

实验技术与方法

超高效液相色谱-四级杆串联质谱法检测饮用水中
双酚 A 和双酚 F 及其氯化消毒副产物郑赛¹, 杨蕴嘉², 张昕¹, 牛宇敏², 王彬², 邵兵^{1,2}

(1. 首都医科大学公共卫生学院, 北京 100069;

2. 北京市疾病预防控制中心 食物中毒诊断溯源技术北京市重点实验室, 北京 100013)

摘要:目的 建立饮用水中双酚 A(BPA)、双酚 F(BPF)及其 9 种氯化消毒副产物的超高效液相色谱-四级杆串联质谱(UPLC-MS/MS)检测方法。方法 500 ml 饮用水样品经 PLEXA 固相萃取柱富集净化后,通过 BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm)分离,以乙腈-水作为流动相梯度洗脱,采用四极杆串联质谱仪电喷雾负离子模式进行检测,外标法定量。结果 11 种目标物质在给定的浓度范围内具有良好的线性关系($r^2 > 0.99$),方法定量限(LOQ)为 0.01 ~ 4.00 ng/L,加标回收率为 78.8% ~ 99.6%,相对标准偏差(RSD)均小于 12.2%。利用该方法分析 40 份实际饮用水样品,BPA、BPF 和四氯双酚 A(4Cl-BPA)3 种目标物质在样品中的检出率分别为 45.0% (18/40)、40.0% (16/40)和 32.5% (13/40),检出浓度分别为 0.60 ~ 9.40、< LOQ ~ 106.20 和 < LOQ ~ 0.02 ng/L。结论 本方法具有良好的灵敏度、回收率和重复性,适合饮用水样品中 BPA、BPF 及其氯化消毒副产物的测定。

关键词: 饮用水; 双酚 A; 双酚 F; 超高效液相色谱-四级杆串联质谱; 氯化物; 食品安全

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2017)02-0155-05

DOI: 10.13590/j.cjfh.2017.02.008

Simultaneous determination of bisphenol A, bisphenol F and their chlorinated byproducts in drinking water by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometryZHENG Sai¹, YANG Yun-jia², ZHANG Xin¹, NIU Yu-min², WANG Bin², SHAO Bing^{1,2}

(1. School of Public Health, Capital Medical University, Beijing 100069, China;

2. Beijing Key Laboratory of Diagnostic and Traceability Technologies for Food Poisoning, Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100013, China)

Abstract: Objective A analytical method was developed to determine bisphenol A (BPA), bisphenol F (BPF) and their chlorinated products in drinking water using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** Water samples were concentrated and purified with PLEXA solid-phase extraction cartridges. The target analytes were separated on a BEH C₁₈ column (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm) with gradient elution using acetonitrile and water, and identified under negative electrospray ionization. The matrix-matched standard calibration curves were used for the quantitative analysis. **Results** Good linearities were achieved for all analytes with correlation coefficient (r^2) above 0.99. The quantitation limits of the method (LOQ) were in the ranges of 0.01-4.00 ng/L. The recoveries of the target analytes ranged from 78.8% -99.6%, with relative standard deviations (RSD) less than 12.2%. Forty drinking water samples were analyzed by the developed method, and the detection rate of BPA, BPF and 4Cl-BPA were 45.0% (18/40), 40.0% (16/40) and 32.5% (13/40), the concentrations were 0.60-9.40 ng/L, < LOQ-106.20 ng/L and < LOQ-0.02 ng/L. **Conclusion** The established method could be applied in the simultaneous determination of BPA, BPF and their chlorinated products in drinking water due to its excellent sensitivity, recovery and reproducibility.

Key words: Drinking water; bisphenol A; bisphenol F; ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; chloride; food safety

收稿日期: 2017-03-01

基金项目: 首都卫生发展科研专项项目(2014-1-3011); 北京市优秀人才培养资助(2015000021469G185)

作者简介: 郑赛 女 硕士生 研究方向为食品安全监测 E-mail: zhengsaihaoen@163.com

通信作者: 邵兵 男 研究员 研究方向为化学污染监测 E-mail: shaobingch@sina.com

双酚 A (bisphenol A, BPA) 是一种重要的化工原料, 被广泛用于生产聚碳酸酯和环氧树脂等高分子材料^[1]。由于其对动物和人体具有潜在的内分泌干扰毒性, 目前已被多个国家限制使用^[2]。双酚 F (bisphenol F, BPF) 与 BPA 具有相近的化学结构与理化性质, 近年来作为 BPA 的替代品, 用于生产各种塑料工业制品, 如漆、清漆、衬垫、粘合剂、塑料、水管和食品包装材料等^[3]。然而, 毒理学研究^[2-3]表明, BPF 并非 BPA 的理想替代品, 其仍然具有潜在的内分泌干扰作用; 因此, 近年来 BPF 在环境中的污染状况及其环境行为逐渐成为科学界研究的热点。已有研究^[4-7]显示, BPF 在环境水体、室内粉尘等环境介质以及人体尿液等生物标本中广泛存在。

消毒是城市给水处理工艺的最后环节, 对保障居民生活用水的安全具有十分重要的作用。氯消毒因其高效、安全和经济等特点成为国内最常用的自来水消毒工艺。但是, 该工艺中的游离氯在杀灭病原微生物的同时, 也会与水体中的环境污染物反应生成氯化消毒副产物^[8-11]。研究^[9,11]证实, BPA 和 BPF 在氯消毒过程中均会生成多种氯化产物, 由于化学结构的改变, 氯化消毒副产物的毒性甚至可能高于母体。毒理学试验^[9]表明 BPA 氯化反应液的雌激素受体结合效应是底物对照物的 24 倍; 三氯双酚 F (3Cl-BPF) 和四氯双酚 F (4Cl-BPF) 的过氧化物酶体增殖物激活受体 γ 效应分别比 BPF 增强了 (3.6 ± 1.0) 和 (6.9 ± 0.4) 倍^[11]。鉴于 BPA、BPF 氯化消毒副产物的潜在毒性, 有必要对其氯化消毒副产物在自然水中的存在状况进行监测, 以对其健康风险进行评价。

目前, 北京市自来水中已经检出 BPA 的氯化消毒副产物^[12], 但由于分析方法的限制, 针对饮用水中 BPF 氯化消毒副产物存在水平的研究鲜有开展。本试验采用固相萃取技术结合超高效液相色谱-四级杆串联质谱 (UPLC-MS/MS), 实现饮用水中 BPA、BPF、5 种 BPA 氯化消毒副产物 [一氯双酚 A (1Cl-BPA)、3,3-二氯双酚 A (3,3-2Cl-BPA)、3,5-二氯双酚 A (3,5-2Cl-BPA)、三氯双酚 A (3Cl-BPA)、四氯双酚 A (4Cl-BPA)] 和 4 种 BPF 氯化消毒副产物 [一氯双酚 F (1Cl-BPF)、二氯双酚 F (2Cl-BPF)、3Cl-BPF、4Cl-BPF] 共 11 种目标物质的同时测定, 为考察饮用水中 BPA、BPF 及其氯化消毒副产物的污染状况及迁移转化规律提供更有有效的分析手段。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品来源

饮用水样品于 2017 年 2 月采集自北京市密云区, 均为居民住宅小区自来水管网末梢水 (采用氯消毒处理工艺)。

1.1.2 主要仪器与试剂

超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱仪、Oasis HLB 固相萃取柱 (200 mg/6 ml)、ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱 (2.1 mm \times 100 mm, 1.8 μ m)、ACQUITY UPLC BEH Shield RP18 色谱柱 (2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μ m)、ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μ m) 均购自美国 Waters, PLEXA 固相萃取柱 (200 mg/6 ml, 美国 Agilent); ENVI-Carb 固相萃取柱 (200 mg/6 ml, 美国 Supelco)。

甲醇、乙腈和水为 LC-MS 级; 丙酮和二氯甲烷为 HPLC 级; BPA (CAS: 80-05-7, 纯度 > 98.5%)、BPF (CAS: 620-92-8, 纯度 > 99%)、BPA-d₄ (CAS: 347841-41-2, 纯度 > 98%) 标准品均购自日本 Tokyo Chemical Industry; 1Cl-BPA (CAS: 74192-35-1, 纯度 > 98%)、3,3-2Cl-BPA (CAS: 79-98-1, 纯度 > 98%)、3,5-2Cl-BPA (CAS: 14151-65-6, 纯度 > 98%)、3Cl-BPA (CAS: 40346-55-2, 纯度 > 98%)、4Cl-BPA (CAS: 79-95-8, 98.5%) 标准品均购自加拿大 Toronto Research Chemicals; 1Cl-BPF、2Cl-BPF、3Cl-BPF、4Cl-BPF 的标准品均参照本课题组之前建立的方法^[11], 由半制备液相分离制备。

1.2 方法

饮用水样品用棕色具塞磨口玻璃瓶收集储存, 采集后立即加入 50 mg/L 亚硫酸钠抑制残余氯, 4 $^{\circ}$ C 保存至实验室后进行处理分析。试验中使用未检出目标物的饮用水样品作为空白饮用水 (扣除过程空白后各目标物浓度低于检出限) 进行方法学考察。

1.2.1 样品前处理

取 PLEXA 固相萃取柱, 用 18 ml 甲醇和 6 ml 水依次活化。活化完毕后, 将 500 ml 水样以 10 ml/min 的流速过柱, 随后用 6 ml 水和 6 ml 50% 甲醇水溶液依次淋洗, 将萃取柱置于负压下充分干燥, 再用 6 ml 甲醇洗脱。收集洗脱液, 在微弱的氮气流下吹干, 用 20% 甲醇水溶液定容至 1 ml, 供 UPLC-MS/MS 测定。

1.2.2 仪器条件

色谱条件: BEH C₁₈ 柱 (2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μ m); 柱温 40 $^{\circ}$ C; 进样体积 10 μ l; 流动相 A 为乙腈, B 为水; 流速 0.45 ml/min; 梯度洗脱条件: 0.0 ~ 5.0 min, 15% ~ 85% A; 5.0 ~ 5.1 min, 85% ~ 100% A; 5.1 ~ 6.0 min, 100% A; 6.0 ~ 6.1 min, 100% ~ 15% A; 6.1 ~ 8.0 min, 15% A。

质谱条件: 电喷雾负离子源 (ESI⁻), 毛细管电压

2 kV,锥孔电压 30 V,离子源温度 150 ℃,脱溶剂温度 350 ℃,脱溶剂气流速 950 L/h,碰撞气流速 0.12 ml/min,多反应监测模式(MRM)下采集数据,具体参数见表 1。

表 1 目标化合物保留时间与质谱参数

Table 1 Retention time and MS/MS parameters for the

target compounds

目标物质	保留时间/min	选择离子对/(<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV
BPF	2.39	199 > 93 *	20
		199 > 105	20
1Cl-BPF	2.83	233 > 197 *	25
		233 > 93	20
2Cl-BPF	3.21	267 > 231 *	40
		267 > 89	20
3Cl-BPF	3.57	301 > 89 *	35
		301 > 264	20
4Cl-BPF	3.92	337 > 301 *	33
		337 > 125	22
BPA	2.90	227 > 212 *	24
		227 > 133	18
1Cl-BPA	3.31	261 > 246 *	25
		261 > 182	20
3,3-2Cl-BPA	4.18	297 > 149 *	28
		297 > 165	25
3,5-2Cl-BPA	3.67	297 > 246 *	30
		297 > 216	22
3Cl-BPA	4.02	331 > 280 *	30
		331 > 252	25
4Cl-BPA	4.35	365 > 314 *	30
		365 > 286	25

注: * 表示目标化合物的定量离子。

2 结果与分析

2.1 UPLC-MS/MS 条件优化

本研究分别考察了反相色谱常用的两种流动相体系甲醇-水和乙腈-水对目标物色谱行为及离子化程度的影响。结果表明,当采用乙腈-水为流动相

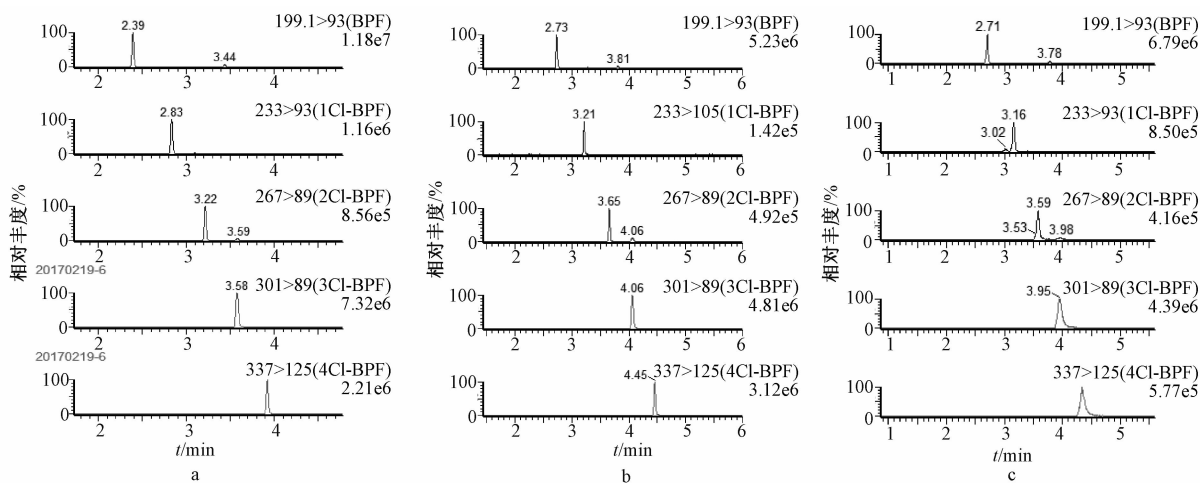
时,所有目标化合物均具有更高的灵敏度(信噪比约为甲醇-水体系的 1.5 ~ 3.8 倍)。向乙腈-水流动相中添加 5 mmol/L 乙酸铵,可有效增加各目标物质的基线分离度,但灵敏度却降低约 5 倍。由于采用 MRM 模式采集质谱数据,各目标物定量和定性离子对之间均没有相互干扰,最终选取乙腈-水作为分析流动相以保证分析方法的灵敏度。

同时,本研究还比较了 BEH C₁₈、HSS T3 和 BEH Shield RP18 三种色谱柱对目标物峰形的影响。结果表明,使用 HSS T3 和 BEH Shield RP18 色谱柱时,4 种 BPF 氯化消毒副产物的峰形较差,而使用 BEH C₁₈ 色谱柱时,4 种 BPF 氯化消毒副产物的峰形与响应值均明显优于其他两种色谱柱,见图 1。因此,本研究选择 BEH C₁₈ 柱对目标物进行分离。

2.2 固相萃取柱选择

本研究考察了三种固相萃取柱对目标物的保留能力与基质净化效果的影响。在 500 ml 空白饮用水样品中加入 100 μl 11 种目标物质的混合标准溶液(100 μg/L),振荡混匀,配制成加标浓度为 20 ng/L 的加标样品;分别用 18 ml 甲醇和 6 ml 水依次活化三种固相萃取柱,将 500 ml 加标样品以 10 ml/min 的流速过柱,随后用 6 ml 50% 甲醇水溶液淋洗;分别用 6 ml 甲醇洗脱 HLB 和 PLEXA 柱,6 ml 含 0.1% 甲酸的二氯甲烷-丙酮-甲醇(2:4:4, V/V)溶液洗脱 GCB 柱。收集洗脱液,在氮气下吹干后用 20% 甲醇水溶液定容至 1 ml。

三种固相萃取柱对目标物质都有较好的保留能力,加标回收率均在 75.0% 以上。但不同固相萃取柱对样品的净化效果差异较大,其中 GCB 柱的净化能力较差,各目标物的基质抑制率在 46.5% ~ 98.0% 之间。这是因为 GCB 柱具有离子交换和反



注:a 为 BEH C₁₈ 柱;b 为 HSS T3 柱;c 为 Shield RP18 柱。

图 1 三种色谱柱条件下目标化合物的色谱图

Figure 1 Chromatograms of the target compounds by different chromatographic columns

向吸附的复合保留机理,对目标物的保留能力较强,在洗脱时需使用强洗脱溶剂以保证目标物回收率,但较多杂质也随洗脱液流出而限制了其净化能力。HLB柱和 PLEXA柱对样品均有较好的净化效果,除

BPF以外,各物质的基质效应均在20%以下,其中, PLEXA柱对BPF、3Cl-BPF、4Cl-BPF和4Cl-BPA等物质的净化效果明显优于HLB柱,见表2。因此,最终选择 PLEXA固相萃取柱对饮用水样品进行前处理。

表2 三种固相萃取柱对目标物质回收率及基质效应结果(%)

Table 2 Recoveries and matrix effect using three different solid phase extraction columns

目标物质	HLB柱(200 mg/6 ml)		PLEXA柱(200 mg/6 ml)		GCB柱(200 mg/6 ml)	
	回收率	基质效应	回收率	基质效应	回收率	基质效应
BPF	96.6	33.9	80.8	24.5	105.1	97.3
1Cl-BPF	90.4	8.7	85.3	-4.0	114.4	98.0
2Cl-BPF	100.2	10.6	89.0	8.9	75.0	89.6
3Cl-BPF	89.0	19.5	92.6	5.7	84.0	79.9
4Cl-BPF	93.4	19.3	91.0	-2.6	75.2	46.5
BPA	98.0	-2.5	91.7	-3.8	102.1	98.3
1Cl-BPA	92.0	6.0	99.6	8.3	89.0	90.9
3,3-2Cl-BPA	95.4	12.5	97.0	9.1	97.3	74.5
3,5-2Cl-BPA	96.0	7.6	93.0	9.4	95.9	76.4
3Cl-BPA	108.0	7.6	97.4	0.0	98.2	52.9
4Cl-BPA	98.3	18.9	94.7	-13.7	100.6	71.0

注:基质效应 = 1 - 基质匹配峰面积/标准品峰面积 × 100%。

2.3 质量控制

试验中发现方法的过程空白样品可检出低浓度BPA,这可能是由于试验用品中BPA的广泛存而导致的污染。为了将过程污染降到最低以保证测定数据的准确性,试验中采取了一系列的质控措施,包括使用质谱级的有机溶剂和水作为流动相、玻璃器皿使用前均在400℃下烘烤4h以上、固相萃取柱在上样前用18ml甲醇淋洗活化,最终将过程空白样品中BPA的含量控制在仪器定量限(0.3 μg/L)以内。在实际样品检测时,每10份样品设定1个过程空白和溶剂空白,分析时扣除过程空白浓度而得到样品的实际检出浓度。

2.4 方法的线性范围、检出限和定量限

采用未检出目标化合物的饮用水样品配制不同浓度的基质匹配标准溶液,对本试验的方法学参数进行考察。以目标物质的峰面积(y)对相应的质量浓度(x , μg/L)绘制基质匹配标准曲线。以信噪比($S/N \geq 3$)确定方法检出限(LOD);以信噪比($S/N \geq 10$)确定方法定量限(LOQ)。11种目标物质的线性范围见表3,在给定的浓度范围内有良好的线性关系,相关系数(r^2)均大于0.99。考虑到方法空白中存在痕量的BPA本底值(约0.3 μg/L),用BPA的同位素内标代替BPA考察其灵敏度。

2.5 方法的回收率与精密度

本研究对三个浓度水平的加标饮用水样品进行分析,考察方法在实际样品分析中的可靠性与稳定性。结果如表4所示,三个加标水平的实际饮用水样品中,各目标物质的回收率为78.8%~99.6%,RSD在0.5%~12.2%之间,该方法具有良好的稳定性与重现性,可用于实际饮用水分析。

表3 方法的线性范围、检出限与定量限

Table 3 Linearity, limits of detection and limits of quantification of the method

目标物质	线性范围 /(ng/L)	相关系数 / r^2	LOD /(ng/L)	LOQ /(ng/L)
BPF	0.50 ~ 100.00	0.999 6	0.16	0.50
1Cl-BPF	2.00 ~ 100.00	0.996 0	0.66	2.00
2Cl-BPF	1.00 ~ 100.00	0.994 0	0.32	1.00
3Cl-BPF	4.00 ~ 100.00	0.998 1	1.32	4.00
4Cl-BPF	2.00 ~ 100.00	0.998 3	0.66	2.00
BPA	0.60 ~ 20.00	0.992 3	0.20	0.60
1Cl-BPA	0.04 ~ 20.00	0.997 3	0.01	0.04
3,3-2Cl-BPA	0.10 ~ 20.00	0.992 1	0.03	0.10
3,5-2Cl-BPA	0.04 ~ 20.00	0.994 4	0.01	0.04
3Cl-BPA	0.04 ~ 20.00	0.996 6	0.01	0.04
4Cl-BPA	0.01 ~ 10.00	0.992 5	0.00*	0.01

注:*表示4Cl-BPA的LOD值为0.003 ng/L。

2.6 实际饮用水样品分析

采用本试验所建立方法对北京市密云区的饮用水样品进行分析。结果表明,40份样品中有18份样品检出BPA,检出率为45.0%,浓度范围为0.60~9.40 ng/L;有13份样品中检出4Cl-BPA,检出率为32.5%,浓度范围为<LOQ~0.02 ng/L,两种化合物的检出浓度均明显低于FAN等^[12]在2013年报道的我国饮用水中BPA(4.7~512 ng/L)和4Cl-BPA(0.2~26.7 ng/L)的浓度水平。该结果提示,自我国限制使用BPA后,该物质在环境水体中的污染水平可能呈现降低的趋势。此外,共有16份样品检测出BPF,检出率为40.0%,浓度范围为<LOQ~106.20 ng/L。BPF的检出浓度高于BPA,提示该化合物作为BPA的替代产品被广泛使用并对环境产生一定的污染。实际样品中未检出BPF氯化消毒副产物,这可能与水中的BPF氯化消毒副产物容易与游离氯发生亲电取代反应生成氯化多聚体有关^[11]。

表 4 不同浓度加标饮用水样品回收率和 $RSD(n=6)$

Table 4 Recoveries and relative standard deviations of the target compounds

化合物	加标水平/(ng/L)	回收率/%	RSD /%
BPF	10.0	80.8	4.1
	5.0	89.9	3.1
	1.0	82.0	6.9
1Cl-BPF	20.0	85.3	3.2
	10.0	90.2	6.5
	2.0	79.0	6.5
2Cl-BPF	10.0	89.0	2.7
	5.0	92.1	5.1
	1.0	78.8	7.1
3Cl-BPF	30.0	92.6	7.0
	15.0	95.2	5.7
	3.0	79.0	9.2
4Cl-BPF	20.0	91.0	3.7
	10.0	91.2	3.9
	2.0	97.0	3.9
BPA	10.0	91.7	2.2
	5.0	99.0	8.8
	1.0	90.0	2.5
1Cl-BPA	2.0	99.6	4.1
	1.0	99.2	2.1
	0.2	87.5	5.8
3,3-2Cl-BPA	2.0	97.0	3.6
	1.0	94.0	7.1
	0.2	86.5	3.1
3,5-2Cl-BPA	2.0	93.0	3.1
	1.0	85.3	6.8
	0.2	97.0	0.5
3Cl-BPA	2.0	97.4	3.4
	1.0	99.6	4.6
	0.2	85.2	7.1
4Cl-BPA	2.0	94.7	3.6
	1.0	94.3	6.9
	0.2	86.2	12.2

3 小结

利用固相萃取柱富集净化,结合超高效液相色谱-四级杆串联质谱技术,建立了饮用水中 BPA、BPF 及其氯化消毒副产物的快速、高灵敏度定量分析方法。该方法具有较高的重现性和精密度,各项指标均可满足饮用水中目标化合物痕量分析的要求,为进一步监测饮用水中 BPA、BPF 及其氯化消毒副产物的污染水平提供了技术支持。

参考文献

- [1] KANG J H, KONDO F, KATAYAMA Y. Human exposure to bisphenol A[J]. Toxicology, 2006, 226(2/3): 79-89.
- [2] ROCHESTER J R, BOLDEN A L. Bisphenol S and F: a systematic review and comparison of the hormonal activity of bisphenol A substitutes[J]. Environmental Health Perspectives, 2015, 123(7): 643-650.
- [3] HIGASHIHARA N, SHIRAIISHI K, MIYATA K, et al. Subacute oral toxicity study of bisphenol F based on the draft protocol for the "Enhanced OECD Test Guideline no. 407"[J]. Archives of Toxicology, 2007, 81(12): 825-832.
- [4] YANG Y J, LU L B, ZHANG J, 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(3): 26-34.
- [5] LIAO C Y, LIU F, GUO Y, et al. Occurrence of eight bisphenol analogues in indoor dust from the United States and several Asian countries: implications for human exposure[J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46(16): 9138-9145.
- [6] YE X Y, WONG L Y, KRAMER J, et al. Urinary concentrations of bisphenol A and three other bisphenols in convenience samples of U. S. adults during 2000-2014[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49(19): 11834-11839.
- [7] LIAO C Y, KANNAN K. A survey of bisphenol A and other bisphenol analogues in foodstuffs from nine cities in China[J]. Food Additives and Contaminants Part A, 2013, 31(2): 319-329.
- [8] HU J Y, XIE G H, AIZAWA T. Products of aqueous chlorination of 4-nonylphenol and their estrogenic activity[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002, 21(10): 2034-2039.
- [9] HU J Y, AIZAWA T, OOKUBO S. Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(9): 1980-1987.
- [10] KURUTO-NIWA R, NOZAWA R, MIYAKOSHI T, et al. Estrogenic activity of alkylphenols, bisphenol S, and their chlorinated derivatives using a GFP expression system[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2005, 19(1): 121-130.
- [11] ZHENG S, SHI J C, HU J Y, et al. Chlorination of bisphenol F and the estrogenic and peroxisome proliferator-activated receptor gamma effects of its disinfection byproducts[J]. Water Research, 2016, 107: 1-10.
- [12] FAN Z L, HU J Y, AN W, et al. Detection and occurrence of chlorinated byproducts of bisphenol A, nonylphenol, and estrogens in drinking water of China: comparison to the parent compounds[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(19): 10841-10850.