

# 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<sub>3</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>)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<sub>2</sub>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 )

三峡库区农林畜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 )

利用巨藻发酵联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)

# 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<sup>1,2</sup>, 张永明<sup>2</sup>, 周小红<sup>1\*</sup>, 施汉昌<sup>1</sup>

(1. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084; 2. 上海师范大学生命与环境科学学院, 上海 200234)

**摘要:** 双酚 A 是一种环境内分泌干扰物, 逐渐受到国内外广泛关注. 平面波导型荧光免疫传感器可以对水样中存在的痕量双酚 A 进行快速高灵敏度检测. 在最优检测条件下测得双酚 A 标准曲线的检出限为  $(0.04 \pm 0.007) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 线性区间为  $0.16 \sim 22.40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 半抑制浓度为  $(1.67 \pm 0.47) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 加入 0.5% 的 EDTA 到样品溶液中可以削弱水体硬度的干扰, 并在最优条件下测得 4 种实际水样的加标回收率在 88% ~ 111% 之间, 相对标准偏差小于 15%, 表明该方法可以运用于实际水样中双酚 A 的检测.

**关键词:** 双酚 A; 环境雌激素; 平面波导型荧光免疫传感器; 基质效应; 免疫分析法

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)01-0338-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.01.045

## Applicability of Bisphenol A Detection by a Planar Waveguide Fluorescent Biosensor

XU Wei-qi<sup>1,2</sup>, ZHANG Yong-ming<sup>2</sup>, ZHOU Xiao-hong<sup>1\*</sup>, SHI Han-chang<sup>1</sup>

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollutants Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. College of Life and Environment Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

**Abstract:** As a kind of environmental endocrine disruptors, bisphenol A received a wide attention around the world. The planar waveguide fluorescent biosensor can rapidly and sensitively detect traceable bisphenol A in water samples. Under the optimized test conditions, the typical calibration curve for BPA determination by the biosensor showed a detection limit of  $(0.04 \pm 0.007) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . The linear response ranged from  $0.16 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  to  $22.40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . The 50% inhibition concentration ( $IC_{50}$ ) was  $(1.67 \pm 0.47) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . By means of adding 0.5% EDTA to sample solutions could weaken the interference of water hardness. Under the optimal conditions, the recovery ratios for four kinds of real water samples were in the range of 88% to 111%, with R. S. D. less than 15%. The results indicate that this method features the potential in the practical detections of bisphenol A in real water samples.

**Key words:** bisphenol A; environmental estrogens; planar waveguide fluorescent biosensor; matrix effects; immunoassay

双酚 A (BPA), 学名为 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷, 化学式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , 是环境雌激素的一种<sup>[1,2]</sup>. 有研究表明, 双酚 A 能够模拟内源激素、雌激素和雄激素对机体产生影响, 即使很低的剂量也会扰乱人体代谢过程, 影响中枢神经系统和生殖系统, 甚至可能诱发癌变<sup>[3,4]</sup>. 双酚 A 的用途广泛, 不但用于生产化工产品如阻燃剂、涂料、抗氧化剂等, 更令人担忧的是, 双酚 A 广泛用于环氧树脂和聚碳酸酯塑料的生产, 进而用于食品包装(如罐头食品、水瓶等), 并可通过食品及饮料容器浸入食品而被人体摄取<sup>[5-9]</sup>. 有研究报道, 从事环境相关职业者以及普通人群体内均可检测到双酚 A 的存在, 其含量在  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$  的数量级, 这无法通过传统检测方法得到有效检测<sup>[9,10]</sup>. 此外, BPA 可以通过溶出、排放、迁移等因素进入水体环境, 其特点是含量低(多为痕量级)、范围广. 因此, 对环境中双酚 A 的检测需要一

种高灵敏度、高准确度的检测方法.

传统的检测双酚 A 的方法主要是气相色谱-质谱联用法 (GC-MS), 液相色谱-质谱联用法 (LC-MS), 这些检测手段虽然灵敏度、精确度较高, 但昂贵的分析成本、复杂费时的样品前处理过程等, 都限制了该方法的推广应用<sup>[11-15]</sup>. 酶联免疫分析法 (ELISA) 检测水样中 BPA 也在国内外文献报道使用过<sup>[16-18]</sup>, 该方法具有灵敏度较高、能实现梯度分析等优点, 成为目前应用最广、发展最快的酶免疫学技术方法. 但该方法操作过程需要手工顺序加入试剂, 测定结果受人为操作、洗板过程、温度、时间等因素干扰较大. 本文基于平面波导型全内反射荧

收稿日期: 2014-05-17; 修订日期: 2014-08-11

基金项目: 国家重大仪器开发专项(2012YQ030111); 国家自然科学基金项目(21107041)

作者简介: 徐玮琦(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生物传感器技术, E-mail: vercyxu@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: xhzhou@mail.tsinghua.edu.cn

光免疫生物传感器,建立了一种 BPA 快速高灵敏检测方法,重点研究免疫检测过程中基质的干扰及消除策略,并考察其对实际样品中 BPA 的检测回收率. 该仪器将免疫分析技术、荧光定量分析技术、传感技术三者结合为一体,具有简化样品前处理过程、缩短检测时间、减少检测费用等优点,同时能实现自动化分析,避免了人为操作的误差,特别适合环境中痕量有机污染物(如 BPA)的快速检测.

## 1 传感器系统的结构和理论基础

### 1.1 传感器系统硬件结构

本传感器的硬件结构主要包括 3 部分: 光学元件、流动进样系统、控制及信号处理系统(图 1),详见文献[19,20],这里将不再赘述.

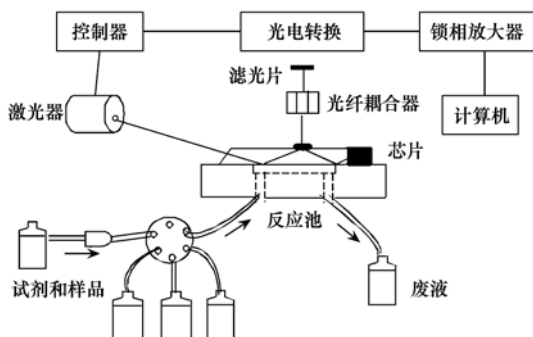


图 1 平面波导型荧光免疫传感器的硬件结构示意图

Fig. 1 Schematic of planar waveguide fluorescent biosensor

### 1.2 理论基础

#### 1.2.1 倏逝波原理

倏逝波是在全反射条件下产生的,由两介质界面向光疏介质方向延伸的一层极薄的电磁场(约几百纳米),其振幅随离开界面距离呈指数衰减<sup>[21]</sup>.

对本传感器来说,入射光在芯片内部发生全反射,并在芯片与水溶液两介质间产生倏逝波. 由于芯片修饰为薄膜修饰,膜层厚度为纳米级(具体方法见文献[22]),处于倏逝波透射深度范围内,因此,倏逝波能激发固定于芯片表面的荧光染料产生荧光.

#### 1.2.2 间接竞争免疫检测模式

本传感器系统基于间接竞争免疫检测模式,将抗体作为检测试剂并进行荧光标记. 首先将小分子抗原固定于芯片表面,再将过量抗体与样品溶液混合预反应一段时间,之后混合液经流动进样系统输入反应池与固定抗原反应. 此时,大量游离抗体能与芯片上抗原特异性结合,固定在芯片表面. 通过测定固定于芯片表面标记抗体产生的荧光量,经计算可实现待测样品的定量检测.

#### 1.2.3 数据分析方法

对间接竞争免疫检测模式来说,在半对数坐标系中标准曲线呈反 S 型,笔者用 4 个参数的 Logistic 模型进行模拟,其公式为:

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p}$$

式中, $y$  为信号强度, $x$  为样品中抗原浓度, $A_1$ 、 $A_2$  分别为曲线上、下渐近线, $x_0$  为曲线拐点(即半抑制浓度), $p$  是拐点处曲线斜率. 定义信号差值( $A_1 - A_2$ )的 80% ~ 20% 所对应的区间为线性区间; 90% 所对应的浓度值为检测限. 在实际测量过程中,为了便于不同次和不同芯片间数据的比较,常将数据进行归一化处理. 公式如下:

$$\frac{\%B}{B_0} = \frac{x - A_2}{A_1 - A_2} \times 100$$

式中, $A_1$ 、 $A_2$ 、 $x$  和上式相同,纵坐标为  $\%B/B_0$  的形式,表示系统测定信号的有效值与上下渐近线差值的比值.

## 2 材料与方法

### 2.1 设备和试剂

平面波导型荧光免疫传感器; 精密天平(Mettler Toreda); 氮气吹干机(BF2000, 八方世纪); 超声波清洗机(Branson200, 旭阳公司); 移液枪(Gilson).

所用试剂均为分析纯,主要有牛血清白蛋白(BSA)、双功能试剂(GMBS)、双酚 A、腐殖酸均购自 Sigma 公司; 其他试剂未经特别说明均由北京化学药剂提供. 双酚 A 抗体(BPA-MAb, 4D11)由本课题组制备,其荧光标记过程参考文献[23]. PBS 缓冲溶液、0.5% 的 SDS(pH = 1.9)由本实验室配制.

### 2.2 BPA 免疫反应过程和条件

基于间接竞争免疫检测模式,试验以 10 倍浓度梯度稀释 BPA 抗原溶液(稀释后浓度从  $0.001 \sim 1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),之后将各浓度抗原与  $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  BPA 抗体混合预反应 3 min,预反应结束后混合液经流动进样系统输入反应池,进样时间为 300 s. 通过做 3 次平行试验,将结果平均后经 Logistic 模型模拟得到标准曲线. 为了使标准曲线能够普遍适用于整个试验过程,对试验数据进行归一化处理. 该测试条件下系统每次检测时间不超过 20 min.

### 2.3 基质干扰及消除策略

由于免疫分析过程不需要对样品进行预处理,但实际水样复杂的物理化学性质均会对检测造成影响

(基质效应)<sup>[24,25]</sup>. 为此,考察了实际水样 BPA 检测过程中可能受到的基质干扰因素:离子强度、pH、腐殖酸浓度、硬度( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度),对检测结果的影响.

试验分别用 3 种不同浓度的 PBS 缓冲溶液、7 种不同 pH 值的  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  PBS、 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的腐殖酸溶液、清华大学地下水(硬度为  $310 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),配置不同浓度 BPA 抗原溶液做出标准曲线并进行数据分析. 通过综合考虑检出限、线性范围、 $\text{IC}_{50}$  值评价各因素的影响程度.

为了消除基质硬度干扰,在抗体溶液中加入 0.5% 的螯合剂 EDTA 后,用同样方法做出标准曲线并进行对比研究.

#### 2.4 实际水样检测

试验对 4 种实际水样进行了加标回收试验. 4 种实际水样分别为:塑料瓶装饮用水、直饮水、地表水(清华大学荷塘水)、地下水,其中对地表水进行了简单的滤膜过滤( $0.22 \mu\text{m}$ )以去除较大颗粒

物. 试验分别测定 4 种实际水样原水中抗原浓度( $x_1$ ),以及添加了 BPA 标准溶液后的水样浓度( $x_2$ ),加标最终浓度( $X$ )为  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,则回收率计算方法为:

$$\text{回收率}(\%) = [(x_2 - x_1)/X] \times 100\%$$

每个样品平行测定 3 次,分别计算回收率和相对标准偏差.

### 3 结果与分析

#### 3.1 标准曲线

图 2 为传感器系统对 7 种不同浓度 BPA 抗原响应信号动态及标准曲线. 标准曲线经 Logistic 曲线模拟,拟合度  $R^2 > 0.99$ . 经计算,检出限(LOD)为  $0.04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,线性区间为  $0.16 \sim 22.40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,半抑制浓度( $\text{IC}_{50}$ )为  $(1.67 \pm 0.47) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 3.2 基质效应和屏蔽效果

不同基质干扰下标准曲线的数据分析如表 1.

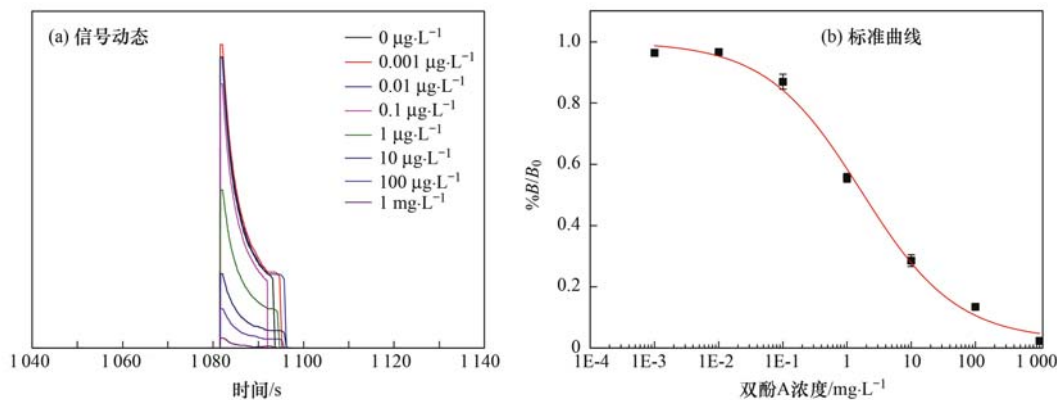


图 2 信号动态及 BPA 检测标准曲线

Fig. 2 Dynamic response signals and typical calibration curve for BPA

表 1 不同基质干扰下数据分析结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Detection performances under different matrix interferences/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	指标	检测限	半抑制浓度	线性区间
离子强度	纯水	$0.04 \pm 0.0001$	1.03	0.12 ~ 14.07
	$10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS	$0.04 \pm 0.007$	1.67	0.16 ~ 22.40
	$20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS	$0.05 \pm 0.09$	3.78	0.25 ~ 80.24
	$50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS	$0.13 \pm 0.03$	6.73	0.57 ~ 82.05
pH 值	pH = 3	$0.13 \pm 0.004$	10.55	0.65 ~ 154.57
	pH = 5	$0.12 \pm 0.003$	3.71	0.50 ~ 527.29
	pH = 6	$0.09 \pm 0.01$	6.83	0.44 ~ 88.53
	pH = 7	$0.04 \pm 0.007$	1.67	0.16 ~ 22.40
	pH = 8	$0.09 \pm 0.09$	8.39	0.46 ~ 106.10
	pH = 9	$0.50 \pm 0.07$	19.16	1.90 ~ 170.76
	pH = 11	$0.52 \pm 0.18$	12.60	1.74 ~ 142.27
腐殖酸	$30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.07 \pm 0.09$	5.38	0.37 ~ 109.96
硬度	$310 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.32 \pm 0.06$	23.32	1.59 ~ 342.87

10 mmol·L<sup>-1</sup> PBS 干扰下标准曲线的检出限、半抑制浓度和线性区间范围与纯水相比均相差不大,但当缓冲液浓度大于 10 mmol·L<sup>-1</sup>时,检出限和半抑制浓度逐渐增加,表明离子强度对传感器系统检测有一定影响。

随着溶液由酸性和碱性逐渐向中性改变,检出限逐渐降低,并在 pH=7 时检出限和半抑制浓度达到最低,此时系统灵敏度最高。说明 pH 对系统测试产生较大影响,当实际水样 pH 过高或过低时,应对其进行调整。

在 30 mg·L<sup>-1</sup> 腐殖酸干扰下,检出限和半抑制浓度与纯水相比变化不大,该浓度的腐殖酸对系统检测双酚 A 影响可以忽略。

在硬度干扰试验中,如表所示,检出限和半抑制浓度均显著升高,表明硬度对系统检测能够产生较大干扰,在实际水样检测时需要对其进行屏蔽。

为了消除硬度的影响,试验加入 0.5% 的螯合剂 EDTA 到清华大学地下水(经测定水体硬度为 310 mg·L<sup>-1</sup>)中,并配制不同浓度抗原溶液做出标准曲线如图 3 所示。

计算表明,加入 0.5% EDTA 后用地下水配制的标准曲线检出限和半抑制浓度分别为(0.06 ± 0.04) μg·L<sup>-1</sup>和 4.63 μg·L<sup>-1</sup>,与未采取屏蔽措施相比显著降低,说明该屏蔽策略能够有效控制水样中硬度干扰。

### 3.3 实际水样分析

在最优检测条件下,用 10 mmol·L<sup>-1</sup> 的 PBS 稀释抗体,同时加入 0.5% 的 EDTA 到实际样品中以屏蔽基质硬度干扰,对 4 种实际水样进行加标回收试验结果如表 2。分析表明,加标回收率在 88% ~ 111%,变异系数小于 15%,精密度良好。该方法可成功运用于实际水样中 BPA 的检测。

表 2 4 种实际水样加标测定结果(n=3,置信度 95%)

Table 2 Spiked measurement results of four kinds of real water samples(n=3, confidence level of 95%)

样品名称	样品检出值 /μg·L <sup>-1</sup>	加标量 /μg·L <sup>-1</sup>	加标测量值 /μg·L <sup>-1</sup>	回收率 /%
瓶装水	0.37 ± 0.01	1	1.41 ± 0.04	104
		2	2.35 ± 0.06	99
直饮水	0.03 ± 0.002	1	1.05 ± 0.02	102
		2	2.25 ± 0.10	111
地表水	0.04 ± 0.01	1	0.93 ± 0.09	88
		2	2.05 ± 0.10	100
地下水	0.08 ± 0.004	1	1.07 ± 0.10	99
		2	2.09 ± 0.14	100

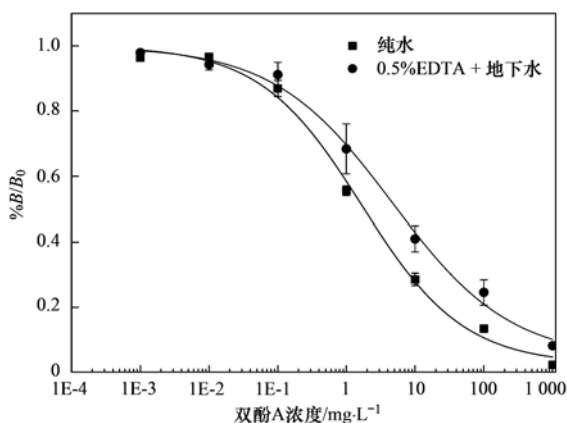


图 3 基质效应屏蔽效果

Fig. 3 Effects of EDTA on the detection performance

在最优检测条件下,系统检测水样中 BPA 的检出限为 0.04 μg·L<sup>-1</sup>,线性区间为 0.16 ~ 22.40 μg·L<sup>-1</sup>,与双酚 A 的酶联免疫分析方法获得的数据相比,检出限低一个数量级<sup>[26-28]</sup>(文献报道为 0.10

μg·L<sup>-1</sup>)。加入 0.5% 的 EDTA 到样品溶液后测得 4 种实际水样加标回收率为 88% ~ 111%,变异系数小于 15%。

## 4 结论

本研究使用一种基于免疫分析原理的平面波导型荧光免疫传感器检测水样中双酚 A,该系统具有良好的稳定性和准确性,能够实现实际水样中 BPA 的灵敏、快速、便捷的检测。

### 参考文献:

- [1] Staples C A, Dome P B, Klecka G M, et al. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A [J]. Chemosphere, 1998, 36(10): 2149-2173.
- [2] Snyder S A, Villeneuve D L, Snyder E M, et al. Identification and quantification of estrogen receptor agonists in wastewater effluents [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(18): 3620-3625.
- [3] Dash C, Marcus M, Terry P D. Bisphenol A: Do recent studies

- of health effects among humans inform the long-standing debate? [J]. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 2006, **613**(2-3): 68-75.
- [ 4 ] Martin M D. Exposure to Bisphenol A (BPA) from dental sealants is detectable in saliva and urine, and varies significantly between sealant formulations [J]. *Journal of Evidence Based Dental Practice*, 2007, **7**(2): 79-80.
- [ 5 ] Mei Z L, Qu W, Deng Y, *et al.* One-step signal amplified lateral flow strip biosensor for ultrasensitive and on-site detection of bisphenol A (BPA) in aqueous samples [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, **49**: 457-461.
- [ 6 ] Jo M, Ahn J Y, Lee J, *et al.* Development of single-stranded DNA aptamers for specific bisphenol A detection [J]. *Oligonucleotides*, 2011, **21**(2): 85-91.
- [ 7 ] Suárez-Pantaleón C, Wichers J, Abad-Somovilla A, *et al.* Development of an immunochromatographic assay based on carbon nanoparticles for the determination of the phytoestrogen forchlorfenuron [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, **42**: 170-176.
- [ 8 ] Mei Z L, Deng Y, Chu H Q, *et al.* Immunochromatographic lateral flow strip for on-site detection of bisphenol A [J]. *Microchimica Acta*, 2013, **180**(3-4): 279-285.
- [ 9 ] Vandenberg L N, Chahoud I, Heindel J J, *et al.* Urinary, circulating, and tissue biomonitoring studies indicate widespread exposure to bisphenol A [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, **118**(8): 1055-1070.
- [ 10 ] Liao C Y, Kannan K. Widespread occurrence of bisphenol A in paper and paper products: implications for human exposure [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, **45**(21): 9372-9379.
- [ 11 ] Gómez M J, Mezcuca M, Martínez J M, *et al.* A new method for monitoring oestrogens, *N*-octylphenol, and bisphenol A in wastewater treatment plants by solid-phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2006, **86**(1-2): 3-13.
- [ 12 ] Kawaguchi M, Hayatsu Y, Nakata H, *et al.* Molecularly imprinted solid phase extraction using stable isotope labeled compounds as template and liquid chromatography-mass spectrometry for trace analysis of bisphenol A in water sample [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, **539**(1-2): 83-89.
- [ 13 ] Becerra V, Odermatt J. Detection and quantification of traces of bisphenol A and bisphenol S in paper samples using analytical pyrolysis-GC/MS [J]. *Analyst*, 2012, **137**(9): 2250-2259.
- [ 14 ] Nam S H, Seo Y M, Kim M G. Bisphenol A migration from polycarbonate baby bottle with repeated use [J]. *Chemosphere*, 2010, **79**(9): 949-952.
- [ 15 ] Brenn-Struckhoffova Z, Cichna-Markl M. Determination of bisphenol A in wine by sol-gel immunoaffinity chromatography, HPLC and fluorescence detection [J]. *Food Additives and Contaminants*, 2006, **23**(11): 1227-1235.
- [ 16 ] 魏孔吉, 赵美萍, 李元宗, 等. 生物素-亲和素放大酶联免疫吸附法测定双酚 A [J]. *分析化学*, 2005, **33**(8): 1122-1124.
- [ 17 ] Zhou J Q, Zhao S Q, Zhang J, *et al.* An indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay for bisphenol-A based on the synthesis of a poly-L-lysine-hapten conjugate as a coating antigen [J]. *Analytical Methods*, 2013, **5**(6): 1570-1576.
- [ 18 ] Kim A, Li C R, Jin C F, *et al.* A sensitive and reliable quantification method for bisphenol A based on modified competitive ELISA method [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(7): 1204-1209.
- [ 19 ] Shi H C, Song B D, Long F, *et al.* Automated online optical biosensing system for continuous real-time determination of microcystin-LR with high sensitivity and specificity: Early warning for cyanotoxin risk in drinking water sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(9): 4434-4441.
- [ 20 ] Guo H L, Zhou X H, Zhang Y, *et al.* Highly sensitive and rapid detection of melamine in milk products by planar waveguide fluorescence immunosensor(PWFI) [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **194**: 114-119.
- [ 21 ] Andrade J D, Vanwagenen R A, Gregonis D E, *et al.* Remote fiber-optic biosensors based on evanescent-excited fluoro-immunoassay: concept and progress [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1985, **32**(7): 1175-1179.
- [ 22 ] Ballesteros B, Barceló D, Sanchez-Baeza F, *et al.* Influence of the hapten design on the development of a competitive ELISA for the determination of the antifouling agent Irgarol 1051 at trace levels [J]. *Analytical chemistry*, 1998, **70**(19): 4004-4014.
- [ 23 ] Mujumdar S R, Mujumdar R B, Grant C M, *et al.* Cyanine-labeling reagents: sulfobenzindocyanine succinimidyl esters [J]. *Bioconjugate Chemistry*, 1996, **7**(3): 356-362.
- [ 24 ] Kroll M H, Elin R J. Interference with clinical laboratory analyses [J]. *Clinical Chemistry*, 1994, **40**(11): 1996-2005.
- [ 25 ] 盛建武, 何苗, 施汉昌. 环境样品免疫检测基质效应分析与控制[J]. *环境科学*, 2012, **33**(6): 2095-2103.
- [ 26 ] Miao W B, Wei B W, Yang R J, *et al.* Highly specific and sensitive detection of bisphenol A in water samples using an enzyme-linked immunosorbent assay employing a novel synthetic antigen [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**(2): 669-675.
- [ 27 ] Zhao M P, Li Y Z, Guo Z Q, *et al.* A new competitive enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for determination of estrogenic bisphenols [J]. *Talanta*, 2002, **57**(6): 1205-1210.
- [ 28 ] Lu Y, Peterson J R, Gooding J J, *et al.* Development of sensitive direct and indirect enzyme-linked immunosorbent assays (ELISAs) for monitoring bisphenol-A in canned foods and beverages [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2012, **403**(6): 1607-1618.

## 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> ) in the Atmosphere	LUAN Tian, FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i>	( 34 )
Partial Pressure of CO <sub>2</sub> and CO <sub>2</sub> 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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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