

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放	何吉成(1)
北京上甸子站气相色谱法大气CH ₄ 和CO在线观测方法研究	汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8)
2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子	朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥(13)
广东东江流域多氯萘的大气沉降研究	王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干(20)
塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征	段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26)
紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究	王灿,席劲瑛,胡洪营,姚远(32)
春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征	丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37)
春季胶州湾海水汞的形态研究	许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒(42)
丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素	蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风(48)
塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化	陈永金,李卫红,董杰,刘加珍(55)
某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟	马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)
北京市城市降雨径流水质评价研究	侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)
重庆市路面降雨径流特征及污染源解析	张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)
沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究	陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文(83)
Pd/TiO ₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究	张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)
pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响	冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)
给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究	陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超(104)
安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价	宋大平,庄大方,陈巍(110)
染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析	曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)
间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究	谢志刚,邱雪敏,赵燕玲(124)
pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响	庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)
硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究	吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)
农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用	徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华(142)
高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究	廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)
活性污泥对四环素的吸附性能研究	陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)
加油站油类污染物自然衰减现场试验研究	贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(163)
生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法	宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)
利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为MUCT工艺运行控制参数	王晓玲,尹军,高尚(175)
数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响	董峰,张捍民,杨凤林(181)
不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响	刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)
间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究	曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)
鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究	陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英(203)
北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估	陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐(208)
外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究	杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)
赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建	朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春(222)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究	别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇(228)
纳米TiO ₂ 对短裸甲藻的毒性效应	李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇(233)
苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险	李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)
电子废物拆解区农业土壤中PCNs的污染水平、分布特征与来源解析	王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)
洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险	刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)
湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价	刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)
广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律	项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)
缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究	吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋(273)
可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复	付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)
胡敏酸对汞还原能力的测定和表征	江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅(286)
Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响	黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)
油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究	张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)
利用PCR-DGGE分析未开发油气田地表微生物群落结构	满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(305)
黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与AMF群落多样性研究	封晔,唐明,陈辉,丛伟(314)
鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析	张健,关连珠,颜丽(323)
杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响	赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)
《环境科学》征稿简则(7)	
《环境科学》征订启事(19)	
信息(47,70,202,304)	

赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建

朱霞^{1,4}, 甄毓^{2*}, 米铁柱², 池振明¹, 徐晓春³

(1. 中国海洋大学海洋生命学院, 青岛 266003; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 3. 青岛大学应用技术学院, 青岛 266071; 4. 山东省青岛第二中学, 青岛 266061)

摘要: 为建立一种赤潮藻电致化学发光分子探针检测新技术 (electrochemiluminescence - molecular probe, ECL-MP), 本课题组根据电致化学发光 (electrochemiluminescence, ECL) 检测微量物质的原理及相关文献, 自行构建了一台 ECL 检测装置, 并对其工作性能及最适工作条件进行反复测试. 结果表明, 该装置能够正常工作, 在电压 1.0 V, 电流 1.0 mA, TPrA 浓度 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及磷酸盐缓冲液 pH 7.4 的条件下对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 达到最优检测, 检测限为 $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性分析范围 $10^{-9} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可检测的物质的量范围 0.4 pmol ~ 4 nmol, 跨越 5 个数量级. 该装置灵敏度高, 工作稳定, 为建立赤潮藻 ECL-MP 技术打下了坚实的基础.

关键词: 赤潮藻; 电致化学发光; 光信号; 联吡啶钌; 三丙胺

中图分类号: X830 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0222-06

Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection

ZHU Xia^{1,4}, ZHEN Yu², MI Tie-zhu², CHI Zhen-ming¹, XU Xiao-chun³

(1. College of Marine Life Sciences, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3. College of Vocational and Technical Education, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 4. Qingdao No. 2 Middle School of Shandong Province, Qingdao 266061, China)

Abstract: To develop a new technique, Electrochemiluminescence-Molecular Probe (ECL-MP), for harmful algae detection, a highly sensitive electrochemiluminescence (ECL) detection system was set up based on the principle of ECL and related literature. The optimization tests were carried out, including the impact of voltage and current, the concentration of tripropylamine (TPrA) and the pH of phosphate buffer (PBS). The determination limit of $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and the detection range was from 10^{-9} - $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ as well as the detection amount of substance was in the range from 0.4 pmol-4 nmol in the optimal reaction conditions with voltage of 1.0 V, current of 1.0 mA, TPrA concentration of $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and pH of 7.4. It was proved by facts that this ECL analyzer was stable and highly sensitive, which was helpful in establishment of ECL-MP.

Key words: harmful algae; electrochemiluminescence (ECL); photon signal; $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; tripropylamine (TPrA)

近年来,随着赤潮研究的逐步深入,核酸分子探针技术基于其快速、准确、专一性高,可对大量样品进行同时分析等优点在赤潮生物定性定量分析领域发挥着越来越重要的作用^[1~4]. 本课题组利用 S1 酶的特性对常用的核酸分子探针技术——夹心杂交技术 (sandwich hybridization assay, SHA) 进行改进,将易于降解的 rRNA 分子定量转化为便于操作的等量互补的 DNA 探针后再进行夹心杂交反应,成功建立了“双特异分子探针技术 (sandwich hybridization integrated with nuclease protection assay, NPA-SH)”^[5,6],从根本上解决了种属特异性的难题. 然而,该技术仍然存在着一些不足,如检测过程中信号读取操作复杂、时间较长、试剂稳定性较差等. 因此,如何对该方法进行改进以提高检测的灵敏度、简化步骤、缩短分析时间等是本课题组进一步研究的内容. 研究发现利用电致化学发光

(electrochemiluminescence, ECL) 改进信号的检测方式是一个值得探索的方向.

电致化学发光是指在电极上施加一定的电压,使电极反应产物之间或电极反应产物与溶液中某组分之间进行化学反应而产生的一种光辐射现象^[7]. 由于 ECL 技术灵敏度高、重现性好、连续可测、操作简便、易于控制,近年来在生化分析、药物分析和免疫分析等方面得到了越来越广泛的应用^[8~10]. 其中三丙胺-联吡啶钌 [$\text{TPrA}-\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$] 是目前应用较为广泛的电致化学发光体系,其发光原理是基于联吡啶钌络合物和 TPrA 这 2 种电化学活性底物在反

收稿日期: 2011-02-05; 修订日期: 2011-03-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40706044, 40876066); 青岛市科技计划基础研究项目 (09-1-3-14-jch)

作者简介: 朱霞 (1985 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为藻类分子生态学, E-mail: myfavorite_1314@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhenyu@ouc.edu.cn

应中引起的光子发射(图1). 当电极上的电压达到一定值时, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 被氧化成 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, 同时, 反应体系中的 TPrA 被氧化成为阳离子自由基 $\text{TPrA}^{+\bullet}$, 并迅速自发脱去一个质子形成自由基 $\text{TPrA}^\bullet$, 由于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 是强氧化剂而 $\text{TPrA}^\bullet$ 是强还原剂, 所以两者发生氧化还原反应, 使 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 还原成激发态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$, 其能量来源于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 与 $\text{TPrA}^\bullet$ 之间的电势差, 激发态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 以荧光机制衰变释放出一个波长为 610 nm 左右的光子后, 成为基态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 继续参与发生在电极表面的化学发光反应^[11]. 这一过程在电极表面周而复始地进行, 由于每秒内可发生几万次这样的循环过程, 测定信号不断放大, 从而使检测灵敏度大大提高.

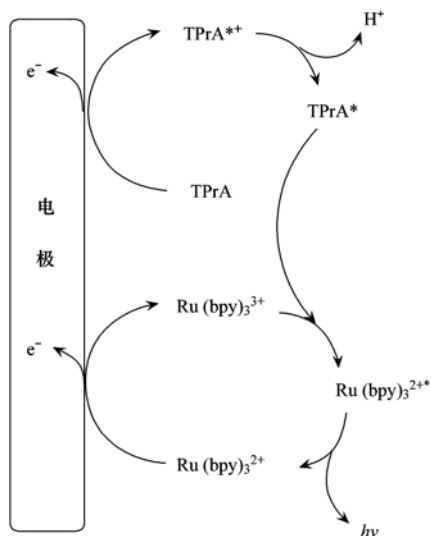


图1 TPrA- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 电致化学发光原理^[13]

Fig. 1 Proposed mechanism for TPrA- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL system

综上所述, 本研究拟将 NPA-SH 检测技术与 ECL 方法相结合, 综合优势, 改进不足, 从而建立一种可鉴定到种、分析速度快、灵敏度高的赤潮藻电致化学发光分子探针检测新技术 (electrochemiluminescence-molecular probe, ECL-MP). 本研究主要从该技术中电致化学发光检测体系的构建和运行方面进行讨论.

1 材料与方法

1.1 试剂

$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 TPrA 均购自 Sigma 公司; 磷酸盐缓冲溶液 ($1 \times \text{PBS}$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$, pH 7.4).

1.2 电致化学发光硬件系统的构建

为对光信号进行灵敏检测, 本课题组参照相关研究^[12,13] 自行构建了电致化学发光硬件系统. 该系统由光电倍增管、电极、磁极、反应池、光纤、暗箱等组成(图2). 其核心部分是样品池及超微弱光信号采集部分. 样品池是样品发生电致化学反应产生光信号的部位, 包括工作电极、对电极和参比电极. 工作电极采用圆片状铂电极, 对电极采用围绕工作电极的圆环状铂丝电极, Ag/AgCl 参比电极悬置于工作电极上方. 工作电极与参比电极之间的恒电位由外置的恒电位仪提供(MCP-1, 江苏江分电分析仪器有限公司). 工作电极下方放置一磁铁, 可以对分选探针的磁性微球进行富集.

电致化学发光信号的采集部分由光纤束和光子计数探头(CH151, 北京滨松光子技术有限公司, 光谱响应范围 300 ~ 650 nm) 组成. 光子通过光纤收集, 被光子计数探头捕获并由软件通过 PCI 接口的数据采集卡进行计数, 数据最终由计算机进行处理和显示.

因为要对反应产生的光信号进行采集, 所以为保证检测的灵敏度和准确性, 整个检测系统被放置于一个自行设计的暗箱中, 严格避免外界光源的干扰. 该体系构建的目标是既要保证系统的正常运行, 又要具有较低的背景值.

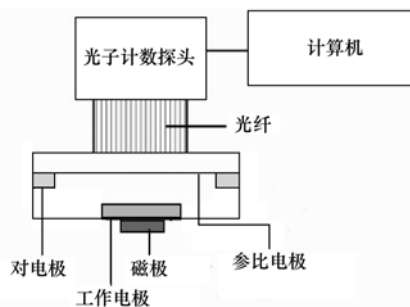


图2 电致化学发光检测体系示意

Fig. 2 Diagram of the ECL analyzer

1.3 电致化学发光检测系统测试

电致化学发光的检测结果可能受到外加电压、电流、TPrA 浓度、缓冲液 pH 等各种因素的影响, 为此本研究针对已构建的硬件体系进行各方面性能测试, 以确定该体系是否能正常运行, 以及 ECL 反应所需要的最适条件.

1.3.1 电压对 ECL 的影响

将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ 制成 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 贮备液, 然后用 $1 \times \text{PBS}$ (pH 7.4)

按 10 倍梯度依次稀释. 在电流为 1.0 mA, 外加不同电压情况下, 加入 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TPrA 启动 ECL 反应. 测定各浓度联吡啶钌溶液在 0.6 ~ 1.5 V 电压下的光子计数值(count per second, CPS), 找出在何种外加电压下有的最大 CPS.

1.3.2 电流对 ECL 的影响

在外加电压为 1.0 V, 不同电流情况下, 加入 TPrA ($1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 启动 ECL 反应. 测定 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的联吡啶钌溶液在 2.0 μA 、10.0 μA 、100.0 μA 、1.0 mA、10.0 mA 和 100.0 mA 电流下不同的 CPS 值, 找出在何种电流下可获得的最大光子计数值.

1.3.3 TPrA 浓度对 ECL 的影响

TPrA 是启动 ECL 反应的必需底物, 在 ECL 反应中起着至关重要的作用, 所以它的浓度及与联吡啶钌溶液的反应比例将直接影响最终光子计数的结果. 在外加电压为 1.0 V, 电流 1.0 mA 情况下, 加入不同浓度 TPrA 启动 ECL 反应, 测定 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的联吡啶钌溶液在不同浓度 TPrA 中的 CPS 值, 找出可获得最大光子计数值的 TPrA 溶液浓度.

1.3.4 磷酸盐缓冲液 pH 对 ECL 的影响

联吡啶钌以 $1 \times \text{PBS}$ 进行稀释, 故 $1 \times \text{PBS}$ 的 pH 可能会对电致化学发光检测造成一定影响. 在外加电压为 1.0 V, 电流 1.0 mA 情况下, 加入 TPrA ($1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 启动 ECL 反应. 测定联吡啶钌在不同 pH 溶液中的 CPS, 获得反应体系的最佳 pH 值.

1.3.5 联吡啶钌 ECL 分析曲线的构建

用以上实验获得的最适反应条件对不同浓度的联吡啶钌溶液进行电致化学发光信号检测, 每种浓度进行 3 次平行实验, 建立联吡啶钌在本检测系统中的 ECL 分析曲线.

选取不同浓度的联吡啶钌进行验证实验, 平行测定 3 次, 计算检测浓度值与实际浓度值间的相对标准偏差, 验证该曲线的重现性和准确度.

2 结果与分析

2.1 电压对 ECL 的影响

由图 3 可以看出, 在本检测体系中, 同一电压下, 电致化学发光信号 CPS 的对数值随联吡啶钌溶液浓度的增大而增加; 不同电压下, 0.6 ~ 0.9 V 时, 同一浓度联吡啶钌溶液的 CPS 对数值随电压的升高而增大, 0.9 ~ 1.5 V 时, CPS 对数值随电压升高无明显变化. 考虑到在 0.9 V 时部分浓度的联吡啶钌溶液还未或刚刚达到峰值, 而 1.0 V 时不同浓度

的联吡啶钌溶液全部达到检测峰值, 且与 0.9 V 时相比 CPS 值稍高. 因此, 本研究选定 1.0 V 电压为该检测体系启动 ECL 反应的最适电压. 当外加电压 > 1.5 V 时, 由于反应过于剧烈导致大量气泡产生, 溶液快速蒸发而无法继续进行 ECL 反应, 故不再继续进行实验.

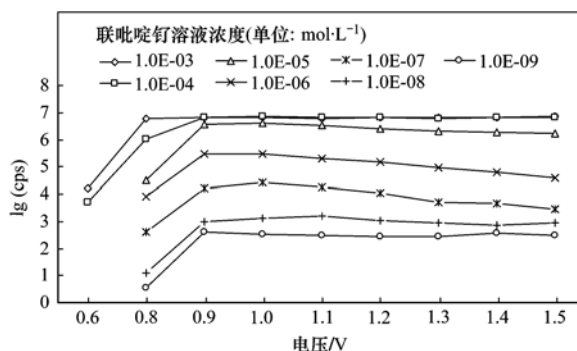


图 3 不同电压下不同浓度联吡啶钌 ECL 检测曲线

Fig. 3 ECL detection curves of $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with different voltages

2.2 电流对 ECL 的影响

在本电致化学发光检测系统中, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液浓度在 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, ECL 检测值处于线性分析范围的下限. 因此, 检测该浓度的联吡啶钌溶液在何种电流下能达到 ECL 强度最大值, 对本系统灵敏度的测定具有重要意义. 由图 4 可以看出, 在本检测体系中, 随着电流的增大, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液 ($1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 电致化学发光 CPS 的对数值先增大再减小, 在 1.0 mA 时达到最大值, 因此, 本研究选定 1.0 mA 电流为该检测体系启动 ECL 反应的最适电流.

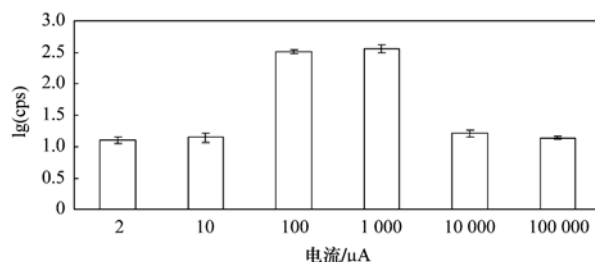


图 4 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 联吡啶钌在不同电流下的 ECL 检测值

Fig. 4 ECL intensity of $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with different currents

2.3 TPrA 浓度对电致化学发光检测的影响

由图 5 可以看出, 在本检测体系中, 随着 TPrA

浓度的逐步升高, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液 ($1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的电致化学发光 CPS 对数值逐步增大, 当 TPrA 浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 检测信号达到最大值, 之后, TPrA 浓度虽增加, 但信号值并未发生显著变化. 因此, 本研究选择 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TPrA 作为启动 ECL 反应的 TPrA 最适浓度.

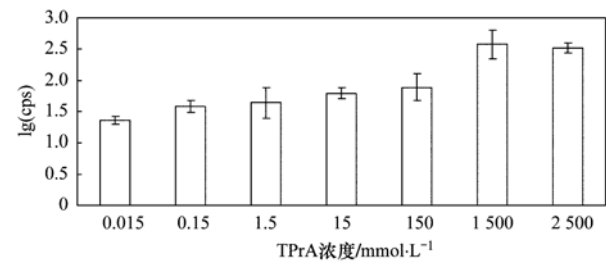


图 5 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 联吡啶钌在不同浓度 TPrA 溶液中的 ECL 检测值

Fig. 5 ECL intensity of $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with different concentrations of TPrA

2.4 磷酸盐缓冲液 pH 对 ECL 的影响

目前, 对于联吡啶钌电致化学发光检测多采用磷酸盐作为缓冲溶液^[12,14~16]. 由图 6 可以看出, 在本检测体系中, 同一浓度的联吡啶钌溶液电致化学发光效率在 pH 7.4 时最高, pH 8.0 时其次, pH 5.7 时最低. 因此, 本研究选择 pH 7.4 的 PBS 缓冲液为该检测体系电致化学发光的最适 pH.

推测溶液 pH 较高时, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - TPrA 电致化学发光强度下降可能是因为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 与 OH^- 或是与电极上因氧化反应产生的 O_2 作用, 使 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 未能生成 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 即被还原为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ^[17,18]; 溶液 pH 较低时, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - TPrA 电致化学发光强度下降可能是因为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - TPrA 反应机制中, $[\text{TPrA}^+]$ 需经去质子化成为 $[\text{TPrA}^\cdot]$, 而当溶液 pH 值过低时, 溶液中存在的大

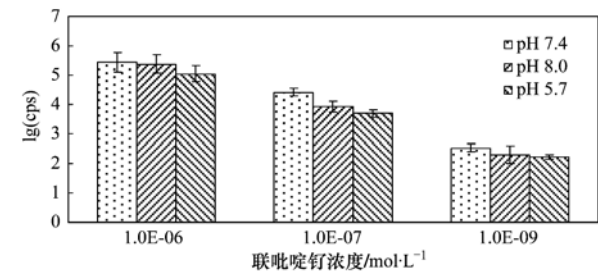


图 6 不同 pH 的 PBS 溶液对联吡啶钌 ECL 检测的影响

Fig. 6 ECL intensity of $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with different pH of PBS

量 H^+ 可能会抑制此反应的进行, 进而影响 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - TPrA 电致化学发光反应的进行^[18,19].

2.5 联吡啶钌 ECL 分析曲线的建立

综上所述, 本研究自行组装的联吡啶钌电致化学发光检测系统工作的最适条件是: 电压 1.0 V, 电流 1.0 mA, TPrA 浓度 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 磷酸盐缓冲液 pH 7.4. 用以上最适条件对不同浓度的联吡啶钌溶液进行电致化学发光信号检测, 建立联吡啶钌在本检测系统中的电致化学发光检测曲线[图 7(a)], 其检出限为 $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 选取 S 形曲线的中间部分即可得到分析曲线[图 7(b)]. 由图 7 可知, 当 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度在 $10^{-9} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时, ECL 检测值处于线性分析范围, 跨越 5 个数量级, 可检测的物质的量范围是 0.4 pmol ~ 4 nmol, 回归方程为 $y = 1.0486x + 11.766$, $R^2 = 0.990$, 式中, x 代表联吡啶钌浓度的对数值, y 代表光子计数值的对数值.

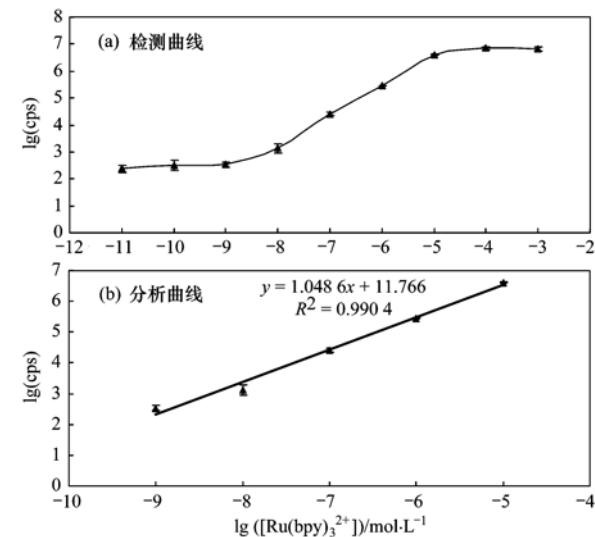


图 7 不同浓度联吡啶钌 ECL 检测曲线及分析曲线

Fig. 7 ECL detection and analysis curves of different concentrations in $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

用 1.0×10^{-7} 和 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的联吡啶钌溶液对该 ECL 分析曲线进行验证, 检测浓度值与实际浓度值间的相对标准偏差分别为 3.2% 和 3.6% (表 1), 表明该分析方法具有良好的准确性.

表 1 联吡啶钌 ECL 分析曲线验证

Table 1 Calibration curve of $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by the ECL		
实际浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	检测浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%
1.0×10^{-7}	1.02×10^{-7}	3.2
1.0×10^{-9}	1.04×10^{-9}	3.6

3 讨论

光信号的检测是电致化学发光分析技术的关键,其中涉及诸多影响因素,比如光信号的采集、传输及转换,外界光源的干扰等,其中,高灵敏度的光子计数探头和较低的背景值是实验成功的关键.本研究中光子探测的核心部分采用高灵敏度的光电倍增管(PMT),它是目前应用最为广泛的极弱光测量和单光子计数器件^[20].此外,光信号经与 PMT 联合工作的前置放大器、放大器和甄别器后实现逐级放大的效果,进一步提高了检测灵敏度.有研究发现,样品池下方的磁极距离 PMT 较近时会影响 PMT 的正常工作,可使测得的光信号强度显著减小,但若要将 PMT 远离样品池,部分光子又可能无法进入 PMT 而使光信号强度发生衰减^[21].为此,笔者参照相关研究经验^[12]在样品池和光子计数探头之间加入光纤束,利用光纤束来进行光子的收集和传导,这样既避免了磁极对 PMT 的干扰,又可近距离接收光子提高了光子的采集效率.具有较低背景值是电致化学发光检测系统拥有高灵敏度的前提,在本研究中,将反应装置放于暗室中并外套一暗箱从而较好地减少了外界光源的干扰,保证了该装置较高的检测灵敏度.

目前商品化的 ECL 分析系统只有 Roche 公司的 ECL 全自动分析系统,它的最小检出值可达 1 pmol 以下^[22],但成本昂贵.由唐亚兵所在课题组自行设计的电致化学发光检测仪器可以检测到 0.1 pmol 的标记样品,并且样品含量在 0.1 ~ 256 pmol 之间时具有很好的线性度($R^2 = 0.997$)^[20].本研究自行建立的电致化学发光检测系统经反复验证,工作稳定,运行方便快捷,能够有效地对 pmol 级的微量物质进行定量检测,线性范围为 0.4 pmol ~ 4 nmol($R^2 = 0.990$),跨越 5 个数量级,具有较高的检测灵敏度和较宽的检测范围,可以用于建立高灵敏度的赤潮藻电致化学发光分子探针检测技术(另有专文报道).不过,该系统初步建成,尚有许多方面需要改进,如可从电极的进一步优化、用发光效率更高的共反应物代替高浓度的三丙胺、进一步降低反应背景值等多方面进行研究.可利用改进的多孔状铂电极代替表面光滑的铂电极,闫贵虹等^[23]发现这种电极的优化可使 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的检测极限提高 3 个数量级;或用纳米钨、碳纳米管等材料修饰工作电极,可提高联吡啶钌在电极上的电氧化效率^[24~26];还可以尝试更换电极材料,据报道金电极

上的发光强度约为铂电极上的 10 倍^[27].中国科学院长春应用化学研究所徐国宝等科研人员的发明专利“环境友好的高灵敏电致化学发光检测方法”(专利号:200510016848.4),找到了一种高效的新型共反应物——二丁基乙醇胺.当其浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,它在金电极和铂电极上的发光强度分别约为目前效率最好的三丙胺的 10 倍和 100 倍.在 ECL 反应中,当加入的二丁基乙醇胺浓度只有三丙胺的 1/5 时,其联吡啶钌检测限可比三丙胺高一个数量级.这项研究对联吡啶钌电致化学发光标记分析具有重要意义.此外,继续改善遮光系统,可以在样品池中增加进样孔和出样孔,使反应溶剂在蠕动泵的作用下自行进入样品池参加反应^[12],减少人为操作带来的外界光源干扰,可进一步降低反应的背景值,提高检测灵敏度.这些研究都为笔者改进电致化学发光检测系统提供了有益的参考和借鉴.

4 结论

本研究自行组装的联吡啶钌电致化学发光检测系统的最适工作条件是:电压 1.0 V,电流 1.0 mA,TPrA 浓度 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,磷酸盐缓冲液 pH7.4.用以上条件对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 进行检测,其检出限为 $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所得的线性回归方程为 $y = 1.0486 \cdot x + 11.766$, $R^2 = 0.990$,式中, x 代表联吡啶钌浓度的对数值, y 代表光子计数值的对数值. $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 线性检测范围为 $10^{-9} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,可检测的物质的量范围 0.4 pmol ~ 4 nmol.

参考文献:

- [1] 唐祥海. 亚历山大藻分子鉴定和荧光原位杂交检测方法研究 [D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2008.
- [2] 陈斌, 梁斌, 郭皓. 应用荧光原位杂交方法检测赤潮异弯藻 [J]. 海洋环境科学, 2009, 28(1): 72-75.
- [3] 赵丽媛, 于志刚, 甄毓, 等. 东海原甲藻线粒体细胞色素 b (Cytb) 基因的定量检测 [J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2009, 39(3): 448-452.
- [4] Lange M, Medlin L K. Design and testing of ITS probes for distinguishing *Phaeocystis* species [J]. Protist, 2002, 153(3): 275-282.
- [5] Cai Q S, Li R X, Zhen Y, et al. Detection of two *Prorocentrum* species using sandwich hybridization integrated with nuclease protection assay [J]. Harmful Algae, 2006, 5(3): 300-309.
- [6] Zhen Y, Yu Z G, Cai Q S, et al. Detection of two diatoms using sandwich hybridization integrated with nuclease protection assay (NPA-SH) [J]. Hydrobiologia, 2007, 575(1): 1-11.
- [7] Tokel N E, Bard A J. Electrogenenerated chemiluminescence. IX. Electrochemistry and emission from systems containing tris (2,

- 2'-bipyridine) ruthenium (II) dichloride [J]. Journal of the American Chemical Society, 1972, **94**(8): 2862-2863.
- [8] 张成孝, 漆红兰. 电化学发光分析研究进展 [J]. 世界科技研究与发展, 2004, **26**(4): 7-13.
- [9] Bard A J. Electrogenerated chemiluminescence [M]. New York: Marcel Dekker, Inc. , 2004. 359-434.
- [10] Gorman B A, Francis P S, Barnett N W. Tris (2, 2'-bipyridyl) ruthenium (II) chemiluminescence [J]. Analyst, 2006, **131**(5): 616-639.
- [11] Richter M M. Electrochemiluminescence (ECL) [J]. Chemical Reviews, 2004, **104**(6): 3003-3036.
- [12] 闫贵虹, 邢达, 谭石慈. 超高灵敏度电化学发光分析仪研究 [J]. 光电子·激光, 2003, **14**(9): 958-960.
- [13] Zhu D B, Xing D. Study on the highly sensitive ECL-PCR method for point mutation detection [J]. Acta Laser Biology Sinica, 2007, **16**(2): 234-237.
- [14] 李延. 电化学发光 DNA 和适体生物传感器的研究 [D]. 西安: 陕西师范大学, 2008.
- [15] Li Y, Qi H L, Yang J, *et al.* Detection of DNA immobilized on bare gold electrodes and gold nanoparticle-modified electrodes via electrogenerated chemiluminescence using a ruthenium complex as a tag [J]. Microchimica Acta, 2009, **164**(1-2): 69-76.
- [16] 高文燕, 李利军, 蔡卓, 等. 联吡啶钌体系电化学发光法测定舒必利的研究 [J]. 分析科学学报, 2010, **26**(5): 521-525.
- [17] Zhao C Z, Egashira N, Kurauchi Y, *et al.* Electrochemiluminescence oxalic acid sensor having a platinum electrode coated with chitosan modified with a ruthenium (II) complex [J]. Electrochimica Acta, 1998, **43**(14-15): 2167-2173.
- [18] 王贞雅. 矽凝胶应用在酵素固定及非试剂消耗型之电化学冷光侦测系统研究 [D]. 广州: 中山大学, 2004. 69-70.
- [19] Knight A W, Greenway G M. Relationship between structural attributes and observed electrogenerated chemiluminescence (ECL) activity of tertiary amines as potential analytes for the tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) ECL reaction: a review [J]. Analyst, 1996, **121**(11): 101R-106R.
- [20] 唐亚兵. 高灵敏度电化学发光方法在植物病毒和转基因物种检测中的应用 [D]. 广州: 华南师范大学, 2007.
- [21] 邢婉丽, 晁福寰, 蒋中华, 等. 电化学发光免疫传感器检测甲磺隆的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2000, **21**(6): 873-875.
- [22] 高荣, 赵一泽, 赵建增. 化学发光免疫分析技术应用研究进展 [J]. 中国生物制品学杂志, 2008, **21**(4): 338-342.
- [23] 闫贵虹, 邢达, 谭石慈. 穿孔电极对电化学发光强度的影响 [J]. 应用化学, 2003, **20**(5): 493-495.
- [24] Zhang L H, Guo Z H, Xu Z A, *et al.* Highly sensitive electrogenerated chemiluminescence produced at Ru (bpy)₃²⁺ in Eastman-AQ55D-carbon nanotube composite film electrode [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, **592**(1): 63-67.
- [25] Liu L L, Bao J C, Fang M, *et al.* Electrogenerated chemiluminescence for the sensitive detection of leucine using Ru(bpy)₃²⁺ immobilized on dendritic Pd nanoparticle [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, **139**(2): 527-531.
- [26] 王伟峰, 潘玉莹, 杨梅霞, 等. 毛细管电泳-化学修饰电极电致化学发光法测定琥乙红霉素 [J]. 药物分析杂志, 2010, **30**(10): 1900-1903.
- [27] Liu X Q, Shi L H, Niu W X, *et al.* Environmentally friendly and highly sensitive Ruthenium (II) tris (2, 2'-bipyridyl) electrochemiluminescent system using 2-(dibutylamino) ethanol as co-reactant [J]. Angewandte Chemie, 2007, **119**(3): 425-428.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert ...	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene ...	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, JIN Yun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street , Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian) , P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行