

UHPLC-MS/MS同时检测金枪鱼罐头中BPA、BADGE、BFDGE及其衍生物

周勇¹, 赵凯², 黄鹂¹, 蒋玲波¹, 王维洁¹, 马永龙³

1. 舟山市食品药品检测检验研究院(舟山 316021);

2. 杭州市质量技术监督检测院(杭州 310019); 3. 浙江海洋学院(舟山 316021)

摘要 建立了快速检测金枪鱼罐头中BPA、BADGE、BFDGE及其衍生物10种环境激素含量的超高效液相色谱-串联质谱法。样品经C₁₈色谱柱分离,以乙酸铵溶液和甲醇为流动相梯度洗脱,质谱多反应监测(MRM)模式检测,基质标准校正,外标法定量。结果表明,BPA、BADGE·2HCl及其他环境激素分别在0.5~100 μg/L, 0.5~50 μg/L和0.1~0 μg/L范围内线性关系良好;定量限(以信噪比≥10计)为0.5 μg/kg (BADGE·2HCl为1 μg/kg);在3个加标水平下10种环境激素的加标回收率为71.32%~96.14%,相对标准偏差为3.19%~6.79% (n=6)。该方法具有优异的灵敏度与稳定性,满足对金枪鱼罐头中BPA、BADGE、BFDGE及其衍生物的痕量分析检测及准确定量。

关键词 超高效液相色谱-串联质谱;金枪鱼罐头;双酚A(BPA);双酚A-缩水甘油醚(BADGE)及其衍生物;双酚F-缩水甘油醚(BFDGE)及其衍生物

Determination of BPA, BADGE, BFDGE and Their Derivatives in Canned Tuna by UHPLC-MS/MS

Zhou Yong¹, Zhao Kai², Huang Li¹, Jiang Ling-bo¹, Wang Wei-jie¹, Ma Yong-long³

1. Zhoushan Institute for Food and Drug Control (Zhoushan 316021);

2. Hangzhou Institute of Calibration & Testing for Quality and Technical Supervision (Hangzhou 310019);

3. Zhejiang Ocean University (Zhoushan 316021)

Abstract An accurate quantitative determination and confirmative method for ten environmental hormone of bisphenol A, bisphenol A diglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl Ether and their derivative in canned tuna by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) had been established. The target compounds were analyzed by UHPLC-MS/MS on a C₁₈ column by the gradient elution with methanol and ammonium acetate containing formic acid in a multiple reaction monitoring (MRM) scan mode. External matrix standard solutions were used for the quantitative determination and the calibration curves respectively showed good linearity in the concentration range of 0.5~100 μ/L, 0.5~50 μg/L and 0.1~20 μg/L for BPA, BADGE·2HCl and other environmental hormones. The limits of quantification of the ten compounds were 0.5 μg/kg (BADGE·2HCl gone to 1 μg/kg) (S/N≥10); The average recoveries of the ten compounds ranged from 71.32% to 96.14% at the spiked levels of 5.0, 20.0 and 100.0 μg/kg with the relative standard deviations (RSDs) of 3.19%~6.79% (n=6). The method was sensitive, stable, and well suitable for the determination of Bisphenol A (BPA) bisphenol A diglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl ether and their derivatives in Canned tuna.

Keywords high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS); canned tuna; bisphenol A (BPA); bisphenol A diglycidyl ether (BADGE); bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE) and their derivatives

金属罐是目前最主要的食品包装材料之一。由于食品特有的化学性质,常常在一些食品容器的包装材料内壁涂上一层耐酸、耐油和耐碱的防腐蚀涂料^[1]。近年来,在罐头食品,婴儿奶瓶、微波炉饭盒等食品的包装材料中用聚碳酸酯和环氧树脂作为内涂层^[2],这些涂层与食品接触时,可能有树脂原料双酚A(Bisphenol A, BPA),或双酚A-二环氧甘油醚(Bisphenol A Diglycidyl Ether, BADGE),双酚F-缩水甘油醚(BFDGE)等单体溶出。

BPA、BADGE和BFDGE均具有拟雌激素活性,双酚A是一种内分泌干扰物。研究表明,BADGE有潜在致癌性且其化学性质不稳定^[3-4],极易从罐头的内涂层向含有油脂或水分的罐头食品中迁移,并生成多种衍生物,这些物质迁移到食品当中进而被人体摄入,会造成人体的内分泌系统、免疫系统和神经系统出现异常,还会严重干扰人类的生殖遗传功能^[5-7]。欧盟、美国等在食品接触材料中,尤其是婴幼儿制品中禁用双酚A渐成趋势。2005年11月18日欧盟颁布了《关于在

与食品相接触的材料及物品内使用某些环氧衍生物的法规》(EC/1895/2005号指令)^[8],以加强对包装材料质量的监管。

目前,国内外也有检测食品中BPA、BADGE、BFDGE及其衍生物多组分的相关研究报道,最为常见的分析方法为高效液相色谱-荧光法,但其仅适用于定量分析,还需结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术确证被测物的存在。试验建立了超高效液相色谱-串联质谱法同时测定金枪鱼罐头食品中的BPA、BADGE、BFDGE及其衍生物等10种环境激素的痕量检测方法,省去了GC法的衍生化过程,扩大了线性范围,同时完成定性和定量分析,方法简便、可靠,完全满足相关法规的限量要求。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1290 Infinity超高效液相色谱仪:美国Agilent公司;Agilent6460三重串联四极杆液质联用仪(LC/QQQ):美国Agilent公司;Milli-Q超纯水器:美国Millipore公司;Agilent Poroshell120 EC-C₁₈(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm), HITACHI CD6D离心机:日本HITACHI公司;氮气浓缩仪:日本EYELA公司;超声波振荡器:KQ-250E,美国

双酚A(BPA),双酚A-二缩水甘油醚(BADGE),双酚A-(2,3-二羟丙基)缩水甘油醚(BADGE·H₂O),双酚A-二(2,3-二羟丙基)醚(BADGE·2H₂O),双酚A-(3-氯-2-羟丙基)缩水甘油醚(BADGE·HCl),双酚A-二(3-氯-2-羟丙基)醚(BADGE·2HCl),双酚A-(3-氯-2-羟丙基)(2,3-二羟丙基)醚(BADGE·H₂O·HCl),双酚F-二缩水甘油醚(BFDGE),双酚F-二(2,3-二羟丙基)缩水甘油醚(BFDGE·2H₂O),双酚F-二(3-氯-2-羟丙基)缩水甘油醚(BFDGE·2HCl)标准品:纯度≥95%,Fluka公司;乙酸乙酯:HPLC级,美国Sigma公司;甲醇:色谱纯,德国Merck公司;乙酸铵:HPLC级,美国Sigma公司;其他试剂均为分析纯;试验用水为经Milli-Q净化的超纯水其他试剂均为分析纯。

1.2 标准溶液的配制

用电子天平分别准确称取BPA、BADGE、BFDGE及其衍生物各100 mg(精确至0.1 mg)于100 mL容量瓶中,以甲醇与水(1:1)为溶剂准确配制1 000 μg/mL储备液,使用时用甲醇与水(1:1)溶液逐级稀释至所需浓度。储备液于4℃下避光储存(可稳定存放1个月)。

1.3 样品预处理

将罐中所有样品均质机进行均质处理。称取2 g样品与5 mL乙酸乙酯混合。混合物振荡20 min,然后在

超声水浴中超声处理30 min。取出后在8 000 r/min转速下离心10 min。将全部上清液转移到离心管中,重复一次,合并上清液,然后氮气吹扫蒸发溶剂。萃取物重新溶于10 mL甲醇与水(1:1)混合溶剂中,过滤后进样分析。

1.4 色谱条件

1.4.1 双酚A的色谱条件

Agilent Poroshell120 EC-C₁₈色谱柱(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm);柱温:40℃;进样量:5 μL;流速:0.4 mL/min;流动相A为2 mol/L醋酸铵溶液,B为甲醇;具体梯度洗脱条件见表1。

表1 双酚A的梯度洗脱条件

	时间/min				
	0	4.5	7	7.5	7.6
CH ₃ COONH ₄ /%	40	10	5	5	40
CH ₃ OH/%	60	90	95	95	60

1.4.2 BADGE和BFDGE的色谱条件

Agilent Poroshell120 SB-C₁₈色谱柱(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm);柱温:40℃;进样量:10 μL;流速:0.4 mL/min;流动相A为含0.1%甲酸的5 mol/L醋酸铵溶液,B为甲醇;具体梯度洗脱条件见表2。

表2 BADGE和BFDGE的梯度洗脱条件

	时间/min				
	0	1	3	6.5	7
CH ₃ COONH ₄ /%	35	35	30	20	20
CH ₃ OH/%	65	65	70	80	80

1.5 质谱条件

1.5.1 双酚A的质谱条件

1.5.1.1 三重串联四极杆质谱(QQQ MS)条件

离子模式:负离子电喷雾模式;ΔEMV:600 V。

1.5.1.2 电喷雾源(ESI)条件

干燥气体温度:350℃;干燥气体流量:9 L/min;雾化器压力:30 psi;鞘气温度:-380℃;鞘气流量:8 L/min;毛细管电压(-):4 500 V;喷嘴电压(-):1 500 V;各化合物的质谱采集参数见表3。

表3 双酚A的监测离子及质谱参数条件

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	裂解电压/V	碰撞电压/V	加速电压/V	极性
BPA	227.1	133.1	120	24	4	负
	227.1	212.1	120	16	4	负

1.5.2 BADGE和BFDGE的质谱条件:

1.5.2.1 三重串联四极杆质谱(QQQ MS)条件

离子模式:正离子电喷雾模式;ΔEMV:200 V。

1.5.2.2 电喷雾源(ESI)条件

干燥气体温度:350℃;干燥气体流量:9 L/min;雾化器压力:45 psi;鞘气温度:380℃;鞘气流量:8 L/min;毛细管电压(+):4 000 V;喷嘴电压(+):1 000 V;各化合物的质谱采集参数见表4。

表4 双酚A-二缩水甘油醚和双酚F-二缩水甘油醚的监测离子及质谱参数条件

化合物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	裂解 电压/V	碰撞 电压/V	加速 电压/V	极性
BADGE	358	191.1*	109	9	7	正
	358	135.1	109	29	7	正
BADGE · H ₂ O	376	209.1*	86	9	7	正
	376	135.1	86	29	7	正
BADGE · 2H ₂ O	394	209.1*	105	9	7	正
	394	135	105	29	7	正
BADGE · HCl	394.1	227.0*	106	9	7	正
	394.1	135	106	29	7	正
BADGE · 2HCl	430.1	135	91	37	7	正
	430.1	227.0*	91	9	7	正
BADGE · H ₂ O · HCl	412	227.0*	106	9	7	正
	412	135.1	106	33	7	正
BFDGE	330.3	133.1*	96	9	7	正
	330.3	163.1	96	5	7	正
BFDGE · 2H ₂ O	366.3	181.1*	92	9	7	正
	366.3	107.1	92	25	7	正
BFDGE · 2HCl	402.3	199.1*	96	9	7	正
	402.3	181	96	17	7	正

注: *定量离子。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

考察了不同初始浓度、梯度变化率、柱温和流速等条件下10种环境激素的分离情况, 比较了乙腈-水和甲醇-水2种流动相对目标化合物离子化程度的影响。以甲醇为有机相, 各组分的信号强度比较稳定; 而乙腈为有机相时的信号明显降低, 不适合10种组分的同时检测。可能是由于甲醇为质子给体溶剂, 有利于双酚-二环氧甘油醚产生正离子, 而乙腈是受体, 故不如甲醇优越。除考察流动相组成外, 还比较了甲醇-水流动相中加入一定量的醋酸铵和甲酸等添加剂对目标化合物离子化效率的影响。在流动相中加入5 mol/L醋酸铵有助于消除钠盐的干扰, 而加入0.1%的甲酸有助于待测物母离子峰的形成。试验结果显示, 用甲醇-水(5 mol/L醋酸铵+0.1%甲酸)作流动相时, 各目标化合物的信号强度比较稳定, 且峰形均较好。最终获得了10种物质的最佳分离条件(具体色谱条件见表1~表2)。

2.2 质谱条件的优化

1) BPA的一级质谱用1 μg/L的BPA标准溶液, 以流动注射方式注入电喷雾(ESI)质谱。由于BPA上的酚羟基易失去羟基上的氢原子生成[M-H]⁻离子, 因此在ESI负离子模式下灵敏度最好。选择ESI负离子模式进行一级质谱分析, 得到很强的BPA准分子离子峰*m/z* 227.1, 即[M-H]⁻, 经二级质谱碰撞后裂解, 主要产生*m/z* 212.1, 133.1等一组碎片离子(见图1)。BPA的准分子离子*m/z* 227.1丢失端基-CH₃形成*m/z*

212.1离子[M-H-CH₃]⁻; 丢失-C₆H₅OH, 形成*m/z* 133.1离子, 得到碎片离子[M-H-C₆H₅OH]⁻; 在BPA二级质谱图中, *m/z* 212.1的离子丰度最大。依据选择离子的原则, 应尽量选择质荷比在高端的离子, 以减少干扰; 同时应选择丰度较大的离子, 以提高灵敏度。综合考虑以上两个因素, 选择*m/z* 212.1为定量离子, 完全消除了杂质峰的干扰。保证了测定的准确性和灵敏度。

2) BADGE, BFDGE及其衍生物的一级质谱分别将质量浓度为0.5 μg/L的标准溶液以流动注射方式注入电喷雾(ESI)质谱, 在正离子模式下进行全扫描以选择适当的分子离子峰和电离方式。结果表明, 电喷雾正离子电离模式下, 目标化合物全扫描的准分子离子[M+NH₄]⁺和[M+Na]⁺比较稳定, [M+Na]⁺的离子强度比[M+NH₄]⁺的离子强度大, 但[M+Na]⁺的裂解模式很差, 几乎找不到可用的碎片离子。因此试验选用目标化合物的[M+NH₄]⁺为碰撞诱导解离的母离子, 对待测化合物的碰撞能量和各种电压参数进行了优化, 各化合物的离子对和优化后的质谱分析参数见表4。其中, 由于BFDGE存在3种异构体, BFDGE · 2HCl存在2种异构体, 故在定量时选用了与定性离子保留时间一致, 响应最高峰的峰面积(见图2)。

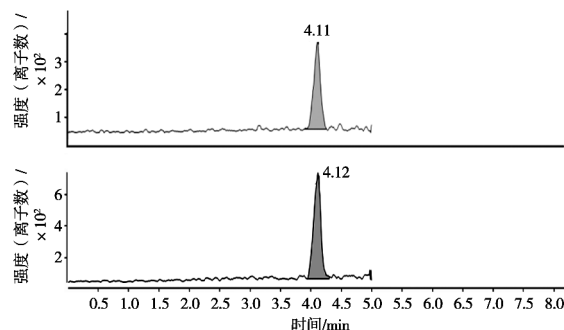


图1 BPA的MRM谱图

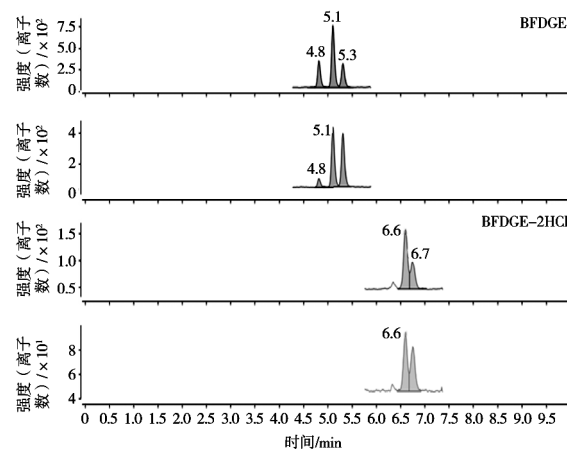


图2 BFDGE的MRM谱图

2.3 溶剂提取条件的选择

选择不同溶剂进行提取效率的比较和研究。根据目标物的物理性质,选择丙酮、甲醇、乙腈和乙酸乙酯进行对比。经试验结果比较发现,甲醇和丙酮提取时,杂质含量比较高,基质干扰相对较大;乙腈和乙酸乙酯的提取效率都相对比较高,但考虑到样品经过提取后需要挥干复溶,同时兼顾溶剂毒性以及成本的角度考量,最终选择乙酸乙酯作为提取溶剂。

2.4 标准曲线和精密密度

表5 10种目标物的线性范围、回归方程、相关系数(r)和峰面积的RSD

目标物	线性范围/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	回归方程	相关系 数(r)	相对标准偏 差/($n=6$)
BPA	0.5~100	$y=6\ 788.455\ 4x-1\ 728.893\ 7$	0.998 8	0.98
BADGE	0.1~20	$y=48\ 410.732\ 4x-2\ 071.887\ 3$	0.999 5	0.72
BADGE · H ₂ O	0.1~20	$y=10\ 394.004\ 6x-405.859\ 1$	0.999 4	0.72
BADGE · 2H ₂ O	0.1~20	$y=6\ 075.846\ 5x-190.027$	0.999 2	1.43
BADGE · HCl	0.1~20	$y=5\ 362.875\ 8x-162.44$	0.999 6	1.07
BADGE · 2HCl	0.5~50	$y=444.961\ 3x-38.028\ 3$	0.999 5	1.57
BADGE · H ₂ O · HCl	0.1~20	$y=2\ 789.323\ 0x-72.219\ 8$	0.999 1	1.44
BFDGE	0.1~20	$y=11\ 387.971\ 6x+183.940\ 9$	0.999 8	0.22
BFDGE · 2H ₂ O	0.1~20	$y=3\ 068.657\ 5x-14.422\ 0$	0.999 8	0.51
BFDGE · 2HCl	0.1~20	$y=1\ 821.133\ 9x+32.098\ 6$	0.999 9	0.56

分别量取储备液适量,用甲醇与水(1:1)的溶液稀释至质量浓度为0.5, 1.0, 10, 50和100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的BPA标准工作液及0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0和20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的其他标准溶液的混合标准工作液(其中BADGE · 2HCl的质量浓度曲线点为0.1, 5, 10, 20和50 $\mu\text{g}/\text{L}$)自动进样10 μL ,进行HPLC-MS/MS分析。以目标物在选择反应监测(MRM)模式下的峰面积(Y)对相应的目标物质量浓度(X , $\mu\text{g}/\text{L}$)使

用外标法绘制标准曲线,并将10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的BPA, BADGE · 2HCl标准工作液及混和标准溶液,连续重复进样6针,计算峰面积的相对标准偏差,结果见表5。从表可知,BPA在质量浓度为0.5~100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时线性良好,相关系数 $r \geq 0.998\ 8$ 。能满足定量分析的要求。

2.5 样品的测定

采用优化后的分析方法,对即将进入市场的6种品牌的金枪鱼罐头进行随机抽样检测,结果如表6所示。由表6可以看出,样品中BADGE · H₂O, BADGE · 2H₂O, BADGE · 2HCl和BADGE · H₂O · HCl均有不同程度的检出,虽均未超出EC/1895/2005号条例规定的限值,但部分产品检出率仍比较高。

表6 实际样品测定(单位: $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)

目标物	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6
BPA	-	-	-	-	-	-
BADGE	-	-	-	-	-	-
BADGE · H ₂ O	20.93+	10.98+	4.13+	5.49+	20.28+	50.2+
BADGE · H ₂ O	55.63+	50.99+	59.93+	89.95+	67.93+	50.98+
BADGE · HCl	-	-	-	-	-	-
BADGE · 2HCl	2.143+	6.650+	1.398+	6.6546+	20.049+	8.652+
BADGE · H ₂ O · HCl	15.95+	9.098+	20.038+	20.873+	15.913+	10.917+
BFDGE	-	-	-	-	-	-
BFDGE · 2H ₂ O	-	-	-	-	-	-
BFDGE · 2HCl	-	-	-	-	-	-

注:“-”代表未检出;“+”代表样品被检出,但含量低于定量限。

2.6 回收率、检出限与定量限

根据3倍和10倍信噪比(S/N)分别确定检出限(LOD)和定量限(LOQ)。在阴性样品基质中添加5, 20和100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3个水平的混合标准溶液,按1.3节方法进行预处理,每个水平重复测定6次,得到10种目标物的回收率,检出限与定量限(见表7)。10种目标物的检出限为0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$;且在3个不同加标水平下10种目标物的回收率分别为71.32%~96.14%,可以满足国内外金枪鱼罐头中BPA、BADGE、BFDGE及衍生物检测的要求。

表7 金枪鱼罐头中10种目标物的加标回收率, RSDs, 检出限和定量限

目标物	加标浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	加标结果/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率/%	相对标准偏差/($n=6$)	检出限/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	定量限/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
BPA	5	4.02	80.4	5.52	0.2	0.5
	20	16.69	83.44	5.12		
	100	88.9	88.9	6.08		
BADGE	5	4.61	92.2	4.1	0.2	0.5
	20	18.48	92.4	5.56		
	100	95.85	95.85	6.79		
BADGE · H ₂ O	5	3.97	79.3	6.1	0.2	0.5
	20	14.26	71.32	5.58		
	100	73.91	73.91	4.41		

接表7

目标物	加标浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	加标结果/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率/%	相对标准偏差% ($n=6$)	检出限/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	定量限/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
BADGE $\cdot$ 2H ₂ O	5	4.12	82.3	6.25	0.2	0.5
	20	16.09	80.43	4.84		
	100	83.81	83.81	4.12		
BADGE $\cdot$ HCl	5	3.71	74.2	5.65	0.2	0.5
	20	14.79	73.94	4.24		
	100	75.85	75.85	4.01		
BADGE $\cdot$ 2HCl	5	4.77	95.4	4.98	0.5	1
	20	19.23	96.14	5.67		
	100	95.28	95.28	4.18		
BADGE $\cdot$ H ₂ O $\cdot$ HCl	5	3.83	76.5	5.98	0.2	0.5
	20	16.48	82.38	4.21		
	100	85.86	85.86	4.77		
BFDGE	5	4.49	89.7	4.66	0.2	0.5
	20	16.9	84.5	4.28		
	100	87.47	87.47	5.05		
BFDGE $\cdot$ 2H ₂ O	5	4.77	95.3	4.97	0.2	0.5
	20	18.72	93.61	5.34		
	100	93.78	93.78	4.89		
BFDGE $\cdot$ 2HCl	5	3.76	75.13	5.21	0.2	0.5
	20	17.09	85.44	4.95		
	100	89.24	89.24	3.19		

3 结论

建立了BPA、BADGE、BFDGE及其衍生物的液质分析方法。方法简便快速,灵敏度高,其回收率及重复性能满足日常检测的要求。根据实际样品检测的情况,发现市售产品中BADGE衍生物有不同程度的检出,虽未超过相关规定,但部分检出率还是相对较高,这也为相关部门敲响了警钟,应该引起足够重视。

参考文献:

- [1] 左莹, 禄春强, 沈霞, 等. 食品罐头内涂层中的BPA, BADGE, NOGE, BFDGE及其衍生物的检测技术研究进展[J]. 食品工业, 2012, 33(11): 176.
- [2] OLGAP, VICENT Y, NURIA L, et al. Determination of bisphenol diglycidyl ether residues in canned foods by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2006(1107): 70-78.
- [3] GRACIELA RARNILO, LAGO VALVERDE, JORGE LAGO, et al. Cytotoxic effectsof BADGE (bisphenol A diglycidyl ether) and BFDGE (bisphenol F diglycidyl ether) on Caco-2 cells *in vitro*[J]. Arch Toxicol, 2006, 80(23): 748-755.
- [4] 李思瑜, 刘兴荣, 黄敏, 等. 环境内分泌干扰物双酚A脱除方法研究进展[J]. 现代预防医学, 2007, 34(11): 2094-2095.
- [5] GRACIELA RARNILO, LAGO VALVERDE, JORGE LAGO, et al. Cytotoxic effectsof BADGE (bisphenol A diglycidyl ether) and BFDGE (bisphenol F diglycidyl ether) on Caco-2 cells *in vitro*[J]. Arch Toxicol, 2006, 80(23): 748-755.
- [6] 端正花, 朱琳, 王平. 双酚A对斑马鱼不同发育阶段的毒性及机理[J]. 环境化学, 2007, 26(4): 491-494.
- [7] JOSE LUIS V' LCHEZ, ALBERT ZAFRA, ANTONIO GONZ61EZ-CASADO, et al. Determination of trace amounts of bisphenol F, bisphenol A and their digiycidyl ethers in wastewater by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2001(431): 31-40.
- [8] Official Journal of the European Union. Commission Regulation[EC]. No 1895/2005.