

酚类污染物解离态与非解离态光解特性及其速率常数的预测

张燕, 张耀斌*, 赵慧敏, 全燮

(大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 以氙灯为光源模拟太阳光, 通过研究不同 pH 条件下 3 种酚类污染物直接光解的过程, 探讨了酚类污染物的解离对其光解规律的影响, 并建立了解离态与非解离态酚类污染物光解速率常数的计算方法及预测模式. 结果表明, 随着 pH 从 4.0 增加到 9.0 五氯酚的光解速率常数随之从 $25.30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 增加到 $82.90 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 而对硝基酚的光解速率常数相应从 $11.90 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 降低到了 $3.18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. 苯酚的光解趋势与对硝基酚相似, 当 pH 从 4.0 增加到 11.0 时, 其光解速率常数依次从 $32.50 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 降低至 $13.40 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. 3 种酚类化合物的光解总速率常数与解离度之间均满足幂函数变化规律. 任意解离度条件下的解离态和非解离态光解速率常数, 可根据幂函数的切线方程来确定. 解离对酚类物质降解规律的影响主要是通过氧负离子的形成, 改变苯环以及其他取代基团的活性而造成的. 该研究结果为进一步了解天然水环境中酚类污染物的环境行为提供了理论参考.

关键词: 酚类化合物; 直接光解; 解离态; 非解离态

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2010)03-0720-05

Non-dissociated Species and Dissociated Species Photodegradation and the Rate Constants Prediction of Phenolic Compounds

ZHANG Yan, ZHANG Yao-bin, ZHAO Hui-min, QUAN Xie

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering Ministry of Education, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract Xe lamp was employed to simulate the sunlight as light source to study the direct photolysis of three kinds of phenolic pollutants under different pH values. The effects of the dissociation on their photolysis were investigated and a calculation method and a forecasting model for the photolysis rate constants under the situation of dissociation and non-dissociation of phenolic pollutants were established. The experiment results showed that the photolysis rate constant of pentachlorophenol (PCP) increased from $25.30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ to $82.90 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ when pH value varied from 4.0 to 9.0, and that of nitrophenol (PNP) decreased from $11.90 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ to $3.18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Similar to the PNP, the photolysis rate constant of phenol decreased from $32.50 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ to $13.40 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ with the pH value increased from 4.0 to 11.0. From analysis of the results, a power function relationships between the total photolysis rate constants (K) and dissociation degrees (α) of these three phenolic compounds could be established. If α had been determined, the dissociation and non-dissociation species photolysis rate constants could be calculated by the tangent equation of the power function. The effect of dissociation on the photolysis should be mainly attributed to the formation of the negative oxygen ions, which led to the changes of the activities of benzene ring and substituent groups. These results will provide theoretical references to further understand environmental behaviors of phenolic compounds in natural waters.

Key words phenolic compounds; direct photolysis; dissociation species; non-dissociation species

酚类化合物作为有机化学工业的基本原料, 是环境中有机污染的典型代表之一, 如苯酚、氯酚类、硝基酚、烷基酚类等. 酚类化合物被广泛地用于杀虫、杀菌、除草、木材防腐等^[1~3], 大量的使用已对土壤、地表水、沉积物以及地下水和食物等造成了严重的污染, 并通过食物链对人体造成毒害^[4~6]. 由于酚类污染物在环境中分布广, 浓度高, 对人体有较大毒性, 其环境行为受到学者们的关注, 有不少苯酚类物质已被美国国家环保局列为优先污染物^[7].

光降解是水体中酚类污染物去除的主要途径之

一, 很多因素都会影响光降解规律, 如光照强度、溶解氧、pH 等^[8~10]. 酚类化合物在水中能够解离出质子形成酚氧负离子, 其解离过程与 pH 相关. 由于氧负离子取代基与酚羟基具有不同的取代基效应^[11], 会影响酚类的光解活性, 进而影响其在水体中的迁移转化. 而目前有关解离对酚类污染物的降解规律

收稿日期: 2009-05-06; 修订日期: 2009-08-03

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2007CB407302)

作者简介: 张燕 (1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: hmily_522@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhangyb@dlut.edu.cn

影响的研究并不多, 解离态和非解离态光解机制的差异还未知, 并且目前还鲜见关于解离态和非解离态光解速率常数的测定方法的报道. 本试验选择五氯酚 (pK_a 4.7)^[12]、硝基酚 (pK_a 7.14)^[13]、苯酚 (pK_a 10.0)^[14] 作为目标物, 依次考察了 3 种不同取代的酚类污染物在不同 pH 条件下光降解过程. 通过动力学理论分析初步探了解离态与非解离态光解速率常数的计算方法及预测模式, 并比较了酚类污染物解离态和非解离态光化学活性的差异, 推测了解离对不同酚类的光化学活性的影响机制, 以期为进一步了解天然水环境中酚类污染物的环境行为提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

五氯酚 (pentachlorophenol, PCP), 分析纯, 购自天津石英钟厂霸州市化工分厂; 对硝基酚 (*p*-nitrophenol, PNP), 分析纯, 购自天津市博迪化工有限公司; 苯酚 (phenol), 分析纯, 购自沈阳新西试剂厂. 高效液相色谱 (HPLC) 流动相甲醇购自 Tedia 公司, 色谱纯. 实验中所用溶液均用高纯水配制. 光源为 500 W 和 150 W 的氙灯 (北京畅拓科技公司). 实验中溶液的酸碱度由 pH 计 (Sartorius 德国) 测定.

1.2 检测方法

五氯酚、对硝基酚、苯酚的浓度均用 HPLC (Waters 公司, 美国) 外标法检测, 色谱柱为 ODS-C18 反相柱 (150 mm × 4.6 mm, 5.0 μm). 流动相酸碱条件的不同通常会影响到酚的电离, 酸性条件下能够抑制酚的电离, 使峰形得到改善. 测定 3 种酚类化合物的流动相均为甲醇和 1% 醋酸, 流速均为 1 mL · min⁻¹, 体积配比分别为 85/15、60/40、55/45. 检测波长依次为 254、320、280 nm. 在此条件下, 保留时间分别为 12、5、4.5 min.

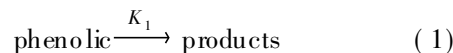
1.3 试验方法

用高纯水分别配制一定浓度的五氯酚 (5.0 mg · L⁻¹)、对硝基酚 (5.0 mg · L⁻¹)、苯酚 (10.0 mg · L⁻¹), 加入一定量的 NaOH 或稀 H₂SO₄ 调节 pH 至所需值. 取上述溶液各 200 mL 于石英反应器中, 置于氙灯下照射 (光强采用辐照计读取). 由于五氯酚容易光解, 采用 150 W 氙灯照射; 而对硝基酚和苯酚相对难降解换用功率较大的 500 W 氙灯照射. 在固定时间取样 1 mL 待分析.

2 结果与分析

2.1 光解反应动力学研究

酚类污染物进入水体环境后根据 pH 不同, 首先会达到解离平衡, 即以分子态和离子态 2 种形式存在. 受到光照后, 2 种形态就会根据自身的性质发生相应的光化学反应, 如式 (1)、(2).



式中, K_1 、 K_2 分别表示分子态与离子态光解速率常数, 实验中均不能直接测定, 只能通过建立总的反应速率常数与 2 个同时进行的子反应的速率常数的关系来研究这 2 种形态酚的降解规律^[12]. 由此, 反应动力学方程可表示为如下形式:

$$-\frac{d[\text{phenolic}]_{\text{tot}}}{dt} = K_1([\text{phenolic}]_{\text{tot}} - [\text{phenolic}]^-) + K_2[\text{phenolic}]^- \quad (3)$$

借助解离度的概念来表示解离态物质所占有的比重, 即:

$$\alpha = \frac{[\text{phenolic}]^-}{[\text{phenolic}]_{\text{tot}}} \quad (4)$$

那么, 式 (3) 就可以改写为:

$$-\frac{d[\text{phenolic}]_{\text{tot}}}{dt} = K_1[\text{phenolic}]_{\text{tot}}(1 - \alpha) + K_2[\text{phenolic}]_{\text{tot}}\alpha \quad (5)$$

对式 (5) 积分得:

$$K = (1 - \alpha)K_1 + \alpha K_2 \quad (6)$$

根据 Henderson-Hasselbalch 方程^[15], 酸性化合物在水中的解离度与 pH 存在以下关系:

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} \quad (7)$$

由此, 可以根据酚类化合物的解离常数 pK_a 计算不同酸碱条件下 PCP、PNP 和苯酚的解离度 (见表 1). 为了能清楚地表达 K 与 α 的关系, 进一步将式 (6) 变型为:

$$K = (K_2 - K_1)\alpha + K_1 \quad (8)$$

由此推测酚类目标物总光解速率常数与解离度关系可能有以下 2 种情况:

(1) 总动力学常数 K 与解离度 α 呈线性关系 (其中 $0 < \alpha < 1$), 且 K_1 、 K_2 与 α 独立. 根据式 (8) 则可知:

$$K_1 = \text{Intercept}; K_2 = \text{Slope}_1 + K_1 \quad (9)$$

式中 Slope_1 、 Intercept 分别为线性方程的斜率和截距.

(2) 总动力学常数 K 与解离度 α 呈非线性关系 (其中 $0 < \alpha < 1$), 且 $K_1 = f(\alpha)$; $K_2 = g(\alpha)$ [$f(\alpha)$ 、

$g(\alpha)$ 未知 β . 任意解离条件 α_0 下的 K_1, K_2 即为:

$$K_1 = \text{Intercept}; K_2 = \text{Slope} + K_1 \quad (10)$$

式中 Slope , Intercept 分别为非线性函数在点 $\alpha = \alpha_0$ 处切线方程的斜率和截距.

本实验在调节 pH 时引入 Na^+ 、 SO_4^{2-} 会增加离子强度, 从而使弱电解质的解离度略有增加, 即盐效应. 但盐效应对弱电解质的解离度影响不显著, 因此在计算酚类解离度时可以忽略离子强度的影响. 关于溶液的离子强度对光解的影响, 一般认为离子强度增加, 将导致目标污染物与光催化剂表面的静电作用改变, 从而影响在催化剂表面的吸附量, 进而影响光降解效率^[16]. Aguedach 等^[17] 也认为这种静电作用将增强偶氮染料在催化剂的吸附, 从而增强光解效率. 但是, 本研究是在均相下进行的, 不存在与催化剂的吸附作用. 目前关于均相体系下离子强度对光解的影响研究较少. 因此在计算光解速率常数时也可以忽略离子强度的影响.

表 1 3种酚类污染物在不同 pH 条件下的解离度

Table 1 Dissociated degrees of three kinds of phenols at different pH

pH	PCP /%	PNP /%	Phenol/%
4.00	16.63	7.24×10^{-2}	1.00×10^{-6}
4.50	38.69	0.23	3.16×10^{-6}
5.00	66.61	0.72	1.00×10^{-5}
5.50	86.32	2.24	3.16×10^{-5}
6.00	95.23	6.76	1.00×10^{-4}
6.50	98.44	18.64	0.03
7.00	99.50	42.01	0.10
7.50	99.84	69.61	0.31
8.00	99.95	87.87	0.99
9.00	99.99	98.64	9.09
10.00	1.00	99.86	50.0
11.00	1.00	99.99	90.91

2.2 pH 对酚类直接光解动力学的影响

2.2.1 PCP 直接光解动力学

以 150W 的氙灯模拟太阳光 (可见部分光强为 $50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), 在室温条件下光解 PCP (初始浓度为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 采用稀硫酸和 NaOH 调节溶液 pH 至 4.0~9.0 对五氯酚的光解进行动力学曲线的拟合, 发现其符合一级动力学模型, 结果如图 1 所示. 通过比较 PCP 在不同 pH 条件下的直接光解可知, 随着 pH 的增加 PCP 的降解速率从 $25.30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 增加到 $82.90 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

2.2.2 PNP 直接光解动力学

PNP 的直接光解在 500W 氙灯 (紫外部分光强为 $6.0 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的照射下进行, 初始浓度为 5.0

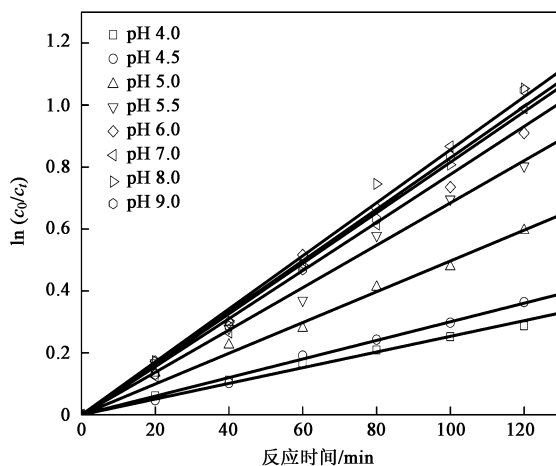


图 1 不同 pH 条件下五氯酚直接光解动力学曲线

Fig 1 Direct photolysis kinetics curves of PCP at different pH

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 溶液的 pH 采用稀硫酸和 NaOH 调节至所需值 (4.0 5.0 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 9.0). 光解 5 h 后得到 PNP 在不同 pH 条件下的降解情况, 如图 2 所示. 可以看出, PNP 的光解速率随着 pH 值升高而降低, 其光解速率常数相应从 $11.90 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 降低到了 $3.18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

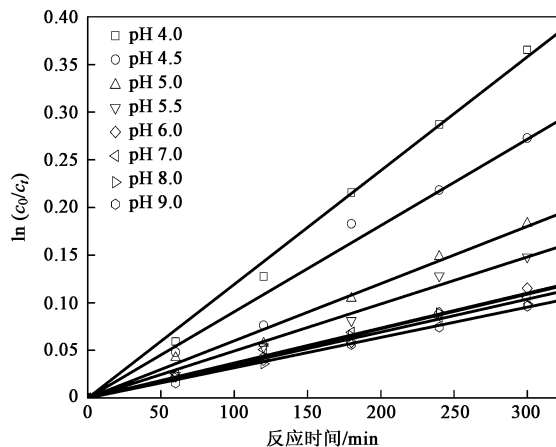


图 2 不同 pH 条件下对硝基酚直接光解动力学曲线

Fig 2 Direct photolysis kinetics curves of PNP at different pH

2.2.3 苯酚直接光解动力学

以 500W 氙灯为光源, 控制紫外部分光强为 $3.0 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 考察不同 pH 条件下苯酚 ($10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的光解规律. 溶液的 pH 值采用稀 H_2SO_4 和 NaOH 调节至 4.0 5.0 6.0 8.0 9.0 10.0 11.0 对苯酚光降解规律进行动力学拟合, 均满足一级动力学曲线, 结果如图 3 所示. 可以看出, 酸性条件下苯酚的去除比碱性条件下快, 其光解速率常数依次从 $32.50 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 降低到 13.40×10^{-4}

min^{-1} , 其结果与文献 [14, 18 19] 的结论相一致.

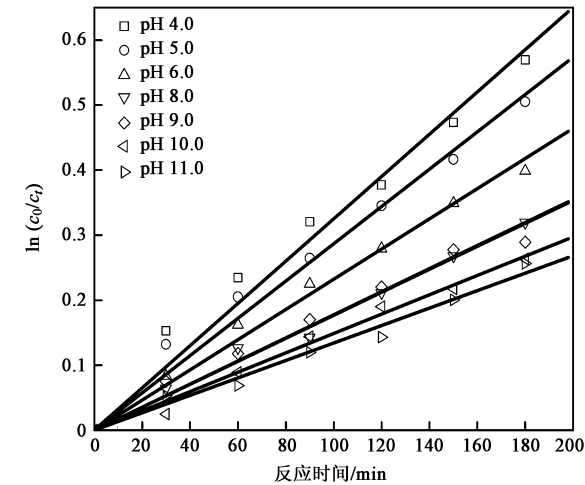


图 3 不同 pH 条件下苯酚直接光解动力学曲线
Fig 3 Direct photolysis kinetics curves of phenol at different pH

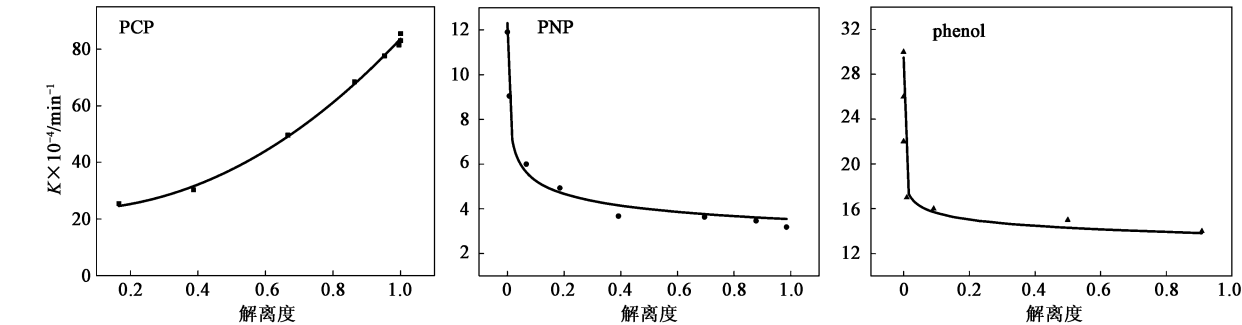


图 4 3 种酚类污染物不同解离度下的总光解速率常数
Fig 4 Total photolysis rate constants of three kinds of phenols at different dissociation degree

表 2 各种酚类污染物总光解速率常数与解离度函数关系		
Table 2 Functional relationship between photolysis rate constants of phenols and their dissociated degrees		
酚类污染物	总的速率常数与解离度函数关系 $K = f(\alpha), (0 < \alpha < 1)$	R^2
PCP	$K \times 10^{-4} = 23.14 + 60.51\alpha^{2.1}$	0.997 8
PNP	$K \times 10^{-4} = 3.54\alpha^{-0.17}$	0.980 8
phenol	$K \times 10^{-4} = 1.38\alpha^{-0.06}$	0.990 3

表 3 不同 pH 条件下对硝基酚的直接光解速率常数			
Table 3 Direct photolysis rate constants of PNP at different pH			
pH	总速率常数 $K \times 10^{-4} / \text{min}^{-1}$	分子态 $K_1 \times 10^{-4} / \text{min}^{-1}$	离子态 $K_2 \times 10^{-4} / \text{min}^{-1}$
6.50	4.71	5.51	1.22
7.00	4.10	4.80	3.14
7.50	3.76	4.40	3.49
8.00	3.62	4.23	3.53

3 讨论

3.1 解离态与非解离态酚类化合物的光解速率常数

为研究酚类污染物直接光解过程中解离度 (根据 Henderson-Hasselbach 方程, 试验条件下酚类化合物各 pH 条件下所对应解离度如表 1 所示) 与总光解速率常数 (K) 的关系, 并探索解离态与非解离态酚类物质降解速率常数的推导方法, 对图 4 中 3 种酚类光解速率常数变化趋势进行多种函数拟合, 最佳拟合结果如表 2 所示. 任意 pH 条件下 3 种酚类化合物的 K 、 K_1 和 K_2 的值, 均可根据拟合函数 (表 2) 通过式 (7) 和 (10) 计算以及预测. 以对硝基酚为例, 在弱酸及弱碱范围内 3 种速率常数的理论值如表 3 所示. 这种计算解离态和非解离态的降解速率常数的方法也能够应用于其他酚类化合物, 并为了

解酚类化合物在天然水体中的迁移转化提供了一定的参考. 另外, 可从表 2 中看出, 拟合函数均不符合线性函数变化规律. 根据之前的推测结果 (2), 分子态 (K_1) 与离子态 (K_2) 的光降解速率常数均应为 α 的函数, 但其函数关系仍需进一步研究和讨论.

3.2 解离对酚类化合物光解的影响

通过比较不同解离度情况下酚类污染物速率常数变化趋势 (如图 4) 后发现, 五氯酚的离子态降解速率比分子态快, 而硝基酚和苯酚则与之相反. 这主要是因为不同取代基团的酚类具有不同的反应机制和反应途径.

首先, PCP 受光子激发后容易脱氯形成自由基^[12 21], 然后进一步被 $\cdot\text{OH}$ 取代. 由于氯原子为吸电子取代基, 能够使酚羟基 $\text{O}-\text{H}$ 键电子偏向苯环, 因此 PCP 容易脱质子形成氧负离子^[11, 20]. 与酚羟基相比, 氧负离子具有更强的给电子共轭效应^[20], 使

得酚氧负离子苯环上的电子云密度较分子态大,故解离后更容易被 $\cdot\text{OH}$ 进攻发生亲电反应脱氯降解^[12].而不同 pH 条件下,PCP 会有不同程度解离.由表 1 可知,当 $\text{pH} > 4.7 (\text{p}K_{\text{a-PCP}})$ PCP 主要以离子态形式存在,而 $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}}$ 值时则主要以分子态形式存在.从图 1 中可知碱性条件下 PCP 降解更快,所以证明了五氯酚的离子态比分子态去除率高.

硝基酚直接光解以还原反应为主.因为 NO_2 的电负性较大,且属于受电子共轭取代基,具有较强的吸引电子的能力^[11].光解过程中, NO_2 易得电子被还原成 NH_2 .同时,硝基也具有吸电子诱导效应,能够降低酚羟基 $\text{O}-\text{H}$ 键解离能^[13].PNP 解离后形成氧负离子,由于给电子共轭效应会使苯环上电子云密度增加并偏向硝基^[11],将不利于硝基的还原.PNP 在不同酸碱条件下的解离度如表 1 所示.由于其解离常数为 7.14 即酸性条件下,硝基酚主要以分子态形式存在,而碱性条件下则以离子态为主.如图 2 所示,硝基酚在酸性条件下的降解速率比碱性条件下快,说明了硝基酚分子态比离子态更容易还原降解.

一般认为,在光的作用下,羟基 $\text{O}-\text{H}$ 键断裂使苯酚产生苯氧自由基,然后进一步被羟基化生成苯二酚或醌^[18,19,22].此过程中苯氧自由基的生成为控制步骤.根据图 3 可知,苯酚的降解率随着 pH 增加而降低.结合苯酚在不同 pH 下的解离度(表 1),证明了苯酚分子态比离子态更容易降解.因此,推测酚羟基比酚氧负离子更容易光致生成苯氧自由基.

4 结论

(1)模拟太阳光下不同酚类污染物直接光解结果表明,五氯酚的光解速率随 pH 增加而增加,而对硝基酚和苯酚光解趋势却与之相反.这说明在直接光解条件下五氯酚的离子态降解速率比分子态快,而硝基酚和苯酚分子态降解速率比离子态快.

(2)3 种酚类光解总的降解速率常数与解离度的关系均符合幂函数变化规律.任意解离条件下分子态与离子态的光降解速率常数(分别为 K_1 、 K_2)可由幂函数切线方程来确定.

(3)比较了 3 种酚类污染物光解规律,并结合其降解机制,证明了解离对酚类物质降解规律的影响主要是通过氧负离子的形成改变了苯环以及其他取代基团的活性而造成的.

参考文献:

[1] 方晓航,仇荣亮.农药在土壤环境中的行为研究[J].环境与

土壤, 2002, 11(1): 94-97.

- [2] 张兵,郑明辉,刘亢岩,等.五氯酚在洞庭湖环境介质中的分布[J].中国环境科学, 2001, 21(2): 165-167
- [3] 谢玲玲,周培疆,刘丽君,等.五氯苯酚在武汉东湖底质颗粒物上的吸附研究[J].武汉大学学报(理学版), 2005, 51(4): 448-452
- [4] 张文生,许小青,周静珍,等.金坛地区五氯酚环境污染及其对人群健康影响[J].江苏预防医学, 1995, 6(2): 20-23
- [5] 吕华东,黄心宜,林玉珍,等.环境中五氯酚污染监测与人体摄入蓄积情况[J].福建环境, 1996, 13(1): 23-25
- [6] 赵玲,彭平安,黄伟林.二氧化锰氧化降解五氯酚[J].环境科学, 2006, 27(7): 1388-1392
- [7] 赵海涛,张天宝.内分泌干扰物筛检方法研究进展[J].毒理学杂志, 2005, 19(2): 152-155.
- [8] 褚明杰,岳永德,花日茂,等.几种物质对苯噻草胺在水中光降解的影响[J].应用生态学报, 2006, 17(1): 155-158.
- [9] 康春莉,李军,郭平,等.水环境中 α -萘酚光降解的研究[J].吉林大学学报, 2002, 40(3): 316-319
- [10] Benitez F J, Beltran-Heredia J, Acero J L, et al. Rate constants for the reactions of ozone with chlorophenols in aqueous solutions [J]. J Hazard Mater, 2000, 79: 271-285.
- [11] 曹晨忠.有机化学中的取代基效应[M].北京:科学出版社, 2003. 31-46.
- [12] Benitez F J, Acero J L, Real F J, et al. Kinetics of photodegradation and ozonation of pentachlorophenol [J]. Chemosphere, 2003, 51: 651-662
- [13] 罗一帆,麦卫华,黄娟,等.硝基酚酸性构效关系的探讨[J].数理医药学杂志, 1999, 12(2): 157
- [14] 范彩玲,张海燕,高歧,等.超声波诱导紫外光协同法降解苯酚[J].化学通报, 2007, 5: 396-399.
- [15] Paolis F D, Kukkonen J. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material [J]. Chemosphere, 1997, 34(8): 1693-1704.
- [16] Aguedach A, Brosillon S, Morvan J, et al. Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO_2 coated on non woven paper with SD_2 as a binder [J]. J Hazard Mater, 2008, 150(2): 250-256.
- [17] Aguedach A, Brosillon S, Morvan J, et al. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide [J]. Appl Catal B Environ, 2005, 57(1): 55-62
- [18] Maleki A, Mahvi A H, Alinohanadim, et al. Advanced oxidation of phenol by ultraviolet irradiation in aqueous system [J]. Pakistan Journal of Biological Sciences, 2006, 9(12): 2338-2341.
- [19] Alhaizy R, Akgean A. Advanced oxidation of phenolic compounds [J]. Adv Environ Res, 2000, 4: 233-244
- [20] 李梦耀,黎卫亮,钱会.五氯苯酚的降解研究进展[J].安全与环境学报, 2007, 7(2): 32-35.
- [21] Czaplicka M. Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution [J]. J Hazard Mater, 2006, 34: 45-59.
- [22] 沈恂,庞素珍,马海官.酪氨酸和苯酚光解原初产物的一个新的特征光吸收[J].科学通报, 1982, 20: 1262-1265