

# 上海市地方标准

## 《土壤和地下水 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》

### 编制说明

#### 一、项目背景

##### （一）任务来源

上海市地方标准《土壤和地下水 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》制订项目来源于《上海市市场监督管理局关于下达2021年度第四批上海市地方标准制修订项目计划通知》（沪市监标技[2021]588号）。

上海市地方标准《土壤和地下水 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》制订项目由上海市环境监测中心承担。

本文件由上海市生态环境局提出并组织实施。

本文件由上海市生态环境局归口。

#### 二、标准编制目的和意义

##### （一）标准编制目的

本文件制定的目的是为配套《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行）》沪环土[2020]62号文，中石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的风险评估。避免长期

以来在测定过程中由于方法缺失而不得不采用总量折算法带来的困扰。同时，也为适应当前和今后一定时期内国家环境保护工作的需要，完善国家生态环境标准体系。本文件的制定既适应当前环境保护工作的需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。同时，规范土壤和地下水石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段监测分析方法。包括适用范围、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、试样制备、定性定量方法、结果的表示、质量控制和质量保证等几方面的内容。

## （二）标准编制的意义

国内对土壤和地下水中石油烃类污染的污染控制还存在诸多空白，其中，最重要的问题就是土壤中石油烃环境管理标准的缺失。我国土壤环境质量评价一直沿用《土壤环境质量标准》（GB15618-1995），而该标准仅规定了8项重金属指标和六六六、滴滴涕2项农药指标，并未对任何石油烃类污染物的限值进行规定。2018年8月1号实施的《土壤环境质量标准》分为《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》GB15618-2018和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》GB36600-2018，其中，《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》增加了石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的指标，筛选值：第一类用地826 mg/kg、第二类用地4500 mg/kg；管制值：第一类用地5000 mg/kg、第二类用地9000 mg/kg，没有石油烃（C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>）的指标。其对应的

分析标准为《土壤和沉积物 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019）。

然而，由于石油烃污染物场地的种类繁多、毒理性差异大，仅用总石油烃（TPH）的评价方法存在一定的风险。2020年，上海市生态环境局下发《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行）》沪环土[2020]62号，补充规定中规定了建设用地土壤和地下水中石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）健康风险评估应采用分段评估的方式开展风险计算，具体将石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）按照各碳段毒理性质划分成脂肪族与芳香烃分类分段参数，以提升石油烃污染场地的环境质量评价。由于缺失相应的分析方法标准，补充规定中仅提供了以总量按固定分配比进行折算各分段的理论值，通过计算的理论与污染情况复杂的实际土壤和地下水中石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）各碳段组成差异较大。本文件的制订能满足石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）健康风险评估工作需求，实现脂肪族与芳香烃分类分段的精准测定，为进一步提升石油烃污染场地环境质量标准提供技术支撑。

国外环境实验室已将石油烃有机化合物作为常规检测项目。国内虽然有新发布的《土壤和沉积物 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019），但该标准方法测定内容为石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的总量测定，无法满足石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分段分类的测定要求。

### 三、编制过程

#### （一）成立标准编制小组

上海市环境监测中心承担此任务后，成立了标准编制组。根据标准方法制修订项目计划要求，制定工作计划和目标。

#### （二）查询国内外相关标准和文献资料

2019年起，标准编制组已经开始开展对石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的技术路线研究。标准编制组查阅了国内外有关石油烃的分析标准、质量标准、排放标准及相关文献资料，经过对收集资料的研究分析，并结合编制组实验室内大量实验探究，初步确定标准方法建立的技术路线。

#### （三）研究建立标准方法，进行标准方法试验

2022年6月-2022年12月，标准编制组按初步确定的技术路线，进行分析条件的实验，确定最佳前处理条件和分析条件。并进行方法精密度、正确度的测定。编制《土壤和地下水 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》标准草案。

#### （四）方法验证工作

2023年1月-2023年5月，标准编制组根据前期实验情况制定验证方案。并选定上海市环境科学研究院、上海华测品标检测技术有限公司、谱尼测试集团上海有限公司、上海实朴检测技术服务有限公司、东方国际集团上海环境科技有限公司、上海市浦东新区环境监测站六家具有一定代表性的实验室进行方法验证。要

求各验证实验室按照编制组制定的验证方案进行验证，并对验证实验室的相关人员进行培训。所有的土壤、地下水及标准样品由编制组提供。

表1 验证实验室及验证人员

验证实验室	实验室号	姓名	职务或职称
上海市环境科学研究院	1	王伟祎	工程师
		柯天英	工程师
上海华测品标检测技术有限公司	2	赫爽	工程师
		马典云	工程师
谱尼测试集团上海有限公司	3	李超	工程师
		汤化成	工程师
上海实朴检测技术服务有限公司	4	张大为	高级工程师
		邓高松	工程师
东方国际集团上海环境科技有限公司	5	金桂文	高级工程师
		胡丽雅	工程师
上海市浦东新区环境监测站	6	孙睿华	高级工程师
		周娜	工程师

## （五）编写标准征求意见稿和编制说明

2023年6月-2023年8月，编制组根据前期优化的预处理条件，并结合六家验证实验室测定结果的统计分析，以及在验证过程中碰到的问题进行整理分析后，编写《土壤和地下水 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》的征求意见稿及其编制说明。

## （六）征求意见稿研讨会

2023年8月30日在上海市环境监测中心召开征求意见稿研讨会，与会专家一致通过了征求意见稿，并提出了如下意见和建议：

- 1、在标准文本中增加石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族的定义；
- 2、在编制说明中补充说明石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中芳香族分段保留时间窗设置理由；
- 3、按HJ168和HJ565修改完善标准文本和编制说明。

根据专家意见标准编制组对标准文本和编制说明进一步修改和完善，形成《土壤和地下水 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》征求意见稿和编制说明。

## （七）征询意见

2023年9月20日至2023年10月19日，根据《地方标准管理办法》（国家市场监管总局第26号令）以及《上海市地方标准管理办法》规定，将《土壤和地下水 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》标准文本和编制说明进

行网上公开征询意见。

线下共向51家单位发出征询意见函，包括生态环境部所属的6家单位，长三角地区省生态环境厅3家单位、上海市生态环境局、上海环境科学研究院、行业协会2家、上海市各区生态环境局16家单位、第三方检测机构及环保公司22家。

共收到46条意见反馈，其中采纳43条，未采纳3条。

标准编制组根据征求反馈的意见，进一步修改和完善了标准文本和编制说明，形成《土壤和地下水 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》送审稿和编制说明。

#### （八）标准送审稿函审意见

在标准文本和编制说明送审之前，上海市地方标准委员会对《土壤和地下水 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》送审稿和编制说明进行审核，同时邀请二名技术专家进行函审，并提出了4条意见：

1、 在5.6中建议对无水硫酸钠（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）补充试剂纯度等级的要求；

2、 建议在质量保证和质量控制章节，增加有关样品加标质控相关要求；

3、 建议标准增加脂肪族和芳香族石油烃分类分段的检出限，或在标准编制说明中予以补充说明；

4、 按标准化格式要求，对标准和编制说明进行修改。

根据专家意见，对《土壤和地下水 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》送审稿和编制说明作了进一步修改和完善。

### **（九）标准送审稿技术审查会**

2023年12月15日，由上海市市场监督管理局组织召开了标准送审稿技术审查会，专家组一致同意该标准通过审定。并建议标准编制组根据专家组提出的意见和建议对标准送审稿作进一步修改和完善、形成标准报批稿。

### **（十）标准文本和编制说明报批稿**

标准编制组根据送审稿技术审查会上专家提出的意见和标准化格式，对标准和编制说明进行修改，形成《土壤和地下水 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》报批稿和编制说明报批稿。

## **四、标准编制原则**

### **（一）标准制定的基本原则**

a) 本文件的编制原则是既参考国外最新的标准、方法和技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2020)的要求，参照EPA3540/8015D、ISO16703、HJ894-2017、HJ1021-2019 等相关标准方法，以国内外文献为基础而编制，确保方法标准的科学性，先进性，可行性和可操作性，同时满足《上海市建设用地土壤污染状况调查、风



险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定(试行)》沪环土[2020]62号中相关指标监测需求。

b) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

c) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

d) 方法具有普遍适用性，可操作性强，易于推广使用。

(二) 标准制定的技术路线

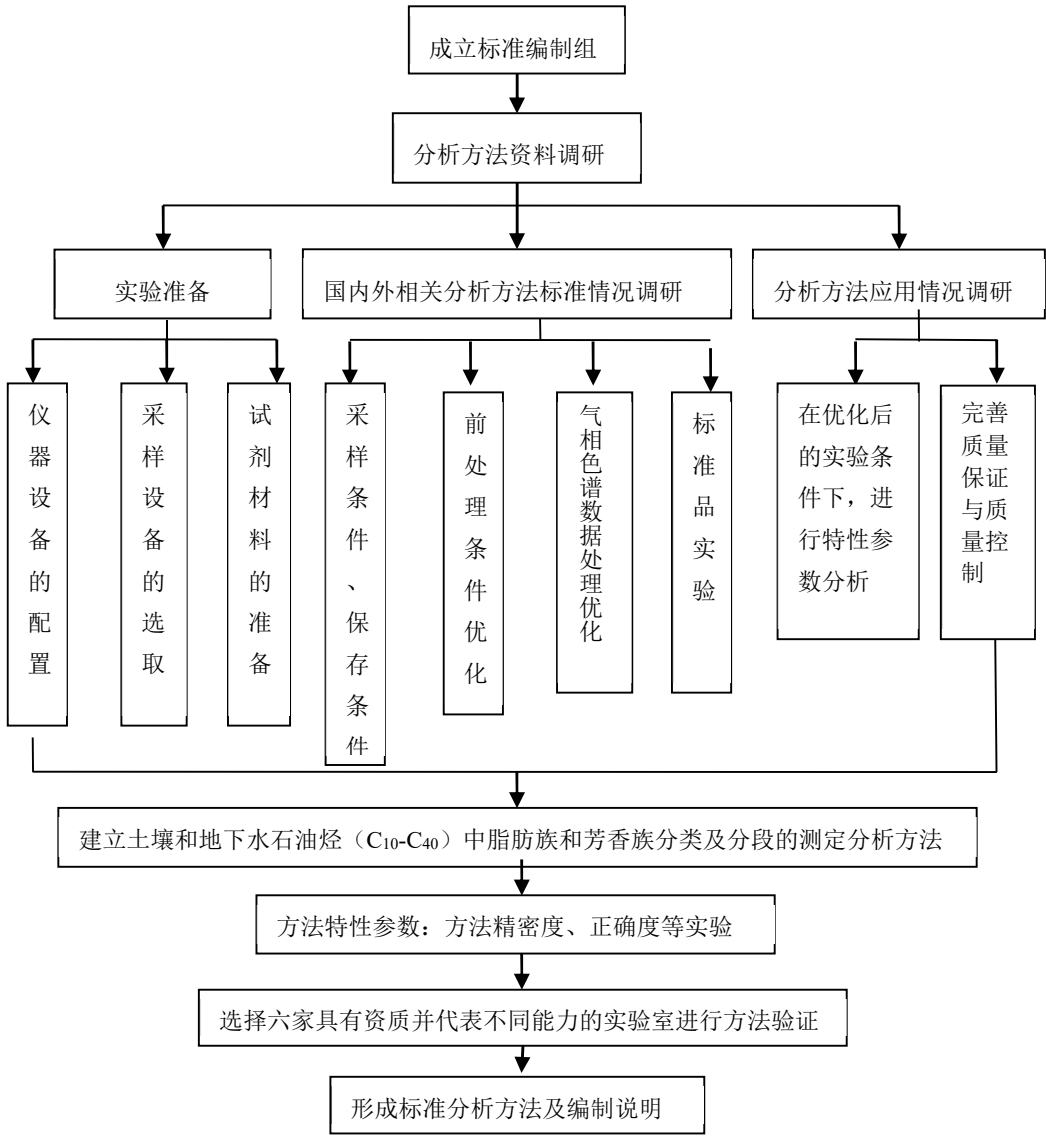


图1 技术路线图

## 五、标准的主要技术内容

### （一）方法适用范围

为配套《建设用地土壤污染状况调查技术导则》(HJ25.1)中第三阶段土壤污染状况调查,根据《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600)中石油烃( $C_{10}-C_{40}$ )的筛选值:第一类用地826 mg/kg,和《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定(试行)》(沪环土[2020]62号)中规定的地下水中石油烃( $C_{10}-C_{40}$ )限值:0.6 mg/L,规定本文件的适用范围为:土壤中石油烃( $C_{10}-C_{40}$ )浓度高于826 mg/kg和地下水中石油烃( $C_{10}-C_{40}$ )浓度高于0.6 mg/L的样品测定。

### （二）规范性引用文件

本文件是《土壤和沉积物 石油烃( $C_{10}-C_{40}$ )的测定 气相色谱法》(HJ1021-2019)和《水质 可萃取性石油烃( $C_{10}-C_{40}$ )的测定 气相色谱法》(HJ894-2017)标准方法的延续。因此,土壤样品和地下水样品在脂肪族和芳香族样品提取之前的分析步骤应按HJ1021和HJ894执行。

### （三）定义和术语

石油包含了烃类(80%-90%)和非烃类(10%-20%)。其中烃类包含了烷烃、环烷烃、芳香烃、环烷芳烃,非烃类包含了烃类的衍生物。

《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行）》沪环土[2020]62号，补充规定中规定了建设用地土壤和地下水中石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）健康风险评估应采用分段评估的方式开展风险计算，具体将石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）按照各碳段毒理性质划分成脂肪族与芳香族分类分段参数，以提升石油烃污染场地的环境质量评价。

## 1. 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族的分类分段依据

本文件按照《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行）》沪环土[2020]62号规定进行分类分段。

## 2. 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族的定义

本文件石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）定义与《土壤和沉积物 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019）保持一致。

现阶段国内外尚无针对石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族的明确定义。经查阅《从组分和性质角度谈污染地块中石油烃的人体健康风险评估》、《石油烃污染场地土壤指导限值构建方法》、《Total TPH Criteria working group series》中的分析和定义，从而得出本文件的石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族的定义。

### （1）石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>） petroleum hydrocarbons（C<sub>10</sub>-

C<sub>40</sub>)

在本文件规定的条件下, 能够被正己烷(或正己烷-丙酮)提取且不被硅酸镁吸附, 在气相色谱图上保留时间介于正癸烷(包含)与正四十烷(包含)之间的有机化合物。

## (2) 石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)中脂肪族 aliphatic in petroleum hydrocarbons (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)

石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)中具有脂肪特性的混合物, 包括烷烃、烯烃、炔烃和环烷烃及其衍生物。

## (3) 石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)中芳香族 aromatic in petroleum hydrocarbons (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)

石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)中具有芳香特性的混合物, 包括单环芳烃、多环芳烃及其衍生物。

## (四) 方法原理

土壤和地下水中的石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)经HJ 1021和HJ 894提取后, 萃取液经固相萃取柱吸附, 分别用正己烷洗脱得到脂肪族, 用二氯甲烷洗脱得到芳香族, 洗脱液分别浓缩定容后, 经色谱柱分离, 氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)检测, 保留时间定性, 外标法定量。

## (五) 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂, 实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水。

## 1. 试剂

无机试剂和有机溶剂均需在使用前进行实验室空白试剂检查，确保目标化合物没有干扰。

## 2. 标准品

石油烃 ( $C_{10}-C_{40}$ ) 中脂肪族标准品的确定，与《土壤和沉积物 石油烃 ( $C_{10}-C_{40}$ ) 的测定 气相色谱法》(HJ1021-2019) 和《水质 可萃取性石油烃 ( $C_{10}-C_{40}$ ) 的测定 气相色谱法》(HJ894-2017) 保持一致，采用正构烷烃混合标准溶液进行定性、定量。

石油烃 ( $C_{10}-C_{40}$ ) 中芳香族标准品的确定，由于多环芳烃化合物种类繁多，考虑到方法可行性、方便各实验室获取标准品，本文件规定在测定芳香族时参考《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ805-2016)，使用的16种多环芳烃标准品。化合物包括：萘、蒽烯、蒽、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、蒽、苯并(b)蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘和茚并(1,2,3,-c,d)芘。

## 3. 萃取剂的选择

本方法是《土壤和沉积物 石油烃 ( $C_{10}-C_{40}$ ) 的测定 气相色谱法》(HJ 1021-2019) 和《水质 可萃取性石油烃 ( $C_{10}-C_{40}$ ) 的测定 气相色谱法》(HJ 894-2017) 标准方法的延续。对土壤和地下水样品萃取剂的选择分别与HJ 1021和HJ 894标准方法中所列试剂保持一致。

## （六）仪器和设备

1. 气相色谱仪：具有分流/不分流进样口，可程序升温，带氢火焰离子化检测器（FID），并具有峰面积加和功能。

由于石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）测定的是混合物总量，定量方法与其它单个物质定量差异较大，因此，定性时必需使用时间窗对时间窗内所有的分开和未分开的峰进行峰面积加和，而不是对每个峰积分后再将时间窗内的每个峰进行加和，因此，必须具有峰面积加和功能。

2. 色谱柱：石英毛细管柱，30 m×0.32 mm×0.25 μm，固定相为5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，或其他等效的色谱柱。

3. 提取设备：索氏提取装置、加压流体萃取仪或其他等效萃取装置。

4. 浓缩装置：旋转蒸发装置、K-D浓缩器或氮吹仪等浓缩装置，应根据仪器情况适当调节参数。

5. 研钵：由玻璃或其他没有干扰物材质制成。

6. 滤筒：与索氏提取装置配套，玻璃纤维材质，滤筒应做空白验收，空白测定值应小于方法检出限。

7. 固相萃取柱：混合型弱阴离子交换反相柱（含亲水基团的聚苯乙烯/二乙烯基苯共聚物上键合哌嗪基团，粒径50 μm、孔径80 Å、比表面积800 m<sup>2</sup>/g）或有相同性质的固相萃取柱，1500 mg/12 mL。

### （1）固相萃取小柱填料类型的选择实验

为了从石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中分离出脂肪族和芳香族，标准编制组采用柴油-润滑油和16种多环芳烃的混合标准品，选用 Florisil柱、HLB柱、WAX柱三种不同极性填料的固相萃取小柱进行实验。实验结果显示使用WAX柱能得到一定的分离。

## （2）不同填充量的WAX柱选择实验

标准编制组进一步使用不同填充量的WAX柱对柴油-润滑油和16种多环芳烃的混合标准品进行脂肪族和芳香族分离的条件实验。实验结果显示使用WAX柱（填充量为1500 mg，12 mL）能得到脂肪族88.6%和芳香族93.7%的回收率。

**8. 其他：**烧杯、浓缩管、进样小瓶等常用仪器和设备。

## （七）样品

### 1. 样品的采集和保存

土壤样品按照HJ 1021方法相关规定进行采集和保存，地下水样品按照HJ 894方法相关规定进行采集和保存。

### 2. 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照HJ 613执行。

### 3. 样品的制备

按照HJ 1021相关规定进行土壤样品的制备、按照 HJ 894相关规定进行地下水样品的制备，得到的提取液需进行溶剂转换，溶剂为正己烷，再定容到1.0 mL。

### 4. 试样的制备

#### （1）石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）脂肪族和芳香族的分类

标准编制组选用正己烷作为弱溶剂、二氯甲烷作为强溶剂进行石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)中脂肪族和芳香族分离实验。并绘制淋洗效率曲线,确定脂肪族收集判断点为:正己烷溶剂加入量6 mL。芳香族收集判定为:二氯甲烷溶剂的加入量为10 mL,具体按以下步骤进行操作:

### 1) 固相萃取柱活化

使用15 mL二氯甲烷,按每次5 mL共3次活化固相萃取柱,再使用10 mL正己烷,按每次5 mL共2次活化固相萃取柱。

### 2) 石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)脂肪族的收集

将1 mL石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)提取液全部转移至固相萃取柱中,立即收集脂肪族流出液,待柱上浓缩液近干时,分3次,每次加入2 mL正己烷洗脱,在同一收集管中继续收集脂肪族流出液至近干。将脂肪族流出液浓缩,定容至1.0 mL。

### 3) 石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)芳香族的收集

待柱上正己烷近干时,分2次,每次加入5 mL二氯甲烷洗脱,同时,收集全部芳香族流出液。将芳香族流出液浓缩,定容至1.0 mL。

需注意的是每次活化和洗脱固相萃取柱时,应等柱上溶剂近干时再加入溶剂。

## (2) 浓缩

使用氮吹仪浓缩时,水浴温度35℃,将提取液浓缩至1.0 mL,得到浓缩液。亦可使用K-D浓缩、旋转蒸发浓缩等其他合适的浓



缩方法，具体参数应根据实际情况进行调整。若提取液溶剂为非正己烷，需进行溶剂转换至正己烷，再定容到1.0 mL，待净化。

5. 空白试样的制备

取 1 mL 正己烷按与试样的制备相同步骤制备空白试样。

(八) 分析步骤

1. 仪器参考条件

进样口温度：300℃；进样方式：不分流进样。

柱温：初始温度 50℃保持 2 min，以 40℃/min 的速率升至 230℃，以 20℃/min 的速率升至 320℃保持 20 min。

气体流量：氮气：1.5 mL/min，氢气：30 mL/min，空气：300 mL/min。

检测器温度：325℃。进样量：1.0 μL。

2. 校准

(1) 保留时间窗的确定

a) 石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 中脂肪族各段的保留时间

石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 脂肪族采用正构烷烃作为定性校准曲线，由于正构烷烃的性质相近，出峰保留时间有规律，因此，四段的碳数保留时间窗确认见表2。

表2 石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 脂肪族的保留时间

	第一段	第二段	第三段	第四段
	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>
开始	C <sub>10</sub> 出峰	C <sub>13</sub> 出峰开始	C <sub>17</sub> 出峰开始	C <sub>22</sub> 出峰开始

时间	开始			
结束	C <sub>13</sub> 出峰	C <sub>17</sub> 出峰	C <sub>22</sub> 出峰	C <sub>40</sub> 出峰结束
时间	开始前	开始前	开始前	

### b) 石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 中芳香族各段的保留时间

石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 芳香族采用涵盖四段碳数分布且具有一定代表性的16种多环芳烃作为定性校准曲线, 但由于多环芳烃类化合物种类繁多, 选用的16种化合物出峰保留时间不能直接作为每段碳数的开始时间和结束时间, 且芳香族的定性保留时间窗划分在国内外没有先例, 故本方法规定四段的碳数划见表3。

表3 石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 芳香族的保留时间

	第一段	第二段	第三段	第四段
	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>
开始	C <sub>10</sub> 出峰开始	$\frac{1}{2} (C_{12} \sim C_{13})$	$\frac{1}{2} (C_{16} \sim C_{17})$	$\frac{1}{2} (C_{21} \sim C_{22})$
结束	$\frac{1}{2} (C_{12} \sim C_{13})$	$\frac{1}{2} (C_{16} \sim C_{17})$	$\frac{1}{2} (C_{21} \sim C_{22})$	C <sub>40</sub> 出峰结束
时间				

## (2) 校准曲线的建立

### a) 石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 中脂肪族校准曲线的建立

用微量注射器分别移取8 μL、25 μL、50 μL、100 μL、300 μL石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 脂肪族标准溶液, 用正己烷定容到1.0 mL, 混匀, 配制石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 中脂肪族标准系

列，见表4。

表4 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族标准系列

单位：mg/L

序列	第一段 C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	第二段 C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	第三段 C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	第四段 C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>
1	24	32	40	152
2	75	100	125	475
3	150	200	250	950
4	300	400	500	1900
5	900	1200	1500	5700

按照气相色谱参考条件，从低浓度到高浓度依次测定。以浓度为横坐标，以确定的保留时间窗内总峰面积为纵坐标，建立校准曲线。

b) 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中芳香族校准曲线的建立

用微量注射器分别移取3 μL、5 μL、30 μL、50 μL、100 μL石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）芳香族标准溶液，用正己烷定容到1.0 mL，混匀，配制成石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中芳香族标准系列，见表5。

表5 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中芳香族标准系列

单位：mg/L

序列	第一段 $C_{10}-C_{12}$	第二段 $C_{13}-C_{16}$	第三段 $C_{17}-C_{21}$	第四段 $C_{22}-C_{40}$
1	1.8	3	3	1.8
2	3	5	5	3
3	18	30	30	18
4	30	50	50	30
5	60	100	100	60

按照气相色谱参考条件，从低浓度到高浓度依次测定。以浓度为横坐标，以确定的保留时间窗内总峰面积为纵坐标，建立校准曲线。

### 3. 试样测定

取1.0  $\mu\text{L}$ 待测试样注入气相色谱仪，按照气相色谱参考条件进行测定。

### 4. 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样的测定。

## （九）结果计算与表示

### 1. 定性分析

根据5.8.2.1确定的保留时间窗对目标化合物进行定性，即从 $C_i$ 出峰开始至 $C_j$ 出峰结束连接一条水平基线进行积分。在本文件规定的参考色谱条件下，石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）中脂肪族参考色谱图见图2。

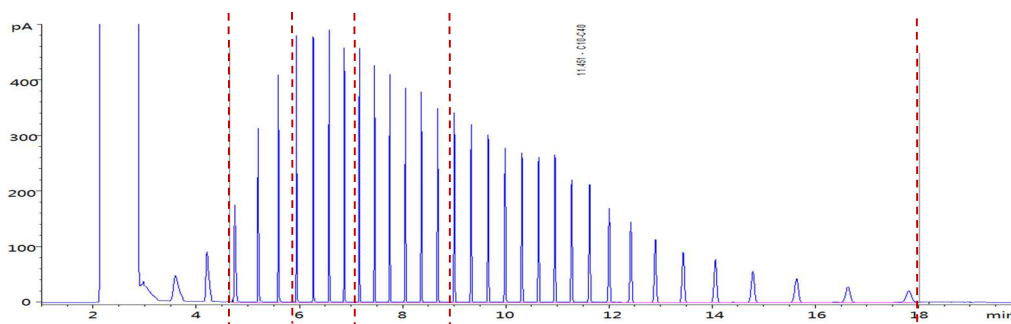


图2 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族四段参考色谱图

根据确定的保留时间窗对目标化合物进行定性，即从C<sub>i</sub>出峰开始至C<sub>j</sub>出峰结束连接一条水平基线进行积分。在本文件规定的参考色谱条件下，石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中芳香族参考色谱图见图3。

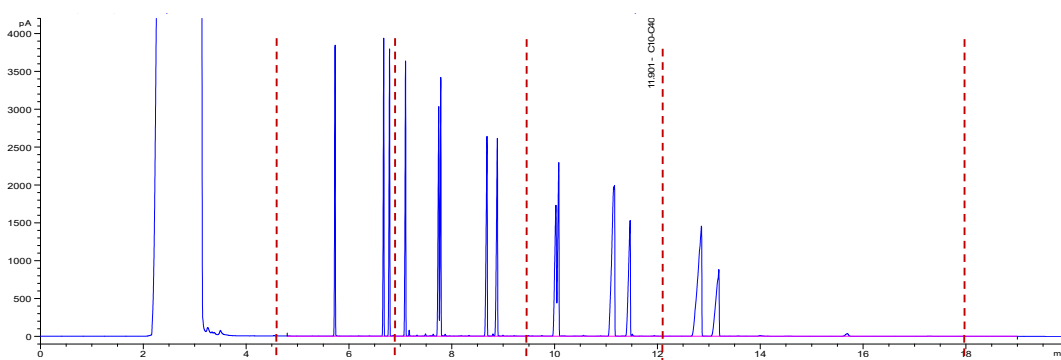


图3 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中芳香族四段参考色谱图

## 2. 定量分析

（1）根据建立的校准曲线，石油烃（C<sub>i</sub>-C<sub>j</sub>）定性时间窗内总峰面积，外标法定量。

（2）由于分析石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的气相色谱条件会引起显著的柱流失，使基线上升，因此石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的总峰面积应扣除柱流失的面积。

注：测定石油烃（C<sub>i</sub>-C<sub>j</sub>）时，一些化合物不能色谱分离导致在色谱图上出现“驼峰”，这些“驼峰”是不同油品特征峰。

### 3. 结果计算

土壤中脂肪族、芳香族含量，按公式（1）进行计算：

$$w_{(C_i-C_j)} = \frac{\rho_{(C_i-C_j)} \times V}{m \times W_{dm}} \quad (1)$$

式中：

$w_{(C_i-C_j)}$  ——土壤中脂肪族、芳香族的含量，单位：mg/kg；

$\rho_{(C_i-C_j)}$  ——由校准曲线计算所得石油烃（C<sub>i</sub>-C<sub>j</sub>）的浓度，

单位：mg/L；

$V$  ——提取液浓缩定容后的体积，单位：mL；

$m$  ——样品量（湿重），单位：g；

$W_{dm}$  ——土壤干物质含量，单位：%。

地下水中脂肪族、芳香族含量，按公式（2）进行计算：

$$\rho_{(C_i-C_j)} = \frac{\rho'_{(C_i-C_j)} \times V'}{V} \quad (2)$$

式中：

$\rho_{(C_i-C_j)}$  ——地下水中脂肪族和芳香族的浓度，单位：

mg/L；

$\rho'_{(C_i-C_j)}$  ——由校准曲线计算所得石油烃（C<sub>i</sub>-C<sub>j</sub>）的浓度，

单位：mg/L；

$V'$  ——提取液浓缩定容后的体积，单位：mL；

$V$  ——样品取样体积，单位：mL。

## 4. 结果表示

测定结果表示参照和《土壤和沉积物 石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 的测定 气相色谱法》(HJ1021-2019) 和《水质 可萃取性石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 的测定 气相色谱法》(HJ894-2017), 最多保留3位有效数字。

### (十) 方法检出限

由于土壤质量标准《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB36600) 中石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 的筛选值: 第一类用地826 mg/kg, 分析方法《土壤和沉积物 石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 的测定 气相色谱法》(HJ1021-2019) 的方法检出限为6 mg/kg, 地下水质量标准《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定 (试行)》(沪环土[2020]62号) 规定的石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 限制为0.6 mg/L, 分析方法《水质 可萃取性石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 的测定 气相色谱法》(HJ894-2017) 的方法检出限为0.01 mg/L, 远低于本文件的适用范围, 故本文件沿用HJ 1021和HJ 894, 不对检出限另作要求。

### (十一) 准确度

#### 1. 精密度

6家实验室分别对石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 中脂肪族总浓度135 mg/kg、388 mg/kg, 石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 中芳香族总浓度9.6 mg/kg、32 mg/kg石英砂空白加标样品, 进行了6次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为1.3%~14%、1.9%~8.9%; 实验室

间相对标准偏差分别为8.1%~20%、11%~17%；重复性限分别为0.5 mg/kg~6 mg/kg、1 mg/kg~39 mg/kg；再现性限分别为1 mg/kg~26 mg/kg、3 mg/kg~74 mg/kg；

6家实验室分别对石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族总浓度1302 mg/kg，石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中芳香族总浓度32 mg/kg土壤样品，进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差0.3%~25%；实验室间相对标准偏差为4.8%~21%；重复性限为0.4 mg/kg~118 mg/kg；再现性限为1 mg/kg~308 mg/kg；

6家实验室分别对石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族总浓度509 mg/kg，石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中芳香族总浓度20 mg/kg有证标准土壤样品，进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差0.5%~14%；实验室间相对标准偏差为4.4%~14%；重复性限为0.5 mg/kg~84 mg/kg；再现性限为1 mg/kg~143 mg/kg；

精密度数据见表6。

表6 方法的精密度

样品		化合物	总均值 mg/kg	实验室内 相对标准 偏差 %	实验室间 相对标准 偏差 %	重复 性限 <i>r</i> mg/kg	再现 性限 <i>R</i> mg/kg
空白加标	脂肪族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	11	1.3~6.2	17	1	6
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	17	2.1~6.8	8.1	2	4



样品		化合物	总均值	实验室内 相对标准 偏差	实验室间 相对标准 偏差	重复 性限 $r$	再现 性限 $R$
			mg/kg	%	%	mg/kg	mg/kg
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	23	2.1~7.0	12	3	8
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	73	1.7~3.7	12	6	26
	芳香族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	2	4.5~9.1	17	0.5	1
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	3	3.8~8.6	14	1	1
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	3	2.5~7.9	19	0.5	2
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	2	3.7~14	20	0.5	1
空白加标样品	脂肪族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	31	1.9~8.3	12	4	11
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	43	2.4~8.5	11	6	14
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	55	2.2~8.6	14	9	23
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	214	2.6~8.9	11	39	74
	芳香族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	6	3.1~7.9	16	1	3
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	10	3.7~7.7	10	1	3
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	9	3.1~7.8	17	2	5
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	6	3.2~7.6	14	1	3
土壤样品	脂肪族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	92	0.3~14	10	20	32
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	243	0.4~15	19	35	136
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	190	0.5~15	21	29	115

样品		化合物	总均值 mg/kg	实验室内 相对标准 偏差 %	实验室间 相对标准 偏差 %	重复 性限 <sub>r</sub> mg/kg	再现 性限 <i>R</i> mg/kg
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	601	0.8~14	17	118	308
芳香族		C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	5	1.0~7.1	8.4	0.4	1
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	9	1.1~7.1	5.5	0.9	2
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	7	1.1~7.8	13	1.0	3
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	5	1.5~25	10	1.6	2
有证标准土壤样品	脂肪族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	ND	—	—	—	—
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	ND	—	—	—	—
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	ND	—	—	—	—
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	482	0.5~10	8.9	84	143
	芳香族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	3	0.6~14	6.1	0.5	1
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	6	0.6~12	4.4	0.9	1
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	5	0.7~12	14	0.9	2
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	3	0.6~8.9	12	0.5	1

表6 方法的精密度（续）

样品		化合物	总均值 mg/kg	实验室内 相对标准 偏差 %	实验室间 相对标准 偏差 %	重复 性限 $r$ mg/kg	再现 性限 $R$ mg/kg
地下水样品	脂肪族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	0.06	0.8~9.8	11	0.01	0.02
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	0.13	1.1~9.1	14	0.02	0.05
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	0.10	1.6~8.7	17	0.01	0.05
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	0.30	1.1~14	28	0.06	0.24
	芳香族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	0.01	1.1~16	10	0.002	0.004
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	0.02	2.3~16	8.4	0.005	0.007
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	0.02	2.9~14	10	0.005	0.007
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	0.01	3.3~13	12	0.002	0.004

## 2. 正确度

6家实验室分别对石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族总浓度135 mg/kg、388 mg/kg，石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中芳香族总浓度9.6 mg/kg、32 mg/kg石英砂空白加标样品，进行6次重复测定，加标回收率分别为57.9%~139%、66.3%~138%；加标回收率最终值为87.5%±31%~115%±34%、82.3%±19%~108%±36%；

6家实验室分别对石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族总浓度0.70 mg/L，石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中芳香族总浓度0.06 mg/L地下水样

品，进行6次重复测定，加标回收率为55.5%~130%； 加标回收率最终值为77.3%±16%~113%±23%；

6家实验室分别对石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族总浓度1302 mg/ kg、509 mg/ kg，石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中芳香族总浓度32 mg/kg、20 mg/kg土壤样品，进行6次重复测定。

正确度数据见表7。

表7 方法的正确度

样品		化合物	加标 浓度 mg/kg	加标 回收率 %	加标 回收率 最终值 %
空白 加标 样品1	脂肪族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	13	57.9~99.2	87.5±31
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	17	87.6~105	96.9±16
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	22	91.7~120	106±25
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	83	71.3~101	88.6±22
	芳香族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	1.8	95.8~139	115±34
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	3.0	81.6~115	100±23
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	3.0	78.2~113	95.5±29
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	1.8	85.3~119	100±28
空白 加标	脂肪族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	38	68.8~95	82.3±19
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	50	71.4~97.7	85.8±19

样品2		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	63	74.3~104	88.6±25
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	238	75.5~101	90.1±20
	芳香族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	6.0	84.9~138	108±36
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	10	82.2~104	95.7±18
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	10	66.3~110	92.5±32
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	6.0	80.3~124	103±30
地下水 样品	脂肪族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	0.08	65.5~84.6	73.3±16
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	0.16	63.0~93.9	81.5±22
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	0.12	64.3~103	85.3±28
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	0.34	55.5~116	87.9±49
	芳香族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	0.01	99.3~130	113±23
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	0.02	97.8~121	108±18
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	0.02	73.3~99.0	91.5±19
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	0.01	80.9~114	99.0±24

表7 方法的正确度（续）

样品		化合物	标准值 mg/kg	相对 误差 %	相对误差 最终值 %
土壤 样品	脂肪族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	104	-19~1.8	-11±18
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	273	-39~7.1	-11±34
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	221	-43~3.5	-14±36

		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	703	-34~-1.2	-15±29
	芳香族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	6	-31~-16	-21±13
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	10	-17~-2.3	-9.1±10
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	10	-42~-17	-25±19
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	6	-30~-8.8	-19±17
有证 标准 土壤 样品	脂肪族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	—	—	—
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	—	—	—
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	—	—	—
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	509	-18~7.5	-5.3±17
	芳香族	C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	4	-22~-8.9	-15±10
		C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	6	-10~2.6	-3.4±8.4
		C <sub>17</sub> -C <sub>21</sub>	6	-36~-1.2	-13±23
		C <sub>22</sub> -C <sub>40</sub>	4	-26~-4.5	-15±20

## (十二) 质量保证和质量控制

结合标准编制实验室的实验和六家实验室的验证数据统计制定质量保证和质量控制。

### 1. 空白试验

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少分析一个实验室空白。实验室空白测定结果应低于方法检出限。

## 2. 校准

用线性拟合曲线进行校准，相关系数应 $\geq 0.999$ 。每批次分析样品前配制校准曲线中间点附近浓度做常规校准试验。校准点测定值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

当校准时目标物的保留时间窗与建立校准曲线时目标物的保留时间窗不一致时，需重新确定保留时间窗。

## 3. 平行样

地下水参照《水质 可萃取性石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）的测定 气相色谱法》（HJ894-2017）、土壤参照《土壤和沉积物 石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019）方法执行。

## 4. 石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）中脂肪族和芳香族的空白加标

使用校准曲线中间点附近浓度的石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）中脂肪族与石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）中芳香族标准溶液，按与试样制备相同的步骤进行实验室空白加标测定，每分析20个样品或每批次（少于20个样品/批）进行一次空白加标，依据6家验证实验室的验证结果，确定了空白加标回收率范围：70%~120%。

## （十三）废物处理

实验中产生的废液和废物应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

# 六、国内外同类标准技术内容的对比情况

## （一）国外标准主要技术内容

### （1）METHOD 8015D Nonhalogenated organics by gas

## chromatography

适用范围：本方法是测定挥发性非卤代有机物和半挥发性有机化合物；利用相应的预处理技术可分析石油类碳氢化合物（石油类碳氢化合物中包括汽油段的化合物（GRO是指C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>范围链烃，其沸点近似于在60℃-170℃范围内）和柴油段的化合物（DRO是指C<sub>10</sub>-C<sub>28</sub>之间的烷烃，其沸点近似于在170℃-430℃范围内））。

原理：使用带有FID检测器的气相色谱并使用吹扫捕集（5030和5035方法），自动顶空（5021方法），真空蒸馏（5032方法）和其它合适的预处理技术能分析样品中的汽油段有机组份；使用适合预处理方法，经过预处理的样品能分析柴油段有机物组分。

定性定量方法：GRO和DRO的校正方法与单一组分分析物的校正方法有明显不同。尤其，用来校正的响应值需能够代表燃油类（GRO或DRO）保留时间范围内的色谱图的整个面积，包括位于单个峰内的未分开的复杂混合物。GRO是通过两个特殊的汽油组分2-甲基戊烷和1,2,4-三甲基苯建立时间窗口；DROs是通过C<sub>10</sub>和C<sub>28</sub>正构烷烃的保留时间建立时间窗口。由于分析DRO的气相色谱条件会引起显著的柱流失和基线的上升，所以最好从DRO的色谱图峰面积中扣除柱流失的影响。

### (2) MADEP-EPH-04 Method for the determination of extractable petroleum hydrocarbons (EPH)

适用范围：该方法用于水质、土壤、沉积物等环境介质中可萃取性脂肪族和芳香族的石油烃。可萃取性脂肪烃的范围为C<sub>9</sub>-



C<sub>18</sub>、C<sub>19</sub>-C<sub>36</sub>，可萃取性芳香烃的范围为C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>。该方法能评估煤油、2#燃料油、4#燃料油、6#燃料油、柴油、喷气油及润滑油。

原理：样品通过二氯甲烷萃取，无水硫酸钠除水、K-D 浓缩仪浓缩、经硅胶柱分离脂肪烃和芳香烃，使用脂肪烃平均相应因子测定C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>、C<sub>19</sub>-C<sub>36</sub>；使用多环芳烃平均相应因子测定C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>芳香烃。也可以不通过分离脂肪烃和芳香烃测定总石油烃；TPH的报告限为10mg/kg。

样品必须在14天内萃取，40天内完成分析。

### (3) ISO 16703-2011 Soil quality-Determination of content of hydrocarbon in the rang C<sub>10</sub> to C<sub>40</sub> by gas chromatography

适用范围：该方法适用于土壤中矿物油的分析。测定范围100 mg/kg~1 000 mg/kg。

原理：土壤样品用丙酮：庚烷（2：1）混合溶剂，经机械振荡或超声萃取，通过佛罗里硅土净化，净化后的溶剂经气相色谱氢火焰离子化检测器检测。

定性定量方法：峰面积从正C<sub>10</sub>开始到正C<sub>40</sub>内所有面积加和，外标法定量。

### (4) ISO/TR 11046-1994 Soil quality-Determination of mineral oil content method by infrared spectrometry and gas chromatography method

适用范围：该标准规定了两种测定土壤中矿物油含量的方法，

红外光度法(A)和气相色谱法(B),方法检出限:方法A 20mg/kg、方法B 100mg/kg。

提取: 1. 振荡提取, 取15g研磨干样, 加20mL CFE (三氯三氟乙烷), 振荡30min。加1mL 标准溶液, 过滤上清液。2. 索式提取法, 取30g 研磨干样, 加CFE提取5小时, 之后浓缩至50mL 加1mL 标准溶液。

净化: 1. 硅酸镁净化 加5g硅酸镁振荡30min过滤, 用CFE淋洗。2. 氧化铝净化 用8g氧化铝作层析柱过滤。

方法原理: 将一部分纯化提取物加入正己烷并用气相色谱分析。使用非极性色谱柱进行分离, 氢火焰离子检测器进行检测。从正癸烷到正四十烷整个峰面积来对矿物油定量。

峰面积计算时, 扣除柱流失。

## **(5) METHOD EPA 3540**

适用范围: 土壤、底泥和废弃物等固体样品中萃取非挥发性或半挥发性有机物。

方法原理: 固体样品与无水硫酸钠混合, 置于索氏萃取器内的套管中或两个玻璃面拴之间, 使用适当的溶剂进行萃取。将萃取物脱水、浓缩, 若需要再交换成净化或测定步骤所用的溶剂。

## **(二) 国内相关分析方法研究**

### **1. 国内标准主要技术内容**

#### **(1) 《土壤 石油类的测定 红外光度法》(HJ1051-2019)**

采用无水硫酸钠干燥新鲜的土壤样品, 以四氯乙烯为提取液,

振荡提取土壤样品中的石油类物质，采用硅酸镁去除提取液中的动、植物油类等极性物质后，测定石油类。石油类的含量均由波数分别为  $2930\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ 基团中 C-H键的伸缩振动)、 $2960\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ 基团中 C-H键的伸缩振动) 和  $3030\text{ cm}^{-1}$  (芳香环中 C-H键的伸缩振动) 谱带处的吸光度进行计算。

## (2) 《土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法》

(HJ783-2016)

适用于土壤和沉积物中有机磷农药、有机氯农药、氯代除草剂、多环芳烃、邻苯二甲酸酯、多氯联苯等半挥发性有机物和不挥发性有机物的提取，详见附录A。若通过验证，该标准也可适用于土壤和沉积物中其他有机物的提取。

## (3) 《水质 可萃取性石油烃 ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ) 的测定 气相色谱法》(HJ894-2017)

该标准首次对可萃取性石油烃进行定义：在本文件规定的条件下，能够被二氯甲烷萃取且不被硅酸镁吸附，在气相色谱图上保留时间介于正癸烷（包含）与正四十烷（包含）之间的物质。适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中可萃取性石油烃 ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ) 的测定。

用二氯甲烷萃取水中的可萃取性石油烃，萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后，用带氢火焰离子化检测器 (FID) 的气相色谱仪检测，根据保留时间定性，根据时间窗口范围内 ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ) 色谱峰面积的总和与标准物质比较定量。

#### (4)《土壤和沉积物 石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)的测定 气相色谱法》 (HJ1021-2019)

该标准首次对土壤和沉积物石油烃进行定义：在本文件规定的条件下，能够被正己烷（或正己烷-丙酮）提取且不被硅酸镁吸附，在气相色谱图上保留时间介于正癸烷（包含）与正四十烷（包含）之间的有机化合物。适用于土壤和沉积物中石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)的测定。

土壤和沉积物中的石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)经提取、净化、浓缩、定容后，用带氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪检测，根据保留时间定性，外标法定量。

## 2. 国内相关的文献

### (1) 黄宁选等研究土壤中石油烃组分气相色谱法

对于水体中可溶性石油烃的分析为：使用正己烷萃取3次，使用硅胶/氧化铝层析柱（质量比为1:1）净化，正己烷洗脱得饱和烃，体积比1:1 的二氯甲烷/正己烷淋洗液洗脱得芳香烃组分，甲醇洗脱得极性物质，氮吹定容，气相色谱-FID检测器进行分析，测定总石油烃。其定量用标准品为20#重柴油，利用浓度与峰面积的现行关系，测定总石油烃，回收率为90.0%-99.8%。

### (2) 李懿建立了气相色谱法测定土壤中石油烃类化合物的方法

二氯甲烷/丙酮(V:V=1:1)为提取液进行振荡提取，K-D浓缩至1 mL，气相色谱法测定。定量用标准品选用正构烷烃，定量结

果按 $C_{10}$ - $C_{14}$ 、 $C_{15}$ - $C_{18}$ 、 $C_{19}$ - $C_{36}$ 三个数据来表示。回收率为97.3%-102.3%。

### (3) 杨慧娟等气相色谱—质谱法分段测定土壤中可提取性总石油烃

5 g左右的土壤样品经冷冻干燥后，用无水硫酸钠除去样品中的水分，用二氯甲烷经索氏提取，旋转蒸发浓缩，用正己烷转化。萃取液通过层析柱（硅胶、氧化铝及无水硫酸钠混填充柱），用正己烷淋洗洗脱脂肪烃，用二氯甲烷：正己烷（2:1）淋洗洗脱芳香烃。脂肪烃划分为 $C_8$ - $C_{10}$ 、 $C_{10}$ - $C_{12}$ 、 $C_{12}$ - $C_{16}$ 、 $C_{16}$ - $C_{21}$ 、 $C_{21}$ - $C_{34}$ ；芳香烃 $C_{7.6}$ - $C_{10.1}$ 、 $C_{10.1}$ - $C_{11.7}$ 、 $C_{11.7}$ - $C_{15.5}$ 、 $C_{15.5}$ - $C_{20.8}$ 、 $C_{20.8}$ - $C_{34}$ ，脂肪烃和芳香烃用质谱分析，每组化合物的馏分用替代品代替。

### （三）对比分析国内外相关方法标准情况

目前国内没有针对石油烃（ $C_{10}$ - $C_{40}$ ）中脂肪族和芳香族分类分段监测分析方法；国外分析方法中，美国马塞诸赛州MaDEP EPH04和新泽西州有石油烃（ $C_{10}$ - $C_{40}$ ）分类分段分析方法，但可操作性不强；目前只能使用理论系数对总量进行折算来分段，各参数段结果可能与实际土壤样品真实结果差异较大。

为规范建设用地土壤污染调查评估、风险管控和修复工作指南健康风险评价中石油烃分段分类的方法依据，亟待制订石油烃（ $C_{10}$ - $C_{40}$ ）中脂肪族和芳香族分段分类的分析方法标准，以填补相关监测领域分析方法的空白。

## 七、有关法律、行政法规及相关标准的关系

《土壤和沉积物 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019）和《水质 可萃取性石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的测定 气相色谱法》（HJ894-2017）测定的是石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）总量。《土壤和地下水 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》测定的是石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）中的脂肪族和芳香族，并将脂肪族和芳香族按要求进行分段，是上述两方法的延续测定。

当土壤中石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）测定值大于《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB36600）中石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的筛选值：第一类用地826 mg/kg；地下水中石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）大于《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行）》（沪环土[2020]62号）中规定的地下水中石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）限值：0.6 mg/L时，按建设用地土壤污染风险评估技术导则（25.3-2019）进行风险评估。

本文件的制定是为了配套《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行）》（沪环土[2020]62号）。

## 八、重大分歧意见的处理结果及理由

无重大分歧意见。

## **九、实施地方标准的措施建议**

### **(1) 加强标准宣贯培训**

本文件发布实施后，市生态环境主管部门、生态环境监测相关单位加强标准宣贯培训。

本文件发布实施后，市生态环境主管部门应组织各区县生态环境主管部门、生态环境监测相关单位进行标准的宣贯，确保相关政府部门、单位知晓、了解以及使用本文件。同时，在标准实施期间，对于实施过程中碰到的问题，进行统一回复和解答，确保本文件在上海地区内得到统一实施。

### **(2) 加强政策文件对规范引用**

考虑到本文件为推荐性标准，因此，上海市在相关土壤污染防治中要加强对标准的引用，确保标准有效实施。

## **十、其他应当说明的事项**

无。