

## 双酚 S 迁移量的快速检测及迁移规律研究

罗玉玮, 彭彬, 钟文俊, 陈晶宏

(珠海出入境检验检疫局技术中心, 珠海 519000)

**摘要:** **目的** 研究聚醚砜中双酚 S 迁移量的快速检测方法, 以及双酚 S 的迁移规律。**方法** 以液相色谱-质谱法 (LC-MS) 快速测定模拟液乙醇 (体积分数为 50%)、乙酸 (质量浓度为 30 g/L) 及水中双酚 S 的迁移量, 并以此为基础, 研究不同的介质、温度、时间、厚度等因素对双酚 S 迁移规律的影响。**结果** 该法对双酚 S 的检出限为 2.0  $\mu\text{g/L}$ , 定量限为 6.0  $\mu\text{g/L}$ , 在模拟液水、乙醇 (体积分数为 50%)、乙酸 (质量浓度为 30 g/L) 中的加标回收率分别为 95.2%~102%, 97.3%~102%, 96.3%~102%, 相对标准偏差分别为 2.6%~4.2%, 2.6%~4.0%, 3.3%~4.7%; 在相同条件下, 双酚 S 在乙醇 (体积分数为 50%) 中的迁移量最大, 其迁移量顺序为乙醇 (50%) > 乙酸 (30 g/L) > 水, 同时符合温度越高则迁移量越大、厚度越大迁移量越高的规律。**结论** 采用液相色谱-质谱法检测双酚 S, 具有操作简便、灵敏度高、重复性好、结果准确等特点; 食品模拟物的属性是影响双酚 S 迁移行为的重要因素, 同时, 温度和厚度也影响着双酚 S 在 PES 中的迁移。

**关键词:** 聚醚砜; 双酚 S; 迁移量; 迁移规律; 液相色谱-质谱法

**中图分类号:** TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)17-0097-06

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.17.016

## Rapid Detection of Migrated Mass of Bisphenol S and Its Migration Rule

LUO Yu-wei, PENG Bin, ZHONG Wen-jun, CHEN Jing-hong

(Zhuhai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Technical Center, Zhuhai 519000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the rapid detection method of migrated mass of bisphenol S (BPS) from polyether sulfone (PES) and the migration rule of BPS. The migrated mass of BPS in simulant ethanol (volume fraction was 50%), acetic acid (mass concentration was 30 g/L) and water was rapidly detected by liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS). Based on that, the effect of different media, temperature, time, thickness and other factors on the migration rule of BPS was studied. The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of BPS were 2.0  $\mu\text{g/L}$  and 6.0  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The recoveries of the spiked standards in such simulants as water, ethanol (volume fraction was 50%) and acetic acid (mass concentration was 30 g/L) were respectively 95.2%~102%, 97.3%~102% and 96.3%~102%, with the relative standard deviation ranging from 2.6% to 4.2%, 2.6% to 4.0% and 3.3% to 4.7%. Under the same condition, the migrated mass of BPS in ethanol (volume fraction was 50%) was the highest, followed by acetic acid (30 g/L) and water. Meanwhile, the migrated mass of BPS increased as the temperature and thickness increased. BPS is detected by LC-MS. The detection method is featured by convenient operation, high flexibility, good repeatability and accurate results, etc. The property of food simulants is an important factor that affects the migration behavior of BPS; meanwhile, the temperature and thickness also affect the migration of BPS in PES.

**KEY WORDS:** polyether sulfone; bisphenol S; migrated mass; migration rule; liquid chromatography-mass spectrometry

聚醚砜 (PES) 是一种综合性能优异的热塑性高分子材料, 是目前得到应用的、为数不多的特种工程

塑料之一, 它具有优良的耐热性能、力学性能、绝缘性能等, 在高温下不受酸、碱的侵蚀, 并可用作食品

收稿日期: 2018-03-12

基金项目: 珠海出入境检验检疫局科技项目 (ZH2014-5)

作者简介: 罗玉玮 (1971—), 女, 工程师, 主要研究方向为有机毒害物的检测。

包装材料,还可应用于医疗器具和食品加工领域,具有与聚碳酸酯(PC)相同的耐冲击性<sup>[1-3]</sup>。PC由双酚A(BPA)聚合生成,而BPA已被证实为环境激素,被欧盟、美国、日本、中国等多个国家禁止使用,PC奶瓶也因此被弃用,而PES奶瓶作为PC奶瓶的替代品,在市场的占有率越来越高,被越来越多的消费者所接受。

PES是以双酚S(4,4'-二羟基二苯砒,BPS)和4,4'-二氯二苯砒为原料通过聚合反应合成。研究显示,常作为BPA替代品的BPS同样具有环境激素的特性,相较于BPA,其结构中2个酚环的甲基被砒基取代,在某些毒理效应上甚至比BPA更强。Kyunghee等<sup>[4]</sup>的研究表明,当把雄性和雌性斑马鱼暴露在0.5~50 μg/L BPS的水样中21 d后,雌性和雄性斑马鱼血浆中的雌二醇含量显著升高,而雄性斑马鱼血浆中的睾酮含量则显著降低,而引起同样的效应,则需要将鲤鱼暴露在1 mg/L BPA水样中14 d<sup>[5]</sup>;余建龙等<sup>[6]</sup>也通过实验证明了BPS是雌激素受体α活性诱导剂;BPS还能导致内分泌失调,威胁胎儿和儿童的健康,癌症和新陈代谢紊乱导致的肥胖也被认为与BPS有关<sup>[7]</sup>。欧盟法规(EU 10/2011)<sup>[8]</sup>规定食品接触材料中BPS的迁移限量标准为0.05 mg/kg,我国标准(GB 4806.6—2016)<sup>[9]</sup>也规定双酚S的迁移限量为0.05 mg/kg。

虽然PES已被美国FDA认可作为食品包装容器的物料,但是作为一种新型的食品包装材料,国内对PES的安全性研究甚少,国际上对PES餐具亦缺乏相关安全研究数据。PES的原材料为BPS,虽然已得到欧盟的授权,但无论是我国还是欧盟,都未见有对BPS迁移量检测方法的相关标准与法规。国内对BPS的毒性和危害的研究也并不充分和深入,亦未见有关BPS迁移行为及规律的研究报告。由此,有必要建立一套检测PES产品中BPS迁移量的方法,并研究其迁移规律,以评估相关产品的安全卫生情况。

对于BPS的检测方法已有薄层色谱法<sup>[10]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[11-12]</sup>、紫外分光光度法<sup>[13]</sup>、液相色谱法<sup>[14-17]</sup>、液相色谱-串联质谱法<sup>[18-22]</sup>等,其中薄层色谱法、紫外分光光度法和液相色谱法的灵敏度较差,气相色谱-质谱法需要进行衍生化处理,较为复杂繁琐。这些方法均以检测食品中的或塑料制品、纺织品等的BPS含量为主,较少有研究BPS迁移量的研究报告,文中拟通过液相色谱-质谱法快速测定PES中BPS迁移量,并以此为基础,研究PES中BPS在不同迁移液、温度、厚度中的迁移规律。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

主要仪器:Agilent 1200 Infinity 液相系统及

6120Quadrupole LC/MS 质谱仪;KQ-5200DE 超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司);超纯水制备系统(法国 Milli-Q 纯水系统);烘箱(德国 Binder FED-115)。主要试剂:甲醇、乙醇、二氯甲烷、乙酸,均为色谱纯(美国 Fisher 公司);乙酸铵,分析纯,广州化学试剂厂;BPS 标准品,纯度 98%,购自美国 Sigma-Aldrich。

### 1.2 标准储备溶液的配制

准确称取 BPS 标准品,用甲醇溶解并定容,配制成浓度为 1 mg/mL 的标准储备溶液;准确移取一定体积的标准储备溶液,用甲醇稀释成适当浓度的标准中间工作液,系列标准工作溶液由标准中间工作液分别用水、乙醇(50%)、乙酸(30 g/L)稀释配制。所有标准溶液保存于 4 °C 冰箱中备用。

### 1.3 LC-MS 分析测试条件

液相色谱条件:色谱柱为 Thermo Hypersil GOLD-C<sub>18</sub> 2.1 mm × 150 mm, 5 μm;流动相为甲醇-乙酸铵(1 mol/m<sup>3</sup>)(体积比 55:45);色谱柱温度为 35 °C;进样量为 1 μL;流速为 0.2 mL/min。

质谱条件:离子化模式为电喷雾电离(ESI)负离子模式;雾化器压力为 345 kPa;干燥气温度为 300 °C;干燥气流量为 11.0 L/min;选择监测离子质荷比为 249。

根据保留时间进行定性分析,采用峰面积/峰高外标法定量。

### 1.4 阳性样品的制备

称取一定量的空白 PES 胶粒,加入足量的二氯甲烷超声溶解,向溶液中慢慢加入定量的高浓度 BPS 丙酮标准溶液,边加边摇匀,继续超声 5 min,将液体倒入玻璃盘中,均匀铺满,放通风处挥发溶剂,再于烘箱中以 50 °C 烘干,即可得到 PES 阳性样品。根据称取聚醚砒质量的不同,制得 2 种厚度的 PES 阳性样品(0.26, 0.12 mm),2 种样品的 BPS 理论含量均为 1500 mg/kg。

### 1.5 测试方案

在规定的接触面积和接触方式下,分别考查不同食品模拟物的种类以及温度、厚度等参数对迁移量的影响。根据欧盟(EU 10/2011)的规定,选取对应的食品模拟物的种类为水、乙酸(30 g/L)和乙醇(50%),采用厚度为 0.26 mm 的阳性样品,分别测试其不同模拟液中 40, 70 °C 的迁移规律;同时测试厚度为 0.12 mm 的阳性样品在乙醇(50%)中不同温度的迁移情况,以考察厚度对迁移规律的影响。

### 1.6 迁移实验步骤

取面积为 60 cm<sup>2</sup> 不同样品,分别称取其质量,

量取其平均厚度，然后放入具塞锥形瓶中，准确加入 200 mL 的蒸馏水、乙酸(30 g/L)水溶液、乙醇(50%)溶液，放置于设定好温度的烘箱中，在特定的时间取摇匀的浸泡液 0.5 mL，过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜后，上机检测。取样后补充溶液至原体积。取样时间分别为 1, 2, 6, 12, 24, 48, 72, 120, 168, 216, 264, 336, 408, 480 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 流动相选择

根据文献，甲醇/水体系与乙腈/水体系对双酚类物质都有很好的分离效果及响应值<sup>[14-23]</sup>，对于 BPS 的检测，甲醇/水体系的响应比乙腈/水体系更高，故选择甲醇/水体系作为流动相。经试验，在流动相中加入 1 mol/m<sup>3</sup> 乙酸铵，有助于化合物的离子化，可以增大目标物响应，提高灵敏度。在测定乙醇(50%)的标准工作溶液时，采用流动相为甲醇-乙酸铵(1 mol/m<sup>3</sup>)(体积比为 70:30)时，BPS 有很好的响应；测定乙酸(30 g/L)的标准工作溶液时，采用相同的流动相条件，会在 BPS 的峰前出现倒峰，干扰 BPS 的定量；当增大乙酸铵的比例，虽然会降低响应值，但同时会使 BPS 出峰延迟，可以消除杂峰的干扰。由此，将流动相比例改为：甲醇-乙酸铵(1 mol/m<sup>3</sup>)(体

积比 55:45)时，能完全排除倒峰的干扰，达到很好的分离效果。色谱见图 1。

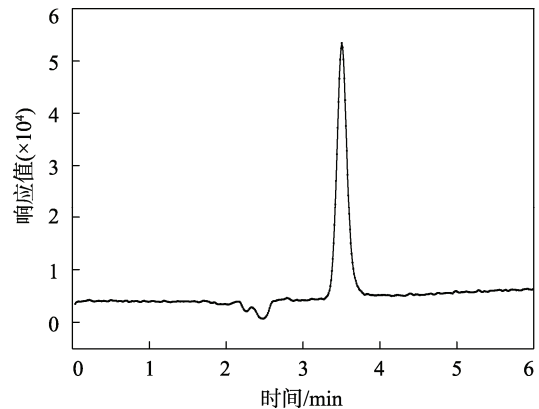


图 1 BPS 在乙酸(30 g/L)中的色谱  
Fig.1 Chromatogram of BPS in acetic acid (30 g/L)

### 2.2 线性关系和检出限

用系列浓度(5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000  $\mu\text{g/L}$ )标准溶液制作标准曲线。以标准溶液浓度( $\mu\text{g/L}$ )为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性回归；将标准溶液稀释后进样检测，当信噪比为 3:1 时，即为该组分的检出限，当信噪比为 10:1 时，即为该组分的定量限，不同溶剂中 BPS 的线性关系和检出限见表 1。

表 1 不同模拟液中 BPS 的线性关系和检出限、定量限

Tab.1 Linear equation, detection limit, quantification limit of BPS in different simulants

模拟液	线性关系	相关系数 $R$	检出限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	定量限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
水	$y=1698x-1683$	0.9995	2.0	6.0
乙醇(50%)	$y=3879x-17042$	0.9993	2.0	6.0
乙酸(30 g/L)	$y=2060x-15668$	0.9999	2.0	6.0

### 2.3 方法的回收率和精密度

对空白浸泡液添加不同浓度的标准溶液，每个浓度水平进行 6 次重复实验( $N=6$ )，其回收率和精密度数据见表 2。

表 2 方法的回收率和精密度

Tab.2 Recovery and precision of the method

模拟液	添加水平/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	平均回收率/%	RSD/%
水	10	95.2	4.2
	25	98.9	3.5
	100	102	2.6
乙醇(50%)	10	97.3	4.0
	25	102	2.6
	100	99.0	3.2
乙酸(30 g/L)	10	96.3	3.3
	25	102	4.3
	100	98.6	4.7

### 2.4 浸泡条件的选择

根据欧盟最新法规(EU 10/2011)，迁移条件应尽可能反映样品实际使用的条件，考虑在实际应用中，PES 产品多用作婴儿餐具，接触的食品种类为水、果汁、和牛奶，按照 EU 10/2011 的规定，确定模拟浸泡液为水(A)，乙酸(30 g/L)(B)和乙醇(50%)(D1)。

### 2.5 接触方式选择

在迁移实验中，塑料与食品模拟物的接触方式有 2 种：单面接触和双面接触(全浸泡)。由于后者设备简单、易于操作，这里也采用全浸泡试验方式，选取面积为 60 cm<sup>2</sup> 的样品，加入 200 mL 的浸泡液。

### 2.6 浸泡液对迁移规律的影响

这里选取的食品模拟物种类为水、乙酸(30 g/L)和乙醇(50%)。实验结果表明，食品模拟物的属性

对 BPS 迁移行为的影响很大, BPS 在不同极性、不同分子量的食品模拟物的迁移量明显不同。在相同温度、相同时间里, 迁移量顺序为乙醇 (50%) > 乙酸 (30 g/L) > 水; BPS 在乙醇 (50%) 中的迁移量显著高于其他 2 种模拟液。BPS 最终的迁移量和迁移率见表 3。根据相关理论, 接触介质对该类化合物的

溶解度越大, 传质阻力越小, 扩散能力越强。这可能是因为模拟物 D1 中含有乙醇, 降低了溶液的极性, 根据“相似相溶”原理, 更容易导致目标物的迁移<sup>[23]</sup>; 模拟物 B 中的酸体系也会降低溶液的极性; BPS 在水中的溶解性很低, 故在蒸馏水中的迁移量也最低。BPS 在不同浸泡液中的迁移规律见图 2。

表 3 BPS 最终的迁移量及迁移率  
Tab.3 Final migrated mass and migration rate of BPS

样品厚度/mm	BPS 含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	温度/°C	迁移量/(μg·kg <sup>-1</sup> )			迁移率/%		
			乙醇 (50%)	乙酸 (30 g/L)	蒸馏水	乙醇 (50%)	乙酸 (30 g/L)	蒸馏水
0.26	1500	70	796	216	158	0.0531	0.0144	0.0105
		40	591	105	30	0.0394	0.0070	0.0020
0.12	1500	70	518			0.0345		
		40	370			0.0246		

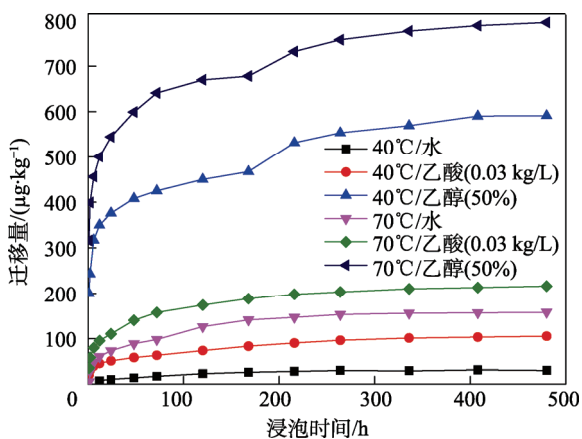


图 2 BPS 在不同浸泡液、不同温度下的特定迁移  
Fig.2 Specific migration of BPS in different simulants at different temperatures

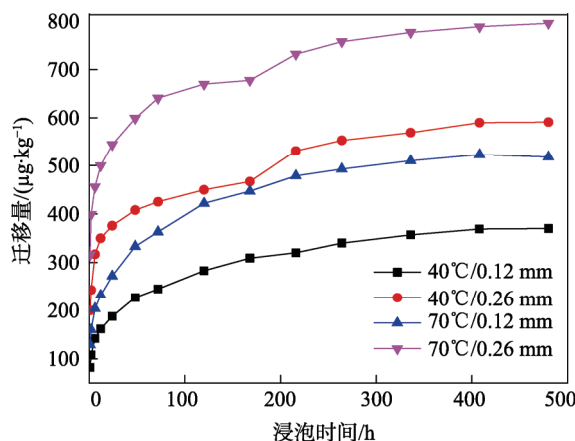


图 3 不同厚度的样品在乙醇 (50%) 中的 BPS 特定迁移  
Fig.3 Specific migration of BPS from samples of different thickness in ethanol (50%)

### 2.7 温度对迁移规律的影响

不同温度下, PES 材料中 BPS 的迁移规律见图 2。从图 2 可以看出, 温度是影响 BPS 迁移的另一重要因素。在同一种模拟液中, BPS 在不同温度下的迁移量、迁移速率差异也很大。在水、乙酸 (30 g/L) 和乙醇 (50%) 等 3 种迁移液中, BPS 的迁移量都与温度呈正相关, 材料在迁移达到平衡前, 迁移量都随着时间的延长而逐渐增大, 在每个时间点都是 70 °C 的迁移量大于 40 °C 的迁移量, 都符合温度越高迁移量越大、迁移率越高的规律。这是由于迁移情况受物质分子间的动力学影响, 温度升高, 分子运动加快, 扩散系数增加, 表现为迁移量和迁移率增加。

### 2.8 厚度对迁移规律的影响

文中还考察了不同厚度 PES 样品在乙醇 (50%) 中 70 °C 和 40 °C BPS 的迁移情况, 见图 3。从图 3 可以看出, 2 种厚度 PES 中 BPS 的迁移规律趋势基本一致, 在相同时间、温度下, 厚度大的样品迁移量较

高。由于 2 种厚度样品中 BPS 的浓度一样, 厚片所含 BPS 的质量较大, 故迁移量较高, 但相对的迁移率就低。

## 3 结语

文中研究了用液相色谱-质谱法测定聚醚砜中 BPS 的迁移量, 该方法不需进行液液萃取或固相萃取等样品富集的过程, 具有操作简便、灵敏度高、抗干扰能力强、重复性好、结果准确等特点, 其检出限大大低于欧盟和我国的限量要求, 并应用于实际工作中食品包装材料 BPS 迁移量的快速检测。文中还研究了聚醚砜中 BPS 的迁移行为和规律, 建议聚醚砜材质的食品用具应避免保存酒类食品, 为了规避有害物质迁移的风险, 聚醚砜也不适宜在高温下长期保存乳类制品。该研究填补了相关空白, 为评估相关食品包装材料的安全性及在生产、贮藏和生活使用等环节的安全控制提供了理论依据。

## 参考文献:

- [1] 黄锐, 齐昆. 聚醚砜树脂的表征[J]. 塑料工业, 1993(5): 53—57.  
HUANG Rui, QI Kun. Characterization Polyethersulfone (PES) Resin[J]. China Plastics Industry, 1993(5): 53—57.
- [2] 张忠义, 赖胜民, 王文, 等. PES 热稳定性的研究[J]. 中国塑料, 1990, 4(2): 48—52.  
ZHANG Zhong-li, LAI Sheng-min, WANG Wen, et al. Study on Thermal Stability of Poly(Ether Sulfone) [J]. China Plastics 1990, 4(2): 48—52.
- [3] 黄锐, 王勇, 林旭. 特种工程塑料聚醚砜[J]. 塑料科技, 1994(1): 52—55.  
HUANG Rui, WANG Yong, LIN Xu. Special Engineering Plastic Polyether Sulfone[J]. Plastic Science And Technology, 1994(1): 52—55.
- [4] JI Kyunghye, HONG Seongjin, KHO Younglin, et al. Effects of Bisphenol S Exposure on Endocrine Functions and Reproduction of Zebrafish[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47: 8793—8800.
- [5] MANDICH A, BOTTERO S, BENFENATI E, et al. In Vivo Exposure of Carp to Graded Concentrations of Bisphenol A[J]. General Comparative Endocrinology, 2007, 153: 15—24.
- [6] 余建龙, 李明, 陈红兵, 等. 双酚 S 在 T47D 乳腺癌细胞中雌激素活性的研究[J]. 毒理学杂志, 2014(2): 112—116.  
YU Jian-long, LI Ming, CHEN Hong-bing, et al. Estrogenic Activity of Bisphenol S in T47D Human Breast Cancer Cell Line[J]. Journal of Toxicology, 2014(2): 112—116.
- [7] VINA R, WATSON C S. Bisphenol S Disrupts Estradiol Induced Nongenomic Signaling in a Rat Pituitary Cell Line: Effects on Cell Functions[J]. Environmental Health Perspectives, 2013, 121(3): 352—358.
- [8] EU 10/2011, On Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S].
- [9] GB 4806.6—2016, 食品安全国家标准食品接触用塑料树脂[S].  
GB 4806.6—2016, Food Safety Standard Plastic Resin for Food Contact [S].
- [10] 柳承雯. 双酚 S 的定量测定[J]. 青岛化工, 1990(1): 29—30.  
LIU Chen-wen. Quantitative Determination of Bisphenol S[J]. Qingdao Chemical Industry, 1990(1): 29—30.
- [11] VIÑAS P, CAMPILLO N, MARTÍNEZ-CASTILLO N, et al. Comparison of Two Derivatization-based Methods for Solid-phase Microextraction-gas Chromatography-mass Spectrometric Determination of Bisphenol A, Bisphenol S And Biphenol Migrated from Food Cans[J]. Analytical Bioanalytical Chemistry, 2010, 397: 115—125.
- [12] BECERRA Valentina, ODERMATT Jürgen. Detection and Quantification of Traces of Bisphenol A and Bisphenol S in Paper[J]. Analyst, 2012, 137: 2250—2259.
- [13] CAO G P, WANG B B, DING Q C, et al. Determination of Bisphenol S by Ultraviolet Spectrophotometric Method[J]. Chemistry & Bioengineering, 2010, 27(10): 86—88.
- [14] DIAO Chun-peng, YANG Xiao, SUN Ai-ling, et al. Vortex-assisted Liquid-liquid Microextraction of Bisphenol S Prior to Its Determination by HPLC with UV Detection[J]. Microchimica Acta, 2015, 182: 2593—2600.
- [15] 李娟, 刘智敏, 许志刚. 高效液相色谱法分析塑料食品包装材料中的双酚类化合物[J]. 化学世界, 2014(10): 598—600.  
LI Juan, LIU Zhi-min, XU Zhi-gang. Analysis of Bisphenolic Compounds in Plastic Food Packaging Materials by High Performance Liquid Chromatography[J]. Chemical World, 2014(10): 598—600.
- [16] 吴泽颖, 罗世鹏, 杨柳, 等. 高效液相色谱法测定皮革中的双酚 S[J]. 皮革科学与工程, 2016, 26(2): 72—75.  
WU Ze-ying, LUO Shi-peng, YANG Liu, et al. Determination of Bisphenol S in Leather by HPLC[J]. Leather Science and Engineering, 2016, 26(2): 72—75.
- [17] LI Jie-dong, TAN Zhi-qiang, CHEN Ming, et al. Hollow Fiber Supported Liquid Membrane Coupled with High Performance Liquid Chromatography for Highly Sensitive Determination of Bisphenols in Environmental Water Samples[J]. Anal Methods, 2015(7): 1380—1386.
- [18] 廖勤俭, 安明哲, 李杨华, 等. 高效液相色谱飞行时间质谱联用法检测食品包装材料迁移物双酚 S[J]. 酿酒科技, 2017(7): 121—123.  
LIAO Qin-jian, AN Ming-zhe, LI Yang-hua, et al. Determination of the Migration of Bisphenol S in Food Packaging Materials by LC-QTOF[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2017(7): 121—123.
- [19] 罗世鹏, 吴泽颖, 商贵芹, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食品包装材料中双酚 S 含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(11): 3576—3579.  
LUO Shi-peng, WU Ze-ying, SHANG Gui-qin, et al. Determination of Bisphenol S in Food Contact Materials by Ultra Performance Liquid Chromatog-

- raphy-tandem Mass Spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2014, 5(11): 3576—3579.
- [20] REGUEIRO Jorge, WENZL Thomas. Determination of Bisphenols in Beverages by Mixed-mode Solid-phase Extraction and Liquid Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1422: 230—238.
- [21] VELA-SORIA F, BALLESTEROS O, ZAFRA-GÓMEZ A, et al. UHPLC-MS/MS Method for the Determination of Bisphenol a and Its Chlorinated Derivatives, Bisphenol S, Parabens, and Benzophenones in Human Urine Samples[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406: 3773—3785.
- [22] YANG Yun-jia, LU Li-bin, ZHANG Jing, et al. Simultaneous Determination of Seven Bisphenols in Environmental Water and Solid Samples by Liquid Chromatography-electrospray Tandem Mass Spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1328: 26—34.
- [23] 冯怡, 汪仕韬, 卫荣, 等. 食品包装污染物双酚类物质在食品模拟体系中的迁移规律研究[J]. *食品科学*, 2014(5): 35.
- FENG Yi, WANG Shi-tao, WEI Rong, et al. Migration of Bisphenol Compounds as Food Packaging Pollutants in Food Model System[J]. *Food Science*, 2014(5): 35.