

Treatment Process of Microcystin in Drinking Water

Siqi Shi, Jianhua Li

College of Environment Science and Engineer, Tongji University, Shanghai
Email: chiqingyinhe@163.com

Received: Mar. 28th, 2020; accepted: Apr. 22nd, 2020; published: Apr. 29th, 2020

Abstract

The eutrophication has led to the increasing popularity of freshwater cyanobacteria blooms. The concentration of algae toxin in water increases rapidly with the proliferation of cyanobacteria. Microcystin (MCs) is a strong hepatotoxin and has carcinogenicity, which attracted widespread attention. In this article, author mainly introduced the research on the removal of intracellular and extracellular (lysed) algal toxins, introduced the process of removal of algal toxins from three aspects of physical methods, chemistry, and biology. This passage also summarizes the current treatment process simply and introduces the outlook.

Keywords

Algal Toxins, Microcystin, Degradation, Intracellularalgal Toxins, Extracellular (Lysed) Algal Toxins

饮用水中微囊藻毒素处理工艺

石思琦, 李建华

同济大学环境科学与工程学院, 上海
Email: chiqingyinhe@163.com

收稿日期: 2020年3月28日; 录用日期: 2020年4月22日; 发布日期: 2020年4月29日

摘要

水体富营养化导致淡水蓝藻水华爆发日趋普遍。水体中藻毒素含量随蓝藻的大量增殖而快速升高, 其中微囊藻毒素(MCs)是强烈的肝毒素, 具有致癌性而引起广泛关注。文中主要介绍了去除胞内和胞外(溶解)藻毒素的相关研究, 从物理方法、化学、生物三个方面介绍藻毒素去除工艺, 并对目前的处理工艺进行

简单的归纳和展望。

关键词

藻毒素, 微囊藻毒素, 降解, 胞外藻毒素, 胞内藻毒素

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 藻毒素的介绍

据联合国环境规划署的调查, 全球 30%~40% 的湖泊和水库遭受了富营养化的影响[1]。水体富营养化导致淡水蓝藻水华爆发日趋普遍。蓝藻水华带来的主要危害是在有毒蓝藻细胞破裂后向水体中释放多种不同类型的藻毒素。淡水中引起水华的藻类主要是蓝藻门的微囊藻属、鱼腥藻属、束丝藻属和颤藻属。它们都能产生藻毒素, 其中分布广、危害大的是微囊藻毒素(Microcystins, 以下简称 MC) [2]。历史上因为藻毒素发生的重大事件有很多, 其中最为严重的一件是 1996 年巴西 Carurau 透析中心的致命 MC 中毒事件。该事件中经确认有 52 人因为 MC 污染了肾透析水而造成死亡[3]。

微囊藻毒素是一类含有环状七肽结构的毒性物质, 其分子结构[4]如图 1 所示微囊藻毒素的一般结构为 D-丙氨酸-L-X-赤-β-甲基 D-异天冬氨酸-L-Z-Adda-D-异谷氨酸-N-甲基脱氢丙氨酸, 相对分子质量 1000 左右。MCs 肽支链 Adda (3-氨基-9-甲氧基-2, 6, 8-三甲基-10-苯基-4, 6-癸二烯酸)是藻毒素表达生理活性所必需的主要结构[5]。MC 具有多种同分异构体, 其中最普遍的是 MC-LR、MC-RR、MC-YR (L、R、Y 分别代表亮氨酸、精氨酸和酪氨酸)。以 MC-LR 生理毒性最为显著, 是目前研究最多的一种微囊藻毒素。比如, 太湖地区水体中分布的藻毒素以 MC-LR 为主, 含少量 MC-RR 和 MC-YR, 一年中 7~8 月蓝藻爆发期后, 太湖中藻毒素浓度逐渐升高, 9 月达到最高值[6]。由于蓝藻毒素具有肝毒性、神经毒性、基因毒性、胚胎毒性和致癌性[7]。因此饮用水中藻毒素的残留会为人类带来严重的健康风险。传统的净水技术对藻毒素去除效率不高, 难以达到世界卫生组织(WHO)及中国规定的饮用水中藻毒素含量标准 (MC-LR \leq 1.0 $\mu\text{g/L}$) (GB 5749-2006, 2006; WHO, 2011), 因此寻找高效的藻毒素去除方法已经成为当前迫切需要解决的问题。

2. 藻毒素的产生与释放

水中存在少量蓝藻时, 释放出的藻毒素含量较低, 对生物没有明显的毒害作用。当水体富营养化程度加剧, 导致水华爆发, 藻毒素含量随蓝藻的大量增殖而快速升高, 并在蓝藻生长对数期达到最大, 此时藻毒素对生物的健康具有较大威胁。蓝藻毒素通常存在于藻细胞内部, 在藻类死亡细胞解体后释放进入水中, 因此对于富营养化水体而言, 藻毒素的去除主要包括两部分, 即去除胞内藻毒素(除藻)和去除胞外(溶解)藻毒素[7]。

3. 除藻工艺(胞内藻毒素)

去除胞内藻毒素简称除藻工艺, 文中主要通过物理、化学、生物方法进行介绍(如表 1)。

3.1. 物理方法

研究表明, 浮游藻类直径一般为 1~500 μm [8]。Gijssbertsen 等利用孔径为 30 μm 的微滤膜(截留分子质

量为 100 ku)进行藻细胞的去除试验, 结果表明该微滤膜对藻细胞的去除率 > 98%, 对藻细胞的破坏率 < 2% [9]。因此水厂可根据水源藻类的类型选择合适孔径的滤膜, 通过微滤来去除水体中的藻细胞, 且不会破坏藻细胞和释放藻毒素。但运营成本昂贵, 技术要求高。

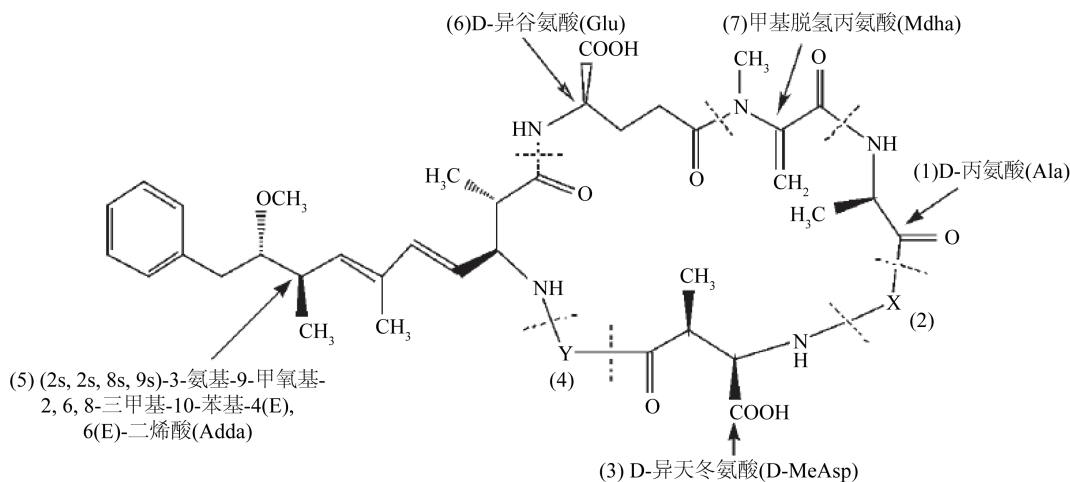


Figure 1. General chemical structure of microcystins
图 1. 微囊藻毒素(MCs)的结构通式

Table 1. Comparison of intracellular algal toxins removal processes
表 1. 除藻工艺方法比较

除藻工艺	方法名称	优缺点
物理方法	膜滤法	选择合适孔径的滤膜去除率高, 破坏率低, 但运营成本昂贵, 技术要求高。
	慢滤池	去除率早期高, 后期下降, 且占地面积大, 运行周期长。
	超声波改进除藻率	实验室运行对促进除藻率有效, 但需严格控制条件, 实际应用仍需时间。
化学方法	预氯化	去除率高, 但会产生有害卤代物
	预氧化	高锰酸钾复合药剂去除效果比预氯化好, 但会导致出水色度和锰含量超标; 而臭氧预氧化则会大量消耗臭氧, 不适合藻类高发期预氧化。
	混凝工艺	混凝剂选择不当反而导致破坏藻细胞而溶解性微囊藻毒素的浓度, 需筛选出还是的混凝剂投入应用。
生物方法	微生物作用或促进食藻生物繁殖	效果耗时较长, 具体的除藻机理和反应中间产物不明确, 实际应用仍然存在很多问题。

Grutzmacher 等研究表明, 慢滤池对藻细胞有明显的去除效果, 且滤池内的微生物对胞外藻毒素也有一定的去除效果。滤池的运行周期一般为 2~3 个月, 与藻类暴发持续时间较接近。在用活的蓝藻细胞进行试验时, 最初几天对其去除率 > 85%, 但当滤池截留的藻细胞大量消亡时, 胞外毒素的浓度相对增大, 且对藻细胞的去除率降至 60% 以下[10]。但采用慢滤池的方法除藻应在藻细胞大量死亡之前停止使用。此外, 该工艺还存在运行周期结束后需表面刮砂和占地大的问题。

有学者研究了超声波对去除藻类的效果。实验室结果表明, 与直接凝固相比, 在 40 kHz 和 60 W 下 15 秒的超声处理可以改善藻类凝固去除率 12.4%。但当增加超过 60 W 的超声波功率会产生负面结果。

超声辐射对于藻类去除是有效的。但是, 由于技术的某些限制, 实际应用仍然需要时间[11]。

3.2. 化学方法

目前水厂一般采用预氯化杀灭水中的藻细胞并去除部分溶解性藻毒素, 很好地解决了后续处理构筑物藻类滋生的问题; 但氯会与水中有机物作用生成多种有害卤代物, 且藻细胞易被氧化破裂释放藻毒素、臭味物质和 THMs (三卤甲烷) 前致物。

石颖、马军等学者的研究表明相同投量的高锰酸钾复合药剂(PPC)预氧化的沉后水除藻率比预氯化高 14%, 并显著降低了滤后水的 UV254 和 THMs 前致物[12]。此外高锰酸钾还能有效去除水中的臭味物质, 但使用不当时可能导致出水色度和锰含量超标。臭氧也是一种常用的预氧化剂, 其在杀灭藻细胞的同时还存在藻毒素释放以及与其他有机物竞争氧化而大幅增加臭氧消耗的问题, 所以在藻类高发期臭氧预氧化不是最佳选择[8]。

混凝工艺一般不能去除胞外溶解性藻毒素(去除率通常小于 20%), 反而在搅拌过程中可能破坏藻细胞而增大胞外微囊藻毒素的浓度。但 Chow 等的研究结果表明, 以三氯化铁为絮凝剂去除藻细胞既不会导致细胞破裂, 也不会增加水体中微囊藻毒素的浓度[13]。可见, 选择混凝法除藻时, 合适混凝剂的选择, 对藻毒素的去除效率至关重要。

3.3. 生物方法

水体和底泥中的某些微生物能够释放对藻类有害的物质或者促进食藻生物繁殖, 从而杀灭水体中的藻类[14] [15], 微生物除藻对水体生态环境影响较小, 但是达到效果耗时较长, 目前微生物除藻的研究并不透彻, 其具体的除藻机理和反应中间产物都不明确, 实际应用仍然存在很多问题。

4. 去除溶解性藻毒素

去除溶解性藻毒素工艺方法比较如下表 2。

Table 2. Comparison of extracellular algal toxins removal processes

表 2. 去除溶解性藻毒素工艺方法比较

去除溶解性藻毒素	方法名称	优缺点
物理方法	吸附法	传统吸附剂吸附效果不稳定, 影响吸附效果的因素多, 研究新型吸附剂可提高吸附效率和减少对环境的副作用。
	膜滤法	具有良好的藻毒素去除效果, 但成本昂贵, 技术要求高, 系统运行不稳定。
化学方法	化学试剂氧化法	常见的净水工艺选择的氧化剂会产生有毒的代谢产物, 高级氧化技术对去除溶解性藻毒素具有较好的应用前景。
	光降解	实验室中降解效率良好, 实际投入使用还需对催化剂进行改性, 以提高藻毒素的降解效率。
	光降解-氧化联用	依次使用 UV 和臭氧(UV/O ₃)在降解和解毒微囊藻毒素-LR 方面表现出比臭氧和紫外线的单一或综合应用更好的性能, 同时降低了臭氧的使用剂量。
生物方法	微生物降解	菌种的筛选和培养是提高其降解效率的关键。

4.1. 物理方法

4.1.1. 物理吸附

活性炭是以煤、木材和果壳等富含碳的有机材料为原料, 经过炭化、活化和后期处理等过程得到的

物质, 其巨大的比表面积和复杂而发达的孔隙结构决定了活性炭极佳的吸附能力。根据粒径、比表面积和形态等, 可将活性炭分为颗粒活性炭(Granular Activated Carbon, GAC)、粉末活性炭(Powdered Activated Carbon, PAC)和纤维活性炭(Activated Carbon Fiber, ACF)。根据国内外学者的研究效果可看出, 纤维活性炭具有更大的比表面积和更为丰富的孔隙系统, 同时使用形式具有多样性, 因此吸附效果最高, 可达 99% [16]。粉末活性炭一般在 80% 以上, 甚至可以达到 90%, 但通常需要很大的投加量, 不利于污水处理厂的后续处理工作, 在实际应用方面存在争议[17] [18]。而颗粒活性炭效果一般只达到 70% 以上, 需要较长的接触时间, 去除效果不稳定。同时 GAC 柱表面覆盖的细菌会降低对藻毒素的去除能力[19]。

影响活性炭对藻毒素吸附能力的因素很多, 如水体 pH、天然有机物(Natural Organic Matter, NOM)的含量、活性炭表面的氧化物浓度等。水体 pH 可以改变藻毒素和活性炭表面的带电性, 进而影响两者间的静电吸附作用。高 pH 环境通常不利于活性炭的吸附作用, 此时活性炭表面带负电荷的离子数目增加, 而藻毒素在高碱环境中同样呈负电性, 阻碍了吸附作用。NOM 被认为是影响活性炭吸附能力的主要因素, 活性炭对于藻毒素的吸附过程是物理作用, 不存在特异性和选择性, 水体中的 NOM 与藻毒素分子间存在竞争吸附, 且 NOM 的疏水性高于藻毒素分子, 更易于被活性炭吸附, 从而大大降低了活性炭对藻毒素的吸附效率[7]。

也有学者致力于新型吸附剂的研究, 探究出比活性炭具有更好的藻毒素去除效果的吸附剂。如有学者选择氧化石墨烯, 石墨粉未经化学氧化处理后得到的产物氧化石墨烯具有较高的比表面积和丰富的表面官能团, 在反应条件相同的情况下, GO 对 MC-LR 和 MC-RR 的吸附能力分别 1.7 和 1.87 mg/g, 高于市售颗粒活性炭的 1.4 和 1.03 mg/g。此外, 相比于活性炭, 经反复吸附和解吸后, GO 对于藻毒素的吸附能力没有明显丧失, 可以持续使用[20]。也有学者选择天然粘土中提取的纳米硅酸盐类物质(Nanosilicate Platelet, NSP)吸附 MC-LR, 在适当条件下, 其吸附效率可以达到 99%, 相比于其他吸附剂, NSP 的优势在于其在吸附藻毒素的同时可以有效抑制水体中微囊藻类的生长, 并且对环境产生的副作用更小[21]。

4.1.2. 膜滤法

以压力驱动过的滤膜技术是去除藻毒素的另一种物理方法, 包括反渗透(Reverse Osmosis, RO)、纳滤(Nanofiltration, NF)、超滤(Ultrafiltration, UF)和微滤(Microfiltration, MF) 4 种技术。随着滤膜孔径的减少, 对水中微囊藻毒素的去除效果也逐渐增加[22] [23] [24]。膜滤法虽然具有良好的藻毒素去除效果, 但成本昂贵, 技术要求高, 系统运行不稳定, 目前只有少数国家的污水处理厂在使用。膜滤法的另一个局限在于对分离得到的藻毒素的保存问题, 如果不能妥善处理, 很容易造成藻毒素的二次污染。

4.2. 化学方法

4.2.1. 化学试剂氧化法

化学试剂氧化法主要包括氯化氧化法、臭氧氧化法、高锰酸钾氧化法和 Fenton 试剂氧化法。高锰酸钾氧化法和氯化氧化法是常见的净水工艺, 在去除污水中杂质的同时也可以有效去除藻毒素类物质[25] [26], 但其副作用也相当明显, 氯化氧化法容易与水中有机物反应生成致癌物质, 而高锰酸钾法处理后水的浊度和锰含量都呈现偏高水平。高级氧化技术, 如臭氧氧化法和 Fenton 试剂氧化法, 对藻毒素和环境激素等微量有害物质有着良好的去除效果[27] [28] [29], 且中间产物大多无毒性, 对水质影响较小, 具有极佳的应用前景。臭氧与 UV 连用可增强对藻毒素的去除效果, 而 Fenton 的去除效率与 F^{2+} 用量密切相关。

4.2.2. 光降解

有机物在光照下, 通过自由基的作用先转化为小分子中间产物, 进而变为气体和无机物的过程被称

为光降解。由于具有高效的降解效率以及降解产物的低毒和无毒性,使得光降解被认为是极有应用前景的一种藻毒素降解方法。

Vilela 等(2012)用涂有 TiO_2 的平板玻璃反应器在太阳光下进行了 MC-LR 的降解实验,结果表明,在太阳光持续照射 150 min 后,溶液中 MC-LR 的含量降至 WHO 规定的安全浓度以下[30]。

光照中紫外光的波长能够显著影响藻毒素的光降解效率, Mazur-Marzec 等(2006)比较了节球藻毒素的粗提物溶液在 3 种不同光照条件下的降解速率,结果表明,NOD 的含量在可见光条件下没有明显变化,在 UV-A 照射 24 h 后有不明显的下降,但在之后保持不变,而在 UV-B 照射 24 h 后 NOD 含量有明显下降,48 h 后减少为原来的 1/4 [31]。

基于光降解的前景性良好,目前很多学者致力于添加光催化剂、对光催化剂进行改性、掺杂元素等 [32] [33] [34]方法,以提高藻毒素的降解效率。

4.2.3. 光降解 - 氧化联用

国内学者探究了 UV/O₃ 对 MC-LR 降解和解毒的有效性,并与其他三种处理工艺(O₃, UV, UV + O₃)进行了比较。根据结果,依次使用 UV 和臭氧(UV/O₃)在降解和解毒微囊藻毒素-LR 方面表现出比臭氧和紫外线的单一或综合应用更好的性能,同时降低了臭氧的使用剂量[27]。

4.3. 生物方法

生物降解藻毒素简单、安全、成本低、对环境影响较小。藻毒素的生物降解主要依赖于微生物的作用,微生物能够破坏蓝藻肝毒素结构中 Adda 基团的共轭双键,使环状结构转化成线性结构,进一步降解成短肽,从而使藻毒素毒性降低或消失。水体和底泥中的自然微生物群具有降解藻毒素的能力。

有学者于 2009 年就格丹斯克海峡中自然微生物和人工合成培养的微生物对节球藻毒素的降解效率进行了比较,结果显示,人工培养的细菌并不能有效去除节球藻毒素,而自然微生物群落则可在 5~7 d 内完全去除溶液中的节球藻毒素[35]。Ramani 等(2012)则从佛罗里达奥基乔比湖采集水样作为 MC-LR 的培养液,加入 DC7 和 DC8 的混合菌群进行培养,20 d 后观察发现超过 74% 的 MC-LR 被降解[36]。也有学者成功分离出一种苍白杆菌属的溶藻类细菌 FDT5,该细菌在经过人工驯化后,表现出强力的藻毒素去除特性,并且能够有效抑制水体中微囊藻的生长。

由上述研究可以看出,水体和底泥中的自然微生物群具有降解藻毒素的能力。提高微生物降解速率的关键在于菌种的筛选。但是富营养化水体及其沉积物通常处于缺氧或厌氧状态,因此探究微生物在厌氧条件下对藻毒素的降解具有更重要的现实意义。此外,微生物降解时间一般较长,实际水厂应用中时间成本较高。

5. 结论与展望

综上,除藻工艺和去除溶解性藻毒素均可通过物理、化学、生物方法除去。其中除藻工艺物理方法主要过滤和沉淀方式除藻,利用超声等途径改善除藻率,化学方法可通过添加药剂预氧化增加除藻率,而混凝工艺中选择合适混凝剂,对藻毒素的去除效率至关重要;而生物方法耗时长,具体的除藻机理和反应中间产物尚不明确。去除溶解性藻毒素工艺,可通过选择良好的吸附剂吸附和膜率法去除溶解性藻毒素,化学途径可通过化学试剂氧化、光降解去除,生物方法也主要通过微生物的降解途径去除溶解性藻毒素,但菌种的筛选和培养是提高其降解效率的关键。

现有污水处理厂常用的混凝沉降、砂滤、氯化氧化等工艺主要用于对含藻水体中藻类的去除[7],对于水体中的溶解性藻毒素虽然具有一定的去除效果,但其自身所具有的局限性,如产生有毒副产物、去除效率不高等原因决定了它们都不是处理饮用水来源中藻毒素的最佳选择。一些清洁、高效、安全的藻

毒素去除新技术, 如臭氧氧化法、光催化降解法、超声波技术等对反应条件要求较高, 能耗较大, 且目前主要处于实验室研究阶段或小型水体实验阶段。对于单一处理技术而言, 新兴的净水工艺, 如高级氧化技术等, 由于高效率、污染小等优势, 得到了普遍关注, 但如何处理上述技术在实际运作中的不稳定性, 降低反应的成本和能耗, 探究最佳反应条件是新兴净水工艺亟待解决的问题。此外两种或多种降解方法联用, 也是降解水中藻毒素的一种新型途径。

参考文献

- [1] 苏雅玲, 邓一荣. 富营养化湖泊中微囊藻毒素及其控制去除技术[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(6): 62-66, 84.
- [2] 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.
- [3] 谢平. 微囊藻毒素对人类健康影响相关研究的回顾[J]. 湖泊科学, 2009, 21(5): 603-613.
- [4] Botes, D.P., Viljoen, C.C., Kruger, H., *et al.* (1982) Configuration Assignments of the Amino Acid Residues and the Presence of N-methyldehydroalanine in Toxins from the Blue-Green Alga, *Microcystis aeruginosa*. *Toxicon*, **20**, 1037-1042. [https://doi.org/10.1016/0041-0101\(82\)90105-2](https://doi.org/10.1016/0041-0101(82)90105-2)
- [5] Hirooka, E.Y., Pinotti, M.H.P., Tsutsumi, T., *et al.* (1999) Survey of Microcystins in Water between 1995 and 1996 in Paran, Brazil Using ELISA. *Natural Toxins*, **7**, 103-109. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-7189\(199905/06\)7:3<103::AID-NT47>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-7189(199905/06)7:3<103::AID-NT47>3.0.CO;2-D)
- [6] 王靖国, 邹华, 张强, 等. 太湖微囊藻毒素的时空分布特征[J]. 环境科学研究, 2014, 27(7): 696-703.
- [7] 江敏, 王婧, 许慧. 蓝藻毒素去除方法研究进展[J]. 生态学杂志, 2014, 33(12): 3455-3462.
- [8] 黎雷, 高乃云, 殷娣娣, 等. 控制饮用水原水中藻类、藻毒素的水厂处理工艺[J]. 中国给水排水, 2008, 24(6): 20-24
- [9] Gijsbertsen-Abrahamse, A.J., Schmidt, W., Chorus, I., *et al.* (2006) Removal of Cyanotoxins by Ultrafiltration and Nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, **276**, 252-259. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.09.053>
- [10] Grützmacher, G., Böttcher, G., Chorus, I., *et al.* (2002) Removal of Microcystins by Slow Sand Filtration. *Environmental Toxicology*, **17**, 386-394. <https://doi.org/10.1002/tox.10062>
- [11] Heng, L., *et al.* (2009) Algae Removal by Ultrasonic Irradiation-Coagulation. *Desalination*, **239**, 191-197. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.12.035>
- [12] 石颖, 马军, 蔡伟民, 李圭白. 湖泊、水库水的强化混凝除藻的试验研究[J]. 环境科学学报, 2001(2): 251-253.
- [13] Chow, C.W.K., House, J., Velzeboer, R.M.A., *et al.* (1998) The Effect of Ferric Chloride Flocculation on Cyanobacterial Cells. *Water Research*, **32**, 808-814. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00276-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00276-5)
- [14] 熊建功, 邵承斌. 饮用水中藻类及藻毒素去除技术进展[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2012, 29(8): 83-87.
- [15] 程红, 王洪兴, 贾秀粉, 张俊辉. 富营养化水体的生物控藻技术概述[J]. 农业环境与发展, 2011, 28(3): 50-52.
- [16] Pyo, D. and Moon, D. (2005) Adsorption of Microcystin LR by Activated Carbon Fibers. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **26**, 2089-2092. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2005.26.12.2089>
- [17] Ho, L., Lambling, P., Bustamante, H., *et al.* (2011) Application of Powdered Activated Carbon for the Adsorption of Cylindrospermopsin and Microcystin Toxins from Drinking Water Supplies. *Water Research*, **45**, 2954-2964. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.014>
- [18] Drogui, P., Daghri, R., Simard, M.C., *et al.* (2012) Removal of Microcystin-LR from Spiked Water Using Either Activated Carbon or Anthracite as Filter Material. *Environmental Technology*, **33**, 381-391. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.575186>
- [19] Wang, H., Ho, L., Lewis, D.M., *et al.* (2007) Discriminating and Assessing Adsorption and Biodegradation Removal Mechanisms during Granular Activated Carbon Filtration of Microcystin Toxins. *Water Research*, **41**, 4262-4270. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.057>
- [20] Pavagadhi, S., Tang, A.L., Sathishkumar, M., *et al.* (2013) Removal of Microcystin-LR and Microcystin-RR by Graphene Oxide: Adsorption and Kinetic Experiments. *Water Research*, **47**, 4621-4629. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.033>
- [21] Chang, S.C., Li, C.H., Lin, J.J., *et al.* (2014) Effective Removal of *Microcystis aeruginosa*, and Microcystin-LR Using Nanosilicate Platelets. *Chemosphere*, **99**, 49. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.036>
- [22] 赵勇, 李伟英, 张明, 等. 超滤膜对水中微囊藻毒素去除机理及影响因素研究[J]. 工业水处理, 2010, 30(4): 26-29.

- [23] Neumann, U. and Weckesser, J. (2015) Elimination of Microcystin Peptide Toxins from Water by Reverse Osmosis. *Environmental Toxicology*, **13**, 143-148. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2256\(1998\)13:2<143::AID-TOX5>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2256(1998)13:2<143::AID-TOX5>3.0.CO;2-7)
- [24] Teixeira, M.R. and Rosa, M.J. (2005) Microcystins Removal by Nanofiltration Membranes. *Separation & Purification Technology*, **46**, 192-201. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.05.013>
- [25] Hitzfeld, B.C., Höger, S.J. and Dietrich, D.R. (2000) Cyanobacterial Toxins: Removal during Drinking Water Treatment, and Human Risk Assessment. *Environmental Health Perspectives*, **108**, 113-122. <https://doi.org/10.1289/ehp.00108s1113>
- [26] Liang, S., Li, X. and Yang, Y.L. (2010) Effect and Mechanism of Microcystin Removal by Potassium Permanganate Loaded Zeolite. *Advanced Materials Research*, **113-116**, 521-524. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.113-116.521>
- [27] Liu, X., Chen, Z., Zhou, N., *et al.* (2010) Degradation and Detoxification of Microcystin-LR in Drinking Water by Sequential Use of UV and Ozone. *Journal of Environmental Sciences*, **22**, 1897. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60336-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60336-3)
- [28] Gajdek, P., Lechowski, Z., Bochnia, T., *et al.* (2001) Decomposition of Microcystin-LR by Fenton Oxidation. *Toxicon*, **39**, 1575-1578. [https://doi.org/10.1016/S0041-0101\(01\)00139-8](https://doi.org/10.1016/S0041-0101(01)00139-8)
- [29] Bandala, E.R., Martínez, D., Martínez, E., *et al.* (2004) Degradation of Microcystin-LR Toxin by Fenton and Photo-Fenton Processes. *Toxicon*, **43**, 829. <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2004.03.013>
- [30] Vilela, W.F.D., Minillo, A., Rocha, O., *et al.* (2012) Degradation of [D-Leu]-Microcystin-LR by Solar Heterogeneous Photocatalysis (TiO₂). *Solar Energy*, **86**, 2746-2752. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.06.012>
- [31] Mazur-Marzec, H., Meriluoto, J. and Pliński, M. (2006) The Degradation of the Cyanobacterial Hepatotoxin Nodularin (NOD) by UV Radiation. *Chemosphere*, **65**, 1388-1395. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.072>
- [32] Nakata, K. and Fujishima, A. (2012) TiO₂, Photocatalysis: Design and Applications. *Journal of Photochemistry & Photobiology C Photochemistry Reviews*, **13**, 169-189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
- [33] Zhang, G., Yong, C.Z., Nadagouda, M., *et al.* (2014) Visible Light-Sensitized S, N and C Co-Doped Polymorphic TiO₂ for Photocatalytic Destruction of Microcystin-LR. *Applied Catalysis B Environmental*, **144**, 614-621. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.058>
- [34] Pelaez, M., Cruz, A.A.D.L., Stathatos, E., *et al.* (2009) Visible Light-Activated N-F-Codoped TiO₂ Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Microcystin-LR in Water. *Catalysis Today*, **144**, 19-25. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.022>
- [35] Mazurmarzec, H., Toruńska, A., Błońska, M.J., *et al.* (2009) Biodegradation of Nodularin and Effects of the Toxin on Bacterial Isolates from the Gulf of Gdansk. *Water Research*, **43**, 2801-2810. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.042>
- [36] Valeria, A.M., Ricardo, E.J., Stephan, P., *et al.* (2006) Degradation of Microcystin-RR by *Sphingomonas*, sp. CBA4 Isolated from San Roque Reservoir (Córdoba-Argentina). *Biodegradation*, **17**, 447-455. <https://doi.org/10.1007/s10532-005-9015-9>