

综述与专论

新型与传统微藻固定化在废水处理中
研究进展

范道春,朱冬梅,张红兵

(河北经贸大学生物科学与工程学院食品安全管理研究所,河北 石家庄 050061)

摘要:概括了吸附、包埋、交联等传统微藻固定化方法应用现状,从材料、原理、特点等三个方面将双层系统固定化与传统固定化方法进行对比,介绍了微藻固定化技术的应用领域,分析了微藻固定化技术在污水处理、微藻保藏和生产生物质能源等方面的应用前景。

关键词:微藻;固定化;废水处理

中图分类号:Q939.99 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2018)03-0001-05

RESEARCH PROCESS ON NEW AND TRADITIONAL
IMMOBILIZED MICROALGAE TECHNOLOGY IN
WASTEWATER TREATMENT

FAN Dao-chun, ZHU Dong-mei, ZHANG Hong-bing

(Food Safety Management College of Biology Science and Engineering Institute of Hebei
University of Economic and Business, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract: In this paper, the application status of traditional immobilized microalgae technologies such as adsorption, embedding and crosslinking was summarized. The traditional immobilized technologies were compared with double-layer-system immobilized technology from the aspects of materials, principles, and characteristics. The application field of immobilized microalgae technologies was introduced and its prospect was analyzed from the treatment of wastewater, preservation of microalgae, and production of biomass energy.

Key words: Microalgae; Immobilization; Wastewater treatment.

微藻是一类结构简单、形态微小、自养或异养的单细胞或多细胞光合生物,具有光合效率高,生长周期短等优点^[1]。微藻可以有效的富集和降解来自化工污水以及养殖污水中的偶氮染料、重金属以及营养物质等^[2]。利用污水养殖微藻在进行污水处理的同时可降低生产生物质的成本,是一种经济有效的途径^[3,4],在解决化石资源短缺^[5]和环境污染方面一举两得。微藻经固定化培养之后,具有便于收集、降低培养费用、提高污水处理效率^[6]、延长生长周期和提高细胞密度^[7]等优点,有利于能源和生物反应器等领域的开发,促进了污水处理的规模化和产业化,具有广阔的应用前景。

1 固定化方法

微藻固定化方法主要分为以吸附、包埋和交联三种传统固定化方法和以双层系统(PBR)为代表的新型固定化方法两大类。

1.1 吸附法

利用微藻细胞与载体之间的相互吸附作用,实现载体对微藻细胞吸附固定的效果。微藻细胞与载体的吸附力取决于微藻细胞与载体之间的相互作用力,这种作用力的大小与微藻细胞表面以及载体的理化性质有关系^[12]。有研究表明,微藻与疏水性较强、表面能较小的材料之间的吸附作用更强^[13]。

表 1 新型与传统固定化方法优缺点比较

分类	材料或偶联剂	原理	优缺点材料或
吸附法	平面多孔碳纸、多孔玻璃、纱布、多孔陶瓷	利用微藻细胞与载体分子间的相互吸附作用	操作方便,但固定化强度低,细胞容易脱落 ^[8]
包埋法	琼脂、藻酸盐、交叉菜糖、骨胶原、果胶等	将微藻细胞包埋于多孔载体内部	固定化强度高,但实验操作复杂 ^[9]
交联法	戊二醛、乙二胺、氨基硅烷	与微藻细胞表面的活性基团之间发生交联作用形成网状结构	方法简单,细胞不易脱落,但固定化反应剧烈,对细胞伤害较大 ^[10]
PBR 法	源层(玻璃纤维) 底层(印刷纸、硝化纤维素膜)	微藻吸附在源层上,由底层隔绝微藻与营养液/污水,起到固定的作用	固定化效率高,可大规模循环应用但设备复杂,成本较高 ^[11]

1.2 包埋法

将微藻细胞截留在水不溶性的凝胶聚合物孔隙的网络空间中^[14],从而实现微藻的固定化作用。包埋法固定化强度高,藻细胞不易脱落^[9],但微藻经固定化之后,藻细胞的新陈代谢会受到负面的影响^[15],导致微藻的生长受到抑制。此外某些具有毒性的有机高分子单体,如合成的树脂泡沫等载体对微藻细胞的生长也会造成损伤^[16]。

1.3 交联法

通过双功能试剂(交联剂)的活跃基团与微藻细胞表面的活性基团之间发生的交联作用形成网状结构,达到对微藻细胞的固定化效果。虽然该方法固定化强度高,细胞不容易脱落^[17],操作简单,但功能试剂活性高,固定化反应剧烈,对微藻细胞有所伤害,不利于后期生长^[10]。

不同的微藻或者处理的污水成分不同,对固定化方法以及载体材料的适用性也不同,如肋骨条藻(*Skeletonema costatum*)^[18]、前环藻(*Amphidinium carterae*)^[19]等在固定化之后,均无法实现正常生长。污水中磷酸盐含量过高,可导致凝胶中钙离子脱落,降低了凝胶的机械强度^[20]。因此,固定化方法以及载体材料的选择,在微藻固定化技术中显得尤为重要。就目前应用来说,包埋法因固定化强度较高,对微藻伤害较小,应用最为广泛^[8]。

1.4 PBR 固定化方法

双层系统分为底层和源层,双层采用两种不同的亲水性、湿润的和自粘的多孔超薄片。底层使用固定有微藻的增强硝化纤维素膜,源层由玻璃纤维羊毛组成,微藻由源层提供培养基,通过将培养基施加到源层的顶部,建立了通过源层的连续和重力驱动的培养基/废水流,营养物从源层通过基底层扩散到固定藻类,与凝胶固定化方法相比,双层系统固定过程相对简单和有效。

Shi J 等^[11]使用 PBR 方法研究了小球藻(*Chlorella vulgaris*)和栅藻(*Scenedesmus rubescens*)从废水中除去氮和磷的效果,结果显示,在双层系统中,藻类可以保持 100% 的固定,此外两种藻类在 9 d 内均可将二次合成废水中的磷酸铵、硝酸铵和硝酸盐的浓度降到 10% 以下。实验表明,PBR 技术是降低废水中氮磷含量的有效手段。Shi J 等^[21]采用了改进的 PBR 考察了微拟球藻(*Nannochloropsis* sp),富油金藻(*Isochrysis* sp),三角褐指藻(*Phaeodactylum tricornutum*),四肩突四鞭藻(*Tetraselmis suecica*)等微藻在双层系统中的生长情况,结果表明,四种微藻的生长速率分别为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $1.8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $1.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,在培养 14~25 d 后平均生物量干重达到了 $10 \sim 15 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,实验期间没有受到真核污染,同时双层系统具有无需预先浓缩藻类,不需要通气或外部二氧化碳供应等优点。

2 应用领域

2.1 污水处理

环境污染特别是水污染是当今我国面临的重大问题,其中重金属污染、有机污染物和氮、磷导致的富营养化后果十分严重,给淡水湖泊带来了巨大的危害。

2.1.1 氮、磷元素的处理

氮、磷元素是污水富营养化的主要原因,因此对氮、磷的转化和固定是污水处理的重要环节。Wang P 等^[22]在海藻酸钙固定化斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)的研究中发现,藻类的生物量生产力和脂质产量最高可达到 $18.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.091 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,此外对人造污水的氨氮以及总磷的去除效率达到了 92.02% 和 99.06%,最终出水质量达到中国地表水质量标准第五级。因此,该

技术为综合污水处理和生物燃料生产提供了潜在的方法。SoléA 等^[23]将小球藻固定在藻酸钙珠内培养 10 d 后,对氨氮和总磷的去除率为 89 % 和 96 %,而游离微藻仅为 64 % 和 90 %,同时固定化藻酸盐珠粒增强了对双酚 AF、双酚 F 和 2,4-二氯苯酚的动力学去除速率。综上所述,各种藻类经固定化后,对污水的氮磷去除率大大提高,有利于污水水体环境的改善。

2.1.2 重金属与有机污染物治理

重金属和有机污染物等大都来自于工业废水,例如茈作为一种有机污染物质,人体吸入后有极高的毒性,刺激眼睛、呼吸系统和皮肤等。Subashchandrabose SR 等^[24]发现,固定在海藻酸钙中的小球藻,在用 0.005 % 吐温 80 处理的非杀菌土壤浆中,在 10 d 内可以完全降解 50 μM 茈。实验表明,小球藻在修复茈污染中具有巨大的潜力。Kazuo Kondo 等^[25]采用海藻酸钙包埋海藻衣藻,用于吸附清除重金属 Cd,发现固定化的衣藻可在 30 min 内吸附 85 % 的 Cd,同时可循环使用三次保持吸附能力不变。Maznah WOW 等^[26]用藻酸盐珠固定小球藻用于吸附 Cu²⁺和 Zn²⁺,6 h 后对两者的吸附量分别为 33.4 mg·g⁻¹和 28.5 mg·g⁻¹,高于游离小球藻,电子显微镜和能量色散 X 射线光谱分析表明,Cu 和 Zn 主要吸附在微藻细胞表面。实验表明,微藻经固定化之后,不仅提高了对 Cu 和 Cd 吸附能力,而且可实现循环使用^[27]。

2.2 藻种保藏

一株优良的,应用价值高的微藻,在筛选过程中极其耗时耗力,所以长期有效的藻种保藏方法就显得尤为重要。在微藻的保藏方法中,继代保存因简单易操作是目前普遍使用的方法,但保存时间短、继代频繁,在保存过程中容易发生污染以及变异^[28]。Prasad R^[29]等以棉布片固定小球藻(*Chlorella minutissima*)和衣藻(*Chlamydomonas* sp)进行藻种保藏实验,在 4 °C 黑暗的条件下储存 18 个月后,微藻仍可容易温育恢复活力,同时细胞数量和叶绿素含量都得到提高。实验表明,固定在棉布片上的微藻可长期储存和运输。Tanniou A 等^[30]将海洋硅藻包埋在藻酸钙珠中,比较了和直接冷冻、加入甘油二次冷冻的效果,实验得出,三者的藻种存活率分别为 77 %、10 %、57 %,固定化后的藻种存活率最高,藻种保存效果最好。孟妍^[31]研究了用包埋-脱水法在常温和低温下对绿色

巴夫藻(*Pavlova viridis*)的保存效果,在两种条件下,藻种均可保存 6 个月并保持较高的存活率,此外在 4 °C 黑暗条件下保存,最高存活率高达 77.6 %。包埋脱水法降低了藻种在低温保藏以及升温溶解时冰晶的产生,减少了对微藻的损伤^[32]。

2.3 生产生物能源

目前化石能源短缺导致的能源危机日趋加重,因此开发能源替代品迫在眉睫。几种不同类型的可再生生物燃料均可来源于藻类^[33],包括来自中性脂质的生物柴油^[34]、生物氢^[35]、烃^[36, 37]、乙醇^[38]等。微藻经固定化之后,载体形成的隔离区对微藻光合作用产生的 O₂ 与 H₂ 可能具有隔离的作用,避免了 O₂ 对氢酶的抑制作用^[39]。同时 O₂ 的隔绝利于微藻的厌氧培养^[40]。Song W 等^[41]将小球藻包埋在琼脂内,通过外加葡萄糖,在无硫、厌氧培养等条件下生产氢气,40 °C 时氢气最大生产速率可达到 238 ml·h⁻¹·L⁻¹。Js MDC 等^[42]用莱茵衣藻也证实了微藻可生产氢气,表明了微藻生产清洁能源的可能性。Schubnell D^[43]等将小球藻固定在纤维素硫酸钠/聚二甲基二烯丙基氯化铵 (NaCS-PDM-DAAC) 胶囊系统内,实验发现固定化的小球藻细胞总脂质含量为 14.85 %,高于游离的小球藻。

2.4 养殖业应用

水质好坏对水产养殖中的育苗成败有重要影响。养殖水体中添加了固定化的微藻,一方面可去除水体中的氮、磷等元素,净化水体;另一方面可以作为生物饵料,降低养殖成本。Kumar S 等^[44]用藻酸盐固定海洋微藻(*Picochlorum maculatum*),对养殖水体中的磷酸盐、硝酸氮、亚硝酸氮和氨氮的去除率,分别达到了 89.6 %、98.5 %、57 % 和 46.4 %,有效降低了养殖水体中的氮、磷含量。孙杰等^[45]采用海藻酸钙固定化了 6 株海洋微藻,并引入到西施舌幼贝育苗的水体中混养,实验发现,固定化微藻促进了幼贝的生长,提高了幼贝的成活率,生长量增加了 84.9 %,而氨氮、亚硝酸氮含量分别下降了 74.7 % 和 97.7 %,同时提高了水体中的溶氧含量,有利于水体环境的改善。

2.5 环境有毒物质检测

微藻对环境中的污染物极其敏感,可以作为检测环境中污染物含量变化的工具。由于固定化载体的保护作用,固定化的藻类对环境中毒性物质的检测更敏感^[46]。Pannier AK 等^[47]将小球藻固定于藻酸盐/二氧化硅水凝胶内,利用除草剂阿特拉

津及铜离子作为模型毒物,实验显示固定化微藻对除草剂阿特拉津的敏感性可持续到8周左右,并可重复利用。

津及铜离子作为模型毒物,实验显示固定化微藻对除草剂阿特拉津的敏感性可持续到8周左右,并可重复利用。

2.6 其它应用

微藻细胞固定化技术在抑菌物质的提取、染料脱色等方面也具有重要作用。宋文军等^[48]分别选用液体悬浮培养、海藻酸钙固定培养和海藻酸钠-壳聚糖-海藻酸钠微胶囊法对球等鞭金藻进行研究,结果表明固定化之后,细胞生长周期延长,可以延迟藻种衰老,利于抑菌物质积累。MA Chia等^[49]将海岛藻(*Scenedesmus quadricauda*)用海藻酸钙固定,进行靛蓝染料的脱色,发现固定化的海岛藻(*S. quadricauda*)能在低生物量时使靛蓝染料脱色。此外He H等^[50]通过将固定化微藻(*Chlorella vulgaris*)引入微生物燃料电池的阴极室,研究了集发电,生物质生产和废水处理于一体的光合藻类微生物燃料电池。

3 展望

近几年,微藻细胞固定化技术在生物能源,污水处理,重金属治理,藻种保存、养殖水体净化等领域取得了长足进展,并将逐渐克服收集困难,细胞密度低等弊端。传统固定化方法具有许多局限性,均不适用于大规模应用。PBR技术,可做成庞大的设备,应用在大面积的养殖污水以及受污染的水体中,通过不断的循环处理,达到净化水体的效果,具有一定的实际应用价值。随着固定化技术在微藻方面的技术和经验的不断积累,实现微藻多方面的应用价值将指日可待。

参考文献

- [1] Pienkon PT, Darzins AI. The promise and challenges of biofuels[J]. *Biofuels Bioprod Bioref*, 2009,3(4):431-440.
- [2] Gao Q T, Wong Y S, Tam N F. Removal and biodegradation of nonylphenol by different *Chlorella* species[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011,63(5-12):445-451.
- [3] Wang B, Lan C Q. Biomass production and nitrogen and phosphorus removal by the green alga *Neochloris oleoabundans* in simulated wastewater and secondary municipal wastewater effluent[J]. *Bioresource Technology*, 2011,102(10):5639-5644.
- [4] Wang Y, Guo W, Yen H W, et al. Cultivation of *Chlorella vulgaris* JSC -6 with swine wastewater for simultaneous nutrient/COD removal and carbohydrate production. [J]. *Bioresource Technology*, 2015,198:619.
- [5] Satyanarayana K G, Mariano A B, Vargas J V C. A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials[J]. *International Journal of Energy Research*, 2015,35(4):291-311.
- [6] 范志翔,沈英,徐新苗. 固定化技术在微生物与微藻培养中运用与进展[J]. *机电技术*, 2015(1):130-132.
- [7] 徐丰恺,黄瑞,李赟. 3种海洋微藻微胶囊培养的初步研究[J]. *海洋湖沼通报*, 2015(1):107-111.
- [8] 于光辉,翟晓峰,张英,等. 微藻固定化技术在环境监测和污水处理中的应用[J]. *南方农业*, 2014(21):151-152.
- [9] 马志珍. 微藻固定化培养技术及其应用前景 [J]. *国外水产*, 1993(3):1-4.
- [10] Rangsayatorn N, Pokethitiyook P, Upatham E S, et al. Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel. [J]. *Environment International*, 2004,30(1):57-63.
- [11] Shi J, Podola B, Melkonian M. Removal of nitrogen and phosphorus from wastewater using microalgae immobilized on twin layers: an experimental study [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2007,19(5):417-423.
- [12] 荣兴民,黄巧云,陈雯莉,等. 细菌在两种土壤矿物表面吸附的热力学分析[J]. *土壤学报*, 2011,48(2):331-337.
- [13] 高斌,成家杨,崔岩. 基于热力学模型的微藻固定化材料优选研究[J]. *环境工程*, 2016(s1):411-415.
- [14] 张静霞. 藻类细胞固定化技术处理污水的研究进展[J]. *现代农业科技*, 2008(12):298-300.
- [15] De-Bashan L E, Bashan Y. Immobilized microalgae for removing pollutants: review of practical aspects.[J]. *Bioresource Technology*, 2010,101(6):1611-1627.
- [16] 周卫征,霍书豪,朱顺妮,等. 微藻固定化技术及其在资源化中应用[J]. *可再生能源*, 2011,29(4):90-94.
- [17] Park J W, Na S C, Nguyen T Q, et al. Live cell imaging compatible immobilization of *Chlamydomonas reinhardtii* in microfluidic platform for biodiesel research [J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 2015,112(3):494-501.
- [18] Moreno-Garrido I, Campana O, Lubián L M, et al. Calcium alginate immobilized microalgae: Experiments on growth and short-term heavy metal accumulation [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005,51(8):823-829.
- [19] Moreno-Garrido I. Microalgae immobilization: Current techniques and uses[J]. *Bioresource Technology*, 2008,99(10):3949-3964.
- [20] 顾柯楠. 关于褐藻胶作为固定化载体的研究 [J]. *海洋科学*, 1987,11(4):71-72.
- [21] Shi J, Podola B, Melkonian M. Application of a prototype-scale Twin-Layer photobioreactor for effective N and P removal from different process stages of municipal wastewater by immobilized microalgae[J]. *Bioresource Technology*, 2014,154(2):260-266.
- [22] Wang P, Li Z, Bai J, et al. Optimization of microalgal bead preparation with *Scenedesmus obliquus* for both nutrient removal and lipid production[J]. *Ecological Engineering*, 2016,92:236-242.

- [23] Solé A, Matamoros V. Removal of endocrine disrupting compounds from wastewater by microalgae co-immobilized in alginate beads[J]. *Chemosphere*, 2016,164:516–523.
- [24] Subashchandrabose S R, Logeshwaran P, Venkateswarlu K, et al. Pyrene degradation by *Chlorella* sp. MM3 in liquid medium and soil slurry: Possible role of dihydrolipoamide acetyltransferase in pyrene biodegradation[J]. *Algal Research*, 2017,23:223–232.
- [25] Kondo K, Hirayama K, Matsumoto M. Adsorption of metal ions from aqueous solution onto microalga entrapped into Ca-alginate gel bead [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2013,51 (22–24):4675–4683.
- [26] Maznah W O W, Al-Fawwaz A T, Surif M. Biosorption of copper and zinc by immobilised and free algal biomass, and the effects of metal biosorption on the growth and cellular structure of *Chlorella* sp. and *Chlamydomonas* sp. isolated from rivers in Penang, Malaysia [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012,24 (8):1386–1393.
- [27] Bayramoglu G, Arica M Y. Preparation of a Composite Biosorbent Using *Scenedesmus quadricauda* Biomass and Alginate/Polyvinyl Alcohol for Removal of Cu(II) and Cd(II) Ions: Isotherms, Kinetics, and Thermodynamic Studies[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2011,221(1–4):391–403.
- [28] 潘克厚, 朱葆华. 微藻的保种技术及其应用 [J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*自然科学版, 2002,32(3):403–408.
- [29] Prasad R, Shabnam N, Pardha-Saradhi P. Immobilization on cotton cloth pieces is ideal for storage and conservation of microalgae [J]. *Algal Research*, 2016,20:172–179.
- [30] Tanniou A, Turpin V, Lebeau T. Comparison of cryopreservation methods for the long term storage of the marine diatom *Haslea ostrearia* (simonsen)[J]. *Cryobiology*, 2012,65(1):45–50.
- [31] 孟妍, 张恩栋, 王起华. 包埋-脱水法常温 and 低温保存绿色巴夫藻[J]. *中国细胞生物学学报*, 2008,30(1):131–135.
- [32] 马志珍, 张继红. 海产饵料微藻固定化保种技术 [J]. *中国水产科学*, 1998(zs):57–61.
- [33] Costa J A, de Morais M G. The role of biochemical engineering in the production of biofuels from microalgae [J]. *Bioresource Technology*, 2011,102(1):2–9.
- [34] Gavrilescu M, Chisti Y. Biotechnology—a sustainable alternative for chemical industry.[J]. *Biotechnology Advances*, 2005,23(7–8):471–499.
- [35] Kapdan I K, Kargi F. Bio-hydrogen production from waste materials[J]. *Enzyme & Microbial Technology*, 2006,38(5):569–582.
- [36] Kojima E, Zhang K. Growth and hydrocarbon production of microalga *Botryococcus braunii* in bubble column photobioreactors [J]. *Journal of Bioscience & Bioengineering*, 1999,87(6):811–815.
- [37] Kothari S L, Tobias K, Barupal D K, et al. Hydrocarbon phenotyping of algal species using pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry[J]. *Bmc Biotechnology*, 2010,10(1):40–48.
- [38] Bush R A, Hall K M. Process for the production of ethanol from algae [Z]. [S.l.]: [s.n.], 2006: 3–201.
- [39] Suleyman I. Allakhverdiev ; Vladimir D, et al. Photosynthetic Energy Conversion: Hydrogen Photoproduction by Natural and Biomimetic systems[M] *Biomimetics, Learning from Nature*, Vienna:In-Tech publishing, 2010:47–75.
- [40] Kosourov S N, Seibert M. Hydrogen photoproduction by nutrient-deprived *Chlamydomonas reinhardtii* cells immobilized within thin alginate films under aerobic and anaerobic conditions. [J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 2009,102(1):50–58.
- [41] Song W, Rashid N, Choi W, et al. Biohydrogen production by immobilized *Chlorella* sp. using cycles of oxygenic photosynthesis and anaerobiosis [J]. *Bioresource Technology*, 2011,102 (18):8676–8681.
- [42] Campo J S M D, Patiño R. Harvesting microalgae cultures with superabsorbent polymers: Desulfurization of *Chlamydomonas reinhardtii* for hydrogen production [J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 2013,110(12):3227–3234.
- [43] Zeng X, Danquah M K, Halim R, et al. Comparative physico-chemical analysis of suspended and immobilized cultivation of *Chlorella* sp [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013,88(2):247–254.
- [44] Kumar S D, Santhanam P, Min S P, et al. Development and application of a novel immobilized marine microalgae biofilter system for the treatment of shrimp culture effluent[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016,13(5):137–142.
- [45] 孙杰, 庄惠如, 高如承. 固定化海洋微藻在西施舌(*Coelomacra antiquata*)人工育苗中的应用[J]. *福建师大学报(自然科学版)*, 2008,24(6):74–77.
- [46] Cabrita M T, Raimundo J, Pereira P, et al. Immobilised *Phaeodactylum tricornutum* as biomonitor of trace element availability in the water column during dredging.[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2014,21(5):3572–3581.
- [47] Pannier A K, Soltmann U, Soltmann B, et al. Alginate/silica hybrid materials for immobilization of green microalgae *Chlorella vulgaris* for cell-based sensor arrays [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014,2(45):7896–7909.
- [48] 宋文军, 王雪青, 付秀娟. 固定化培养对球等鞭金藻生长及其提取物的抑菌效果影响研究 [J]. *天津师范大学学报(自然版)*, 2012,32(1):70–73.
- [49] Chia M A, Odoh O A, Ladan Z. The Indigo Blue Dye Decolorization Potential of Immobilized *Scenedesmus quadricauda*[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2014,225(4):1–9.
- [50] He H, Zhou M, Yang J, et al. Simultaneous wastewater treatment, electricity generation and biomass production by an immobilized photosynthetic algal microbial fuel cell. [J]. *Bioprocess & Biosystems Engineering*, 2014,37(5):873–880.