞿文川, 余源盛, 苏晨伟. 巢湖蓝藻水花藻胆蛋白的分离与鉴定. 湖泊科学, 1995, **7**(3): 277-280.
- [30] 梁 英, 冯力霞, 尹翠玲等. 叶绿素荧光技术在微藻环境胁迫研究中的应用现状及前景. 海洋科学, 2007, **31**(1): 71-75.