

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.11.032

果蔬清洗废水中乐果农药扫频超声波降解工艺优化*

马海乐 孙宝胜 何荣海 骆琳 王振斌

(江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013)

【摘要】 采用平板扫频超声波技术进行果蔬清洗废水中乐果农药降解研究,研究了超声波频率、定/扫频模式、处理体积、处理时间以及频率组合对水溶液中低浓度农药乐果降解的影响,探讨超声处理的自由基作用机理。结果表明,平板扫频模式超声波对乐果的降解效果优于定频模式,双板对振的效果优于单板超声。超声波降解处理系统较好的工作参数为:频率 68 kHz、功率 80 W(对应的处理体积为 8 L)、扫频周期 100 ms、频率组合 68 kHz 与 68 kHz,初始质量浓度为 3 mg/L 的乐果溶液 180 min 降解率达到 71%。利用超声波处理乐果溶液,存在因超声波超声的自由基引起降解的因素。

关键词: 果蔬清洗废水 乐果农药 超声波 降解 扫频 工艺优化

中图分类号: X505; S482.3*3 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2012)11-0169-05

Process Optimization of Dimethoate Pesticide Degradation
by Ultrasound in Aqueous Solution

Ma Haile Sun Baosheng He Ronghai Luo Lin Wang Zhenbin

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract

Using flat sweeping frequency ultrasonic technology, degradation of dimethoate in aqueous solution under ultrasonic field at different ultrasonic frequencies, fixed/sweeping modes, radiate solution volumes, radiate time were investigated. Radical mechanism under ultrasonic field was studied. The results showed that degradation efficiency at sweeping frequency ultrasound mode was proved to be superior to that at fixed mode, and the efficiency of double ultrasonic plats was better than the simple plat. The better treatment system of ultrasonic degradation operating parameters were frequency 68 kHz, power 80 W (corresponding to the processing volume of 8 L), sweeping period 100 ms, frequency combination of 68 kHz with 68 kHz, radiate time 180 min. Under these conditions, the degradation rate of dimethoate with initial concentration 3 mg/L reached 71%. Mechanism study results indicated that the degradation of dimethoate in aqueous solution by ultrasonic was partly caused by free radical oxidation.

Key words Wastewater from fruit and vegetable cleaning, Dimethoate pesticide, Ultrasound, Degradation, Sweeping frequency, Process optimization

引言

有机磷类农药使用在我国仍占有很大的份额^[1]。乐果是许可使用的一种有机磷农药,在果蔬生产中广泛使用,主要用于防治蚜虫和螨虫。由于

农药的大量不规范使用,产生了众多有机磷农药废水,果品蔬菜等农作物也常因为农残超标而导致人员中毒事件。

声化学降解有机物机理主要包括自由基氧化反应和局部高温高压裂解反应两种类型^[2],是一种清

收稿日期: 2011-11-02 修回日期: 2012-02-03

* 江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 马海乐,教授,博士生导师,主要从事农产品物理加工研究, E-mail: mhl@ujs.edu.cn

洁去除有毒害物质的技术,具有环保无二次污染的优点。近年来,越来越多的学者致力于超声波消除农药废水^[3-5]以及果蔬农药残留的研究^[6-8],取得了较好的效果。但是存在处理方法复杂^[9],超声波设备结构简单,处理模式单一等不足。市场上现有超声波设备以超声波清洗机和聚能式超声波设备为主,频率单一且固定,不能充分发挥超声波对有害物质的降解作用。因此,新型超声波设备研制以及使用越来越受到重视。

扫频超声波频率围绕中心值以特定周期和幅度变化,致使介质发生复杂的物理化学变化,产生能使目标物质降解的自由基和高温高压微环境,并且可对目标物质产生强烈的机械剪切作用。目前,扫频超声波降解有毒害物质方面的研究尚未见报道。本文利用自主设计的扫频多频超声波设备对含乐果农药果蔬清洗废水进行处理,通过改变频率大小、组合及定频扫频模式,以实现对有机磷农药乐果降解效果的增强。

1 材料与方法

1.1 试剂

乐果标准品,纯度 99.6%,农业部环境质量监督检验中心(天津);质量分数 40% 的乐果乳油,江苏腾龙生物科技有限公司;叔丁醇、磷酸等购自国药集团化学试剂有限公司;液相色谱所用试剂为色谱纯。

1.2 仪器与试验设备

分析仪器:岛津 LC-20AT 型高效液相色谱仪,日本岛津公司生产,色谱柱为 C₁₈ 反相柱(4.0 mm × 250 mm,填料孔径 5.0 μm,柱温 30℃)。

试验装置为江苏大学自主设计,无锡泛博生物工程有限公司制造。该装置配有 5 个不同频率(22、28、33、40 和 68 kHz)的超声波发生器及对应的 5 对可移动的超声波振板,同频率设有上、下两块振板,每个发生器均能发出扫频和定频 2 种模式的超声波,单台超声波发生器功率为 80 W,各参数可根据需要进行设定,具体结构如图 1 所示。

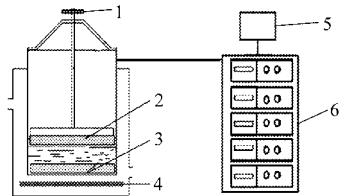


图 1 平板扫频超声波设备结构简图

Fig.1 Structural diagram of flat sweep ultrasonic equipment
1. 调节杆 2. 上振板 3. 下振板 4. 温控电阻 5. 计算机控制器
器 6. 超声波发生器

扫频指超声波的频率围绕中心频率在一定幅度

范围内上下波动,本设备频率线性增加的速率与线性下降的速率相等。定频指超声波的频率固定在中心值不变动。

1.3 乐果降解试验方法

1.3.1 无超声波下处理液温度对降解效果影响

将乐果乳油用蒸馏水配制成 3 mg/L 的溶液,取 4 L 溶液于反应装置内,溶液温度分别控制在 20、40、50、60 和 70℃,关闭超声波发生器,定时取水样测定,考察无超声波处理条件下乐果溶液在不同温度下的质量浓度变化情况。

1.3.2 定频模式下超声波频率对降解效果影响

在乐果农药初始质量浓度 3 mg/L、溶液初始温度 25℃、处理体积 4 L、超声波脉冲工作时间 600 s、间歇时间 5 s 的条件下,研究定频模式下超声波频率 22、28、33、40 和 68 kHz 对乐果超声波降解效果的影响。

1.3.3 定频模式下超声波处理体积对乐果降解效果影响

在乐果农药初始质量浓度 3 mg/L、溶液初始温度 25℃、超声波频率 68 kHz、超声波脉冲工作时间 600 s、间歇时间 5 s、处理时间 180 min 的条件下,研究定频模式下处理体积 4、6、8、10 和 12 L 对乐果超声波降解效果的影响。

1.3.4 定频模式下乐果初始质量浓度对降解效果影响

在溶液初始温度 25℃、处理体积 8 L、超声波频率 68 kHz、超声波脉冲工作时间 600 s、间歇时间 5 s 的条件下,研究乐果初始质量浓度 1.8、3.6 和 5.4 mg/L 对乐果超声波降解效果的影响。

1.3.5 扫频模式下扫频周期对降解效果影响

在乐果初始质量浓度 3 mg/L、处理体积 8 L、溶液初始温度 25℃、超声波脉冲工作时间 600 s、间歇时间 5 s、中心频率 68 kHz、扫频幅度 ±2 kHz 的条件下,研究扫频模式下超声波扫频周期 100、300、500、700 和 900 ms 对乐果超声波降解效果的影响。作为对照组同时测定 68 kHz 定频超声波处理效果。

1.3.6 扫频模式下双振板频率组合对乐果降解效果影响

在乐果初始质量浓度 3 mg/L、处理体积 16 L、溶液初始温度 25℃、下振板超声波频率 68 kHz、超声波脉冲工作时间 600 s、间歇时间 5 s 的条件下,考察双振板频率组合对乐果超声波降解效果的影响。上振板的频率依次为 22、28、33、40 和 68 kHz;扫频模式超声波振板的扫频幅度为 ±2 kHz,扫频周期为 100 ms。作为对照,进行 68 kHz 扫频模式单板超声波降解试验,单板处理体积 8 L。

1.4 乐果超声波降解机理方法

配制 5 种不同体积比叔丁醇的乐果溶液,乐果质量浓度为 3 mg/L,乐果溶液中叔丁醇体积比分别为 0、1.0、2.5、5.0 和 7.0 μL/L。加 8 L 水于反应器中,采用超声波下振板单板振动,置 5 个薄壁烧杯于超声波下振板上,烧杯内加入处理液并使内外液面持平,采用 68 kHz 扫频模式对液体进行处理,设定扫频幅度 ±2 kHz,扫频周期 100 ms,超声波脉冲冲工作时间 600 s、间歇时间 5 s,初始温度 25℃。

1.5 乐果质量浓度分析方法

水体中乐果采用高效液相色谱法测定^[10],外标法定量,由此计算乐果质量浓度,得出乐果降解率的计算公式为

$$A = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100\%$$

式中 C_o ——乐果初始质量浓度,mg/L
 C_t —— t 时刻乐果质量浓度,mg/L

液相色谱的流动相乙腈与水的体积比为 30:70,流速为 1 mL/min,乐果保留时间为 6.7 min 左右。以峰面积对质量浓度作图得工作曲线,在 0~20 mg/L 范围内,线性关系良好,回归方程为

$$y = 16\,332x - 1\,241.5 \quad (R^2 = 0.999\,7)$$

乐果标准曲线如图 2 所示,液相标准图谱如图 3 所示。

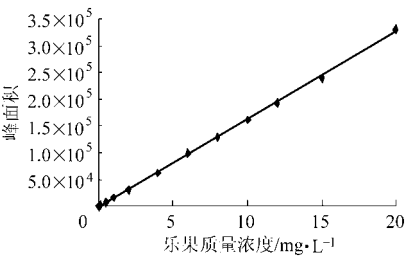


图 2 乐果标准曲线

Fig. 2 Standard curve of dimethoate

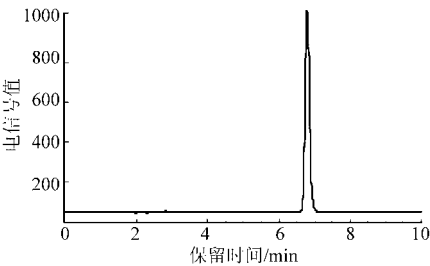


图 3 乐果标准图谱

Fig. 3 Standard chromatogram of dimethoate

2 结果与讨论

2.1 温度对乐果降解效果的影响

温度对乐果降解效果的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,不同温度环境下乐果质量浓度随时间变化差异很大。经过 5 h 后乐果在 20、40 和 50℃

温度条件下质量浓度几乎不发生变化;60℃ 条件下,溶液中乐果质量浓度有明显的降低,5 h 后质量浓度仅为初始浓度的 83.8%;溶液温度为 70℃ 时,乐果质量浓度随时间延长有更大变化,经过 1 h 其质量浓度就减少近 10%,5 h 后乐果质量浓度降低为初始质量浓度的 36%。高温的显著影响主要是因为乐果的熔点较低,在溶液温度超过其熔点后乐果的挥发作用增强,也有一部分乐果发生热解。因此,后续考察超声波对乐果超声降解效果的影响,整个降解过程将控制在 60℃ 以下。后续试验条件下结果表明,在处理体积 4~12 L 范围内,初始温度为 25℃ 的乐果溶液,最大温升为 21℃,即最高温度为 46℃,因此,乐果的降解可认为由超声波处理导致。

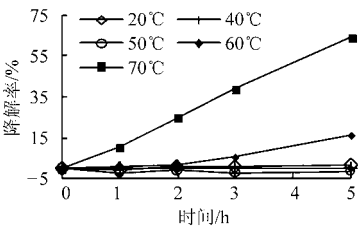


图 4 不同温度下的乐果降解率

Fig. 4 Degradation of dimethoate at different temperatures

2.2 超声波处理对乐果降解效果的影响

2.2.1 定频模式下超声波频率对降解效果的影响

超声波频率是超声波降解有机物的重要参数^[11]。定频模式下超声波频率对乐果降解效果的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着时间延长,5 个频率超声波的处理对乐果均有明显的降解效果,其中 68 kHz 效果最为显著,处理 180 min 后降解率达 34.8%;40 kHz 效果最低,仅为 10%;其他 3 个频率的超声波降解率为 16% 左右,并且随频率增大有小幅度的上升趋势。因此,68 kHz 的超声波更能有效降解乐果。

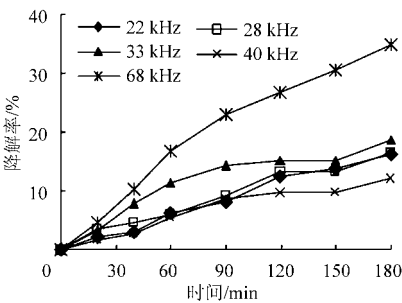


图 5 不同超声波频率的乐果降解率

Fig. 5 Influence of ultrasonic frequency on dimethoate degradation

2.2.2 定频模式下超声波处理体积对降解效果的影响

图 6 中显示了在不同处理体积下乐果的降解效果。可以看出,处理体积从 4 L 增到 8 L,乐果的降

解率从 36% 升高到 50% ;而当体积超过 8 L 时降解率快速下降,10 L 之后趋于稳定,当体积为 12 L 时降解率降至 34%,因此最佳处理体积为 8 L。在处理体积较少时,因液体层太薄,超声空化泡生成及成长不充分,对乐果的作用力变弱,声能无法得到充分利用;处理体积过大时,因超声能不足降解率下降。有研究表明很多物质的降解都存在一个最佳的输入功率和处理体积。Mohammed A Matouq 等研究超声波对敌匹硫磷农药溶液的降解^[3]时也存在一个最佳处理体积。高振鹏等在研究果汁中展青霉素的降解^[7]也发现存在最佳处理体积问题。本试验条件下,乐果溶液处理体积为 8 L 时,降解效果较好。

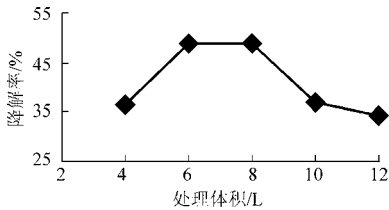


图 6 不同超声波处理体积的乐果降解率
Fig. 6 Influence of ultrasonic volume on dimethoate degradation

2.2.3 定频模式下初始质量浓度对降解效果的影响

乐果初始质量浓度对其降解效果的影响如图 7 所示。从图 7 可以看出,随着处理时间的延长,3 个质量浓度乐果的质量浓度均有明显的降低,绝对降解量随着质量浓度变大而增大。经过 240 min 超声波处理,1.8、3.6 和 5.4 mg/L 3 个质量浓度农药降解率分别为 65.8%、52.8% 和 51.6%。显然,质量浓度 1.8 mg/L 的乐果降解率最大,0 ~ 90 min 降解速率较快,90 min 后降解速率有所减慢主要由底物质量浓度过低导致;质量浓度由 3.6 mg/L 增大为 5.4 mg/L 时,降解率差别不大,仅略有降低。对于不同质量浓度的乐果溶液,超声波均能对其有效降解。

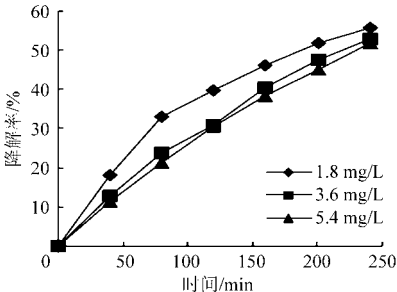


图 7 不同初始质量浓度的乐果降解率
Fig. 7 Influence of initial concentration on dimethoate degradation

2.2.4 扫频模式下扫频周期对降解效果的影响

有研究表明,扫频脉冲超声波对一些生物活性

物质提取有很好的辅助作用^[12],但用于物质降解的研究还较少。

图 8 显示了扫频模式下超声波扫频周期对乐果降解效果的影响。由图 8 可知,扫频模式超声波处理乐果降解效果明显优于定频模式。随扫描周期从 900 ms 到 100 ms 递减,降解效果呈现逐渐增强趋势,但从 300 ms 到 100 ms 时降解效果增强幅度变慢,已达到稳定状态,继续减小扫频周期对乐果降解增强作用不大。因此,扫频周期 100 ms 的超声波更有效降解乐果,经过 180 min 的超声波辐射处理,乐果降解率达 64%。

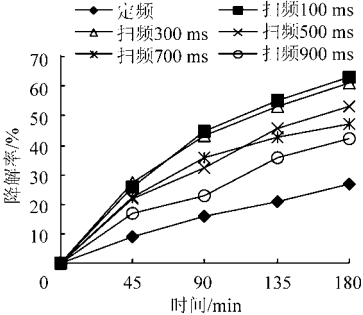


图 8 不同超声波扫频周期的乐果降解率
Fig. 8 Influence of ultrasonic radiate period on dimethoate degradation

2.2.5 扫频模式下双振板频率组合对降解效果的影响

据超声波研究理论证明,当两种或以上声波共同作用时水溶液发生复杂的物理变化,常表现为协同作用^[13]。扫频模式下双振板频率组合对乐果降解效果的影响如图 9 所示。

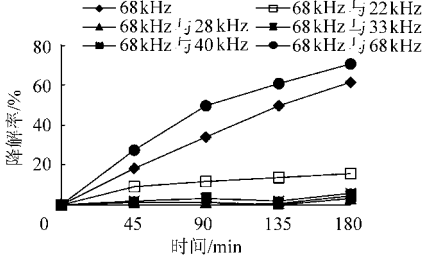


图 9 扫频模式下双振板频率组合对乐果降解率的影响
Fig. 9 Effect of frequency combination under sweep ultrasonic mode on dimethoate degradation

由图 9 可知,68 kHz 与 68 kHz 的组合效果最佳,显著优于对照组 68 kHz 的单频降解,180 min 后乐果降解率达到 71% ;与 22、28、33 和 40 kHz 4 个频率组合之后,效果反而不及 68 kHz 单频降解。进一步说明了乐果的分子结构对 68 kHz 这个超声波频率非常敏感,双板对振通过波波叠加形成的合成波形对乐果分子产生了更强的作用效果。

2.3 乐果超声波降解机理分析

根据空化理论,超声波对有机物的降解主要有

两种途径:高温高压裂解和自由基氧化^[13]。叔丁醇是一种有效的自由基清除剂^[14],能够消除超声波作用水体时产生的众多高活性粒子。本试验选择叔丁醇作为自由基清除剂,对乐果的降解机理进行初步探索,考察超声波降解乐果的反应是否以自由基反应为主,同时考察自由基清除剂对超声波降解效果的影响。

图 10 显示了超声波辐射 50 min 时不同体积比叔丁醇添加下的乐果降解情况。可以看出,反应 50 min 后,叔丁醇体积比从 0 $\mu\text{L/L}$ 到 5.0 $\mu\text{L/L}$,乐果的降解率下降明显,继续增加叔丁醇添加量,乐果降解抑制不再降低。5.0 $\mu\text{L/L}$ 的叔丁醇很好地消耗了与乐果反应的自由基,很大程度上抑制了乐果的降解,此时反应以热分解反应为主。

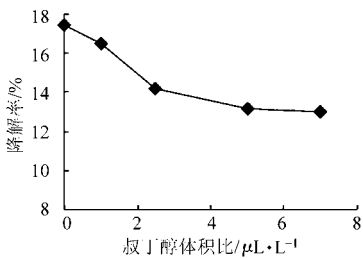


图 10 不同叔丁醇体积比的乐果降解率
Fig. 10 Effect of *t*-butyl alcohol on dimethoate degradation

0 $\mu\text{L/L}$ 和 5.0 $\mu\text{L/L}$ 叔丁醇添加情况下相同初始质量浓度乐果降解随时间变化如图 11 所示。可以看出随着时间延长,两种溶液下乐果显示出不同

降解趋势,无叔丁醇添加下乐果降解速率初始较快,而后逐渐变慢;添加叔丁醇的乐果以近稳定的速率降解。叔丁醇的存在消除自由基对乐果的降解作用,从而抑制乐果总降解效果。200 min 抑制效果逐渐消除。因此,利用超声波处理乐果溶液,存在自由基降解的因素。

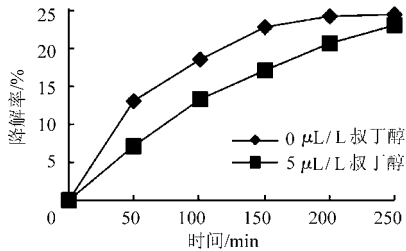


图 11 不同时刻叔丁醇对乐果降解率的影响
Fig. 11 Effect of *t*-butyl alcohol on dimethoate degradation at different time

3 结论

(1) 平板定频模式超声波降解废水中乐果农药的最佳频率为 68 kHz、功率为 80 W 时,最佳处理体积为 8 L。

(2) 平板扫频模式超声波对乐果的降解效果优于定频模式,最佳扫频周期为 100 ms、最佳频率组合为 68 kHz 与 68 kHz。在最佳条件下,初始质量浓度为 3 mg/L 的乐果溶液 180 min 降解率达到 71%。

(3) 利用超声波处理乐果溶液,存在自由基降解的因素。

参 考 文 献

1 贺红武. 有机磷农药产业的现状与发展趋势[J]. 世界农药, 2008, 30(6):29~33.
He Hongwu. Present situation and development trend of organophosphorus pesticide industry[J]. World Pesticides, 2008, 30(6):29~33. (in Chinese)

2 彭亚男. 超声波在水处理中的应用[J]. 化学工程师, 2004,18(11):27~29.
Peng Ya'nan. Application of ultrasonic in wastewater treatment [J]. Chemical Engineer, 2004, 18(11): 27~29. (in Chinese)

3 Mohammed A Matouq, Zaid A Al-Anber, Tomohiko Tagawa, et al. Degradation of dissolved diazinon pesticide in water using the high frequency of ultrasound wave[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(5):869~874.

4 孙红杰, 张志群. 超声降解甲胺磷农药废水[J]. 中国环境科学, 2002, 22(3):210~213.
Sun Hongjie, Zhang Zhiquan. Degradation of methamidophos pesticide wastewater by sonication[J]. China Environmental Science, 2002, 22(3):210~213. (in Chinese)

5 Ricardo A Torres, Rosa Mosteo, Christian Pétrier, et al. Experimental design approach to the optimization of ultrasonic degradation of alachlor and enhancement of treated water biodegradability[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2009, 16(3):425~430.

6 Zhang Yuanyuan, Xiao Zhiyong, Chen Fang, et al. Degradation behavior and products of malathion and chlorpyrifos spiked in apple juice by ultrasonic treatment [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(1):72~77.

7 高振鹏, 岳田利, 袁亚宏, 等. 苹果汁中青霉素G的超声波降解[J]. 农业机械学报, 2009, 40(9):138~142.
Gao Zhenpeng, Yue Tianli, Yuan Yahong, et al. Ultrasonic degradation of patulin in apple juice [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(9):138~142. (in Chinese)

- (*Sesamum indicum* L.) seeds[J]. JAOCS, 2003, 80(12): 1 157 ~ 1 161.
- 14 吴静珠,徐云. 基于 CARS-PLS 的食用油脂脂肪酸近红外定量分析模型优化[J]. 农业机械学报,2011,42(10):162 ~ 166.
Wu Jingzhu, Xu Yun. NIR quantitative model optimization of fatty acid in edible oil based on CARS-PLS[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011,42(10):162 ~ 166. (in Chinese)
- 15 李桂华. 油料油脂检验与分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- 16 孙曙庆. 油脂氧化稳定性的研究[J]. 食品与发酵工业, 1998, 25(3): 20 ~ 22.
Sun Shuqing. Study on oxidative stability of fats and oils[J]. Food and Fermentation Industries, 1998, 25(3):20 ~ 22. (in Chinese)
- 17 Beatrice A Were, Augustino O Onkware, Samuel Gudu, et al. Seed oil content and fatty acid composition in East African sesame (*Sesamum indicum* L.) accessions evaluated over 3 years[J]. Field Crops Research, 2006, 97(2~3): 254 ~ 260.
- 18 李桂华, 王瑞雪, 王婷婷. 河南省黑芝麻及其油脂组成成分分析研究[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2008, 29(5): 10 ~ 13.
Li Guihua, Wang Ruixue, Wang Tingting. The analysis of the composition of the black sesame and sesame oil from Henan Province[J]. Journal of Henan University of Technology: Natural Science Edition, 2008, 29(5): 10 ~ 13. (in Chinese)
- 19 刘玉兰, 陈刘杨, 汪学德, 等. 国产芝麻和进口芝麻及加工芝麻油品质对比[J]. 农业机械学报, 2011, 42(1): 150 ~ 153.
Liu Yulan, Chen Liuyang, Wang Xuede, et al. Comparison of domestic and imported sesames and their oil processing properties[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011,42(1):150 ~ 153. (in Chinese)
- 20 黄纪念, 宋国辉, 孙强. 芝麻和芝麻油的抗氧化活性[J]. 中国食物与营养, 2009(2): 26 ~ 27.
- 21 Suja K P, Abraham J T, Thamizh S N, et al. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection[J]. Food Chemistry, 2004, 84(3): 393 ~ 400.
- 22 Chung J, Lee T, Choe E. Oxidative stability of soybean and sesame oil mixture during frying of flour dough[J]. Journal of Food Science, 2004, 69(7): 574 ~ 578.

(上接第 173 页)

- 8 袁亚宏,王周利,蔡瑞,等. 苹果汁中拟除虫菊酯类农药的超声波-TiO₂催化去除[J]. 农业机械学报, 2011,42(11): 124 ~ 129.
Yuan Yahong, Wang Zhouli, Cai Rui, et al. Catalytic removal of pyrethroid pesticides in apple juice by ultrasonic treatment coupling with TiO₂ [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(11):124 ~ 129. (in Chinese)
- 9 Hideyuki Katsumata, Toshiko Okada, Satoshi Kaneco, et al. Degradation of fenitrothion by ultrasound/ ferrioxalate/UV system [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(1):200 ~ 206.
- 10 林抗美,马丽娜,朱育菁,等. 乐果液相色谱与气相色谱检测方法的比较[J]. 中国农学通报, 2008, 24(10):453 ~ 456.
Lin Kangmei, Ma Lina, Zhu Yujing, et al. Comparison between the detection methods of dimethoate by HPLC and GC [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2008. 24 (10):453 ~ 456. (in Chinese)
- 11 张光明,周吉全,张锡辉,等. 超声波处理难降解有机物影响参数研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005,6(5):42 ~ 45.
Zhang Guangming, Zhou Jiquan, Zhang Xihui, et al. Study of sonication parameters for refractory organic chemicals [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2005, 6(5):42 ~ 45. (in Chinese)
- 12 马海乐,雷丽云,骆琳,等. 脉冲超声辅助提取双低菜籽蛋白的试验 [J]. 江苏大学学报:自然科学版, 2007, 28(5): 369 ~ 372.
Ma Haile, Lei Liyun, Luo Lin, et al. Pulsed ultrasonic-assisted extraction of proteins from double-low defatted rapeseed [J]. Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition, 2007, 28 (5): 369 ~ 372. (in Chinese)
- 13 郑怀礼,张占梅. 双频超声辐射协同 H₂O₂降解偶氮染料废水的研究 [J]. 环境工程学报, 2010,4(11):2 401 ~ 2 406.
Zheng Huaili, Zhang Zhanmei. Degradation of azo dye wastewater by dual-frequency ultrasound synergized with H₂O₂ [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(11):2 401 ~ 2 406. (in Chinese)
- 14 吴晓晖. 造纸废水的超声降解研究[D]. 武汉:华中科技大学,2003.
Wu Xiaohui. Study on the treatment of paper mill wastewater by ultrasound[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2003. (in Chinese)