

有机改性粘土对铜绿微囊藻的絮凝去除*

刘国锋^{1,2}, 钟继承¹, 张雷^{1,2}, 范成新^{1**}, 任小龙³

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

(2: 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(3: 江苏省水文水资源勘测局无锡分局, 无锡 214031)

摘要: 如何有效的去除富营养化水体中频繁出现的藻华, 已成为湖泊环境治理中的一个迫切问题. 通过用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵改性的原位沉积物为介质, 利用搅拌器和沉积物再悬浮发生装置来研究烷基铵盐改性物质絮凝去除铜绿微囊藻细胞的作用和效果. 结果表明, 烷基铵盐和粘土的添加量分别为 0.3g/L 和 0.2g/L, 搅拌停止 30min 后, 其去除效率达 83.9%; 在絮凝沉降 500min 后, 水体中藻细胞去除率可达 98.9%, 较能有效的絮凝沉降藻细胞; 同时水体的浊度也有相应的提高. 电镜扫描表明这种活性剂形成的网捕包膜作用对藻细胞的沉降起到了重要作用. 但烷基铵盐的杀菌作用可能会造成藻细胞内含物向水体释放的风险.

关键词: 十六烷基三甲基溴化铵; 铜绿微囊藻; 絮凝沉降; 电镜扫描; 网捕

Microcystin aeruginosa flocculation removal by organo-modified sediment

LIU Guofeng^{1,2}, ZHONG Jicheng¹, ZHANG Lei^{1,2}, FAN Chengxin¹ & REN Xiaolong³

(1: *State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China*)

(2: *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R.China*)

(3: *Wuxi Reconnaissance Bureau of Hydrology and Water Resource, Wuxi 214001, P.R.China*)

Abstract: It is becoming an urgent problem in the lake environmental treatment that how to effectively remove the highly frequently cyanobacterial bloom. The purpose of the paper is to research the surfactant—*Hexadecyl trimethyl ammonium bromide* (CTAB)-mediated in-situ-sediment to remove the cyanobacterial through agitation effect and stimulating the water column disturbing through sediment resuspension generator in the laboratory. The results showed that the blue-green algal's removal efficiency could reach 83.9% after 30min water body still at the dosage adding of CTAB and sediment were (0.30+0.20)g/L; and the removal efficiency reached 98.9% after water body still. Preliminary results showed that the CTAB (0.30g/L dosage) could effectively remove the cyanobacterial in the lab, and also the turbidity of the water body had the corresponding change. The SEM images of the CTAB-flocculated algae showed that the netting and antivirus could be an important role in the alge cell flocculation. However, the antivirus role of CTAB could cause the risk that the cell-inclusion would release to the lake water.

Keywords: Hexadecyl trimethyl ammonium bromide; *Microcystin aeruginosa*; coagulation and flocculation; SEM; netting

水体富营养化最极端的现象就是藻类在表层水体的大量聚积, 造成水质的明显恶化. 因此如何去除水体中这种可大规模、周期性产生的蓝藻水华, 是人们设想的途径之一. 自 Anderson^[1]撰文提出利用粘土

* 国家重点基础研究发展计划课题(2008CB418105)、江苏省太湖水污染治理科技专项(BS2007161)和国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAC10B03)联合资助. 2008-03-03 收稿; 2008-09-06 收修改稿. 刘国锋, 男, 1979 年生, 博士; E-mail: gfliu@niglas.ac.cn.

** 通讯作者; E-mail: cxfan@niglas.ac.cn.

絮凝藻华是最有前景的材料后,利用粘土作为载体,或是通过不同物质对其进行改性,来进行除藻成为这一研究的重点内容^[2-8].

在我国,一些受到藻华危害的污染水体中改性粘土已被作为一种有效的应急技术而较广泛应用^[2,9].如潘刚等利用壳聚糖改性的粘土对太湖中蓝藻水华去除进行反复实验,已可使粘土和壳聚糖的加入量减少到很低的程度,如利用酸改性粘土去除藻华时,投加量可以降低到 10mg/L;利用围隔进行中试实验,结果表明投加壳聚糖改性粘土后不仅有效地去除了藻华,而且水体透明度得到较大改善,营养盐含量也有显著降低^[9].俞志明等利用聚羟基氯化铝、有机表面活性剂等材料来改性粘土,从而去除海水中的藻华,达到了较好的效果^[5-6,10].

虽然用粘土矿物治理水华具有成本低、对环境影响小等方面的优点,如在南京玄武湖及云南滇池的蓝藻水华应急治理中通过播撒改性粘土和除藻剂,取得了预期的治理效果^[11-12].但因其溶胶性质差,迅速凝聚、沉淀藻华生物能力偏低,量少时难以消除水华生物,所以在实际应用时必须大量撒播粘土,给大面积治理藻华带来了原料量和淤渣量过大的问题^[13],粘土有机改性研究近年来被广泛应用于环境修复中,特别是在水环境污染^[14-17]的修复研究中应用较多.但利用有机改性粘土去除水华蓝藻生物的研究目前在淡水水体的研究较为少见,因而这方面机理性总结较少.本研究利用有机表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵对采自太湖的原位粘土进行了改性,并以常见于我国淡水水体的有害水华蓝藻生物种——铜绿微囊藻(*Microcystin aeruginosa*)为目标生物,研究有机粘土对铜绿微囊藻的去除作用,旨在对其过程机制进行分析,为采用改性粘土法去除蓝藻水华提供科学依据和参考价值.

1 试验方法及材料

1.1 材料与方

1.1.1 藻类样品及改性物质 为了更好的模拟实际条件下藻体对改性物质的反应,所用试验材料全部取自太湖.实验所用蓝藻取自太湖梅梁湾水体中的成熟阶段(藻体呈现绿色)的水华蓝藻.湖水用 25L 大塑料桶盛放.

1.1.2 有机改性物质 本研究采用的是十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),原料购自江苏南京博全科技有限公司,呈白色粉末状.

1.1.3 沉积物 采用大口径柱状采样器(Rigo Co. $\Phi 1100 \times 500$)于太湖鼋头渚附近样点(31°31'33.9"N, 120°12'35.2"E)采集若干沉积物样,用橡胶塞将柱样塞紧保存.所有柱样及水样于当天运回实验室,低温 4℃下保存.由于太湖梅梁湾的沉积物的主要成分是属于粉砂质的富含有机质的软性粘土^[18],且为了保证实验所用材料和实际相符,并保证在沉积物再悬浮中进行的扰动实验能够和采样地点相同,因此本实验中所用粘土材料选取取自梅梁湾的沉积物.沉积物风干后研磨,过 100 目筛.然后根据实验需要在沉积物中加入所需要的 CTAB,拌匀、备用.

1.2 絮凝实验及电镜样品制备

根据 Sengco^[19]及俞志明^[20-21]等的提法,粘土加入量最好控制在 0.25g/L 内较为有效,可以减少粘土的投加量并节约成本.因此本实验中所加的粘土不超过 0.2g/L.然后在 1#-7#烧杯中 CTAB 的添加量为: 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0g/L.为了更好的模拟实际水体中所用的 CTAB 对藻体的絮凝效果,实验所用藻体取自太湖水体中,按照藻华发生时的密度进行配制,藻体密度以叶绿素值表示.每个烧杯中加入等量的配制好的藻液(1L),然后利用磁力搅拌器开始搅拌.搅拌参数设置如下,开始阶段: 100r/min 下搅拌 3min;快速搅拌阶段: 800r/min 下搅拌 5min;慢速搅拌阶段: 50r/min 下 2min.在快速搅拌阶段加入用 CTAB 改性的粘土,搅拌停止 30min 后开始在液面下 2cm 处取样,然后测其叶绿素含量值,叶绿素的测定用热乙醇法^[22].

在粘土投加量为 0.2g/L 的情况下做藻体絮凝实验(实验操作同上).实验体系静置 30min 及 8h 后(分别代表絮凝的早期及后期阶段),取少量液体,用 1% 的钨酸固定样品,然后进行临界点干燥,喷金,电镜观察(H-7650 Transmission Electron Microscope).

1.3 动力扰动下藻体絮凝实验

根据太湖风速特征研究结果^[23],中等风浪是太湖最常见的水动力现象,考察中等风浪状况对本研究

较具有代表性和参考价值。考虑藻华主要发生于夏季, 因此本实验将选取夏季中风扰动情况下作为模拟实验风速并利用沉积物再悬浮发生装置^[24-25]来模拟水体扰动情况下藻体絮凝沉降的效果。考虑太湖水体的中等扰动强度, 本实验中采取在不超过 0.20g/L 沉积物的情况下, 分别在 1[#]、2[#]和 3[#]实验柱中加入十六烷基三甲基溴化铵的量为 0、0.100 和 0.150g/L, 模拟如下絮凝实验: 按太湖蓝藻水华发生时的藻密度(用藻的吸光度来表示藻密度)配制实验用水, 通过 Y-型装置下部取样口小心加入水样直至顶部, 保持界面不被扰动。然后开动上部电机, 扰动 30min 后, 调整上下部电机频率分别为 10.0Hz 和 6.4Hz, 扰动 1h 后, 从上部水体中加入用十六烷基三甲基溴化铵改性的粘土。继续扰动 0.5h 后关闭上下电机。扰动结束静止 30min 后开始采样, 采样点设置在距沉积物-水界面上 155cm 取样口处。取样时间根据文献[3]的 8h 平衡除藻率来确定。每实验组设 3 个平行。水体浊度的分析方法参考文献[26]。

2 结果和讨论

2.1 藻体絮凝沉降实验

通过加入利用 CTAB 改性的粘土沉降铜绿微囊藻, 其沉降效果在不同的 CTAB 施加量下有不同表现(图 1)。试验表明, 在 CTAB 添加量为 0.05 和 0.1g/L 时, 虽然其液面下藻体的含量低于 0.3g/L 及其他的添加量, 但大部分藻体在搅拌静止后又迅速上浮到水体表面, 这与藻体的生物学特性有关, 因为藻体在水体处于平静阶段且温度适宜时, 易于上浮到水体表面^[27]。同时也表明 CTAB 的添加量为 0.05 和 0.1g/L 时并不能有效的絮凝藻体细胞而沉降到水体底部。但与对照组(0+0.2)g/L 相比, 添加了 CTAB 改性的粘土仍比较有效的沉降了藻体细胞, 而对照组中藻体浓度虽然在沉降 100min 后有较大的降低, 但随后又会再上浮到水体中, 且在搅拌停止 500min 后, 水体表面有大量的藻体漂浮。出现这种情况的原因之一可能是在搅拌过程中添加的粘土裹挟了藻体细胞, 从而在沉降的初始阶段表现为水体的叶绿素值下降, 但随后这些藻细胞又会挣脱粘土的束缚而上浮到水体中。而在其添加量为 0.3g/L 及大于该值的时候, 水体中藻体细胞能够有效的被絮凝沉降到水体底部, 而且液面上残留的藻体细胞也较少, 说明 CTAB 的添加量在不低于 0.3g/L 时, 能够高效的絮凝铜绿微囊藻细胞, 从而达到了从水体中絮凝去除的目的。

根据潘刚等^[3]的 8h 平衡除藻的提法, 本实验的结果表明在 400min 后, CTAB 的添加量在 0.3g/L 及大于该值时, 藻体絮凝沉降已经达到了平衡, 且在 8h 后的藻去除率已经超过了 90%, 较为有效的沉降了藻体细胞。而在添加量低于该值时, 虽然在 400min 时达到平衡状态, 但藻体的絮凝效果有限, 特别是对照组和添加量为 0.05 和 0.1g/L 的情况下, 藻体仍然有向水体中上浮的趋势, 实验结果表明在水体表面有大量的藻细胞漂浮。

2.2 扰动作用下藻体絮凝试验

根据絮凝试验的结果(图 1), 本实验采用投加量在 0.1-0.5g/L 之间, 以模拟在实际风浪扰动下有机改性粘土絮凝藻细胞的效果。图 2 所示为添加 CTAB 不同量后水体中叶绿素含量变化。从图中可以看出, 不同的 CTAB 添加量, 水体中藻细胞的浓度在扰动静止 30min 后有较大的差异。并且在随后的静止过程中, 水体中以叶绿素含量表示的藻体密度呈现继续下降的趋势, 并且添加量越大, 其沉降效果越明显。由于藻体均为活体藻细胞, 不可能马上经降解消失。因此藻类的去除是经过有机改性的粘土絮凝沉降到水体底部引起的。随着时间的延长, 蓝藻的去除率仍有增加, 但去除效率和初始加入改性粘土相比已经有所降低, 这可能是因为水体中藻细胞的密度下降引起的。因为在藻细胞密度降低后, 有机改性粘土所能吸附沉降藻细胞的几率和效率降低, 从而使得水体中藻细胞的沉降速率减缓。

至 200min 后, 加入 0.3 和 0.5g/L 的改性粘土的水柱中已经基本上看不到蓝藻, 而加入 0.1g/L 和对照组中仍有藻体, 而且对照组中在扰动静止 200min 后水体中藻细胞含量仍很高, 且其含量在 200min 后仍然没有较大变化, 说明虽然未加改性物质的沉积物在再悬浮过程中也能将若干藻细胞通过吸附或裹挟, 通过沉降作用沉积到底部, 但这种沉降作用在本实验中仅能去除部分, 其余藻细胞仍存留在上覆水体中, 尚难满足对水体中藻类的去除要求。实验发现, 在静置 300min 后未加改性物质的水柱中藻类浓度有逐渐增加的趋势, 其去除效果比 200min 时明显降低, 表明在无改性物质加入的水体中仅通过粘土吸附作用使藻体粘附并沉降于水底的能力不会持续长久, 即随着时间的延长一部分藻体摆脱了粘土的吸附作用后又回

到了水体中. 而且藻体细胞在环境条件不利的情况下会在底泥中通过休眠孢子等形式来度过^[27-28], 因此仅仅通过粘土的吸附或裹夹作用对藻体细胞的去除作用有限.

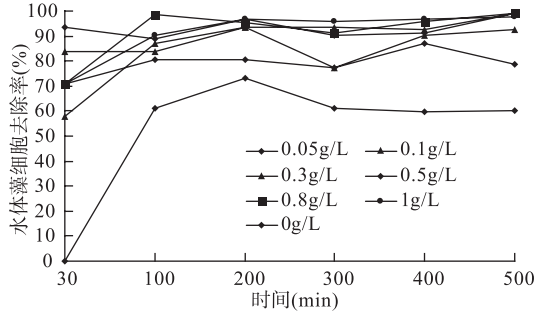


图1 水体中藻细胞去除率
Fig.1 The removal efficiency of algae cells in the water column

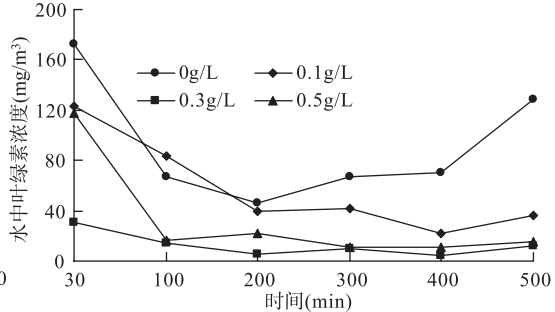


图2 水体中叶绿素含量变化
Fig.2 The concentration change of Chl.a in the water column

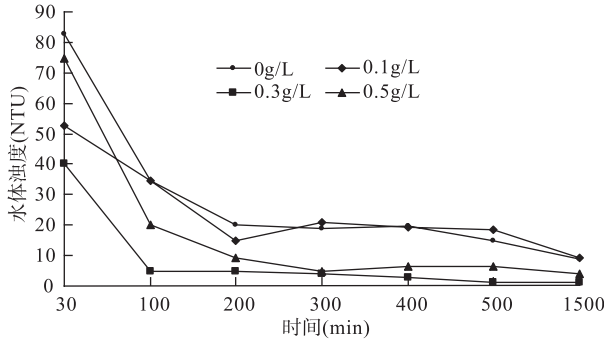


图3 水体中浊度含量变化
Fig.3 The turbidity change in the water column

风浪扰动作用下, 沉积物会从水底悬浮到水体中, 使得水体的浊度增加, 从而对水体生物的环境产生不利影响. 因此, 添加改性物质后对水体浊度的变化情况有必要考虑. 图3是添加不同量的改性物质后在扰动静止不同时间内水体浊度的变化情况. 添加量越大, 其浊度下降的速度越高; 而在0.1g/L和对照组中, 其水体的浊度的变化情况差异很小, 随着时间的增加, 水体也会逐渐达到澄清的程度, 但其总的差异不大(图3). 出现这种情况, 可能是改性物质在扰动及静止过程中通过粘土裹夹、

改性物质网捕和絮凝等作用(图4)快速沉降水体中藻细胞, 并在沉降过程中与粘土颗粒一起形成较大的絮凝体, 从而使得水体中藻细胞快速沉降到水体, 水体的浊度也快速下降.

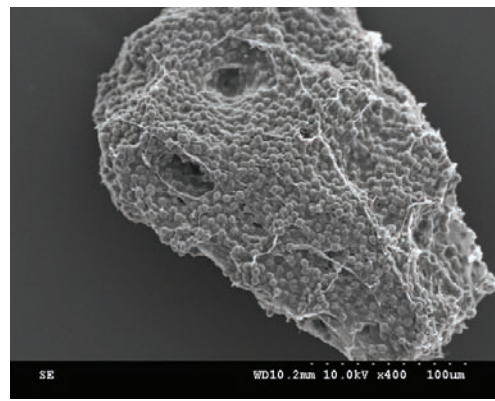


图4 CTAB 絮凝藻细胞扫描电镜照片
Fig.4 The SEM image of algae flocculation by CTAB-modified clay

2.3 絮凝机理分析

根据 DLVO 凝聚理论, 藻体细胞之间的相互凝聚作用, 受多种因素的影响(如水动力条件、水体 pH 值、离子强度等); 而藻体细胞所带电荷、颗粒大小及颗粒间的静电斥力和范德化力对其絮凝过程都会产生较为重要的影响^[6,29-32]. 在加入 CTAB 改性后的粘土后, 由于加入的 CTAB 是一种阳离子表面活性剂, 带有大量的阳离子, 加入溶液后使得带有阴离子的藻液体系的平衡状态受到破坏, 在溶液间的相互作用力由排斥作用转变为相互吸引^[30,34-35], 使得溶液体系中藻细胞颗粒间的平衡作用受到破坏, 从而使得溶液体系进入一个非平衡状态, 为 CTAB 改性沉积物絮凝沉降藻细胞创造了条件.

添加 CTAB 改性粘土后的扫描电镜照片(图 4)可以看出, CTAB 形成一种网状包膜把藻细胞包裹在一起, 而且形成的这种网状结构非常致密. 形成的这种网状结构通过网捕作用更有利于把藻细胞包裹起来, 使得水体中的藻细胞形成较大的藻细胞聚集体, 更容易从水体中沉降到底部. 由上面的讨论知, 加入的粘土颗粒物在搅拌过程中会形成聚集体慢慢的沉降, 在沉降过程中会裹挟藻细胞, 而且用 CTAB 改性的粘土形成的网状结构更加强了这种作用, 从而在沉降过程中网捕与裹挟藻体颗粒, 形成的较大的絮凝沉降体而沉降到底部^[33]. 因此, 利用 CTAB 作为一种改性剂, 是一种去除水体中藻华细胞的有效选择.

2.4 烷基铵盐对藻细胞的灭杀作用

通过利用 CTAB 改性后的粘土比较有效的沉降水体中的藻细胞, 形成的网状结构通过网捕及裹挟作用可以有效的沉降藻细胞. 但是由于烷基铵盐是一种表面活性剂, 具有抑菌和杀菌的作用^[36-37], 因此利用烷基铵盐改性的粘土会对藻细胞产生一定的作用. 利用 CTAB 改性粘土沉降 8h 后的电镜扫描图片(图 5)说明, 经过 8h 的作用后, 藻细胞体因为受到网捕和裹挟协同作用, 且因烷基铵盐的杀菌效果, 整个细胞体都出现了不同程度的破裂现象. 说明烷基铵盐改性粘土在絮凝沉降藻细胞的同时, 也杀死了藻细胞. 因此在处理藻华的危害时, 作为一种应急措施, 可以达到目的. 但同时由于烷基铵盐的杀菌作用, 会造成藻细胞内含物(如微囊藻毒素等)向水体中释放的风险.

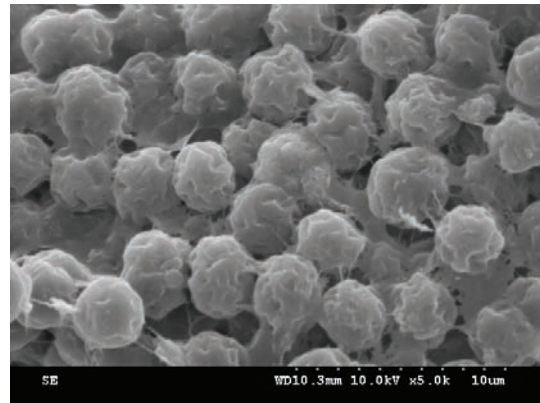


图 5 CTAB 改性粘土絮凝藻细胞 8h 后电镜图片
Fig.5 The SEM image of algae flocculation after 8h by CTAB-modified clay

3 结论及展望

通过利用十六烷基三甲基溴化铵作为改性剂和粘土共同使用来去除蓝藻水华, 取得了较好的效果, 在搅拌实验中, 烷基铵盐的添加量为 0.3g/L 时, 其对蓝藻细胞的去除率就达到了 83.9%, 在絮凝沉降 500min 后, 水体中藻细胞去除率可达 98.9%; 通过沉积物再悬浮装置进行的扰动实验也表明烷基铵盐改性粘土能够有效的去除藻华细胞, 同时水体的浊度也能够快速降低, 这将会对水体中生物创造一个良好的环境. 机理分析表明是由于改性物质形成的网捕包膜作用造成了藻细胞的沉降. 但由于烷基铵盐是一种人工合成的物质, 从生态环境安全的角度考虑, 在实际应用中将有可能对水体生物产生一定的影响, 因此对其施加后所造成的生态效应尚需要做后续研究; 同时, 这种改性物质的降解情况及引起藻体细胞的溶解是否会造成水体的二次污染有待进一步研究.

4 参考文献

- [1] Anderson DM. Turning back the harmful red tide. *Nature*, 1997, **388**: 513-514.
- [2] 邹华, 潘纲, 陈灏. 壳聚糖改性粘土对水华优势藻铜绿微囊藻的絮凝去除. *环境科学*, 2004, **25**(6): 40-43.
- [3] 潘纲, 张明明. 粘土絮凝沉降铜绿微囊藻的动力学及其作用机理. *环境科学*, 2003, **24**(5): 1-11.
- [4] 付军, 闫海, 王东升等. 聚铝及其加载粘土矿物高效沉降铜绿微囊藻的研究. *环境污染治理技术与设备*, 2006, **7**(1): 76-79.

- [5] 高咏卉, 俞志明, 宋秀贤等. 改性粘土絮凝法对太平洋牡蛎(*Crassostrea gigas*)稚贝的影响. 海洋通报, 2007, 26(3): 53-60.
- [6] 俞志明, 宋秀贤, 张波等. 粘土表面改性及对赤潮生物絮凝作用研究. 科学通报, 1999, 44(3): 308-311.
- [7] Sun XX, Lee YJ, Choi JK *et al.* Synergistic effect of sophorolipid and loess combination in harmful algal blooms mitigation. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48: 863-872.
- [8] Lee YJ, Choi JK, Kim EK *et al.* Field experiments on mitigation of harmful algal blooms using a Sophorolipid—Yellow clay mixture and effects on marine plankton. *Harmful Algae*, 2008, 7(2): 154-162.
- [9] Zou H, Pan G, Chen H *et al.* Removal of cyanobacterial blooms in Lake Taihu using local soils. II. Effective removal of *Microcystis aeruginosa* using local soils and sediments modified by chitosan. *Environmental Pollution*, 2006, 141: 201-205.
- [10] 吴萍, 俞志明, 杨桂朋等. 新型表面活性剂改性粘土去除赤潮藻研究. 海洋与湖沼, 2006, 37(6): 511-516.
- [11] 张哲海. 玄武湖蓝藻水华应急治理成效分析. 污染防治技术, 2006, 19(5): 56-59.
- [12] 李静会, 高伟, 张衡等. 除藻剂应急治理玄武湖蓝藻水华实验研究. 环境污染与防治, 2007, 29(1): 60-62.
- [13] Shirota A. Red tide problem and countermeasure. *Int J Aq Fish Technol*, 1989, 1: 25-38, 195-223.
- [14] 杨柳燕, 周治, 肖琳. HDTMA 改性蒙脱土对苯酚的吸附及机理研究. 上海环境科学, 2003, 22(7): 456-458.
- [15] 戴清清, 宋绵新. 粘土矿物在水污染治理中的应用发展概述. 矿业快报, 2005, 2: 10-12.
- [16] 刘娜, 陈畅曙, 付云娜. 有机粘土矿物对水中菲萘混合物的吸附. 环境科学与技术, 2006, 29(5): 81-85.
- [17] Boyd SA, Lee JF, Mortland MM. Attending organic contaminant mobility by soil modification. *Nature*, 1988, 333: 345-347.
- [18] 范成新, 张路, 秦伯强等. 太湖沉积物水界面生源要素迁移机制及量化: I 铵态氮释放速率的空间差异及源-汇通量. 湖泊科学, 2004, 16(1): 10-20.
- [19] Sengco MR, Li A, Tugend K *et al.* Removal of red-and brown-tide cells using clay flocculation. I. Laboratory culture experiments with *Gymnodinium breve* and *Aureococcus anophagefferens*. *Marine Ecology Progress Series*, 2001, 210: 41-53.
- [20] Yu ZM, Zou JZ, Ma XN. Application of clay to removal of red tide organism I. Coagulation of red tide organism with clays. *Chinese Journal of Limnol and Oceanogr*, 1994, 12: 193-200.
- [21] Yu ZM, Zou JZ, Ma XN. Application of clay to removal of red tide organism III. The coagulation of kaolin on red tide organism. *Chinese Journal of Limnol and Oceanogr*, 1995, 13: 62-70.
- [22] 陈宇炜, 陈开宁, 胡耀辉. 浮游植物叶绿素 a 测定的“热乙醇法”及其测定误差的探讨. 湖泊科学, 2006, 18(5): 550-552.
- [23] 范成新, 张路, 秦伯强等. 风浪作用下太湖悬浮态颗粒物中磷的动态释放估算. 中国科学(D 辑), 2003, 33(8): 760-768.
- [24] 尤本胜, 王同成, 范成新等. 太湖沉积物再悬浮模拟方法. 湖泊科学, 2007, 19(5): 611-617.
- [25] 尤本胜, 王同成, 范成新等. 太湖草型湖区沉积物再悬浮对水体营养盐的影响. 环境科学, 2008, 29(1): 26-31.
- [26] 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: 96-99.
- [27] 张晓峰, 孔繁翔, 曹焕生等. 太湖梅梁湾水华蓝藻复苏过程的研究. 应用生态学报, 2005, 16(7): 1346-1350.
- [28] 吴生才, 陈伟民, 高光. 太湖冬季底泥中活体藻类的检测. 湖泊科学, 1993, 15(4): 339-344.
- [29] Ingrid C, Jamie B. Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management. WHO. Routledge, London EC4P 4EE.1999.
- [30] 李全生, 俞志明. 用改性黏土去除赤潮生物的优化条件研究. 海洋与湖沼, 1998, 29(3): 313-315.
- [31] 孙晓霞, 宋秀贤, 张波等. 黏土-MMH 体系对赤潮生物的絮凝作用机制研究. 海洋科学, 1999, (2): 46-49.
- [32] 宋秀贤, 俞志明. 黏土-MMH 体系絮凝赤潮生物的动力学研究. 海洋与湖沼, 2000, 31(4): 434-440.
- [33] Sengco MR, Li A, Tugend K *et al.* Removal of red and brown-tide cells using clay flocculation. I. Laboratory culture experiments with *Gymnodinium breve* and *Aureococcus anophagefferens*. *Marine Ecology Process Series*, 2001, 210: 41-53.
- [34] Yu ZM, Ma XN. Application of clay to removal of red tide organism I. Coagulation of red tide organism with clays. *Chinese Journal of Limnol and Oceanogr*, 1994, 12: 193-200.
- [35] Yu ZM, Ma XN. Application of clay to removal of red tide organism II. Coagulation of different species of red tide organism with montmorillonite and effect of clay pretreatment. *Chinese Journal of Limnol and Oceanogr*, 1994, 12: 316-324.
- [36] 王晗, 张清军, 白长琦等. 含表面活性剂稠油污水生化降解试验研究. 河南石油, 2004, 18(6)(增刊): 75-78.
- [37] Lang S, Katsiwela E, Wagner F. Antimicrobial effects of biosurfactants. *Fat Sci Technol*, 1989, 91: 363-368.