

气相色谱 - 质谱法连续测定土壤中的多环芳烃和有机氯农药

刘立平¹, 邓柏依², 王子为¹, 赵锦华¹, 李超群^{1*}, 蒋敬思¹,
任颖俊¹, 梁 锋¹, 李 波¹, 粮红新¹

¹湖南省地质实验测试中心, 湖南 长沙

²中国地质大学(武汉), 湖北 武汉

收稿日期: 2022年12月15日; 录用日期: 2023年1月11日; 发布日期: 2023年1月19日

摘要

建立同时测定土壤样品中18种有机氯农药和16种多环芳烃的快速溶剂萃取——气相色谱/质谱方法, 对前处理过程中的快速溶剂萃取以及净化步骤进行优化, 并优化气相色谱 - 质谱仪器参数。优化后测定时间较短, 目标物质分离效果良好。方法线性范围内线性相关系数0.9955~0.9998, 方法检出限为1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~3.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 测定低浓度(10 ppb)空白加标、中等浓度(100 ppb)基体加标、高浓度(500 ppb)基体加标相对标准偏差($n = 7$)分别为2.8%~27.0%、1.6%~8.2%、0.7%~12.2%, 加标回收率分别为60.4%~128.9%、60.4%~126.7%、60.4%~125.5%, 证明该方法提取效果好, 精密度和准确度较高, 可以用于同时检测土壤中的多环芳烃和有机氯农药。

关键词

持久性有机污染物, 多环芳烃, 有机氯农药, 快速溶剂萃取, GC-MS

Continuous Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Soil by GC-MC

Liping Liu¹, Boyi Deng², Zhiwei Wang¹, Jinhua Zhao^{1*}, Chaoqun Li¹,
Jingsi Jiang¹, Yingjun Ren¹, Bo Li¹, Hongxin Lang¹

¹Hunan Province Geological Experiment and Testing Center, Changsha Hunan

²China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan Hubei

Received: Dec. 15th, 2022; accepted: Jan. 11th, 2023; published: Jan. 19th, 2023

*通讯作者。

文章引用: 刘立平, 邓柏依, 王子为, 赵锦华, 李超群, 蒋敬思, 任颖俊, 梁锋, 李波, 粮红新. 气相色谱 - 质谱法连续测定土壤中的多环芳烃和有机氯农药[J]. 农业科学, 2023, 13(1): 53-61. DOI: 10.12677/hjas.2023.131008

Abstract

A gas chromatography-mass spectrometry method coupled with accelerated solvent extraction (ASE) was established for the continuous determination of 18 organochlorine pesticides (OCPs) and 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in soil samples. After optimizing the rapid solvent extraction and purification steps during pretreatment, and the parameters of gas chromatography-mass spectrometer, the measurement time is relatively short, and the separation effect of the target material is good. The test results showed that the linear correlation coefficient in the linear range of the method was from 0.9955 to 0.9998, and the detection limit of the method was between 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 3.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The relative standard deviations ($n = 7$) of low concentration (10 ppb) blank labeling, medium concentration (100 ppb) matrix labeling, and high concentration (500 ppb) matrix labeling ($n=7$) were 2.8%~27.0%, 1.6%~8.2% and 07%~12.2%, respectively, The recovery rate of the target matrix were 60.4%~128.9%, 60.4%~126.7% and 60.4%~125.5%, respectively, which proved that this method had good extraction effect, high precision and accuracy, and indicated that this method could simultaneously detect PAHs and OCPs in soil.

Keywords

Permanent Organic Pollutant, PAHs, OCPs, ASE, GC-MS

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国土壤中的有机污染物多数为有机氯农药(OCPs)与多环芳烃(PAHs) [1]。这两类有机污染物的化学性质稳定，使其能一直残存于土壤、水中，难以自然降解；并且这两类物质具有很强的生物蓄积性和高度迁移性[2] [3]，能随着载体如水、土壤等在全球迁移，甚至在南极洲的企鹅体内检测出了滴滴涕农药残留。2004年11月11日中国正式加入旨在减少持续性有机污染物排放的《关于持续性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，对包括有机氯农药与多环芳烃在内的多种持续性有机污染物进行重点监控检测。

PAHs 主要来源于煤和石油的不充分燃烧，在大规模燃烧煤的企业和存在大量汽车使用的城市中较为常见。PAHs 随排放物进入大气之中，被空气中微小颗粒物吸收，随后沉降或随雨水进入土壤中，并在土壤中长时间留存[4]-[10]。土壤中 OCPs 主要来自农业灌溉，包括直接向土壤中浇灌农药和向大气中喷洒农药后沉积附着到土壤中两种形式[11]。

土壤中的 PAHs 与 OCPs 传统检测方法比较成熟，但绝大多数均为两类物质分开进行提取、净化和检测[5] [11]，这种分别测试方法试剂使用量大，手续繁杂，操作时间长。如今越来越重视环境保护，送检样品的数量与其待测项目大大增多，传统分析方法已不能满足日渐增长的分析测试需要。因此，建立一整套能同时提取出复杂土壤基质中的 PAHs 与 OCPs、在净化步骤中去除绝大多数会影响后续步骤的杂质、并实现在 GC/MS 上同时准确测定 PAHs 与 OCPs 的测试方法十分必要。

本文选取土壤检测项目中常见的 16 种 PAHs 与 18 种 OCPs 作为研究对象，分别是：萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、䓛、苯并(b)荧蒽、䓛、苯并(k)荧蒽、䓛、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-c,d)芘、二苯并(a, h)蒽、苯并[g, h, i]芘、 α -BHC、六氯苯、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、七氯、艾氏剂、环氧七氯 B、

氧氯丹、环氧七氯 A、 α -氯丹、 γ -氯丹、p,p'-DDE、狄氏剂、异狄氏剂、p,p'-DDD、o,p'-DDT、p,p'-DDT，这些化合物在土壤中检出频率较高、环境毒性较强，是评估农业土壤污染的重要标准之一，通过分析结果可为揭示地块污染来源与区域环境治理提供数据基础。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

7890A + 5975C 气相色谱质谱仪(美国 Agilent 公司); Speed Extractor E-916 快速溶剂萃取仪(瑞士 Buchi 有限公司); EFAA-DC12-RT 氮吹仪(上海安谱实验科技有限公司); FD-1D-50 真空冷冻干燥仪(北京博医康实验仪器有限公司)。

19 种有机氯混合标准溶液、16 种多环芳烃混合标准溶液、4 种替代物(2-氟联苯、对三联苯-d14、四氯间二甲苯和氯菌酸二丁酯)和 5 种氘代内标物(萘-d8、苊-d10、菲-d10、䓛-d12 和芘-d12)均产自 O₂Si 公司; 正己烷、二氯甲烷、丙酮均为农残级, 由安谱有限责任公司生产。

2.2. 实验方法

2.2.1. 标准工作溶液的配制

将市售有证标准溶液用正己烷+丙酮(95 + 5)逐级稀释至标准溶液中间液，在棕色安瓶中分别配制 PAHs、OCPs 和替代物浓度为: 2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、200 ng/mL、500 ng/mL、1000 ng/mL、2000 ng/mL 的标准溶液, 5 种氘代内标浓度统一为 200 ng/mL。

2.2.2. 样品前处理

样品的制备: 取适量土壤样品于冷冻干燥器中进行冻干, 若土壤含水较多, 则应先将样品置于冷冻箱中先进行冷冻操作。冻干干燥完成后置于操作台上进行初步碾碎, 挑出其中的草根、树叶、小石子等异物, 再充分研磨、过 60 目筛, 研磨完成后的样品转移到棕色样品瓶中, 贴好标签。

样品的萃取: 准确称取 10.0g 制备好的样品, 加入适量硅藻土混合均匀, 装载至萃取池中, 放入快速溶剂萃取仪进行萃取。萃取液经平行蒸发浓缩至 1 mL 左右, 用正己烷换相, 继续在平行蒸发仪上浓缩溶液至 1 mL 左右, 转入净化操作工序。

萃取液的净化: 向硅酸镁小柱内加入 5 mL 正己烷淋洗, 在硅酸镁填料暴露于空气前关闭控制阀并补充 4 mL 正己烷, 活化 5 min。活化完成后, 打开控制阀放出正己烷。随后向柱内加入萃取浓缩液, 再用约 10 mL 2% 丙酮 - 正己烷混合溶液洗脱, 调节控制阀使流速控制在 2 mL/min 收集洗脱液。

浓缩定容: 将洗脱液氮吹浓缩至 0.5 mL, 加入一定浓度的内标中间液, 用正己烷定容至 1 mL, 待上机测定。

2.2.3. 快速溶剂萃取仪条件

萃取温度 90°C, 萃取压力 100 bar, 萃取剂选用正己烷 - 丙酮(1+1)。

2.2.4. 色谱 - 质谱条件

色谱柱: HP-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口温度: 280°C; 流速: 1.5 mL/min; 分流比 5:1; 隔垫吹扫 3 mL/min; 进样量 1 μL; 柱温箱程序升温: 起始温度 80°C 保持 1 min, 以 15°C/min 的速度升至 210°C 保持 1 min, 然后以 14°C/min 的速度升至 300°C 保持 7 min。

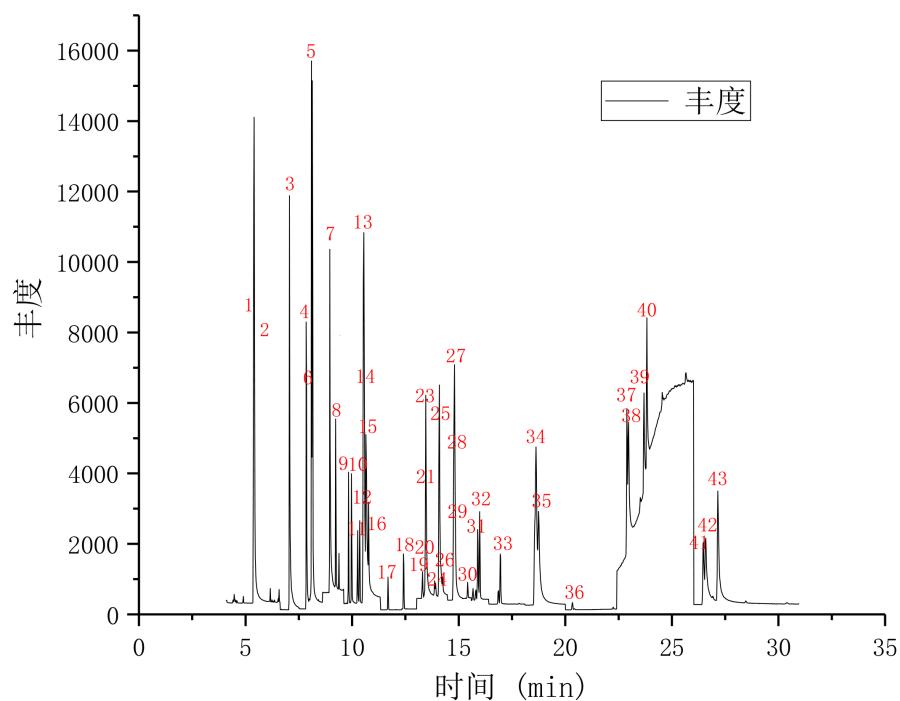
离子源(EI)温度: 230°C; 四极杆温度: 150°C; 测定模式: 选择离子扫描(保留时间、定性离子和定量离子见表 1, 选择离子扫描总离子流图见图 1); 溶剂延迟 5 min。

Table 1. Retention times and characteristic ions of targets, substitutes and internal standard materials
表 1. 目标物、替代物及内标的保留时间与特征离子

编号	化合物名称	CAS 号	保留时间(min)	定量离子	定性离子
1	萘-d8	1146-65-2	5.374	136	137、108
2	萘	91-20-3	5.397	128	127、129
3	2-氟联苯	321-60-8	7.050	172	170、171
4	苊烯	208-96-8	7.847	152	151、153
5	苊烯-d10	15067-26-2	8.096	162	164、160
6	苊	83-32-9	8.146	153	154、152
7	芴	86-73-7	8.951	166	165、167
8	四氯间二甲苯	877-09-8	9.235	207	244、242
9	α -BHC	319-84-6	9.837	181	183、219
10	六氯苯	118-74-1	9.973	284	286、282
11	β -BHC	319-85-7	10.265	181	183、219
12	γ -BHC	58-89-9	10.359	181	183、219
13	菲-d10	1517-22-2	10.519	188	189、160
14	菲	85-01-8	10.566	178	179、176
15	蒽	120-12-7	10.650	178	176、179
16	δ -BHC	319-86-8	10.782	181	183、219
17	七氯	76-44-8	11.694	272	100、274
18	艾氏剂	309-00-2	12.418	263	265、66
19	环氧七氯 B	1024-57-3	13.311	353	355、351
20	氧氯丹	27304-13-8	13.340	115	185、389
21	环氧七氯 A	28044-83-9	13.415	353	355、351
22	荧蒽	206-44-0	13.452	202	200、203
23	α -氯丹	5103-71-9	13.876	373	375、377
24	茈	129-00-0	14.092	202	200、203
25	γ -氯丹	5103-74-2	14.261	373	375、377
26	p,p'-DDE	72-55-9	14.778	246	248、318
27	对三联苯-d14	1718-51-0	14.806	244	245、240
28	狄氏剂	60-57-1	14.853	263	265、279
29	异狄氏剂	72-20-8	15.436	263	81、281
30	p,p'-DDD	72-54-8	15.907	235	237、165
31	o,p'-DDT	789-02-6	16.001	235	237、165
32	p,p'-DDT	50-29-3	16.969	235	237、165
33	苯并(a)蒽	56-55-3	18.558	228	236、229
34	屈-d12	1719-03-5	18.624	240	236、241

Continued

35	屈	218-01-9	8.746	228	226、229
36	氯菌酸二丁酯	1770-80-5	20.354	388	371、390
37	苯并(b)荧蒽	205-99-2	22.893	252	250、253
38	苯并(k)荧蒽	207-08-9	22.968	252	250、254
39	苯并(a)芘	50-32-8	23.683	252	250、253
40	芘-d12	1520-96-3	23.833	264	260、265
41	茚并(1,2,3-c,d)芘	193-39-5	26.457	276	274、277
42	二苯并(a,h)蒽	50-70-3	26.560	278	276、279
43	苯并(g,h,i)芘	191-24-2	27.153	276	274、277



注：1、萘-d8；2、萘；3、2-氟联苯；4、苊烯；5、苊烯-d10；6、苊；7、芴；8、四氯间二甲苯；9、 α -BHC；10、六氯苯；11、 β -BHC；12、 γ -BHC；13、菲-d10；14、菲；15、蒽；16、 δ -BHC；17、七氯；18、艾氏剂；19、环氧七氯B；20、氧氯丹；21、环氧七氯A；22、荧蒽；23、 α -氯丹；24、芘；25、 γ -氯丹；26、p,p'-DDE；27、对三联苯-d14；28、狄氏剂；29、异狄氏剂；30、p,p'-DDD；31、o,p'-DDT；32、p,p'-DDT；33、苯并(a)蒽；34、屈-d12；35、屈；36、氯菌酸二丁酯；37、苯并(b)荧蒽；38、苯并(k)荧蒽；39、苯并(a)芘；40、芘-d12；41、茚并(1,2,3-c,d)芘；42、二苯并(a,h)蒽；43、苯并(g, h, i)芘。

Figure 1. Total ion current chromatogram using SIM mode**图 1. 选择离子扫描总离子流图**

3. 结果与讨论

3.1. 标准曲线和方法检出限

优化色谱、质谱上机条件后，在 SIM 模式下，根据 1.2.1 配制的标准溶液上机检测，得到的标准曲线回归方程及其线性相关系数见表 2。

Table 2. Linear regression equations, correlation coefficients and method detection limits of 34 compounds
表 2. 34 种目标物线性回归方程、相关系数及检出限 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

	线性回归方程	相关系数	5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标 标准偏差	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标 标准偏差	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
萘	$y = -0.03208 + 0.00593x$	0.9998		0.66	2.1
苊烯	$y = -0.18635 + 0.00889x$	0.9990	0.48	-	1.5
苊	$y = -0.10234 + 0.00695x$	0.9996	0.50		1.6
芴	$y = -0.07918 + 0.00663x$	0.9998	0.40		1.3
α -BHC	$y = -0.00845 + 0.699244x$	0.9995	0.43		1.4
六氯苯	$y = 2.30646 + 9.1709x$	0.9986	0.36		1.1
β -BHC	$y = -0.0043 + 0.000505x$	0.9992	0.44		1.4
γ -BHC	$y = -0.0033 + 0.00062x$	0.9991	0.35		1.1
菲	$y = -0.13485 + 0.00635x$	0.9994	0.49		1.5
蒽	$y = -0.09678 + 0.00486x$	0.9996	0.47	-	1.5
δ -BHC	$y = -0.00585 + 5.3309x$	0.9994	0.43	-	1.4
七氯	$y = -0.00117 + 1.76731x$	0.9990	0.44	-	1.4
艾氏剂	$y = -0.00505 + 3.91096x$	0.9989	0.50	-	1.6
环氧七氯 B	$y = -0.00201 + 1.99174x$	0.9995		0.65	2.0
氯丹	$y = -0.722387 + 8.2407x$	0.9991	-	0.83	2.6
环氧七氯 A	$y = -0.00031989 + 2.983x$	0.9988	0.52		1.6
荧蒽	$y = -0.17863 + 0.00614x$	0.9985		0.56*	1.8
α -氯丹	$y = -0.000311466 + 1.0392x$	0.9986	-	0.68	2.1
芘	$y = -0.2265 + 0.00714x$	0.9984	0.50	-	1.6
γ -氯丹	$y = -0.0021 + 0.00010515x$	0.9994	0.51		1.6
p,p'-DDE	$y = -0.01977 + 0.00138x$	0.9990	0.53		1.7
狄氏剂	$y = -0.00144 + 1.5675x$	0.9992	0.40		1.3
异狄氏剂	$y = -0.00344 + 1.65335x$	0.9996	-	1.02	3.2
p,p'-DDD	$y = -0.2637 + 0.0017x$	0.9986	0.51	-	1.6
o,p'-DDT	$y = -0.00775 + 0.00144x$	0.9987	0.46	-	1.4
p,p'-DDT	$y = -0.02054 + 0.00118x$	0.9991		0.80	2.5
苯并(a)蒽	$y = -0.09063 + 0.0043x$	0.9991	0.48		1.5
屈	$y = -0.0184 + 0.00411x$	0.9981	0.46		1.4
苯并(b)荧蒽	$y = -0.08159 + 0.00472x$	0.9985	-	0.95	3.0
苯并(k)荧蒽	$y = -0.05662 + 0.00556x$	0.9983	0.46		1.4
苯并(a)芘	$y = -0.18451 + 0.00615x$	0.9990		0.80	2.5
茚并(1,2,3-c,d)芘	$y = -0.05972 + 0.00448x$	0.9982	0.45		1.4
二苯并(a,h)蒽	$y = 0.02144 + 0.00229x$	0.9965	0.46		1.4
苯并(g,h,i)芘	$y = 0.04021 + 0.00551x$	0.9954	0.43		1.4

*加标浓度为 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

从各目标物的线性回归方程看，在各自的浓度范围内，线性相关系数均大于 0.995，说明线性较好，可用于定量分析各目标物质浓度。

选取空白土壤样品中加入 5 μg/kg 和 10 μg/kg 两种加标浓度分别进行 7 次平行测定，依据 HJ 168-2020 中方法检出限(MDL)计算方法，得到各目标化合物的检出限，详见表 2。

由表 2 可知，在空白加标浓度为 5 μg/kg 的实验结果中，有 25 个目标化合物的 3~5 倍 MDL 包括了该浓度，即：对于 5 μg/kg 的样品浓度，本文中 34 种目标化合物中，有 73.5% 被分析物样品在 3~5 倍 MDL 范围内，并且 100% 被分析物浓度在 1~10 倍 MDL 中，所有被分析物浓度均没超过 20 倍 MDL，因此可以认为初始加标浓度为 5 μg/kg 是合适的，不在此范围内的其他化合物采用 10 μg/kg 加标浓度实验来计算 MDL，有 8 个目标化合物的 3~5 倍 MDL 包括了该浓度，占比 23.5%，只有荧蒽的 MDL 不在这两个浓度所测定的范围内，可以通过加标 8 μg/kg 浓度检测后，计算出 MDL 为 1.8 μg/kg。从检测结果来看，测定的 MDL 值符合 HJ 168-2020 标准要求，结果有效。因此，该方法检出限为 1.1 μg/kg~3.2 μg/kg。

3.2. 方法的准确度

方法的准确度包括精密度及正确度，本实验选择海南某地区土壤作为基体土壤，通过测定低含量(10 μg/kg)、中含量(10 μg/kg)、高含量(50 μg/kg)基体加标平行测定 7 次，利用基体加标回收率 R、对标准偏差 RSD 分别考察方法的正确度及精密度，详见表 3。

Table 3. Precision and accuracy of the method

表 3. 方法的精密度和正确度

	不同含量基体加标相对标准偏差 RSD 及加标平均回收率 R					
	10 μg/kg		100 μg/kg		500 μg/kg	
	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)
萘	15.3	86.6	5.3	99.9	1.9	69.2
2-氟联苯	21.5	92.3	6.4	60.4	12.2	64.2
苊烯	11.8	84.7	6.6	69.1	0.7	65.4
苊	4.2	79.5	2.0	96.6	1.5	60.4
芴	10.2	105.4	1.6	125.6	1.3	70.4
四氯间二甲苯	11.9	63.0	6.7	61.4	2.2	66.4
α -BHC	6.7	154.1	3.4	98.2	4.7	125.5
六氯苯	11.2	60.4	7.0	62.3	1.0	63.4
β -BHC	22.5	78.3	2.4	89.1	4.1	81.1
γ -BHC	12.2	61.6	4.2	88.2	2.6	72.3
菲	20.8	118.1	2.2	113.7	3.1	93.9
蒽	12.2	100.8	2.5	82.5	5.3	77.5
δ -BHC	13.2	64.5	8.3	80.1	2.7	73.3
七氯	18.5	88.1	4.7	98.7	3.1	87.6
艾氏剂	20.6	71.4	3.3	91.2	2.4	77.0
环氧七氯 B	15.4	84.2	2.2	109.7	1.3	93.2
氯丹	7.1	116.6	4.5	105.4	6.0	101.2

Continued

环氧七氯 A	6.9	75.5	6.3	106.5	6.0	83.4
荧蒽	16.7	110.6	3.0	108.6	2.0	98.7
α -氯丹	7.0	97.2	4.3	110.8	2.5	93.4
芘	12.7	97.7	3.2	105.7	2.2	81.1
γ -氯丹	10.2	80.2	5.7	112.1	1.7	82.9
p,p'-DDE	9.3	90.4	3.8	101.0	2.7	81.7
对三联苯-d14	2.8	105.4	2.0	78.0	4.5	68.8
狄氏剂	8.0	99.6	1.7	112.6	2.3	91.5
异狄氏剂	10.2	104.2	6.5	126.7	2.3	111.9
p,p'-DDD	3.7	111.2	4.2	114.5	1.0	111.0
o,p'-DDT	27.0	85.4	3.9	103.0	5.1	66.1
p,p'-DDT	12.4	71.2	7.1	65.2	7.8	58.0
苯并(a)蒽	5.0	128.9	2.2	109.6	6.2	99.2
屈	10.2	98.2	6.2	113.9	4.5	72.4
苯并(b)荧蒽	9.6	127.5	3.0	106.9	1.6	89.0
苯并(k)荧蒽	8.0	118.5	4.3	93.0	5.1	71.2
苯并(a)芘	9.4	83.8	5.8	81.0	1.4	69.5
茚并(1,2,3-c,d)芘	7.2	76.7	6.0	101.8	1.8	70.1
二苯并(a, h)蒽	10.5	104.4	8.2	88.0	4.2	82.1
苯并(g, h, i)芘	7.2	91.3	5.3	76.2	3.3	65.9

由表3数据可知：低浓度($10 \mu\text{g/kg}$)空白加标样品测定结果的RSD在2.8%~27.0%之间；中浓度($100 \mu\text{g/kg}$)基体加标样品测定结果的RSD在1.6%~8.3%之间；高浓度($500 \mu\text{g/kg}$)基体加标样品测定结果的RSD在0.7%~12.2%之间。PAHs与OCPs均属于半挥发性有机物，标准规范要求半挥发性有机物的精密度实验结果的相对偏差<30%，与表3结果比较，本实验中三种浓度的分析测试结果精密度均满足规范要求，说明该方法精密度良好。

从方法的正确度来看，在空白加标浓度为 $10 \mu\text{g/kg}$ 、基体加标浓度为 $100 \mu\text{g/kg}$ 和 $500 \mu\text{g/kg}$ 时，目标化合物的回收率分别为：60.4%~128.9%、60.4%~126.7%和60.4%~125.5%。半挥发性有机物的基体加标回收率须在60%~160%，本实验的基体加标回收率在60.4%~128.9%，满足标准规范要求，说明本实验方案的正确度良好。

4. 结论

1) 本文建立起一套快速溶剂同时萃取、净化、并同时检测的土壤样品分析方法，以保留时间和特征离子定性，内标法定量。优化后的仪器分析条件为：萃取剂选用正己烷-丙酮(1:1)，萃取温度 90°C ，萃取压力100 bar；柱温箱升温程序为起始温度 80°C 保持1 min，以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 210°C 保持1 min，然后以 $14^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 300°C 保持7 min。

2) 通过测定空白加标样，得到该套分析方法的检出限为 $1.1 \mu\text{g/kg}$ ~ $3.2 \mu\text{g/kg}$ ；通过测定低浓度(10 ppb)空白加标、中等浓度(100 ppb)基体加标、高浓度(500 ppb)基体加标相对标准偏差($n=7$)分别为2.8%~29%、

1.6%~8.3% 和 0.7%~12.2%；基体加标回收率分别为：60.4%~128.9%、60.4%~126.7% 和 60.4%~125.5%，说明整套方法的检出限低、准确度和精密度较好，可用于同时检测土壤中的多环芳烃与有机氯农药。

参考文献

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014, 36(5): 1689-1692.
- [2] 黄何何, 孙倩倩, 刘文菁, 等. 土壤中持续性有机污染物分析技术研究进展[J]. 福建分析测试, 2018, 27(6): 15-24.
- [3] Cabrerizo, A., Dachs, J., Barceló, D. and Jones, K.C. (2012) Influence of Organic Matter Content and Human Activities on the Occurrence of Organic Pollutants in Antarctic Soils, Lichens, Grass, and Mosses. *Environmental Science & Technology*, **46**, 1396-1405. <https://doi.org/10.1021/es203425b>
- [4] 吴维兴. 土壤中多环芳烃污染及其环境行为研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 25(25): 8563-8565.
- [5] 李国文, 吉正元, 杨春涛, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱质谱法测定土壤中 16 种多环芳烃研究[J]. 安全与环境学报, 2019, 19(2): 591-599.
- [6] Yang, G., Guo, X., Ji, H., et al. (2016) Potential Threat of Heavy Metals and PAHs in PM2.5 in Different Urban Functional Areas of Beijing. *Atmospheric Research*, **178-179**, 6-16. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.03.015>
- [7] 尚庆彬, 段永红, 程荣. 中国农业土壤多环芳烃污染现状及来源研究[J]. 山东农业科学, 2019, 51(3): 62-67.
- [8] Moret, S., Amici, S., Bortolomeazzi, R., et al. (1995) Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Water-Based Alcoholic Beverages. *Zeitschrift Fuer Lebensmittel Untersuchung Und Forschung*, **201**, 322-326. <https://doi.org/10.1007/BF01192725>
- [9] Gómez, J., Solar, D.R., Pazos, M., et al. (2006) Applicability of Coriolopsis Rigida for Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Biotechnology Letters*, **28**, 1013-1017. <https://doi.org/10.1007/s10529-006-9039-1>
- [10] Gao, X.S., Xia, J., et al. (2002) Behaviors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Soil. *Chinese Journal of Applied Ecology*, **13**, 501-504.
- [11] 杨代凤, 刘腾飞, 谢修庆, 等. 我国农业土壤中持久性有机氯类农药污染现状分析[J]. 环境与可持续发展, 2017, 42(4): 40-43.