

不同基质共代谢降解 2,4,6-三硝基苯酚的研究

王淑红 马邕文* 万金泉 王 艳
(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘 要 以葡萄糖、可溶性淀粉、乙酸钠和苯酚作为共基质,通过 35℃ 恒温生化培养箱缺氧驯化污泥,间歇恒温振荡试验研究了在不同共代谢基质条件下,2,4,6-三硝基苯酚(TNP)的缺氧降解性能。结果表明,经过驯化的微生物加入葡萄糖和苯酚作为碳源,在 TNP: 苯酚: 葡萄糖为 10: 3: 100 的比例下,TNP 生物降解率可以从不加碳源时的 31.2% 提高到 86.6%; 不同共基质条件下 TNP 的降解均符合一级反应动力学方程,反应速率常数大小依次是 $K_{\text{苯酚}} < K_{\text{葡萄糖}} < K_{\text{葡萄糖} + \text{苯酚}}$,其中葡萄糖和苯酚同时作为共基质时 TNP 降解速率常数最大为 0.019 h^{-1} 。

关键词 2,4,6-三硝基苯酚 共代谢 生物降解 酚类污染物

中图分类号 X172 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2009)03-0479-06

Study on co-metabolic biodegradation of 2,4,6-trinitrophenol with different substrates

Wang Shuhong Ma Yongwen Wan Jinquan Wang Yan

(School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract The biodegradation of 2,4,6-trinitrophenol(TNP) was studied by the way of biochemical domestication of microorganism in an intermittent constant temperature rocking-bed with glucose, dissoluble amylum, acetic natrium and phenol as co-substrates under different co-metabolic conditions. The research confirmed that when domesticated microorganism were provided to glucose and phenol as carbon sources and kept the weight proportion of TNP: phenol: glucose being 10: 3: 100, the biodegradation rate of TNP could be enhanced from 31.2% to 86.6%; under different co-substrate conditions, the degradation of TNP was in accordant with the first order kinetic equation. The order of the reaction rate constants is $K_{\text{phenol}} < K_{\text{glucose}} < K_{\text{glucose} + \text{phenol}}$, and glucose and phenol is an outstanding co-metabolism substrate whose reaction rate constant is 0.019 h^{-1} .

Key words 2,4,6-trinitrophenol (TNP); co-metabolism; biodegradation; phenolic contaminant

酚类化合物是一类重要的有机污染物,且大部分酚类物质难以被微生物降解,在环境中滞留时间较长,对环境及生物的危害也较大。近年来,国内外学者在处理含酚废水方面已做过不少的研究,有的研究者利用真菌^[1]或从土壤、实验室反应器、活性污泥、厌氧颗粒污泥等介质中分离出多种高效降解菌^[2~4],利用微生物固定化技术对含酚废水进行处理,还有的研究者利用高级氧化和超声^[5]等技术进行含酚废水的处理,国外也有学者进行了共代谢降解酚类物质的动力学研究^[6,7]。然而,由于酚类物质的多样性、复杂性、毒性以及处理方法在实际应用中操作上的可行性,各种处理方法均存在一定的不足,所以对含酚废水的处理研究一直受到人们广泛的关注和研究,对前人的研究成果进行适当的完善

和补充也成为一种必要。硝基苯酚类物质属于酚类物质中较复杂的工农业污染物,有不少学者通过 UV/H₂O₂ 氧化^[8]、Fenton 试剂氧化^[9]、光催化氧化^[10]和物理吸附^[11]等方法对含有硝基苯酚类物质的废水进行处理研究,但是硝基苯酚类化合物易溶于水,有较强的极性,化学性质比较稳定,不易用絮凝、吸附、高级氧化和光解等物理、化学方法彻底去除,所以生物处理法受到人们的青睐^[12]。在生物处理方面,Ebert Sybille^[13]以及张忠辉等^[14]在纯培养条件下研究了硝基酚类物质的生物降解性,Khur-

收稿日期:2008-07-08; 修订日期:2008-07-22

作者简介:王淑红(1979~),女,硕士研究生,主要从事水污染控制研究工作。E-mail: wang.shuhong@mail.scut.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: ppywma@scut.edu.cn

sheed Karim 等^[15]研究了硝基酚在生物转化过程中碳源的选择,余宗莲、于静、丁厚钢、吴美玲和汤改凤等^[16~20]研究了硝基苯酚类物质的厌氧产甲烷毒性和降解性。在硝基苯酚类物质中 2,4,6-三硝基苯酚是工业有机化合物之一,它的用途很广,可以作为原料和中间物广泛应用于火药、医药、杀虫剂、色素、染料、木材、防腐剂和橡胶等农业、化工等行业中^[21]。硝基的亲电子性、苯环结构的对称性,使得硝基苯酚类物质很难被一般的微生物降解,并且随着苯环上取代硝基数目的增多,生物降解性能也逐渐降低^[10],因此,三硝基苯酚是该类物质中最难被微生物降解的一种物质,对于含三硝基苯酚废水的处理,利用人工强化的生物进行降解是目前较好的方法之一,其中,通过碳源共代谢作用来转化或彻底降解三硝基苯酚是生物处理方法中有前景的技术之一,这种技术将成为一种有效的新兴水处理方式。

因此,为了确定不同共基质对三硝基苯酚降解的影响,本研究在实验室通过恒温生化培养箱缺氧驯化污泥,采取间歇恒温摇瓶试验方法研究了在不同共代谢基质条件下,2,4,6-三硝基苯酚(TNP)的缺氧降解性能和降解速率,确定了最佳共代谢碳源及碳源最适投加比例,并对 TNP 降解曲线进行了动力学拟合。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用水为人工配水:自来水、不同共基质(葡萄糖、可溶性淀粉、乙酸钠和苯酚)、2,4,6-三硝基苯酚(TNP)、常量元素和微量元素。

接种污泥:取自广州市猎德污水处理厂污泥浓缩池的厌氧污泥,取回后用葡萄糖浓度为 2 000 ~ 2 500 mg/L 的人工配水活性恢复 1 周左右,通过 35 ℃

恒温生化培养箱驯化后进行碳源共代谢降解试验。

培养液组成^[19]:

A 营养液(g/L):NH₄Cl 170、KH₂PO₄ 37、CaCl₂ · 2H₂O 8、MgSO₄ · 4H₂O 9。

B 微量元素液(mg/L):FeSO₄ · 4H₂O 2 000、CoCl₂ · 6H₂O 2 000、MnCl₂ · 4H₂O 500、CuCl₂ · 2H₂O 30、ZnCl₂ 50、H₃BO₃ 50、钼酸铵 90、EDTA 1 000、36% HCl 1 mL

其他试剂:葡萄糖(C₆H₁₂O₆,分析纯)、可溶性淀粉(分析纯)、乙酸钠(CH₃COONa,分析纯)、苯酚(C₆H₅OH,分析纯)、2,4,6-三硝基苯酚(TNP,分析纯)。

试验仪器:紫外-可见分光光度计(尤尼柯,UV-2000 型)、恒温振荡器(SHA-e 型)、生化培养箱(LRH-50 型)、电子天平(JA2003N 型)、离心分离器。

1.2 试验方法

1.2.1 污泥驯化方法^[22]

采用 500 mL 锥形瓶,加入污泥、自来水,并按每 1 000 mg COD 投加营养母液和微量元素母液各 1 mL,碳源配制成一定浓度的溶液,其中,葡萄糖溶液浓度 1 g/L,淀粉溶液浓度 1 g/L,乙酸钠溶液 1 g/L,苯酚溶液 0.1 g/L。共分 6 组进行驯化,分别是单独 TNP、TNP + 葡萄糖、TNP + 可溶性淀粉、TNP + 乙酸钠、TNP + 苯酚和 TNP + 苯酚 + 葡萄糖,每组做 2 个平行试验。将装好污泥、培养液和碳源的锥形瓶塞好后放入 35 ℃ 恒温生化培养箱中连续培养,每隔 10 ~ 20 h 用注射器从顶部取泥水混合样经离心分离后,保留上清液稀释 5 倍,测定稀释后上清液的吸光度,根据标准曲线计算 TNP 浓度。每隔 4 d 按以下驯化方案加入浓度为 1 g/L 的 TNP 溶液,并适量补充碳源和营养。表 1 为污泥驯化方案。

表 1 污泥驯化方案
Table 1 Scheme of domesticating sludge

污泥驯化次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
加入 TNP 溶液体积(mL)	0.5	0.5	1	1	1.5	1.5	1.5	2	2	2	2.5	2.5	2.5

1.2.2 共代谢降解试验方法^[16]

采用 35 ℃ 恒温摇瓶进行试验,取经过生化培养箱缺氧驯化后效果较好的污泥于医用盐水瓶中,同时加入营养液和微量元素液,分别加入不同的碳源溶液,根据试验目的加入相同或不同初始浓度的

TNP 溶液,每次至少进行 2 组平行对比试验,塞好瓶盖后于 35 ℃ 恒温振荡器中进行降解反应,每隔一定时间从振荡器上取下反应瓶,静置 30 min 后取上清液离心分离、稀释后测定吸光度,根据标准曲线计算 TNP 浓度,结果取平均值。

1.2.3 TNP 浓度测定方法

TNP 浓度采用紫外分光光度法^[23]测定,分别准确称取经 75~80℃烘干至恒重的分析纯的 TNP,用适量蒸馏水配制成 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4 和 2.8 mg/L TNP 标准溶液,在 370 nm 波长处测吸光度 A 值,作 TNP 浓度 C(mg/L)与溶液吸光度 A 的标准曲线为 $A=0.02705C-0.0089$,标准曲线线性相关系数为 0.99957,TNP 浓度在 0~3 mg/L 范围内符合比尔定律。

2 结果与讨论

2.1 共基质的选择

驯化过程中 TNP 的浓度变化用累计降解率来表示,即每个驯化浓度开始加入所测得的 TNP 浓度和最后 1 次测得的 TNP 浓度之差与初始 TNP 浓度之比。图 1 为不同共基质驯化过程中 TNP 累计降解率的变化曲线,由图 1 可得,葡萄糖和苯酚同时作为共基质时,在经过 50 d 左右驯化后,TNP 最终降解率达到了 92.4%,用葡萄糖和苯酚单独作为共基质时,50 d 后 TNP 降解率最终分别为 74.2% 和 72.8%,而选择可溶性淀粉、乙酸钠以及不加碳源时,TNP 降解率都只有 40% 左右,这可能是因为葡萄糖在微生物缺氧过程中发生糖酵解,产生 3-磷酸甘油酸、丙酮酸和 ATP,ATP 为微生物细胞代谢有机物提供足够的能量,丙酮酸以及其他代谢产物又可以作为微生物细胞的合成原料,苯酚作为一级基质,它的加入可以诱导微生物产生非专一性的关键酶,苯酚降解可以促进关键酶的酶活性,从而 TNP 也得到降解。而可溶性淀粉是多糖,不易于发生糖酵解,乙酸钠则不会发生糖酵解,所以两者不能提供足够的能量,微生物的共代谢降解率因而也较低。

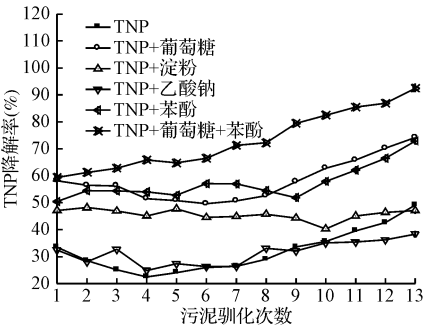


图 1 驯化过程中 TNP 累计降解率变化曲线
Fig. 1 Change curve on cumulative biodegradation rate of TNP in process of domestication

2.2 驯化过程中 COD 值的变化

驯化过程中每隔 4 d 测定 1 次 COD(重铬酸钾法),其值随驯化时间变化,图 2 为驯化过程中 COD 随时间的变化曲线。由图 2 可知,COD 随驯化时间的增长呈逐渐减小的趋势,这主要是因为随着驯化时间的累积,利用和消耗碳源、TNP 的微生物数量不断增多,碳源和 TNP 被消耗量逐渐增加,从而培养液的 COD 逐渐减小。且加入苯酚以及苯酚和葡萄糖混合液的驯化样 COD 在最终驯化结束后降到了 500 mg/L 以下,这也说明苯酚和葡萄糖是 TNP 共代谢降解较好的碳源。

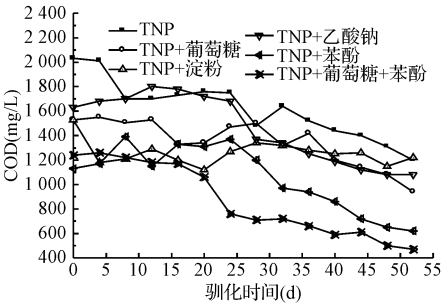


图 2 驯化过程中 COD 随时间的变化
Fig. 2 Change of COD with time in process of domestication

2.3 葡萄糖作为共基质时 TNP 的降解

在各反应瓶中分别加入相同量在缺氧条件下经葡萄糖驯化好的污泥、营养液、微量元素液和不同量的葡萄糖溶液,使反应瓶内 TNP 初始浓度为 5 mg/L 放入 35℃恒温振荡器开始降解反应。试验结果如图 3 所示。由图 3 可知,不加碳源时,TNP 降解速率很慢,最终降解率只有 31.2%,而加入葡萄糖溶液,明显提高了其降解率,4 个反应瓶在开始时 TNP 的降解速率几乎相当,约 30 h 以后,加入 10 mL 葡萄糖溶液的反应瓶 TNP 降解速率加快,100 h 的降解率达到了 82.2%。原因可能是在缺氧条件下,兼性厌氧微生物首先利用葡萄糖进行代谢,葡萄糖在微生物代谢过程中发生缺氧氧化,产生含自由基的中间体高能键 1,3-二磷酸甘油酸,该物质将高能键交给 ADP,使 ADP 磷酸化从而转化为 ATP,为微生物细胞利用有机物 TNP 提供足够的能量,微生物在有足够能量情况下,开始利用和降解 TNP,而当加入过多或过少的葡萄糖时,由于缺氧微生物数量的有限性以及竞争性抑制作用,会影响微生物对 TNP 的代谢降解。

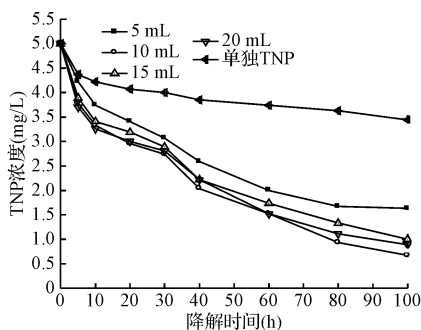


图3 不同葡萄糖加入量对 TNP 降解的影响

Fig. 3 Effect of different dosages of glucose on biodegradation of TNP

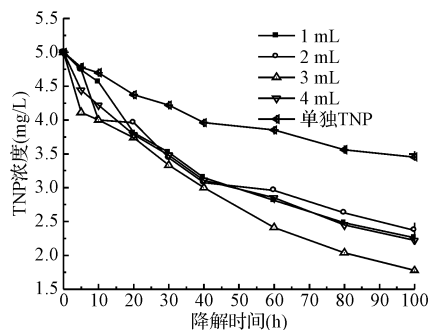


图4 不同苯酚加入量对 TNP 降解的影响

Fig. 4 Effect of different dosages of phenol on biodegradation of TNP

2.4 苯酚作为共基质时 TNP 的降解

在各反应瓶中分别加入在缺氧条件下用苯酚驯化好的污泥、营养液、微量元素液和不同量苯酚溶液,使反应瓶内 TNP 初始浓度为 5 mg/L。试验结果如图 4 所示。由图 4 可知,不加碳源时 TNP 降解速率仍然低于投加碳源的反应瓶,最终降解率只有 31%,而加入苯酚,明显提高了 TNP 的降解率,反应前 40 h,各反应瓶 TNP 降解速率相当,40 h 以后加入 3 mL 苯酚溶液的反应瓶中 TNP 降解速率明显加快,且 TNP 在 100 h 的降解率达到了 64.4%。这主要是因为,苯酚作为一种有机物比 TNP 更易于被微生物摄取,且 TNP 是苯酚被 3 个硝基在对称位置取代而形成的,能够降解两者的微生物在种类和特性上存在某种相似性,因而在反应开始时微生物主要利用苯酚,随着苯酚的降解,微生物被诱导产生可以同时促进 TNP 降解的关键酶,酶的活性得到促进,微生物代谢 TNP 的速度也加快,从而 TNP 也得到很好的降解。

2.5 葡萄糖和苯酚同时作为共基质时 TNP 的降解

在各反应瓶内分别加入在缺氧条件下用葡萄糖和苯酚驯化好的污泥、营养液、微量元素液和不同量的苯酚溶液及葡萄糖溶液,使反应瓶内 TNP 初始浓度为 5 mg/L。试验结果如图 5 所示。由图 5 可知,不加碳源时,TNP 在开始反应的 10 h 之内降解速率较快,以后降解速率明显低于加入碳源的反应瓶,100 h 的降解率也只有 31.2%,而加入葡萄糖和苯酚,则提高了 TNP 的降解速率,在开始反应的 10 h 之内,4 个反应瓶降解速率相当,10 h 后投加 3 mL 苯酚溶液和 10 mL 葡萄糖溶液的反应瓶中 TNP 的降解速率逐渐加快,40 h 后降解速率达到最快,

100 h 的降解率达到了 86.6%,原因可能是反应开始时微生物在葡萄糖缺氧氧化过程产生能量的条件下,首先较快地利用苯酚,随着苯酚的降解,关键酶的活性被提高,TNP 开始被快速利用,可见,适当的葡萄糖和苯酚的加入,使得微生物在适当的能量供应下,其产生的关键酶活性被促进,微生物在关键酶的催化下可以更高效地利用并代谢 TNP,因此共代谢降解 TNP 的最适碳源投加比例 TNP: 苯酚: 葡萄糖的质量比为 10: 3: 100。

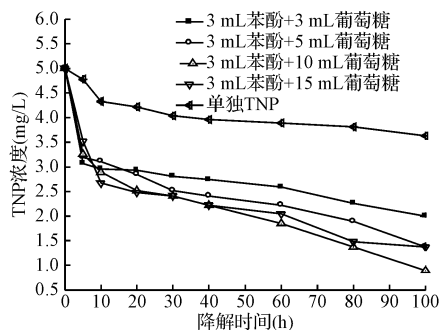


图5 不同苯酚和葡萄糖投加量对 TNP 降解的影响

Fig. 5 Effect of different dosages of phenol and glucose on biodegradation of TNP

2.6 TNP 的共代谢降解动力学

根据试验所得的数据,对不同共基质作用下 TNP 降解情况进行拟合,拟合曲线如图 6、图 7 和图 8 所示。其中 y 为 TNP 浓度 C (mg/L), x 为降解时间 t (h),由图可看出,各拟合曲线均符合一级反应动力学方程,葡萄糖为共基质时的拟合曲线为 $y = 4.0e^{-0.016x}$, $R^2 = 0.8425$ ($n = 9$),反应速率常数为 0.016 h^{-1} ,半衰期为 29.38 h;苯酚作为共基质时的

拟合曲线为 $y = 4.6e^{-0.01x}$, $R^2 = 0.9691$ ($n = 9$), 反应速率常数为 0.01 h^{-1} , 半衰期为 60.98 h ; 葡萄糖和苯酚同时作为共基质时拟合曲线为 $y = 4.5e^{-0.019x}$, $R^2 = 0.9647$ ($n = 9$), 反应速率常数为 0.019 h^{-1} , 半衰期为 30.94 h . 反应速率常数的大小依次是 $K_{\text{苯酚}} < K_{\text{葡萄糖}} < K_{\text{葡萄糖} + \text{苯酚}}$, 说明在本试验条件下, 葡萄糖和苯酚同时作为共基质时 TNP 降解速率最快, 苯酚是有效诱导微生物产生促进 TNP 降解关键酶的物质, 同时苯酚也是最好的电子供体, 而葡萄糖的适当加入为微生物提供了足够的能量. 本研究优化了 TNP 降解的共基质, 为废水中 TNP 的快速降解提供了一定的依据.

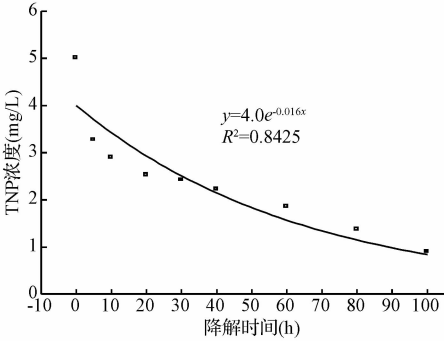


图 6 葡萄糖为共基质时 TNP 的降解拟合曲线
Fig. 6 Fitting curve of TNP degradation with glucose as co-substrate

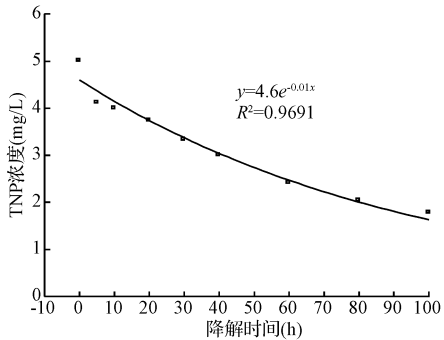


图 7 苯酚为共基质时 TNP 的降解拟合曲线
Fig. 7 Fitting curve of TNP degradation with phenol as co-substrate

3 结 论

(1) 缺氧条件下, 用葡萄糖、可溶性淀粉、乙酸钠和苯酚分别作为共基质在缺氧条件下驯化微生物

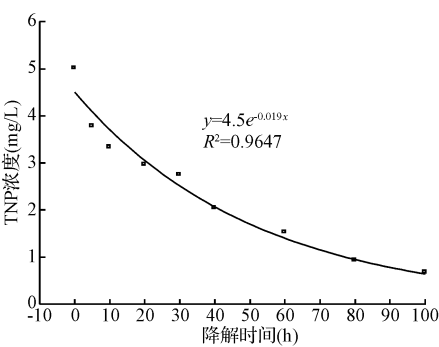


图 8 苯酚和葡萄糖同时作为共基质时 TNP 的降解拟合曲线
Fig. 8 Fitting curve of TNP degradation with phenol and glucose as co-substrate

降解 TNP, 结果表明, 葡萄糖和苯酚作为共基质驯化微生物时, TNP 的降解率最终达到 70% ~ 90%, 葡萄糖和苯酚是缺氧共代谢降解 TNP 的最适碳源, 其中两者同时加入时 TNP 降解效果最好.

(2) 用葡萄糖和苯酚作为共基质驯化的微生物可以较好地降解 TNP, TNP 和苯酚质量比为 10:3 时, TNP 在 100 h 降解率达到 64.4%; TNP 和葡萄糖质量比为 1:10 时, TNP 在 100 h 降解率为 82.2%; TNP: 苯酚: 葡萄糖质量比为 10:3:100, TNP 在 100 h 降解率可以达到 86.6%, 因此, 三者质量比 10:3:100 为 TNP 共代谢降解的最适碳源投加比例.

(3) 不同共基质条件下 TNP 的降解速率不同, 根据所得数据拟合出不同基质作用下 TNP 的降解曲线, 均符合一级反应动力学方程, 反应速率常数依次是 $K_{\text{苯酚}} < K_{\text{葡萄糖}} < K_{\text{葡萄糖} + \text{苯酚}}$, 说明在本试验条件下苯酚和葡萄糖同时加入时 TNP 降解速率最快.

参 考 文 献

[1] 李济吾, 张珍. 真菌在含酚废水处理中的应用. 环境工程学报, 2007, 1(2): 20 ~ 24
[2] Los Cobos-Vasconcelos D. De, Santoyo-Tepole F., Ju'arez-Ram'irez C., et al. Cometabolic degradation of chlorophenols by a strain of *Burkholderia* in fed-batch culture. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 40 : 57 ~ 60
[3] Erkan Sahinkaya, Filiz B. Dilek. Biodegradation of 4-chlorophenol by acclimated and unacclimated activated sludge: Evaluation of biokinetic coefficients. Environmental Research, 2005, 99 : 243 ~ 252
[4] 陈元彩, 蓝惠霞, 陈中豪. 固定化好氧菌和厌氧颗粒污泥在不同供氧条件下降解氯酚的研究. 环境科学学报, 2005, 25(2): 172 ~ 175

- [5] 陈家财,朱昌平,高亚,等. 超声降解含酚废水的研究进展. 声学技术, **2007**, 26(2): 341 ~ 347
- [6] Ziagova M., Liakopoulou-Kyriakides M. Kinetics of 2,4-dichlorophenol and 4-Cl-m-cresol degradation by *Pseudomonas* sp. cultures in the presence of glucose. Chemosphere, **2007**, 68: 921 ~ 927
- [7] Wang Si-Jing, Loh Kai-Chee, Chua Shao Siong. Prediction of critical cell growth behavior of *Pseudomonas putida* to maximize the cometabolism of 4-chlorophenol with phenol and sodium glutamate as carbon sources. Enzyme and Microbial Technology, **2003**, 32: 422 ~ 430
- [8] 张文兵,肖贤明,傅家谟,等. UV/H₂O₂ 降解水中硝基酚及影响因素. 环境科学研究, **2001**, 14(6): 9 ~ 15
- [9] Kavitha V., Palanivelu K. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2005**, 170: 83 ~ 95
- [10] 彭书传,王诗生,陈天虎,等. 负载型 TiO₂ 光催化氧化法处理硝基苯酚工业废水. 工业水处理, **2003**, 23(11): 34 ~ 36
- [11] 谢祖芳,何星存,陈孟林. 聚酰胺树脂吸附水溶液中硝基苯酚的研究. 广西师范大学学报(自然科学版), **2002**, 20(3): 56 ~ 60
- [12] 万年升,顾继东,郝伏勤,等. *Rhodococcus* sp. Ns 对硝基苯酚的好氧生物降解. 环境科学, **2007**, 28(2): 431 ~ 435
- [13] Ebert Sybille, Peter Fischer, Hans-Joachim Knackmuss. Converging catabolism of 2, 4, 6-trinitrophenol (picric acid) and 2,4-dinitrophenol by *Nocardioideis simplex* FJ2-1A. Biodegradation, **2001**, 12: 367 ~ 376
- [14] 张忠辉,洪青,洪元范,等. *Burkholderia* sp. FDS-1 降解硝基苯酚类化合物的特性研究. 环境科学, **2006**, 27(3): 582 ~ 585
- [15] Khurshed Karim, Gupta S. K. Effects of alternative carbon sources on biological transformation of nitrophenols. Biodegradation, **2002**, 13: 353 ~ 360
- [16] 余宗莲,于建伟,金春姬. 以葡萄糖为共基质硝基酚厌氧生物降解性试验研究. 环境科学, **2004**, 25(4): 82 ~ 85
- [17] 于静,余宗莲,丁厚钢,等. 2-硝基酚厌氧毒性和厌氧降解性研究. 工业用水与废水, **2007**, 38(2): 16 ~ 19
- [18] 丁厚钢,余宗莲,姜丽娜,等. 不同共基质条件下 3-硝基酚的好氧降解研究. 安全与环境工程, **2007**, 14(3): 37 ~ 39
- [19] 吴美玲,余宗莲,汤改风,等. 废水中 2,6-二硝基酚厌氧毒性和降解动力学研究. 环境污染治理技术与设备, **2006**, 7(9): 34 ~ 37
- [20] 汤改风,余宗莲,吴美玲,等. 葡萄糖共基质下硝基酚产甲烷毒性研究. 中国给水排水, **2006**, 22(1): 62 ~ 65
- [21] 盛连喜,李明堂,徐静波. 硝基苯类化合物微生物降解研究进展. 应用生态学报, **2007**, 18(7): 1654 ~ 1660
- [22] 史敬华,刘菲,李烨,等. 不同基质共代谢降解地下水四氯乙烯的研究. 地学前缘, **2006**, 13(1): 145 ~ 149
- [23] 刘国杰,邓桂春,张渝阳,等. 分光光度法测定药厂废水中对硝基酚的含量. 渤海大学学报(自然科学版), **2006**, 27(1): 14 ~ 17