

中华人民共和国国家标准

GB 5009.265—2021

食品安全国家标准 食品中多环芳烃的测定

2021-09-07 发布

2022-03-07 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 GB 5009.265—2016《食品安全国家标准 食品中多环芳烃的测定》。

本标准与 GB 5009.265—2016 相比,主要变化如下:

- 将原第二法气相色谱-质谱法修订为第一法,修改了测定项目、样品前处理、气相色谱质谱条件、计算方法等;
- 将原第一法高效液相色谱法修订为第二法,修改了序号,简化了原理,统一了试样制备。

食品安全国家标准

食品中多环芳烃的测定

1 范围

本标准第一法规定了食品中 16 种多环芳烃的气相色谱-质谱测定方法；第二法规定了食品中 15 种多环芳烃的液相色谱测定方法。

本标准第一法适用于粮食及其制品、肉及其制品、水产及其制品、动植物油脂及其制品中 16 种多环芳烃(苯并[*c*]芘、苯并[*a*]蒽、环戊并[*c,d*]芘、蒽、5-甲基蒽、苯并[*b*]荧蒽、苯并[*k*]荧蒽、苯并[*j*]荧蒽、苯并[*a*]芘、茚并[1,2,3-*c,d*]芘、二苯并[*a,h*]蒽、苯并[*g,h,i*]芘、二苯并[*a,l*]芘、二苯并[*a,e*]芘、二苯并[*a,i*]芘、二苯并[*a,h*]芘)的测定；适用于婴幼儿配方乳粉、婴幼儿辅助食品中 4 种多环芳烃(苯并[*a*]蒽、蒽、苯并[*b*]荧蒽、苯并[*a*]芘)的测定。

本标准第二法适用于粮食及其制品、肉及其制品、水产及其制品、蔬菜、动植物油脂中 15 种多环芳烃(萘、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[*a*]蒽、蒽、苯并[*b*]荧蒽、苯并[*k*]荧蒽、苯并[*a*]芘、茚并[1,2,3-*c,d*]芘、二苯并[*a,h*]蒽和苯并[*g,h,i*]芘)的测定。

第一法 气相色谱-质谱法

2 原理

试样中多环芳烃经溶剂提取，氢氧化钾乙醇溶液皂化，固相萃取柱净化，浓缩后用气相色谱-质谱联用仪测定，同位素内标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 试剂

- 3.1.1 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$):色谱纯。
- 3.1.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2):色谱纯。
- 3.1.3 丙酮(C_3H_6O):色谱纯。
- 3.1.4 环己烷(C_6H_{12}):色谱纯。
- 3.1.5 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。
- 3.1.6 异辛烷(C_8H_{18}):色谱纯。
- 3.1.7 无水乙醇(C_2H_6O):色谱纯。
- 3.1.8 氨水($NH_3 \cdot H_2O$):质量分数约 25%。
- 3.1.9 无水乙醚($C_4H_{10}O$)。
- 3.1.10 石油醚($C_5H_{12}O_2$):沸程为 30℃~60℃。

3.1.11 氢氧化钾(KOH)。

3.1.12 无水硫酸钠(Na_2SO_4):使用前 400 °C 下烘烤 2 h 后放干燥器内待用。

3.2 试剂配制

3.2.1 氢氧化钾乙醇溶液(0.3 mol/L):称取 1.68 g 氢氧化钾,用 100 mL 无水乙醇超声溶解,临用现配。

3.2.2 氢氧化钾乙醇溶液(1.5 mol/L):称取 8.40 g 氢氧化钾,用 100 mL 无水乙醇超声溶解,临用现配。

3.2.3 环己烷-乙酸乙酯溶液(1+1):将环己烷和乙酸乙酯按 1:1(体积比)混合均匀。

3.2.4 二氯甲烷-乙酸乙酯溶液(1+1):将二氯甲烷和乙酸乙酯按 1:1(体积比)混合均匀。

3.2.5 丙酮-异辛烷溶液(1+1):将丙酮和异辛烷按 1:1(体积比)混合均匀。

3.3 标准溶液

3.3.1 多环芳烃标准溶液

多环芳烃标准溶液(含苯并[*c*]芴、苯并[*a*]蒽、环戊并[*c,d*]芘、蒽、5-甲基蒽、苯并[*b*]荧蒽、苯并[*k*]荧蒽、苯并[*j*]荧蒽、苯并[*a*]芘、茚并[1,2,3-*c,d*]芘、二苯并[*a,h*]蒽、苯并[*g,h,i*]芘、二苯并[*a,l*]芘、二苯并[*a,e*]芘、二苯并[*a,i*]芘、二苯并[*a,h*]芘,10.0 $\mu\text{g/mL}$ 或相应浓度):经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液,−18 °C 下避光保存。多环芳烃 CAS 号见附录 A。

3.3.2 同位素多环芳烃内标溶液

同位素多环芳烃内标溶液(至少含 D_{12} -苯并[*a*]蒽、 D_{12} -蒽、 D_{12} -苯并[*b*]荧蒽、 D_{12} -苯并[*a*]芘、 D_{12} -茚并[1,2,3-*c,d*]芘、 D_{14} -二苯并[*a,h*]蒽、 D_{12} -苯并[*g,h,i*]芘,100.0 $\mu\text{g/mL}$ 或相应浓度),−18 °C 下避光保存。同位素多环芳烃内标 CAS 号见附录 A。

警告——多环芳烃是已知的致癌、致畸、致突变的物质,并且致癌性随着苯环数的增加而增加。进行标准溶液配制等操作时应特别注意安全防护,应在通风柜中操作,尽量减少暴露。

3.4 标准使用液配制

3.4.1 多环芳烃标准使用液(500.0 ng/mL):吸取多环芳烃标准溶液(10.0 $\mu\text{g/mL}$)0.50 mL 于 10 mL 容量瓶中,用丙酮-异辛烷溶液(1+1)定容至刻度,混匀,将溶液转移至棕色玻璃存储瓶中,4 °C 下避光密封保存,保存期 3 个月。

3.4.2 多环芳烃标准使用液(100.0 ng/mL):吸取多环芳烃标准使用液(500.0 ng/mL)2.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,用丙酮-异辛烷溶液(1+1)定容至刻度,混匀,将溶液转移至棕色玻璃存储瓶中,4 °C 下避光密封保存,保存期 3 个月。

3.4.3 同位素多环芳烃内标使用液(200.0 ng/mL):吸取同位素多环芳烃内标溶液(100.0 $\mu\text{g/mL}$)0.10 mL 于 50 mL 容量瓶中,用丙酮-异辛烷溶液(1+1)定容至刻度,混匀,将溶液转移至棕色玻璃存储瓶中,4 °C 下避光密封保存,保存期 1 年。

3.4.4 多环芳烃标准系列工作液:取 8 个锥底进样瓶,分别吸取多环芳烃标准使用液(100.0 ng/mL)20.0 μL 、40.0 μL 、50.0 μL 、80.0 μL 和多环芳烃标准使用液(500.0 ng/mL)20.0 μL 、40.0 μL 、50.0 μL 、100.0 μL ,再各加同位素多环芳烃内标使用液(200.0 ng/mL)100.0 μL ,用丙酮-异辛烷溶液(1+1)补充体积至 200 μL ,多环芳烃标准系列工作液浓度为 10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、25.0 ng/mL、40.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL、125.0 ng/mL、250.0 ng/mL,内标为 100.0 ng/mL,临用现配。

4 仪器和设备

- 4.1 气相色谱-四极杆质谱联用仪(GC-MS):配电子轰击离子源(EI 源)。
- 4.2 电子天平:感量为 0.01 g、0.001 g。
- 4.3 高速粉碎机。
- 4.4 均质器。
- 4.5 恒温水浴装置。
- 4.6 超声波清洗器。
- 4.7 氮吹仪。
- 4.8 高速离心机:转速 $\geq 10\,000$ r/min。
- 4.9 涡旋振荡器。
- 4.10 精密移液器。
- 4.11 固相萃取小柱(苯乙烯二乙烯基苯聚合物)或等效净化柱:6 mL,300 mg。

5 分析步骤

5.1 样品前处理

5.1.1 试样制备

5.1.1.1 粮食及其制品

取样品 200 g~500 g,用高速粉碎机将其充分粉碎,混合均匀后分出 100 g 左右,装于洁净样品袋或瓶中,密封标识后 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻保存,供检测用。

5.1.1.2 肉及其制品、水产及其制品、蔬菜

取样品 200 g~500 g,将其可食部分先切碎,经均质器充分搅碎,取 100 g 左右装于洁净样品袋或瓶中,密封标识后 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻保存,供检测用。

5.1.1.3 动植物油脂及制品

取散装动植物油脂及制品 100 g~200 g,装于洁净样品瓶中,密封标识后放阴凉处保存,供检测用。
定型包装动植物油脂贴标签放阴凉处保存,供检测用。

5.1.1.4 婴幼儿配方乳粉、婴幼儿辅助食品

取需粉碎样品 200 g~500 g,用高速粉碎机将其充分粉碎,混合均匀后分出 100 g 左右,装于洁净样品袋或瓶中,密封标识后 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷藏保存,供检测用。

不需粉碎的婴幼儿配方乳粉、婴幼儿辅助食品贴标签放阴凉处保存,供检测用。

5.1.2 试样提取

5.1.2.1 粮食及其制品

称取试样 5 g(精确至 0.001 g),置于 50 mL 具塞离心管中,加入 100 μL 同位素多环芳烃内标使用液(200.0 ng/mL)振荡混合后静置 30 min,加入 5 g 无水硫酸钠、20 mL 环己烷-乙酸乙酯混合溶液(1+1),涡旋提取 1 min,超声提取 15 min,以 10 000 r/min 离心 3 min,吸取上清液至 15 mL 预称重的离心

管中(精确至 0.01 g), 45 °C 水浴下氮气吹干溶剂得提取物, 称重, 计算提取物质量(精确至 0.01 g), 提取物待皂化。

若提取物质量大于 1 g, 则称出 1 g 提取物(精确至 0.01 g), 置于另一 15 mL 具塞离心管中待皂化。

5.1.2.2 肉及其制品、水产及其制品

称取试样 5 g(精确至 0.001 g), 置于 50 mL 具塞离心管中, 加入 100 μ L 同位素多环芳烃内标使用液(200.0 ng/mL)振荡混合后静置 30 min, 加入 20 g 无水硫酸钠, 用金属角匙搅拌分散, 加入 20 mL 环己烷-乙酸乙酯混合溶液(1+1), 涡旋提取 1 min, 进一步超声提取 15 min, 10 000 r/min 离心 3 min, 吸取上清液至 15 mL 预称重的离心管中, 45 °C 水浴下用氮气吹干溶剂得提取物, 称重, 计算提取物质量(精确至 0.01 g), 提取物待皂化。

若提取物质量大于 1 g, 则称出 1 g 提取物(精确至 0.01 g), 置于另一 15 mL 具塞离心管中待皂化。

5.1.2.3 动植物油脂及制品

称取试样 0.5 g~1 g(精确至 0.001 g), 置于 15 mL 具塞离心管中, 加入 100 μ L 同位素多环芳烃内标使用液(200.0 ng/mL), 待皂化。

5.1.2.4 婴幼儿配方乳粉

称取试样 2 g(精确至 0.001 g), 置于 50 mL 具塞离心管中, 加入 100 μ L 同位素多环芳烃内标使用液(200.0 ng/mL), 加 10 mL 水, 涡旋溶解, 加 2 mL 氨水充分混匀, 在 65 °C $\pm$ 5 °C 水浴中放置 10 min, 取出冷却至室温。加入 10 mL 无水乙醇, 缓慢混匀, 加入 8 mL 无水乙醚, 漩涡振荡 5 min, 再加入 8 mL 石油醚, 漩涡振荡 5 min, 10 000 r/min 离心 5 min, 吸出上层有机相至 15 mL 预称重的离心管中, 45 °C 水浴下用氮气吹干溶剂得提取物, 称重, 计算提取物质量(精确至 0.01 g), 提取物待皂化。

5.1.2.5 婴幼儿辅助食品

称取 2 g(精确至 0.001 g)试样, 置于 50 mL 具塞离心管中, 加入 100 μ L 同位素多环芳烃内标使用液(200.0 ng/mL), 加 10 mL 水、10 mL 无水乙醇, 涡旋溶解, 加入 8 mL 无水乙醚, 漩涡振荡 5 min, 再加入 8 mL 石油醚, 漩涡振荡 5 min, 以 10 000 r/min 离心 5 min, 吸出上层有机相至 15 mL 预称重的离心管中, 45 °C 水浴中用氮气吹干溶剂得提取物, 称重, 计算提取物质量(精确至 0.01 g), 提取物待皂化。

5.1.3 皂化

5.1.3.1 提取物质量小于或等于 0.2 g(精确至 0.01 g), 加 5 mL 0.3 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液, 涡旋混匀, 室温放置 5 min, 加 4 mL 水、5 mL 正己烷, 涡旋提取 2 min, 10 000 r/min 离心 2 min, 上层正己烷提取液待净化。

5.1.3.2 提取物质量在 0.2 g~1 g(精确至 0.01 g)之间, 加入 5 mL 1.5 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液, 加盖涡旋混匀, 放置 70 °C $\pm$ 2 °C 水浴中进行皂化 3 min。皂化完成取出用自来水冷却至室温, 加 4 mL 水、5 mL 正己烷, 涡旋提取 2 min, 以 10 000 r/min 离心 2 min, 上层正己烷提取液待净化。

5.1.3.3 动植物油试样中加入 5 mL 1.5 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液(固体油脂试样先放置 50 °C 水浴融化后加入), 加盖涡旋混匀, 放置 70 °C $\pm$ 2 °C 水浴中进行皂化 3 min。皂化完成取出用自来水冷却至室温, 加 4 mL 水、5 mL 正己烷, 涡旋提取 2 min, 10 000 r/min 离心 2 min, 上层正己烷提取液待净化。

注: 苯并[c]芘对碱不稳定, 测定苯并[c]芘时, 皂化时间视油脂质量而定, 以 1 g 提取物皂化 3 min 按比例折算。

5.1.4 净化

在固相萃取小柱上加 1 g 左右无水硫酸钠, 依次用 3 mL 二氯甲烷、3 mL 正己烷淋洗活化柱子, 活

化结束后吸取全部正己烷提取液转移到固相萃取柱上,流速控制在 1.0 mL/min 左右,待提取液全部通过填料层后,先用 5 mL 正己烷淋洗除杂,再用 5 mL 二氯甲烷-乙酸乙酯溶液(1+1)洗脱,收集洗脱液于 10 mL 锥底玻璃试管内。洗脱液在 40 ℃水浴中用氮气吹干,加 0.1 mL 丙酮-异辛烷溶液(1+1)涡旋溶解残留物,并转移至锥底进样瓶中,供 GC-MS 测定。

5.1.5 空白试验

除不加试样外,采用与试样完全相同的分析步骤进行。

5.1.6 平行试验

按上述步骤,对同一试样进行平行试验测定。

5.2 仪器参考条件

5.2.1 气相色谱参考条件:

- 5.2.1.1 色谱柱:DB-EUPAH 毛细管柱;柱长 20 m,内径 0.18 mm,膜厚 0.14 μm 或相当色谱柱。
- 5.2.1.2 进样口温度:280 ℃。
- 5.2.1.3 载气:氦气,纯度≥99.999%。
- 5.2.1.4 进样体积:1 μL~2 μL,不分流进样。
- 5.2.1.5 溶剂延迟:16.5 min。
- 5.2.1.6 柱温程序:初温 80 ℃,保持 2 min,以 10 ℃/min 升至 250 ℃,保持 2 min,以 8 ℃/min 升至 315 ℃,保持 5 min,最后以 20 ℃/min 升至 320 ℃,保持 5 min。
- 5.2.1.7 流量程序:0.7 mL/min 保持 32 min,再以 5 mL/min 从 0.7 mL/min 升至 1.5 mL/min 至结束。

5.2.2 质谱参考条件:

- 5.2.2.1 电离方式:电子轰击源(EI)。
- 5.2.2.2 电离能量为:70 eV。
- 5.2.2.3 离子源温度:230 ℃。
- 5.2.2.4 传输线温度:280 ℃。
- 5.2.2.5 四极杆温度:150 ℃。
- 5.2.2.6 测定方式:选择离子监测方式。
- 5.2.2.7 监测离子:见附录 B。

5.3 定性分析

试样中目标化合物色谱峰的保留时间与相应标准目标化合物色谱峰的保留时间相比较,变化范围应在±0.5%之内。

样品中目标化合物监测离子的相对丰度与浓度相当标准溶液的相对丰度一致,允许的偏差不超过表 1 的规定,则可判断试样中存在对应的被测物。

表 1 定性离子相对丰度的最大允许偏差

相对基峰离子丰度	>50 %	>20 %~50 %	>10 %~20 %	≤10 %
允许的偏差	±10 %	±15 %	±20 %	±50 %

在上述色谱条件下,多环芳烃及对应同位素内标参考保留时间和特征离子见附录 B 中表 B.1;总离子流图、质量色谱图参见附录 C 中图 C.1 以及附录 D 中图 D.1。

5.4 定量测定

5.4.1 标准曲线的制作

按照样品检测要求,取 6 个浓度标准工作液制作标准曲线,由低到高依次注入气相色谱-质谱仪中,测得多环芳烃和同位素多环芳烃内标物的相应峰面积,以标准系列工作液中多环芳烃与对应内标的质量比(K_i)为横坐标,以多环芳烃峰面积与对应内标的峰面积比为纵坐标,绘制标准曲线。

5.4.2 试样溶液的测定

将试样溶液注入气相色谱-质谱仪中,测得多环芳烃峰面积和相应内标物的峰面积之比,根据标准曲线得到待测液中多环芳烃的质量。待测试样溶液中的响应值应在标准曲线线性范围内,超过线性范围说明样品含量过高,可以适当减少取样量重新测定。

6 结果计算和表述

试样中多环芳烃含量 X_i 按式(1)计算。

$$X_i = \frac{(N_i - N_{i0}) \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i ——试样中多环芳烃 i 的含量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

N_i ——试样溶液中多环芳烃 i 的峰面积与对应内标色谱峰的峰面积比值对应的质量,单位为纳克(ng), N_i 按式(2)计算:

$$N_i = K_i \times N_{is} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

K_i ——从标准曲线查得的质量比;

N_{is} ——样品中加入的内标物的量,单位为纳克(ng);

N_{i0} ——空白试验溶液中多环芳烃 i 的峰面积与对应内标色谱峰的峰面积比值对应的质量,单位为纳克(ng), N_{i0} 按式(3)计算:

$$N_{i0} = K_{i0} \times N_{ois} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

K_{i0} ——从标准曲线查得的质量比;

N_{ois} ——空白试验溶液中加入的内标物的量,单位为纳克(ng);

m ——试样的取样量,单位为克(g);

1 000 ——换算系数。

以重复条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示,计算结果 $\geq 10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时,保留三位有效数字; $< 10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时,保留两位有效数字。

7 质量保证/质量控制

7.1 每批样品必须附带空白试验,空白试验溶液中各多环芳烃应低于检出限,如果高于检出限,则应终止样品分析,检查试剂、容器以及设备等,直到对该批样品重新提取和分析,确定同批空白中没有明显污染。

7.2 实验室应经常考察回收率和正确度,以确认分析系统处于正常状态。

7.3 质量控制考察样品:定期分析质量控制考察样品以确认标准溶液的准确性和分析过程的可靠性。

8 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20 %。

9 其他

动植物油脂取样 1 g,各多环芳烃检出限为 0.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

婴幼儿配方乳粉、婴幼儿辅助食品取样 2 g,各多环芳烃检出限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

其他样品取样 5 g,各多环芳烃检出限为 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

第二法 高效液相色谱法

10 原理

试样中的多环芳烃用有机溶剂提取,用 PSA(*N*-丙基乙二胺)和 C_{18} 固相萃取填料净化或用弗罗里硅土固相萃取柱净化,用高效液相色谱分离,测定各种多环芳烃在不同激发波长和发射波长处的荧光强度,外标法定量。

11 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

11.1 试剂与材料

11.1.1 乙腈(CH_3CN):色谱纯。

11.1.2 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

11.1.3 二氯甲烷(CH_2Cl_2):色谱纯。

11.1.4 硅藻土:色谱纯。

11.1.5 硫酸镁(MgSO_4):优级纯。

11.1.6 *N*-丙基乙二胺(PSA):粒径 40 μm 。

11.1.7 封尾 C_{18} 固相萃取填料:粒径 40 μm ~63 μm 。

11.1.8 弗罗里硅土固相萃取柱:500 mg,3 mL。

11.1.9 有机相型微孔滤膜:0.22 μm 。

11.2 试剂配制

11.2.1 正己烷-二氯甲烷混合溶剂(1+1):将正己烷和二氯甲烷按 1:1(体积比)混合均匀。

11.2.2 乙腈饱和的正己烷:量取 80 mL 正己烷,加入 20 mL 乙腈,振摇混匀后,静置分层,上层正己烷层即为乙腈饱和的正己烷。

11.3 标准品

多环芳烃标准溶液(200.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)(含萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[*a*]蒽、蒾、苯并[*b*]荧

蒽、苯并[*k*]荧蒽、苯并[*a*]芘、茚并[1,2,3-*c,d*]芘、二苯并[*a,h*]蒽和苯并[*g,h,i*]花):经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液,−18℃下避光保存。

警告——多环芳烃是已知的致癌、致畸、致突变的物质,并且致癌性随着苯环数的增加而增加,标准溶液配制等操作时应特别注意安全防护。测定应在通风柜中进行并戴手套,尽量减少暴露。

11.4 标准溶液配制

11.4.1 多环芳烃标准中间液(1 000.0 ng/mL):吸取 0.50 mL 多环芳烃标准溶液(200.0 μg/mL),用乙腈定容至 100 mL。−18℃下避光保存,有效期为 3 个月。

11.4.2 多环芳烃标准系列工作液:分别吸取多环芳烃标准中间液(1 000.0 ng/mL)0.10 mL、0.50 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL,用乙腈定容至 100 mL,得到质量浓度为 1.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL 的标准系列工作液,临用现配。

12 仪器和设备

12.1 高效液相色谱仪,带荧光检测器。

12.2 电子天平:感量为 0.001 g。

12.3 冷冻离心机:转速 $\geq 4\,500$ r/min。

12.4 涡旋振荡器。

12.5 超声波振荡器。

12.6 粉碎机。

12.7 均质器。

12.8 氮吹仪。

12.9 旋转蒸发仪。

13 分析步骤

13.1 试样制备

同 5.1.1。

13.2 试样提取

13.2.1 粮食或水分少的食品

称取 2 g~5 g(精确至 0.001 g)试样,置于 50 mL 具塞玻璃离心管 A 中,按以下步骤处理:

- 加入 10 mL 正己烷,涡旋振荡 30 s 后,放入 40℃水浴超声 30 min;以 4 500 r/min 离心 5 min,吸取上清液于玻璃离心管 B 中;离心管 A 下层用 10 mL 正己烷重复提取一次,提取液合并于离心管 B 中,于 35℃水浴氮吹至近干。
- 在离心管 B 中,加入 4 mL 乙腈,涡旋混合 30 s,再加入 900 mg 硫酸镁、100 mg PSA 和 100 mg C_{18} 填料,涡旋混合 30 s,以 4 500 r/min 离心 3 min,移取上清液于 10 mL 玻璃刻度离心管 C 中,离心管 B 下层再用 2 mL 乙腈重复提取一遍,合并提取液于离心管 C 中,氮吹蒸发溶剂至近 1 mL,用乙腈定容至 1 mL,混匀后,过 0.22 μm 有机相型微孔滤膜,制得试样待测液。

13.2.2 水产品、肉类和蔬菜类食品

称取 2 g~5 g(精确至 0.001 g)试样,置于 50 mL 具塞玻璃离心管 A 中,加 1 g~5 g 硅藻土,用玻

棒搅匀，以下按 13.2.1 中 a)、b) 步骤处理，制得试样待测液。

13.2.3 含油脂高的食品或动植物油脂

称取 1 g~4 g(精确至 0.001 g)试样，置于 50 mL 具塞玻璃离心管 A 中，按以下步骤处理：

- a) 加入 20 mL 乙腈和 10 mL 乙腈饱和的正己烷，涡旋振荡 30 s 后，放入 40 ℃ 水浴超声 30 min；摇匀后，4 500 r/min -4 ℃ 下冷冻离心 5 min，吸取下层乙腈层于 100 mL 鸡心瓶中，离心管 A 中溶液用 20 mL 乙腈重复提取 1 次，提取液合并于鸡心瓶中，35 ℃ 减压旋转蒸发至近干。加入 5 mL 正己烷，涡旋振荡 30 s 溶解。
- b) 依次用 5 mL 二氯甲烷和 10 mL 正己烷活化佛罗里硅土固相萃取柱，将 a) 获得的 5 mL 提取液全部移入佛罗里硅土固相萃取柱，再用 5 mL 正己烷洗涤鸡心瓶，洗涤液并入柱中，用 8 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶剂(1+1)洗脱，收集所有流出物于 20 mL 玻璃离心管 B 中。氮吹(温度控制在 35 ℃ 以下)除去溶剂，吹至近干，加入 0.5 mL 乙腈涡旋振荡 10 s，继续氮吹至除尽正己烷-二氯甲烷，用乙腈定容至 1 mL，混匀后，过 0.22 μm 有机相型微孔滤膜，制得试样待测液。

13.3 液相色谱法参考条件

- a) 色谱柱：PAH C18 反相键合固定相色谱柱，柱长 250 mm，内径 4.6 mm，粒径 5 μm，或同等性能的色谱柱。
- b) 检测器：荧光检测器。
- c) 流动相：乙腈和水；梯度洗脱程序见表 2，溶剂 A 为乙腈，溶剂 B 为水。

表 2 反相 C₁₈ 柱梯度洗脱程序

色谱时间 min	溶剂 A %	溶剂 B %
0	50	50
5	50	50
20	100	0
28	100	0
32	50	50

- d) 流速：1.5 mL/min。
- e) 检测波长：激发和发射波长见表 3。

表 3 多环芳烃的激发波长、发射波长及其切换色谱时间检测参数

序号	化合物名称	时间 min	激发波长 nm	发射波长 nm
1	萘 芘 苝	0	270	324
2	菲 蒽	12.04	248	375

表 3 (续)

序号	化合物名称	时间 min	激发波长 nm	发射波长 nm
3	荧蒽	14.00	280	462
4	芘 苯并[a]蒽 蒈	14.85	270	385
5	苯并[b]荧蒽	18.93	256	446
6	苯并[k]荧蒽 苯并[a]芘 二苯并[a,h]蒽 苯并[g,h,i]花	20.22	292	410
7	茚并[1,2,3-c,d]芘	23.33	274	507

- f) 柱温:30 ℃。
- g) 进样量:20 μL。

13.4 标准曲线的制作

将标准系列工作液分别注入液相色谱仪中,测得相应的峰面积,以标准工作液的质量浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。标准溶液的液相色谱图参见附录 E。

13.5 试样溶液的测定

将试样待测液注入液相色谱仪中,以保留时间定性,测得相应的峰面积,根据标准曲线得到试样待测液中多环芳烃的质量浓度。如果试样待测液中被测物质的响应值超出仪器检测的线性范围,可适当稀释后测定。

13.6 空白试验

除不加试样外,采用与试样完全相同的分析步骤。

14 结果计算和表述

试样中多环芳烃的含量 X_i 按式(4)计算。

$$X_i = \frac{\rho_i \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000}$$

.....(4)

式中:

- X_i ——试样中多环芳烃 i 的含量,单位为微克每千克(μg/kg);
- ρ_i ——依据标准曲线计算得到的试样待测液中多环芳烃 i 的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V ——试样待测液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- 1 000 ——换算系数;
- m ——试样质量,单位为克(g)。

以重复条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示,计算结果≥10.0 μg/kg 时,保留三位有

效数字;计算结果 $\leq 10.0\text{ }\mu\text{g/kg}$ 时,保留两位有效数字。

注:计算结果应扣除空白值。

15 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

16 其他

当试样取 4 g,定容体积为 1 mL 时,本方法的检出限和定量限见表 4。

表 4 液相色谱法的多环芳烃检出限和定量限 单位为微克每千克

化合物	蒽、苯并[a]蒽、蒾、茚并[1,2,3-c,d]芘、 苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、 二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]花	菲	萘	荧蒽	芘、芴、芘
检出限	0.3	2.0	3.3	0.5	0.7
定量限	1.0	6.0	10.0	1.5	2.0

附录 A

多环芳烃及同位素内标标准品英文、缩写、相对分子质量及 CAS 号

多环芳烃及同位素内标标准品英文、缩写、相对分子质量和 CAS 号见表 A.1。

表 A.1 多环芳烃及同位素内标标准品英文、缩写、分子量和 CAS 号

序号	名称	英文	英文缩写	相对分子质量	CAS 号
1	苯并[<i>c</i>]芴	Benzo[<i>c</i>]fluorene	BcFL	216	205-12-9
2	D ₁₂ -苯并[<i>a</i>]蒽	D ₁₂ -Benz[<i>a</i>]anthracene	D ₁₂ -BaA	240	1718-53-2
3	苯并[<i>a</i>]蒽	Benz[<i>a</i>]anthracene	BaA	228	56-55-3
4	D ₁₂ -蒽	D ₁₂ -Chrysene	D ₁₂ -CHR	240	1719-03-5
5	环戊并[<i>c,d</i>]芘	Cyclopenta[<i>c,d</i>]pyrene	CPP	226	27208-37-3
6	蒽	Chrysene	CHR	228	218-01-9
7	5-甲基蒽	5-Methylchrysene	MCH	242	3697-24-3
8	D ₁₂ -苯并[<i>b</i>]荧蒽	D ₁₂ -Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	D ₁₂ -BbFA	264	93951-98-5
9	苯并[<i>b</i>]荧蒽	Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	BbFA	252	205-99-2
10	苯并[<i>k</i>]荧蒽	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	BkFA	252	207-08-9
11	苯并[<i>j</i>]荧蒽	Benzo[<i>j</i>]fluoranthene	BjFA	252	205-82-3
12	D ₁₂ -苯并[<i>a</i>]芘	D ₁₂ -Benzo[<i>a</i>]pyrene	D ₁₂ -BaP	264	63466-71-7
13	苯并[<i>a</i>]芘	Benzo[<i>a</i>]pyrene	BaP	252	50-32-8
14	D ₁₂ -茚并[1,2,3- <i>c,d</i>]芘	D ₁₂ -Indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyrene	D ₁₂ -IP	288	203578-33-0
15	茚并[1,2,3- <i>c,d</i>]芘	Indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyrene	IP	276	193-39-5
16	D ₁₄ -二苯并[<i>a,h</i>]蒽	D ₁₄ -Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	D ₁₄ -DBahA	292	13250-98-1
17	二苯并[<i>a,h</i>]蒽	Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	DBahA	278	53-70-3
18	D ₁₂ -苯并[<i>g,h,i</i>]花	D ₁₂ -Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	D ₁₂ -BgHiP	288	93951-66-7
19	苯并[<i>g,h,i</i>]花	Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	BgHiP	276	191-24-2
20	二苯并[<i>a,l</i>]芘	Dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene	DBalP	302	191-30-0
21	二苯并[<i>a,e</i>]芘	Dibenzo[<i>a,e</i>]pyrene	DBaeP	302	192-65-4
22	二苯并[<i>a,i</i>]芘	Dibenzo[<i>a,i</i>]pyrene	DBaiP	302	189-55-9
23	二苯并[<i>a,h</i>]芘	Dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene	DBahP	302	189-64-0

附 录 B

多环芳烃及对应内标 GC-MS 测定参考保留时间和监测离子

多环芳烃及相应内标 GC-MS 测定参考保留时间和监测离子见表 B.1。

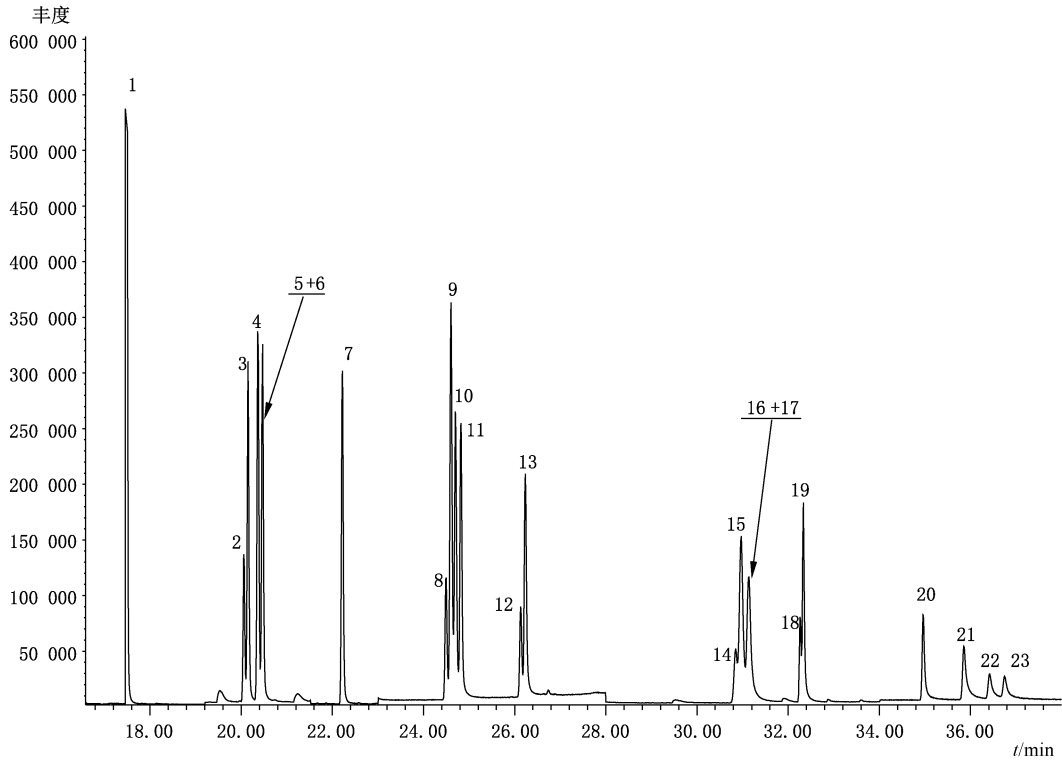
表 B.1 多环芳烃及相应内标 GC-MS 测定参考保留时间和监测离子

序号	名称	保留时间 min	监测离子	定量内标	内标保留时间 min	内标监测 离子
1	苯并[<i>c</i>]芴	17.50	213、215、216 ^a	D ₁₂ -苯并[<i>a</i>]蒽	20.06	236、240 ^a
2	苯并[<i>a</i>]蒽	20.15	226、229、228 ^a			
3	环戊并[<i>c,d</i>]芘	20.38	224、227、226 ^a	D ₁₂ -蒎	20.36	236、240 ^a
4	蒎	20.47	226、229、228 ^a			
5	5-甲基蒎	22.22	239、241、242 ^a			
6	苯并[<i>b</i>]荧蒹	24.60	250、253、252 ^a	D ₁₂ -苯并[<i>b</i>]荧蒹	24.50	260、264 ^a
7	苯并[<i>k</i>]荧蒹	24.71	250、253、252 ^a			
8	苯并[<i>j</i>]荧蒹	24.82	250、253、252 ^a			
9	苯并[<i>a</i>]芘	26.24	250、253、252 ^a	D ₁₂ -苯并[<i>a</i>]芘	26.14	260、264 ^a
10	茚并[1,2,3- <i>c,d</i>]芘	30.98	274、277、276 ^a	D ₁₂ -茚并[1,2,3- <i>c,d</i>]芘	30.85	284、288 ^a
11	二苯并[<i>a,h</i>]蒽	31.14	276、279、278 ^a	D ₁₄ -二苯并[<i>a,h</i>]蒽	30.95	288、292 ^a
12	苯并[<i>g,h,i</i>]芘	32.34	274、277、276 ^a	D ₁₂ -苯并[<i>g,h,i</i>]芘	32.27	284、288 ^a
13	二苯并[<i>a,l</i>]芘	34.97	300、303、302 ^a			
14	二苯并[<i>a,e</i>]芘	35.86	300、303、302 ^a			
15	二苯并[<i>a,i</i>]芘	36.42	300、303、302 ^a			
16	二苯并[<i>a,h</i>]芘	36.75	300、303、302 ^a			
^a 定量离子。						

附录 C

多环芳烃标准溶液 GC-MS 测定总离子流色谱图(内标法)

16 种多环芳烃标准溶液(100.0 $\mu\text{g/L}$)GC-MS 测定总离子流色谱图(内标法)见图 C.1。



说明:

- | | |
|---|---|
| 1 —— 苯并[<i>c</i>]芘; | 13 —— 苯并[<i>a</i>]蒽; |
| 2 —— D_{12} -苯并[<i>a</i>]蒽; | 14 —— D_{12} -茚并[1,2,3- <i>c,d</i>]蒽; |
| 3 —— 苯并[<i>a</i>]蒽; | 15 —— 茚并[1,2,3- <i>c,d</i>]蒽; |
| 4 —— D_{12} -蒽; | 16 —— D_{14} -二苯并[<i>a,h</i>]蒽; |
| 5 —— 蒽; | 17 —— 二苯并[<i>a,h</i>]蒽; |
| 6 —— 环戊并[<i>c,d</i>]蒽; | 18 —— D_{12} -苯并[<i>g,h,i</i>]蒽; |
| 7 —— 5-甲基蒽; | 19 —— 苯并[<i>g,h,i</i>]蒽; |
| 8 —— D_{12} -苯并[<i>b</i>]荧蒽; | 20 —— 二苯并[<i>a,l</i>]蒽; |
| 9 —— 苯并[<i>b</i>]荧蒽; | 21 —— 二苯并[<i>a,e</i>]蒽; |
| 10 —— 苯并[<i>k</i>]荧蒽; | 22 —— 二苯并[<i>a,i</i>]蒽; |
| 11 —— 苯并[<i>j</i>]荧蒽; | 23 —— 二苯并[<i>a,h</i>]蒽。 |
| 12 —— D_{12} -苯并[<i>a</i>]蒽; | |

图 C.1 16 种多环芳烃标准溶液(100.0 $\mu\text{g/L}$)GC-MS 测定总离子流色谱图(内标法)

附 录 D

SIM 检测的目标多环芳烃及同位素内标特征离子质量色谱图

多环芳烃及同位素内标质量色谱图见 D.1。

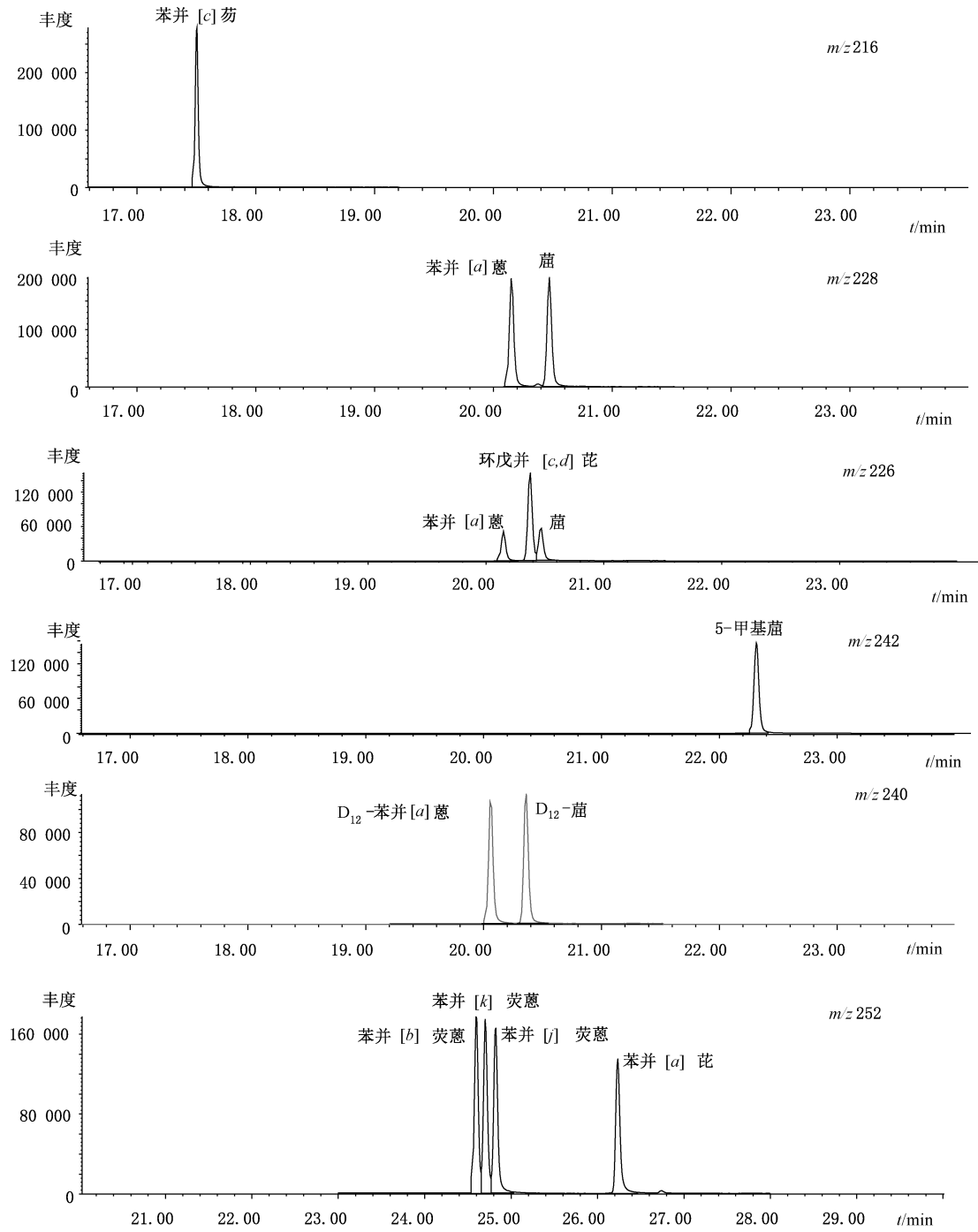


图 D.1 多环芳烃及同位素内标质量色谱图

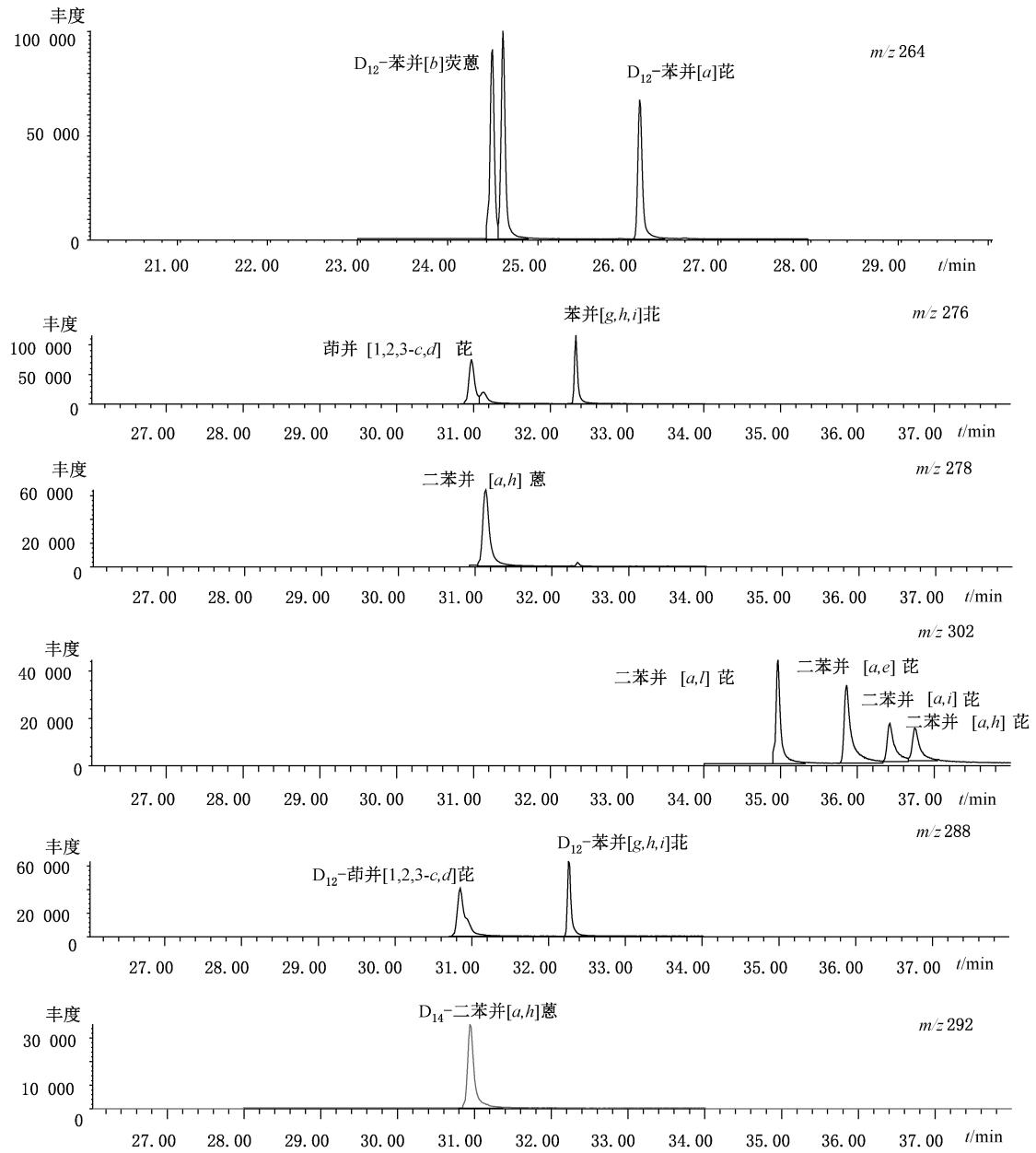
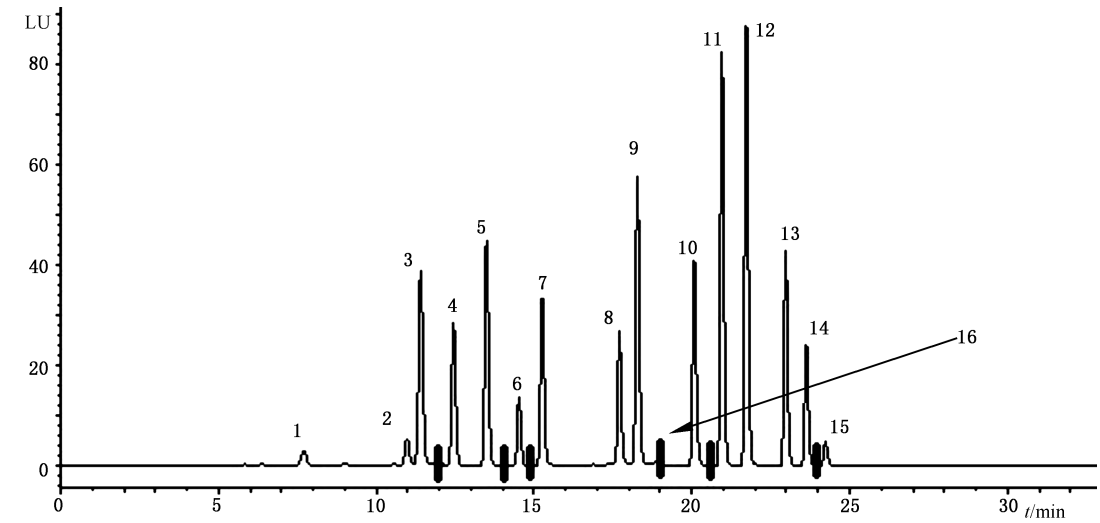


图 D.1 (续)

附录 E
多环芳烃标准溶液的液相色谱图

多环芳烃标准溶液(20.0 $\mu\text{g/L}$)液相色谱图见 E.1。



说明:

- | | |
|---------------------|------------------------------|
| 1——萘; | 9 ——蒽; |
| 2——苊; | 10——苯并[<i>b</i>]荧蒹; |
| 3——芴; | 11——苯并[<i>k</i>]荧蒹; |
| 4——菲; | 12——苯并[<i>a</i>]芘; |
| 5——蒽; | 13——二苯并[<i>a,h</i>]蒹; |
| 6——荧蒹; | 14——苯并[<i>g,h,i</i>]芘; |
| 7——芘; | 15——茚并[1,2,3- <i>c,d</i>]芘; |
| 8——苯并[<i>a</i>]蒹; | 16——波长改变。 |

图 E.1 多环芳烃标准溶液(20.0 $\mu\text{g/L}$)液相色谱图