第 38卷 第 8期
2010年 8月

华南理工大学学报(自然科学版)
Journal of South China University of Technology
(Natural Science Edition)

Vol. 38 No. 8
August 2010

文章编号: 1000-565X(2010)08-0147-06

水中盐酸四环素的超声辐照降解*

马艳 高乃云† 姚娟娟 郭洪光 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: 为了了解超声波对水溶液中盐酸四环素(TC·HCl)的降解作用, 探讨了超声频率、超声功率、溶液初始质量浓度、pH值以及阴离子对降解效果的影响. 结果表明: 超声可快速有效地降解水中的TC·HCl, 超声对TC·HCl的降解符合拟一级动力学模型. 当pH值为5.60左右、超声频率为400kHz, 超声功率为100W时, 超声辐照20min后, 1.00mg/L TC·HCl的去除率可达到88.17%; 在试验所研究的范围内, TC·HCl的降解速率随超声功率的增大而提高, 随初始质量浓度的增大而降低; 溶液pH值对降解效果影响显著, 碱性条件更利于TC·HCl的降解; Cl^-和SO_4^{2-}对TC·HCl的降解稍有抑制, NO_3^-离子对TC·HCl降解略有促进, 而HCO_3^-、HPO_4^{2-}的促进作用显著.

关键词: 盐酸四环素; 超声降解; 去除率; 反应动力学

中图分类号: X703.1 doi:10.3969/j.issn.1000-565X.2010.08.028

四环素类抗生素是目前临床上使用最多、最广泛的一类抗生素. 它具有水溶性高, 在环境中不易降解, 易蓄积等特点, 可产生巨大的生态毒理效应[1-2]. 盐酸四环素(TC·HCl)是一种最常用的四环素类抗生素, 具有较明显的致突变、致畸作用, 因而引起了人们越来越多的关注. 由于四环素类抗生素对生物过程具有强烈的抑制作用, 常规的水处理工艺不能对其达到理想的去除效果. 目前, 高级氧化法被认为是去除四环素类抗生素较为有效的方法之一, 其中臭氧降解[3]、光催化氧化[4]等技术均能有效地去除水中的四环素.

超声波技术是一种新型的高级氧化技术, 由于其具有便于操作控制、反应条件温和、反应快速、效率高及无二次污染等优点, 已被广泛应用于各种难降解有机物的去除中[5]. 但是, 目前关于利用超声波降解抗生素的研究还不多, 它主要应用于医学研究, 一般采用低频超声波促进抗生素的溶解及萃取[6-7]. 文中采用超声波降解水中的TC·HCl, 分别探讨了超声频率、超声功率、TC·HCl初始质量浓度、溶液pH值以及阴离子对TC·HCl降解效果的影响, 以期对超声去除实际水体中的TC·HCl提供一定的理论支撑.

1 材料与方法

1.1 试验试剂

标准物质盐酸四环素(分子式为$C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$, 质量分数为97.5%)由中国药品生物制品检定所生产; 其化学结构见图1. 盐酸四环素25℃时在水中的溶解度为50g/L, 具有3个电离常数值(pKa), 分别为3.3、7.7和9.7. 溶液中的Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、HPO_4^{2-}等离子分别采用NaCl、$NaNO_3$、Na_2SO_4、$NaHCO_3$、Na_2HPO_4(分析纯)固体配制; 调节pH值所用溶液由浓HCl溶液(分析纯)与NaOH固体配制而成; 实验用水均采用去离子水. 流动相甲醇、乙腈为HPLC(高效液相色谱)级(Sigma公司生产), 草酸为优级纯, 草酸溶液由超纯水配制.

收稿日期: 2009-12-04

* 基金项目: 国家科技重大专项资助项目(2008ZX07421-002, 2008ZX07421-004); 国家"863"计划项目(2008AA06A412); 住房和城乡建设部研究项目(2009-K7-4)

作者简介: 马艳(1986-), 女, 博士生, 主要从事水处理理论与技术研究. E-mail: my041203@126.com

†通讯作者: 高乃云(1950-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事水处理理论与技术研究. E-mail: gaonaiyun@sina.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

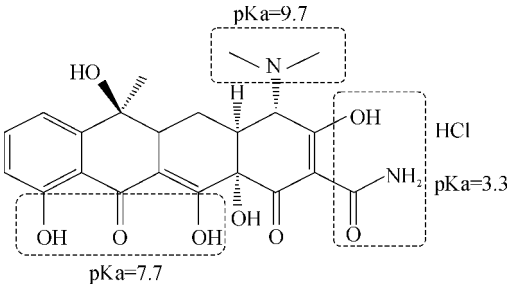

图 1 TC·HCl的化学结构

Fig 1 Chemical structure of tetracycline hydrochloride

1.2 试验设备与方法

超声反应器由超声波发生器、超声波换能器以及反应容器组成. 超声波发生器的频率分别为 200、400、600、800kHz,输出电功率为 100W (中国科学院声学研究所). 超声反应在一个开放的不锈钢圆筒中进行(内径 $\Phi = 10.0$ cm, 高度 $H = 20.0$ cm), 不锈钢的圆筒的底部直接与超声波换能器相连, 连接部位采用聚四氟乙烯 O型圈密封. 不锈钢圆筒置于水浴系统中(如图 2所示), 反应温度控制在 (20.0±1.0) ℃. 将 200mL TC·HCl溶液置于超声装置的不锈钢反应器(见图 2)内进行反应. 在预定的反应时间点取样并进行分析. 反应液的 pH 值采用雷兹 PHS-3C型 pH 仪进行测定.

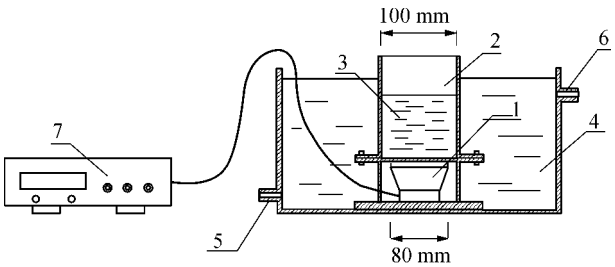

图 2 超声反应装置图

Fig 2 Schematic diagram of ultrasonic apparatus

1—超声波换能器; 2—不锈钢反应器; 3—水样; 4—水浴; 5—冷却水进水口; 6—冷却水出水口; 7—超声波发生器

1.3 TC·HCl分析方法

TC·HCl的浓度变化采用 LC-2010AHT高效液相色谱仪(日本岛津公司)测定. 使用 shim-pack VP-ODS色谱柱 (250 mm × 4.6 mm); 流动相: $V_{甲醇}:V_{乙腈}:V_{草酸} = 10:20:70$; 流速为 0.8mL/min; 柱温为 35℃; 检测波长为 355 nm.

2 结果与讨论

2.1 反应动力学

超声辐照降解水溶液中的有机污染物主要通过两条不同途径, 即热解和羟基自由基氧化. 超声场中产生的空化泡在爆炸瞬间能产生上千度的高温(高于 5000K)与几百个大气压的高压(高于 5×10^7 Pa). 进入空化泡中的水分子在极度的高温高压微环境中发生分裂及链式反应, 产生·OH、·H和 H_2O_2 (见反应式(1)~(4)). 同时空化泡爆炸产生的冲击波和高速射流可使自由基与 H_2O_2 进入到空化泡外的主体溶液中, 通过未配对的电子继续氧化降解水中的有机物[8]. 憎水性的并具有挥发性的物质有向空化泡聚集的趋势, 甚至进入空化泡中, 因而其降解主要发生在空化泡的气/液界面以及空化泡内, 主要是依靠羟基自由基氧化和热解反应共同作用. TC·HCl为亲水性且不挥发的物质, 其降解主要发生在主体溶液中, 主要是依靠从空化泡气/液界面扩散到溶液中的羟基自由基的氧化作用[5].

$$H_2O \xrightarrow{超声} \cdot H + \cdot OH \quad (1)$$

$$2\cdot OH \longrightarrow H_2O_2 \quad (2)$$

$$\cdot OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \cdot OOH \quad (3)$$

$$2\cdot OOH \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (4)$$

本试验中, TC·HCl溶液的初始质量浓度为 1.00mg/L, 超声频率为 400kHz, 输出电功率为 100W. 分别在 1、3、5、10、15、20 min时取样测定, 得到 TC·HCl的质量浓度变化曲线, 如图 3(a)所示. 图中, ρ、ρ_0分别为 TC·HCl的初始和不同时刻的质量浓度.

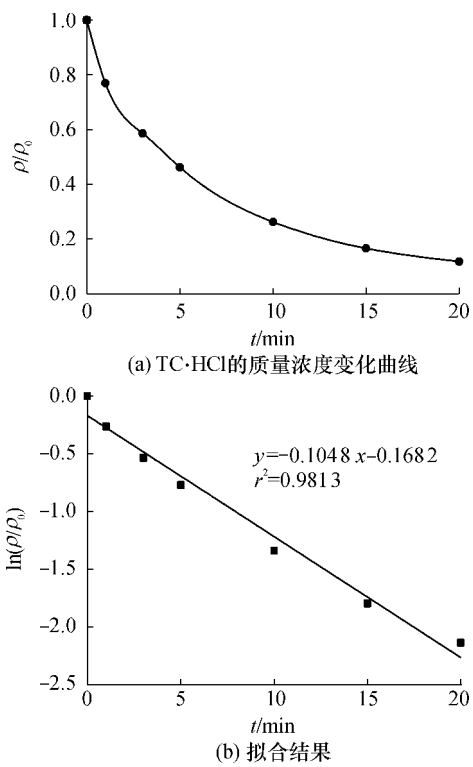

图 3 超声降解 TC·HCl的反应动力学

Fig 3 Kinetics of ultrasonic degradation of tetracycline hydrochloride

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由图 3(a)中可见, TC·HCl可被超声波迅速降解, 随着超声辐照时间的延长, TC·HCl的去除率不断增加, 反应 20 min 后, TC·HCl去除率达到 88.17%, 这说明 TC·HCl可被超声快速有效地去除, 对于水环境中抗生素的去除, 超声技术是一种具有发展潜力的水处理方法. 试验还对 TC·HCl的质量浓度变化函数 $\ln(\rho/\rho_0)$和反应时间 t的曲线进行线性拟合分析, 相关系数 r^2 为 0.9813, 二者呈现非常好的线性关系, 如图 3(b)所示. 因此可认为在该质量浓度范围内, TC·HCl在超声场中的降解反应为拟一级反应.

2.2　超声参数对 TC·HCl超声降解的影响

2.2.1　超声频率的影响

分别用 200, 400, 600, 800 kHz的超声对 1.00 mg/L的 TC·HCl溶液进行辐照反应, 功率均采用 100W, 在 1, 3, 5, 10, 15, 20 min取样, 得到 TC·HCl的质量浓度变化与反应时间的拟合曲线及动力学参数, 如图 4与表 1所示. 结果显示, 频率为 200, 400, 600和 800 kHz的超声波对 TC·HCl均有很好的降解效果, 超声辐照 20 min后, TC·HCl的去除率分别为 73.56%、88.17%、86.83%和 79.88%. 400与 600 kHz的超声波对 TC·HCl的降解效果明显优于 200和 800 kHz, TC·HCl在 400 kHz时反应速率最快. 这主要是由于随着超声频率的增大, 空化泡共振半径以及破灭时间减小了[9]. 在较低的频率作用下, 由于空化泡的半径较大, 因此破灭更加剧烈, 在空化点产生更高的局部高温和高压, 从而更有利于进入空化泡内部的 H_2O均裂, 产生更强的·OH, 见反应式(1). 但是空化泡较长的生长和破灭时间使得超声空化产生的高活性的自由基更容易在空化泡的气/液界面上重组或者是被捕获[10-11], 见反应式(2)~(3). 而在较高的超声频率作用下, 尽管空化泡的破灭过程不如低频时那样剧烈, 但空化过程的周期缩短, 在单位时间内能产生更强的超声空化效应. 因此存在一个最优的自由基产生频率, 而 TC·HCl是一种不挥发的亲水性有机物, 其降解主要依靠自由基效应, 从而也存在一个最佳降解频率, 本试验中的最佳频率为 400 kHz.

表 1　不同超声频率下 TC·HCl降解的拟一级反应动力学参数

Table 1　Parameters of pseudo first-order reaction model for ultrasonic degradation of TC·HCl at different ultrasonic frequencies

超声频率 /kHz	k[1)] /min^{-1}	r^2
200	0.0634	0.9896
400	0.1048	0.9813
600	0.0919	0.9835
800	0.0795	0.9884

1) k为拟一级反应速率常数.

2.2.2　超声功率的影响

采用 400 kHz的超声反应器对 TC·HCl溶液(1.00 mg/L)进行辐照, 功率分别采用 33, 66, 100W, 反应时间 20 min, TC·HCl的质量浓度变化与反应时间的拟合曲线及动力学参数见图 5与表 2. 由图 5中可知, 随着超声功率的增加, TC·HCl的降解速率增大. 20 min后 TC·HCl的去除率分别达到 78.51%、83.18%、88.17%, 这主要是由于随着超声功率的增大, 在单位时间内产生了更多的空化泡, 空化效应随之增强, 因而降解效果明显提高. 但功率增大到一定程度后会带来一些负面效应. 有研究发现[12], 当超过一定功率后, 因为超声强度太高, 空化泡过多, 使声波散射向容器壁或反射回发射器, 造成气屏效应, 同时降低空化泡崩溃的剧烈程度, 减少产生热量与自由基数量, 影响降解的效果. 而在本试验中, 降解速率随着超声功率的增加而提高, 由此可认为该试验研究范围内的超声功率尚未产生负面效应, 100W时 TC·HCl的降解效率最高.

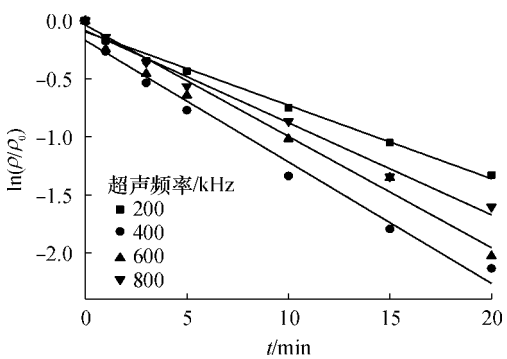

图 4　超声频率对 TC·HCl降解的影响

Fig. 4　Effect of ultrasonic frequency on degradation of TC·HCl

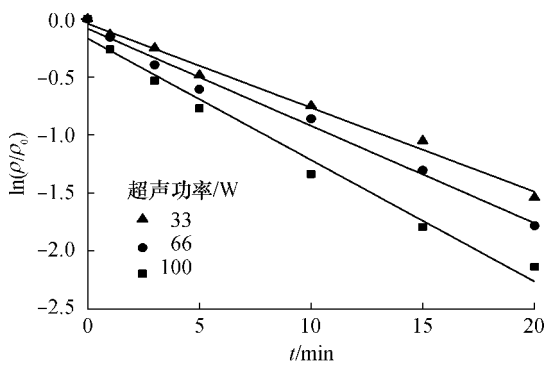

图 5　超声功率对 TC·HCl降解的影响

Fig. 5　Effect of ultrasonic power on degradation of TC·HCl

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表2 不同超声功率下TC·HCl降解的拟一级反应动力学参数

Table 2 Parameters of pseudo first-order reaction mode for ultrasonic degradation of TC·HCl at different ultrasonic powers

超声功率/W	k/min^{-1}	r^2
33	0.0724	0.9905
66	0.0839	0.9813
100	0.1048	0.9887

2.3 初始质量浓度对TC·HCl超声降解的影响

配制不同质量浓度的TC·HCl溶液,分别为0.25、0.50、1.00、2.00mg/L.均采用400kHz、100W的超声辐照反应20min.超声降解TC·HCl的速率随着TC·HCl初始质量浓度的不同略有变化,反应20min后,TC·HCl的去除率按初始质量浓度由低到高分别为93.32%、91.96%、88.17%、83.05%,初始质量浓度较高时,去除率较低,这说明随着TC·HCl初始质量浓度的升高,反应速率下降,但TC·HCl的总去除量提高.这可能是由于当超声频率和功率一定时,产生的氧化活性物总量是一定的,因此TC·HCl初始质量浓度增加,去除率势必下降,但超声波空化产生的·OH自由基在TC·HCl质量浓度高的溶液中与TC·HCl碰撞反应的几率大,因此在相同时间内,TC·HCl的反应总量增加.TC·HCl的质量浓度变化与反应时间的拟合曲线也显示,初始质量浓度高的TC·HCl溶液降解最慢,初始质量浓度由0.25mg/L增加到2.00mg/L时,拟一级反应速率常数k从0.1327min^{-1}降为0.0915min^{-1},如图6与表3所示.该质量浓度范围内,TC·HCL的降解速率常数k与TC·HCl的初始质量浓度(ρ_0)存在以下关系:$k=-0.0229\rho_0+0.1344$,$r^2=0.9314$.

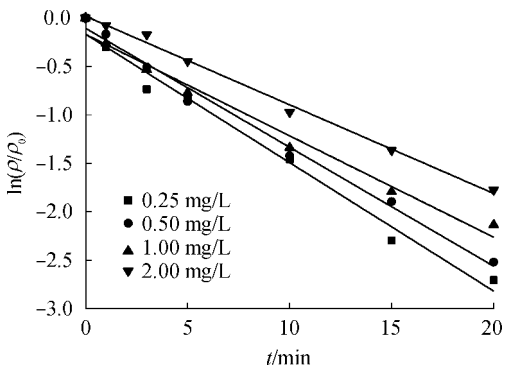

图6 初始质量浓度对TC·HCl超声降解的影响

Fig 6 Effect of initial mass concentration on ultrasonic degradation of TC·HCl

表3 初始质量浓度不同下TC·HCl超声降解的拟一级反应动力学参数

Table 3 Parameters of pseudo first-order reaction model for ultrasonic degradation of TC·HCl at different initial mass concentrations

ρ_0/(mg·L^{-1})	k/min^{-1}	r^2
0.25	0.1327	0.9852
0.50	0.1228	0.9908
1.00	0.1048	0.9813
2.00	0.0915	0.9949

2.4 pH值对TC·HCl超声降解的影响

TC·HCl溶于水中呈酸性,1.00mg/L的TC·HCl溶液的pH值在5.60左右.本试验中,用HCl和NaOH溶液调节反应液的初始pH值分别为2.86、5.56、7.18、9.33、10.50、11.35.表4中列出了反应液的初始pH值与反应后的pH值,从表4中可以看出,超声辐照反应过程中,反应液的pH值降低.这是由于超声降解有机物主要是依靠水中生成的·OH作用的,·OH的生成会消耗溶液中的OH^-,从而使pH值降低.反应的初始pH值接近中性时,反应液的pH值变化最大.

表4 不同pH值下TC·HCl超声降解的拟一级反应动力学参数

Table 4 Parameters of pseudo first-order reaction model for ultrasonic degradation of TC·HCl under different pH values

初始pH值	反应后的pH值	k/min^{-1}	r^2
2.86	2.68	0.1201	0.9915
5.56	3.88	0.1048	0.9813
7.18	5.33	0.1226	0.9584
9.33	5.90	0.2859	0.9749
10.50	9.52	0.3464	0.9889
11.35	11.07	0.2318	0.9890

不同pH值下TC·HCl的质量浓度变化与反应时间的拟合曲线及动力学参数见图7与表4.结果显示,pH值对超声降解TC·HCl具有很大的影响,碱性条件下TC·HCl的降解效果明显高于酸性条件下.pH值为10.50时的降解速率约为不经pH值调节的TC·HCl溶液的3倍.这可能是由于在该pH值条件下,TC·HCl的离解程度高.有研究表明[13],化合物的离解程度越大,去质子化程度越高,越易被氧化降解.四环素具有3个pKa值,分别为3.3、7.7、9.7,因此在碱性条件下易离解,去质子化后的TC·HCl带负电,更易被·OH氧化.反应过程中,羟基自由基

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

攻击能量较低的 N—C键以及 TC· HCl离解后呈负电的 —OH 键[4], 使得 TC· HCl降解. 从试验结果可以看出, pH值越高于 TC· HCl的 pKa值, 降解速率常数越大, 反应效率越高. 当 pH 值升高至 11.35时, 反应速率有所降低, 这可能是由于溶液中 OH^- 浓度过大, 产生的· OH 与 OH^- 发生反应, 使得反应中· OH 浓度降低, 反应速率常数 k 值变小, 具体过程见反应式 (5).

$$\cdot OH + OH^- \longrightarrow H_2O + O\cdot \quad (5)$$

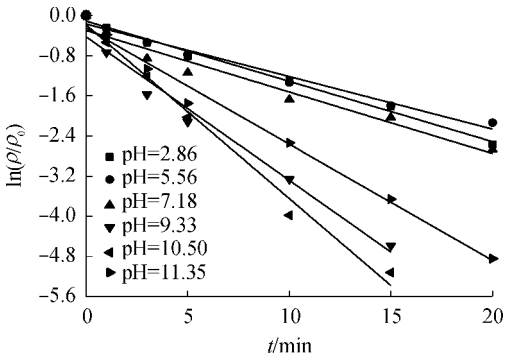

图 7　pH 值对 TC· HCl超声降解的影响

Fig 7　Effect of pH value on ultrasonic degradation of TC· HCl

2.5　阴离子对 TC· HCl超声降解的影响

在初始质量浓度为 1.00mg/L的 TC· HCl溶液中加入相同浓度的阴离子 (10mmol/L), 包括 Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、HPO_4^{2-}, 降解效果见图 8与表 5. 结果显示, 添加弱酸离子的溶液降解效果好, 且比强酸离子对 TC· HCl降解的影响大. 强酸离子中的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 TC· HCl的降解影响很小, 反应速率常数略有下降. NO_3^- 离子能促进 TC· HCl的降解, NO_3^- 本身就是强氧化剂, 硝酸盐可诱导天然水体产生· OH及电子等氧化剂, 从而促进降解效果. 弱酸离子能促进降解可能是由于弱酸离子在水溶液中水解, 提供了碱性条件. 添加 HCO_3^-、HPO_4^{2-} 后, TC· HCl

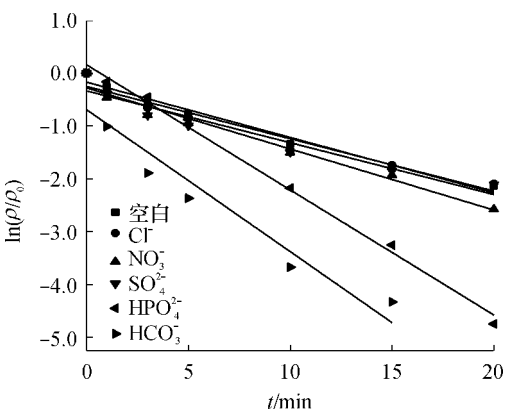

图 8　阴离子对超声降解 TC· HCl的影响

Fig 8　Effect of different anions on ultrasonic degradation of TC· HCl

表 5　添加不同阴离子条件下超声降解 TC· HCl的拟一级反应动力学参数

Table 5　Parameters of pseudo first-order reaction model for ultrasonic degradation of TC· HCl under different anions

阴离子	初始 pH 值	反应后的 pH 值	k/min^{-1}	r^2
空白	5.56	3.88	0.1048	0.9813
Cl^-	5.52	3.45	0.0991	0.9601
SO_4^{2-}	5.45	3.60	0.0982	0.9320
NO_3^-	5.48	3.42	0.1157	0.9730
HPO_4^{2-}	9.03	8.58	0.2371	0.9942
HCO_3^-	8.45	8.23	0.2691	0.9248

溶液的 pH值接近 9.00(见表 5), 其反应速率常数与 pH 值为 9.33时 (k = 0.2859min^{-1})相近, 说明 pH 值对 TC· HCl的降解有很大的影响.

3　结论

(1)超声可快速有效地降解水中的盐酸四环素, TC· HCl的初始质量浓度为 1.00mg/L时, 利用 400kHz, 100W 的超声波辐照 20min后即可去除 88.17%的 TC· HCl降解过程符合拟一级反应动力学模型.

(2)超声参数 (包括超声频率、超声功率)、反应液初始质量浓度、溶液 pH 值及阴离子对超声降解 TC· HCl都具有一定影响. 在试验所研究的范围内, TC· HCl的降解速率随超声功率的增大而提高, 随初始质量浓度的增大而降低, 并且存在一个最优的降解频率. 溶液 pH 值对降解效果影响很大, 碱性条件更利于 TC· HCl的降解, 降解效果明显优于酸性条件; 强酸离子对反应降解效果影响不大, Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 TC· HCl的降解略有抑制, NO_3^- 离子对 TC· HCl的降解略有促进; 弱酸离子 HCO_3^-、HPO_4^{2-} 由于提供了碱性环境, 使 TC· HCl降解效果提高.

参考文献:

[1]　Karci A, Balcioğlu I A. Investigation of the tetracycline, sulfonamide, and fluoroquinolone antimicrobial compounds in animal manure and agricultural soils in Turkey [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(16): 4652-4664.

[2]　Liu F, Ying G, Tao R, et al. Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(5): 1636-1642.

[3]　Li K, Yediler A, Yang M, et al. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products [J]. Chemosphere, 2008, 72(3): 473-478.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[4] Jiao S, Zheng S, Yin D, et al. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria [J]. Chemosphere, 2008, 73(3): 377-382.

[5] Hoffmann M R, Hua I, Höchemer R. Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1996, 3(3): S163-S172.

[6] 任学毅, 李绪伦, 李宁, 等. 超声处理对β-内酰胺类抗生素高分子杂质含量的影响 [J]. 儿科药学杂, 2009, 15(1): 38-40.
Ren Xue-yi, Li Xu-lun, Li Ning, et al. Effects of ultrasonic treatment on determination of high-molecular weight impurities in β-lactam antibiotics [J]. Journal of Pediatric Pharmacy, 2009, 15(1): 38-40.

[7] Zhou J, Xue X, Li Y, et al. Multiresidue determination of tetracycline antibiotics in propolis by using HPLC-UV detection with ultrasonic-assisted extraction and two-step solid phase extraction [J]. Food Chemistry, 2009, 115(3): 1074-1080.

[8] Parsons S. Advanced oxidation process for water and wastewater treatment [M]. London: IWA Publishing, 2004: 187.

[9] Beckett M A, Hua I. Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(15): 3796-3802.

[10] Torres A R, Pétrier C, Combet E, et al. Bisphenol A mineralization by integrated ultrasound-UV-iron (II) treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(1): 297-302.

[11] Neppolian B, Jung H, Choi H, et al. Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: The role of coupled fenton process and persulphate ion [J]. Water Research, 2002, 36(19): 4699-4708.

[12] Gogate P R, Pandit A B. Engineering design methods for cavitation reactors II: hydrodynamic cavitation reactors [J]. AIChE Journal, 2000, 46(8): 1641-1654.

[13] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-(II): dissociating organic compounds [J]. Water Research, 1983, 17(2): 185-194.

Degradation of Tetracycline Hydrochloride in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation

Ma Yan Gao Nai-yun Yao Juan-juan Guo Hong-guang Zhang Ke-jia

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract This paper deals with the ultrasonic degradation of tetracycline hydrochloride (TC·HCl) in aqueous solution and reveals the effects of ultrasonic frequency, ultrasonic power, initial mass concentration of the solution, pH value and anion on the degradation efficiency. The results indicate that (1) with ultrasonic irradiation, TC·HCl in aqueous solution effectively degrades with high speed, which accords with the pseudo first-order reaction model; (2) at a pH value of about 5.60, 88.17% of 1.00mg/L TC·HCl is decomposed within 20min under the irradiation with 400kHz and 100W ultrasonic; (3) the degradation rate of TC·HCl increases with the increase in ultrasonic power and with the decrease in the initial TC·HCl concentration; (4) the pH value of the solution greatly influences the TC·HCl degradation and the degradation performs well in alkaline condition; and (5) Cl^- and SO_4^{2-} slightly inhibit the degradation, while NO_3^-, HCO_3^- and HPO_4^{2-} accelerate the degradation, especially the latter two.

Key words tetracycline hydrochloride; ultrasonic degradation; removal; reaction kinetics

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net