

农田土壤芘污染物高效快速检测方法的研究

娄飞跃, 高璐, 李霞, 武艳芳, 王永丽, 蒋建雄*

(江苏大学生物质能源研究院环境与安全工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 农田中的多环芳烃检测和治理关系到农田土壤环境的质量和居民的粮食安全。以芘为农田多环芳烃代表性污染物, 建立超声萃取-高效液相色谱的农田土壤芘含量的检测方法, 研究表明农田土壤中芘测定的最佳提取方法为 2.00 g 土壤样品, 以二氯甲烷-正己烷 (1:1, V:V) 混合溶剂作为萃取剂, 取 10 mL 萃取溶剂超声法萃取 (50 kHz, 40 min) 两次, 40 °C 氮吹浓缩。结果表明芘标准曲线线性关系良好, 相关系数为 0.999 7, 检出限为 0.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 加标土壤检测, 在芘浓度为 0.1~50 mg/kg, 平均加标回收率为 72.55%~89.66%, 相对标准偏差为 1.68%~4.27%。该方法具有操作简单、耗时少、消耗溶剂量少等优点, 对于提高芘污染土壤样品的检测效率、开展农田芘污染修复和治理研究具有实际意义。

关键词: 超声萃取; 氮吹浓缩; 农田; 土壤; 芘

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 2096-5877(2024)04-0099-06

Determination of Pyrene in Polluted Soil by Combination of Ultrasonic Extraction and High Performance Liquid Chromatography

LOU Feiyue, GAO Lu, LI Xia, WU Yanfang, WANG Yongli, JIANG Jianxiong*

(Biofuels Institute, Environment and Safety Engineering School, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The detection and treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons in farmland are related to the environmental quality of farmland soil and the food security of residents. A method is described for determination of pyrene, a representative pollutant of polycyclic aromatic hydrocarbons in farmland, by high performance liquid chromatography with ultrasonic extraction. The results showed that the optimal extraction method for the determination of pyrene in farmland soil was 2.00 g soil sample, with dichloromethane-n-hexane (1:1, V:V) mixed solvent as the extractant, and 10 mL of extraction solvent was extracted (50 kHz, 40 min) sonically twice and concentrated by nitrogen blowing at 40 °C. The results showed that the linear relationship of the pyrene standard curve was good, the correlation coefficient was 0.9997, and the detection limit was 0.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$. In the range of pyrene concentration of 0.1-50 mg/kg, the average recovery rate of spiked soil was 72.55%-89.66%, and the relative standard deviation was 1.68%-4.27%. This method has the advantages of simple operation, less time-consuming and less solvent consumption, and has practical significance for improving the detection efficiency of pyrene contaminated soil samples and carrying out research on the remediation and treatment of pyrene pollution in farmland.

Key word: Ultrasonic extraction; Nitrogen blowing concentration; Agriculture land; Pyrene

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是有机材料不完全燃烧过程中产生的有机污染物, 许多 PAHs 具有致癌或者共致癌性^[1]。由于其疏水性、耐热性等特性, PAHs 在环境中难以完全自然降解, 其经过迁移与转化, 最终汇集进

入沉积物和土壤中^[2-3]。农田土壤中富集残留的过量 PAHs, 不仅影响土壤质量、降低农作物产量和品质, 更严重的是 PAHs 可以通过食物链富集或直接接触进入人体内, 诱发癌症等多种严重疾病^[4-5]。高分子量的 PAHs 对人类及动植物、微生物毒性更强且更难以被降解^[6]。芘具有 4 个苯环结构的 PAHs, 是典型的高分子量 PAHs, 且与 PAHs 总量有良好的相关性^[7-8], 被列为 16 种 PAHs “优先控制污染物”之一^[9], 是土壤学、生物学和医学 PAHs 环境暴露和监测科学研究中的代表性物质。芘等多环芳烃类污染物的生物毒性与其在环

收稿日期: 2023-03-20

基金项目: 镇江市重点研发计划项目 (SH2022011); 江苏省研究生科研与实践创新项目 (KYCX22_3610)

作者简介: 娄飞跃 (1996-), 男, 在读硕士, 主要从事土壤有机污染物的微生物-植物联合修复治理研究。

通信作者: 蒋建雄, 男, 博士, 研究员, E-mail: jxjiang@ujs.edu.cn

境中的剂量有明确的相关性^[9],因此土壤,尤其是农田土壤中,芘高效快速检测方法的研究是土壤中芘等多环芳烃类物质生物毒性、环境毒理和降解转化等科学研究的重要基础,也是保护农用地土壤环境,保障农产品质量安全、农作物正常生长和土壤生态环境的重要前提。

农田土壤芘等PAHs的科研工作对其检测方法提出了快速高效和高精密度、高准确度的要求。目前,土壤中芘等多环芳烃分析测定以高效液相色谱(HJ 784-2016)和气相色谱(HJ 805-2016)为主^[10-12],土壤芘含量测定的主要步骤包括提取、浓缩、净化再浓缩和检测4个步骤,主要存在测定用时较长、消耗有机试剂量大、需要特制或指定仪器设备等问题,不适用于科研工作中大批量土壤样品的分析检测。针对农田土壤特点,研究在提取条件和浓缩方法上进行了比较和优化,提高测定效率的同时,保障高精密度和高准确度的测定结果,对农田环境监测和污染治理的研究工作都有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

高效液相色谱仪(日本岛津, Prominence LC-20A),恒温水浴锅(金坛中大, KW-1000DC),干式氮吹仪(上海梓桂, ZGDCY-12),数控超声仪(昆山舒美, KQ2200DE),电子分析天平(德国赛多利斯, BSA124S, Max=120 g, d=0.1 mg)。

甲醇(色谱纯)、正己烷(色谱纯)、二氯甲烷(色谱纯)、芘标准溶液(2 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, P141124)与芘(纯度98%)均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 试样的制备

1.2.1 芘污染土壤的制备

芘溶液:称取100.0 mg芘溶解于50 mL甲醇中,配制成浓度为2.0 mg/mL 芘溶液。

供试土壤样品按照土壤环境检测技术规范(HJ 166-2004)^[13]的相关要求采集和保存,样品保

存于洁净的磨口棕色玻璃瓶中,加入相应体积的芘溶液配制成芘含量为1.0 mg/mL 的污染土壤。

1.2.2 芘的提取

取污染土壤样品2.00 g,以二氯甲烷-正己烷(1:1, V:V)混合溶剂作为萃取剂,取10 mL萃取溶剂超声法萃取(50 kHz, 40 min)两次,7 000 r/min离心7 min后合并上清液,氮吹法浓缩(气流3 L/min, 40 $^{\circ}\text{C}$)后定容至1 mL,0.22 μm 无菌滤膜过滤后,样品进行HPLC检测。

1.3 高效液相色谱检测条件

高效液相色谱色谱柱为C18反相色谱柱(4.6 mm \times 250 mm, 3.5 mm),流动相为甲醇:水(90:10, V:V),流速1.0 mL/min,柱温40 $^{\circ}\text{C}$,进样量20 μL 。紫外检测器检测波长为254 nm。

1.4 统计分析

试验数据采用SPSS 13.0软件进行统计分析,每个测定结果均为6次独立实验的平均值,在 α 为5%的水平进行方差分析和Turkey检验,不同字母表示 $P<0.05$ 水平差异显著。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线及方法检出限

用色谱级甲醇按比例稀释芘标准溶液至以下浓度:12.5、50.0、100.0、500.0、1 000.0、2 000.0 $\mu\text{g}/\text{L}$,在1.3条件下进行HPLC测定,以芘的质量浓度为横坐标与其对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ 168-2020)^[14]附录A方法特性指标确定方法中要求计算芘的方法检出限, $\text{MDL}=\text{St}_{(n-1,0.99)}$ 。其中:MDL为方法检出限; S 为7个低质量浓度的石英砂空白加标样品的标准偏差; $t_{(n-1,0.99)}$ 指置信度为99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值; n 为平行分析样品数。芘线性回归方程及其相关系数见表1,结果表明芘标准系列在12.5~2 000.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内线性关系良好,相关系数为0.999 7,检出限为0.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$,测定下限为2.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表1 线性回归方程、相关系数、检出限及测定下限($n=7$)

化合物	t_R/min	线性回归方程	相关系数 r	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	测定下限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
芘	10.505	$Y=74\ 233.89X-53\ 958.14$	0.999 7	0.54	2.16

2.2 不同超声功率与超声时间对土壤芘萃取率的影响

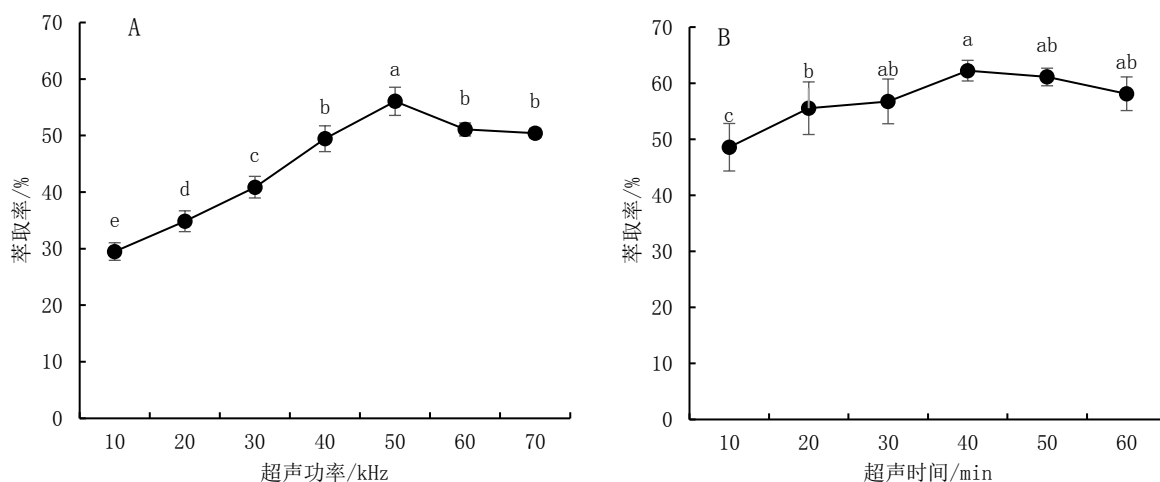
超声提取法功耗低、耗时较短,能够在较低的温度下实现土壤有机物高效萃取,是普遍使用的

土壤PAHs萃取方法之一^[15]。其利用超声波的空化作用、热效应和机械效应加速目标物质的释放、扩散和溶解,从而达到较高的萃取效率^[16],因此超声萃取率受超声功率、超声时间等因素影

响^[17]。车凯等^[18]比较超声萃取、索氏提取与加压流体萃取三种提取方式对土壤芘等PAHs的萃取效率,结果表明超声萃取土壤中芘的回收率高于索氏提取与加压流体萃取,且超声萃取耗时较短,功耗低。研究者对土壤苯并芘等PAHs超声萃取影响因素分析发现超声功率与超声时间有显著影响^[19-20]。

本研究中准确称取2.00 g污染土壤样品于玻璃试管中,分两次加入10 mL二氯甲烷充分摇匀后,以不同超声功率(10、20、30、40、50、60、70 kHz,超声时间为30 min)和不同超声时间(超声功

率为50 kHz,超声时间为10、20、30、40、50、60 min),7 000 r/min离心7 min,尽量收集并合并上清液。浓缩定容至1 mL后,用HPLC方法检测萃取液中芘含量(图1)。结果发现土壤芘的萃取率受到超声功率和超声时间的显著影响,其随超声功率的变化呈现先上升后下降的趋势,当超声功率为50 kHz时达到最大值。超声时间对土壤芘萃取率影响亦有先上升后下降的趋势,但30~60 min超声时间对土壤中芘的萃取率影响不显著,多次重复试验发现超声时间为40 min时,土壤中芘的萃取率较高且重复性最好。



注:不同小写字母表示差异显著($P<0.05$),下同

图1 超声功率(A)与超声时间(B)对土壤中芘萃取率的影响

2.3 不同萃取剂配比对土壤中芘萃取回收率的影响

土壤芘的萃取效率受多种因素影响,通过调整萃取剂类型和极性以及萃取剂与土壤的液固比能够有效提高土壤芘的萃取效率^[21]。Zhai等^[22]研究发现丙酮等极性较高的溶剂对芘等三种4环类多环芳烃的提取率显著高于低极性溶剂正己烷,而二元萃取剂比单一溶剂对多环芳烃的萃取率更高,并认为丙酮:正己烷(1:1, V:V)对大气颗粒物中芘的萃取能力最高,回收率超过120%。胡德华等^[23]比较了6种不同配制方法的土壤污染物萃取剂,比较分析发现随着萃取剂极性的改变,土壤样品中多环芳烃萃取率出现先升高后下降的趋势,其中极性萃取剂的萃取效果二氯甲烷>乙酸乙酯;非极性萃取剂正己烷>石油醚,故确定二氯甲烷-正己烷混合溶剂为土壤芘污染物萃取的最适溶剂。

按不同比例配比正己烷(非极性)和二氯甲烷(极性)为萃取剂,比较不同配比萃取剂对土壤芘

萃取率的影响。设计两种萃取剂体积比配置为:A为二氯甲烷;B为二氯甲烷:正己烷(2:1);C为二氯甲烷:正己烷(1:1);D为二氯甲烷:正己烷(1:2);E为正己烷。采用10 mL萃取剂超声萃取(50 kHz, 40 min)两次,离心后尽量收集并合并上清液,浓缩定容至1 mL后,用HPLC方法检测萃取液中芘含量(图2A)。结果表明随着正己烷比例升高,土壤芘的萃取率呈现先上升后下降的趋势,其中萃取剂C对土壤芘的萃取率最高,达到(72.98±4.54)%,显著高于其他配比萃取剂。二氯甲烷:正己烷(1:1)同时也是目前研究应用较为成熟的土壤多环芳烃类物质萃取剂^[24-25]。

根据以上结果,研究使用料液比(土壤:萃取剂=1:5、1:7.5、1:10、1:12.5、1:15、1:17.5)对土壤芘萃取率的影响(图2B)。结果发现,随着萃取剂的增加,土壤芘萃取效率快速提高,并在料液比为1:10(g:mL)时萃取率趋于饱和,料液比为1:10~1:17.5,土壤芘萃取回收率为85.60%~91.53%,综合有机试剂消耗量及浓缩处理的时间成本等因

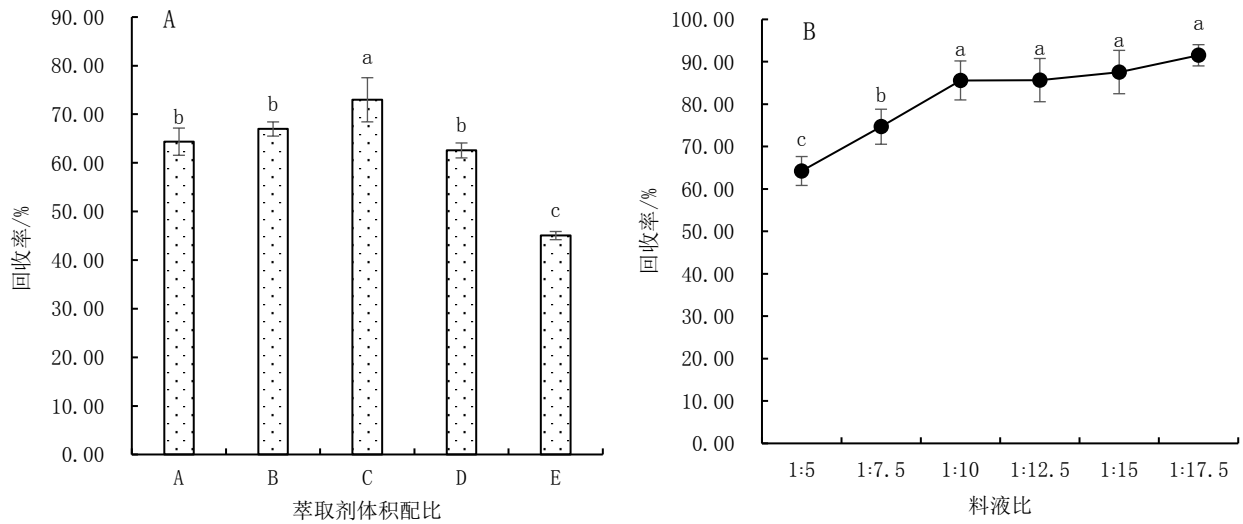


图2 萃取剂体积配比(A)与料液比(B)对芘回收率的影响

素,确定最优萃取剂为二氯甲烷:正己烷(1:1,V:V),料液比为1:10(g:mL)。

2.4 不同浓缩方法对萃取液中芘回收率的影响

浓缩是土壤芘回收测定的另一个重要步骤,本研究中选择了四种浓缩方法,氮吹、50℃水浴^[26]、负压风干与旋转蒸发,分别测定四种方法对芘溶液(2.0 mg/mL)浓缩后的回收率,比较不同浓缩方法对芘的回收率和重复性。

2.4.1 氮吹浓缩法

将含10 mL芘溶液(2.0 mg/mL)试管置于氮吹仪上,在室温下(气流3 L/min)浓缩至约1 mL。

2.4.2 水浴浓缩法

将10 mL芘溶液试管置于恒温水浴锅中,50℃恒温水浴浓缩至约1 mL。

2.4.3 负压风干浓缩法

将10 mL芘溶液置于玻璃平皿中,于通风橱内负压(风速10 m/s)浓缩至约1 mL。

2.4.4 旋转蒸发浓缩法

取10 mL芘溶液置于圆底烧瓶中,用旋转蒸发仪在37℃,转速40 r/min条件下旋蒸至约1 mL。以上方法得到的浓缩液分别定容至1 mL,经0.22 μm有机相滤膜过滤后,用HPLC方法检测其中芘含量(表2)。结果表明,四种浓缩方法芘回收率较低,均低于81%,其中氮吹浓缩法和旋转蒸发浓缩法对溶液中芘回收率显著高于水浴浓缩法和负压风干浓缩法。浓缩方式导致的芘回收损失主要来源于浓缩过程中挥发和器壁黏附作用^[27]。水浴浓缩法主要靠加热促进溶剂挥发,研究表明水浴浓缩法由于操作温度较高且时间超过150 min,导致约53%芘因挥发或黏附等原因无法回收;负

表2 不同浓缩方法对芘回收率的影响

浓缩方法	回收率/%	样品数量/批	时间/min·批 ⁻¹
氮吹法	73.99±1.06b	12	69
水浴法	47.04±1.65d	30	164
负压风干法	58.16±2.61c	8	89
旋转蒸发法	80.70±1.51a	1	45

注:不同小写字母表示不同浓缩方法的回收效率之间存在显著性差异($P<0.05$)

压风干浓缩法回收率较低,分析与器壁接触面积大导致黏附作用和负压引起的溶质挥发因素相关。结合样品浓缩处理时同批次处理样品的数量和时间等因素,选择对氮吹浓缩法进一步优化,提高其对萃取液中芘的回收率。

2.5 不同温度下氮吹浓缩对芘回收率的影响

氮吹浓缩的芘回收率主要与氮吹时的温度相关,温度升高有利于破坏芘与溶剂和器壁之间的吸引力、提高溶剂的挥发效率;但是氮吹温度过高易导致芘挥发损失^[28]。何明江等^[29]研究认为氮吹温度升高会加速PAHs的挥发损失,其中低环PAHs尤其明显,选择20℃为最佳氮吹温度。本研究中各取10 mL芘溶液(2.0 mg/mL)研究不同温度(10、20、30、40、50、60、70℃)下氮吹法浓缩芘的回收率(图3),结果发现萃取液中芘回收率随着氮吹温度升高呈先上升后下降的趋势,在40℃时回收率达到(86.44±1.57)%并显著高于其他氮吹温度。因此最佳氮吹浓缩温度确定为40℃。

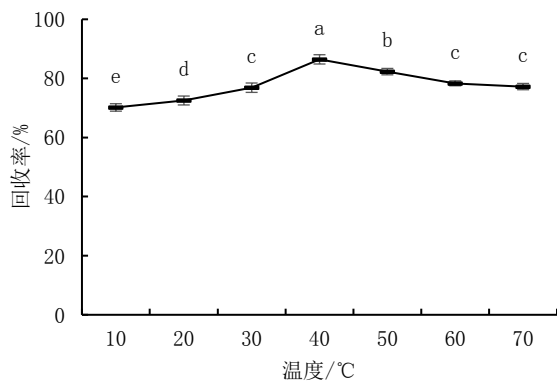


图3 不同温度下氮吹浓缩对芘回收率的影响

2.6 不同加标浓度水平下优化方法对农田土壤芘检测准确度及精密度分析

优化后土壤芘的测定步骤从萃取-浓缩-净化再浓缩-检测优化为萃取-浓缩-检测,土壤样品中芘的提取浓缩时间从国家标准(HJ 784-2016)^[10]16~18 h/样品缩减到3~4 h/批次,且每批次可处理12~24个样品,芘提取浓缩的工作效率提高了12倍以上。另一方面有机萃取剂的使用量从100 mL减少到20 mL,节省了80%。

根据优化试验结果,对2.00 g加标土壤样品进行检测,以二氯甲烷-正己烷(1:1, V:V)混合溶剂作为萃取剂,采用10 mL萃取剂分别用50 kHz超声萃取40 min两次,离心后收集并合并上清液,氮吹法40 °C浓缩至1 mL后,用HPLC进行检测。土壤加标浓度分别为0.1、0.3、0.6、1.0、10.0、50.0 mg/kg,每个处理浓度设6个样品重复,加标回收率及相对标准差分别如表3所示。土壤芘加标回收率为72.55%~89.66%,相对标准偏差为1.68%~4.27%,满足《土壤环境检测技术规范》(HJ 166-2004)^[14]相关质量控制要求,且远小于《土壤和沉积物多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 784-2016)^[10]中土壤芘的相对标准偏差13.0%,说明该方法具有良好的精密度和准确度。

表3 土壤中芘的加标回收率(n=6)

添加浓度/mg·kg ⁻¹	回收率/%	RSD/%
0.1	72.55	1.94
0.3	75.44	1.68
0.6	77.42	4.27
1.0	84.69	2.16
10.0	87.12	1.85
50.0	89.66	2.31

3 结论

经过优化后的农田土壤芘浓度测定方法为:以二氯甲烷-正己烷(1:1, V:V)混合溶剂作为萃取剂,最佳萃取料液比为1:10(g:mL),用50 kHz连续超声萃取40 min两次,离心后收集并合并上清液后,氮吹法40 °C浓缩至1 mL,采用高效液相色谱法进行测定。农田土壤加标回收率为72.55%~89.66%,满足国家标准(HJ 784-2016)的检测质量要求。该方法处理操作简便,与传统土壤多环芳烃检测方法比较,样品提取检测效率高出了12倍以上,有机试剂消耗减少了80%。该方法具有良好的精密度和准确度,适合大批量样品集中处理测定,适用于农田土壤芘的形态和迁移监测、生物环境毒性分析及生物降解过程等科学研究中土壤芘等多环芳烃含量的测定。

参考文献:

- [1] Dat N, Chang M B. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies[J]. Science of the Total Environment, 2017, 609:682-693.
- [2] Jiang Y, Xu X, Yves U J, et al. Status, source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of an industrial city, NW China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 106: 11-18.
- [3] Zhang Y, Guan Y D, Shi Q. Simulating the dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in contaminated soil through composting by COP-Compostmodel[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(4): 3004-3012.
- [4] Yadav K K, Gupta N, Kumar A, et al. Mechanistic understanding and holistic approach of phytoremediation: a review on application and future prospects[J]. Ecological Engineering, 2018, 120: 274-298.
- [5] Li X N, Yao S, Bian Y R, et al. The combination of biochar and plant roots improves soil bacterial adaptation to PAH stress: insights from soil enzymes, microbiome, and metabolome[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 123227.
- [6] 刘沙沙, 付建平, 伍凤姬, 等. 表面活性剂对微黄分支杆菌CP13降解芘特性的影响[J]. 生态环境学报, 2020, 29(3): 596-604.
- [7] Strickland P, Kang D H. Urinary 1-hydroxypyrene and other PAH metabolites as biomarkers of exposure to environmental PAH in air particulate matter[J]. Toxicology Letters, 1999, 108(2/3): 191-199.
- [8] Thangphatthanarungruang J, Chotsuwan C, Siangproh W. A novel and easy-to-construct polymeric l-glutamic acid-modified sensor for urinary 1-hydroxypyrene detection: Human biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons exposure [J]. Talanta, 2023, 253: 123929.
- [9] Drwal E, Rak A, Gregoraszczyk E L. Review: polycyclic aro-

- matic hydrocarbons (PAHs)-action on placental function and health risks in future life of newborns[J]. *Toxicol*, 2019, 411: 133-142.
- [10] 生态环境部. 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法(HJ 784-2016)[S]. 北京: 中国环境保护出版社, 2016.
- [11] 生态环境部. 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法(HJ 805-2016)[S]. 北京: 中国环境保护出版社, 2016.
- [12] 甘泰之, 周映汝, 马超男, 等. 土壤中PAHs的采集预处理及含量分析方法综述[J]. *科技创新导报*, 2014(1): 90.
- [13] 生态环境部. 土壤环境检测技术规范(HJ 166-2004)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [14] 生态环境部. (HJ 168-2020)环境监测分析方法标准制定技术导则[S]. 北京: 中国环境保护出版社, 2016.
- [15] 张晓梅, 张竹青, 黄文鹏. 超声萃取-高效液相色谱法测定土壤中多环芳烃[J]. *环境科学与管理*, 2010, 35(7): 124-127.
- [16] 姜晓坤, 古慧莹, 魏伶俐, 等. 玉竹多糖的微波超声提取及其抗氧化研究[J]. *东北农业科学*, 2020, 45(1): 87-93.
- [17] 黄威, 李倬林, 岳玉兰, 等. 超声辅助法提取刺玫籽油工艺优化[J]. *东北农业科学*, 2016, 41(5): 107-112.
- [18] 车凯, 周慧波, 宫云茜, 等. 超声波萃取-气相色谱质谱法测定土壤中多环芳烃[J]. *河北电力技术*, 2021, 40(4): 10-14.
- [19] 潘峰, 王艺霏, 郑松涛. 超声-索氏提取法提取焦化厂土壤中多环芳烃[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(5): 122-124.
- [20] 张浩, 黄荣浪, 陈旻彦, 等. 超声提取-气相色谱-质谱法对土壤中多种类持久性有机污染物的同时测定[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2022, 48(3): 336-350.
- [21] 华正韬. 土壤和石油烃性质对溶剂萃取法修复石油污染土壤的影响[D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [22] Zhai Y, Li P, Zhu Y, et al. Effects of solvent and time on extraction efficiency of ultrasonic extraction for polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate matter[J]. *Environmental Engineering Science*, 2016, 33(8): 591-600.
- [23] 胡德华, 刘小桐, 闫峻. 超声提取-气相色谱质谱法测定土壤中的多环芳烃[J]. *世界核地质科学*, 2022, 39(3): 578-586.
- [24] 颜常盛, 许鹏, 齐玲, 等. 超声协同GC/MS测定土壤中的多环芳烃[J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(6): 1051-1057.
- [25] 原文婷, 高占啟, 孙成. 土壤中6种氯代多环芳烃测定方法的建立及应用[J]. *环境监控与预警*, 2015, 7(6): 13-17.
- [26] 赖晶晶, 罗丽, 程温莹. 气相色谱/质谱(GC/MS)测定蔬菜中甲基对硫磷农药和咪喃丹的优化[J]. *东北农业科学*, 2008, 33(2): 53-55.
- [27] 刘红. 快速溶剂萃取GC-MS测定土壤中多环芳烃的方法研究[J]. *当代化工研究*, 2021(16): 38-40.
- [28] 许成君, 王芳, 郑凯元, 等. 快速溶剂萃取-水浴氮吹-高效液相色谱法检测土壤16种多环芳烃[J]. *油气田环境保护*, 2022, 32(2): 49-55.
- [29] 何明江, 沈浩然, 查婷, 等. 水稻土中痕量多环芳烃的分析测定方法[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2017, 43(6): 766-774.

(责任编辑: 王 昱)