

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.19.008

输配水材料中环境雌激素的溶出研究

张海婧，胡小键

(中国疾病预防控制中心 环境与健康相关产品安全所, 北京 100021)

摘要：针对市场上常见的输配水材料进行了有机溶剂和浸泡水浸泡实验,采用高效液相色谱串联质谱法分析了输配水材料中9种邻苯二甲酸酯和3种双酚类化合物的含量及其溶出量,并考察了浸泡时间对溶出量的影响。结果表明,7种邻苯二甲酸酯和1种双酚类化合物在不同材质的输配水材料中都有不同程度的检出,按照含量多少来划分依次为:邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)>邻苯二甲酸二丁酯(DBP)>双酚A(BPA)>邻苯二甲酸二甲酯(DMP)>邻苯二甲酸二乙酯(DEP)>邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)>邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)>邻苯二甲酸二辛酯(DOP),在材质为软PVC、合成橡胶、合成纤维和合成涂料的输配水材料中,上述物质含量相对较高。输配水材料中含量相对较高的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二丁酯和双酚A,在浸泡水中的溶出量也较高。随着浸泡时间的增加,上述物质的溶出量逐渐减少,120 h后低于美国国家卫生基金会(NSF)参考限值。同时证实了材质为软PVC和合成橡胶的输配水材料具有潜在的邻苯二甲酸酯和双酚类化合物的溶出风险,可通过反复冲洗浸泡降低这一风险。

关键词： 输配水材料；环境雌激素；邻苯二甲酸酯；双酚A；浸泡水；溶出

中图分类号：TU991 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-4602(2021)19-0047-06

Dissolution of Environmental Estrogen in Water Delivery and Distribution Materials

ZHANG Hai-jing, HU Xiao-jian

(National Institute of Environmental Health, China CDC, Beijing 100021, China)

Abstract: The organic solvent and soaking water immersion tests were carried out for common water delivery and distribution materials in the market. The contents and dissolution amounts of 9 phthalates and 3 bisphenol compounds in the water delivery and distribution materials were analyzed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, and the effect of soaking time on the dissolution amounts was investigated. Seven phthalates and one bisphenol compound were detected in different water delivery and distribution materials, and the dissolution amount in descending order was DEHP, DBP, BPA, DMP, DEP, BBP, DCHP and DOP. The contents of the above substances in the water delivery and distribution materials made of soft PVC, synthetic rubber, synthetic fiber and synthetic coating were relatively high. The relatively high contents of DEHP, DBP and BPA in the water delivery and distribution materials also had higher dissolution amounts in the soaking water. With the increase of the soaking time, the dissolution amounts of the above substances gradually decreased, and were lower

基金项目：卫生行业科研专项(201002001)

通信作者：胡小键 Email:huxiaojian@nieh.chinacdc.cn

than the NSF reference limit after 120 h. It was also confirmed that the water delivery and distribution materials made of soft PVC and synthetic rubber had the potential risk of dissolution of phthalates and bisphenol compounds. However, the risk could be reduced by repeated rinsing and soaking.

Key words: water delivery and distribution material; environmental estrogen; phthalate; bisphenol A; soaking water; dissolution

由于高分子合成材料具有原料丰富、性能良好、质地轻便等特点,在生活饮用水输配水系统中备受青睐。为了提高生产效率、改善产品性能,往往需要在高分子合成材料中添加各种增塑剂、抗氧化剂、稳定剂。与饮用水长期接触的过程中,上述助剂的有效成分及合成原料中的单体存在一定的溶出风险^[1-3]。邻苯二甲酸酯作为主要的增塑剂广泛用于各种塑料的生产过程中。双酚类化合物双酚A(BPA)和双酚F(BPF)为环氧树脂、聚碳酸酯等高分子材料的主要生产原料。邻苯二甲酸酯和双酚类化合物都具有内分泌干扰作用,属于典型的环境雌激素^[4]。环境中的邻苯二甲酸酯和双酚A通过各种途径进入人体和动物体内,影响生物体健康^[5]。国外学者已经对输配水管材中金属、总有机碳及挥发性有机物的溶出风险进行了相关研究^[2,6-8],而对邻苯二甲酸酯和双酚类环境雌激素的溶出研究主要关注于食品包装材料以及婴儿奶瓶方面^[9-11]。在国内,相对于对食品包装材料的环境雌激素安全隐患的关注^[12-14],对于输水管材中邻苯二甲酸酯和双酚类环境雌激素溶出的研究还相对较少。有学者对氯化聚氯乙烯(C-PVC)和交联聚乙烯(PEX)水管中溶出的邻苯二甲酸酯进行了研究,结果显示有一定量的邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)从C-PVC水管中溶出到水中^[15]。基于上述分析,笔者利用高效液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)对市场上常见的不同材质的输配水材料,包括塑料、合成橡胶和合成纤维及其合成涂料中邻苯二甲酸酯和双酚类化合物的溶出情况进行了分析,并探讨了浸泡时间对邻苯二甲酸酯和双酚类化合物溶出量的影响,旨在为我国生活饮用水安全保障提供重要参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

试剂和材料:邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、DEP、DBP、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、BBP、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯

(DINP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)标准品的纯度为99%;BPF、BPA和四溴双酚A(TBBPA)标准品的纯度为98%;碳酸氢钠、无水氯化钙和次氯酸钠均为分析纯;甲醇为色谱纯;实验用水为超纯水;采用ENVI-18固相萃取柱,规格为3 mL/500 mg,表面积为491 m²/g,平均粒径为52.2 μm,平均孔径为7.3 nm。

仪器和设备:高效液相色谱串联质谱仪、固相萃取装置、真空浓缩仪。

1.2 样品的制备

选择市场上销售的输配水材料,包括输配水管材、管件、水处理材料及防护涂料等,材质包括塑料、合成橡胶、合成纤维和环氧树脂涂料,见表1。

表1 实验用输配水材料

Tab. 1 Water delivery and distribution materials for soaking test

材料	样品编号	类别
硅胶、橡胶	A-1~A-3	管材、管件
软PVC	B-1	管材
氯化聚氯乙烯(C-PVC)	B-2、B-3	管材
硬聚氯乙烯(U-PVC)	B-4~B-6	管材
聚乙烯(PE)	C-1、C-2、C-6	管材、蓄水容器
线性低密度聚乙烯(LLDPE)	C-3	管材
耐热聚乙烯(PE-RT)	C-4	管材
交联聚乙烯(PEX)	C-5	管材
无规共聚丙烯(PP-R管)	D-1~D-4	管材
聚丁烯(PB)	E-1、E-2	管材
丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物(ABS)	F-1	管材
丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物(ABS)	F-2	蓄水容器
聚碳酸酯(PC)	I	蓄水容器
环氧树脂、聚脲	G-1~G-9	防水涂料
环氧树脂+聚乙烯	G-10	防水涂料
合成纤维、聚丙烯(PP)	H-1、H-2	水处理材料
丙烯腈(PAN)	H-3	水处理材料
其他	H-4~H-9	水处理材料

浸泡水按照《生活饮用水输配水设备及防护材

料的安全性评价标准》(GB/T 17219—1998)中浸泡水的配制方法进行配制,碳酸氢钠为0.0840 g、无水氯化钙为0.1110 g、次氯酸钠为0.03 mL,溶于1 L超纯水中。

1.3 实验方法

先使用甲醇作为提取溶剂,考察不同材质输配水材料中邻苯二甲酸酯和双酚类化合物的溶出量,初步筛选出可能溶出邻苯二甲酸酯和双酚类化合物的输配水材料。接着将筛选出的材料用标准浸泡水浸泡,考察浸泡水中邻苯二甲酸酯和双酚类化合物的溶出量。最后对于浸泡水中邻苯二甲酸酯和双酚类化合物溶出量较高的材料,考察使用温度和浸泡时间对溶出量的影响。

有机溶剂浸泡实验:取输水管和蓄水容器,粉碎成约0.5 cm×0.5 cm×0.3 cm的碎片并称重。用超纯水超声20 min后烘干,防护涂料用超纯水洗净后烘干,刮取表面涂层,称重备用。对于输水管、蓄水容器和水处理材料,称取约5个碎片(约6 cm²)、防护涂料刮取约6 cm²的涂层分别置于10 mL具塞比色管中,加入2 mL甲醇,超声提取40 min,取上清液离心后进行分析测定。

浸泡水浸泡实验:所有输配水材料先用自来水连续冲洗30 min,然后用超纯水冲洗。按照《卫生部涉及饮用水卫生安全产品检验规定》的检测要求进行浸泡,输配水管用浸泡水填满后采用包有锡箔纸的橡皮塞塞紧两端,涂料制成涂板后放于玻璃缸中用浸泡水浸泡,采用锡箔纸封口。置于24 ℃避光环境中静置24 h。浸泡完成后,取浸泡水测定。

浸泡时间的影响:选取在浸泡实验中邻苯二甲酸酯和BPA溶出量较高的输配水材料,在室温下每(24±1) h进行一次浸泡实验,连续浸泡5次,取每次的浸泡水进行分析测定。

1.4 样品分析

12种物质采用LC-MS/MS进行分析,色谱柱选用Waters Symmetry[®] C₁₈色谱柱,梯度洗脱。质谱条件采用电喷雾(ESI)离子源,多反应监测(MRM)扫描,具体方法参见文献[16]和[17]。甲醇浸泡液直接采用LC-MS/MS进行分析,方法的检出限为1.0~62 μg/kg。浸泡水经固相萃取前处理后,采用LC-MS/MS分析,前处理方法参见文献[16]和[18],调节水样pH值<2,并以一定流速通过C₁₈固相萃取柱,采用3 mL甲醇洗脱,收集洗脱液经氮气

吹干后,用甲醇定容至1 mL,振荡混匀,进行LC-MS/MS分析。浸泡水检测方法的检测范围为6~229 ng/L。

2 结果与讨论

2.1 甲醇浸泡液中的含量分析

采用甲醇提取液测定材料中的邻苯二甲酸酯和双酚类化合物的目的是为了评估这些物质在材料中的含量从而判断溶出的可能性。因为邻苯二甲酸酯作为增塑剂在高分子合成材料中以氢键和范德华力结合,彼此保留相对独立的化学性质,所以在甲醇中较易溶出^[19]。双酚类化合物尤其是BPA,作为聚碳酸酯和环氧树脂的合成原料,聚合反应中残留在聚碳酸酯和环氧树脂产品中反应不完全的BPA,在产品使用过程中存在一定的溶出风险^[20]。9种邻苯二甲酸酯和3种双酚类化合物在表1各类样品中的含量占比情况如图1所示。

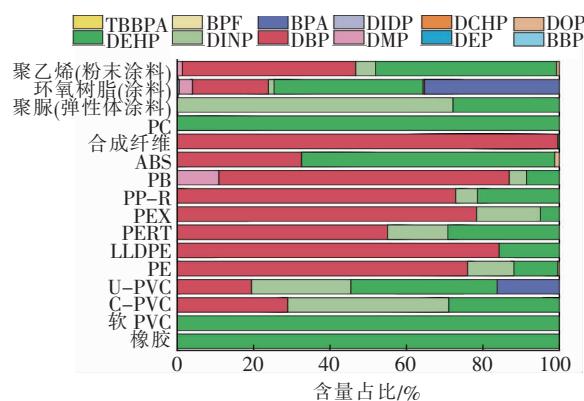


图1 甲醇浸泡实验结果

Fig. 1 Results of methanol soaking test

材质为合成橡胶、软PVC、环氧树脂以及合成纤维的输配水材料中邻苯二甲酸酯和双酚类化合物的含量相对较高,而材质为PE、PP-R、PB、PC和ABS的输配水材料中,邻苯二甲酸酯和双酚类化合物的含量均较低。其中DEHP在所有材料中都有检出,以橡胶密封圈、PVC软管和聚脲弹性体涂料含量最高,明显高于其他材质样品中的DEHP,分别为1.69×10⁵、1.33×10⁵和2.74×10⁴ μg/g,其他样品中DEHP含量在0.13~153 μg/g。DBP在合成纤维超滤膜中的含量最高,为5.90×10⁴ μg/g,在其他材料中的含量为0.09~396 μg/g,在ABS管材和PC水桶中未检出。DINP在大部分材料中都有检出,其中在聚脲弹性体涂料中的含量明显高于其他材料,其含量为7.11×10⁴ μg/g,在其他材料中的含

量 $\leq 9.52 \mu\text{g/g}$ 。DMP 和 DEP 在部分环氧树脂涂料和合成纤维水处理材料中有检出,其含量 $\leq 8.57 \mu\text{g/g}$,在三个环氧树脂涂料样品中有 BBP 和 DCHP 检出,含量范围为 $0.55 \sim 2.45 \mu\text{g/g}$,所有样品中都没有检出 DIDP。

BPA 在大部分环氧树脂涂料中被检出,含量为 $0.64 \sim 120 \mu\text{g/g}$,在个别橡胶、软 PVC 和 U-PVC 管材中也有少量检出,含量为 $1.02 \sim 4.70 \mu\text{g/g}$ 。所有材料中均无 BPF 和 TBBPA 检出。

虽然邻苯二甲酸酯并不是输配水材料的主要成分,但是作为主要的增塑剂如 DEHP、DBP 和 DINP 或者粘合剂如 DEP、DMP,在大部分的输配水材料中都有使用,尤其是对柔韧性和可塑性要求较高的材料,如橡胶、软管和弹性涂料。另外,对于水处理材料中的滤膜滤芯如中空纤维滤膜和 PP 棉、邻苯二甲酸酯如 DBP 是丙烯聚合物合成过程中所需催化剂的内给电子体^[21]。而在涂料中,增塑剂(主要为 DBP、DEHP 和 DOP)作为主要的助剂,可以改善涂层的外观光泽、附着力、弹性和延伸率等特性^[22]。双酚 A 是合成环氧树脂的主要原料,因此在环氧树脂涂料中很容易作为游离的单体被检出,双酚 A 也可作为橡胶防老化剂和热稳定剂等助剂应用于高分子合成材料中^[20]。有机溶剂浸泡实验证实了输配水材料中邻苯二甲酸酯和 BPA 溶出的可能性。

2.2 浸泡水中的含量分析

从甲醇浸泡实验的结果中发现,橡胶和软 PVC 的管材、合成纤维水处理材料和环氧树脂涂料都有邻苯二甲酸酯和双酚类化合物溶出的可能性,因此选择上述 4 类材料进行浸泡实验,考察浸泡水中邻苯二甲酸酯和双酚类化合物的溶出情况。对于甲醇浸泡实验中溶出量较大的材质为橡胶和软 PVC 的管材,本实验增加了样品的数量(增加样品为 A-4~A-7、B-7)。结果表明,在有机溶剂浸泡实验中,含有邻苯二甲酸酯和 BPA 较高的材料,如橡胶、软 PVC 和合成纤维,在浸泡水中上述物质的溶出量也相对较高,与甲醇浸泡实验相比,在浸泡水中溶出的物质主要为分子质量较小的 BPA、DBP、DMP 和 DEP,分子质量相对较高的 DEHP 和 DINP 只在少数几个样品的浸泡水中有溶出,BBP、DOP 和 DIDP 在所有材料的浸泡水中都无溶出,结果见表 2(ND 表示未检出)。这说明小分子质量的物质更容易从材料中迁移到浸泡水中。在甲醇浸泡实验中邻苯二甲

酸酯和 BPA 溶出可能性较高的涂料,在浸泡水中上述物质的溶出量较低,说明涂料在实际使用过程中邻苯二甲酸酯和 BPA 的溶出风险较低。

表 2 浸泡水中的溶出量

Tab. 2 Dissolution amounts in the soaking water

编号	BBP	DEP	DMP	DBP	DINP	DEHP	DOP	DCHP	DIDP	BPA	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
A - 1	ND	ND	0.61	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	ND	283
A - 2	ND	0.14	0.18	0.71	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
A - 3	ND	0.46	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
A - 4	ND	ND	615	4.69×10^3	ND	ND	ND	ND	ND	68.5	
A - 5	ND	ND	2.23	10.6	56.7	ND	ND	ND	ND	ND	5.23
A - 6	ND	0.50	0.32	ND	ND	12.6	ND	0.77	ND	4.81	
A - 7	ND	6.72	236	16.6	ND	8.02	ND	1.54	ND	11.4	
B - 1	ND	ND	0.81	3.00	32.0	58.7	ND	ND	ND	ND	112
B - 7	ND	1.11	2.93	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10.3
H - 1	ND	4.17	8.16	13.7	ND	0.25	ND	ND	ND	ND	
H - 2	ND	1.27	0.77	17.8	ND	0.37	ND	ND	ND	ND	
G - 1	ND	ND	ND	1.68	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
G - 2	ND	ND	ND	1.87	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
G - 3	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.21
G - 4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
G - 5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
G - 6	ND	0.17	16.9	1.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
G - 7	ND	ND	ND	ND	ND	0.17	ND	ND	ND	ND	
G - 8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.28
G - 9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
G - 10	ND	0.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

2.3 浸泡时间的影响

考虑到新的输配水材料在实际使用过程中经过冲洗浸泡有可能降低邻苯二甲酸酯和 BPA 的溶出量,因此考察了浸泡时间的影响,结果见图 2。实验中发现,随着浸泡时间的增加,DMP、DBP、DEHP 和 BPA 在浸泡水中的溶出量呈逐渐减少的趋势,该结果与文献报道的硬聚氯乙烯、聚乙烯和无规共聚聚丙烯管材中总有机碳的溶出规律一致^[8]。研究发现,对于分子质量较小的 DMP 和 BPA,在浸泡实验过程中,有溶出量增加的现象,但随着浸泡时间的增加,溶出量仍表现为减少的趋势。因此,多次浸泡有助于降低邻苯二甲酸酯和 BPA 溶出。大多数材料在经过 120 h 浸泡后,尽管浸泡水中邻苯二甲酸酯和 BPA 的含量仍有检出,但是参考美国国家标准《饮用水系统部件健康影响》(NSF/ANSI 61—2007a)中 DEP、DBP、BBP 和 BPA 的单品允许浓度

(DEP、DBP、BBP、BPA 分别为 0.6、0.07、0.1 和 0.01 mg/L), 已经降到限值以下。

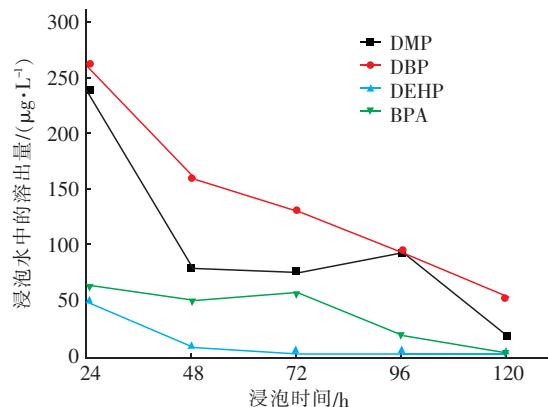


图 2 浸泡时间对溶出量的影响

Fig. 2 Effect of soaking time on dissolution amounts

3 结论

材质为软 PVC 和合成橡胶的输配水材料具有一定的溶出风险, 随着浸泡时间的增加, 溶出量呈逐渐减小的趋势, 可通过反复冲洗浸泡降低这一风险。虽然我国《生活饮用水输配水设备及防护材料的安全性评价标准》中尚无邻苯二甲酸酯和双酚类化合物的限值, 但是《生活饮用水卫生标准》对邻苯二甲酸酯和 BPA 有限值要求。对于某些由高分子合成材料制成的输配水材料, 应当反复冲洗浸泡, 以降低一些污染物的溶出风险。从本研究结果来看, 由输配水材料带来的邻苯二甲酸酯和双酚类化合物的污染风险相对较低, 但是仍然需要引起重视。

参考文献:

- [1] 张慧慧, 陈环宇, 何晓芳, 等. 饮用水管网中不同源有机污染物简析 [J]. 化工进展, 2015, 34(7): 2003–2008, 2030.
ZHANG Huihui, CHEN Huanyu, HE Xiaofang, et al. Analysis of organic pollutants from different sources in drinking water distribution system [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(7): 2003–2008, 2030 (in Chinese).
- [2] WHELTON A, NGUYEN T. Contaminant migration from polymeric pipes used in buried potable water distribution systems: a review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2013, 43(7): 679–751.
- [3] KOWALSKA B, KOWALSKI D, ROZEJ A. Organic compounds migrating from plastic pipes in contact with the drinking water. Preliminary studies [J]. Journal of Water Supply, 2011, 60(3): 137–146.
- [4] 赵荧, 李媛, 陈永柏. 双酚 A 和酞酸酯对鱼类内分泌干扰效应及繁殖毒性研究 [J]. 水生态学杂志, 2017, 38(6): 1–10.
ZHAO Ying, LI Yuan, CHEN Yongbo. Research progress of endocrine-disrupting effects and reproductive toxicity of bisphenol A and phthalic acid esters on fish [J]. Journal of Hydroecology, 2017, 38(6): 1–10 (in Chinese).
- [5] 赵岩, 薛丽君, 黄婧, 等. 邻苯二甲酸酯健康影响流行病学研究进展 [J]. 首都公共卫生, 2020, 14(1): 9–12.
ZHAO Yan, XUE Lijun, HUANG Jing, et al. Progress in epidemiology researches on the health effects [J]. Capital Journal of Public Health, 2020, 14(1): 9–12 (in Chinese).
- [6] LIU J Q, PENG H X, TAN S W, et al. Influence factors of organic compounds leaching from PE pipes and the potential toxic effects on *E. coli* and rat C6 glioma cell [J]. Water Science and Technology, 2016, 16(2): 402–409.
- [7] RAJASARKKA J, PERNICA M, KUTA J, et al. Drinking water contaminants from epoxy resin-coated pipes: a field study [J]. Water Research, 2016, 103(10): 133–140.
- [8] ZHANG L, LIU S. Investigation of organic compounds migration from polymeric pipes into drinking water under long retention times [J]. Procedia Engineering, 2014, 70: 1753–1761.
- [9] SIMONEAU C, VAN DEN EDEE L, VALZACCHI S. Identification and quantification of the migration of chemicals from plastic baby bottles used as substitutes for polycarbonate [J]. Food Additives & Contaminants, 2012, 29(3): 469–480.
- [10] FASANO E, BONO-BLAY F, CIRILLO T, et al. Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl) adipate from food packaging [J]. Food Control, 2012, 27(1): 132–138.
- [11] FASANO E, CIRILLO T, ESPOSITO F, et al. Migration of monomers and plasticizers from packed foods and heated microwave foods using QuEChERS sample preparation and gas chromatography/mass spectrometry [J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 64(2): 1015–1021.
- [12] 梁锡镇, 隋海霞, 李丹, 等. 液相色谱–三重四极杆质谱同时测定食品接触材料中双酚 A、双酚 F 与双酚 S 的迁移量 [J]. 分析测试学报, 2018, 37(1): 87–91.

- [13] 王艳婷,于学燕,姚蓉,等. 食品接触材料中双酚A迁移与检测的研究进展[J]. 食品研究与开发,2017,38(22):219-224.
- WANG Yanting, YU Xueyan, YAO Rong, et al. The research development of migration and detection of bisphenol A in food contact materials [J]. Food Research and Development, 2017, 38(22):219-224 (in Chinese).
- [14] 徐立明,刘建波,张书武. 食品接触塑料袋中塑化剂迁移情况探究[J]. 塑料科技,2018,46(5):95-99.
- XU Liming, LIU Jianbo, ZHANG Shuwu. Study on migration of plasticizers in food contact plastic bags[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(5):95-99 (in Chinese).
- [15] FAUST D R, WOOTEN K J, SMITH P N. Transfer of phthalates from c-polyvinyl chloride and cross-linked polyethylene pipe (PEX-b) into drinking water [J]. Water Science and Technology, 2017, 17(2):588-596.
- [16] 张海婧,胡小键,林少彬. 固相萃取-高效液相色谱串联质谱法测定饮用水中15种邻苯二甲酸酯[J]. 分析化学,2014,42(9):1281-1287.
- ZHANG Haijing, HU Xiaojian, LIN Shaobin. Determination of 15 phthalate esters in drinking water by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(9):1281-1287 (in Chinese).
- [17] 张海婧,胡小键,闫惠珍,等. 输配水材料中双酚类化合物的液相色谱串联质谱测定法[J]. 环境与健康杂志,2010,27(2):140-142.
- ZHANG Haijing, HU Xiaojian, YAN Huizhen, et al. Determination of bisphenols in materials used for drinking water supply system by liquid chromatography-tandem mass spectrometry method [J]. Journal of Environment and Health, 2010, 27(2):140-142 (in Chinese).
- [18] 张海婧,胡小键,林少彬. 输配水材料浸泡水中3种双酚类化合物的固相萃取-液相色谱-质谱测定法[J]. 环境与健康杂志,2012,29(4):352-354.
- ZHANG Haijing, HU Xiaojian, LIN Shaobin. Determination of three kinds of bisphenols in soak water of plastic materials for drinking water supply system by solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Environment and Health, 2012, 29(4):352-354 (in Chinese).
- [19] 高静,李红玉,马瑾玮,等. 国内外增塑剂的研究与发展趋势[J]. 化工技术与开发,2019,48(12):49-52,57.
- GAO Jing, LI Hongyu, MA Jinwei, et al. Research and development trend of plasticizers in China and abroad [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2019, 48(12):49-52,57 (in Chinese).
- [20] TONI L D, PONCE M D R, PETRE G C, et al. Bisphenols and male reproductive health: from toxicological models to therapeutic hypotheses [J]. Frontiers in Endocrinology, 2020, 11:301.
- [21] 王军,陈建华,李现忠,等. 非邻苯二甲酸酯内给电子体聚丙烯催化剂的研究进展[J]. 中国科学:化学,2014,44(11):1705-1713.
- WANG Jun, CHEN Jianhua, LI Xianzhong, et al. Development of phthalate-free internal electron donors used in Ziegler-Natta catalysts for propylene polymerization [J]. SCIENTIA SINICA Chimica, 2014, 44(11):1705-1713 (in Chinese).
- [22] 高崇婧,刘丽艳,马万里,等. 哈尔滨市油漆工人尿液中PAEs代谢物污染水平[J]. 哈尔滨工业大学学报,2016,48(2):44-49.
- GAO Chongjing, LIU Liyan, MA Wanli, et al. Levels of phthalate metabolites in urine of house painters in Harbin [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2016, 48(2):44-49 (in Chinese).

作者简介:张海婧(1984-),女,内蒙古呼和浩特人,硕士,副研究员,研究方向为环境分析化学。

E-mail:zhanghaijing@nieh.chinacde.cn

收稿日期:2020-07-22

修回日期:2020-09-09

(编辑:任莹莹)