

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 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

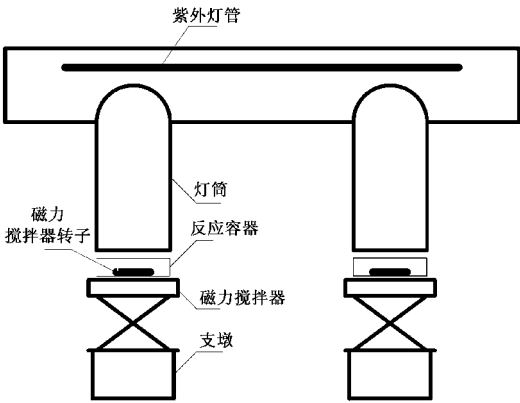


图 1 UV/H₂O₂ 反应器示意

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

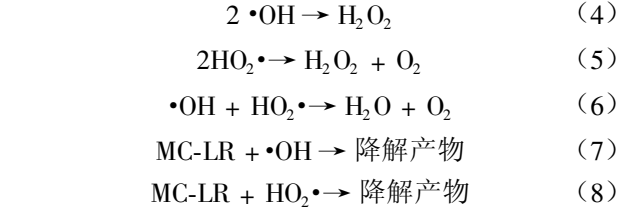
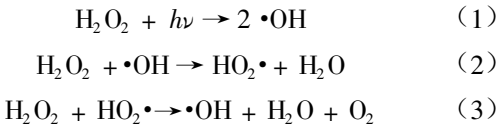
采用 UV/H₂O₂ 工艺去除 MC-LR,分别进行不同 UV 光强、不同 H₂O₂ 初始浓度、不同 MC-LR 初始浓度、不同 pH 值条件及投加 Cl⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻ 4 种阴离子的对照试验,在不同时刻取样,取样瓶中投加 0.1 mol/L Na₂SO₃ 溶液 25 μL 以终止反应.

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℃.

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·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:

$$[\cdot\text{OH}] = \frac{\varphi'W'_{\text{abs}}/V}{k_1c_B + k_h[\text{H}_2\text{O}_2] + k_s[\text{S}]} \tag{9}$$

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

式中,[·OH]为·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;[H₂O₂]为 H₂O₂ 任意时刻 t 的浓度;[S]为水样中所有·OH 清除剂浓度;k₁、k_h、k_s 为·OH 分别与 MC-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 MC-LR 和其他所有的清除剂要大得多,所以式(9)中 k₁、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:

$$-\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1\varphi'W'_{\text{abs}}c_B}{Vk_h[\text{H}_2\text{O}_2]} = Kc_B \tag{11}$$

式中,K 为降解速率常数,当 t=0, c_B=c_{B₀},积分得:

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

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=0.123 8,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.

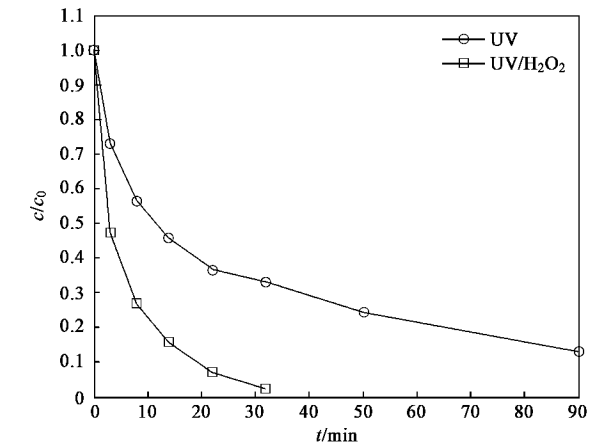


图 2 UV、UV/H₂O₂ 工艺降解 MC-LR 比较

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

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

UV 光强/ $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	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

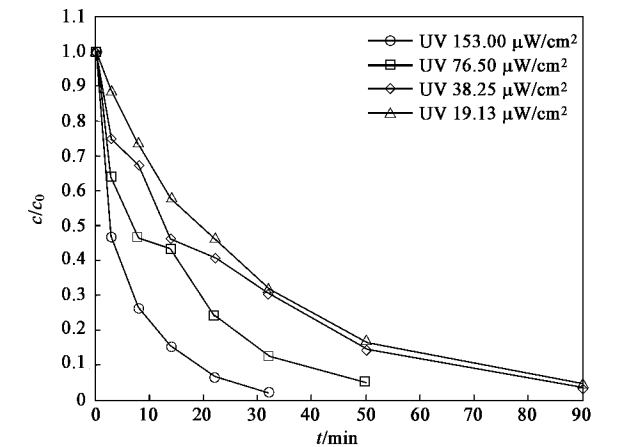


图 3 不同光强对 UV/H₂O₂ 工艺降解 MC-LR 的影响

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 $c_0/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	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

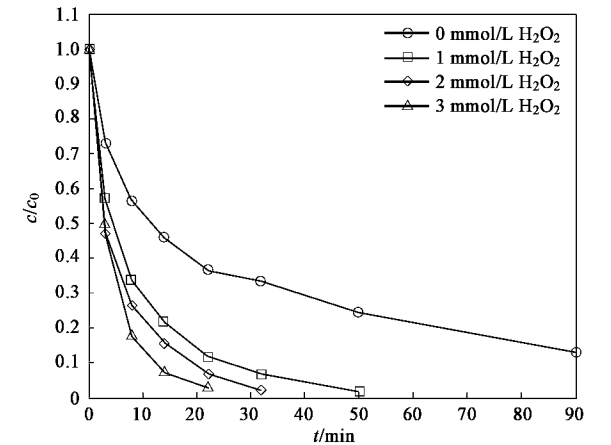


图 4 H_2O_2 初始浓度对 UV/ H_2O_2 工艺降解 MC-LR 的影响

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.

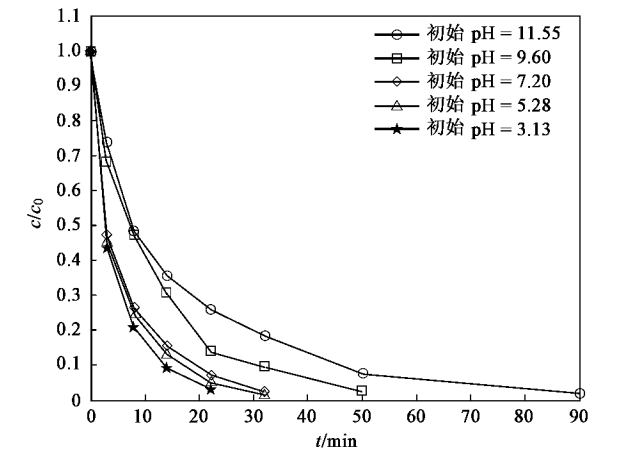


图 5 pH 值对 UV/ H_2O_2 工艺降解 MC-LR 的影响
Fig.5 Effect of pH value on the degradation of MC-LR by UV/ H_2O_2 process

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, $K_{\text{max}} = 0.162\,9$; 当 pH 值为 11.55 时,MC-LR 的降解速率最小, $K_{\text{min}} = 0.048\,1$, 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^- 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.

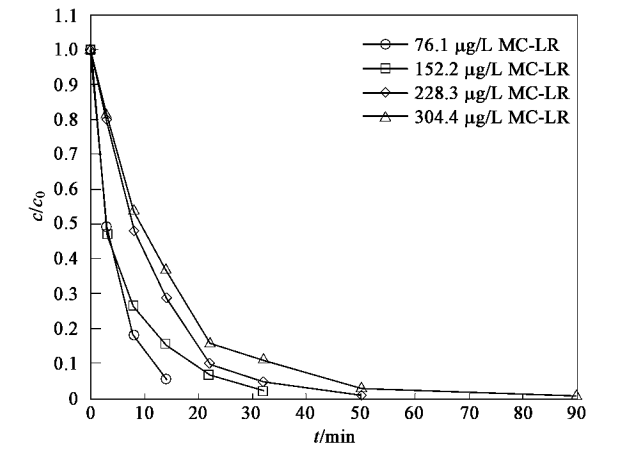


图 6 MC-LR 初始浓度对 UV/H₂O₂ 工艺降解 MC-LR 的影响

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 $c_0/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	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、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 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.

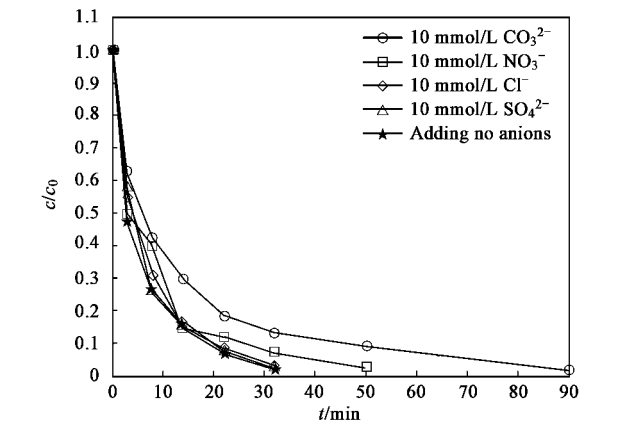


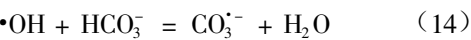
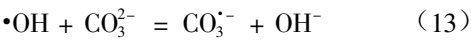
图 7 不同阴离子对 UV/H₂O₂ 工艺降解 MC-LR 的影响

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.

[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): 2405-2014.

[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.