

分析测试

非标记金纳米粒子快速比色检测 *L*-半胱氨酸的研究

关桦楠*, 刘 博, 张 娜, 龚德状, 宋 岩, 璠阿敏, 徐丽萍
(哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150076)

摘要:建立了一种基于非标记金纳米粒子快速比色检测 *L*-半胱氨酸的方法。采用废弃葡萄皮的提取物制备金纳米粒子, 并对其表现形貌、稳定性和催化特性进行表征。再利用所制备的金纳米粒子比色检测不同浓度的 *L*-半胱氨酸, 并构建工作曲线。结果表明, 葡萄皮提取物所制备金纳米粒子粒径均匀, 且具有良好的稳定性和催化活性; 在 0.01 ~ 1 $\mu\text{mol/L}$ 和 5 ~ 100 $\mu\text{mol/L}$ 范围内半胱氨酸浓度与吸光度比值 (A_{539}/A_{863}) 具有较为明显的线性关系, 检出限为 0.837 $\mu\text{g/L}$ (S/N)。该类型金纳米粒子比色检测体系对半胱氨酸具有良好的选择性和灵敏度。

关键词:金纳米粒子; *L*-半胱氨酸; 比色检测; 食品分析; 非标记

中图分类号:TS201.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)11-0212-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.11.046

Green synthesis of gold nanoparticles and colorimetric detection of *L*-cysteine

GUAN Hua-nan*, LIU Bo, ZHANG Na, GONG De-zhuang, SONG Yan, NAO A-min, XU Li-ping
(College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

Abstract: A colorimetric detection method for *L*-cysteine method is established based on the label-free gold nanoparticles (AuNPs) that are prepared from waste grape peel extract. The apparent morphology, stability and catalytic properties of the gold nanoparticles are characterized. AuNPs are used to detect *L*-cysteine at different concentrations to construct the working curve. The results show that AuNPs prepared by grape peel extract have even particle size, good stability and catalytic activity. The absorbance ratio (A_{539}/A_{863}) shows linear with *L*-cysteine concentration in the ranges of 0.01-1 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and 5-100 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, with a detection limit of 0.837 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (S/N). This type of AuNPs colorimetric detection method has a good selective and sensitive to *L*-cysteine.

Key words: gold nanoparticles; *L*-cysteine; colorimetric detection; food analysis; label-free

半胱氨酸是人体非必需氨基酸之一,也是一种重要的含硫化合物^[1]。半胱氨酸广泛应用于改良食品风味、食品去毒、食品保鲜和食品脱臭等领域^[2]。其中,运用最多的是半胱氨酸的左旋体 *L*-半胱氨酸,其是一种具有生理功能的氨基酸,是唯一具有还原性基团巯基(-SH)的常见氨基酸^[3]。目前半胱氨酸的检测方法主要有原子吸收光谱测定法、等离子体原子发射光谱、高效液相色谱法、电化学测定法、毛细管电泳法等^[4-7]。这些方法在使用过程中皆存在着仪器造价昂贵、前处理工艺复杂和检测成本较高的诸多缺陷。因此,开发一种快速高效灵敏的方法来检测半胱氨酸有着重要的意义。

金纳米粒子(gold nanoparticles, AuNPs)是目前

现有的纳米材料中应用和研究最多的材料之一^[8-9]。AuNPs 因其所具有的表面等离子共振特性^[10]、金纳米荧光特性^[11]、电化学特性^[12]、吸附特性^[13]和分子识别特性^[14],近年来被广泛地应用于生化分析^[15]、荧光探针^[16]和生物传感器^[17]等领域。AuNPs 制备的主要方法是采用化学还原法^[18],主要以柠檬酸盐、聚乙烯吡咯烷酮等为还原剂和稳定剂,这就不可避免地引入有毒有害物质,对人体健康和环境安全造成威胁。而 AuNPs 常用于医药医疗和食品分析领域,需要较高的生物相容性和安全性,基于此,开发一种绿色合成金纳米粒子的方法尤为重要^[19-21]。笔者采用葡萄皮浸泡液绿色制备 AuNPs,并对 AuNPs 进行理化性质表征;再利用所制

收稿日期:2019-01-30;修回日期:2019-09-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31871747, 31201376);黑龙江省自然科学基金项目(C2016034);中国博士后基金资助项目(2014T70304, 2013M531009);黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划(UNPYSCT-2016060);哈尔滨商业大学科研项目(17XN026);哈尔滨商业大学研究生创新项目资助(YJSCX2017-462HSD, YJSCX2018-538HSD)

作者简介:关桦楠(1983-),男,博士,副教授,研究方向为食品中有害物质检测分析,通讯联系人,hsdghn@163.com。

备的 AuNPs 的表面等离子共振变色特性构建半胱氨酸快速比色检测体系,并验证其检测性能。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

磁力搅拌加热器,CJ79-1型,杭州仪表电机厂生产;数显恒温真空干燥箱,DZF-150型,郑州长城科工贸有限公司生产;超声波清洗器,KQ-100型,昆山市超声仪器有限公司生产;电子天平,FA1104型,上海天平仪器厂生产;激光粒度分布仪,BT-9300H型,昆山市超声仪器有限公司生产;恒温培养箱,DHP-9162型,上海一恒科学仪器有限公司生产;离心机,LX-400型,金坛市科析仪器有限公司生产;紫外-可见分光光度计,UV2250型,北京桑翌科技发展有限公司生产。

硼氢化钠、碳酸钠、4-对硝基苯酚、无水乙醇和冰醋酸,上海振兴化工一厂生产;L-半胱氨酸和氯金酸,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司生产;新鲜巨丰葡萄购自哈尔滨市家乐福超市。

1.2 金纳米粒子的绿色制备

将 100 g 葡萄皮浸泡于 200 mL 水温为 80℃ 的去离子水中,自然冷却至室温。将浸泡液于 4 000 r/min 条件下离心 3 min,取上清液作母液。利用去离子水将母液稀释获得质量分数为 20% 的工作液 200 mL,冰箱 4℃ 条件下保存(不超过 2 d)。室温条件下,将提前 4℃ 预冷的 20 mL 氯金酸溶液(1%)置于反应皿中,伴随磁力搅拌器温和搅动;2 min 后,迅速加入 20% 的工作液 5 mL,随即观察颜色的变化,即由黄色变为紫色再变为酒红色,当体系颜色出现酒红色时,搅拌速度提升,20 min 后结束反应,将反应液置于冰箱 4℃ 条件下保存。吸取 1 mL 浸泡液所制备的 AuNPs 溶胶,加入到比色皿中,再加入 2 mL 去离子水,混合均匀后,置于紫外-可见分光光度计中,扫描金纳米粒子的吸收光谱。

1.3 金纳米粒子的稳定性和催化活性的研究

针对所制备的 AuNPs 进行稳定性的评估。分别在 2 h 和 2、4、6、8、10 d 时间间隔(室温条件下)下吸取 1 mL AuNPs 溶胶,加入到比色皿中,再加入 1 mL 去离子水,混合均匀后,置于紫外-可见分光光度计中扫描 AuNPs 的吸收光谱,比较分析最大吸收峰峰值及波长的变化,进而评估所制备的 AuNPs 的稳定性。

选择催化 4-硝基苯酚(4-NP)液相还原为对氨

基苯酚(4-AP)探针反应,验证所制备的 AuNPs 的催化活性。向 20 mL 的 4-硝基苯酚溶液(2.5×10^{-4} mol/L)中依次加入不同体积的 AuNPs 溶胶(0~0.5 mL)和 1 mL 新鲜配制的 NaBH_4 (0.25 mol/L),混匀后静置不同时间间隔。在总体系中吸取反应液 0.5 mL,加入到比色皿中,再加入 2 mL 去离子水,混合均匀后,置于紫外-可见分光光度计中,扫描反应体系的吸收光谱,观察波长 295 nm 和 400 nm 处的特征吸收峰变化。

1.4 金纳米粒子对L-半胱氨酸比色检测优化性及选择性研究

向比色管中依次加入 2.00 mL 的 AuNPs 溶胶、200 μL 新配制的不同浓度的 L-半胱氨酸溶液(0、1、10、50、100、250、500、1 000 $\mu\text{mol/L}$ 和 2 000 $\mu\text{mol/L}$)和 700 μL 去离子水,定容后,于 60℃ 水浴下反应 15 min,冰水冷却 5 min 终止反应。最后观察体系的颜色变化,扫描体系的 UV-Vis 吸收光谱。选择合适浓度的 L-半胱氨酸进行选择性实验。本研究中选择含有 100 $\mu\text{mol/L}$ 的 L-半胱氨酸体系作为参照,分别向检测体系中添加甘氨酸、甲硫氨酸、赖氨酸、酪氨酸、葡萄糖、麦芽糖、脯氨酸和苯丙氨酸 8 种食品样品中常见的物质用作检测选择性研究,每种干扰物质的浓度为半胱氨酸浓度的 2 倍,即 200 $\mu\text{mol/L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 金纳米粒子的表征及稳定性研究

选择含有丰富还原性物质的葡萄皮浸泡液制备 AuNPs。葡萄皮浸泡液具有良好的还原性,可以通过步步种子生长法合成不同粒径的金溶胶。20% 葡萄皮浸泡液制备金纳米粒子的紫外-可见光吸收光谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,20% 浸泡液所制备的金纳米粒子在波长 539 nm 处具有明显的吸收峰,根据吸光度值初步判断获得了合适数量的 AuNPs。

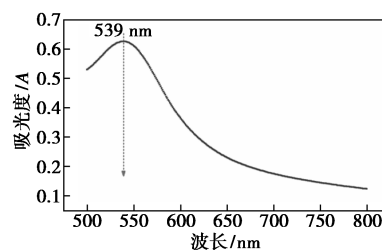
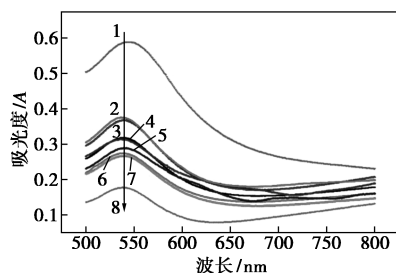


图 1 20%葡萄皮浸泡液制备金纳米粒子的紫外-可见光吸收光谱

将葡萄皮提取液所制备的 AuNPs 置于室温条件下(约 28℃),不同时间间隔后,利用紫外吸收光谱分析考察金纳米粒子的稳定性,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,20% 浸泡液所制备的 AuNPs 在 7 d 内的稳定性变化不大,吸收峰值下降了 0.15,大约 17%;10 d 后下降程度仅为 20%,具有良好的贮存稳定性。

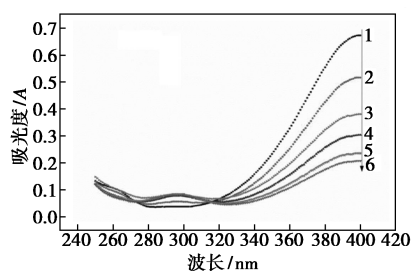


1—2 d;2—4 d;3—6 d;4—8 d;5—10 d;6—15 d;
7—20 d;8—30 d

图 2 20% 浸泡液所制备的金纳米粒子的稳定性研究

2.2 催化活性研究

选择将还原对 4-硝基苯酚为对氨基苯酚的反应作为模型来衡量 AuNPs 的催化活性,此催化反应基本符合一级反应定律,因为当体系中硼氢化钠的浓度远远高于对 4-硝基苯酚时,硼氢酸根离子可以保护反应生成的对 4-硝基苯酚不被氧化。当把硼氢化钠和金纳米粒子按顺序加入对 4-硝基苯酚溶液时,溶液颜色变化从浅黄色变为黄绿色,随着反应的进行逐步退为无色。相对应的是紫外-可见光谱波长 400 nm 处。即对 4-硝基苯酚所对应的吸收峰逐渐降低,300 nm 处,即对氨基苯酚所对应的吸收峰强度逐渐增加。由此可知,伴随着不同类型 AuNPs 的加入量的增加,在相同的时间间隔下都能催化还原反应的进行。由图 3 可以看出,当体系中



1—0 mL AuNPs;2—0.1 mL AuNPs;3—0.2 mL AuNPs;
4—0.3 mL AuNPs;5—0.4 mL AuNPs;6—0.5 mL AuNPs

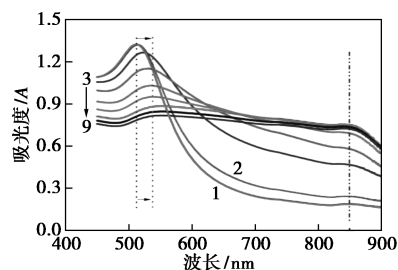
图 3 20% 浸泡液所制备的金纳米粒子的催化活性研究

峰,而 300 nm 处没有任何特征峰,说明对 4-硝基苯酚没有被还原为对氨基苯酚,该还原反应没有进行。而当体系中加入 AuNPs 催化剂时,对 4-硝基苯酚开始与硼氢化钠反应生成对氨基苯酚。当 AuNPs 的添加量逐渐增加时,催化反应逐渐加强。综上所述,所制备的 AuNPs 具有良好的催化活性,可以用于诸多领域。

2.3 金纳米粒子比色检测不同浓度的半胱氨酸

针对半胱氨酸的结构设计 AuNPs 比色传感检测体系。*L*-半胱氨酸具有丰富的氨基和巯基,可以引起 AuNPs 的聚集,从而造成 AuNPs 的体系颜色由酒红色变为蓝色,通过颜色的变化可以迅速判断出半胱氨酸的浓度。采用绿色合成的金纳米粒子作为比色探针,对不同浓度的 *L*-半胱氨酸进行直观比色检测研究。结果表明,当检测体系中没有半胱氨酸时,体系颜色为酒红色;当体系中存在浓度为 0.01~1 μmol/L 的半胱氨酸时,颜色逐渐加深,由酒红色变为深红色;当体系中 *L*-半胱氨酸的浓度达到 10~100 μmol/L 时,体系颜色逐渐变为深蓝色,且出现颗粒状沉淀。颜色的变化说明微小的 AuNPs 在 *L*-半胱氨酸的作用下逐渐聚集成团,导致 AuNPs 的粒径大小和形态在逐渐发生变化,造成了金纳米粒子的表面等离子共振特性发生变化。

不同浓度半胱氨酸比色传感检测体系的紫外-可见光谱如图 4 所示。



1—对照;2—0.01 μmol/L;3—0.1 μmol/L;4—1 μmol/L;
5—5 μmol/L;6—10 μmol/L;7—25 μmol/L;8—50 μmol/L;
9—100 μmol/L

图 4 金纳米棒检测不同浓度半胱氨酸的紫外-可见光光谱

由图 4 可以看出,当体系中的半胱氨酸的浓度为 0.01 μmol/L 时,吸收峰位置出现在波长 539 nm 处,与对照(无半胱氨酸)差异不大;当体系中的半胱氨酸的浓度为 0.1 μmol/L 时,吸收峰的位置则开始出现红移(向大波长移动),吸收峰的波长由 539 nm 变为 547 nm 左右,同时峰值开始出现下降;

当体系中的半胱氨酸的浓度在 25~100 $\mu\text{mol/L}$ 时,红移后的吸收峰的位置基本不再变动,并在波长 863 nm 处出现新的吸收峰,说明体系中的 AuNPs 在半胱氨酸的作用下逐渐发生聚集。

通过考量 2 个波长所对应的吸光度的比值 (A_{539}/A_{863}) 与半胱氨酸的线性关系,构建半胱氨酸比色检测体系的工作曲线,结果如图 5 所示。

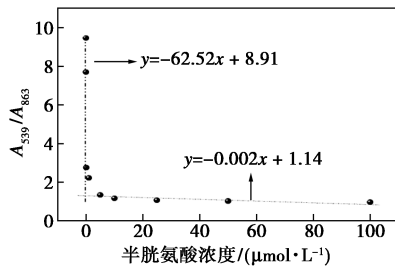


图 5 半胱氨酸比色检测的工作曲线

由图 5 中可以看出,回归方程分别为 $y = -62.52x + 8.91$ 和 $y = -0.002x + 1.14$,其中 y 为吸光度比值, x 为半胱氨酸浓度 ($\mu\text{mol/L}$),相关系数 R 分别为 0.984 2 和 0.979 5,在 0.01~1 $\mu\text{mol/L}$ 和 5~100 $\mu\text{mol/L}$ 范围内半胱氨酸浓度与吸光度比值具有明显的线性关系,最低检出限(基于 $3s/b$ 计算得出)为 0.006 2 $\mu\text{mol/L}$,即 0.837 $\mu\text{g/L}$ (S/N),说明该检测体系具有良好的灵敏度。

2.4 比色检测体系选择性研究

在相同的体系中添加不同的物质,体系颜色基本没有变化,说明这些物质对比色传感没有明显的影响。该比色传感检测 L-半胱氨酸具有较高的选择特异性。

3 结论

研发出一种快速且灵敏的比色检测 L-半胱氨酸的方法和金纳米粒子绿色合成的新方法。采用 20% 葡萄皮浸泡液所制备出的金纳米粒子具有良好的稳定性和催化活性,利用葡萄皮绿色合成的金纳米粒子构建出快速比色检测 L-半胱氨酸的体系。结果表明,该比色检测体系具有较高的灵敏度和选择性,可用于实际样品中半胱氨酸的快速检测。

参考文献

[1] Nagahara N, Koike S, Nirasawa T, *et al.* Alternative pathway of H_2S and polysulfides production from sulfurated catalytic-cysteine of reaction intermediates of 3-mercaptopyruvate sulfurtransferase [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2018, 496(2): 648-653.

[2] Liu H, Chen Y. Enhanced methane production from food waste using

cysteine to increase biotransformation of L-monosaccharide, VFA and bio-hydrogen[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3777-3785.

- [3] 楚碧君,赵晓静,张立,等.基于氧化钨量子点对半胱氨酸的检测[J]. *南昌大学学报(工科版)*, 2017, 39(2): 123-127, 139.
- [4] Dai X, Wang Z Y, Du Z F, *et al.* A colorimetric, ratiometric and water-soluble fluorescent probe for simultaneously sensing glutathione and cysteine/homocysteine [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 900: 103-110.
- [5] Wang J, Wang H, Hao Y, *et al.* A novel reaction-based fluorescent probe for the detection of cysteine in milk and water samples [J]. *Food Chemistry*, 2018, 262: 67-71.
- [6] Assah E, Goh W, Zheng X T, *et al.* Rapid colorimetric detection of p53 protein function using DNA-gold nanoconjugates with applications for drug discovery and cancer diagnostics [J]. *Colloids & Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 169: 214-221.
- [7] Diazdiestra D, Thapa B, Beltranhuarc J, *et al.* L-cysteine capped ZnS: Mn quantum dots for room-temperature detection of dopamine with high sensitivity and selectivity [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017, 87: 693-700.
- [8] 杨皓,方萍萍,童叶翔.表面等离子体共振效应在光电催化中的应用及机理研究[J]. *光散射学报*, 2018, 30(3): 236-244.
- [9] Pattareeya D, Ekkachai R, Kitsakorn L. Effects of gold nanoparticles on fluorescence polarization and emission spectra of rhodamine 6G solution [J]. *Key Engineering Materials*, 2018, 765: 39-43.
- [10] Xin J, Dou B, Wang Z, *et al.* Direct electrochemistry of methanobactin functionalized gold nanoparticles on Au electrode [J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2018, 18(7): 4805-4813.
- [11] Ojeajiménez I, Capomaccio R, Osório I, *et al.* Rational design of multi-functional gold nanoparticles with controlled biomolecule adsorption: A multi-method approach for in-depth characterization [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(21): 10173-10181.
- [12] Suresh L, Brahman P K, Reddy K R, *et al.* Development of an electrochemical immunosensor based on gold nanoparticles incorporated chitosan biopolymer nanocomposite film for the detection of prostate cancer using PSA as biomarker [J]. *Enzyme & Microbial Technology*, 2018, 112: 43-?
- [13] André F M, Carolina F R, Catarina A R, *et al.* Gold-core silica nanoparticles shell nanoparticles application in imaging and therapy [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 270: 168-179.
- [14] Li T T, Inose T, Oikawa T, *et al.* Fabrication and dual imaging properties of quantum dot/silica core-shell particles immobilized with gold nanoparticles [J]. *Materials Technology*, 2018, 33(11): 737-747.
- [15] Yaser G, Fateme H, Hossein K. Gold nanoparticle biosensors, a novel application in gene transformation and expression [J]. *Molecular and Cellular Probes*, 2018, 41: 1-7.

(下转第 220 页)

性。在 0.051 ~ 4.121 $\mu\text{mol/L}$ 范围内双酚 A 在 MWCNT-PEDOT-GCE 上呈线性关系, 线性关系为 $I = 22.72c + 4.19$, $R^2 = 0.994$, 检出限为 0.024 $\mu\text{mol/L}$, 具有较高的电灵敏度。复合修饰电极具有极高的稳定性、重现性和抗干扰能力。

参考文献

- [1] 韩清, 陈艳玲, 周闻云, 等. 双酚 A 在介孔碳修饰电极上的电化行为及其测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(3): 337-341.
- [2] 何琼, 常艳兵, 张承聪. 双酚 A 在多壁碳纳米修饰电极上电学性质及其测定研究[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2004, 26(1): 70-74.
- [3] 何晓英, 宋桃, 樊光银, 等. 双酚 A 在纳米金-离子液体复合修饰电极上的电化行为及测定[J]. 分析测试学报, 2011, 30(5): 543-548.
- [4] Zhang L, Wen Y P, Yao Y Y, *et al.* Electrochemical sensor based on f-SWCNT and carboxylic group functionalized PEDOT for the sensitive determination of bisphenol A [J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(4): 517-522.
- [5] Carlsen E, Giwercman A, Keiding N, *et al.* Declining semen quality and increasing incidence of testicular cancer: Is there a common cause? [J]. Environmental Health Perspectives, 1995, 103(S7): 137-139.
- [6] 李月明, 张磊, 周丽华, 等. 酶联免疫法检测食品中的双酚 A 残留[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(6): 139-141.
- [7] 张学俊, 吴仁安. 高效液相色谱法分析矿泉水中酚类化合物[J]. 色谱, 1998, 16(6): 530-531.
- [8] 杨瑜珠. 环境水样中分子印迹法检测双酚 A 的研究进展[J]. 山东工业技术, 2016, (7): 13-14.
- [9] 王玉飞, 陈衡平, 陈晖. 桶装饮用水中双酚 A 的溶出及 GC/MS 分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(5): 581-582.
- [10] Groenendaal L, Jonas F, Freitag D, *et al.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future [J]. Advanced Materials, 2000, 12(7): 481-494.
- [11] 聚 3,4-乙撑二氧噻吩基复合膜修饰电极的制备及其应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- [12] 刘艳, 涂心满. 双酚 A 在氮掺杂多壁碳纳米管修饰电极上的电化行为及测定[J]. 分析试验室, 2012, 31(3): 47-50.
- [13] 于浩, 冯晓, 陈小霞, 等. 还原氧化石墨烯-多壁碳纳米管复合膜负载金纳米粒子修饰玻碳电极检测双酚 A [J]. 分析化学, 2017, 45(5): 713-720.
- [14] 秦洪伟, 宋相孟, 尤国红, 等. 基于多壁碳纳米管修饰电极的磺胺的电化学检测[J]. 应用化工, 2017, 46(10): 2048-2052.
- [15] Sun X, Hu S, Li L, *et al.* Sensitive electrochemical detection of hydroquinone with carbon ionogel electrode based on BMIMPF₆ [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 651(1): 94-99.
- [16] 何家洪, 张胜涛, 邢少华, 等. L-半胱氨酸/普鲁士蓝复合修饰玻碳电极的制备及电化学性能[J]. 分析化学, 2013, 41(10): 1561-1565. ■
- [17] 李健, 王菁华, 杨阿龙, 等. 金纳米球和金纳米棒的制备及其光热催化性能[J]. 无机化学学报, 2018, 34(9): 1610-1614.
- [18] Choi Y, Kang S, Cha S H, *et al.* Platycodon saponins from Platycodon radix (platycodon grandiflorum) for the green synthesis of gold and silver nanoparticles [J]. Nanoscale Research Letters, 2018, 13(23): 1-10.
- [19] Molnár Z, Bódi V, Szakacs G, *et al.* Green synthesis of gold nanoparticles by thermophilic filamentous fungi [J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 1-12.
- [20] Hamelian M, Varmira K, Veisi H. Green synthesis and characterizations of gold nanoparticles using Thyme and survey cytotoxic effect, antibacterial and antioxidant potential [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology B Biology, 2018, 184: 71-79.
- [21] Pan R, Jiang Y, Sun L, *et al.* Gold nanoparticle-based enhanced lateral flow immunoassay for detection of Cronobacter sakazakii in powdered infant formula [J]. Journal of Dairy Science, 2018, 101(5): 3835-3843. ■

(上接第 215 页)

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>