

微囊藻毒素的毒性和去除研究进展

伊学农¹, 赵青¹, 殷娣娣², 高乃云², 周超²

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 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: 目前水体富营养化现象日益严重, 蓝藻是造成富营养化的主要藻类, 它所产生的微囊藻毒素具有遗传和致癌毒性。介绍了微囊藻毒素的毒性及其去除研究现状, 对比分析了各个技术的去除效能, 并在总结国内外研究的基础上, 提出了微囊藻毒素去除领域今后研究的主要方向和需解决的问题。

关键词: 微囊藻毒素; 毒性; 微囊藻毒素去除; 饮用水

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2012)06-0039-04

Progress of study on biotoxicity and removal of microcystins in drinking water

YI Xuenong¹, ZHAO Qing¹, YIN Didi², GAO Naiyun², ZHOU Chao²

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Currently eutrophication is increasingly serious and the main algae which will cause the eutrophication is blue-green algae. Microcystins is a kind of toxins which produced by blue-green algae and it possesses transmissibility and carcinogenicity. The toxicity and remove method of microcystins are summarized and efficiency of various technicals are contrasted. Based on the summary of domestic and foreign research, some treatment field in the future and the problems to be solved are also proposed.

Key words: microcystins; toxicity; microcystins removal; drinking water

目前湖泊、水库和河流的蓝藻水华频繁爆发, 全球由藻毒素引起的中毒事件时有发生。蓝藻中至少有 20 个属的会产生有毒物质, 主要产毒的是鱼腥藻属 (*Anabaena*)、束丝藻属 (*Aphanizomenon*) 和微囊藻属 (*Microcystis*)。其产生的毒素多为次生代谢物^[1]。其中微囊藻毒素是水华中出现频率最高、产量最大、危害最严重的藻毒素。陈艳等^[2]对太湖水中微囊藻毒素含量的调查显示, 太湖水水源中 MC 的质量浓度范围为 2.7 ~ 14.1 $\mu\text{g/L}$, 而滇池马村湾和海东湾 2003 年 4 月 - 12 月微囊藻毒素平均质量浓度为 0.20 $\mu\text{g/L}$ ^[3]。

微囊藻毒素可产生严重的肝毒性, 具有高急性毒性与强促癌活性, 对水生生物、家畜、及人类健康产生极大威胁。我国生活饮用水卫生标准 (GB5749-2006) 中规定 MC-LR 限值为 1 $\mu\text{g/L}$ 。然而常规处理技术不能有效去除微囊藻毒素, 因此研究新的

高效处理技术具有重大意义。

1 微囊藻毒素的物化性质

微囊藻毒素 (简称 MCs) 的基本结构为环状七肽, 如图 1 所示, MCs 为一个系列, 不同的 MCs 区别为图 1 中 X 和 Y 两个位置的氨基酸不同^[4]。其中存在较多, 毒性较大的是 MC-LR (X 为亮氨酸, Y 为精氨酸)、MC-RR (X 为精氨酸, Y 为精氨酸) 和 MC-YR (X 为缬氨酸, Y 为精氨酸)^[5]。MCs 的化学性质稳定, 易溶于水、甲醇、丙酮, 在水中呈中性, 可稳定 27 d, 在氯消毒水库中可保持 12 d^[6]。微囊藻毒素不易沉淀或被沉淀物及悬浮颗粒吸附, 耐热性强, 煮沸后不失活、不挥发。

2 微囊藻毒素的毒性机理

微囊藻毒素进入人体后, 通常以肝脏为主要攻击

收稿日期: 2012-07-09

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07421-002); 国家“863”高技术研究发展计划 (2008AA06A412); 国家自然科学基金资助项目 (50878163); 住房和城乡建设部研究开发项目 (2009-K7-4)

作者简介: 伊学农 (1962-), 男, 山东高密市人, 工学博士, 副教授, 研究领域偏重于水处理理论与工程方向, 主要有管网理论与设计优化、给水处理、污水处理与资源化技术研究。

目标,可通过对肝脏中肝细胞和肝巨噬细胞作用,抑制肝细胞中蛋白磷酸酶的活性,诱发巨噬细胞中肿瘤坏死因子和白细胞介素,导致疾病产生;高浓度时,可引起急性反应,如肝炎、肝出血,甚至肝坏死。实验表明,MCs 对小鼠腹腔巨噬细胞的吞噬功能有依赖浓度的抑制作用,当 MC - LR 摩尔浓度高于 10 nmol/L 时,小鼠腹腔巨噬细胞的胞内细胞内活性氧(ROS)水平明显降低^[7];而 Ito 等^[8]对小鼠进行染毒实验发现,微囊藻毒素不仅是肿瘤促进剂,还是启动剂。另外,微囊藻毒素毒性具有遗传性。以人肝细胞株(HL - 7702)为模型进行彗星实验,结果表明两种细胞活性在 MC - LR 质量剂量为 10 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 时无显著影响,而在 30 $\mu\text{g/L}$ 的剂量时出现 DNA 损伤,且 DNA 损伤随毒素剂量增加而更加明显^[9]。

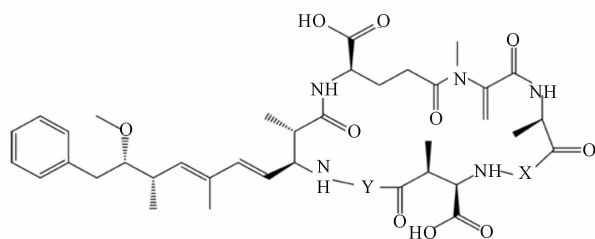


图1 微囊藻毒素结构示意图^[4]

3 水体中微囊藻毒素的生物毒性

高藻水对鱼类胚胎有着严重影响,MCs 还可导致鱼类内脏器官受损^[10],在食物链的传递过程中对人类造成潜在影响。Mezhoud 等^[11],对青鲈鱼进行研究表明,微囊藻毒素对蛋白磷酸酶及体内孵化酶活性有着明显的抑制作用,从而对胚胎活性和器官的形成产生影响。Romo 等^[12]首次研究微囊藻毒素 MCYST 在鲮鱼组织内的积累。结果表明尽管 MCYST 的靶器官是肝脏,但藻毒素也在其他器官中被检测出。在鱼类体内积累的藻毒素有着强烈的至畸,至死作用,通过食物链会对人类健康产生威胁。人们少量摄入可引起急性肠胃炎,长期接触则易引发肝癌,医学部门已发现饮用水中微量微囊藻毒素与人群中原发性肝癌的发病率有很大相关性^[13]。

4 微囊藻毒素去除研究

4.1 常规处理工艺

4.1.1 吸附 目前吸附去除 MCs 的研究主要采用活性炭,分为粉末活性炭(PAC)及颗粒活性炭(GAC),但 GAC 对 MCs 的吸附需要很长的接触时间。活性炭吸附能较好的去除水体中的 MCs,活性

炭吸附和传统工艺相结合对 MCs 的去除率高达 80%^[14]。不同的中孔容积对 MCs 的吸附有所差异,其中高比率中孔、大孔的活性炭对 MC - LR 的吸附较强。研究表明,木质 PAC 具有中孔和微孔,吸附能力最强^[15]。

此外,一些新型轻质除藻材料能显著改善水质。闫海等^[16]研究碳纳米管和粘土矿物对 MCs 的吸附,结果表明,碳纳米管的吸附量是高岭土、海泡石、滑石等粘土矿物的 5 倍。

4.1.2 混凝 常规混凝工艺对微囊藻毒素的去除率很低,一般在 20% 左右^[17],若进行强化混凝,则会引起藻细胞破裂,毒素进入水体,使水体中藻毒素浓度增加。Chow 等^[18]用三氯化铁作为混凝剂,不会导致细胞破裂。当 pH 为 5.5 左右时,适当增大混凝剂,对 MC - RR、MC - LR 的去除效果提高^[19]。但加大混凝剂不能有效去除高藻期原水中的藻毒素。

4.1.3 过滤 超滤对藻毒素的去除率达 98%,反渗透达到 99.6%^[20],Teixeira 等^[21]研究显示纳滤可完全去除水中藻毒素,混凝气浮纳滤组合工艺是抵御饮用水中微囊藻毒素的有利屏障,但成本过高。

4.1.4 生物法 植物生物浮床去除藻毒素是一种简单划算的方式,但去除率受植物生长速率和单位面积植物生长率的限制。李先宁等^[22]通过设置过滤器,养殖贝壳类动物,生物膜载体以加强传统生物浮床性能。7 d 的水交换时间,胞内胞外 MC - LR 的去除率为 77.4% 和 68.0%。天然水体中某些特殊细菌对微囊藻毒素分子中 Adda 基团的不饱和双键作用降低其毒性。菌种(Sphingomonas strain, B - 9)体内含有 3 种水解酶(MlrA、MlrB、MlrC),水解酶将其降解为四肽化合物,并将这种化合物水解成更小的氨基酸,从而使 MC 毒性消失^[23]。王俊峰^[24]等从中国滇池分离出一种菌株(Sphingopyxis sp),初始质量浓度为 42.3 mg/L 的 MC - RR 在 36 h 内可被其完全降解,菌株提取液在 10 h 内能完全降解相同浓度的 MC - RR。

4.2 高效新工艺

4.2.1 化学氧化 臭氧氧化能有效降解 MC - LR,臭氧与 MC - RR 物质质量比为 6 时,MC - RR 去除率可高达 83.0%^[25];张可佳等^[26]试验表明,臭氧投加量为 0.31、1.35 mg/L 时,MC - LR 的降解速率分别为 0.0103、0.407 min^{-1} ,且在酸性条件下,pH 值变化对降解速率影响更大。加氯同样能氧化去除藻毒素,但会产生消毒副产物,同时也会引起藻细胞破裂,使胞内藻毒素释放。侯翠荣等^[27]对比了臭氧、

二氧化氯及氯对藻毒素的氧化去除,结果表明,臭氧去除效果优于其他两种,而在低投量(0.5 mg/L)下,二氧化氯引起胞内藻毒素的释放最为显著。此外,高锰酸钾预氧化工艺也对藻毒素有着很好的去除效果,几乎不会影响水中溶解性藻毒素的浓度,且能有效去除臭味物质^[28]。E. Rodriguez 等^[29]用 1~1.25 mg/L 的高锰酸钾去除藻毒素,使水中藻毒素含量低于 1.0 μg/L。张琳等^[30]利用 Fenton 法处理微囊藻毒素,去除率达到 97.33%。

4.2.2 光催化氧化 TiO₂ 光催化氧化是去除水中藻毒素的一项有前景的技术。研究表明,粉末状 P25TiO₂ 在 20 min 内对 MC-LR 的降解率达到 90%^[31]。Pelaez 等^[32]研究 N、F 掺杂的 TiO₂ 降解 MC-LR,其与 MC-LR 的静电作用有利于降解,且在 pH 值为 3 时,催化降解效果最明显。陈晓国等^[33]通过制备纳米级锐钛矿型 TiO₂ 膜在不同光源下对纯化的 MC-RR 进行处理,结果表明,在太阳光下 TiO₂ 膜的催化效果最明显,但 MC-RR 在 253.7 nm 的紫外光(UVC)下反应最快。

4.2.3 电化学 电化学法利用“电子”作为氧化剂,不仅能灭活藻细胞,还可在不添加其他化学物质的情况下完全降解藻毒素。电化学法的有效频率作用范围为 400~60 kHz^[34]。史红星等^[35]采用 DSA(R)电极研究了电化学法对 MCs 的降解效果。在氯离子摩尔含量为 1.85 mmol/L、电流密度 8.89 mA/cm²、温度 20℃、pH 值 7.0 的实验条件下,初始质量浓度分别为 12.58 mg/L 和 8.29 mg/L 的 MC-RR、MC-LR,在 15 min 内被完全去除。

4.2.4 超声波 超声波会对 MCs 的 3-氨基-9-甲氧基-2,6,8-三甲基-10-苯基-4,6-二烯酸(Adda)产生破坏,同时导致 Mdha-Ala 肽键的分解。研究表明,在酸性条件下,藻毒素的降解速率较快^[36]。陈卫等^[37]在 20 mg/L 的聚合氯化铝投加量下,采用功率为 100W 的超声预处理 15 s,可强化混凝效果,有效去除 90% 以上的藻细胞,降低水浊度,但功率高于 200 W 或处理时间长于 30 s 会影响混凝效果。欧桦瑟等^[38]研究了超声辐照降解藻毒素 MC-RR 的影响因素,结果显示,降解速率与 MC-RR 初始质量浓度无关,随 pH 升高降解速率降低。NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 对降解过程无影响,而 CO₃²⁻ 会阻碍 MC-RR 降解。

4.3 组合工艺

由表 1 可看出,去除水体中藻毒素,需综合考虑各个方法的优点和局限性,优化提出可行性的组合

工艺。采用加氯作用与混凝处理联用,并加入 0.3 mg/L 的高锰酸钾,对三处水厂进行试验,结果表明在藻类爆发期间,96% 的藻类可被 20 mg/L 的混凝剂及 4.0 mg/L 的氯去除^[39]。含有藻毒素的水样通过 UV 照射和臭氧处理后与单独进行 UV、臭氧处理相比,更有效减少 MC-LR 浓度和毒性^[40]。Dixon 等^[14]通过混凝、粉末活性炭和超滤联用研究去除胞内及细胞外藻毒素。超滤效果在细胞浓度过高时急速恶化,但会因混凝剂和 PAC 的加入而提高。张维等^[41]研究 UV/Fenton/TiO₂ 光催化氧化降解供水水源中微囊藻毒素 MC-RR 和 MC-LR 的效果,在 H₂O₂ 起始摩尔浓度为 0.1 mmol/L、H₂O₂ 与 FeSO₄ 摩尔浓度比为 15:1、pH 值为 4.0、反应液距 UV 灯管 1 cm、TiO₂ 投加量为 0.05 g/L 和反应温度为(16±2)℃的条件下,质量浓度为 0.35 mg/L 的 MC-RR 和质量浓度为 0.29 mg/L 的 MC-LR 去除率可在 3 min 后分别达到 91.5% 和 90.2%。

表 1 微囊藻毒素去除方法比较

去除方法	优点	缺点
过滤	藻细胞破坏少	工作量大,对胞外藻毒素无效果
吸附	无需考虑消毒副产物	后续处理困难,造价高
强化混凝	有效去除藻细胞	对胞外藻毒素去除较差
高级氧化	去除效果好	成本高,易产生二次污染
生物法	经济实用	处理周期长
电化学法	去除率高,无需添加化学试剂	成本高,仍处于试验阶段

5 结 语

传统水处理工艺能有效去除藻类细胞,但对水中溶解性藻毒素的去除效果有限,甚至引起藻细胞破裂,导致胞内藻毒素释放。目前大部分研究主要集中在光催化氧化、臭氧氧化、化学氧化和紫外光解等高级氧化技术。然而,这些技术成本较高,在国内应用受到一定限制。此外,尽管少量 MCs 会对环境产生极大危害,但除藻类爆发期外,天然水体中较低微囊藻毒素含量往往低于高效液相色谱法(HPLC)检测限,因此其进行纯化和富集是十分必要的。未来藻毒素的研究方向主要集中在:①研究传统水处理工艺过程中,胞内微囊藻毒素释放机理及影响因素,避免引起二次污染。②通过对微囊藻毒素的毒性机理进行研究,了解其迁移降解途径及生物毒性影响因素,为抑制微囊藻毒素提供依据。③研究高效实用的净水技术。对常规工艺进行适当

优化,将生物预处理、常规处理、高级氧化技术和活性炭吸附处理工艺进行结合,立足于实际,寻求更经济有效的去除微囊藻毒素的方法。④寻求高效的微囊藻毒素纯化方法,优化微囊藻毒素检测技术。

参考文献:

- [1] Harada K, Mayumi T, Shimada T, et al. Coproduction of microcystins and aeruginopeptins by natural cyanobacterial bloom[J]. *Environmental Toxicology*, 2001, 16(4): 298 - 305.
- [2] 陈艳,俞顺章,林玉娣,等.太湖流域水中微囊藻毒素含量调查[J]. *中国公共卫生*, 2002, 18(12): 1455 - 1456.
- [3] 潘晓洁,常锋毅,沈银武,等.滇池水体中微囊藻毒素含量变化与环境因子的相关性研究[J]. *湖泊科学*, 2006, 18(6): 572 - 578.
- [4] Song W, Bardowell S, O'Shea K E. Mechanistic study and the influence of oxygen on the photosensitized transformations of microcystins (cyanotoxins) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(15): 5336 - 5341.
- [5] 李喆,孔进,王立鹏,等.微囊藻毒素去除技术研究进展[J]. *安全与环境工程*, 2009, 16(04): 49 - 54.
- [6] 郭建伟,高乃云,殷娣娣,等.饮用水中微囊藻毒素去除研究进展[J]. *河南科学*, 2009, 21(1): 102 - 105.
- [7] 梁艳,卢彦,沈萍萍.微囊藻毒素-LR 对小鼠巨噬细胞吞噬功能及活性氧水平的影响[J]. *中国药理学与毒理学杂志*, 2007, 21(1): 55 - 58.
- [8] Ito E, Kondo F, Terao K, et al. Neoplastic nodular formation in mouse liver induced by repeated intraperitoneal injections of microcystin - LR [J]. *Toxicol*, 1997, 35(9): 1453 - 1457.
- [9] 陈思嘉,郑文杰,杨芳.蓝藻对重金属的生物吸附研究进展[J]. *海洋环境科学*, 2006, 25(4): 103 - 106.
- [10] 隗黎丽.微囊藻毒素对鱼类的毒性效应[J]. *生态学报*, 2010, 30(12): 3304 - 3310.
- [11] Mezhoud K, Praseuth D, Puiseux - Dao S, 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]. *Aquatic Toxicology*, 2008, 86(2): 166 - 175.
- [12] Romo S, Fernandez F, Ouahid Y, et al. Assessment of microcystins in lake water and fish (*Mugilidae*, *Liza* sp.) in the largest Spanish coastal lake[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(2): 939 - 949.
- [13] Kujbida P, Hatanaka E, Campa A, et al. Effects of microcystins on human polymorphonuclear leukocytes [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2006, 341(1): 273 - 277.
- [14] Dixon M B, Richard Y, Ho L, et al. A coagulation - powdered activated carbon ultrafiltration multiple barrier approach for removing toxins from two Australian cyanobacterial blooms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2 - 3): 1553 - 1559.
- [15] Pendleton P, Schumann R, Wong S H. Microcystin - LR adsorption by activated carbon [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 240(1): 1 - 8.
- [16] 闫海,潘纲,邹华.碳纳米管加载微生物高效去除微囊藻毒素研究[J]. *科学通报*, 2004, 49(13): 1244 - 1248.
- [17] Takaara T, Sano D, Masago Y, et al. Surface - retained organic matter of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride in drinking water treatment [J]. *Water Research*, 2010, 44(13): 3781 - 3786.
- [18] Chow C W K, House J, Velzeboer R M A, et al. The effect of ferric chloride flocculation on cyanobacterial cells [J]. *Water Research*, 1998, 32(3): 808 - 814.
- [19] 黎雷,高乃云,殷娣娣.控制饮用水源水中藻类、藻毒素的水厂处理工艺[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(6): 20 - 24.
- [20] Castaing J B, Massé A, Pontié M, et al. Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pretreatment dedicated to total removal of undesirable micro - algae [J]. *Desalination*, 2010, 253(1 - 3): 71 - 77.
- [21] Teixeira M R, Rosa M J. Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal [J]. *Water Research*, 2006, 40(19): 3612 - 3620.
- [22] Li X N, Song H L, Li W, et al. An integrated ecological floating - bed employing plant, freshwater clam and biofilm carrier for purification of eutrophic water [J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(4): 382 - 390.
- [23] Harada K, Imanishi S, Kato H, et al. Isolation of adda from microcystin - LR by microbial degradation [J]. *Toxicol*, 2004, 44(1): 107 - 109.
- [24] Wang J, Wu P, Chen J, et al. Biodegradation of microcystin - RR by a new isolated sphingopyxis sp. USTB - 05 [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, 18(1): 108 - 112.
- [25] 缪恒锋,周勤,王志良,等.微囊藻毒素 - RR 的臭氧降解研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(5): 1239 - 1245.
- [26] 张可佳,高乃云,殷娣娣,等.臭氧氧化降解微囊藻毒素 MC - LR 的动力学研究[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2009, 37(7): 919 - 924.
- [27] 侯翠荣,贾瑞宝.化学氧化破坏藻体及胞内藻毒素释放特性研究[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(13): 98 - 101.

(下转第 50 页)

- vironment, 2011, 141: 167 – 183.
- [25] Zhang Shulan, Lars Lovdahl, Harald Grip, et al. Modeling the effects of mulching and fallow cropping on water balance in the Chinese Loess Plateau [J]. Soil & Tillage Research, 2007, 93: 283 – 298.
- [26] Zhang Shulan, Elisabeth Simelton, Lars Lovdahl, et al. Simulated long – term effects of different soil management regimes on the water balance in the loess plateau, China [J]. Field Crops Research, 2007, 100: 311 – 319.
- [27] 阳勇, 陈仁升, 吉喜斌, 等. 黑河高山草甸冻土带水热传输过程 [J]. 水科学进展, 2010, 21(1): 30 – 35.
- [28] 张伟, 王根绪, 周剑, 等. 基于 CoupModel 的青藏高原多年冻土区土壤水热过程模拟 [J]. 冰川冻土, 2012, 34(5): 1099 – 1109.
- [29] Chen Baozhang, Jing M Chen, Ju Weimin. Remote sensing based ecosystem – atmosphere simulation scheme (EASS) – model formulation and test with multiple year data [J]. Ecological Modelling, 2007, 209: 277 – 300.
- [30] Pomeroy J W, Gray D M, Brown T, et al. The cold regions hydrological model: a platform for basing process representation and model structure on physical evidence [J]. Hydrological Processes, 2007, 21: 2650 – 2667.
- [31] Xing Fang, John W Pomeroy. Snowmelt runoff sensitivity analysis to drought on the Canadian prairies [J]. Hydrological Processes, 2007, 21: 2594 – 2609.
- [32] Xing Fang, John W Pomeroy. Drought impacts on Canadian prairie wetland snow hydrology [J]. Hydrological Processes, 2008, 22(15): 2858 – 2873.
- [33] John Pomeroy, Matt MacDonald, Chris DeBeer, et al. Modeling alpine snow hydrology in the Canadian rocky mountains [J]. Western Snow Conference, 2009.
- [34] Robert W Armstrong, John W Pomeroy, Lawrence W Martz. Estimating evaporation in a prairie landscape under drought conditions [J]. Canadian Water Resources Journal/Revue canadienne des ressources hydriques, 2010, 35(2): 173 – 186.
- [35] Ellis C R, Pomeroy J W, Brown T, et al. Simulation of snow accumulation and melt in needleleaf forest environments [J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2010, 14(6): 925 – 940.

~~~~~

(上接第 42 页)

- [28] 刘成, 陈卫, 黄廷林, 等. 两种预氧化剂处理高藻水的对比实验研究 [J]. 西安建筑科技大学学报 (自然科学版), 2009, 41(2): 252 – 256.
- [29] Rodriguez E, Majado M E, Meriluoto J, et al. Oxidation of microcystins by permanganate: Reaction kinetics and implications for water treatment [J]. Water Research, 2007, 41(1): 102 – 110.
- [30] 张琳, 李晶晶, 高庚申. Fenton 法去除微囊藻毒素及有机污染物的研究 [J]. 环保科技, 2011, 17(4): 14 – 18.
- [31] Liu I, Lawton L A, Bahnemann D W, et al. The photocatalytic decomposition of microcystin – LR using selected titanium dioxide materials [J]. Chemosphere, 2009, 76(4): 549 – 553.
- [32] Pelaez M, A. A. de la Cruz, E. Stathatos, et al. Visible lightactivated N – F – codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the photocatalytic degradation of microcystin – LR in water [J]. Catalysis Today, 2009, 144(1 – 2): 19 – 25.
- [33] 陈晓国, 潘新鹏, 杨红刚, 等. 不同光源下 TiO<sub>2</sub> 膜对 MC – RR 光催化降解的比较研究 [J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(1): 46 – 49.
- [34] 梁文艳. 杀灭和降解水中藻细胞与藻毒素的电磁效应 [D]. 北京: 中国科学院, 2005.
- [35] 史红星. 官厅水库微囊藻毒素分析及电化学降解 [D]. 北京: 中国科学院, 2005.
- [36] Song W, de la Cruz A A, Rein K, et al. Ultrasonically induced degradation of microcystin – LR and – RR: identification of products, effect of pH, formation and destruction of peroxides [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(12): 3941 – 3946.
- [37] Chen W, Sheng Y, Cao Z, et al. Efficacy of enhanced ultrasonic coagulation of high – algae water from Taihu lake [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science), 2011, 38(1): 110 – 113.
- [38] 欧桦瑟, 高乃云, 隋铭皓, 等. 超声辐照降解 MC – RR 动力学的影响因素 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2010, 41(2): 784 – 792.
- [39] Shen Q, Zhu J, Cheng L, et al. Enhanced algae removal by drinking water treatment of chlorination coupled with coagulation [J]. Desalination, 2011, 271(1 – 3): 236 – 240.
- [40] Liu X, Chen Z, Zhou N, et al. Degradation and detoxification of microcystin – LR in drinking water by sequential use of UV and ozone [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(12): 1897 – 1902.
- [41] 张维, 董泽琴, 张琳, 等. UV/Fenton/TiO<sub>2</sub> 光催化氧化降解微囊藻毒素的研究 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(9): 4775 – 4778.