

Fe(Ⅲ)改性土壤用于微囊藻细胞及微囊藻毒素的去除*

戴国飞^{1,2}, 方少文¹, 彭宁彦¹, 杨平¹, 宋立荣², 钟家有¹

(1: 江西省水利科学研究院, 江西省鄱阳湖水资源与环境重点实验室, 南昌 330029)

(2: 中国科学院水生生物研究所淡水生态与生物技术国家重点实验室, 武汉 430072)

摘要: 蓝藻水华及其释放的蓝藻毒素给我国很多地区的饮用水安全带来较大威胁。尽管去除蓝藻和净化藻毒素的技术目前已有较多报道, 但能同时对二者起作用的技术方法还较少, 发展能够同时去除蓝藻和蓝藻毒素的技术显得十分必要。根据前期 Fe(Ⅲ)化合物去除微囊藻毒素的工作基础, 选取 4 种不同的土壤对其进行 Fe(Ⅲ)改性, 并应用于微囊藻毒素的去除。结果表明, 黏土含量高低决定土壤本身对毒素的吸附能力强弱; 土壤经过离子改性后, 其毒素吸附能力与其阳离子交换量大小直接相关, 且毒素去除能力较未改性前有显著提高, 其中效率提升最高的一种土壤离子改性后其吸附能力增加了约 148 倍。离子改性土壤对微囊藻细胞同样具有絮凝沉降功能, 沉降能力同样随土壤对 Fe(Ⅲ)负载能力的提高而上升, 使用剂量提高时微囊藻沉降平衡时间明显缩短。在野外蓝藻水华去除实验中, 蓝藻细胞去除可以保持与室内实验相近的高去除率, 但蓝藻毒素的去除效率有一定的下降, 可能与天然水体中其它杂质的竞争作用有关。

关键词: 蓝藻水华; 微囊藻毒素; 微囊藻; 土壤; Fe(Ⅲ)

Removal of *Microcystis* and microcystins using immobilized Fe(Ⅲ) soil

DAI Guofei^{1,2}, FANG Shaowen¹, PENG Ningyan¹, YANG Ping^{1,2}, SONG Lirong² & ZHONG Jiayou¹

(1: Jiangxi Provincial Key Laboratory of Water Resources and Environment of Poyang Lake, Jiangxi Institute of Water Sciences, Nanchang 330029, P.R.China)

(2: State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, P.R.China)

Abstract: Cyanobacteria blooms and cyano-toxins such as the microcystins have brought much threat to the drinking water safety in most regions of China. So far there have been many technologies for removing blooming cells or cyano-toxins, while technologies for removing blooming cells and cyano-toxins simultaneously are still lacking. Thus, it is essential to develop technologies for removing blooming cells and cyano-toxins simultaneously. Through our previous work of removing microcystins by Fe(Ⅲ) compounds, we selected four soils for Fe(Ⅲ) modification and used them in removing microcystis cells and microcystin. The results indicated that clay content of soil correlated with the microcystin adsorption capacity. After modification by Fe(Ⅲ), the cation exchange capacity (CEC) of soil determined soils' adsorption capacity of microcystins. Moreover, removal ability of microcystins by soil was promoted significantly after Fe(Ⅲ) modification, especially for soil IV, about 148 times. In addition, Fe(Ⅲ) modified soil could also flocculate the *Microcystis* cells and flocculation efficiency correlated with the CEC of soil. The increase of Fe(Ⅲ) modified soil dose would shorten the equilibrium time of *Microcystis* cells flocculation. During application in the field, high removal efficiency of microcystis cells was also got as the results of laboratory experiment, but microcystins removal efficiency decreased due to competition reaction for Fe(Ⅲ) by the *Microcystis* cells or other organic matter in the natural water.

Keywords: Cyanobacteria bloom; *Microcystis* microcystin; *Microcystis*; soil; Fe(Ⅲ)

湖泊水体富营养化已经日益成为一个普遍且频发的环境问题^[1], 其产生的蓝藻水华灾害给人类饮用水安全及生态系统的健康带来威胁^[2-3], 去除蓝藻水华特别是微囊藻水华及其代谢产物微囊藻毒素是当今蓝

* 国家自然科学基金项目(31400405, 31200360)、中国博士后基金项目(2014M561875)和江西省博士后择优资助项目(2014KY17)联合资助。2015-03-13 收稿; 2015-07-03 收修改稿。戴国飞(1985~), 男, 博士; E-mail: daiguofei@whu.edu.cn.

藻水华灾害防控中的研究热点。

目前报道较多的藻华控制技术主要有硫酸铜控藻法、机械打捞法和改性黏土法等。硫酸铜杀藻技术较为简易,但因其自身的毒性使得其应用局限性也较大;机械打捞法应用最为普遍,近些年在传统机械打捞基础上又发展如重力感应筛选法等,该类方法在节能和成本控制上尚需进行较大改进;壳聚糖改性黏土法因为取材便利、方法简便成为近期控藻方面的研究热点^[4-6],在毒素去除方面也已有很多报道,比如活性炭不仅能对常规的水污染(如重金属和溴酸盐)有良好的吸附去除效率^[7-9],对蓝藻毒素去除也有着广泛的报道^[10-13];在氧化法毒素去除技术中,光降解氧化作用研究的较多,最典型的有二氧化钛光催化降解、Fenton 氧化降解等^[14-15],此外氧化还原法如 Cl_2 、 O_3 、 KMnO_4 等氧化降解微囊藻毒素也有很多报道^[16-18]。尽管有上述多种方法和技术,目前能够同时用于藻细胞及其产生的藻毒素去除的方法报道仍较欠缺,发展和探讨能够同时去除蓝藻和蓝藻毒素的技术显得十分必要。

一般水华微囊藻细胞表面都含有多糖,野外的微囊藻还有胶壳,这些结构中都存在羧基和羰基等官能团,因此微囊藻细胞具有吸附重金属离子的能力,在某些情况下可以用来去除水体中浓度过高的重金属离子^[19-21]。由于微囊藻细胞表面存在上述官能团结构,一些带阳离子或带正电的物质可以用来聚沉或者絮凝微囊藻细胞^[22-23]。在我们前期的研究成果中,铁离子改性材料可以快速高效地去除微囊藻毒素,同时由于藻细胞表面的官能团结构, $\text{Fe}(\text{III})$ 也能和铝离子一样对藻细胞产生聚沉絮凝反应^[24]。因此,利用廉价取材便利的天然土壤通过对其进行 $\text{Fe}(\text{III})$ 固定改性及自身内含金属活性激活,就可能得到一种可以同时去除藻细胞和藻毒素去除起作用的天然材料^[25]。本研究的目的在于筛选土壤去除蓝藻细胞和毒素的关键理化因子,并对其进行离子化人工改造,以增强其去除蓝藻细胞和蓝藻毒素的性能。

1 材料与方法

1.1 土壤样品及主要试剂

毒素 MC-LR 标准品购自依普锐斯科技(北京),实验用纯 MC-LR 是从实验室培养的微囊藻 FACHB-905 中用改进的 Ramanan 法提取纯化得到,其纯度在高效液相色谱上检测达到 95% 以上^[26]。实验用的 4 种天然土壤样品(编号 I、II、III 和 IV)的采集地点分别为江西抚州、湖北咸宁、江西抚州和湖北武汉。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 KH_2PO_4 、 HNO_3 、HF 和 HClO_4 等试剂来自上海国药试剂有限公司,色谱纯甲醇来自 Fisher 公司(英国拉尔夫保),其它所用试剂均为分析纯。实验用铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*) FACHB-905 来自中国科学院水生生物研究所淡水藻种库,用于培养藻细胞的培养基为 BG-11,具体培养藻的方法和过程参考文献[4]。

1.2 土壤主要金属含量的测定及土壤性质表征

根据已有的研究结果,特意选取 3 种可能影响毒素吸附的金属(铁、铜、镁),对其在土壤中的含量进行测定^[24,27]。土壤金属含量测定基本步骤为:先烘干土壤,称取定量的土壤样品加入聚四氟乙烯坩锅中,加热,用 HNO_3 /HF/ HClO_4 法消解飞硅,消解液用容量瓶定容后在 GBC AVANTA-M 原子吸收光谱仪(GBC 科学仪器公司,澳大利亚)上测定,具体操作按照 GB/T 15337-2008 原子吸收光谱分析法通则进行。土壤在 1:5 水溶液稀释后用 PHS-3C 型酸度计(雷磁仪器,上海)测定 pH 值,土壤阳离子交换量测定采用乙酸铵法(具体参考国家地质标准 FHZDZTR 0029-土壤阳离子交换量的测定),其机械组成测定参考土壤检测农业行业/国家标准(NY/T 1121.3-2006)。

1.3 土壤的预处理与离子改性

土壤从各个地方采集后,先放入烘箱中 100°C 烘干,研磨,然后过 80 目($170\ \mu\text{m}$)的滤筛。在进行离子改性前,先配好 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液,然后将研磨过滤筛后的均质土壤颗粒物缓慢加入溶液中, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 终浓度为 $0.02\ \text{g/ml}$,土壤颗粒物浓度为 $0.16\ \text{g/ml}$,混合悬浊液在磁力搅拌器慢速搅拌下混合反应 24 h 后,根据需要用的土壤量取出一定体积的悬浊液,6000 转/min 离心 5 min(或者用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤),用纯净水洗改性的土壤 2 次以去除多余残留的 $\text{Fe}(\text{III})$ 。

1.4 土壤改性前后对毒素的去除

在土壤毒素去除实验中,毒素初始浓度为 $100\ \mu\text{g/L}$ (pH 值 7.8),土壤 I、II、III 使用量均为 $3.750\ \text{g/L}$,土壤 IV 为 $1.875\ \text{g/L}$,反应体系体积为 20 ml。两者混合后在摇床上混合反应 30 min,反应完毕后体系在 8000

转/min 离心速度下离心分离,上清液毒素经过 C18 小柱浓缩富集后用 HPLC 法检测,使用仪器为岛津 LC-10A (岛津,日本)(带光电二极管阵列检测器,分离色谱柱为岛津 shim-pack (CLO-ODS 6.0×150),流动相为 60% 色谱纯甲醇混合 40% KH_2PO_4 溶液(0.05 mol/L, pH=3),流动相速度为 1 ml/min,柱温箱温度恒定在 40℃,液相进样体积为 10 μl 。当毒素浓度较低时,毒素样品在稀释适当倍率后通过 ELISA 方法检测,ELISA 方法检测步骤具体参照文献[28]。

1.5 改性土壤用于去除微囊藻及野外蓝藻水华控制

实验所用铜绿微囊藻 FACHB 905,在向藻细胞液中加入定量离子改性土壤后,在设定的时间点从液柱中部取适量体积的藻液,在血球计数板上用显微镜计数。野外蓝藻水华控制试验于中国科学院水生生物研究所官桥野外实验基地进行,投加改性土壤剂量为 40 mg/L,水样与藻类样品分别从实验池 4 个角落及中心点等体积采取后混匀带回实验室于 2 h 内测定。

2 结果与分析

2.1 改性前后土壤对毒素去除能力的变化

土壤 Fe(III)改性前后对微囊藻毒素的吸附能力如图 1 所示。在未进行 Fe(III)改性之前的原土壤样品中,毒素去除能力最高的是土壤样品 IV,毒素吸附能力为 337.0 ng/g,其次是 III(147.4 ng/g)、II(56.8 ng/g)和 I(45.8 ng/g)。经过 Fe(III)改性后,所有的土壤样品对微囊藻毒素的吸附能力都有显著提高,其中改性后去除毒素能力最高的是土壤 IV,其毒素去除能力高达 50116.5 ng/g,与未进行 Fe(III)改性土壤前的土壤相比,其对毒素的吸附去除能力整整提高了约 148 倍;同时,改性后的土壤 IV 毒素去除能力也在 4 种改性土壤中占有绝对优势地位,其去除能力是排名第 2 的土壤 I(2539.2 ng/g)的近 20 倍。目前已有的研究表明,土壤机械组对其吸附毒素能力有较大的影响,一般土壤中的黏土含量越高,土壤吸附毒素能力就越强^[29]。土壤基本理化参数表明,在 4 种土壤中,土壤 IV 的黏土含量最高,因此土壤 IV 自身对蓝藻毒素的吸附能力较好;同时由于微囊藻毒素分子本身属于有机分子,具有一定的疏水性,因此极性弱的介质比较容易吸附微囊藻毒素^[30]。在土壤有机质含量方面,土壤 IV 在 4 种土壤中具有绝对优势,其有机质含量最高,因此土壤 IV 的疏水性也会相应增强,毒素吸附能力也越高(表 1)。

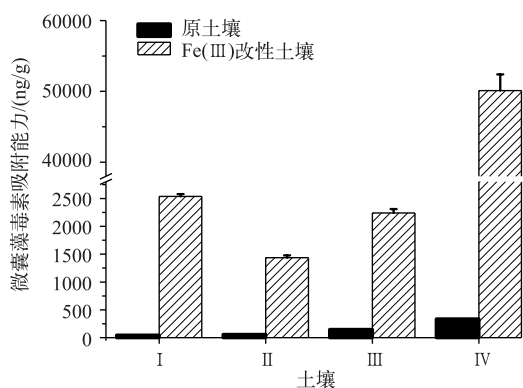


图 1 4 种不同土壤 Fe(III)改性前、后去除微囊藻毒素的能力

Fig.1 Removal ability of *Microcystis microcystin* by four types of soil before and after Fe(III) modification

经过 Fe(III)改性后,4 种土壤中土壤 IV 的毒素吸附能力远远超过其他土壤。之前的研究显示,材料固定吸附的 Fe(III)增多,其吸附毒素的能力也会提高^[24]。土壤吸附阳离子(比如铁离子)的能力与土壤的阳离子交换量大小直接相关,主要受土壤中一些有机质分子含量的影响,比如腐植酸、单宁酸等带有羰基和羧基的有机质,这些有机质的官能团能够大量络合吸附 Fe(III),由于 Fe(III)与微囊藻毒素发生金属络合反应而吸附微囊藻毒素。4 种土壤中,土壤 IV 的阳离子交换值最高(32.18 cmol/kg),其交换吸附 Fe(III)能力因此也最强,改性后对毒素吸附的潜力也最高。

表 1 4 种不同土壤的基本理化参数

Tab. 1 Basic physical and chemical properties of four types of soil

土壤	pH 值 (1:5 H ₂ O)	阳离子 交换值/ (c mol/kg)	有机质 含量/ (g/kg)	土壤机械组成			金属含量(质量百分比 w/w%)		
				砂土/ %	黏土/ %	壤土/ %	Fe	Mg	Cu
I	5.27	15.37	9.53	9.44	35.56	55.00	3.99	0.32	0.003
II	4.95	11.36	4.89	26.92	43.60	29.48	4.61	0.47	0.003
III	4.82	12.15	2.60	23.40	14.68	61.92	3.19	0.60	0.003
IV	7.04	32.18	172.90	14.44	46.96	38.60	2.39	0.27	0.005

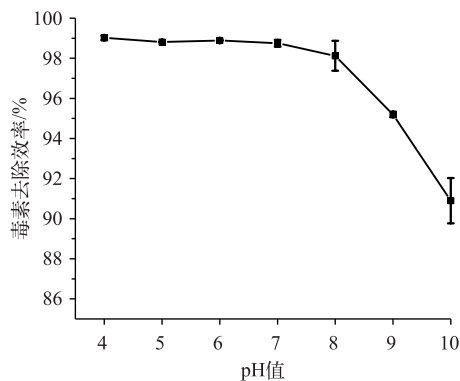


图 2 不同 pH 值条件下改性土壤 IV 的微囊藻毒素去除效率

Fig.2 The *Microcystis* microcystin uptake by Fe(III) modified soil under different pH conditions

土壤交换吸附 Fe(III) 的量决定改性土壤的毒素吸附能力,而土壤本身的金属含量与毒素吸附量间的潜在关系尚不清楚.如表 1 所示,在几种比较关键的金属含量中,特别是比较高的铁含量中,土壤 II 本身优势都比较明显,但该土壤不管改性前还是改性后毒素吸附能力并没有表现出明显优势,原因可能在于土壤中自身的金属可能以比较复杂的氧化物等形式存在,活性络合位点已经被土壤中的其他元素和化合物占满,没有富余的毒素络合吸附位点.对于上述观点,本文也通过另一个实验进行验证,如图 2 所示,在不同 pH 值环境下改性土壤 IV 的毒素去除效率实验中发现,pH 值越高去除效率越差,原因可能在于在高 pH 值条件下,土壤吸附的金属以更复杂的羟基水合络合物存在,其与毒素的吸附位点也受到一定程度的限制.此外,高 pH 值会增强毒素的亲水性,也不利于土壤对毒素的吸附.

为了安全地将微囊藻毒素浓度控制在世界卫生组织推荐的安全标准以下,在使用改性土壤 IV 常规剂量 1.875 g/L 的条件下,研究毒素初始浓度与去除后最终的浓度,结果如图 3 所示.在毒素浓度小于 60 $\mu\text{g/L}$ 时,最终经过 Fe(III) 改性土壤去除的毒素最终平衡浓度都控制在毒素安全标准以下,当毒素浓度超过这个界线时,毒素最终平衡浓度呈现出线性增长的趋势,因此推荐毒素浓度较高情况下对毒素进行二次吸附的深度处理,可以将毒素浓度完全控制在安全水平.

2.2 离子改性土壤对微囊藻细胞的去除

4 种改性土壤对微囊藻细胞的去除效率的基本趋势与其在微囊藻毒素的去除效率中的趋势相近(图 4) 改性土壤 IV 仍是 4 种土壤中去除微囊藻细胞效率最高的,其次是改性土壤 I. 从土壤的基本性质可以看出,土壤 IV 的阳离子交换值最大,其次是土壤 I. 根据 Fourest and Roux 的广义酸碱理论,Fe(III) 对于藻细胞表面的羟基、羰基和羧基等官能团是一种软性的酸,具有天然的亲和吸附能力,同时 Fe(III) 也能使藻细胞发生聚沉反应,从而去除微囊藻细胞^[21,31]. 因此,改性土壤能固定越多的 Fe(III),那么其聚沉吸附微囊藻的能力也就越强,应用于藻细胞去除的潜力就越大. 从的土壤理化参数可以看出,土壤 IV 的阳离子交换值最大,其次是土壤 I(表 1),因此土壤 IV 能够固定最多的 Fe(III),其次是土壤 I. 在筛选铁离子改性土壤时,应该尽量选那些阳离子交换量比较大的土壤进行离子改性;在初步外观选择过程中,应选那些表现上比较肥沃的土壤,因为肥沃的土壤中含有的有机酸比如单宁酸、腐植酸等含量会更高,能够络合吸附的铁离子也会更多.

从不同改性土壤使用剂量情况下的去除效率动力学曲线(图 5)可以看出,在较低的使用剂量下(如 13 mg/L),改性土壤去除微囊藻的时间比较长,但随着时间的推移其沉降藻细胞进程仍在一直进行,没有明显的平衡稳定期出现. 改性土壤浓度比较低时,单位水体中 Fe(III) 较少,聚集的微囊藻数量少且聚集的类似群体的尺寸比较小,这些小尺寸的被聚集的微囊藻群粒由于尺寸并不大,在重力作用下并不容易立刻沉降

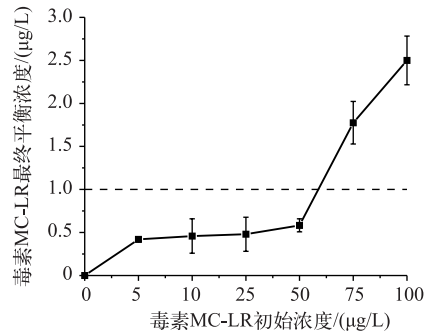


图3 不同毒素初始浓度条件下,经过Fe(III)改性土壤去除后毒素的最终平衡浓度(虚线代表世界卫生组织推荐的饮用水中MC-LR的安全线,实验中使用的改性土壤IV的剂量为1.875 g/L)

Fig.3 The final MC-LR concentration after function by Fe(III) modified soil IV varied as the initial MC-LR concentration(The dotted line represented the WHO guideline value for MC-LR,The dose of Fe(III) modified soil IV was 1.875 g/L)

下来. 当提高改性土壤用量时,可观察到有非常明显的平衡稳定期开始出现;使用的改性土壤剂量毒素在40 mg/L以上时,平衡时间由5 h不断向更短的时间迁移,原因就在于当Fe(III)改性土壤浓度增加时,被聚集成团的微囊藻会更多,这些小团之间又容易被铁离子改性土壤桥接在一起形成更大尺度的大群簇微囊藻聚集集体,尺寸越大,越容易下沉被去除. 在实际应用中,应根据藻类的密度和需要的时间来决定土壤的使用剂量,从而达到在限时限量条件下完成对微囊藻的控制. 去除Fe(III)改性土壤的剂量仍不能过高,因Fe(III)改性土壤并非完全稳定,这些Fe(III)容易在某些条件下(如水体酸化)与水体发生交换反应,部分Fe(III)释放扩散到水体中,容易造成二次污染.

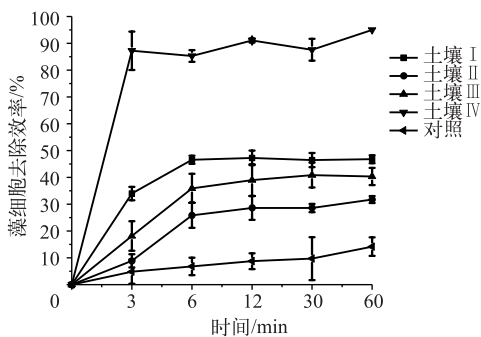


图4 4种不同改性土壤去除微囊藻细胞的动力学曲线(土壤使用剂量为16 mg/L,微囊藻细胞的浓度为 6.33×10^9 cells/L)

Fig.4 Removal efficiency of *Microcystis aeruginosa* cells (6.33×10^9 cells/L) by four different soils (The soil dose used was 16 mg/L)

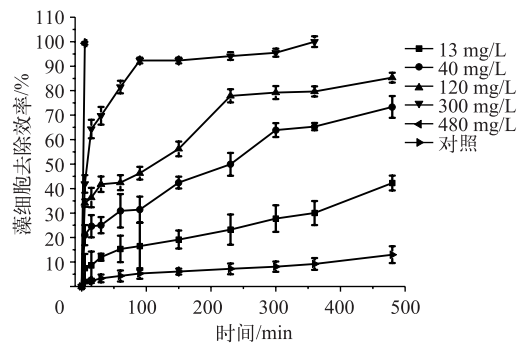


图5 5种不同剂量浓度的Fe(III)改性土壤IV去除微囊藻的动力学曲线

(微囊藻细胞的初始浓度为 3.7×10^{10} cells/L)
Fig.5 Kinetics of *Microcystis aeruginosa* cells (3.7×10^{10} cells/L) removal by Fe(III) modified soil IV at five different doses

2.3 离子改性土壤在野外试验中对蓝藻细胞和藻毒素的去除

从天然原位去除实验中藻密度和毒素变化情况(表2)可以看出,经过加入铁离子改性土壤6 h后,微囊藻水华藻细胞密度也得到较好的控制,微囊藻细胞密度从之前的 1.25×10^9 cells/L下降到 1.6×10^8 cells/L,藻细胞的去除效率达到87.2%,实验池中的透明度得到显著改善,从之前约22 cm上升到46 cm,相比于空白对照组有较好的改善(相关照片见图6). 实验池中的微囊藻毒素从 $1.4 \mu\text{g/L}$ 下降到 $0.6 \mu\text{g/L}$,去除效率

表 2 实验池中微囊藻和毒素在加入 Fe(III) 改性土壤前、后的浓度变化情况 (改性土壤剂量 40 mg/L)

Tab. 2 The variation of *Microcystis* density and MCs concentration in Guanqiao experimental ponds before and after adding Fe(III) modified soil (40 mg/L)

实验池因子	实验组池塘		对照组池塘	
	测试加样前 (10:00AM)	测试加样后 (4:00PM)	10:00AM	4:00PM
水深/m	1.2	1.2	1.4	1.4
pH 值	7.3	6.9	8.5	8.3
透明度/cm	22	46	20	21.5
藻密度/(cells/L)	1.25×10^9	1.6×10^8	1.62×10^9	1.57×10^9
毒素浓度/($\mu\text{g/L}$)	1.4	0.6	0.8	0.9

等而有一定的下降. Fe(III) 改性土壤在藻类与毒素同时控制中显示出一定的潜力, 需要后续工作进一步研究与完善. 同时在实际的野外应用中, Fe(III) 改性土壤依然需要根据藻细胞密度 (图 5 剂量效应) 合理控制投加剂量, 不能过量添加. 因为已有的研究表明, 水体中铁的富集将对微囊藻的生长具有一定的促进作用^[34]. 此外, Fe(III) 改性土壤的添加将使水体铁离子产生较强的水解反应, 从而使自然水体 pH 值下降 (如本研究中自然水体 pH 值从 7.3 下降到 6.9), 而铁离子自身的氧化能力在酸性环境下会得到进一步增强, 上述综合效应将在一定程度上对水体中其它水生生物生存安全造成威胁. 如何增强该材料的稳定性, 尽量减少其对环境的负面影响, 将是本研究后续工作的一个重点. 离子改性土壤法与其它改性黏土法一样, 在野外应用中沉降的蓝藻依然存在局部再悬浮的风险, 但这种风险可以通过投加土壤覆盖层来减缓, Pan 等^[35]的研究成果表明, 投加沙粒或者改性黏土作为沉降蓝藻的上覆盖层后, 水质与蓝藻向上扩散的风险可以得到较好的改善.

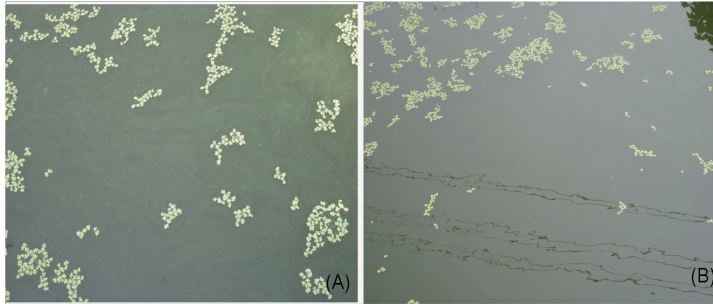


图 6 Fe(III) 改性土壤加入实验池前 (A) 和加入实验池后 (B) 表面微囊藻水华变化

Fig.6 Photographs showing the surface conditions of experimental pond in Guanqiao before (A) and after (B) the field treatment experiment with Fe(III) modified soil (40 mg/L)

3 结论

土壤中黏土的含量是影响其对毒素吸附的重要因子, 经过 Fe(III) 改性后, 土壤阳离子交换能力大小直接决定了改性土壤对毒素的吸附能力. 土壤阳离子交换量随土壤中有机质含量的增高而增加. Fe(III) 改性土壤吸附毒素的能力与其自身金属含量的高低关系并不明显, 其对毒素的吸附随 pH 值升高而下降. Fe(III) 改性土壤具有沉降除藻功能, 其去除蓝藻细胞的能力也直接取决于土壤阳离子交换量大小. Fe(III) 改性土壤可在野外发生水华水体中同时应用于微囊藻的控制及微囊藻毒素去除, 但使用前应根据剂量效应

结果选择合适的使用剂量。

4 参考文献

- [1] 张艳艳. 试论太湖富营养化的发展、现状及治理. 环境科学与管理, 2009, **34**(5): 126-129.
- [2] Gan NQ, Sun XY, Song LR *et al.* Activation of nrf2 by microcystin-LR provides advantages for liver cancer cell growth. *Chemical Research in Toxicology*, 2010, **23**(9): 1477-1484.
- [3] Song LR, Chen W, Peng L *et al.* Distribution and bioaccumulation of microcystins in water columns: a systematic investigation into the environmental fate and the risks associated with microcystins in meiliang bay, lake taihu. *Water Research*, 2007, **41**: 2853-2864.
- [4] Wu ZX, Gan NQ, Huang Q *et al.* Response of *Microcystis* to copper stress-do phenotypes of *Microcystis* make a difference in stress tolerance. *Environmental Pollution*, 2007, **147**(2): 324-330.
- [5] Van HE, Deluchat V, Chazal PM *et al.* Environmental impact of two successive chemical treatments in a small shallow eutrophied lake: part II. Case of copper sulfate. *Environmental Pollution*, 2002, **120**(3): 627-634.
- [6] Pan G, Zhang MM, Chen H *et al.* Removal of cyanobacterial blooms in taihu lake using local soils. I. Equilibrium and kinetic screening on the flocculation of *Microcystis aeruginosa* using commercially available clays and minerals. *Environmental Pollution*, 2006, **141**(2): 195-200.
- [7] Shirakashi T, Tanaka K, Tamura T *et al.* Adsorption of HgBrn complexes on activated carbon. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1999, **2**: 137-143.
- [8] Selomulya C, Meeyoo V, Amal R. Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, **74**(2): 111-122.
- [9] Alomair MA, Elsharkawy EA. Removal of heavy metals via adsorption on activated carbon synthesized from solid wastes. *Environmental Technology*, 2007, **28**(4): 443-451.
- [10] Cook D, Newcombe G, Iwaprogramme C. 3rd world water congress: drinking water treatment. London: IWA Publishing, 2002: 201-207.
- [11] Campinas M, Rosa MJ. The ionic strength effect on microcystin and natural organic matter surrogate adsorption onto PAC. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **299**(2): 520-529.
- [12] Campinas M, Rosa MJ. Removal of microcystins by PAC/UF. *Separation and Purification Technology*, 2010, **71**(1): 114-120.
- [13] Donati C, Drikas M, Hayes R *et al.* Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, 1994, **28**(8): 1735-1742.
- [14] Lawton LA, Robertson P, Cornish B *et al.* Detoxification of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) using TiO₂ photocatalytic oxidation. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(5): 771-775.
- [15] Choi H, Antoniou MG, Pelaez M *et al.* Mesoporous nitrogen-doped TiO₂ for the photocatalytic destruction of the cyanobacterial toxin microcystin-LR under visible light irradiation. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(21): 7530-7535.
- [16] Rositano J, Newcombe G, Nicholson B *et al.* Ozonation of NOM and algal toxins in four treated waters. *Water Research*, 2001, **35**(1): 23-32.
- [17] Acero JL, Rodriguez E, Meriluoto J. Kinetics of reactions between chlorine and the cyanobacterial toxins microcystins. *Water Research*, 2005, **39**(8): 1628-1638.
- [18] Rodriguez E, Majado ME, Meriluoto J *et al.* Oxidation of microcystins by permanganate: reaction kinetics and implications for water treatment. *Water Research*, 2007, **41**(1): 102-110.
- [19] Singh S, Pradhan S, Rai LC. Comparative assessment of Fe³⁺ and Cu²⁺ biosorption by field and laboratory-grown *Microcystis*. *Process Biochemistry*, 1988, **33**(5): 495-504.
- [20] Singh S, Rai BN, Rai LC. Ni(II) and Cr(VI) sorption kinetics by *Microcystis* in single and multimetallic system. *Process Biochemistry*, 2001, **36**(12): 1205-1213.
- [21] Pradhan S, Singh S, Rai LC. Characterization of various functional groups present in the capsule of *Microcystis* and study of their role in biosorption of Fe, Ni and Cr. *Bioresource Technology*, 2007, **98**(3): 595-601.

- [22] Hadjoudja S, Deluchat V, Baudu M. Cell surface characterisation of *Microcystis aeruginosa* and *Chlorella vulgaris*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **342**(2): 293-299.
- [23] Greger M, Johansson M. Aggregation effects due to aluminum adsorption to cell walls of the unicellular green alga *Scenedesmus obtusiusculus*. *Phycological Research*, 2004, **52** (1): 53-58.
- [24] Dai GF, Quan CY, Zhang XZ *et al.* Fast removal of cyanobacterial toxin microcystin-LR by a low-cytotoxic microgel-Fe (III) complex. *Water Research*, 2012, **46**(5): 1482-1489.
- [25] 聂祥平. 聚合氯化铝铁和粘土应急去除蓝藻的室外模拟研究. *环境科学与技术*, 2012, **35**(3): 98-103.
- [26] Ramanan S, Tang J, Velayudhan A. Isolation and preparative purification of microcystin variants. *Journal of Chromatography A*, 2000, **883**(12): 103-112.
- [27] Humble AV, Gadd GM, Coddg A. Binding of copper and zinc to three cyanobacterial microcystins quantified by differential pulse polarography. *Water Research*, 1997, **31**(7): 1679-1686.
- [28] Lei LM, Wu YS, Gan NQ *et al.* An Elisa-like time-resolved fluorescence immunoassay for microcystin detection. *Clinica Chimica Acta*, 2004, **348**(12): 177-180.
- [29] Mohamed ZA, El-sharouny HM, Ali WS. Microcystin concentrations in the Nile river sediments and removal of microcystin-LR by sediments during batch experiments. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2007, **52** (4): 489-495.
- [30] Liu GL, Qian Y, Dai SG *et al.* Adsorption of microcystin-LR and LW on suspended particulate matter (SPM) at different pH. *Water Air and Soil Pollution*, 2008, **192**(1-4): 67-76.
- [31] Fourest E, Roux JC. Heavy-metal biosorption by fungal mycelial by-products-mechanisms and influence of pH. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1992, **37**(3): 399-403.
- [32] Pivokonsky M, Safarikova J, Bubakova P *et al.* Coagulation of peptides and proteins produced by *Microcystis aeruginosa*: interaction mechanisms and the effect of Fe-peptide/protein complexes formation. *Water Research*, 2012, **46** (17): 5583-5590.
- [33] Ma M, Liu R, Liu H *et al.* Mn(VII)-Fe(II) pre-treatment for *Microcystis aeruginosa* removal by Al coagulation: simultaneous enhanced cyanobacterium removal and residual coagulant control. *Water Research*, 2014, **65**: 73-84.
- [34] Xu H, Zhu G, Qin B *et al.* Growth response of *Microcystis* spp. to iron enrichment in different regions of Lake Taihu, China. *Hydrobiologia*, 2013, **700**(1): 187-202.
- [35] Pan G, Dai L, Li L *et al.* Reducing the recruitment of sedimented algae and nutrient release into the overlying water using modified soil/sand flocculation-capping in eutrophic lakes. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(9): 5077-5084.