超高效液相色谱 – 三重四极杆串联质谱仪测定植物样品中 PFOS · PFOA

程燕¹,汤婕^{2*},何前锋¹,李婷婷²,马扬旸²,鲍广灵²

(1. 合肥市环境监测中心站,安徽合肥 230036;2. 安徽农业大学资源与环境学院,安徽合肥 230031)

摘要 [目的]研究运用超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪测定植物样品中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的可行性。 [方法]建立了一种 SPE 净化,超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪 UPLC/MS/MS 方法测定植物(绿萝)根、茎和叶中 PFOS 和 PFOA 残留量,并优化了质谱条件和前处理方式,保留时间分别为2.26 和2.17 min。[结果]采用碳酸钠(Na₂CO₃)、四丁基硫酸氢铵 (TBAHS)、甲基叔丁基醚(MTBE)作为提取试剂,HLB 小柱净化后 PFOS 在绿萝根、茎、叶中的加标回收率为46.53%~77.35%,变异系 数为5.63%~18.52%;PFOA 在绿萝根、茎、叶中的加标回收率为59.01%~100.46%,变异系数为2.85%~30.06%,检出限分别为 26.90×10⁻⁴和3.09×10⁻⁴ ng,相关系数均大于0.998。[结论]超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪测定植物样品中 PFOS 和 PFOA 满足化合物残留分析要求。

关键词 液质联用;全氟辛烷磺酸(PFOS);全氟辛酸(PFOA);残留分析;绿萝 中图分类号 S181;X830.2 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)32-0071-04

Simultaneous Residue Analysis Method of PFOS and PFOA in *Epipremnum aureum* by SPE-Ultra Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

CHENG Yan¹, TANG Jie²*, HE Qian-feng¹ et al (1. Hefei Municipal Environmental Monitoring Central Station, Hefei, Anhui 230036; 2. School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei, Anhui 230031)

Abstract [Objective] The study aimed to researched the residue analysis method of PFOS and PFOA using HPLC- MS/MS in plant samples. [Method] PFOS and PFOA residue analysis method by SPE -ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC/MS/MS) of in *Epipremnum aureum* was established. Analysis and determination conditions were optimized, the retention time of PFOS and PFOA is 2.26, 2.17 min. [Result] The experimental results showed that recoveries of PFOS and PFOA were in the range of 46.53% – 77.35% and 59.01% – 100.46% respectively. The coefficients of variation were 5.63% – 18.52% and 2.85% – 30.06% respectively. Minimum detectable mass fraction of PFOS and PFOA were 26.90 × 10⁻⁴ ng and 3.09 × 10⁻⁴ ng, correlation coefficient is greater than 0.998. [Conclusion] Results showed that the developed method can be applied to analyze PFOS and PFOA in *Epipremnum aureum*.

Key words UPLC/MS/MS; PFOS; PFOA; Residue analysis; Epipremnum aureum

全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)是全氟化合 物(PFASs)家族中的代表型化合物,具有高化学稳定性、高表 面活性和高热稳定性,疏水、疏油性能优良,是一种具有环境 持久性和生物蓄积性的有毒化合物^[1]。研究表明,在水^[2]、 土壤^[3]、大气^[4]等环境介质中广泛存在。2009年,在日内瓦 召开的第四次缔约方大会上将其列入《关于持久性有机污染 物的斯德哥尔摩公约》^[5]。作为新型持久性有机物污染物, 建立其在植物体内残留分析方法尤为重要,而目前关于植物 样品中 PFASs 残留分析方法研究较少^[6]。常见 PFOS 和 PFOA 的残留分析前处理包括液 - 液萃取(LLE)^[7]、超声萃 取(USE)^[8]、微波萃取(MAE)^[9]、索式抽提(SE)^[10]、固相萃 取(SPE)^[11]、固相微萃取(SPME)^[12]、快速溶剂萃取 (ASE)^[13]、衍生化技术^[14]等,分析仪器主要包括高效液相色 谱-质谱(HPLC-MS)^[15-16]、高效液相色谱-串联质谱 (HPLC - MS/MS&LC - MS/MS)^[17-18]、高效液相色谱 (HPLC)^[19]、气质联用仪(GC - PCI - MS)^[20-21]等。笔者综 合分析不同方法的优点,比较不同提取溶剂的提取效果,建 立了一套高效液相色谱 - 串联质谱检测植物样品中 PFOS 和 PFOA 残留量的分析方法,旨在为扩展 PFOA 和 PFOS 的分 析、测定与监督手段提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 超高效液相色谱串联四级杆:AcquityTM UPLC/XevoTM(美国 WATERS);质谱仪:TQMS 型质谱仪(美国 WATERS)。PFOS(10 mg,98.0%,德国 Dr)、PFOA(0.1 g, 99.9%,Fluka)、¹³ C - PFOS(MPFOS 5 × 10⁻⁶ g/mL 德国 Dr)、¹³C - PFOA(MPFOA 5 × 10⁻⁶ g/mL德国 Dr)均购自 Sigma - Aldrich 公司;甲醇(色谱纯美国 TEDIA 公司),纯水(M illi - Q 公司),碳酸钠(分析纯、上海国药集团),乙酸铵(优级纯,天津市光复科技发展有限公司),PP 滤膜(13 mm,0.22 μm)(上海安谱),甲基叔丁基醚(MTBE)(色谱纯,美国天地),四丁基硫酸氢铵(TBAHS)(25 g,98%,上海阿拉丁)固 相萃取柱:Oasis[®] HLB 6cc。

1.2 色谱质谱条件

1.2.1 超高效液相色谱(UPLC)条件。色谱柱:Acquity UP-LCTM BEH C₁₈柱(50.0 mm×2.1 mm,1.7 m);柱温:40℃;进 样量:10 μL;流动相 A:5 mmol/L 乙酸铵溶液;流动相 B:甲 醇。梯度洗脱条件见表1。

1.2.2 串联质谱(MS/MS)条件。离子化模式:ESI-;毛细管 电压:0.60 kV;源温度:150 ℃;雾化气温度:500 ℃;雾化气 流速:1000 L/h;锥孔气流速:10 L/h;MS1低/高端分辨率: 2.80/14.70;MS2 低/高端分辨率:3.00/14.18;MS1/MS2 离子能 量:0.6/0.7;碰撞气流速:0.15 mL/min;二级锥孔电压:3.0 V; 碰撞室进/出口电压:30.0/30.0;多反应监测参数见表2。

基金项目 安徽农业大学2016年省级大学生创新创业训练计划项目。 作者简介 程燕(1980-),女,安徽桐城人,工程师,硕士,从事环境监 测工作。*通讯作者,讲师,博士,从事环境工程教学工作。 收稿日期 2016-08-31

Tab.1 Optimized stepwise gradient eluting conditions in HPLC/MS/

MS in Eningenerum augur

	nio in Epipiciana	m un cum		
序号	时间 Time min	流速 Flow rate mL/min	流动相 A Mobile phase A//%	流动相 B Mobile phase B//%
1	_	0.400	90.0	10.0
2	0.20	0.400	90.0	10.0
3	1.00	0.400	20.0	80.0
4	3.00	0.400	2.0	98.0
5	3.80	0.400	2.0	98.0
6	4.00	0.400	90.0	10.0
7	5.00	0.400	90.0	10.0

1.3 试验方法 植物样品添加回收试验中采用了 2 种提取 方式进行了对比,分别将绿萝的根、茎、叶冷冻干燥 24 h 后, 取样研磨,分别添加 PFOA 和 PFOS 混合标准工作液,使得添 加浓度为 0.05、0.10 和 0.50 mg/kg,用 100 mL 聚丙烯(PP) 离心管称取 0.50 g 样品。提取方法 1:加入 2 mL 0.25 mol/L Na₂CO₃ 溶液,1 mL 0.50 mol/L TBAHS 溶液和5 mL MTBE 溶 液,将离心管在 40 ℃水浴中超声 20 min 后,以 4 000 r/min 离心 30 min。提取 方法 2:加入 2 mL 饱和 NaCl 溶液,5 mL甲醇溶液,将离心管在40 ℃水浴中超声30 min 后,以 4 000 r/min离心 20 min。

表 2 多反应监测参数 Tab.2 Parameters of multiple reaction monitoring

化合物名称 Compounds PFOA		质荷比//m/z		锥孔电压 Cone voltage///V	碰撞能量 Collision energy//V	保留时间 Retention time//min
	母离子 Monitoring ion	定量离子 Quantitative ion	定性离子 Qualitative ion			
PFOA	412.90	168.96	218.99	14	18;18	2.17
PFOS	498.84	79.94	98.90	58	36;44	2.26
MPFOA	421.00	_	376.00	16	10	2.17
MPFOS	503.00	—	80.00	50	48	2.26

将上述方法提取上清液移入另一离心管中,样品分别再 萃取2次,合并2次离心液(约14 mL),提取液采用氮吹仪缓 缓吹干,并用甲醇-水混合液(1:1,V/V)定容至1 mL,加载 到 HLB 柱上。HLB 柱预先用1 mL 甲醇、1 mL 超纯水顺序进 行活化。通过真空装置保持混合液过柱流速为2 滴/s。待 混合液完全过柱后,继续保持 HLB 柱在真空下干燥20 min, 弃去过柱后混合液,用1 mL 甲醇洗脱 HLB 柱,并用5 mL离 心管收集甲醇洗脱液。将收集甲醇洗脱液的离心管在氮吹 仪下缓缓吹干,并用甲醇 - 水混合液(1:1,V/V)定容至1 mL,在涡旋混匀器上混匀后,过0.22 μm PP 膜,移入2 mL 液 相自动进样小瓶中,样品瓶中添加0.040 mg/L 内标 MPFOS 和 MPFOA 混标溶液 50 μL,内标最终浓度为0.002 mg/L,待 测。设置2 个空白样品(基质空白和基质添加空白)。

为避免高背景值引入和消除系统污染,样品配制及处理 所用器皿均为聚丙烯材料,禁止使用玻璃器皿,色谱系统采 用全 PEEK 或不锈钢材质管路。

1.4 数据处理与分析 由于超高效液相色谱 – 串联质谱法 受基质效应影响较大,故采用基质匹配标液进行内标法定 量。内标法(Internal Standard Method)是色谱分析中一种比 较准确的定量方法,因此采用内标法对 PFOS 和 PFOA 进行 定量。

$$f = \frac{A_s/m_s}{A_i/m_i} \tag{1}$$

式中,f为校正因子; A_i 和 A_i 分别为内标物和待测化合物的 峰面积和峰高; m_i 和 m_i 分别为加入内标物和待测化合物 的量。

$$R = \frac{C_i - C_0}{S_i} \times 100\%$$
 (2)

式中,R为加标回收率;Ci为加标试样测定值;Co为空白试样

测定;S_i为加标量。

$$CV = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n=3} (C_i - \bar{c})^2}}{c} \times 100\%$$
(3)

式中,CV为变异系数; C_i 为第i次试样测定值; \overline{c} 为i次试样 测定均值;n为测定次数。

该试验图表绘制及数据分析采用 Origin Lab 公司 OriginPro 8.5 英文版、Excel 2007 及 SPSS 21.0 完成。

2 结果与分析

2.1 UHPLC - MS/MS 质谱条件参数优化 根据 PFOS、 PFOA 的结构特征,选择负离子模式。在前期研究^[22]的基础 上,采用流动注射的方式,以10 μL/min速率将 PFOS、PFOA 1×10⁻⁷g/mL 混合标准工作溶液注入离子源中,在多级反应 监测(MRM)模式下对 PFOS、PFOA 分别进行一级质谱分析 (Q1 扫描),选取相应的母离子峰,在母离子全扫描时确定 PFOS 的母离子 m/z为498.84, PFOA 的母离子 m/z为 412.90。对其子离子进行二级质谱分析(Q2 扫描),并从中选 取 2 个子离子组成离子对,接着以 MRM 模式进行采集时间、 锥孔电压、碰撞能量等参数优化,使离子对的丰度影响最大。

分别以甲醇和5 mmol/L 乙酸铵溶液的不同配比作为流 动相体系,对 PFOS、PFOA 分离的效果进行研究,结果表明: 甲醇与乙酸铵溶液的梯度洗脱使得 PFOS 和 PFOA 的分离 度、峰形较佳,100% 甲醇作为洗脱液杂质峰增加,峰型差,因 此加入乙酸铵有利于改善峰型。该试验以甲醇 - 乙酸铵溶 液为流动相,并采用梯度洗脱方法,优化了液相色谱条件,达 到最佳的分辨率和最高的灵敏度。

2.2标准曲线和检出限 准确称取(吸取)一定量的 PFOA、 PFOS标准品,甲醇-水混合液(1:1,*V/V*)定容,分别配制0. 5、5.0、20.0、50.0、100.0、200.0 μg/L PFOA;20.0、50.0、100. 0、250.0、400.0、500.0 μg/L PFOS 标准工作溶液。进样前, 样品瓶中添加0.040 mg/L内标 MPFOS 和 MPFOA 混标溶液 50 μL,内标最终浓度为 0.002 mg/L,待测,每次测定样品前 均需重新做标准曲线。采用内标法绘制标准曲线,标准曲线 方程及相关系数等参数见表 3。

2.3 精密度和准确度 根据"1.3"完成绿萝根、茎、叶中 PFOS和PFOA的添加回收试验,加标回收率及变异系数结 果列于表4,PFOS和PFOA在基质中空白样品和添加样品定 量离子色谱见图1。结果表明:PFOS和PFOA保留时间分别 为2.26和2.17 min。 表 3 基质中 PFOS 和 PFOA 标准曲线及相关参数 Table 3 Calibration data, LOD of PFOS and PFOA

化合物名称 Compounds	线性范围 Range µg/L	回归方程 Regression equation	相关系数 (r ²) Correlation coefficient	检出限 Detection limit ×10 ⁻⁴ ng
PFOA	$0.5\sim\!200.0$	$y = 0.806\ 2x + 1.651\ 8$	0.9996	26.90
PFOS	20.0 ~ 500.0	$y = 0.722 \ 6x - 3.293 \ 6$	0.998 1	3.09

由表4可知,提取方法1满足残留分析要求,方法2不满足,离子对试剂TBAHS在提取过程起到关键作用。

	衣 4	PFOA 和 PFO	05 在球罗中	涂加凹收试短线	i = 3	
Table 4	Rec	overies of PF	OA and PFO	S in <i>Epipremnu</i>	m aureum (n = 3)

山人屿石山	相由于注	添加浓度	根 F	Root	茎S	tem	叶 L	eaf
化合物名称 Compounds PFOS PFOA	提取力法 Method	Fortified concentration mg/kg	空白 Matrix//mg/kg	加标回收率 Recovery//%	空白 Matrix//mg/kg	加标回收率 Recovery//%	空白 Matrix//mg/kg	加标回收率 Recovery//%
PFOS	1	0.05	0.067 4	46.53 ± 18.52	0.044 8	57.37 ± 14.27	0.058 0	57.53 ±9.89
		0.10		74.77 ± 15.75		67.59 ± 9.65		72.69 ± 12.68
		0.50		68.27 ± 11.92		74.32 ± 7.29		77.35 ± 5.63
	2	0.05	0.011 0	ND	0.011 2	ND	ND	ND
		0.10		15.16 ±1.61		13.47 ± 6.54		18.16 ± 10.07
		0.50		5.65 ± 7.95		5.62 ± 1.09		5.98 ±11.97
PFOA	1	0.05	0.004 3	59.01 ± 6.29	0.005 3	63.74 ± 5.25	0.003 0	69.51 ±7.75
		0.10		90.18 ± 26.59		100.46 ± 30.06		72.84 ± 16.85
		0.50		72.34 ± 2.85		73.74 ± 4.54		76.46 ± 3.67
	2	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		0.10		ND		ND		ND
		0.50		30.71 ± 15.34		27.25 ±27.63		30.95 ± 11.79

注:ND 表示未检测到。

Note:ND indicate not detected.

3 结论

该研究表明,绿萝样品中 PFOS 和 PFOA 保留时间分别 为 2.26 和 2.17 min。采用 Na₂CO₃、TBAHS、MTBE 作为提取 剂,添加浓度为 0.05、0.10、0.50 mg/kg, PFOS 在绿萝根中的加

标回收率为46.53% ~74.77%,变异系数为11.92% ~18.52%; 在绿萝茎中的加标回收率为57.37% ~74.32%,变异系数为7. 29% ~14.27%;在绿萝叶中的加标回收率为57.53% ~77. 35%,变异系数为5.63% ~12.68%。PFOA 在绿萝根中的加标





注:A.2×10⁻⁷ g/mL PFOS 标准样品色谱;B.2×10⁻⁷ g/mL PFOA 标准样品色谱;C.2×10⁻⁹ g/mL MPFOS 标准样品色谱;D.2×10⁻⁹ g/mL MP-FOA 标准样品色谱;E,F,G. PFOS 在绿萝根茎叶中基质空白色谱;H,I,J. PFOS 在绿萝根茎叶基质中添加色谱;K,L,M. PFOA 在绿萝根茎叶 中基质空白色谱;N,O,P. PFOA 在绿萝根茎叶基质中添加色谱。

Note: A, B, C, D. PFOS, PFOA, MPFOS, MPFOA standard sample chromatograms respectively; E, F, G. root, stem, leaf of *Epipremnum aureum*. N, P, P. root, stem, leaf of *Epipremnum aureum* add chromatography respectively. matrix chromatograms respectively; H, I, J. root, stem, leaf of *Epipremnum aureum* PFOS fortified chromatograms respectively; K, L, M. root, stem, leaf of *Epipremnum aureum* PFOA fortified chromatograms respectively.

图 1 PFOS、PFOA 标样、绿萝根茎叶空白及添加定量离子色谱

Fig. 1 Total ion current chromatography of PFOS PFOA standard and in Epipremnum aureum and in Epipremnum aureum

回收率为59.01%~90.18%,变异系数为2.85%~26.59%; 在绿萝茎中的加标回收率为63.74%~100.46%,变异系数 为4.54%~30.06%;在绿萝叶中的加标回收率为69.51%~ 76.46%,变异系数为3.67%~16.85%。可见,超高效液相 色谱-三重四级杆串联质谱仪色谱峰峰型好、操作简便、灵 敏度高、准确度高、精密度好,可满足植物样品中 PFOS 和 PFOA 的残留分析和监测的要求。

参考文献

- BETTS K S. Potential explanation for fluorinated compounds' persistence
 [J]. Environmental science & technology, 2003, 37(17):312 313.
- [2] KALLENBORN R, BERGER U, JÄRNBERG U, et al. Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment [J]. Organohalogen compounds, 2004, 66:4046 – 4052.
- [3] WANG Y, KONG D Y, SHAN Z J, et al. Analysis of perfluorinated compounds in soil by accelerated solvent extraction combined with ultra performance liquid chromatographytandem mass spectrometry [J]. Environmental chemistry,2012,31(1):113-119.
- [4] STOCK N L, FURDUI V I, MUIR D C G, et al. Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: Evidence of atmospheric transport and local contamination [J]. Environmental science & technology, 2007, 41 (10):3529 – 3536.
- [5] UNEP.关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约[R].2009.
- [6] ZHAO H X, GUAN Y, ZHANG G L, et al. Uptake of perfluorooctane sul-

fonate(PFOS) by wheat (*Triticum aestivum* L.) plant [J]. Chemosphere, 2013,91(2):139-144.

- [7] 金一和,刘晓,张迅,等. 人血清中全氟辛烷磺酰基化合物污染现状 [J]. 中国公共卫生,2003,19(10):1200-1201.
- [8] MORIWAKI H, TAKATA Y, ARAKAWA R. Concentrations of perfluorooctane sulfonate(PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes [J]. Environmental monitoring, 2003,5(5):753-757.
- [9] 王麟,邵超英,张琢,等. 气相色谱法测试纺织品中 PFOS[J]. 印染, 2009,35(24):32-35.
- [10] SCHRÖDER HFR. Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurized liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed phase sorbents[J]. Journal of chromatography A,2003,1020(1):131-151.
- [11] HIGGINS C P, FIELD J A, CRIDD LE C S, et al. Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge[J]. Environmental science & technology, 2005, 39(11): 3946 – 3956.
- [12] KEY B D, HOWELL R D, CRIDDLE C S. Defluorination of organofluorine sulfur compounds by *Pseudomonas* sp. Strain D2[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(15):2283 - 2287.
- [13] MIAO L, MO J L, GAN N J. Determination of perfluorooctane sulfonates (PFOS) in food packaging materials by UPLC/MS/MS[J]. Analysis and testing technology and instruments, 2011, 17(3):134 – 138.
- [14] 张锋,桑军,俞凌云,等. 高效液相色谱 荧光法测定皮革中全氟辛酸 残留量[J]. 中国皮革,2016,45(2):4 - 8.



图1 不同空间尺度的土壤养分及有机质含量组内变异系数

Fig. 1 Coefficient of variation of soil nutrients and organic matter content at different spatial scales

似趋势。由此可见,在尺度转换过程中,对于低级尺度内最 基本单元概括而形成最初的区域基础后,以此空间区域为基 础向高级空间尺度递进时,转换层次的增加可导致其内部的 差异性减少。



图 2 不同空间尺度的土壤养分及有机质含量组间变异系数

Fig. 2 Coefficient of variation of soil nutrients and organic matter content at different spatial scales

(上接第74页)

- [15]付寒鸣,黄玢珲,陆展鹏,等.高效液相色谱-质谱法测定皮革及皮革 处理剂中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的浓度[J].工业卫生与职业病, 2011,37(4):247-249.
- [16] MAESTRI L, NEGRI S, FERRARI M, et al. Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonate in human tissues by liquid chromatography/single quadrupole mass spectrometry[J]. Rapid Communications in mass spectrometry, 2006, 20(18):2728-2734.
- [17] 贺文彬,张海煊,林紫威,等.皮革中全氟辛烷磺酸盐和全氟辛酸盐测 定方法的优化[J].中国皮革,2012,41(19):30-33.
- [18] 刘慧婷,蒋沁婷,陈笑梅,等.基于液相色谱-串联质谱法的纺织品中 痕量全氟化合物的测定[J].纺织学报,2010,31(5):97-101.
- [19] 王利兵,吕刚,刘绍从,等. 气相色谱 质谱法测定包装材料中全氟辛

综合图 1、2 来看,土壤养分及有机质含量的组间变异程 度普遍大于其组内变异程度,这在小区域尺度条件下表现得 更为明显。这可能与组内比较的是相对较近区域内土壤的 变异程度,而组间比较的是相对较远区域内土壤的变异程度 有关。根据土壤发生学理论,气候、生物、地形和母质等均是 土壤主要成土因素^[7],而区域变化可以影响这些因素变化。 另外,土壤养分及有机质含量的组内和组间变异程度均表现 出一致的变化趋势,这可能与各土壤养分及有机质含量存在 一定程度的相关性有关。根据土壤养分及有机质含量存在 一定程度的相关性有关。根据土壤养分及有机质含量在不 同空间尺度内的变异情况可以看出,不同空间尺度扩展方式 得到的结果存在差异。简单来说,如果同样的样本数分布在 大小不同的空间区域,那么大区域的变异程度就会超过小区 域;而对于同一区域而言,样本数的增多则会导致其变异性 的增加。

3 小结

通过对小区域尺度、大区域尺度、全市尺度3种不同空 间尺度的土壤养分及有机质含量的变异性进行分析,结果表 明:苏州市土壤养分及有机质含量的变异程度与空间尺度变 化存在一定的关系,其中土壤养分及有机质含量的组内变异 程度随着空间尺度的增大而增加,而组间变异程度则表现出 相反趋势,土壤养分及有机质含量的组间变异程度普遍大于 其组内变异程度。

参考文献

- ESWARAN H, VANDEN BERG E, REICH P F. Organic carbon in soils of the world[J]. Soil science society of america journal, 1993, 57(1):192 – 194.
- [2] 王飞,李锐,杨勤科,等.水土流失研究中尺度效应及其机理分析[J]. 水土保持学报,2003,17(2):167-169.
- [3] 鲁学军,周成虎,张洪岩,等. 地理空间的尺度 结构分析模式探讨 [J]. 地理科学进展,2004,23(2):107-114.
- [4] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社,2001.
- [5]陶宝先,张金池,崔志华,等.苏南丘陵区林地土壤酶活性及其与土壤 理化性质的相关性[J]. 生态与农村环境学报,2009,25(2):44-48.
- [6] 雷咏雯,危常州,李俊华,等. 不同尺度下土壤养分空间变异特征的研究[J].土壤,2004,36(4):376-381.

[7] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京:中国农业出版社,2000.

酸及其盐类[J].分析试验室,2007,26(2):94-96.

- [20] SCOTT B F, MOODY C A, SPENCER C, et al. Analysis for perfluorocarboxylic acids/anions in surface waters and precipitation using GC – MS and analysis of PFOA from large-volume samples [J]. Environment science and technology, 2006, 40(20):6405 – 6410.
- [21] FUJII Y, HARADA K H, KOIZUMI A. Analysis of perfluoroalkyl carboxylic acids in composite dietary samples by gas chromatography/mass spectrometry with electron capture negative lonization [J]. Environment science and technology, 2012, 46(20):11235-11242.
- [22] 汤婕,张银龙,王明星.高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪测定 水及活性污泥中全氟辛酸和全氟辛磺酸[C]//农业环境与生态安全: 第五届全国农业环境科学学术研讨会论文集.南京:农业部环境保护 科研监测所,中国农业生态环境保护协会,2013:556-562.