

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第1期

Vol.36 No.1

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年夏季典型光化学污染过程中长三角典型城市O ₃ 来源识别	李浩, 李莉, 黄成, 安静宇, 严茹莎, 黄海英, 王杨君, 卢清, 王倩, 楼晟荣, 王红丽, 周敏, 陶士康, 乔利平, 陈明华(1)
厦门冬春季大气VOCs的污染特征及臭氧生成潜势	徐慧, 张晗, 邢振雨, 邓君俊(11)
近10年海南岛大气NO ₂ 的时空变化及污染物来源解析	符传博, 陈有龙, 丹利, 唐家翔(18)
稻草烟尘中有机碳/元素碳及水溶性离子的组成	洪蕾, 刘刚, 杨孟, 徐慧, 李久海, 陈惠雨, 黄柯, 杨伟宗, 吴丹(25)
气相色谱-脉冲氦离子化检测法(GC-PDHID)分析大气中分子氢(H ₂)浓度	栾天, 方双喜, 周凌晔, 王红阳, 张根(34)
小浪底水库影响下的黄河花园口站和小浪底站pCO ₂ 特征及扩散通量	张永领, 杨小林, 张东(40)
夏季中国东海生源有机硫化物的分布及其影响因素研究	李江萍, 张洪海, 杨桂朋(49)
基于Landsat 8影像估算新安江水库总悬浮物浓度	张毅博, 张运林, 查勇, 施坤, 周永强, 王明珠(56)
温瑞塘河流域水体污染时空分异特征及污染源识别	马小雪, 王腊春, 廖玲玲(64)
人类活动影响下水化学特征的影响: 以西江中上游流域为例	于爽, 孙平安, 杜文越, 何师意, 李瑞(72)
太湖梅梁湾不同形态磷周年变化规律及藻类响应研究	汪明, 武晓飞, 李大鹏, 李祥, 黄勇(80)
鄱阳湖沉积物可转化态氮分布特征及其对江湖关系变化的响应	沈洪艳, 张绵绵, 倪兆奎, 王圣瑞(87)
影响浑太河流域大型底栖动物群落结构的环境因子分析	李艳利, 李艳粉, 徐宗学(94)
水华生消过程对巢湖沉积物微生物群落结构的影响	刁晓君, 李一葳, 王曙光(107)
蓝藻水华聚集对水葫芦生理生态的影响	吴婷婷, 刘国锋, 韩士群, 周庆, 唐婉莹(114)
汞在小浪底水库的赋存形态及其时空变化	程柳, 毛宇翔, 麻冰涓, 王梅(121)
三峡库区典型农田小流域土壤汞的空间分布特征	王娅, 赵铮, 木志坚, 王定勇, 余亚伟(130)
三峡库区农林复合小流域水体汞的时空变化特征	赵铮, 王娅, 木志坚, 王定勇(136)
环境条件对三峡库区消落带土壤中邻苯二甲酸二丁酯向上覆水静态迁移释放的影响	宋娇艳, 木志坚, 王强, 杨志丹, 王法(143)
三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征	高洁, 江韬, 李璐璐, 陈雪霜, 魏世强, 王定勇, 闫金龙, 赵铮(151)
舟山渔场有色溶解有机物(CDOM)的三维荧光-平行因子分析	周倩倩, 苏荣国, 白莹, 张传松, 石晓勇(163)
太原市小店污灌区地下水中多环芳烃与有机氯农药污染特征及分布规律	李佳乐, 张彩香, 王焰新, 廖小平, 姚林林, 刘敏, 徐亮(172)
厦门杏林湾水系表层沉积物中PAHs分析与风险评估	程启明, 黄青, 廖祯妮, 苏丽, 刘兴强, 唐剑锋(179)
两种不同的地下水污染风险评价体系对比分析: 以北京市平原区为例	王红娜, 何江涛, 马文洁, 许真(186)
大冶湖滨岸带重金属水-土迁移特征与风险评价	张家泉, 李秀, 张全发, 李琼, 肖文胜, 王永奎, 张建春, 盖希光(194)
铁盐絮凝法从阳宗海湖水中除砷研究与现场扩大试验	陈景, 张曙, 杨项军, 黄章杰, 王世雄, 王莞, 韦群燕, 张艮林, 肖军(202)
铋银氧化物混合物高效氧化降解四溴双酚A的研究	陈满堂, 宋洲, 王楠, 丁耀彬, 廖海星, 朱丽华(209)
一种纳米级不定形碳对水中四环素的吸附研究	吴亦潇, 李爱民, 汪的华, 张维昊(215)
磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为	张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 苏雷(221)
腐殖酸-高岭土复合体形成机制及对三氯乙烯的吸附	朱晓婧, 何江涛, 苏思慧(227)
降温过程对ANAMMOX工艺城市污水处理系统中微生物群落的影响	赵志瑞, 苗志加, 李铎, 崔丙健, 万敬敏, 马斌, 白志辉, 张洪勋(237)
FISH-NanoSIMS技术在环境微生物生态学上的应用研究	陈晨, 柏耀辉, 梁金松, 袁林江(244)
微囊藻毒素-LR对恶臭假单胞菌细胞活性和表面特性的影响	邓庭进, 叶锦韶, 彭辉, 刘芷辰, 刘则华, 尹华, 陈烁娜(252)
微生物除臭剂的筛选、复配及其除臭条件的优化	曾苏, 李南华, 盛洪产, 贺琨, 胡子全(259)
舟山青浜岛水体及海产品中有机氯农药的分布和富集特征	张泽洲, 邢新丽, 顾延生, 桂福坤, 祁士华, 黄焕芳, 瞿程凯, 张莉(266)
四川凉山藏彝青少年头发中多氯联苯污染水平的研究	周莹, 孙一鸣, 金军, 雷建容, 秦贵平, 何雪珠, 林尤静(274)
铜、毒死蜱单一与复合暴露对蚯蚓的毒性作用	徐冬梅, 王彦华, 王楠, 饶桂维(280)
外源硒对黄瓜抗性、镉积累及镉化学形态的影响	熊仕娟, 刘俊, 徐卫红, 谢文文, 陈蓉, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体(286)
厦门市道路灰尘中铂族元素的污染特征	洪振宇, 洪有为, 尹丽倩, 陈进生, 陈衍婷, 徐玲玲(295)
洋河流域不同土地利用类型土壤硒(Se)分布及影响因素	商靖敏, 罗维, 吴光红, 徐兰, 高佳佳, 孔佩儒, 毕翔, 程志刚(301)
不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究	吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 吕宏虹, 苏翠翠, 孔德超(309)
畜禽粪便有机肥中Cu、Zn在不同农田土壤中的形态归趋和有效性动态变化	商和平, 李洋, 张涛, 苏德纯(314)
华南某市生活垃圾组成特征分析	张海龙, 李祥平, 齐剑英, 陈永亨, 方建德(325)
生物沥浸耦合类Fenton氧化调理城市污泥	刘昌庚, 张盼月, 蒋娇娇, 曾成华, 黄毅, 徐国印(333)
基于平面波导型荧光免疫传感器的双酚A检测适用性研究	徐玮琦, 张永明, 周小红, 施汉昌(338)
一种新型“Turn-on”荧光探针用于硫化氢可视化检测	刘春霞, 马兴, 魏国华, 杜宇国(343)
典型黄土区油松树干液流变化特征分析	张涵丹, 卫伟, 陈利顶, 于洋, 杨磊, 贾福岩(349)
利用巨藻发酵产氢气与挥发性有机酸的研究	赵晓娟, 范晓蕾, 郭荣波, 薛志欣, 杨智满, 袁宪正, 邱艳玲(357)
人工纳米颗粒在水体中的行为及其对浮游植物的影响	李曼璐, 姜玥璐(365)
《环境科学》征订启事(251) 《环境科学》征稿简则(294) 信息(236, 243, 273, 300)	

一种新型“Turn-on”荧光探针用于硫化氢可视化检测

刘春霞¹, 马兴², 魏国华^{1*}, 杜宇国^{1,2}

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院大学化学与化学工程学院, 北京 100049)

摘要: 硫化氢(H_2S)是表征水体污染的重要参数之一, 对其进行快速、有效地检测十分重要. 荧光检测法由于具有不可比拟的优势得到了广泛的关注. 以2-(2'-羟基苯基)苯并咪唑为荧光团, 基于 H_2S 的亲核性, 设计合成了一种新型检测 H_2S 的荧光探针. 该探针与 H_2S 作用后, 荧光强度随 H_2S 浓度的增加逐渐增强, 颜色由淡黄色变成紫色, 因此能够进行可视化检测, 可视化检测限为 $3\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 探针的最佳激发/发射波长为320/460 nm, 对 H_2S 表现出了良好的选择性和很快的响应速度(5 min), 在较宽的pH(6~9)范围内, 仍然表现出较好的荧光性能, 荧光检测限为 $6\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 该探针为 H_2S 的检测提供了新方法.

关键词: 硫化氢; 亲核性; 可视化; 荧光探针; 检测

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)01-0343-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.01.046

A New “Turn-on” Fluorescent Probe for Visual Detection of Hydrogen Sulfide

LIU Chun-xia¹, MA Xing², WEI Guo-hua^{1*}, DU Yu-guo^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Hydrogen sulfide(H_2S) is one of the important parameters for characterizing water pollution. Therefore, fast and effective detection method is in great need. Fluorescence analysis method gains wide attention because of unparalleled advantages. A new colorimetric and fluorescent “turn-on” probe for H_2S detection based on thiolysis by H_2S was reported. 2-(2'-Hydroxyphenyl) benzimidazole (HBI), a kind of excited-state intramolecular proton transfer dye was chosen as the fluorophore because of large Stokes shift and high fluorescence quantum yield. It was found that the fluorescence intensity of testing system increased with the addition of H_2S and accompanied with a color change from pale yellow to purple. The visual detection limit was $3\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The new fluorescent probe showed a good selectivity for H_2S over other anions and a good fluorescence response in a relatively wide pH range. The response process was finished in five minutes with a 100-fold fluorescence enhancement. The probe provides a new method for the detection of H_2S .

Key words: hydrogen sulfide; nucleophilicity; visual detection; fluorescent probe; detection

硫化物是表示水体质量的重要参数之一, 其在能够消耗水体中的氧气, 导致水生生物的死亡^[1,2]. 在有机物丰富、pH值较低的水域, 硫化物极易生成具有恶臭气味的有毒气体 H_2S . 一方面, H_2S 是生成具有强腐蚀性物质硫酸的前驱体, 对环境有很大的危害; 而且还是一种强烈的神经毒素, 人体吸入不同浓度的 H_2S 会产生头痛、头晕、呕吐、顷刻死亡等症状, 严重威胁着人类的生存与发展^[3~5]. 但是另一方面, 有研究表明, H_2S 是除了一氧化氮(NO)和一氧化碳(CO)之外的第3种气体信号分子, 具有调剂免疫系统和器官功能、保护神经细胞和维持机体氧化还原平衡等重要作用, 与许多生理病理学过程密切相关^[6~8]. 因此, 对 H_2S 进行快速、灵敏、准确的检测十分重要.

常规的检测 H_2S 的方法主要有电化学法^[9]、比色法^[10]、分光光度法^[11,12]、色谱法^[13,14]等. 这些

方法常常要对样品进行复杂的预处理和昂贵的仪器, 步骤繁琐, 耗时长. 而荧光分析法具有灵敏度高、选择性好、检测限低、操作简单和可原位实时检测等优点, 近年来在环境领域中的应用越来越得到科研工作者的关注^[15~18]. 利用荧光探针检测各种环境污染物如 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 CN^- 、 F^- 、 I^- 等^[19,20]的研究都已多次被报道. 本研究利用 H_2S 具有较强的亲核性, 可促使含有吸电子基团的醚键断裂的特性, 设计合成了一种新型的可视化 H_2S 荧光探针1(图1). 探针1可通过2-(2'-羟基苯基)苯并咪唑(HBI)与4-氯-7-硝基苯并呋喃(NBD-Cl)反应所得. HBI及其衍生物可以发生激发态分子内质子转移

收稿日期: 2014-05-04; 修订日期: 2014-05-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21277166)

作者简介: 刘春霞(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机小分子荧光探针的设计合成与应用, E-mail: LCX.WEIHAI@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wgh@rcees.ac.cn

(ESIPT)过程而形成互变异构体,从而产生发射波长长、stokes 位移大、荧光量子产率高的特征荧光. 此类化合物已被广泛地应用于荧光探针的设计. 但是有关 H_2S 荧光探针的报道还较少^[21~23].

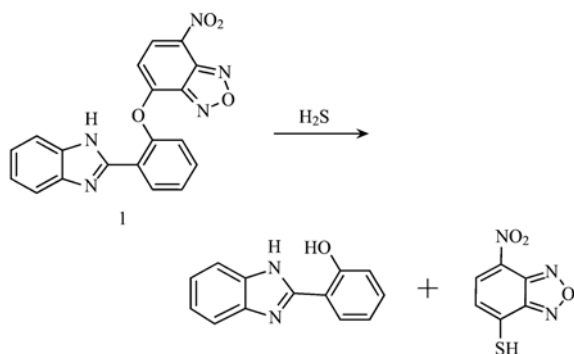


图1 探针1与 H_2S 反应机制

Fig. 1 Detection mechanism of probe 1 for H_2S

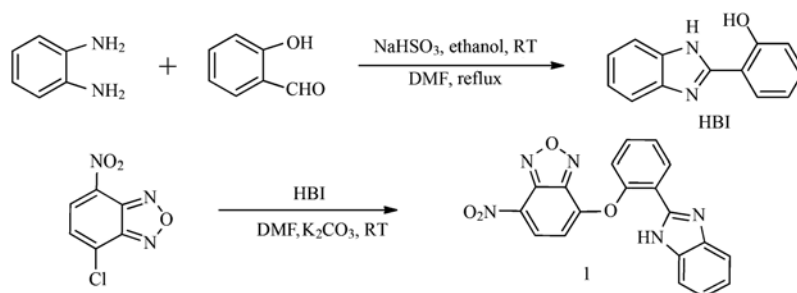


图2 探针1的合成

Fig. 2 Synthesis of probe 1

1.2.1 中间体 HBI 的合成

将水杨醛 (0.61 g, 5 mmol) 和亚硫酸氢钠 (0.52 g, 5 mmol) 置于 100 mL 三口烧瓶中, 加入 20 mL 无水乙醇溶解, 室温下搅拌 4 h. 然后将邻苯二胺 (0.54 g, 5 mmol) 溶解在 20 mL DMF 中, 滴加到上述溶液, 加热回流并用 TLC 监测. 反应完成后, 将反应物倒入冰水中, 析出沉淀, 抽滤, 干燥, 无水乙醇重结晶得到白色中间体 HBI 0.788 g, 产率 75%. ^1H NMR (DMSO, 400 MHz), δ : 13.20 (s, 1H), 13.16 (s, 1H), 8.06 (d, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J=6.4$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J=6.4$ Hz, 1H), 7.73~7.29 (m, 3H), 7.05~7.00 (m, 2H); ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 158.0, 151.7, 140.8, 133.1, 131.7, 126.2, 123.3, 122.4, 119.1, 117.9, 117.2, 112.6, 111.5; ESI-HRMS ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ 计算值), m/z : 211.0876 (211.0866) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

1.2.2 目标化合物 1 的合成

将上述得到的中间体 HBI 0.21 g (1 mmol)、NBD-Cl 0.22 mg (1.1 mmol) 和碳酸钾 0.28 g (2

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

化合物的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图从 Bruker 400 MHz 核磁共振仪 (DMSO- d_6 为溶剂, TMS 为内标) 得到; 分子的质谱从 Brooker maXis 4G 质谱仪得到; 使用日本 Hitachi F-7000 荧光分光光度计测试荧光发射光谱 (狭缝宽度为 2.5 cm); 用 Mettler toledo pH 计测试 pH 值.

邻苯二胺、水杨醛、亚硫酸氢钠、4-氯-7-硝基-苯并咪唑、碳酸钾, 以上试剂均为分析纯, 使用之前未经预处理纯化. 实验用水为 MilliQ 系统制备的超纯水.

1.2 实验过程

目标化合物 1 的合成路线见图 2.

mmol) 置于 50 mL 单口烧瓶中, 加入 DMF (5 mL), 室温下搅拌 2.5 h. 反应完毕后水洗、干燥、浓缩, 经硅胶柱层析提纯 (乙酸乙酯/石油醚 = 4/1), 得到黄色固体 0.26 g, 产率 71%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 9.91 (s, 1H), 8.74 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.64 (dd, $J_1=1.2$ Hz, $J_2=7.6$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.43~7.37 (m, 2H), 7.34~7.27 (m, 2H), 6.95 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.68 (d, $J=8.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz), δ : 155.0, 151.4, 147.8, 144.0, 142.4, 135.5, 135.2, 132.7, 132.2, 131.9, 131.6, 127.1, 123.8, 123.4, 119.6, 119.3, 116.1, 115.7, 111.5; ESI-HRMS ($\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4$ 计算值), m/z : 372.0698 (372.0727) $[\text{M}-\text{H}]^-$.

1.3 实验方法

1.3.1 标准液的配制

用去离子水新鲜配制 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫化钠 (Na_2S) 标准溶液 (实验中常用的 H_2S 供体); 用

DMSO 配备 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的探针储备液;干扰离子检测液($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)采用该阴离子的钠盐或钾盐溶于去离子水得到;配制磷酸盐缓冲溶液(PBS, $\text{pH} = 7.4$)/DMSO(体积比 1:1)的测试溶液.

1.3.2 光谱测试

用移液枪准确移取适量体积 Na_2S 标准溶液于比色管中,用 PBS/DMSO 测试溶液调节体积到 3.96 mL. 将 0.04 mL 探针储备液加入检测体系中,使探针的浓度为 $10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,充分混匀,室温下放置 5 min. 移取 3 mL 加入 1 cm 石英比色皿测其光谱数据.

2 结果与讨论

化合物 1 本身在检测体系中荧光很弱,加入 Na_2S 后,荧光信号大幅度增加,溶液颜色也瞬间由淡黄色变成了肉眼可见的紫色,通过肉眼即可判断溶液中是否存在 H_2S . 通过三维激发-荧光发射光谱矩阵(3D-EEM),确定探针的最佳激发/发射波长为 320/460 nm. 从图 3 中可以看出,在 $10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的探针溶液中加入 $20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 后,在 360 nm 和 460 nm 处分别出现了新的荧光发射峰. 360 nm、460 nm 是 HBI 的荧光发射峰. 由于 HBI 是一类具有激发态质子转移效应的化合物,存在烯醇式和酮式两种构型. 360 nm 处是烯醇式构型分子的发射峰,460 nm 是酮式构型的发射峰^[24,25]. 因为检测体系(DMSO/PBS = 1/1)具有极性,HBI 大部分以酮式构型存在,烯醇式构型很少,因此 360 nm 处的荧光发射峰很弱.

2.1 反应时间的影响

室温下,取 80 μL 的 Na_2S 标准溶液加入比色管中,用 DMSO/PBS 测试溶液调节体积到 3.96 mL,加入 40 μL 探针标准液,得到探针浓度为 $10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 Na_2S 浓度为 $20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,测定体系荧光强度变化和时间的关系曲线. 由图 4 可以看出,探

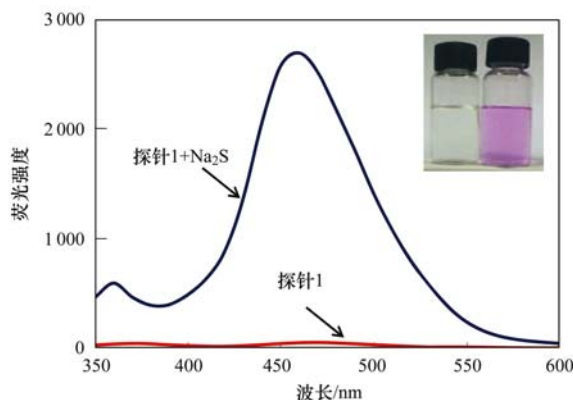


图 3 室温下加入 Na_2S 前后探针 1 荧光强度与颜色的变化

Fig. 3 Fluorescence and colour changes of probe 1 before and after adding Na_2S at room temperature

针 1 在 460 nm 处的荧光强度在加入 Na_2S 后增加很快,5 min 之后变化很小,几乎形成了一个平台,表明反应基本完成. 探针 1 本身在测试的 20 min 之内没有明显的变化. 因此,本研究选择探针 1 与 H_2S 反应 5 min 之后进行测试. 与文献报道的大部分 H_2S 荧光探针(响应时间一般为 20 min ~ 2 h)相比,探针 1 能够更快速地检测 H_2S . 鉴于 H_2S 不稳定和在生物体系中代谢迅速的特点,探针 1 在实时检测上具有较大的优势^[26,27].

2.2 pH 的影响

实验中用盐酸和氢氧化钾调节溶液的 pH,待 pH 稳定后,向该溶液中加入 Na_2S ,充分混匀放置 5 min 后进行荧光测试. 同时以探针 1 的空白溶液作为对照. 图 5 为加入 Na_2S 之前和加入 Na_2S 之后探针 1 在其最大发射波长 460 nm 处的荧光强度与 pH 在 3 ~ 11 之间的关系曲线. 从中可以看出,在 6 ~ 9 之间,探针 1 的荧光强度比较稳定. 加入 Na_2S 后,荧光强度的增加远远大于探针所引起的荧光的变化. 因此可将 pH 6 ~ 9 作为探针的可靠检测范围. 在此范围内,探针自身带来的荧光变化可不予考虑.

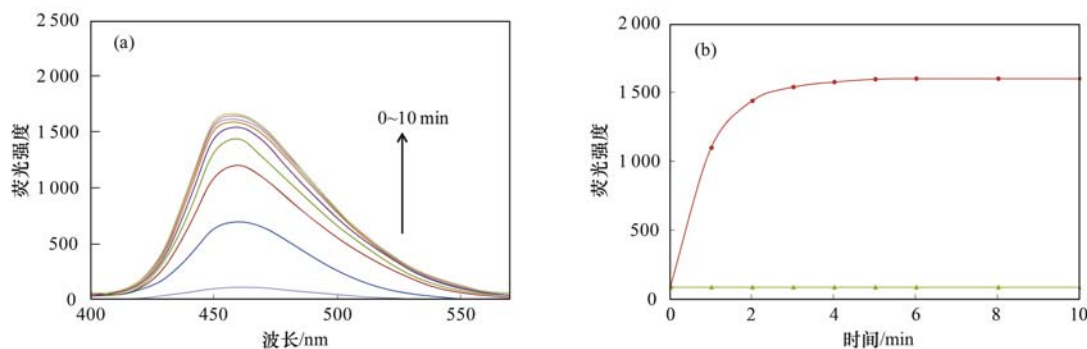


图 4 室温下加入 Na_2S 后探针 1 在 460 nm 处荧光强度随时间的变化

Fig. 4 Time-dependent fluorescence spectra of probe 1 on reaction with Na_2S at room temperature

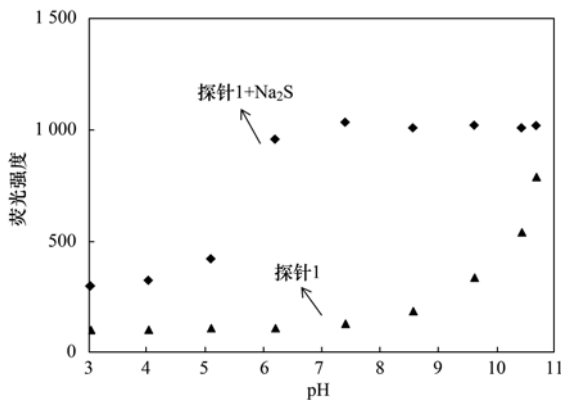
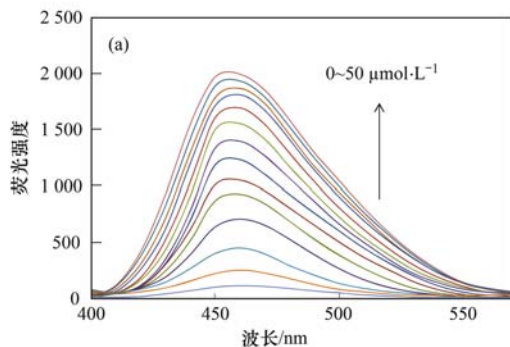


图5 探针1 + Na₂S/探针1在不同pH值条件下在460 nm处的荧光强度

Fig. 5 Fluorescence intensity of probe 1 + Na₂S/probe 1 at 460 nm under different pH



从下到上, Na₂S 的浓度分别为 0、2、4、6、8、10、15、20、25、30、35、40、45、50 μmol·L⁻¹

图6 探针1与Na₂S的荧光滴定曲线

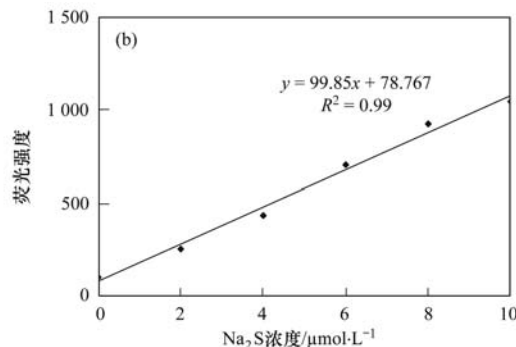
Fig. 6 Fluorescence titration curves of probe 1 with Na₂S

2.3 荧光滴定与检测限研究

图6为测试体系中,探针1对不同浓度Na₂S响应的荧光发射光谱.从中可以看出,当Na₂S的浓度从0增加到50 μmol·L⁻¹,探针1在460 nm处的荧光强度逐渐增强,增强倍数大于100倍.在0~10 μmol·L⁻¹浓度范围内,Na₂S浓度和荧光强度呈现良好的相关性,相关系数 $R^2 = 0.99$.探针1对H₂S的检测限为6 μmol·L⁻¹ (S/N = 3).

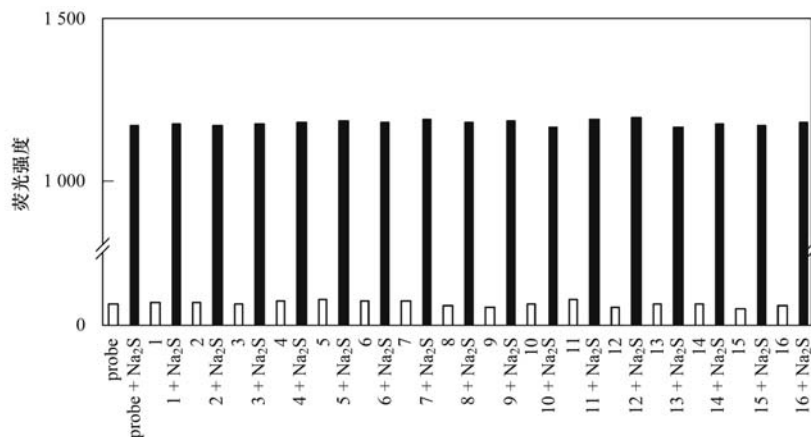
2.4 干扰离子的影响

为了测试探针对H₂S的选择性,笔者考察了一些常见的阴离子F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CO₃²⁻、HCO₃⁻、HPO₄²⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、CH₃COO⁻、SO₃²⁻、S₂O₃²⁻、CN⁻、citrate和N₃⁻对荧光强度的影响(图7),探针浓度为10 μmol·L⁻¹,各阴离子浓度



均为1 mmol·L⁻¹.加入上述离子后,体系在460 nm处的荧光强度没有明显的变化.而加入20 μmol·L⁻¹的Na₂S后,荧光强度迅速增加.同时,即

使存在高浓度的其他阴离子,探针对Na₂S的荧光响应也不受明显的影响.这些结果表明,探针1能够很好地区分H₂S和其他阴离子,对H₂S的检测具有



从1~16离子分别是: F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CO₃²⁻、HCO₃⁻、HPO₄²⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、CH₃COO⁻、SO₃²⁻、S₂O₃²⁻、CN⁻、citrate和N₃⁻;白色柱:探针1+阴离子,黑色柱:探针1+阴离子+Na₂S

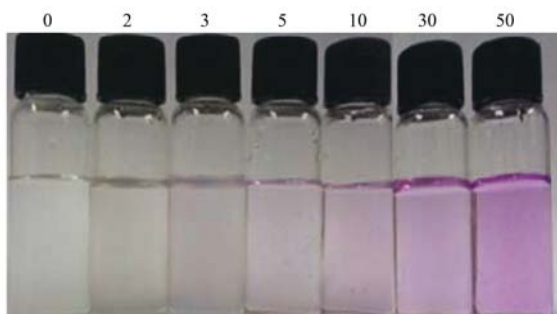
图7 探针1的离子选择性研究

Fig. 7 Study on ion selectivity of probe 1

很高的选择性.

2.5 可视化检测

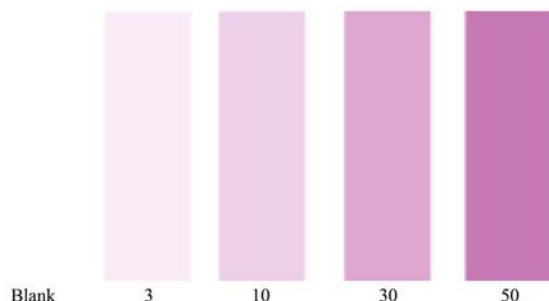
在探针浓度一定时,体系的颜色和 Na_2S 的浓度有关. 由图 8 可以看出,随着 Na_2S 浓度的增加,体系颜色逐渐加深,当 Na_2S 的浓度增加到 $3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,体系的颜色变化是肉眼可见的,说明探针 1 可以作为一个可视化荧光探针用于检测 H_2S . 基于探针颜色的变化与 Na_2S 浓度之间的相关性,可以制作一张比色图表(图 9),通过肉眼对比检测体系和比色表的颜色,可以简便、快速地实现 H_2S 的半定量检测.



从左到右 Na_2S 浓度为 0、2、3、5、10、30、50 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 8 随 Na_2S 浓度的增加探针 1 颜色的变化

Fig. 8 “Naked-eye” color changes of probe 1 upon addition of different concentrations of Na_2S



从左到右 Na_2S 浓度为 0、3、10、30、50 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 9 根据不同浓度 Na_2S 溶液的颜色制备的比色图表

Fig. 9 Prepared color chart according to the solution color with different concentrations of Na_2S

3 结论

以 2-(2'-羟基苯基) 苯并咪唑为荧光团, 基于 H_2S 较强的亲核性, 可使 NBD 醚键发生断裂的特性, 设计并合成了一种新型的可视化检测 H_2S 的荧光探针. 该探针的可视化检测限为 $3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 荧光检测限为 $6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 由于 HBI 是激发态分子内质子转移化合物, 因此探针具有较大的 Stokes 位移 (约 100 nm), 有利于降低检测中激发的干扰. 该探

针对 H_2S 的选择性好, 不易受其他阴离子的干扰; 响应时间短, 5 min 可完成检测; 在 pH 6 ~ 9 范围内, 探针仍然表现出较好的荧光响应. 该探针为 H_2S 的检测提供了一种新的有效方法.

参考文献:

- [1] Orem W, Gilmour C, Axelrad D, *et al.* Sulfur in the south florida ecosystem: distribution, sources, biogeochemistry, impacts, and management for restoration[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011, **41** (S1): 249-288.
- [2] Riesch R, Plath M, Schlupp I, *et al.* Colonisation of toxic environments drives predictable life-history evolution in livebearing fishes (Poeciliidae) [J]. Ecology Letters, 2014, **17** (1): 65-71.
- [3] 钱东升, 房俊逸, 陈东之, 等. 板式生物滴滤塔高效净化硫化氢废气的研究[J]. 环境科学, 2011, **32** (9): 2786-2793.
- [4] 李华琴, 何觉聪, 陈洲洋, 等. 低温等离子体-生物法处理硫化氢气体研究[J]. 环境科学, 2014, **35** (4): 1256-1262.
- [5] Yeatts K B, El-Sadig M, Leith D, *et al.* Indoor air pollutants and health in the United Arab Emirates [J]. Environmental Health Perspectives, 2012, **120** (5): 687-694.
- [6] Dongo K, Tiembré I, Koné B A, *et al.* Exposure to toxic waste containing high concentrations of hydrogen sulphide illegally dumped in Abidjan, Côte d'Ivoire [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, **19** (8): 3192-3199.
- [7] di Villa Bianca R E, Sorrentino R, Mirone V, *et al.* Hydrogen sulfide and erectile function: a novel therapeutic target [J]. Nature Reviews Urology, 2011, **8** (5): 286-289.
- [8] 黄德乾, 李东伟, 唐杰, 等. 内源 H_2S 生理学作用的研究进展[J]. 环境化学, 2011, **30** (1): 194-199.
- [9] Schiavon G, Zotti G, Toniolo R, *et al.* Electrochemical detection of trace hydrogen sulfide in gaseous samples by porous silver electrodes supported on ion-exchange membranes (solid polymer electrolytes) [J]. Analytical Chemistry, 1995, **67** (2): 318-323.
- [10] Choi M G, Cha S, Lee H, *et al.* Sulfide-selective chemosignaling by a Cu^{2+} complex of dipicolylamine appended fluorescein [J]. Chemical Communications, 2009, **45** (47): 7390-7392.
- [11] Guenther E A, Johnson K S, Coale K H, *et al.* Direct ultraviolet spectrophotometric determination of total sulfide and iodide in natural waters [J]. Analytical Chemistry, 2001, **73** (14): 3481-3487.
- [12] Kass M, Ivaska A. Spectrophotometric determination of sulphur dioxide and hydrogen sulphide in gas phase by sequential injection analysis technique [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, **449** (1-2): 189-197.
- [13] Bramanti E, D'Ulivo L, Lomonte C, *et al.* Determination of hydrogen sulfide and volatile thiols in air samples by mercury probe derivatization coupled with liquid chromatography-atomic

- fluorescence spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **579**(1): 38-46.
- [14] Ubuka T, Abe T, Kajikawa R, *et al.* Determination of hydrogen sulfide and acid-labile sulfur in animal tissues by gas chromatography and ion chromatography [J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 2001, **757**(1): 31-37.
- [15] Ren X M, Guo L H. Assessment of the binding of hydroxylated polybrominated diphenyl ethers to thyroid hormone transport proteins using a site-specific fluorescence probe [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(8): 4633-4640.
- [16] 梁文艳, 张元春, 曹敬灿, 等. 采用尼罗红荧光探针针对微藻中油脂的定量测定 [J]. *环境化学*, 2013, **32**(8): 1491-1495.
- [17] Ishida T, Alexandrov M, Nishimura T, *et al.* Selective detection of airborne asbestos fibers using protein-based fluorescent probes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(2): 755-759.
- [18] 朱国营, 陈萍萍. 柱孢藻毒素对草鱼淋巴细胞毒效应及氧化损伤机理研究 [J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(5): 1199-1205.
- [19] Wang M L, Meng G W, Huang Q, *et al.* Electrospun 1, 4-DHAQ-doped cellulose nanofiber films for reusable fluorescence detection of trace Cu^{2+} and further for Cr^{3+} [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(1): 367-373.
- [20] Zhang H M, Li Y B, Liu X L, *et al.* Determination of iodide via direct fluorescence quenching at nitrogen-doped carbon quantum dot fluorophores [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **1**(1): 87-91.
- [21] Liu Y, Feng G Q. A visible light excitable colorimetric and fluorescent ES IPT probe for rapid and selective detection of hydrogen sulfide [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2014, **12**(3): 438-445.
- [22] Xu Z, Xu L, Zhou J, *et al.* A highly selective fluorescent probe for fast detection of hydrogen sulfide in aqueous solution and living cells [J]. *Chemical Communications*, 2012, **48**(88): 10871-10873.
- [23] Wang J L, Lin W Y, Li W L. Three-channel fluorescent sensing via organic white light-emitting dyes for detection of hydrogen sulfide in living cells [J]. *Biomaterials*, 2013, **34**(30): 7429-7436.
- [24] Lubner S, Adamczyk K, Nibbering E T J, *et al.* Photoinduced proton coupled electron transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)-benzothiazole [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, **117**(25): 5269-5279.
- [25] Kungwan N, Plasser F, Aquino A J A, *et al.* The effect of hydrogen bonding on the excited-state proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole: A TDDFT molecular dynamics study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**(25): 9016-9025.
- [26] Wu Z S, Li Z, Yang L, *et al.* Fluorogenic detection of hydrogen sulfide via reductive unmasking of o-azidomethylbenzoyl-coumarin conjugate [J]. *Chemical Communications*, 2012, **48**(81): 10120-10122.
- [27] Chen Y C, Zhu C C, Yang Z H, *et al.* A ratiometric fluorescent probe for rapid detection of hydrogen sulfide in mitochondria [J]. *Angewandte Chemie*, 2013, **125**(6): 1732-1735.

CONTENTS

Ozone Source Apportionment at Urban Area during a Typical Photochemical Pollution Episode in the Summer of 2013 in the Yangtze River Delta	LI Hao, LI Li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Winter and Spring in Xiamen	XU Hui, ZHANG Han, XING Zhen-yu, <i>et al.</i> (11)
Temporal and Spatial Characteristics of Atmospheric NO ₂ over Hainan Island and the Pollutant Sources in Recent 10 Years	FU Chuan-bo, CHEN You-long, DAN Li, <i>et al.</i> (18)
Composition of Organic Carbon/Elemental Carbon and Water-soluble Ions in Rice Straw Burning	HONG Lei, LIU Gang, YANG Meng, <i>et al.</i> (25)
Gas Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen(H ₂) in the Atmosphere	LUAN Tian, FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (34)
Partial Pressure of CO ₂ and CO ₂ Degassing Fluxes of Huayankou and Xiaolangdi Station Affected by Xiaolangdi Reservoir	ZHANG Yong-ling, YANG Xiao-lin, ZHANG Dong (40)
Distribution of Biogenic Organic Dimethylated Sulfur Compounds and Its Influencing Factors in the East China Sea in Summer	LI Jiang-ping, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (49)
Remote Sensing Estimation of Total Suspended Matter Concentration in Xin'anjiang Reservoir Using Landsat 8 Data	ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i> (56)
Spatio-temporal Characteristics and Source Identification of Water Pollutants in Wenritang River Watershed	MA Xiao-xue, WANG La-chun, LIAO Ling-ling (64)
Effect of Hydrochemistry Characteristics Under Impact of Human Activity: A Case Study in the upper Reaches of the Xijiang River Basin	YU Shi, SUN Ping-an, DU Wen-yue, <i>et al.</i> (72)
Annual Variation of Different Phosphorus Forms and Response of Algae Growth in Meiliang Bay of Taihu Lake	WANG Ming, WU Xiao-fei, LI Da-peng, <i>et al.</i> (80)
Distribution of Transferable Nitrogen in Poyang Lake Sediments and Its Response to the Variation of River-Lake Relationship	SHEN Hong-yan, ZHANG Mian-mian, NI Zhao-kui, <i>et al.</i> (87)
Effect of Environmental Factors on Macroinvertebrate Community Structure in the Huntai River Basin in the Huntai River Basin	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue (94)
Effects of Outbreak and Extinction of Algal Blooms on the Microbial Community Structure in Sediments of Chaohu Lake	DIAO Xiao-jun, LI Yi-wei, WANG Shu-guang (107)
Impacts of Algal Blooms Accumulation on Physiological Ecology of Water Hyacinth	WU Ting-ting, LIU Guo-feng, HAN Shi-qun, <i>et al.</i> (114)
Speciation and Spatial-temporal Variation of Mercury in the Xiaolangdi Reservoir	CHENG Liu, MAO Yu-xiang, MA Bing-juan, <i>et al.</i> (121)
Spatial Distribution of Mercury in Soils of a Typical Small Agricultural Watershed in the Three Gorges Reservoir Region	WANG Ya, ZHAO Zheng, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (130)
Temporal and Spatial Variation of Mercury in Water of Agro-forestry and Livestock Compound Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	ZHAO Zheng, WANG Ya, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (136)
Effect of External Condition on the Static Migration and Release of Dibutyl-phthalate in the Soil of the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir to the Overlying Water	SONG Jiao-yan, MU Zhi-jian, WANG Qiang, <i>et al.</i> (143)
Ultraviolet-Visible(UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter(DOM) in Soils of Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Region	GAO Jie, JIANG Tao, LI Lu-lu, <i>et al.</i> (151)
Characterization of Chromophoric Dissolved Organic Matter(CDOM) in Zhoushan Fishery Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy(EEMs) and Parallel Factor Analysis(PARAFAC)	ZHOU Qian-qian, SU Rong-guo, BAI Ying, <i>et al.</i> (163)
Pollution Characteristics and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Groundwater at Xiaodian Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LI Jia-le, ZHANG Cai-xiang, WANG Yan-xin, <i>et al.</i> (172)
Risk Assessment and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments of Xinglin Bay Suburb Rivers of Xiamen	CHENG Qi-ming, HUANG Qing, LIAO Zhen-ni, <i>et al.</i> (179)
Comparative Analysis of Two Different Methods for Risk Assessment of Groundwater Pollution: A Case Study in Beijing Plain	WANG Hong-na, HE Jiang-tao, MA Wen-jie, <i>et al.</i> (186)
Transportation and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Water-Soil from the Riparian Zone of Daye Lake, China	ZHANG Jia-quan, LI Xiu, ZHANG Quan-fa, <i>et al.</i> (194)
Arsenic Removal by Coagulation Process and the Field Expanding Experiments for Yangzonghai Lake	CHEN Jing, ZHANG Shu, YANG Xiang-jun, <i>et al.</i> (202)
Efficient Oxidative Degradation of Tetrabromobisphenol A by Silver Bismuth Oxide	CHEN Man-tang, SONG Zhou, WANG Nan, <i>et al.</i> (209)
Removal of Tetracycline by a Kind of Nano-Sized Amorphous Carbon	WU Yi-xiao, LI Ai-min, WANG Di-hua, <i>et al.</i> (215)
Adsorption Behavior of Anionic Dyes onto Magnetic Chitosan Derivatives	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, ZHAO Yan, <i>et al.</i> (221)
Forming Mechanism of Humic Acid-Kaolin Complexes and the Adsorption of Trichloroethylene	ZHU Xiao-jing, HE Jiang-tao, SU Si-hui (227)
Impact on the Microbial Community of Municipal Sewage in the ANAMMOX System During the Cooling Process	ZHAO Zhi-rui, MIAO Zhi-jia, LI Duo, <i>et al.</i> (237)
Application of FISH-NanoSIMS Technique in Environmental Microbial Ecology Study	CHEN Chen, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (244)
Influence of Microcystin-LR on Cell Viability and Surface Characteristics of <i>Pseudomonas putida</i>	DENG Ting-jin, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i> (252)
Screening, Combination of Microbial Deodorizer and the Optimization of Its Deodorizing Conditions	ZENG Su, LI Nan-hua, SHENG Hong-chan, <i>et al.</i> (259)
Distribution and Enrichment Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Halobios from Qingbang Island in Zhoushan, China	ZHANG Ze-zhou, XING Xin-li, GU Yan-sheng, <i>et al.</i> (266)
Levels of Polychlorinated Biphenyls in Tibetan and Yi Adolescents' Hair from Liangshan Prefecture, Sichuan Province	ZHOU Ying, SUN Yi-ming, JIN Jun, <i>et al.</i> (274)
Effects of Single and Co-Exposure of Cu and Chlorpyrifos on the Toxicity of Earthworm	XU Dong-mei, WANG Yan-hua, WANG Nan, <i>et al.</i> (280)
Effect of Exogenous Selenium on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Cucumber(<i>Cucumis sativus</i> L.)	XIONG Shi-juan, LIU Jun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (286)
Pollution Characteristics of Platinum Group Elements in Road Rust in Xiamen	HONG Zhen-yu, HONG You-wei, YIN Li-qian, <i>et al.</i> (295)
Spatial Distribution of Se in Soils from Different Land Use Types and Its Influencing Factors Within the Yanghe Watershed, China	SHANG Jing-min, LUO Wei, WU Guang-hong, <i>et al.</i> (301)
Immobilization Impact of Different Fixatives on Heavy Metals Contaminated Soil	WU Lie-shan, ZENG Dong-mei, MO Xiao-rong, <i>et al.</i> (309)
Form Tendency and Bio-availability Dynamics of Cu and Zn in Different Farm Soils After Application of Organic Fertilizer of Livestock and Poultry Manures	SHANG He-ping, LI Yang, ZHANG Tao, <i>et al.</i> (314)
Analysis of Composition Characteristics of Municipal Solid Waste in South China	ZHANG Hai-long, LI Xiang-ping, QI Jian-ying, <i>et al.</i> (325)
Sewage Sludge Conditioning by Bioleaching Combined with Fenton-like Oxidation	LIU Chang-geng, ZHANG Pan-yue, JIANG Jiao-jiao, <i>et al.</i> (333)
Applicability of Bisphenol A Detection by a Planar Waveguide Fluorescent Biosensor	XU Wei-qi, ZHANG Yong-ming, ZHOU Xiao-hong, <i>et al.</i> (338)
A New "Turn-on" Fluorescent Probe for Visual Detection of Hydrogen Sulfide	LIU Chun-xia, MA Xing, WEI Guo-hua, <i>et al.</i> (343)
Analysis of Sap Flow Characteristics of the Chinese Pine in Typical Loess Plateau Region of China	ZHANG Han-dan, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (349)
Simultaneous Production of Hydrogen and Volatile Fatty Acid from <i>Macrocystis pyrifera</i>	ZHAO Xiao-xian, FAN Xiao-lei, GUO Rong-bo, <i>et al.</i> (357)
Behaviors of Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments and Impacts on Marine Phytoplankton	LI Man-lu, JIANG Yue-lu (365)

《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)

2015年1月15日 第36卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 1 Jan. 15, 2015

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: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行