doi：10.12452/j.fxcsxb.26062201

绿色环境检测

超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱法测定土壤中氯化石蜡

李玉欣[1,2,3]，王嘉莹[4]，孙　瑜[1,3]，周婷婷[4]，李　欣[2,3]，张许文琦[4]，史亚利[1,2,3*]，蔡亚岐[1,2,3]

（1. 国科大杭州高等研究院　环境学院，全省新污染物环境与健康重点实验室，浙江　杭州　310024；2. 中国科学院生态环境研究中心，环境化学与环境毒理全国重点实验室，北京　100085；3. 中国科学院大学，北京　100049；4. 浙江省生态环境科学设计研究院，全省新污染物环境与健康重点实验室，浙江　杭州　310007）

摘　要：该研究基于超声萃取和多层硅胶柱净化的前处理方法，通过优化萃取剂种类、用量和萃取次数，结合超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC-Orbitrap HRMS)，建立了同时分析土壤中短、中、长链氯化石蜡(SCCPs、MCCPs、LCCPs)的方法。土壤样品经二氯甲烷/正己烷超声萃取、多层硅胶柱净化、二氯甲烷/正己烷洗脱浓缩定容后，进行UPLC-Orbitrap HRMS分析。色谱分离采用Hypersil GOLD VANQUISH C_{18}色谱柱，质谱检测采用加热电喷雾离子源(H-ESI)负离子电离模式和全扫描监测模式。结果表明，SCCPs、MCCPs在10~5 000 ng·mL^{-1}、LCCPs在10~1 000 ng·mL^{-1}范围内线性关系良好，相关系数(r^2)均大于0.98。SCCPs、MCCPs、LCCPs的方法检出限(MDL)分别为18.9、19.7、2.06 ng·g^{-1}。在低、中、高3个加标水平下，氯化石蜡(CPs)的加标回收率分别为75.6%~116%、80.5%~99.3%和93.1%~109%，相对标准偏差(RSD)分别为2.2%~9.3%、3.6%~6.5%和1.8%~4.6%。应用该方法对某橡胶企业园区11个土壤样品中的CPs进行检测，SCCPs、MCCPs和LCCPs的检出率均为100%，检出量分别为48.5~2 490 ng·g^{-1}(均值为682 ng·g^{-1})、82.3~4 090 ng·g^{-1}(均值为1 560 ng·g^{-1})和10.7~809 ng·g^{-1}(均值为242 ng·g^{-1})，其中MCCPs为主要污染物，占CPs的62.7%。该方法重现性良好、灵敏度高，能够高效萃取并准确定量土壤中CPs，可为环境监测与风险评估提供方法选择。

关键词：氯化石蜡；土壤；超声萃取；超高效液相色谱-高分辨质谱法

中图分类号：O657.63；X132　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1004-4957(2026)10-2101-09

Determination of Chlorinated Paraffins in Soil by Ultra-high Performance Liquid Chromatography-Electrostatic Field Orbitrap High Resolution Mass Spectrometry

LI Yu-xin[1,2,3]，WANG Jia-ying[4]，SUN Yu[1,3]，ZHOU Ting-ting[4]，LI Xin[2,3]，ZHANG Xu-wen-qi[4]，SHI Ya-li[1,2,3*]，CAI Ya-qi[1,2,3]

(1. Zhejiang Key Laboratory of Environment & Health of New Pollutants，School of Environment，Hangzhou Institute for Advanced Study，University of Chinese Academy of Sciences，Hangzhou　310024，China；2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Toxicology，Research Center for Eco-Environmental Sciences，Chinese Academy of Sciences，Beijing　100085，China；3. University of Chinese Academy of Sciences，Beijing　100049，China；4. Zhejiang Key Laboratory of Environment & Health of New Pollutants，Ecological and Environmental Science and Research Institute of Zhejiang Province，Hangzhou　310007，China)

Abstract：In this study，a method was established for the simultaneous determination of short-，medium-，and long-chain chlorinated paraffins(SCCPs，MCCPs，and LCCPs) in soil using ultra-high performance liquid chromatography-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry (UPLC-Orbitrap HRMS) for highly sensitive detection. The method is based on a pretreatment proce-

收稿日期：2026-06-22；**修回日期：**2026-08-04
基金项目：浙江省生态环境科学设计研究院青年基金项目(2025QN04)；中央引导地方科技发展资金项目(2025ZY01044)
*通讯作者：史亚利，博士，研究员，研究方向：新污染物分析方法和环境行为，E-mail：shiyali@rcees.ac.cn
网络首发日期：2026-08-19

dure involving ultrasonic extraction and multi-layer silica gel column cleanup, coupled with optimization of the extraction solvent type, volume, and extraction frequency. Soil samples were subjected to ultrasonic extraction with a dichloromethane/*n*-hexane mixture, followed by multi-layer silica gel column cleanup, elution with dichloromethane/*n*-hexane, and constant-volume adjustment prior to UPLC-Orbitrap HRMS analysis. The chromatographic separation was performed on a Hypersil GOLD VANQUISH C_{18} column, and mass spectrometric detection was conducted via a heated electrospray ionization (H-ESI) source in the negative ion mode under full-scan acquisition. SCCPs and MCCPs exhibited good linearity over the range between 10-5 000 ng·mL^{-1}, and LCCPs exhibited good linearity over the range between 10-1 000 ng·mL^{-1}, with correlation coefficients (r^2) greater than 0.98. The method detection limits (MDLs) for SCCPs, MCCPs, and LCCPs were 18.9, 19.7, and 2.06 ng·g^{-1}, respectively. The average recoveries of CPs at low, medium, and high spiked concentration levels ranged between 75.6%-116%, 80.5%-99.3%, and 93.1%-109%, with relative standard deviations (RSDs) of 2.2%-9.3%, 3.6%-6.5%, and 1.8%-4.6%, respectively. The developed method was applied to analyze CPs in 11 soil samples collected from a typical rubber industrial park. The detection frequencies of SCCPs, MCCPs, and LCCPs were all 100%, with concentration ranges between 48.5-2 490 ng·g^{-1} (mean 682 ng·g^{-1}), 82.3-4 090 ng·g^{-1} (mean 1 560 ng·g^{-1}), and 10.7-809 ng·g^{-1} (mean 242 ng·g^{-1}), respectively. MCCPs were identified as the predominant congener group, accounting for 62.7% of the total CPs. This method exhibits good reproducibility and high sensitivity, enabling efficient extraction and accurate quantification of CPs in soil, and can serve as a viable analytical option for environmental monitoring and risk assessment.

Key words: chlorinated paraffins (CPs); soil; ultrasonic extraction; ultra-high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (UPLC-HRMS)

氯化石蜡(CPs)是一类由石蜡烃氯化衍生而成的工业化学品，化学通式为$C_mH_{2m+2-n}Cl_n$，氯化度为30%~70%[1]。根据碳链的长度，氯化石蜡通常分为短链氯化石蜡(SCCPs，C_{10-13})、中链氯化石蜡(MCCPs，C_{14-17})和长链氯化石蜡(LCCPs，$C\geqslant_{18}$)[2-3]。CPs因其优异的阻燃性、电绝缘性及价格低廉等特点，被广泛应用于聚氯乙烯(PVC)、橡胶制品等工业生产领域[4]。中国是氯化石蜡生产大国，产量和消费均居世界前列[5]。由于具有生物毒性、生物富集性和迁移性等特征，SCCPs和MCCPs已被列为持久性有机污染物(POPs)，目前已在多种环境介质(大气、水体、土壤)和生物体、人体中检出[6-10]。我国自2024年1月1日起已全面禁止SCCPs的生产、使用、销售和进出口贸易，同时国内外针对MCCPs的管控也在逐步加严。LCCPs的环境健康风险虽然低于SCCPs和MCCPs，但仍具有生物蓄积性和潜在的生物毒性[11]。Zhang等[12]研究发现LCCPs会导致人体心肌细胞衰老，具有潜在的心脏毒性。CPs的环境及健康风险逐渐受到社会各界的广泛关注。

CPs可通过多种途径进入环境，土壤是重要介质之一[13]。研究发现，CPs通过大气沉降、污水灌溉、工业泄漏等途径进入土壤并产生累积，进而对生态环境造成威胁[14]。我国农用地表层土壤、珠江三角洲地区和上海城市地区土壤中已普遍检出CPs[15-17]。土壤基质复杂，且往往含有理化性质跨度大的多种CPs同系物，这对CPs的前处理萃取净化效果和仪器检测灵敏度都提出了极高要求。同时，近年来多数研究主要关注土壤中SCCPs和MCCPs含量，对LCCPs的关注较少，缺乏可同时定量分析SCCPs、MCCPs和LCCPs的方法，极大制约了对土壤中CPs风险的全面准确评估和防控。因此，亟需建立一种前处理简单、高效且能同时准确定量分析土壤中SCCPs、MCCPs和LCCPs的方法。

目前，研究者对CPs的样品前处理方法进行了许多探索。索氏提取虽然提取较完全、目标物损失少，但耗时长、有机溶剂消耗大[18]；加速溶剂萃取耗时短，但设备成本高，且高温易引发高氯代CPs降解，同时共萃取的大量基质干扰物增加了净化负担[19]。超声萃取近年来被广泛用于不同基质中CPs的提取，通过调节萃取溶剂、超声功率与时间，可实现SCCPs、MCCPs和LCCPs的同步高效提取，适用于土壤等复杂基质[20]。相比之下，超声萃取具有操作简单、速度快、成本低等优势，常温下萃取又能有效避免CPs热不稳定组分的降解损失，故本研究选用超声萃取作为前处理萃取方法。在仪器分析方面，目前大多使用气相色谱-质谱联用技术分析SCCPs和MCCPs，但传统的气相色谱-电子捕获负化学离子源质谱在CPs同系物分离和基质干扰排除方面存在局限[21]，且不适用于检测LCCPs这类蒸气压

较低的物质[22]；同时，低分辨质谱的仪器响应和分辨率较低，质量数相似的碎片离子间易相互干扰，影响CPs的准确定量[23]。而全二维气相色谱-飞行时间质谱虽提升了色谱分离效果和质谱分辨率，但仍无法完全克服CPs热不稳定组分的分解和色谱峰重叠问题，且仪器昂贵、数据处理过程繁琐[24]。相较而言，四苯基氯化磷增强的超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱法（UPLC-Orbitrap HRMS）通过添加四苯基氯化磷电离出四苯基磷阳离子（Ph_4P^+），与难电离的CPs分子形成稳定加合离子，可大幅提高质谱电离响应，UPLC的高效分离特性以及Orbitrap的高分辨率和精确质量数，可实现高灵敏度、高选择性的SCCPs、MCCPs和LCCPs同步定量分析[25]。然而，目前尚缺乏利用超声萃取结合UPLC-Orbitrap HRMS联用分析土壤中SCCPs、MCCPs和LCCPs的相关研究。基于此，本研究旨在建立一种超声萃取-超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱分析方法，实现土壤中36种SCCPs、36种MCCPs和27种LCCPs的同时准确分析，为CPs的环境监测与风险评估提供方法选择。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

超高效液相色谱仪（Vanquish Flex UPLC）、高分辨质谱仪（Orbitrap Exploris 240，美国Thermo Fisher公司）；高功率数控超声仪（KQ-800KDE，昆山市超声仪器有限公司）；冷冻干燥机（SCIENTZ-12N/A，宁波新芝生物科技股份有限公司）；鼓风干燥箱（BGZ-246，上海博讯医疗生物仪器有限公司）；氮吹浓缩仪（ND200-2，杭州瑞诚仪器有限公司）；减压平行浓缩仪（Expec 510S，杭州谱育科技发展有限公司）；电子分析天平（ME204E，上海梅特勒-托利多仪器有限公司）；涡旋仪（MX-F，大龙兴创实验仪器有限公司）。

SCCPs标准溶液（C_{10-13}，氯含量为51.5%、55.5%、63%，100 μg/mL）、MCCPs标准溶液（C_{14-17}，氯含量为42%、52%、57%，100 μg/mL）和LCCPs标准溶液（C_{18-20}，氯含量为36%、49%，100 μg/mL）均购自德国Dr. Ehrenstorfer公司；内标$^{13}C_{10}$-1，5，5，6，6，10-六氯癸烷（100 μg/mL）购自Alta Scientific Co.，Ltd.；四苯基氯化膦（美国Sigma-Aldrich公司）；二氯甲烷、正己烷（色谱纯，美国Fisher公司）；超纯水（屈臣氏）；多层硅胶柱（25 g，16.5 mm，北京辉腾科技有限公司）。

1.2　样品采集与前处理

2026年3月在某橡胶企业工厂园区内采集11份表层土壤样品，密封收集于聚乙烯自封袋中，带回实验室冷冻干燥、研磨并过60目筛，用干净的铝箔包裹并保存于干燥通风处。称取1.00 g土壤样品于玻璃离心管中，加入50 ng内标，老化1~2 h。向离心管中加入10 mL二氯甲烷/正己烷（体积比1∶3），50 ℃超声萃取30 min。重复萃取2次，合并上清液，在温和氮气流下浓缩至1~2 mL。分别用50 mL二氯甲烷和50 mL正己烷预淋洗多层硅胶柱，弃去淋洗液，再加入浓缩后的上清液过柱，然后依次用50 mL二氯甲烷和50 mL二氯甲烷/正己烷（1∶3）洗脱硅胶柱并收集洗脱液。溶剂空白和两次柱空白淋洗液中SCCPs、MCCPs和LCCPs均低于方法检出限，净化步骤未引入额外CPs污染且溶剂和用量合适。洗脱液真空浓缩至近干，用1 mL乙腈复溶，涡旋混匀待测。每组实验均设置3个平行样品，用于评估重复性。

1.3　仪器条件

1.3.1　色谱条件　色谱柱：Hypersil GOLD VANQUISH C_{18}色谱柱（100 mm×2.1 mm，1.9 μm，美国Thermo Fisher Scientific公司）；柱温：40 ℃；流速：0.3 mL·min^{-1}；进样量：5 μL；流动相：A相为10 μmol·L^{-1}四苯基氯化磷-甲醇溶液，B相为纯水；梯度洗脱程序：0~2 min，90% B；2~5 min，90%~10% B；5~5.5 min，10%~0% B；5.5~12 min，0% B；12~12.5 min，0%~70% B；12.5~13.5 min，70%~90% B；13.5~15 min，90% B。

1.3.2　质谱条件　离子源：加热电喷雾离子源（H-ESI）；负离子模式喷雾电压：-2 500 V；鞘气流速：35 Arb；辅助气流速：10 Arb；吹扫气流速：0 Arb；离子传输管温度：200 ℃；雾化温度：300 ℃；扫描方式：全扫描；分辨率：120 000；扫描范围：100~1 500 *m/z*；扫描时间：250 ms；RF Lens：60%；AGC Target：5×10^6。

SCCPs、MCCPs和LCCPs的结构式及定量离子质荷比（*m/z*）见表1，质谱检测离子为加合离子[M+Ph_4P]$^+$，其中M表示1个CPs分子（通式为$C_mH_{2m+2-n}Cl_n$）。

表1 SCCPs、MCCPs和LCCPs的结构式及定量离子

Table 1 Structural formulas and quantitative ions of SCCPs, MCCPs, and LCCPs

SCCPs structural formula	Quantitative ion(*m/z*)	MCCPs structural formula	Quantitative ion(*m/z*)	LCCPs structural formula	Quantitative ion(*m/z*)
$C_{10}H_{18}Cl_4$	314.982 7	$C_{14}H_{26}Cl_4$	371.045 3	$C_{18}H_{34}Cl_4$	427.107 9
$C_{10}H_{17}Cl_5$	348.943 7	$C_{14}H_{25}Cl_5$	405.006 3	$C_{18}H_{33}Cl_5$	461.068 9
$C_{10}H_{16}Cl_6$	382.904 8	$C_{14}H_{24}Cl_6$	438.967 4	$C_{18}H_{32}Cl_6$	495.030 0
$C_{10}H_{15}Cl_7$	418.862 8	$C_{14}H_{23}Cl_7$	474.925 4	$C_{18}H_{31}Cl_7$	530.988 0
$C_{10}H_{14}Cl_8$	452.823 9	$C_{14}H_{22}Cl_8$	508.886 5	$C_{18}H_{30}Cl_8$	564.949 1
$C_{10}H_{13}Cl_9$	486.784 9	$C_{14}H_{21}Cl_9$	542.847 5	$C_{18}H_{29}Cl_9$	598.910 1
$C_{10}H_{12}Cl_{10}$	520.745 9	$C_{14}H_{20}Cl_{10}$	576.808 5	$C_{18}H_{28}Cl_{10}$	632.871 1
$C_{10}H_{11}Cl_{11}$	556.704 0	$C_{14}H_{19}Cl_{11}$	612.766 6	$C_{18}H_{27}Cl_{11}$	668.829 2
$C_{10}H_{10}Cl_{12}$	590.665 0	$C_{14}H_{18}Cl_{12}$	646.727 6	$C_{18}H_{26}Cl_{12}$	702.790 2
$C_{11}H_{20}Cl_4$	328.998 4	$C_{15}H_{28}Cl_4$	385.061 0	$C_{19}H_{36}Cl_4$	441.123 6
$C_{11}H_{19}Cl_5$	362.959 4	$C_{15}H_{27}Cl_5$	419.022 0	$C_{19}H_{35}Cl_5$	475.084 6
$C_{11}H_{18}Cl_6$	396.920 4	$C_{15}H_{26}Cl_6$	452.983 0	$C_{19}H_{34}Cl_6$	509.045 6
$C_{11}H_{17}Cl_7$	432.878 5	$C_{15}H_{25}Cl_7$	488.941 1	$C_{19}H_{33}Cl_7$	545.003 7
$C_{11}H_{16}Cl_8$	466.839 5	$C_{15}H_{24}Cl_8$	522.902 1	$C_{19}H_{32}Cl_8$	578.964 7
$C_{11}H_{15}Cl_9$	500.800 6	$C_{15}H_{23}Cl_9$	556.863 2	$C_{19}H_{31}Cl_9$	612.925 8
$C_{11}H_{14}Cl_{10}$	534.761 6	$C_{15}H_{22}Cl_{10}$	590.824 2	$C_{19}H_{30}Cl_{10}$	646.886 8
$C_{11}H_{13}Cl_{11}$	570.719 7	$C_{15}H_{21}Cl_{11}$	626.782 3	$C_{19}H_{29}Cl_{11}$	682.844 9
$C_{11}H_{12}Cl_{12}$	604.680 7	$C_{15}H_{20}Cl_{12}$	660.743 3	$C_{19}H_{28}Cl_{12}$	716.805 9
$C_{12}H_{22}Cl_4$	343.014 0	$C_{16}H_{30}Cl_4$	399.076 6	$C_{20}H_{38}Cl_4$	455.139 2
$C_{12}H_{21}Cl_5$	376.975 0	$C_{16}H_{29}Cl_5$	433.037 6	$C_{20}H_{37}Cl_5$	489.100 2
$C_{12}H_{20}Cl_6$	410.936 1	$C_{16}H_{28}Cl_6$	466.998 7	$C_{20}H_{36}Cl_6$	523.061 3
$C_{12}H_{19}Cl_7$	446.894 1	$C_{16}H_{27}Cl_7$	502.956 7	$C_{20}H_{35}Cl_7$	559.019 3
$C_{12}H_{18}Cl_8$	480.855 2	$C_{16}H_{26}Cl_8$	536.917 8	$C_{20}H_{34}Cl_8$	592.980 4
$C_{12}H_{17}Cl_9$	514.816 2	$C_{16}H_{25}Cl_9$	570.878 8	$C_{20}H_{33}Cl_9$	626.941 4
$C_{12}H_{16}Cl_{10}$	548.777 2	$C_{16}H_{24}Cl_{10}$	604.839 8	$C_{20}H_{32}Cl_{10}$	660.902 4
$C_{12}H_{15}Cl_{11}$	584.735 3	$C_{16}H_{23}Cl_{11}$	640.797 9	$C_{20}H_{31}Cl_{11}$	696.860 5
$C_{12}H_{14}Cl_{12}$	618.696 3	$C_{16}H_{22}Cl_{12}$	674.758 9	$C_{20}H_{30}Cl_{12}$	730.821 5
$C_{13}H_{24}Cl_4$	357.029 7	$C_{17}H_{32}Cl_4$	413.092 3		
$C_{13}H_{23}Cl_5$	390.990 7	$C_{17}H_{31}Cl_5$	447.053 3		
$C_{13}H_{22}Cl_6$	424.951 7	$C_{17}H_{30}Cl_6$	481.014 3		
$C_{13}H_{21}Cl_7$	460.909 8	$C_{17}H_{29}Cl_7$	516.972 4		
$C_{13}H_{20}Cl_8$	494.870 8	$C_{17}H_{28}Cl_8$	550.933 4		
$C_{13}H_{19}Cl_9$	528.831 9	$C_{17}H_{27}Cl_9$	584.894 5		
$C_{13}H_{18}Cl_{10}$	562.792 9	$C_{17}H_{26}Cl_{10}$	618.855 5		
$C_{13}H_{17}Cl_{11}$	598.751 0	$C_{17}H_{25}Cl_{11}$	654.813 6		
$C_{13}H_{16}Cl_{12}$	632.712 0	$C_{17}H_{24}Cl_{12}$	688.774 6		

1.4 质量保证与质量控制

在样品采集与前处理过程中，为防止污染引入，尽可能避免接触与使用塑料或橡胶材质的工具器皿。前处理均在同一通风橱内完成，所有玻璃容器均在使用前分别用二氯甲烷和正己烷润洗3次。每11个样品加1个过程空白样以监测前处理过程中可能引入的污染，过程空白值在计算实际样品浓度时予以扣除。检测时，每12针样品加1~2针甲醇溶液以监测仪器空白。

1.5 数据分析

本研究使用内标法并参照Reth等[26]提出的氯化度和总响应因子的线性曲线法对CPs进行定量。加入50 ng的$^{13}C_{10}$-1，5，5，6，6，10-六氯癸烷内标，分别计算氯含量为51.50%、53.50%、55.50%、59.25%和63.00%的SCCPs标准溶液，氯含量为42.00%、47.00%、52.00%、54.50%和57.00%的MCCPs标准溶液以及氯含量为36.00%、39.25%、42.50%、45.75%和49.00%的LCCPs标准溶液的总相对峰面积Aa、总响应因子Fa与实测氯含量D'，建立SCCPs、MCCPs、LCCPs总响应因子(y)与实测氯含量(x)的线性回归方程，再分别计算土壤样品中CPs的总相对峰面积与实测氯含量，根据回归方程计算样品中CPs的浓度，具体过程如下：

(1)分别计算SCCPs、MCCPs、LCCPs的标准溶液中总相对峰面积Aa和总响应因子Fa：

$$Aa = \sum_{m,n} \frac{A\left(C_mH_{2m+2-n}Cl_n\right)}{A\left(内标\right)} \tag{1}$$

$$Fa = \frac{Aa}{c_s} \tag{2}$$

(2)计算不同氯含量SCCPs、MCCPs、LCCPs标准溶液的实测氯含量D'：

$$D' = \frac{\sum_{m,n} A\left(C_mH_{2m+2-n}Cl_n\right) \times D}{Aa \times A\left(内标\right)} \tag{3}$$

(3)建立标准溶液总响应因子Fa与实测氯含量D'的线性回归方程：

$$Fa = aD' + b \tag{4}$$

(4)计算样品中的氯含量，代入回归方程，得出样品中CPs的总响应因子，样品中CPs浓度由下式计算：

$$c = \frac{Aa \times V}{Fa \times m} \tag{5}$$

式中：Aa为CPs的总相对峰面积；A为$C_mH_{2m+2-n}Cl_n$、内标的峰面积；Fa为总响应因子，单位为mL·ng^{-1}；c_s为标准溶液的质量浓度，100 ng/mL；D为$C_mH_{2m+2-n}Cl_n$的理论氯含量；D'为CPs的实测氯含量；a、b分别为总响应因子Fa与实测氯含量D'的线性回归方程参数；c为实际样品中的CPs浓度；V为定容体积，1 mL；m为土壤称样量，1.00 g。

本研究使用Xcalibur软件采集分析数据，使用Trace Finder软件提取峰面积，使用Microsoft Excel 2016和Origin 2022软件处理数据和作图分析。

2　结果与讨论

2.1　色谱柱的选择

C_8色谱柱因固定相的辛基碳链较短，具有分析速度快、柱压低、避免强疏水物质过度保留等优势；C_{18}色谱柱则因十八烷基链更长，疏水保留能力更强，可与大部分干扰物实现错峰洗脱，抑制离子源内的竞争电离，二者均适用于分离CPs这类疏水性强的复杂混合物。本研究向土壤样品中加入50 ng SCCPs、MCCPs和LCCPs标准溶液，经前处理后比较Poroshell 120 EC-C_8(100 mm×2.1 mm，2.7 μm，美国Agilent公司)和Hypersil GOLD VANQUISH C_{18}(100 mm×2.1 mm，1.9 μm，美国Thermo Fisher Scientific公司)对目标物的响应值，结果见图1。使用Poroshell 120 EC-C_8色谱柱时，SCCPs、MCCPs和LCCPs的响应分别为5.28×10^8、8.19×10^{8}和2.33×10^8，Hypersil GOLD VANQUISH C_{18}色谱柱对目标物的响应更高，分别为5.32×10^8、9.14×10^{8}和2.67×10^8。C_8色谱柱的出峰时间相对较短，但二者峰形相差不大。这可能是由于C_8柱的疏水保留能力较弱使目标物出峰较早，样品中杂质共流出会导致信号波动、响应偏低、重复性欠佳；而C_{18}柱与目标物的疏水匹配度更高，能更好分离不同氯化度及碳链长度的CPs同系物，使离子化效率更高且稳定，响应值及重复性均有所改善。因此，本研究选择Hypersil GOLD VANQUISH C_{18}色谱柱进行分析。

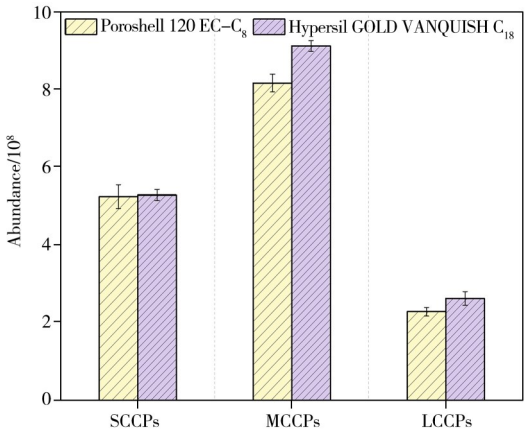

图1　两种色谱柱对土壤样品中CPs的响应

Fig. 1　Responses of two chromatographic columns to CPs in soil

2.2　前处理方法优化

本研究通过优化萃取剂的种类、用量和萃取次数，评估加标量为50 ng的实际土壤样品中目标物的平均回收率和相对标准偏差(RSD)，考察前处理方法的萃取效率和稳定性。每组实验设置3个平行样品。

2.2.1　萃取剂的选择　CPs是碳链长度与氯含量各异的混合物，其分子结构包含非极性的碳链骨架和极性的C—Cl键，因此兼具极性和非极性特征，其极性会随氯原子增加而增强，短碳链、低氯化的CPs

组分更易挥发进入环境中[27]。基于相似相溶原理和对萃取效率、基质干扰等因素的综合考虑，目前常用的萃取剂为正己烷和二氯甲烷[28]。正己烷作为典型的非极性溶剂，对CPs的烷烃骨架亲和力强，能高效溶解低氯化石蜡组分，对复杂基质样品中CPs有较高的萃取效率；二氯甲烷的极性稍强，能更好地溶解高氯化石蜡组分，并有效破坏样品基质与CPs间的作用。因此，本研究对比了正己烷、二氯甲烷/正己烷(1∶1)和二氯甲烷/正己烷(1∶3)3种溶剂对实际土壤样品中CPs的萃取效率，结果见图2。以正己烷为萃取剂时，SCCPs和LCCPs的回收率分别为88.0%和101%，RSD分别为12%和18%，但MCCPs的RSD为91.2%，表明正己烷对MCCPs的萃取稳定性欠佳。可能是由于正己烷极性较弱，萃取效率易受MCCPs氯含量不同或基质影响而波动；以二氯甲烷/正己烷(1∶1)为萃取剂时，CPs的回收率为117%~245%，RSD为31%~78%，提取较完全但稳定性较差。可能是CPs组分复杂且对萃取条件敏感，而该混合溶剂由于极性稍强，对目标物的萃取效率更高，但同时易萃取出干扰物，导致RSD偏高；以二氯甲烷/正己烷(1∶3)为萃取剂时，SCCPs、MCCPs和LCCPs的回收率分别为76.9%、89.6%和92.1%，萃取效率较高，RSD分别为14%、22%和5.9%，与其他两种溶剂相比稳定性更高。该混合溶剂极性适中，既能稳定萃取中、低氯化CPs，又能有效抑制极性杂质的共萃取，从而减小杂质干扰与操作条件波动的负面影响。因此，本研究选择二氯甲烷/正己烷(1∶3)混合溶剂作为萃取剂。

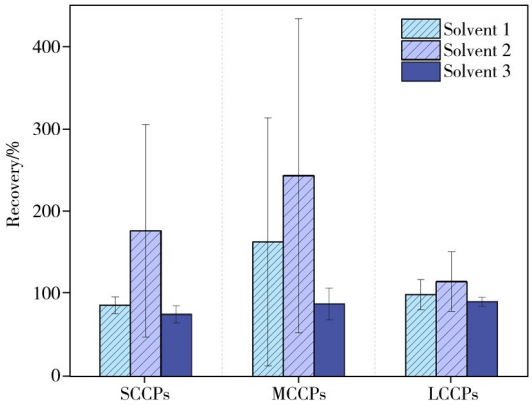

图2 不同萃取剂对CPs萃取效率的影响

Fig. 2 Effects of different extraction solvents on the extraction efficiency of CPs

Solvent 1：*n*-hexane；Solvent 2：dichloromethane/*n*-hexane (1∶1)；Solvent 3：dichloromethane/*n*-hexane(1∶3)

2.2.2 萃取剂体积优化 在固定萃取剂和其他条件的基础上，进一步考察了分两次萃取时不同萃取剂总用量对目标物萃取效率的影响。结果显示，萃取剂体积为5 mL时，SCCPs、MCCPs和LCCPs的回收率分别为91.2%、83.9%和94.7%，RSD分别为38%、14%和18%，整体上稳定性欠佳；萃取剂体积为10 mL时，SCCPs、MCCPs和LCCPs的回收率分别为102%、117%和87.1%，RSD分别为6.6%、8.9%和4.3%，与5 mL相比，回收率升高且稳定性更佳；萃取剂体积为15 mL时，SCCPs、MCCPs和LCCPs的回收率分别为77.7%、114%和101%，RSD分别为11%、51%和8.8%，该条件下SCCPs和MCCPs的回收率略有下降，且对MCCPs萃取的回收率偏差较大。这可能是由于萃取剂体积较大，浓缩时间增加，目标物更易因挥发或操作误差损失，进而影响萃取效率和稳定性。对比发现，萃取剂体积为10 mL时萃取较完全且稳定性最高，因此本研究选择萃取剂体积为10 mL。

2.2.3 萃取次数优化 研究发现，用5 mL和10 mL溶剂萃取2次时目标物的回收率均大于80%，进一步考察了用5 mL和10 mL溶剂分别进行3次萃取时的萃取效率。结果表明，5 mL溶剂萃取3次时SCCPs、MCCPs和LCCPs的回收率分别为108%、111%和93.0%，RSD分别为49%、40%和6.0%，与萃取2次时相比，SCCPs和MCCPs的回收率更高，但重复性和稳定性欠佳。10 mL溶剂萃取3次时，SCCPs、MCCPs和LCCPs的回收率分别为111%、41.1%和110%，RSD分别为48%、4.0%和15%，与萃取2次时相比，SCCPs和LCCPs的回收率有所提升，但SCCPs偏差较大；而MCCPs的回收率明显下降，可能是转移等过程存在操作误差使目标物损失。因此，本研究选用10 mL二氯甲烷/正己烷(1∶3)混合溶剂对CPs进行2次萃取。优化条件下6种代表性CPs同系物的提取离子色谱图见图3。

2.3 线性范围与检出限

本研究建立了SCCPs、MCCPs、LCCPs的总响应因子(y)与实测氯含量(x)之间的线性回归方程，结果表明SCCPs和MCCPs在10~5 000 ng·mL^{-1}、LCCPs在10~1 000 ng·mL^{-1}范围内线性关系良好，相关系数(r^2)均大于0.98。以7份经前处理的平行空白基质中测得的CPs浓度的3倍标准偏差，计算SCCPs、MCCPs、LCCPs的方法检出限(MDL)分别为18.9、19.7、2.06 ng·g^{-1}。其线性方程、相关系数和检出限如表2所示。

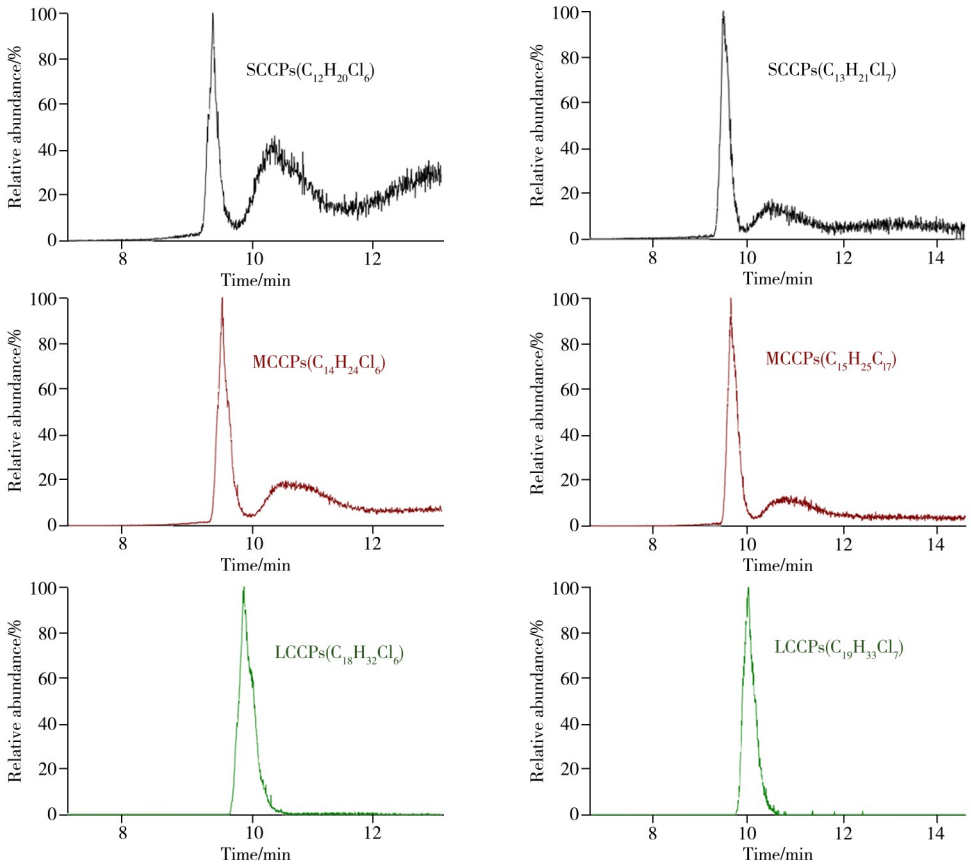

图3　6种代表性CPs同系物的提取离子色谱图

Fig. 3　Extracted ion chromatograms of six representative CP homologues

表2　CPs的线性范围、回归方程、相关系数和方法检出限

Table 2　Linear ranges, regression equations, correlation coefficients(r^2), and method detection limits of CPs

Analyte	Linear range/(ng·mL^{-1})	Regression equation	r^2	MDL/(ng·g^{-1})
SCCPs	10~5 000	y=0. 246 3x−0. 090 2	0. 993	18. 9
MCCPs	10~5 000	y=0. 523 9x−0. 215 8	0. 989	19. 7
LCCPs	10~1 000	y=0. 332 4x−0. 119 1	0. 987	2. 06

2. 4　回收率与基质效应

称取1. 00 g实际土壤样品于玻璃离心管中，SCCPs、MCCPs分别加入低(30 ng)、中(500 ng)、高(5 000 ng)3个浓度的标准溶液及50 ng内标，LCCPs分别加入低(10 ng)、中(100 ng)、高(1 000 ng)3个浓度的标准溶液及50 ng内标，每个加标浓度设置3个平行样品，分别计算SCCPs、MCCPs和LCCPs的平均回收率和RSD。如表3所示，3个加标浓度下CPs的平均回收率分别为75. 6%~116%、80. 5%~99. 3%和93. 1%~109%，RSD分别为2. 2%~9. 3%、3. 6%~6. 5%和1. 8%~4. 6%，表明该方法能够满足CPs定量分析的需求。

进一步评估本研究所建前处理方法的基质效应(ME)，计算公式如下所示：ME=(B_1−B_0)/A×100%。式中，A为纯溶剂中CPs的响应峰面积；B_1为加标土壤中CPs的响应峰面积；B_0为空白土壤样品中CPs的响应峰面积。ME<100%，表示有基质抑制；ME>100%，表示有基质增强；ME=100%，表示无基质效应。ME<50%或>150%时为强基质作用；50%≤ME≤80%或120%≤ME≤150%时为中等基质作用；80%<ME<120%时为弱基质作用[29]。如表3所示，土壤中CPs的基质效应为73. 8%~144%，大部分CPs同系物满足100%≤ME≤120%，表明存在弱基质增强效应，少数低氯化度SCCPs和MCCPs同系物满足80%≤ME≤100%，表明存在弱基质抑制效应。可能是由于基质中有机物的电荷中介作用促进了多数CPs同系物电离，表现为弱基质增强效应；少数SCCPs和MCCPs更易受到基质中盐类、极性杂质等竞争电离的影响而表现为弱基质抑制效应[30]。为减小基质效应引起的定量误差，本研究采用内标法定量，前处理时选用极性合适的溶剂以提高萃取净化过程的稳定性，减少共萃取杂质，从源头降低基质效应；同时进一

步优化色谱条件，选用响应值更高、更稳定的C_{18}色谱柱，使CPs与干扰基质错峰流出，降低离子源内电离竞争。

表3 土壤中CPs的加标回收率和基质效应(n=3)

Table 3 Spiked recoveries and matrix effect(ME) of CPs in soil(n=3)

Analyte	Spiked 30 ng		Spiked 500 ng		Spiked 5 000 ng		ME/%
	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	
SCCPs	75.6	9.3	88.5	6.5	96.4	4.6	73.8~117
MCCPs	86.9	2.2	80.5	3.8	93.1	3.3	87.2~122
LCCPs	116	8.2	99.3	3.6	109	1.8	110~144

LCCPs were spiked at 10, 100, and 1 000 ng

2.5 方法应用

将所建方法用于土壤样品中CPs分析，结果见表4。SCCPs、MCCPs和LCCPs均100%检出，表明CPs在研究区域土壤中普遍存在，检出量分别为48.5~2 490 ng·g^{-1}(均值为682 ng·g^{-1})、82.3~4 090 ng·g^{-1}(均值为1 560 ng·g^{-1})和10.7~809 ng·g^{-1}(均值为242 ng·g^{-1})，中位值分别为153、595、59.2 ng·g^{-1}。该结果远高于英国、挪威等远郊地区和北极地区土壤中的SCCPs浓度[31-32]，略高于我国农用地土壤中SCCPs和MCCPs浓度[15]。原因在于这些地区多为非工业化区域，缺少CPs排放源，而本研究区域因工业活动影响，CPs负荷相对较高。但本研究结果略低于华南地区、台州地区受电子垃圾拆解影响的土壤中CPs浓度[33-34]，远低于CPs生产厂区浓度[35]，可能是因为这些地区存在高强度CPs生产源或点面复合污染源，致使土壤中CPs浓度水平较高。此外，SCCPs、MCCPs和LCCPs在总CPs中的占比分别为27.5%、62.7%和9.80%，MCCPs浓度占比最高，这与近年来多项CPs研究结果一致[36-38]，说明国内工业生产中MCCPs应用较多，应进一步关注。

表4 土壤样品中CPs的检出情况(ng·g^{-1})

Table 4 Analytical results of CPs in soil samples(ng·g^{-1})

Analyte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	在CPs中占比/%
SCCPs	128	72.6	2 260	655	1 350	118	2 490	167	48.5	153	59.5	27.5
MCCPs	991	305	3 890	4 090	3 310	205	3 250	271	82.3	595	109	62.7
LCCPs	40.5	38.6	809	244	718	47.5	620	59.4	10.7	59.2	15.5	9.80

3 结 论

本研究优化并建立了一种超声萃取-超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱分析土壤中CPs的方法，优化后的前处理过程操作简便，萃取净化完全，提升了方法的准确性和稳定性，方法融合UHPLC的高分离度和HRMS的精确质量数测定，可对土壤中CPs同系物进行准确定性和定量。该方法线性关系良好，检出限、回收率及RSD均满足定量分析需求，已用于实际土壤样品分析，可为复杂土壤基质中CPs的检测与风险评估提供方法选择。

参考文献：

[1] Feo M L, Eljarrat E, Barceló D. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2009**, 28(6): 778-791.

[2] Reth M, Oehme M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, 378(7): 1741-1747.

[3] van Mourik L M, Gaus C, Leonards P E G, de Boer J. *Chemosphere*, **2016**, 155: 415-428.

[4] Choo G, Ekpe O D, Park K W, Chung D, Lee J, Oh J E. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 803: 150137.

[5] Wu H Z. *Chlor-Alkali Ind.* (吴红忠. 氯碱工业), **2019**, 55(10): 23-26.

[6] Rubirola A, Santos F J, Boleda M R, Galceran M T. *Clean: Soil Air Water*, **2018**, 46(2): 1600151.

[7] Wu Y, Gao S T, Ji B J, Liu Z Y, Zeng X Y, Yu Z Q. *Environ. Pollut.*, **2020**, 265: 114181.

[8] Li T, Wan Y, Gao S X, Wang B L, Hu J Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(6): 3346-3354.

[9] Xia D, Gao L R, Zheng M H, Li J G, Zhang L, Wu Y N, Qiao L, Tian Q C, Huang H T, Liu W B, Su G J, Liu G R. *Environ. Int.*, **2017**, 103: 1-7.

[10] Huang Y, Qing X, Jiang G, Chen L, He Q, Meng X Z, Gao B. *Chemosphere*, **2019**, 236: 124317.

[11] Chen Z, Cheng Z, Liu P, Pan X. *Curr. Pollut. Rep.*, **2024**, 10(2): 127-138.

[12] Zhang R, Zhang M, Wang G, Wu D, Kong Y, Deng H, Li J, Lan H, Wu M. *J. Environ. Manage.*, **2025**, 375: 124166.

[13] Wei G L，Liang X L，Li D Q，Zhuo M N，Zhang S Y，Huang Q X，Liao Y S，Xie Z Y，Guo T L，Yuan Z J. *Environ. Int.*，**2016**，92/93：373-387.
[14] Sijm D，Sinnige T L. *Chemosphere*，**1995**，31(11)：4427-4435.
[15] Aamir M，Yin S，Zhou Y，Xu C，Liu K，Liu W. *Environ. Pollut.*，**2019**，245：789-798.
[16] Wang Y，Li J，Cheng Z，Li Q，Pan X，Zhang R，Liu D，Luo C，Liu X，Katsoyiannis A，Zhang G. *Environ. Sci. Technol.*，**2013**，47(6)：2679-2687.
[17] Wang X T，Wang X K，Zhang Y，Chen L，Sun Y F，Li M，Wu M H. *Sci. Total Environ.*，**2014**，490：144-152.
[18] van Mourik L M，Leonards P E G，Gaus C，de Boer J. *Chemosphere*，**2015**，136：259-272.
[19] Ma W W，Zheng X J，Liu R Y，Luo Y W，Guo Y，Wang X W. *J. Food Saf. Qual.*（马薇薇，郑晓娇，刘荣艳，罗岳伟，郭瑜，王晓闻. 食品安全质量检测学报），**2023**，14(20)：279-286.
[20] Zhang B B. *Contamination Characteristics，Leaching Behavior，and Ecological Risk Assessment of SCCPs and MCCPs in Soils from Typical Agricultural，Industrial，and Ecological Demonstration Areas in Shanghai.* Shanghai：Donghua University(张贝贝. 上海市典型农业、工业及生态示范区土壤中短链及中链氯化石蜡的污染特征、渗透行为及生态风险评价. 上海：东华大学)，2022.
[21] Zhang P X，Gao L R，Song S J，Qiao L，Xu C，Huang D，Wang S，Jiang S J，Zheng M H. *Environ. Sci.*（张佩萱，高丽荣，宋世杰，乔林，徐驰，黄帝，王爽，蒋思静，郑明辉. 环境科学），**2021**，42(3)：1131-1140.
[22] Hu Y，Sui X，Song F，Li Y，Li K，Chen Z，Yang F，Chen X，Zhang Y，Wang X，Liu Q，Li C，Zou B，Chen X，Wang J，Liu P. *Nat Commun.*，**2021**，12(1)：2581.
[23] Gao Y，Zhang H，Chen J，Zhang Q，Tian Y，Qi P，Yu Z. *Anal. Chim. Acta*，**2011**，703(2)：187-193.
[24] Xia D，Vaye O，Lu R，Sun Y. *Sci. Total Environ.*，**2021**，769：144701.
[25] Sun Y B，Tang S，Cui H Y，Wang C，Yan H，Hu J Y，Wan Y. *Anal. Chem.*，**2022**，94(41)：14195-14204.
[26] Reth M，Zencak Z，Oehme M. *J. Chromatogr. A*，**2005**，1081(2)：225-231.
[27] South L，Saini A，Harner T，Niu S，Parnis J M，Mastin J. *Sci. Total Environ.*，**2022**，843：15709.
[28] Tomasko J，Parizek O，Pulkrabova J. *Environ. Pollut.*，**2023**，333：122065.
[29] Liu M F，Wang M，Zhao A，Zhu L，Wang C，Wei C，Liu W，Xu J Z. *Chin. J. Chromatogr.*（刘孟飞，王美，赵昂，朱琳，王椿，魏超，刘微，徐建中. 色谱），**2023**，41(1)：58-65.
[30] Xiang P，Shen M，Zhuo X Y. *J. Instrum. Anal.*（向平，沈敏，卓先义. 分析测试学报），**2009**，28(6)：753-756.
[31] Halse A K，Schlabach M，Schuster J K，Jones K C，Steinnes E，Breivik K. *Environ. Pollut.*，**2015**，196：21-28.
[32] Li Y，Hou X，Chen W，Liu J，Zhou Q，Schnoor J L，Jiang G. *Environ. Sci. Technol.*，**2019**，53(12)：6765-6772.
[33] Wu Y，Zeng X，Gao S，Liang Y，Liang Q，Yu Z. *Environ. Pollut.*，**2024**，361：124843.
[34] Xu C，Zhang Q，Gao L，Zheng M，Qiao L，Cui L，Wang R，Cheng J. *Sci. Total Environ.*，**2019**，649：821-828.
[35] Xu J，Gao Y，Zhang H，Zhan F，Chen J. *Environ. Sci. Technol.*，**2016**，50(23)：12759-12766.
[36] Wu Y，Wu J，Tan H，Song Q，Zhang J，Zhong X，Zhou J，Wu W，Cai X，Zhang W，Liu X. *Environ. Pollut.*，**2020**，262：114328.
[37] Chen M Y，Luo X J，Zhang X L，He M J，Chen S J，Mai B X. *Environ. Sci. Technol.*，**2011**，45(23)：9936-9943.
[38] Zeng L，Lam J C W，Wang Y，Jiang G，Lam P K S. *Environ. Sci. Technol.*，**2015**，49(19)：11348-11355.

（责任编辑：丁　岩）