UV/H₂O₂ 工艺降解微囊藻毒素-LR

郭建伟, 高乃云*, 殷娣娣, 黎雷, 董秉直, 张可佳

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要: 采用 UV/H₂O₂ 联合工艺,研究了光强、初始浓度、H₂O₂ 投加量、_PH 及阴离子对微囊藻毒素 IR (MG LR) 去除率的影响. 结 果表明,单独 H₂O₂ 对 MG IR 基本无去除效果;单独 UV 工艺可以一定程度上降解 MG IR; 而 UV/H₂O₂ 联合工艺由于发生协同 作用明显提高降解效率. 试验发现,随着光强的增大, MG IR 的去除率不断提高;随着 MG-LR 初始浓度的增大,其去除率不断 降低;随着 H₂O₂ 投加量的增大,降解速率常数逐渐增大,当 H₂O₂ 投加量由 1 mmo/L增大到 3 mmo/L时,降解速率常数由 0.0844上升到0.1664; 当 pH 为 3.13 时,在相同条件下 MG-LR 的去除效果最好;阴离子的投加不利于 MG-LR 的降解,其中 CO_3^2 、NO₅ 影响最大.

关键词:UV/H2O2;微囊藻毒素-LR;降解

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009) 02-0457-06

Degradation of MC-LR by Combination of UV/H2O2 Process

GUO Jian-wei, GAO Nai-yun, YIN Di-di, LI Lei, DONG Bing-zhi, ZHANG Ke jia

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The degradation of MG-LR in water by UV/H_2O_2 process was investigated. The effects of intensity of UV radiation, initial concentration of MG-LR, dosages of H_2O_2 , initial pH value and anions on degradation of MG-LR by UV/H_2O_2 process were studied. The results show that the removal of MG-LR only by H_2O_2 is nearly zero, and UV process can degrade MG-LR to a certain extent. However, the degradation efficiency of UV/H_2O_2 process is much higher than UV and H_2O_2 process due to the synergetic effect between UV and H_2O_2 . The removal of MG-LR increases with the enhancement of intensity of UV radiation, but decreases gradually with the increase of initial concentration of MG-LR. When the dosages of H_2O_2 change from 1 mmol/L to 3 mmol/L, the constant of degradation rate rises from 0.084.4 to 0.166.4. The optimum pH value is 3.13. The added anions have adverse effect on the degradation of MG-LR, especially carbonate and nitrate ions have the biggest influence among the studied anions.

Key words: UV/H_2O_2 ; MC-LR; degradation

近年来水体富营养化问题日益严重,特别是最近的太湖蓝藻暴发事件给当地人们生产、生活造成 了重大的影响.富营养化水体中的微囊藻会产生微 囊藻毒素(MCs),对人类健康产生了极大威胁,已经 引起人们的普遍关注^[1-4].微囊藻毒素是一类环状 多肽类物质,具有很强的肝毒性^[5-7].到目前为止, 我国及世界许多国家地区的大型淡水水体都已发生 过微囊藻水华,一些城市饮用水源受到污染^[5,8].有 调查表明,黄浦江源水中总MGLR浓度为100~250 ng/L,总MG-RR浓度为450~650 ng/L^[9].而常规水 处理工艺难以将其彻底去除,所以急需开发出能经 济高效去除微囊藻毒素的新技术^[10].

目前针对MCs 去除的研究有混凝沉淀、活性炭吸附、化学氧化法、光催化氧化法、Fenton 试剂及类 Fenton 试剂氧化法等,其中 UV/H2O2 工艺以其无二 次污染、不需进行后续处理、原料易得、成本较低的 优点而备受关注^[811].本试验以MG-LR 为研究对象, 探究了影响该工艺的影响因素,以期对实际MCs 的 去除提供一定的理论指导.

- 1 材料与方法
- 1.1 试验材料
- 1.1.1 试验设备

试验采用自制反应器,反应器示意见图 1.上部 是紫外灯筒,内装低压汞灯,紫外灯主波长为 254 nm,功率 75 W.下面依次是反应容器、磁力搅拌器和 支撑系统.

1.1.2 MG-LR 的提取

实验用藻取自蓝藻暴发时的太湖. 藻液通过离 心, 阴干, 研磨成干藻粉备用. 将干藻粉溶于去离子 水中, 随后在- 18℃的冰箱中冰冻 12 h 后解冻, 并 重复3 次使得藻毒素释放彻底. 随后, 通过离心将上

探究了影响该工艺的影响因素、以期对实际MCs的**通讯联系人、Email: gaomyun@sim.com//www.cnki.net

收稿日期: 2008-03-05;修订日期: 2008-04-21

基金项目:"十一五"国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B06, 2007BAC26B03)_____

作者简介:郭建伟(1984~),男,硕士研究生,主要研究方向为水处理 理论与技术,F-mail: guojanweil 1@ 126. com



图 1 UV/ H₂O₂反应器示意 Fig. 1 Schematic description of the UV/ H₂O₂ reactor

清液分离, 沉淀物则按上述的方法重新处理. 最后的 收集液通过 0.45 Lm 的醋酸纤维微孔滤膜过滤. 最 终得到的提纯液用于实验及后面的 SPE-HPLC 分析.

1.1.3 其它实验试剂

微囊藻毒素标样 MG-LR(购自武汉水生生物研 究所); 双氧水采用 30% 的过氧化氢(分析纯); 调节 pH 所用 HCl 溶液由分析纯浓盐酸稀释而成, NaOH、 NaCl、NacCO3、NaNO3、NacSO4 溶液由分析纯固体溶 解配制而成; 试验用水均采用去离子水.

1.2 试验方法

采用 UV/H₂O₂ 工艺去除 MGLR, 分别进行不同 UV 光强、不同 H₂O₂ 初始浓度、不同 MG-LR 初始浓 度、不同 pH 值条件及投加 C+、NO⁵、CO²⁻、SO²⁻ 4 种 阴离子的对照试验, 在不同时刻取样, 取样瓶中投加 0.1 mol/L Na₂SO₃ 溶液 25 UL 以终止反应.

1.3 MG-LR 分析方法

MG-LR 浓度采用高效液相色谱仪(岛津 LG-2010AHT)测定;采用 Shimadza VP-ODS 色谱柱(250 mm×4.6 mm);流动相为甲醇(Sigma-Aldrich, USA)、 Milli-Q 出水(Millipore, Molsheim, France)、甲醇/H2O (0.05% 三氟乙酸, 体积分数) = 60%/40%;分析时 间 14 min,流动相流速为1 mL/min,柱温40℃.

2 反应动力学

根据 Huang 等^[12]的研究, UV/ H₂O₂ 系统发生的 主要反应如下:

- $H_2O_2 + h \mathcal{V} \stackrel{\rightarrow}{\rightarrow} 2 \bullet OH \tag{1}$
- $H_2O_2 + \bullet OH \xrightarrow{\rightarrow} HO_2 \bullet + H_2O \tag{2}$

 $2 \cdot OH \xrightarrow{\rightarrow} H_2O_2 \tag{4}$

$$2HO_2 \bullet \overrightarrow{H}_2O_2 + O_2 \tag{5}$$

- •OH + HO₂• $H_2O + O_2$ (6) MG-LR + •OH \rightarrow 降解产物 (7)
- MG-LR + HO₂• → 降解产物 (8)

由以上反应可知, UV/H₂O₂ 的主要降解机制是: 在UV 的照射下, 激发产生的•OH 氧化 MG LR, 从而 得到降解. 根据 Benitez 等¹³ 的研究, UV/ H₂O₂ 的反 应模型可简化为:

$$[\bullet OH] = \frac{\phi W'_{abs}/V}{k_{\perp CB} + k_{h}[H_{2}O_{2}] + k_{s}[S]}$$
(9)

$$- \frac{dc_{\rm B}}{dt} = k_1 [\bullet \text{OH}] c_{\rm B} \qquad (10)$$

式中,[•OH] 为•OH 浓度; ϕ' 为 H₂O₂ 的光解量子产 率; W_{ds} 为 H₂O₂ 的光辐射吸收率; V 为水样的体积; c_B 为 MG-LR 任意时刻 t 的浓度; $[H_2O_2]$ 为 H₂O₂ 任 意时刻 t 的浓度; [S] 为水样中所有•OH 清除剂浓 度; k_1 、 k_h 、 k_s 为•OH 分别与 MG-LR、H₂O₂ 及水样中 所有•OH 清除剂的反应速率常数. 考虑到 H₂O₂ 投 加量比 MG-LR 和其他所有的清除剂要大得多, 所以 式(9) 中 k_1 、 k_s 项可以忽略, 同时 H₂O₂ 浓度在试验 过程中变化不大, 所以 UV/ H₂O₂ 系统可以看成是一 级反应. 因此, 将(9) 式代入(10) 式可化简为:

$$- \frac{dc_{\rm B}}{dt} = \frac{k_1 \, \varphi' W_{\rm abs} \, c_{\rm B}}{V k_{\rm h} [\, {\rm H_2O_2}\,]} = K c_{\rm B} \qquad (11)$$

式中, K 为降解速率常数, 当 t = 0, $c_{B} = c_{B_0}$, 积分得:

$$c_{\rm B} = c_{\rm B_0} \exp(-Kt) \tag{12}$$

3 结果与分析

3.1 UV、UV/H2O2 工艺降解 MG-LR 比较

通过试验发现,单独H2O2 对 MG-LR 基本无降 解,这是由于H2O2氧化能力(电极电位 1.77 V)不足 以破坏 MG-LR 的化学键,所以这里仅对UV、UV/ H2O2 工艺进行了比较.试验中 MG-LR 的初始浓度 在 152.2 µg/L 左右, UV 光强恒定为 153 µW/cm², H2O2 初始浓度控制为 2 mmol/L,试验结果见图 2.

由图 2 可见, 单独 UV 工艺对 MG-LR 降解有一 定作用, 32 min 后去除率为 66.85%. 而 UV/H₂O₂ 工 艺对其去除率> 97%, 显著超过了单独 UV 的去 除率.

从表 1 可见, UV/H₂O₂ 工艺的降解速率常数 K

 UV 与 H_2O_2 确实发生了协同作用, 从而显著提高了 对 MG-LR 的去除率.



图 2 UV、UV/H₂O₂ 工艺降解 MG-LR比较

Fig. 2 Comparison between the degradation of MG-LR by UV, UV/ $\rm H_2\,O_2$ process

表 1 比较不同工艺下 MG-LR 降解的拟一级 动力学模型的拟合参数

Table 1 Comparison between the degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) under different processes

工艺名称	K/\min^{-1}	R^2
UV	0.0266	0. 812 1
UV/H_2O_2	0. 123 8	0. 968 7

3.2 紫外光强的影响

MG-LR 初始浓度约为 152. 2 μ_g L, H_2O_2 的投加 量恒为2 mmol/L, pH= 7. 20, 通过控制反应器中紫外 灯筒的透光面积来调节 UV 光强, 分别为 153.00、 76. 50、38. 25 和 19. 13 μ W/cm², 试验结果见图 3. MG-LR 的降解规律符合拟一级反应动力学, 其反应速率 常数 K 及相关系数 R^2 值如表 2 所示.

表 2 比较不同光强下 MG-LR 降解的拟一级 动力学模型的拟合参数

Table 2 Comparison between the degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) under different intensity of UV radiation

UV 光强/ µW• cm ⁻²	K/\min^{-1}	<i>R</i> ²
153.00	0.1238	0.9687
76. 50	0.062 5	0. 9758
38. 25	0.037 3	0. 984 1
19. 13	0.034 6	0.9980

由图 3 可知,当其它反应条件不变时,经相同的 反应时间,MG-LR 的降解速率随着 UV 光强的增大 而提高,当UV 光强为 153 LW/cm²时,反应 22 min 时



图 3 不同光强对 UV/H₂O₂ 工艺降解 MG LR 的影响 Fig. 3 Effect of different intensity of UV radiation on the degradation of MG LR by UV/H₂O₂ process

MG-LR 的去除率达到 93.02%; 而相同条件下 UV 光 强为 19.13 ^{µW/cm²}时, 在 22 min 内 MG-LR 仅去除 53.85%, UV 光强为 38.25 ^{µW/cm²}时, 在反应时间达 到 50 min 时, MG-LR 的去除率才达到 85.45%.在 UV/H₂O₂ 反应体系中, UV 光强是控制光激发活性的 重要参数, 它的增大使得辐射光子数目增多, 从而产 生更多的•OH, 进而提高了 MG-LR 的降解速率.此 外, 从图 3还可以看出, 在前 30 min 内 MG-LR 的降 解速度比较快, 之后则迅速下降, 这可能是因为中间 产物的积累起了内膜的作用, 阻碍了反应的进一步 进行^[14].

同时当UV 光强在 19.13~ 153.00 ^{LW}/cm²范围 内时,MGLR 的降解速率常数 *K* 与 UV 光强的关系 可表述为:

K = 0.0007[UV] + 0.0148 ($R^2 = 0.9814$) 3.3 H₂O₂ 初始浓度的影响

MG-LR 初始浓度约为 152. 2 μ_g/L , 试验时 UV 光 强恒定为 153 μ W/ cm², H₂O₂ 初始浓度分别控制在 0、1、2和 3 mmol/L, 试验结果如图 4 所示. 采用拟一 级反应动力学曲线拟合 MG-LR 浓度随反应时间 *t* 的变化规律, 其反应速率常数 *K* 及相关系数 R^2 值 如表 3 所示.

在 UV/H2O2 反应体系中,H2O2 作为提供•OH 的 载体,其初始浓度对于 MG-LR 的降解效果起着重要 的作用.图 4表明,在同一光强条件下,随着 H2O2 初 始浓度的增大, MG-LR 的降解速率迅速增加.当 H2O2 初始浓度达 3 mmol/L 时,22 min 去除率达

而提高,当UV,光强为 153 WW/cm^{*}时,反应 22 min 时, 97. 22%.

表 3 比较不同初始 H₂O₂ 浓度下 MG IR 降解 的拟一级动力学模型的拟合参数

Table 3 Comparison between the degradation parameters of kinetics models

(pseudo first order) under different initial concentration of $\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}$			
H ₂ O ₂ 初始浓度 c ₀ / mmol• L ⁻¹	K/\min^{-1}	R^2	
0 00	0 026 6	0. 8121	
1. 00	0 084 4	0.9578	
2 00	0 123 8	0.9687	
3 00	0 166 4	0.9542	



图4 H₂O₂ 初始浓度对 UV/H₂O₂ 工艺 降解 MC-LR 的影响

Fig. 4 Effect of different initial concentration of H_2O_2 on the degradation of MG-LR by the UV/ H_2O_2 process

从表 3 可知, 当 H_2O_2 初始浓度从 0 mmol/L提高 到 3 mmol/L时, MG-LR 的降解速率常数 *K* 由0.026 6 增大到0.166 4, 进一步表明 H_2O_2 投加量是 UV/ H_2O_2 工艺降解 MG-LR 的重要控制参数, 投加量的大小直 接影响了其降解速率和程度. 根据 Crittenden 等^[15] 的研究, 投加量过多降解速率反而减小, 这是因为过 量的 H_2O_2 发生了式(2)、式(3) 反应, 降低了•OH 的 浓度. 本试验条件下, 没有出现抑制的作用, 说明此 时 H_2O_2 仍未过量.

当 H₂O₂ 初始浓度从 0 mmol/L增加到 3 mmol/L 时,MG-LR 的降解速率常数 *K* 与 H₂O₂ 初始浓度的 关系可概括为:

 $K = 0.0459[H_2O_2] + 0.0315$ ($R^2 = 0.9924$)

3.4 反应液 pH 的影响

MG-LR 初始浓度 152.2 以 L左右, UV 光强恒定 为153 以/cm², H₂O₂ 初始浓度 2 mmol/L, 通过投加 HCl 和 NaOH 溶液来调节反应液的 pH 值, 本试验各 工况 pH 实测值分别为 11.55、9.60、7.20、5.28 和 3.13, 试验结果见图 5.采用拟一级反应动力学曲线 拟合不同 pH 值情况下 MG-LR 浓度随反应时间 t 的 变化规律,其反应速率常数 K 及相关系数 R^2 值如 表 4 所示.



图 5 pH 值对 UV/H₂O₂ 工艺降解 MC LR 的影响

Fig. 5 Effect of pH value on the degradation of MG-LR by UV/ H_2O_2 process

表4 比较在不同 pH条件下 MG-LR 降解的 拟一级动力学模型的拟合参数

Table 4 Comparison between the degradation parameters of kinetics models

(nseudo f	first order)	under different	initial 1	oH value
())) ())))))	ma or a or j	cardior carrier ora	minun	or raido

初始 pH	K/\min^{-1}	R^2
11. 55	0. 048 1	0.9558
9.60	0.0764	0.9822
7.20	0. 123 8	0.9687
5.28	0. 1354	0.974 0
3. 13	0. 162 9	0.9646

图 5 表明, 当 pH 值为 3. 13 时, MG LR 的降解速 率最大, K_{max} = 0. 162 9; 当 pH 值为 11. 55 时, MG LR 的降解速率最小, K_{min} = 0. 048 1, 其比值约为 3. 39. 当 pH 从 11. 55 降低到 3. 13 时, MG LR 的降解速率 常数 K 与 pH 的关系可概括为:

K = -0.0137 pH + 0.21 ($R^2 = 0.9773$)

由此可见,相同条件下初始 pH 值的大小对 MG-LR 的降解效果有较大影响,过大 pH 值会导致 MG-LR 降解速率迅速减小;而酸性条件有利于 MG-LR 的降解.这是因为随着 pH 的增大,反应液中 HCO $_{3}^{2-}$ 与 OO_{3}^{2-} 浓度增大,它们都是•OH 的清除剂,而且 H2O₂ 在碱性介质中以 HO₂ 形式存在,其消耗•OH 的速度比 H2O₂ 要高 2 个数量级^[15],所以•OH 的大 量消耗,致使反应速度降低.

3.5 MGLR 初始浓度的影响

13,试验结果见图 5.采用拟一级反应动力学曲线 试验中UV 光强恒定为 153 HW/cm², H₂O₂ 初始

浓度控制为 2 mmol/L, MG-LR 初始浓度依次为 76.1、 152.2、228.3、304.4 μ_g/L , 试验结果见图 6.采用拟一 级反应动力学曲线拟合不同初始浓度情况下 MG-LR 浓度随反应时间 t 的变化规律, 其反应速率常数 K及相关系数 R^2 值如表 5 所示.



图 6 MG LR 初始浓度对 UV/ H₂ O₂ 工艺 降解 MG-LR 的影响

Fig. 6 Effect of different initial concentration of MG-LR on the degradation of MG-LR by the UVH₂O₂ process

表 5 比较不同初始浓度下 MG LR 降解的 拟一级动力学模型的拟合参数

Table 5 Comparison between the degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) under different initial concentrations of MG-LR

MG-LR 初始浓度 c ₀ /µg• L ⁻¹	K/\min^{-1}	R^2
76. 1	0 206 0	0. 997 5
152. 2	0 123 8	0.9687
228. 3	0 091 1	0. 9937
304. 4	0 059 7	0.9604

图 6 表明,相同条件下,较高的初始浓度对 MG-LR 的降解有负作用,当 MG-LR 初始浓度为 76.1 μ_g/L 时,其降解速率常数 K=0.2060,是初始浓度为 304.4 μ_g/L 时的 3 倍多.这是因为随着 MG-LR 初始 浓度的增大,反应液中 H₂O₂ 与 MG-LR 的摩尔比值 降低,所以呈现出类似于 H₂O₂ 初始浓度的影响 规律.

当 MG LR 初始浓度从 76.1 μ_g/L 增加到 304.4 μ_g/L 时, MG LR 的降解速率常数 K 与 MG LR 初始浓度的关系可概括为:

K = - 0.0006[MG-LR] + 0.2381 (R² = 0.9359) **3.6** 阴离子的影响

试验中 MG-LR 的初始浓度在 152.2 ^µg L左右, UV 光强恒定为 153 ^µW/ cm², H₂O₂ 初始浓度控制为 2 mmol/L,分别投加 10 mmol/L的 NaCl、NaNO₃、Na₂CO₃、 Na₂SO₄. 试验结果见图 7. 采用拟一级反应动力学曲 线拟合投加不同阴离子情况下 MG-LR 浓度随反应 时间 t 的变化规律,其反应速率常数 K 及相关系数 R^{2} 值如表 6 所示.



图 7 不同阴离子对 UV/H₂O₂ 工艺降解 MG LR 的影响

Fig. 7 Effect of different anions on the degradation of MC-LR by UV/H₂O₂ process

表 6 比较投加不同阴离子条件下 MG-LR 降解的 拟一级动力学模型的拟合参数

Table 6 Comparison between the degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) under different anions

投加的阴离子(10 mmol• L ⁻¹)	K/\min^{-1}	R^2
CO_{3}^{2-}	0.0488	0.8725
NO_3^-	0.0814	0.8773
CI [_]	0.1158	0.9647
SO_4^{2-}	0.1205	0.9759
空白对照	0. 123 8	0.9687
NO₃ CI ⁻ SO₄ ² - 空白对照	0. 081 4 0. 115 8 0. 120 5 0. 123 8	0. 877 3 0. 964 7 0. 975 9 0. 968 7

如图 7 所示,相同条件下,阴离子的投加不利于 MG-LR 的降解,投加后降解速率均有所下降.4 种选 择离子中, CO_3^{2-} 、 NO_3 的影响较大,其降解速率降低 为原来的一半左右;而 CI⁻、 SO_4^{2-} 的影响较小.许多 研究表明^[15], CO_3^{2-} 是一种极强的•OH 清除剂,它的 能力远大于 HCO₃,它们与•OH 发生的反应主要是 式(13)、式(14);硝酸盐在紫外线区具有较强的吸收 作用,起着一种内在惰性滤层作用,阻止光线有效地 通过溶液,从而使 H₂O₂ 光解产生•OH 的效率降 低^[16];而 SO₄²⁻和 CI⁻ 的影响比较复杂,离子浓度在 一定范围内时对反应不仅没有抑制作用,还有利于 降解^[17],在本实验条件下起抑制作用.最后,4种选 择离子对 MG-LR 降解的影响顺序是: $CO_3^{2-} > NO_3^{-}$

UV 光强恒定为 153 叫《m², H₂O₂ 初始浓度控制为 2 > Cl⁻ > SO²⁻. © 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$OH + CO_3^{2-} = CO_3^{-} + OH^{-}$$
 (13)
 $OH + HCO_3^{-} = CO_3^{-} + H_2O$ (14)

4 结论

(1) UV/H₂O₂ 工艺能有效地降解 MG-LR, UV/
 H₂O₂ 体系可发生协同作用, 从而提高了 MG-LR 的 降解效率.

(2) UV/H₂O₂ 工艺降解 MG-LR 的速率受 UV 光 强、H₂O₂ 初始浓度、MG-LR 初始浓度、pH 值和阴离 子的影响. 在相同的条件下, 随着 UV 光强的增大, MG-LR 降解速率增大; 随着 H₂O₂ 初始浓度的增大 其速率增大; 随着 MG-LR 初始浓度的增大而降低; 同时 pH 值也有很大影响, 酸性环境对 MG-LR 降解 有利; 而阴离子对 MG-LR 的降解有负作用, 其中 $CO_{3}^{2^-}$ 、 NO_{3} 影响显著.

参考文献:

- Bandala E R, Martinez D, Martinez E, et al. Degradation of microcystin LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes [J]. Toxicon, 2004, 43(7): 829-832.
- [2] 苑宝玲,陈一萍,郑雪琴,等.高铁-光催化氧化协同去除藻毒素的研究[J].环境科学,2004,25(5):106-108.
- [3] Qiao R P, Li N, Qi X H, et al. Degradation of microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide [J]. Toxicon, 2005, 45(6): 745-752.
- [4] 左金龙,崔福义,刘智晓.饮用水中蓝藻毒素污染研究进展
 [J].环境污染治理技术与设备,2006,7(3):8-13.
- [5] 柳丽丽, 钟儒刚, 曾毅. 微囊藻毒素及其毒性研究进展[J]. 卫 生研究, 2006, 35(2): 247-249.

- [6] Kujbida P, Hatanaka E, Campa A, et al. Effects of microcystins on human polymorphonuclear leukocytes [J]. Biochem Biophys Res Commun, 2006, 341(1): 273-277.
- [7] Karim M, Daniele P, Simone P D, et al. Global quantitative analysis of protein expression and phosphorylation status in the liver of the medaka fish (*Oryzias latipes*) exposed to microcystim-LR I. Balneation study [J]. Aquat Toxicol, 2008, 86(2): 166-175.
- [8] 冯景伟, 孙亚兵, 郑正, 等. 微囊藻毒素降解的高级氧化技术
 [J]. 工业水处理, 2006, 26(4):7-11.
- [9] 刘成,高乃云,严敏,等. 黄浦江源水中藻类和微囊藻毒素状况调查[J]. 中国给水排水,2006,22 (15):5-8.
- [10] 刘成, 高乃云, 黄廷林.水处理工艺去除藻毒素的效果探讨
 [J].环境污染与防治, 2006, 28(1): 40-43.
- [11] 乔瑞平,李楠,漆新华,等. UV/H₂O₂ 催化氧化去除微囊藻毒
 素LR[J]. 安全与环境学报,2005,5(2):46-49.
- [13] Benitez F J, Jesus B H, Acero J L, et al. Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: ozon¢ UV and H₂O₂/UV[J]. Wat Res, 1996, 30(7): 1597-1604.
- [14] Beltran F J, Gonzalez M, Gonzalez J F. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide[J]. Wat Res, 1997, 31(10): 2405-2014.
- [15] Crittenden J C, Hu S M, Hand D W, *et al*. A kinetic model for U V H₂O₂ process in a completely mixed batch reactor [J]. Wat Res, 1999, **33**(10): 2315-2328.
- [16] Du Y X, Zhou M H, Lei L C. The role of oxygen in the degradation of *p*-chlorophenol by Fenton system[J]. J Hazard Mater, 2007, **139** (1):108-115.
- [17] 黎雷,高乃云,胡玲,等. 阴离子对UV/H₂O/微曝气工艺降解 双酚A的影响J]. 中国环境科学,2008,28(3):233-236.