

文章编号: 1009-6094(2005) 03-0033-04

# UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化微囊藻毒素-LR 的动力学模型\*

乔瑞平, 漆新华, 李 楠, 庄源益, 王启山  
(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

**摘 要:** 介绍了一种 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光氧化体系降解微囊藻毒素 MC-LR 的动力学模型。根据 UV 光分解、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 ·OH 氧化 MC-LR 的反应以及稳态近似法, 导出了 MC-LR 降解的动力学方程。解释了体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等对降解 MC-LR 动力学的影响。实验结果表明, 在一定的光强和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度情况下, 由于反应产生的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 HO<sub>2</sub><sup>-</sup> 等离子影响, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光氧化 MC-LR 的过程只能近似用准一级动力学方程描述。  
**关键词:** 环境工程; 微囊藻毒素; 动力学模型; 降解; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化体系  
**中图分类号:** X52      **文献标识号:** A

## 0 引言

微囊藻毒素(Microcystins, MCs)是由发生水华的微囊藻属、鱼腥藻属、颤藻属、念珠藻属和束丝藻属等藻类产生的毒素。MCs 是潜在的肿瘤促进剂, 对饮用水安全造成了严重的威胁<sup>[1~3]</sup>。我国地表水环境质量标准中规定饮用水中 MCs 以 MC-LR 代表的标准限值为 1.0 μg/L<sup>[4]</sup>。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中, 1 个 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分子在 UV 照射下能产生 2 个羟基自由基(·OH)。同时 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解产物是水和氧气, 不需后续处理、无二次污染、原料易得、成本较低, 适用于微污染水的处理。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化有机物的反应复杂, 其动力学模型的研究复杂多样<sup>[5~7]</sup>。本文利用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光氧化降解 MC-LR 的实验结果, 从 UV 光分解、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 ·OH 氧化有机物的机理上进行分析, 建立了简化的 MC-LR 降解的动力学模型, 为工程设计提供参考。

## 1 实验

### 1.1 仪器和试剂

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光氧化实验装置(自制); KQ-400KDV 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); ZD-II 型照度计(江苏沛县测光仪器厂); LXJ-II 型离心沉淀机(上海医用分析仪器厂)。

微囊藻毒素标样 MC-LR(ALEXIS Biochemicals 公司, 美国), HPLC 级; 铜绿微囊藻(Microcystis aeruginosa)藻种 FACHB-7820 和 FACHB-526(中科院武汉水生生物研究所); 甲醇, HPLC 级; Milli-Q 超纯水; 其他试剂均为分析纯。

### 1.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光氧化实验

\* 收稿日期: 2004-11-12

**作者简介:** 乔瑞平, 工程师, 博士研究生, 从事水污染与防治研究; 庄源益, 教授, 博导, 从事水污染与防治研究。

**基金项目:** 教育部南开大学-天津大学共建项目“废水和微污染水处理创新技术研究”

反应前开紫外灯预热 5 min。取 100 mL 藻毒素提取液(MC-LR 浓度为 0.203 mg/L)置于光氧化装置的烧杯中, 烧杯外壁缠绕循环冷却水的盘管, 滴加的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度分别为 0.00 mmol/L、0.03 mmol/L、0.10 mmol/L、0.30 mmol/L、1.00 mmol/L 和 3.00 mmol/L, 在磁力搅拌下进行反应。取样时间分别为 5 min、15 min、30 min 和 60 min, 反应后关掉紫外灯, 滴加一滴 1.0 mol/L 亚硫酸钠溶液终止反应。样品经 0.45 μm 纤维素酯膜过滤、ODS C18 固相萃取、甲醇洗脱和氮气吹干等处理后, 用 0.2 mL 甲醇定容, HPLC 测定残余 MC-LR 浓度。

### 1.3 MC-LR 的分析

用固相萃取-高效液相色谱法(SPE-HPLC)检测 MC-LR, 紫外检测波长 238 nm<sup>[8]</sup>, 流动相为甲醇-0.05% TFA 水溶液(体积比=70:30), 进样量 20 μL, 流速 1 mL/min, 依据保留时间定性, 外标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 MC-LR 的动力学模型的建立

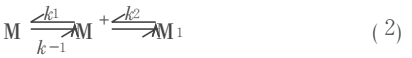
UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光氧化系统中, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 UV 照射下可产生强氧化性的 ·OH。因此, MC-LR 的降解过程包括 UV 光分解、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 ·OH 的氧化作用。利用准一级动力学方程来拟合 MC-LR 的降解过程, 其动力学方程为

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_{obs}C_M = k_{UV}C_M + k_{H_2O_2}C_M + k_{\cdot OH}C_M = (k_{UV} + k_{H_2O_2} + k_{\cdot OH})C_M \tag{1}$$

式中  $k_{obs}$ 、 $k_{UV}$ 、 $k_{H_2O_2}$  和  $k_{\cdot OH}$  以及推导过程中使用的其他符号代表的意义见符号表。

#### 2.1.1 UV 光分解作用

在恒定的光照强度下, MC-LR(M) 吸收紫外光后转化为激发态 M\*, 然后降解为反应中间体 M1<sup>[9]</sup>, 即



假定 M\* 处于稳态, 得到

$$-\frac{dC_{M^*}}{dt} = -k_1C_M + k_{-1}C_{M^*} + k_2C_{M^*} = 0 \tag{3}$$

即

$$C_{M^*} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}C_M \tag{4}$$

从而得到

$$k_{UV}C_M = k_1C_M - k_{-1}C_{M^*} = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}C_M \tag{5}$$

$k_1$ 、 $k_{-1}$  和  $k_2$  跟光照强度有关, 光照强度一定时,  $\frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}$  为常数。

#### 2.1.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的氧化作用

假设 MC-LR 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化下转化为有机中间体 M<sub>2</sub>, 即



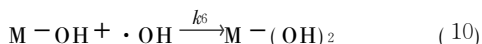
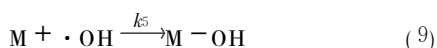
那么

$$k_{H_2O_2}C_M = k_3C_{H_2O_2}C_M \tag{7}$$

#### 2.1.3 ·OH 的氧化作用

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 UV 照射下产生的 ·OH 是降解 MC-LR 的主要

氧化物种,  $\cdot\text{OH}$  与 MC-LR 的反应表示为

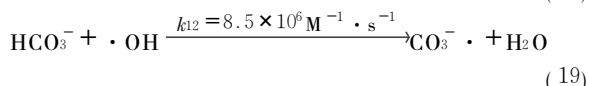
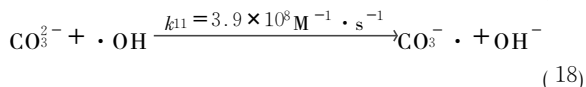
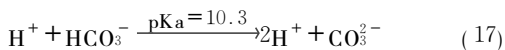
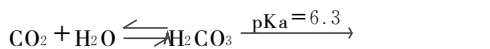
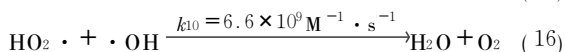
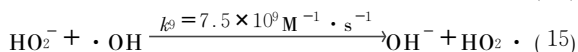
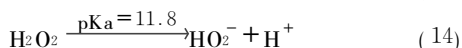
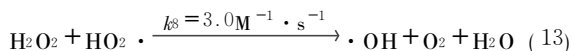
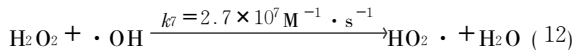


$\text{M-OH}$  及  $\text{M-(OH)}_2$  为 MC-LR 羟基化后的有机物中间件。

则 MC-LR 被  $\cdot\text{OH}$  氧化的动力学方程可表示为

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_{\cdot\text{OH}} C_M = k_5 C_{\cdot\text{OH}} C_M \quad (11)$$

考虑到反应过程中还发生以下副反应<sup>[10~15]</sup>



因为  $k_4$  是跟光强和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度有关的函数。根据 Beer-Lambert 定律, 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度很高时, 反应(8)为零级反应。而  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较低时, 为一级反应<sup>[16]</sup>。在 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  光氧化微污染水中藻毒素的体系中采用的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较低, 所以可用一级反应来表达。由以上各反应式得到  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2 \cdot$  的反应速率如下:

$$-\frac{dC_{\cdot\text{OH}}}{dt} = -2k_4 C_{\text{H}_2\text{O}_2} + k_5 C_{\cdot\text{OH}} C_M + k_6 C_{\cdot\text{OH}} C_{\text{M-OH}} + k_7 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\cdot\text{OH}} - k_8 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{HO}_2 \cdot} + k_9 C_{\text{HO}_2^-} C_{\cdot\text{OH}} + k_{10} C_{\text{HO}_2 \cdot} C_{\cdot\text{OH}} + k_{11} C_{\text{CO}_3^{2-}} C_{\cdot\text{OH}} + k_{12} C_{\text{HCO}_3^-} C_{\cdot\text{OH}} \quad (20)$$

$$-\frac{dC_{\text{HO}_2 \cdot}}{dt} = -k_7 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\cdot\text{OH}} + k_8 C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{HO}_2 \cdot} - k_9 C_{\text{HO}_2^-} C_{\cdot\text{OH}} + k_{10} C_{\text{HO}_2 \cdot} C_{\cdot\text{OH}} \quad (21)$$

采用稳态近似法, 假定  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2 \cdot$  处于稳态, 即

$$-\frac{dC_{\cdot\text{OH}}}{dt} = \frac{dC_{\text{HO}_2 \cdot}}{dt} = 0 \quad (22)$$

联立式(20)、(21)和(22)得到

$$C_{\cdot\text{OH}} = \frac{2(k_4 + k_8 C_{\text{HO}_2 \cdot}) C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{k_5 C_M + k_6 C_{\text{M-OH}} + 2k_7 C_{\text{H}_2\text{O}_2} + 2k_9 C_{\text{HO}_2^-} + k_{11} C_{\text{CO}_3^{2-}} + k_{12} C_{\text{HCO}_3^-}} \quad (23)$$

由式(9)知

$$C_M = C_{M,0} - C_{\text{M-OH}} \quad (24)$$

由于  $C_{\text{HO}_2 \cdot}$  和  $k_8$  都很小, 相对于  $\text{H}_2\text{O}_2$  在 UV 照射下产生  $\cdot\text{OH}$  的反应速率常数  $k_4$  而言, 可忽略不计, 即

$$k_8 C_{\text{HO}_2 \cdot} \ll k_4 \quad (25)$$

同时,  $\cdot\text{OH}$  对任何有机物都有很强的氧化能力, 反应速率很快, 基本都在  $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  数量级<sup>[17]</sup>, 因此可假设

$$k_5 \approx k_6 \quad (26)$$

同时, 令:  $A = k_5 C_{M,0}$ , 对一定浓度的藻毒素反应液,  $A$  为常数;  $B = k_{11} C_{\text{CO}_3^{2-}} + k_{12} C_{\text{HCO}_3^-}$ , 随着溶液中藻毒素等有机质降解后产生的  $\text{CO}_2$  量的加大,  $\text{CO}_2$  水解后使  $B$  值也随着增加;  $C = 2k_9 C_{\text{HO}_2^-}$ ,  $C$  随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加而增加。

因此, 式(23)可简化为

$$C_{\cdot\text{OH}} = \frac{2k_4 C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{A + B + C + 2k_7 C_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (27)$$

所以

$$k_{\cdot\text{OH}} = k_5 C_{\cdot\text{OH}} = \frac{2k_5 k_4 C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{A + B + C + 2k_7 C_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (28)$$

将式(5)、(7)和(28)代入式(1), 得到 MC-LR 在 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  系统中降解的动力学方程为

$$-\frac{dC_M}{dt} = \left( \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} + k_3 C_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{2k_5 k_4 C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{A + B + C + 2k_7 C_{\text{H}_2\text{O}_2}} \right) C_M = \left[ \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} + \left( k_3 + \frac{2k_5 k_4}{A + B + C + 2k_7 C_{\text{H}_2\text{O}_2}} \right) C_{\text{H}_2\text{O}_2} \right] C_M \quad (29)$$

总表观反应速率常数  $k_{\text{obs}}$  为

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} + \left( k_3 + \frac{2k_5 k_4}{A + B + C + 2k_7 C_{\text{H}_2\text{O}_2}} \right) C_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (30)$$

实验结果表明,  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化 MC-LR 的能力很小, 对  $k_{\text{obs}}$  的影响很小, 所以总表观反应速率常数  $k_{\text{obs}}$  简化为

$$k_{\text{obs}} \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} + \frac{2k_5 k_4}{(A + B + C) / C_{\text{H}_2\text{O}_2} + 2k_7} C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} + \frac{2k_5 k_4}{(A + B + C) / C_{\text{H}_2\text{O}_2} + 2k_7} \quad (31)$$

从式(31)可以很好地解释  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HO}_2^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  的浓度和光照强度对总表观反应速率常数  $k_{\text{obs}}$  的影响:

在较低的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度范围内,  $\text{H}_2\text{O}_2$  吸收紫外辐射后, 迅速被分解生成  $\cdot\text{OH}$ 。反应开始阶段,  $B$  和  $C$  基本为零。增大  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度,  $k_{\text{obs}}$  也会增大, 能促进 MC-LR 的降解。由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度较低, 不会产生大量的  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{HO}_2^-$  的浓度对  $k_{\text{obs}}$  的影响可忽略不计。但是, 随着反应的进行, 溶液中 MC-LR 和其它有机质降解后产生的  $\text{CO}_2$  量会逐步增大,  $\text{CO}_2$  水解后使  $B$  值也逐步增加, 使  $k_{\text{obs}}$  相应减小。所以  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度超过一定值后, 不会增大对藻毒素的降解速率。在较高的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度范围内,  $\text{H}_2\text{O}_2$  会在溶液中产生大量的  $\text{HO}_2^-$ 。由于  $\text{HO}_2^-$  捕获  $\cdot\text{OH}$  的反应速率常数  $k_9$  很大, 所以  $C$  值会迅速增大, 对  $k_{\text{obs}}$  的影响很大。加上溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的浓度的加大, 使  $k_{\text{obs}}$  逐渐减小。所以, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  光氧化 MC-LR 的过程存在最佳的  $\text{H}_2\text{O}_2$  剂量,  $\text{H}_2\text{O}_2$  剂量超过一定值后, 对 MC-LR 的降解速率会表现出强烈的抑制作用。最佳  $\text{H}_2\text{O}_2$  剂量必须通过实验来确定。

实验结果表明, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  系统中  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化 MC-LR 的能力很小。同时, 由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  可在反应过程中得到再生, 所以  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度基本维持不变<sup>[18]</sup>。如果忽略反应过程中  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  及  $\text{HO}_2^-$  的浓度对  $k_{\text{obs}}$  的影响, 则在一定的光照强度和  $\text{H}_2\text{O}_2$  剂量下。对式(29)积分得到

$$\ln \frac{C_{M,0}}{C_M} \approx \left[ \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} + \left( k_3 + \frac{2k_5 k_4}{A + B + C + 2k_7 C_{H_2O_2,0}} \right) C_{H_2O_2,0} \right] t = k_{obs}^1 t \quad (32)$$

此时, MC-LR 的降解可用准一级动力学方程来描述。

2.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系统降解 MC-LR 的动力学模型的实验验证

2.2.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系统降解 MC-LR 的影响

在常压、反应温度控制在(25.5±1)℃、pH=6.8 以及光强为 3.66 mW/cm<sup>2</sup> 等条件下, 改变 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度为 0.00~3.00 mmol/L。MC-LR 随时间的降解情况如图 1 所示。采用准一级动力学方程来拟合 MC-LR 的降解过程, 得到的降解动力学参数列于表 1。

当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度较低时, MC-LR 的降解速率随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度增加而明显增加。当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度由 0.00 mmol/L 增加到 1.00 mmol/L 时, MC-LR 降解的总表观速率常数由 0.017 2 min<sup>-1</sup> 增加到 0.039 7 min<sup>-1</sup>。当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度增大到 3.00 mmol/L 时, MC-LR 的总表观速率常数为 0.035 7 min<sup>-1</sup>, 表明 MC-LR 的降解受到了抑制。由以上分析可知, 这种抑制作用主要是反应过程中产生的 HO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 以及等对·OH 的捕获作用所致。

表 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的起始浓度对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 MC-LR 动力学的影响  
Table 1 Degradation kinetics of MC-LR at different initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration

C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> / (mmol · L <sup>-1</sup> )	准一级动力学方程	k / min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
0.00	ln( C <sub>0</sub> / C ) = 0.0172 t	0.017 2	0.728 5
0.03	ln( C <sub>0</sub> / C ) = 0.0178 t	0.017 8	0.657 0
0.10	ln( C <sub>0</sub> / C ) = 0.0251 t	0.025 1	0.823 3
0.30	ln( C <sub>0</sub> / C ) = 0.0261 t	0.026 1	0.761 6
1.00	ln( C <sub>0</sub> / C ) = 0.0397 t	0.039 7	0.897 2
3.00	ln( C <sub>0</sub> / C ) = 0.0357 t	0.035 7	0.938 0

2.2.2 光强对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 MC-LR 的影响

不同的光强对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化 MC-LR 的影响见图 2。UV 强度越大, 溶液中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能吸收的光能越大, 使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解生成·OH 的速率增加。相对于暗反应, MC-LR 的降解速率得到迅速提高, 降解的更彻底。但降解速率与 UV 光强之间并没有直接的成正比关系, 达到一定值后, 继续增大光照强度对 MC-LR 的降解速率提高幅度变缓。这与上述动力学方程所表述的一致。

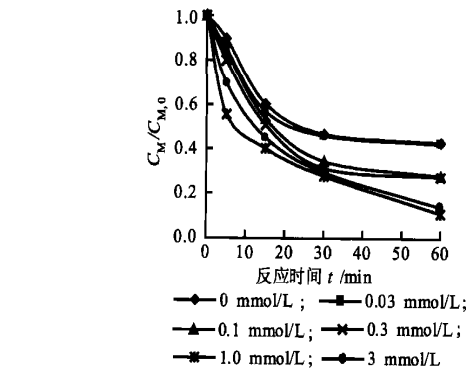


图 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的起始浓度对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 MC-LR 的影响  
Fig. 1 Effect of initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on the degradation of MC-LR using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-oxidation

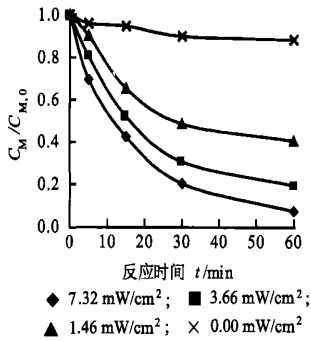


图 2 光强对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 MC-LR 的影响  
Fig. 2 Effect of UV light intensity on the degradation of MC-LR using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-oxidation

3 结 论

根据 UV 光分解、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和·OH 氧化 MC-LR 的反应机理, 推导出的 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 MC-LR 的动力学方程能很好地解释实验中出现的现象。分析了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 以及 HO<sub>2</sub><sup>-</sup> 等对反应过程中产生的·OH 的捕获作用。

符号( Nomenclature ) :

C<sub>M,0</sub>、C<sub>M</sub>、C<sub>M</sub><sup>\*</sup>、C<sub>M-OH</sub> : 分别为 MC-LR 的初始浓度、反应时间为 t ( min ) 时的浓度、激活态 M<sup>\*</sup> 和中间体 M-OH 的浓度, mg · L<sup>-1</sup> ;  
C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,0</sub>、C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> : 分别为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的初始浓度、反应时间为 t ( min ) 时的浓度, mol/L ;  
C·OH、C<sub>HO<sub>2</sub></sub>·、C<sub>CO<sub>3</sub></sub><sup>2-</sup>·、C<sub>CH<sub>3</sub></sub><sup>-</sup>·、C<sub>CO<sub>3</sub></sub><sup>2-</sup>·、C<sub>HCO<sub>3</sub></sub><sup>-</sup>· : 分别为·OH、HO<sub>2</sub>·、O<sub>2</sub>·<sup>-</sup>、HO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的浓度, mol · L<sup>-1</sup> ; k·OH、k<sub>UV</sub>、k<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>、k<sub>obs</sub> : 分别为·OH、UV、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 单独作用下和总准一级反应速率常数, s<sup>-1</sup> ;  
k<sub>-1</sub>、k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>、k<sub>4</sub> 分别为降解过程中独立反应的速率常数, s<sup>-1</sup> ;  
k<sub>3</sub>、k<sub>5</sub> ~ k<sub>12</sub> 分别为降解过程中独立反应的速率常数, ( mol/L )<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup> 。

References( 参考文献 ) :

[1] Ito E, Takai A, Kondo F, et al. Comparison of protein phosphatase inhibitory activity and apparent toxicity of microcystins and related compounds[J]. *Toxicon*, 2002, 40 ( 7 ) : 1017~1025  
[2] Matthiensen A, Beattie K A, Yunes J S, et al. [d-leu<sup>1</sup>]Microcystin-LR, from the cyanobacterium Microcystis RST 9501 and from a Microcystis bloom in the Patos Lagoon estuary, Brazil [J]. *Phytochem*, 2000, 55(5) : 383~387  
[3] Falconer I R. Toxic Cyanobacterial bloom problems in Australian waters: risks and impacts on human health [J]. *Phycologia*, 2001, 40 ( 3 ) : 228~233  
[4] State Environmental Protection Administration of China( 国家环境保护总局 ). *Environmental quality standard for surface water* ( 地表水环境质量标准 ) [S]. GB3838-2002. 2002-06-01  
[5] Chen Lin ( 陈琳 ), Du Yingxun ( 杜瑛 ) and Lei Lecheng ( 雷乐成 ). Kinetics of p-chlorophenol wastewater treatment by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation[J]. *Environ Sci* ( 环境科学 ), 2003, 24 ( 5 ) : 106~109

- [6] Lopez A, Bozzi A, Mascolo G, et al. Kinetic investigation on UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2003, 156 (2): 121~126
- [7] Colonna G M, Caronna T and Marcandalli B. Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide[J]. *Dyes Pigm*, 1999, 41 (3): 211~220
- [8] Lawton L A, Edwardas C and Codd G A. Extraction and high-performance liquid chromatographic method for the determination of microcystins in raw and treated waters[J]. *Analyst*, 1994, 119 (10): 1525~1529
- [9] Arántegui J, Prado J, Chamarro E, et al. Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide[J]. *J Photochem Photobiol A*, 1995, 88 (1): 65~74
- [10] Buxton G V and Elliot A J. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions[J]. *Radiat Phys Chem*, 1986, 27(3): 241~243
- [11] Weinstein J, Benon H J and Bielski H J. Kinetics of the interaction of HO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals with hydrogen peroxide. The Haber-Weiss reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 1979, 101(1): 58~62
- [12] Koppenol W H, Bulter J and Van Leeuwen J W L. The Haber-Weiss cycle[J]. *Photochem Photobiol*, 1978, 28(4/5): 655~660
- [13] Mohey El-Dein A, Libra J A and Wiesmann U. Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye reaction Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation [J]. *Chemosphere*, 2003, 52 (6): 1069~1077
- [14] Schested K, Rasmussen O L and Fricke H. Rate constants of OH with HO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> from hydrogen peroxide formation in pulse-irradiated oxygenated water[J]. *J Phys Chem*, 1968, 72(2): 626~631
- [15] Draganic Z D, Negron-mendoza A, Sehested K, et al. Radiolysis of aqueous solutions of ammonium bicarbonate over a large dose range[J]. *Radiat Phys, Chem*, 1991, 38(3): 317~321
- [16] Crittenden J C, Hu S, Hand D W, et al. A kinetic model for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process in a completely mixed batch reactor[J]. *Water Res*, 1999, 33(10): 2315~2328
- [17] Haag W R and Yao C C. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(2): 1005~1013
- [18] Kochany J and Bolton J R. Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. measurement of the primary rate constants for reaction of •OH radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(2): 262~265

## Kinetic model of MC-LR degradation through UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processing

QIAO Rui-ping, QI Xin-hua, LI Nan, ZHUANG Yuan-yi, WANG Qi-shan

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** The paper aims to present a kinetic model for MC-LR degradation by processing UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> developed by the authors to predict the microcystins destruction in drinking water supply. The degradation process of MC-LR by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> actually include the known elementary chemical and photochemical reactions, in which there exist synergetic effects between UV photolysis and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. In order to develop the model, the degradation process has to be divided into three sections, that is, UV photolysis, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and hydroxyl radical oxidation. The hydroxyl radical generated from the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under the UV irradiation is responsible for the synergetic effect. The concentration of hydroxyl radical and the observed rate constant can be deduced by using the steady-state approximation in the hydroxyl radical oxidation in accordance with a series of reactions initiated by hydroxyl radicals. And, then, the effect of UV light intensity, the dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the concentration of carbonate and bicarbonate anion on the observed rate constant can be analyzed in detail. With the amount of hydroxyl radical increased and the UV photolysis action enhanced, the UV light intensity will in turn strengthened, which can then help to improve the degradation markedly to some extent. However, the UV light intensity does not enhanced in direct proportion to the degradation rate of MC-LR. At lower range of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage, the degradation of MC-LR seems to get improved significantly with the increase of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nevertheless, the degradation of MC-LR tended to get retarded obviously with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> increased to a larger dosage due to the hydroxyl radical scavenged by the ions and radicals in the solution. The concentration of carbonate and bicarbonate anion generated in the solution tends to increase along with the degradation process, which would inhibit the degradation of MC-LR due to the scavenging effect to hydroxyl radical. And, finally, a simplified kinetic model for the degradation of MC-LR with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is described, which can help to better understand for MC-LR degradation.

**Key words:** environmental engineering; microcystins; kinetic model; degradation; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system

**CLC number:** X52 **Document code:** A

**Article ID:** 1009-6094(2005)03-0033-04