

· 监测技术 ·

# GC/MS 法测定水中烷基酚聚氧乙烯醚和烷基酚

蔡素婷<sup>1,2</sup> 郭志顺<sup>2</sup> 杨三明<sup>2</sup>

(1. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400030; 2. 重庆市环境监测中心, 重庆 401147)

**摘要:** 采用气相色谱/质谱联用测定环境水体中壬基酚、壬基酚一氧乙基醚、壬基酚二氧乙基醚、4-叔辛基酚、4-叔辛基酚一氧乙基醚和4-叔辛基酚二氧乙基醚, 用二氯甲烷对水样液液萃取, 浓缩后添加 BSTFA + TMCS(体积比为 99:1) 在室温下衍生化 0.5 h。方法在 0.001 mg/L ~ 5.00 mg/L 范围内线性良好, 目标化合物的检出限范围为  $4.0 \times 10^{-7}$  mg/L ~  $8.8 \times 10^{-7}$  mg/L, 空白加标样品平行测定的 RSD 为 5.1% ~ 8.8%, 回收率为 85.6% ~ 110%。

**关键词:** 烷基酚聚氧乙烯醚; 烷基酚; 衍生化; 气相色谱/质谱联用法; 水质

中图分类号: O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2013)02-0033-05

## Determination of Alkylphenol Polyethoxylates and Alkylphenols in Water by Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry

CAI Su-ting<sup>1,2</sup>, GUO Zhi-shun<sup>2</sup>, YANG San-ming<sup>2</sup>

(1. College of Urban Construction and Environmental Engineering of Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2. Chongqing Environmental Monitoring Center, Chongqing 401147, China)

**Abstract:** A method for determination of nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate, 4-tert-octylphenol, 4-tert-octylphenol monoethoxylate and 4-tert-octylphenol diethoxylate in water by gas chromatography coupled with mass spectrometry-selected ion monitoring has been established. Dichloromethane is suitable for APEOs and APs by liquid-liquid extraction. *N,O*-Bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide and trimethylchlorosilane (V/V, 99:1) was used as the derivation reagent for APEOs and APs, and the time of derivation which was 30 minutes at room temperature. Good linearity was obtained in the range from 0.001 mg/L to 5.00 mg/L. The detection limits ranged from  $4.0 \times 10^{-7}$  mg/L to  $8.8 \times 10^{-7}$  mg/L. Recoveries ranged from 85.6% to 110% and RSD from 5.1% to 8.8%.

**Key words:** Alkylphenol polyethoxylates; Alkylphenol; Derivation; Gas chromatography coupled with mass spectrometry; Water quality

烷基酚聚氧乙烯醚(Alkylphenol ethoxylates, 简称 APEOs)是一类性质稳定,耐酸碱,具有良好的湿润、渗透、乳化、分散、增溶和洗涤作用的物质,广泛用于洗涤剂、个人护理的日用化工、纺织、造纸、农药、制药、印刷、合成橡胶、塑料等行业。AP<sub>n</sub>EO ( $n \geq 3$ ) 在污水处理厂或自然水体中可降解为短链的聚合物,如壬基酚(NP)、辛基酚(OP)、含一两个乙氧基的壬基酚聚氧乙基醚(NP<sub>n</sub>EO,  $n \leq 2$ ),以及含一两个乙氧基的辛基酚聚氧乙基醚(OP<sub>n</sub>EO,  $n \leq 2$ )。APEOs 降解产物的毒性远大于其母体,尤其是 NP 被证明具有类雌激素作用<sup>[1]</sup>,已被欧盟列为

优先危害物质。烷基酚(Alkylphenol, 简称 APs)和 APEOs 目前存在较广泛污染,在北美和欧洲的空气、废水、地表水和沉积物中均有检出<sup>[2]</sup>。东亚绿色和平组织(Greenpeace East Asia) 2011 年的调查报告显示,我国多个水域受到服装行业带来的 APs 污染,多数城市的自来水样品中均有 APs 检出,个

收稿日期: 2012-04-12; 修订日期: 2013-01-06

基金项目: “水污染源监测监管技术体系研究”课题基金资助项目(2009ZX07527-002)

作者简介: 蔡素婷(1986—),女,湖南益阳人,硕士,研究方向为环境监测分析原理与新技术。

别城市的检出质量浓度超过 10 ng/L, 远高于欧美国家的检出水平。一些学者在长江、黄河、珠江、嘉陵江等水体及沉积物中也检出了 APEOs、APs 和双酚 A(BPA)。鉴于 APs 的毒性及其污染的广泛性, 我国已将 NP 添至有毒物质限制名单。

APEOs 和 APs 的分析方法有气相色谱法<sup>[3]</sup>、气相色谱/质谱联用法(GC/MS)<sup>[4-5]</sup>、高效液相色谱-荧光法(HPLC-FL)<sup>[6-8]</sup>、高效液相色谱-紫外法(HPLC-UV)<sup>[9]</sup>、液相色谱/质谱联用法(LC/MS)<sup>[10-13]</sup>等。目前, 可用于 NP、OP、OP<sub>n</sub>EO( $n \leq 2$ ) 和 NP<sub>n</sub>EO( $n \leq 2$ ) 同时测定的方法主要为 LC/MS<sup>[14]</sup>和 HPLC<sup>[15]</sup>。HPLC-UV 和 HPLC-FL 法均不能鉴定出分析物的结构, 需借助 GC/MS 确认, 或直接使用 LC/MS 测定, 而 LC/MS 的灵敏度比衍生化后的 GC/MS 法低。GC/MS 法<sup>[16]</sup>主要用于 NP<sub>n</sub>EO( $n \leq 2$ ) 和 NP 的同时测定, 对 OP<sub>n</sub>EO( $n \leq 2$ ) 的测定报道较为鲜见。今采用 GC/MS 法测定环境水体中 NP、NP<sub>n</sub>EO( $n \leq 2$ )、4-叔辛基酚(4-*t*-OP)、4-*t*-OP<sub>n</sub>EO( $n \leq 2$ ), 对试验条件进行了优化。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

Quattro Micro<sup>TM</sup> GC-MS/MS 仪, 美国 Waters 公司; DB-5MS 色谱柱(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 215 型旋转蒸发器, 瑞士 Buchi 公司; EYELA MGS-2200 型氮吹仪, 日本东京理化器械株式会社。

烷基酚混合标准溶液(其中 NP、NP<sub>1</sub>EO 和

NP<sub>2</sub>EO 均为混合标准, 包括多种同分异构体), 购于 Sigma-Aldrich 公司; 4-*t*-OP、4-*t*-OP<sub>1</sub>EO 和 4-*t*-OP<sub>2</sub>EO 质量浓度为 1.00 mg/L, 其余化合物质量浓度为 5.00 mg/L; 2 000 mg/L 菲-d<sub>10</sub> 溶液, 购于美国 Supleco 公司; 双(三甲基硅烷)三氟乙酰胺衍生试剂[V(BSTFA):V(TMCS) = 99:1]; 二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、正己烷, 均为农残级; NaCl 和无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 需在马弗炉中于 550 °C 烘焙 4 h。

### 1.2 样品预处理

量取 1 000 mL 水样于分液漏斗中, 加入 30 g NaCl 溶解后用 50% 硫酸溶液调节 pH 值 ≤ 2。加入 60 mL 二氯甲烷, 振荡 10 min 静置分层, 将有机层转入收集瓶。水样依据相同步骤萃取 2 次, 合并有机相。有机相经无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 脱水后, 由旋转蒸发器及氮吹仪将溶剂置换为丙酮, 浓缩后体积约 0.1 mL。迅速加入 20 μL 衍生试剂, 在室温下反应 0.5 h, 加入 0.08 μg 内标物菲-d<sub>10</sub>, 用丙酮定容至 200 μL 待测。

### 1.3 GC/MS 条件

色谱条件: 进样口温度 280 °C; 高纯氦气恒流控制为 1 mL/min; 不分流进样; 进样体积 1 μL; 采用程序升温, 初始温度 50 °C(保持 2 min), 以 20 °C/min 升至 200 °C(保持 2 min), 以 5 °C/min 升至 260 °C(保持 2 min), 再以 20 °C/min 升至 280 °C(保持 5 min)。

质谱条件: 电子轰击电离源(EI); 离子源温度 200 °C; 接口温度 280 °C; 电子能量 70 eV; 选择离子监测(SIM)模式。各目标化合物的保留时间和特征离子见表 1。

表 1 目标化合物的保留时间和特征离子

Table 1 The retention time and ion after derivation of objects

目标物	保留时间 <i>t</i> /min	衍生化后的特征离子
4- <i>t</i> -OP	10.43	207
NP	11.05 ~ 11.76	179、193、207、221、235、249、263
4- <i>t</i> -OP <sub>1</sub> EO	13.89	207、251
NP <sub>1</sub> EO	15.12 ~ 15.98	179、193、235、251、252、265、279、293
4- <i>t</i> -OP <sub>2</sub> EO	18.03	207、295、309
NP <sub>2</sub> EO	19.35 ~ 20.29	193、207、295、309、323、351、379

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取溶剂的选择

目前液液萃取常选用的萃取溶剂有二氯甲烷、正己烷、环己烷、石油醚和丙酮等, 极性各异。对于

不同的目标有机物, 选用的萃取溶剂也不同, 主要取决于溶剂的极性。该试验采用实验室常用的二氯甲烷、正己烷和乙酸乙酯, 针对目标化合物进行萃取对比试验, 以选取合适的萃取溶剂。

对1 000 mL 依云矿泉水加标,分别采用二氯甲烷、正己烷和乙酸乙酯按照上述样品预处理步

骤,浓缩、衍生化、定容后 GC/MS 分析,结果见表2。

表2 3种溶剂的萃取效率 (n=5)  
Table 2 The extraction efficiencies of three kinds of solvent (n=5)

目标物	加标质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	萃取效率 / %		
		二氯甲烷	正己烷	乙酸乙酯
4-t-OP	0.400	96.1 ± 11.3	33.4 ± 7.45	63.3 ± 16.0
NP	2.00	78.9 ± 4.90	45.5 ± 13.0	86.2 ± 2.33
4-t-OP <sub>1</sub> EO	0.400	95.2 ± 10.4	50.2 ± 10.5	60.0 ± 15.4
NP <sub>1</sub> EO	2.00	91.3 ± 3.61	44.2 ± 12.4	80.0 ± 3.28
4-t-OP <sub>2</sub> EO	0.400	89.2 ± 5.64	48.0 ± 9.82	61.4 ± 14.5
NP <sub>2</sub> EO	2.00	93.4 ± 8.96	43.2 ± 11.8	79.2 ± 3.69

由表2可见,正己烷对目标化合物的萃取效果较差,加标回收率在33.4%~50.2%之间,均未超过60%,无法较好地将目标物从水样中萃取出来,会导致测定结果误差较大。乙酸乙酯对NP和NP<sub>1</sub>EO的回收率超过80%,对各目标化合物的萃取效率范围为60.0%~86.2%,回收率较好。但乙酸乙酯具有吸水性,能溶于水,有机相会携带部分目标物进入水相,造成测定结果偏低。此外,乙酸乙酯与水的相对密度为0.894~0.898,萃取后含有目标物的有机相与水相分离不完全。二氯甲烷对目标化合物的萃取效率范围为78.9%~96.1%,符合美国EPA的相关规定(加标回收率范围为70%~130%)。二氯甲烷不溶于水,能与绝大多数常用的有机溶剂互溶,与水的相对密度为1.3255,萃取后有机相聚积于底层,易与水相分离。综合考虑加标回收率及有机相与水相的分离情况,该试验选择二氯甲烷作为萃取溶剂。

## 2.2 定量离子的选择

质谱采用SIM模式对目标物定量,定量离子一般选取特异性高的单一离子。NP、NP<sub>n</sub>EO (n ≤ 2) 具有较多的同分异构体,单一离子定量无法准确反映全部同分异构体的含量。因此,该试验选择多个特征离子作为定量离子。

衍生化之后NP的定量离子<sup>[17]</sup>  $m/z$  为179、193、207、221、235、249、263,4-t-OP的定量离子  $m/z$  为207<sup>[18]</sup>。该试验主要通过分析NP<sub>1</sub>EO、NP<sub>2</sub>EO、4-t-OP<sub>1</sub>EO、4-t-OP<sub>2</sub>EO的质谱图来选择各化合物的特征定量离子。由于衍生化后NPEOs和OPEOs的特征碎片不确定,因而采用全扫描模式进行高、低浓度进样,对比两者的TIC图以确定目标物的保留时间,并进行质谱检索以确定

目标物的特征离子。

保留时间为15.366 min和15.592 min时NP<sub>1</sub>EO的质谱峰见图1(a)(b)。由图1可见  $m/z$  为307的离子丰度较低,不能作为NP<sub>1</sub>EO的特征离子; $m/z$  为251、252、265、279、293的离子丰度较高,为NP<sub>1</sub>EO衍生化之后的特征离子;此外,还出现NP衍生化之后的特征离子, $m/z$  为179、193、207、235,这是由于NP<sub>1</sub>EO的乙氧基断裂可生成NP,NP的衍生物在质谱作用下有以上特征离子出现。对比NP<sub>1</sub>EO各种异构体的 $\Sigma$ SIM和TIC色谱图响应值(见图2),两者非常相似,进一步证明了 $\Sigma$ SIM能准确反映各同分异构体的含量。同理分析NP<sub>2</sub>EO、4-t-OP<sub>1</sub>EO和4-t-OP<sub>2</sub>EO的质谱图,确定各物质衍生化之后的定量离子(见表1)。其他目标物的 $\Sigma$ SIM与TIC色谱图的叠加图也非常相似,由此进一步说明采用 $\Sigma$ SIM可以反应APEOs和APs各物质及其同分异构体的含量。

## 2.3 衍生化条件的选择

NP、NP<sub>n</sub>EO (n ≤ 2)、4-t-OP和4-t-OP<sub>n</sub>EO (n ≤ 2) 均可用GC/MS直接测定,但灵敏度不高。对其衍生化之后,生成相应的衍生物,降低了目标物的极性,提高了其挥发性,同时色谱柱的使用寿命也有所延长。常用于APEOs及其降解产物衍生化的试剂有双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)<sup>[19]</sup>、N-(叔丁基二甲基硅烷)-N-甲基三氟乙酰胺(MTBSTFA)<sup>[20]</sup>、N-甲基-N-三甲基硅基三氟乙酰胺(MSTFA)<sup>[21]</sup>、五氟丙酸酐(PFPA)<sup>[22-23]</sup>、三氟乙酰胺<sup>[24]</sup>等,BSTFA可用于NP<sub>1</sub>EO和NP<sub>2</sub>EO的衍生化<sup>[16]</sup>。该试验采用BSTFA+TMCS(体积比为99:1)对APEOs和APs衍生化,硅烷化动力学反应见图3,衍生化效果与反应

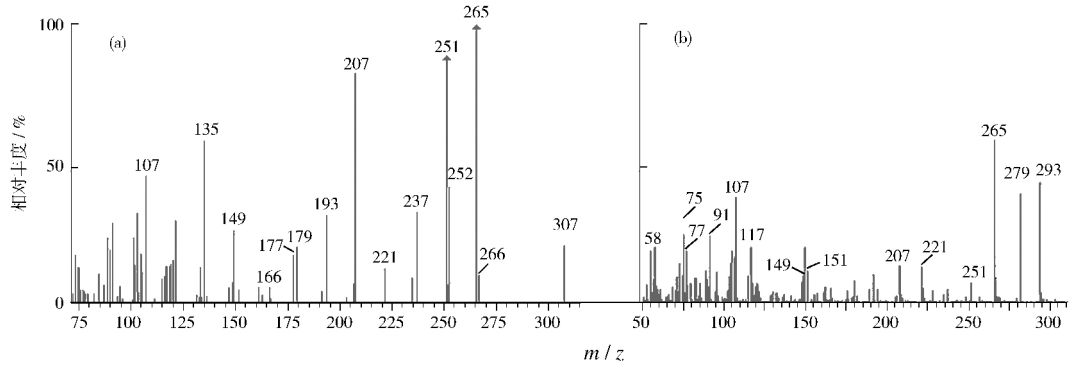


图 1 保留时间为 15.366 min 和 15.592 min 时 NP<sub>1</sub>EO 的质谱峰

Fig. 1 Mass spectra of NP<sub>1</sub>EO isomers at retention time of 15.366 min and 15.592 min

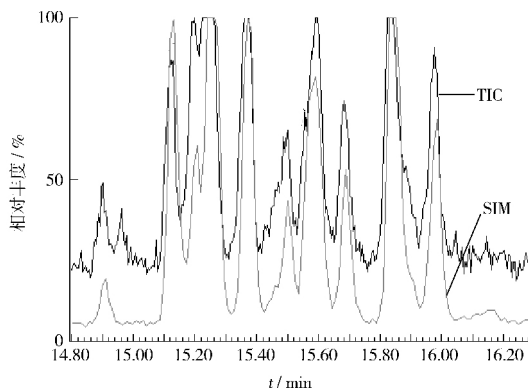


图 2 NP<sub>1</sub>EO 的 ΣSIM 与 TIC 色谱对照

Fig. 2 Comparison of chromatograms between ΣSIM and TIC of NP<sub>1</sub>EO

时间有关。由图 3 可见,在 0.5 h 处相对峰面积最大,衍生化效果最好。在最佳的衍生化条件下,目标化合物的仪器检出限范围为  $2 \times 10^{-3} \text{ mg/L} \sim 4.4 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ 。

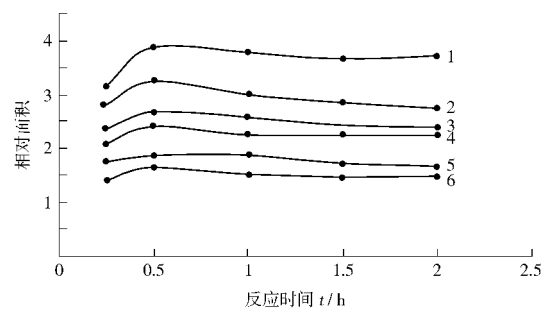
2.4 标准曲线、检出限、精密度与加标回收率

用混合标准溶液配制一系列浓度点,采用菲-d<sub>10</sub>为内标,以内标法确定各目标化合物的标准曲

线,线性范围、回归方程与相关系数见表 3。

对浓度为预计检出限 1~5 倍的样品平行测定 7 次,计算标准偏差  $s$ ,按公式  $\text{MDL} = t_{(n-1)} \times s$  确定方法检出限。式中  $n$  为样品测定次数;  $t_{(n-1)}$  为自由度  $n-1$ 、置信度 99% 时的  $t$  分布。各目标化合物的检出限见表 3。

对空白水样加标 4-t-OP 和 4-t-OP<sub>n</sub>EO ( $n \leq 2$ ) 的加标质量浓度为 20.0 ng/L, NP 和 NP<sub>n</sub>EO ( $n \leq 2$ ) 的加标质量浓度为 100 ng/L, 7 次平行测定后计算 RSD 和回收率,结果见表 3。



1-NP<sub>1</sub>EO; 2-NP; 3-4-t-OP<sub>2</sub>EO; 4-4-t-OP<sub>1</sub>EO; 5-4-t-OP; 6-NP<sub>2</sub>EO。

图 3 APEOs 和 APs 的硅烷化动力学反应

Fig. 3 Silyl derivatization kinetics of APEOs and APs

表 3 目标化合物的标准曲线、检出限、精密度与加标回收率 (n=7)  
Table 3 Detection limits, linear equations, correlation coefficients and recoveries of objects (n=7)

目标物	线性范围 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回归方程	$R^2$	检出限 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	回收率/%
4-t-OP	0.010 ~ 1.00	$Y = 2.04X + 4.42 \times 10^{-3}$	0.999 4	$5.6 \times 10^{-7}$	8.8	90.8
NP	0.050 ~ 5.00	$Y = 0.650X + 6.70 \times 10^{-3}$	0.999 0	$4.0 \times 10^{-7}$	8.7	106
4-t-OP <sub>1</sub> EO	0.010 ~ 1.00	$Y = 2.30X - 2.13 \times 10^{-3}$	0.999 9	$4.6 \times 10^{-7}$	6.4	85.6
NP <sub>1</sub> EO	0.050 ~ 5.00	$Y = 1.09X + 3.75 \times 10^{-3}$	0.999 2	$4.0 \times 10^{-7}$	6.2	98.8
4-t-OP <sub>2</sub> EO	0.010 ~ 1.00	$Y = 0.677X + 7.00 \times 10^{-3}$	0.989 3	$8.8 \times 10^{-7}$	5.1	88.1
NP <sub>2</sub> EO	0.050 ~ 5.00	$Y = 0.232X - 1.18 \times 10^{-2}$	0.990 8	$4.0 \times 10^{-7}$	8.5	110

## 2.5 实际样品测定

在长江2个断面分别采集水样,每个样品平行

测定5次,结果见表4(样品浓缩5 000倍)。

表4 实际样品测定结果( $n=5$ )  
Table 4 Concentration of objects in water samples ( $n=5$ )

样品	测定值					
	4-t-OP	NP	4-t-OP <sub>1</sub> EO	NP <sub>1</sub> EO	4-t-OP <sub>2</sub> EO	NP <sub>2</sub> EO
1	0.040	0.333	0.080	0.180	0.028	0.356
2	—	0.061	0.040	0.055	0.012	0.263

## [参考文献]

- [1] 吴鹰,孟艳玲,周忠良. 环境内分泌干扰物对河川沙塘鳢的雌激素效应检测[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(6): 13-18.
- [2] YING G G, WILLIAMS B, KOOKANA R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates—a review[J]. Environment International, 2002(28): 215-226.
- [3] 赵铨铨,王欣泽,鲁佳铭,等. 固相微萃取-气相色谱法测定生活污水中壬基酚[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(5): 39-42.
- [4] 吕刚,王利兵,刘军,等. 包装材料中的酚类环境雌激素的测定——固相微萃取/气相色谱质谱法[J]. 分析试验室, 2008, 27(9): 73-75.
- [5] 姚宁,郝瑞霞,陈曦,等. GC-MS法同时测定壬基酚聚氧乙烯醚短链生物降解产物[J]. 分析试验室, 2008, 27(6): 52-56.
- [6] 侯绍刚,胡智,孙红文,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定生活污水中壬基酚聚氧乙烯醚及其降解产物[J]. 中国环境监测, 2005, 21(4): 10-13.
- [7] 洗燕萍,郭新东,杜志峰,等. 奶瓶中双酚A、烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚残留量的高效液相色谱-荧光测定法[J]. 现代食品科技, 2008, 24(5): 493-495.
- [8] NUNEZ L, TURIEL E, TADEO J L. Determination of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection[J]. Journal of Chromatography A, 2007(1146): 157-163.
- [9] 刘欣,谷明生,河合富佐子. 正相高效液相色谱法分离检测壬基酚和短链壬基酚聚氧乙烯醚[J]. 分析化学, 2005, 33(8): 1189-1191.
- [10] 王静,潘荷芳,文莹,等. 地表水中烷基酚类化合物的超高效液相色谱/串联质谱分析方法[J]. 中国环境监测, 2008, 24(5): 8-11.
- [11] 张伟亚,王成云,李丽霞. 液质联用法测定纺织品中烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚[J]. 分析测试学报, 2007, 26(4): 515-518.
- [12] 马强,王超,王星,等. 加速溶剂萃取-固相萃取-硅胶吸附色谱-电喷雾法测定纺织品中的烷基酚聚氧乙烯醚[J]. 分析化学, 2009, 37(1): 46-52.
- [13] 温裕云,欧延,洪小燕,等. 皮革及纺织品中烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚的液相色谱-质谱测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(2): 189-193.
- [14] 王成云,顾浩飞,张伟亚,等. LC/MS法测定纺织品中残留烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚[J]. 深圳职业技术学院学报, 2007(3): 42-47.
- [15] 张伟亚,李丽霞,王成云,等. HPLC法测定纺织品中AP和APEO[J]. 纺织学报, 2007, 28(2): 44-47.
- [16] 李东浩, WONJOON S, JAERYOUNG O H, 等. 沉积物中壬基苯酚类雌性激素化合物的加速溶剂提取方法研究[J]. 分析化学, 2006, 34(5): 633-636.
- [17] 卢鸯. 柱前衍生-气相色谱/质谱-选择离子法测定纺织品中烷基酚的方法研究[J]. 分析试验室, 2007, 26(增刊): 212-216.
- [18] 杨佰娟,蒋凤华,徐晓琴,等. 固相萃取柱上衍生气相色谱-质谱法测定水中烷基酚[J]. 分析化学, 2007, 35(5): 633-637.
- [19] HELALEH M I H, TAKABAYASHI Y, FUJII S, et al. Gas chromatographic-mass spectrometric method for separation and detection of endocrine disruptors from environmental water samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2001(428): 227-234.
- [20] MOL H G J, SUNARTO S, STEIJGER O M. Determination of endocrine disruptors in water after derivatization with *N*-methyl-*N*-(tert-butyl)dimethyl-trifluoroacetamide using gas chromatography with mass spectrometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 2000(879): 97-112.
- [21] 胡晓芳,王欣泽,鲁佳铭,等. 活性污泥中典型内分泌干扰物的分析[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(2): 126-131.
- [22] 王淑慧,张宏,杨立学,等. 羊肉中环境雌激素的气相色谱-质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(9): 819-821.
- [23] 张红英,张宏,王淑慧,等. 气相色谱-质谱法测定牛奶中的8种环境雌激素和内源性雌激素[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(8): 1713-1715.
- [24] 金星龙,江桂斌,黄国兰,等. 污水处理流程中几种典型酚类化合物的分布[J]. 环境科学学报, 2004, 24(6): 1027-1031.