

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-LR (MC-LR) 去除率的影响。结果表明, 单独 H₂O₂ 对 MC-LR 基本无去除效果; 单独 UV 工艺可以一定程度上降解 MC-LR; 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, MC-LR 的去除率不断提高; 随着 MC-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 mmol/L 增大到 3 mmol/L 时, 降解速率常数由 0.084 4 上升到 0.166 4; 当 pH 为 3.13 时, 在相同条件下 MC-LR 的去除效果最好; 阴离子的投加不利于 MC-LR 的降解, 其中 CO₃²⁻、NO₃⁻ 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 MC-LR in water by UV/H₂O₂ process was investigated. The effects of intensity of UV radiation, initial concentration of MC-LR, dosages of H₂O₂, initial pH value and anions on degradation of MC-LR by UV/H₂O₂ process were studied. The results show that the removal of MC-LR only by H₂O₂ is nearly zero, and UV process can degrade MC-LR to a certain extent. However, the degradation efficiency of UV/H₂O₂ process is much higher than UV and H₂O₂ process due to the synergetic effect between UV and H₂O₂. The removal of MC-LR increases with the enhancement of intensity of UV radiation, but decreases gradually with the increase of initial concentration of MC-LR. When the dosages of H₂O₂ 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 MC-LR, especially carbonate and nitrate ions have the biggest influence among the studied anions.

Key words: UV/H₂O₂; 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 MC-LR 浓度为 100~250 ng/L, 总 MC-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^[8,11]。本试验以 MC-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, 反应器示意图见图 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 MC-LR 的提取

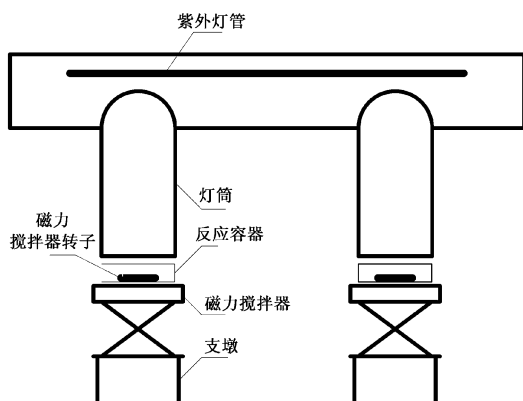
实验用藻取自蓝藻暴发时的太湖。藻液通过离心, 阴干, 研磨成干藻粉备用。将干藻粉溶于去离子水中, 随后在 -18℃ 的冰箱中冰冻 12 h 后解冻, 并重复 3 次使得藻毒素释放彻底。随后, 通过离心将上

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, E-mail: guojianwei11@126.com

* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@sina.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 μm 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 MC-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、Na₂CO₃、NaNO₃、Na₂SO₄ 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

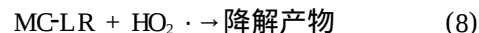
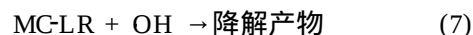
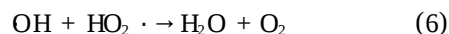
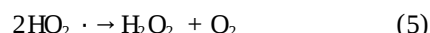
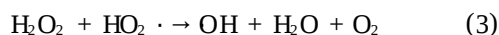
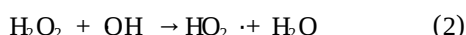
采用 UV/H₂O₂ 工艺去除 MC-LR,分别进行不同 UV 光强、不同 H₂O₂ 初始浓度、不同 MC-LR 初始浓度、不同 pH 值条件及投加 Cl⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻ 4 种阴离子的对照试验,在不同时刻取样,取样瓶中投加 0.1 mol/L Na₂SO₃ 溶液 25 μL 以终止反应.

1.3 MC-LR 分析方法

MC-LR 浓度采用高效液相色谱仪(岛津 LC-2010AHT)测定;采用 Shimadzu 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 °C.

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:



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 $\cdot\text{OH}$ 氧化 MC-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:

$$[\cdot\text{OH}] = \frac{\phi W'_{\text{abs}}/V}{k_1 c_B + k_h [\text{H}_2\text{O}_2] + k_s [\text{S}]} \quad (9)$$

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_1 [\cdot\text{OH}] c_B \quad (10)$$

式中, $[\cdot\text{OH}]$ 为 $\cdot\text{OH}$ 浓度; ϕ 为 H₂O₂ 的光解量子产率; W'_{abs} 为 H₂O₂ 的光辐射吸收率; V 为水样的体积; c_B 为 MC-LR 任意时刻 t 的浓度; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 为 H₂O₂ 任意时刻 t 的浓度; $[\text{S}]$ 为水样中所有 $\cdot\text{OH}$ 清除剂浓度; k_1 、 k_h 、 k_s 为 $\cdot\text{OH}$ 分别与 MC-LR、H₂O₂ 及水样中所有 $\cdot\text{OH}$ 清除剂的反应速率常数.考虑到 H₂O₂ 投加量比 MC-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:

$$-\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 \phi W'_{\text{abs}} c_B}{V k_h [\text{H}_2\text{O}_2]} = K c_B \quad (11)$$

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

$$c_B = c_{B_0} \exp(-Kt) \quad (12)$$

3 结果与分析

3.1 UV、UV/H₂O₂ 工艺降解 MC-LR 比较

通过试验发现,单独 H₂O₂ 对 MC-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 MC-LR 的化学键,所以这里仅对 UV、UV/H₂O₂ 工艺进行了比较.试验中 MC-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 MC-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 $K = 0.1238$,是单独 UV 时的 4.65 倍.由此可以说明

UV 与 H₂O₂ 确实发生了协同作用,从而显著提高了对 MC-LR 的去除率.

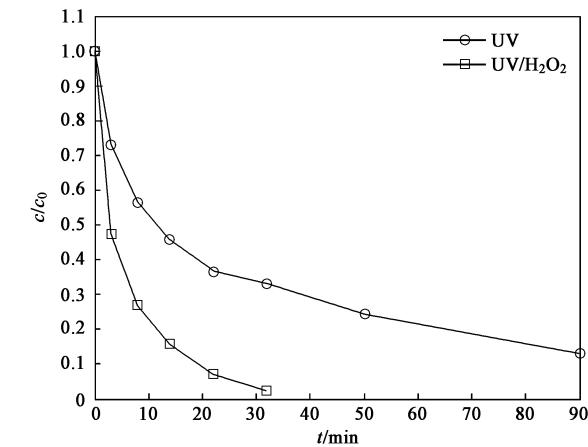


图2 UV、UV/H₂O₂ 工艺降解 MC-LR 比较

Fig.2 Comparison between the degradation of MC-LR by UV , UV/H₂O₂ process

表1 比较不同工艺下 MC-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	0.026 6	0.812 1
UV/H ₂ O ₂	0.123 8	0.968 7

3.2 紫外光强的影响

MC-LR 初始浓度约为 152.2 μg/L ,H₂O₂ 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 μW/cm² ,试验结果见图 3. MC-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 MC-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/ $\mu\text{W cm}^{-2}$	K/min^{-1}	R^2
153.00	0.123 8	0.968 7
76.50	0.062 5	0.975 8
38.25	0.037 3	0.984 1
19.13	0.034 6	0.998 0

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

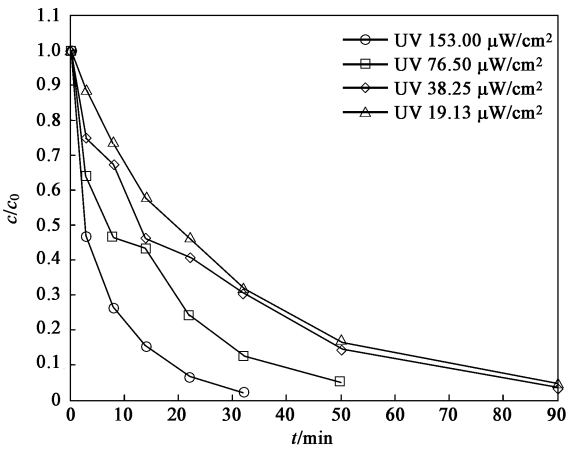


图3 不同光强对 UV/H₂O₂ 工艺降解 MC-LR 的影响

Fig.3 Effect of different intensity of UV radiation on the degradation of MC-LR by UV/H₂O₂ process

MC-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 MC-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,MC-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 MC-LR 的降解速率.此外,从图 3 还可以看出,在前 30 min 内 MC-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 μW/cm² 范围内时,MC-LR 的降解速率常数 K 与 UV 光强的关系可表述为:

$$K = 0.000\ 7[\text{UV}] + 0.014\ 8 \quad (R^2 = 0.981\ 4)$$

3.3 H₂O₂ 初始浓度的影响

MC-LR 初始浓度约为 152.2 μg/L ,试验时 UV 光强恒定为 153 μW/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 MC-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 MC-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,MC-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 97.22 %.

表 3 比较不同初始 H_2O_2 浓度下 MC-LR 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 H_2O_2

H_2O_2 初始浓度 $c_0/\text{mmol L}^{-1}$	K/min^{-1}	R^2
0.00	0.026 6	0.812 1
1.00	0.084 4	0.957 8
2.00	0.123 8	0.968 7
3.00	0.166 4	0.954 2

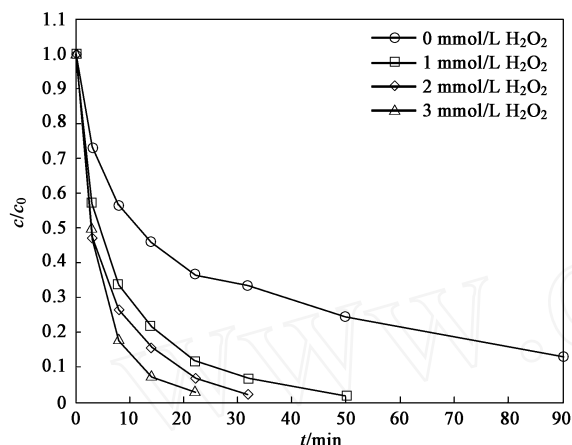


图 4 H_2O_2 初始浓度对 UV/ H_2O_2 工艺降解 MC-LR 的影响

Fig. 4 Effect of different initial concentration of H_2O_2 on the degradation of MC-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,MC-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 MC-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 $\cdot\text{OH}$ 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 H_2O_2 初始浓度从 0 mmol/L 增加到 3 mmol/L 时,MC-LR 的降解速率常数 K 与 H_2O_2 初始浓度的关系可概括为:

$$K = 0.045 9 [\text{H}_2\text{O}_2] + 0.031 5 \quad (R^2 = 0.992 4)$$

3.4 反应液 pH 的影响

MC-LR 初始浓度 152.2 $\mu\text{g/L}$ 左右,UV 光强恒定为 153 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, H_2O_2 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 MC-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.

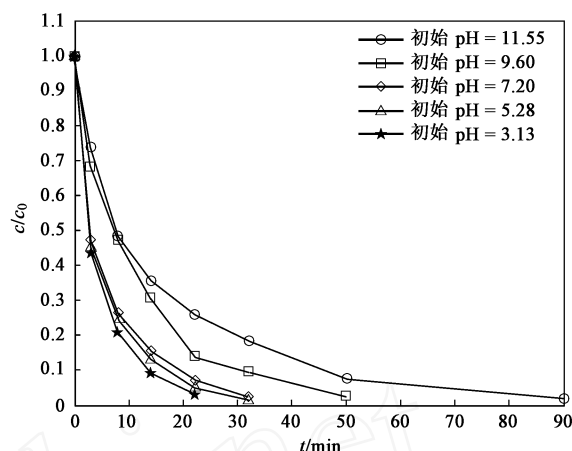


图 5 pH 值对 UV/ H_2O_2 工艺降解 MC-LR 的影响

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

表 4 比较在不同 pH 条件下 MC-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 (pseudo first order) under different initial pH value

初始 pH	K/min^{-1}	R^2
11.55	0.048 1	0.955 8
9.60	0.076 4	0.982 2
7.20	0.123 8	0.968 7
5.28	0.135 4	0.974 0
3.13	0.162 9	0.964 6

图 5 表明,当 pH 值为 3.13 时,MC-LR 的降解速率最大, $K_{\max} = 0.162 9$;当 pH 值为 11.55 时,MC-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,MC-LR 的降解速率常数 K 与 pH 的关系可概括为:

$$K = -0.013 7 \text{pH} + 0.21 \quad (R^2 = 0.977 3)$$

由此可见,相同条件下初始 pH 值的大小对 MC-LR 的降解效果有较大影响,过大 pH 值会导致 MC-LR 降解速率迅速减小;而酸性条件有利于 MC-LR 的降解. 这是因为随着 pH 的增大,反应液中 HCO_3^{2-} 与 CO_3^{2-} 浓度增大,它们都是 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂,而且 H_2O_2 在碱性介质中以 HO_2^- 形式存在,其消耗 $\cdot\text{OH}$ 的速度比 H_2O_2 要高 2 个数量级^[15],所以 $\cdot\text{OH}$ 的大量消耗,致使反应速度降低.

3.5 MC-LR 初始浓度的影响

试验中 UV 光强恒定为 153 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, H_2O_2 初始

浓度控制为 2 mmol/L ,MC-LR 初始浓度依次为 76. 1、152. 2、228. 3、304. 4 μg/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 MC-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.

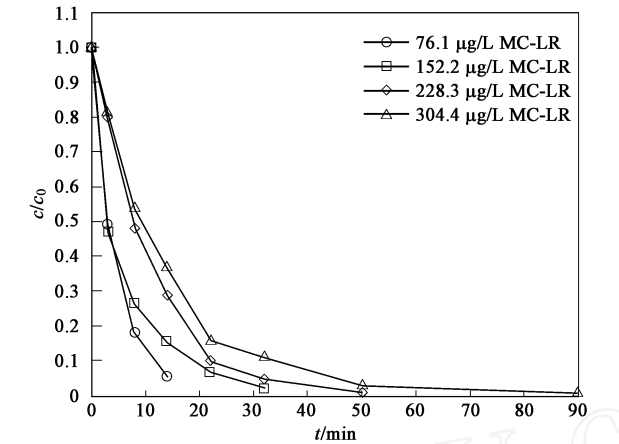


图 6 MC-LR 初始浓度对 UV/H₂O₂ 工艺降解 MC-LR 的影响

Fig. 6 Effect of different initial concentration of MC-LR on the degradation of MC-LR by the UV/H₂O₂ process

表 5 比较不同初始浓度下 MC-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 MC-LR		
MC-LR 初始浓度 $c_0/\mu\text{g L}^{-1}$	K/min^{-1}	R^2
76. 1	0. 206 0	0. 997 5
152. 2	0. 123 8	0. 968 7
228. 3	0. 091 1	0. 993 7
304. 4	0. 059 7	0. 960 4

图 6 表明 ,相同条件下 ,较高的初始浓度对 MC-LR 的降解有负作用 ,当 MC-LR 初始浓度为 76. 1 μg/L 时 ,其降解速率常数 $K=0. 206 0$,是初始浓度为 304. 4 μg/L 时的 3 倍多 . 这是因为随着 MC-LR 初始浓度的增大 ,反应液中 H₂O₂ 与 MC-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 MC-LR 初始浓度从 76. 1 μg/L 增加到 304. 4 μg/L 时 ,MC-LR 的降解速率常数 K 与 MC-LR 初始浓度的关系可概括为 :

$$K = - 0. 000 6 [\text{MC-LR}] + 0. 238 1 \quad (R^2 = 0. 935 9)$$

3. 6 阴离子的影响

试验中 MC-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、Na₂ CO₃、Na₂ SO₄. 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 MC-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.

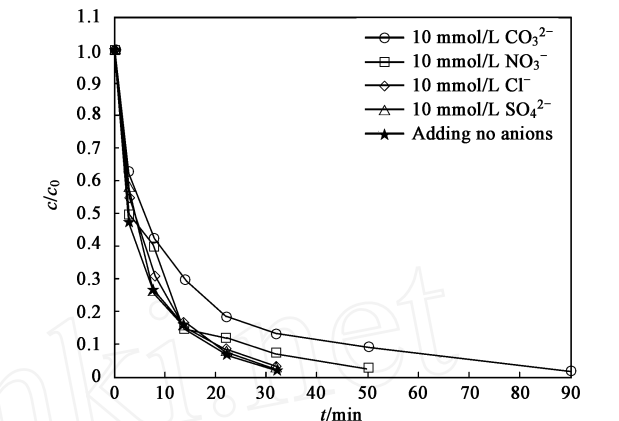


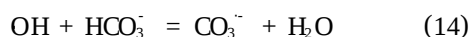
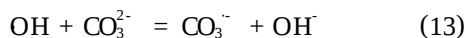
图 7 不同阴离子对 UV/H₂O₂ 工艺降解 MC-LR 的影响

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 MC-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. 048 8	0. 872 5
NO ₃ ⁻	0. 081 4	0. 877 3
Cl ⁻	0. 115 8	0. 964 7
SO ₄ ²⁻	0. 120 5	0. 975 9
空白对照	0. 123 8	0. 968 7

如图 7 所示 ,相同条件下 ,阴离子的投加不利于 MC-LR 的降解 ,投加后降解速率均有所下降 . 4 种选择离子中 ,CO₃²⁻、NO₃⁻ 的影响较大 ,其降解速率降低为原来的一半左右 ;而 Cl⁻、SO₄²⁻ 的影响较小 . 许多研究表明^[15] ,CO₃²⁻ 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 Cl⁻ 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 MC-LR 降解的影响顺序是 :CO₃²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > SO₄²⁻ .



4 结论

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

(2) UV/H₂O₂ 工艺降解 MC-LR 的速率受 UV 光强、H₂O₂ 初始浓度、MC-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, MC-LR 降解速率增大; 随着 H₂O₂ 初始浓度的增大其速率增大; 随着 MC-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 MC-LR 降解有利; 而阴离子对 MC-LR 的降解有负作用, 其中 CO₃²⁻、NO₃⁻ 影响显著。

参考文献:

- [1] 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 microcystin-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. 黄浦江水源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.
- [12] Huang C R, Shu H Y. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formation of phenol in ozonation, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes [J]. *J Hazard Mater*, 1995, **41**(1): 47-64.
- [13] Benitez F J, Jesus B H, Acero J L, *et al.* Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: ozone/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): 2405-2414.
- [15] Crittenden J C, Hu S M, Hand D W, *et al.* A kinetic model for UV/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/H₂O₂/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.