



中华人民共和国国家标准

GB 5009.265—xxxx

食品安全国家标准 食品中多环芳烃的测定

(征求意见稿)

xxxx-xx-xx 发布

xxxx-xx-xx 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：

——将原来第二法气相色谱质谱测定方法修订为第一法，修改了检测项目、样品前处理、气相色谱质谱条件、计算方法等。

——将原来第一法高效液相色谱法修改为第二法，修改了序号，简化原理，将苯并[g,h,i]芘改为苯并[ghi]芘，试样制备统一。

食品安全国家标准公开征求意见

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（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-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[ghi]花、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（苯并[a]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]蒽和苯并[ghi]花）的液相色谱测定方法。

本标准第一法气相色谱-质谱法，适用于粮食及其制品、肉及其制品、水产及其制品、动植物油脂等食品中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-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[ghi]花、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；适用于婴幼儿配方奶粉、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。

本标准第二法为液相色谱法，适用于粮食及其制品、水产及其制品、肉及其制品、蔬菜、动植物油脂等食品中15种多环芳烃（苯并[a]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]蒽和苯并[ghi]花）的测定。

第一法 气相色谱-质谱法

2 原理

试样中的多环芳烃用溶剂提取，氢氧化钾乙醇溶液皂化，经固相萃取柱净化、浓缩，用气相色谱-质谱联用仪测定，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_nH_{2n+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)：使用前于 400 °C 烘烤 2 小时后放干燥器内。

3.1.13 固相萃取小柱 (二乙烯基苯聚合物+ N-丙基乙二胺) 或等效净化柱：规格为 250mg/6mL。

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，现配现用。

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，现配现用。

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 比 1 的体积比混合均匀。

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 比 1 的体积比混合均匀。

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

3.3 标准品

3.3.1 多环芳烃标准溶液

多环芳烃标准溶液 (含苯并[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-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[ghi]花、二苯并[a,l]花、二苯并[a,e]花、二苯并[a,i]花、二苯并[a,h]花，10 $\mu\text{g/mL}$ 或相应浓度)：经国家或国际认可并授予标准物质证书的标准溶液，于 -18 °C 下避光保存。多环芳烃 CAS 号见附录 A。

3.3.2 多环芳烃内标溶液

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-cd]芘、 D_{14} -二苯并[a,h]蒽、 D_{12} -苯并[ghi]花，100 $\mu\text{g/mL}$ 或相应浓度)：经国家或国际认可并授予标准物质证书的标准溶液，于 -18 °C 下避光保存。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，测定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 标准溶液配制

3.4.1 多环芳烃标准使用溶液 (0.5 $\mu\text{g/mL}$)：吸取多环芳烃标准溶液 (10 $\mu\text{g/mL}$) (3.3.1) 0.5 mL 于 10 mL 容量瓶中，用丙酮-异辛烷溶液 (1+1) (3.2.5) 定容至刻度，混匀，将溶液转移至棕色玻璃试剂瓶中，于 4 °C 下避光密封保存，保存期 3 个月。

3.4.2 多环芳烃内标使用液 (0.2 $\mu\text{g/mL}$)：吸取多环芳烃内标溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$) (3.3.2) 0.1 mL 于 50 mL 容量瓶中，用丙酮-异辛烷溶液 (1+1) (3.2.5) 定容至刻度，混匀，将溶液转移至棕色玻璃试剂瓶中，于 4 °C 下避光密封保存。

3.4.3 多环芳烃标准系列工作液：取 7 个锥底进样瓶，分别吸取多环芳烃标准使用溶液 (0.5 $\mu\text{g/mL}$) 8 μL 、10 μL 、16 μL 、20 μL 、40 μL 、50 μL 、100 μL ，各加多环芳烃内标使用液 (0.2 $\mu\text{g/mL}$) 100 μL ，用丙酮-异辛烷溶液 (1+1) (3.2.5) 补充体积至 0.2 mL，标准系列溶液中多环芳烃为 20.0 ng/mL、25.0 ng/mL、40.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL、125 ng/mL、250.0 ng/mL，内标为 100 ng/mL，现用现配。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-四级杆质谱联用仪 (GC-MS)：配 EI 源。

4.2 电子天平：感量为 0.01 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 ≥ 10000 r/min。

4.9 涡旋振荡器。

4.10 精密移液器。

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

取样品约200~500 g, 用高速粉碎机将其充分粉碎,混合均匀后四分法缩分至100 g左右, 分装于洁净样品袋或瓶中, 密封标识后于-18 ℃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

取样品约200~500 g, 将其可食部分先切碎, 经均质器充分搅碎, 取100 g左右分装于洁净样品袋或瓶中,密封标识后于-18 ℃冷冻保存, 供检测用。

5.1.1.3 动植物油脂

取散装动植物油脂100~200 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5 g(精确至0.01 g)试样于50 mL具塞离心管中, 加入100 μ L 0.2 μ g/mL多环芳烃内标使用液(3.4.2)振荡混合后静置30 min, 加入5 g无水硫酸钠(3.1.9)、20 mL环己烷-乙酸乙酯混合溶剂(1+1)(3.2.3), 涡旋提取1 min, 超声提取15 min, 以10000 r/min离心3 min, 吸取13 mL左右上清液至15 mL预称重的离心管中(精确至0.01 g), 45 ℃水浴下氮气吹干溶剂得提取物, 称重, 计算提取物重量(精确至0.01 g), 提取物待皂化。

若提取物重量大于1 g, 则称出1 g提取物(精确至0.01 g)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5 g(精确至0.01 g)试样于50 mL具塞离心管中, 加入100 μ L 0.2 μ g/mL多环芳烃内标使用液(3.4.2)振荡混合后静置30 min, 加入20 g无水硫酸钠(3.1.9), 用金属角匙搅拌均匀, 加入20 mL环己烷-乙酸乙酯混合溶剂(1+1)(3.2.3), 涡旋提取1 min, 进一步超声提取15 min, 以10000 r/min离心3 min, 吸取13 mL左右上清液至15 mL预称重的离心管中, 45 ℃水浴下用氮气吹干溶剂得提取物, 称重, 计算提取物重量(精确至0.01 g), 提取物待皂化。

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

5.1.2.3 动植物油脂

称取动植物油脂试样0.5 g~1 g(精确至0.01 g)于15 mL离心管中, 加入100 μ L 0.2 μ g/mL多环芳烃内标使用液(3.4.2), 待皂化。

5.1.2.4 婴幼儿配方奶粉

称取2 g(精确至0.01 g)试样于50 mL离心管中, 加入100 μ L 0.2 μ g/mL多环芳烃内标使用液(3.4.2), 加10 mL水, 涡旋溶解, 加2 mL氨水(3.1.8)充分混匀, 65 \pm 5 ℃的水浴放置10 min, 取出后冷却至室温。加入10 mL无水乙醇(3.1.7), 缓慢混匀, 加入8 mL无水乙醚(3.1.9), 漩涡振荡5 min, 再加入8 mL石油醚(3.1.10), 漩涡振荡5 min, 以10000 r/min下离心5 min, 吸出上层有机相至15 mL预称重的离心管中, 45 ℃水浴下用氮气吹干溶剂得提取物, 称重, 计算提取物重量(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0.01 g)试样于50 mL离心管中, 加入100 μ L 0.2 μ g/mL多环芳烃内标使用液(3.4.2), 加10 mL水、10 mL无水乙醇(3.1.7), 涡旋溶解, 加入8 mL无水乙醚(3.1.9), 漩涡振荡5 min, 再加入8 mL

石油醚(3.1.10), 漩涡振荡5 min, 以10000r/min下离心5min, 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, 计算提取物重量(精确至0.01 g), 提取物待皂化。

5.1.3 皂化

5.1.3.1 提取物重量小于等于0.2 g(精确至0.01 g), 加5 mL 0.3 mol/L氢氧化钾乙醇溶液(3.2.1), 超声溶解, 室温放置5 min, 加4 mL水、5 mL正己烷(3.1.5), 漩涡提取2 min, 以10000 r/min离心2 min, 上层正己烷提取液待净化。

5.1.3.2 提取物重量在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(3.2.2), 加盖漩涡混匀, 放置70±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(3.1.5), 漩涡提取2 min, 以10000 r/min离心2 min, 上层正己烷提取液待净化。

5.1.3.3 动植物油脂试样中加入5 mL 1.5 mol/L氢氧化钾乙醇溶液(3.2.2)(固体油脂样品先放置50 °C水浴融化后加入), 加盖漩涡混匀, 放置70±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(3.1.5), 漩涡提取2 min, 以10000 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, 皂化时间视油脂重量而定, 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(3.1.10)上加1 g左右无水硫酸钠(3.1.9), 依次用3 mL二氯甲烷(3.1.2)、3 mL正己烷(3.1.5)淋洗柱子, 淋洗结束后吸取正己烷提取液(5.1.3)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4 mL正己烷(3.1.5)淋洗除杂, 再用5 mL二氯甲烷-乙酸乙酯溶液(1+1)(3.2.4)洗脱, 收集洗脱液于10 mL锥底玻璃试管内, 压干固相萃取柱一并收集洗脱液。洗脱液在40 °C水浴中用氮气吹干, 加0.1 mL丙酮-异辛烷溶液(1+1)(3.2.5)漩涡溶解残留物, 并转移至进样瓶中, 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 °C;

5.2.1.3 载气: 氦气, 纯度≥99.999%;

5.2.1.4 进样体积 1-2 μL, 不分流进样, 溶剂延迟时间为 16.5 min。

5.2.1.5 柱温程序: 初温 80 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 升至 250 °C, 保持 2 min, 以 8 °C/min 升至 315 °C, 保持 5 min, 最后以 20 °C/min 升至 320 °C, 保持 5 min。

5.2.1.6 流量程序: 0.7mL/min 保持 32 min, 再以 5mL/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: EI;

5.2.2.2 电离能量为: 70 eV;

5.2.2.3 离子源温度: 230 °C;

5.2.2.4 传输线温度: 280 °C;

5.2.2.5 四级杆温度:150 °C;

- 5.2.2.6 测定方式：选择离子监测方式（SIM mode）；
- 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色谱峰的保留时间相比较,变化范围应在±2.5%之内。
每种目标化合物的质谱定性离子必须出现,至少应包括一个母离子和两个子离子,样品中目标化合物的两个子离子的相对丰度与浓度相当标准溶液的相对丰度一致，相对丰度偏差不超过表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

相对离子丰度	>50 %	>20 %至50 %	>10 %至20 %	≤10 %
允许的相对偏差	±10 %	±15 %	±20 %	±50 %

在上述色谱条件下，多环芳烃及对应内标参考保留时间和特征离子见附录 B 中表 B1；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

将标准系列工作液由低到高依次注入气相色谱-质谱仪中,测得多环芳烃和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浓度比（即质量比）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 按公式 (1) 计算：

$$X_i = \frac{(A_i - A_{i0}) \times 1000}{m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X_i ——试样中多环芳烃 i 的含量，单位为微克每千克（μg/kg）；
- A_i ——试样溶液中多环芳烃 i 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）；
- A_{i0} ——空白试验溶液中多环芳烃 i 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）；
- m ——试样的取样量，单位为克（g）；
- 1000——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，计算结果大于等于 10 μg/kg 时，保留三位有效数字；含量小于 10 μg/kg 时，保留两位有效数字。

7 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 %。

8 其他

动植物油脂取样 1 g，各多环芳烃定量限为 2.0 µg/kg，检出限为 0.7 µg/kg。

婴幼儿配方奶粉、辅助食品取样 2 g，各多环芳烃定量限为 1.0 µg/kg，检出限为 0.3 µg/kg。

其他样品取样 5 g，各多环芳烃定量限为 1.0 µg/kg，检出限为 0.3 µg/kg。

第二法 高效液相色谱法

9 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C₁₈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。

10 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。

10.1 试剂与材料

10.1.1 乙腈（CH₃CN）：色谱纯。

10.1.2 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯。

10.1.3 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：色谱纯。

10.1.4 硅藻土：色谱纯。

10.1.5 硫酸镁（MgSO₄）：优级纯。

10.1.6 N-丙基乙二胺（PSA）：粒径 40 µm。

10.1.7 封尾 C₁₈ 固相萃取填料：粒径 40 µm~63 µm。

10.1.8 弗罗里硅土固相萃取柱：500 mg，3 mL。

10.1.9 有机相型微孔滤膜：0.22 µm

10.2 试剂配制

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

10.2.2 乙腈饱和的正己烷：量取 80mL 正己烷，加入 20mL 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。

10.3 标准品

多环芳烃（萘、蒽、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、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[ghi]花）有证标准溶液（200 µg/mL），于-18 °C 下保存。

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，测定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。

10.4 标准溶液配制

10.4.1 多环芳烃标准中间液（1000 ng/mL）：吸取多环芳烃标准溶液0.5 mL，用乙腈定容至100 mL。在-18°C下保存。

10.4.2 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 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL 的标准系列工作液。

11 仪器和设备

11.1 高效液相色谱仪，带荧光检测器。

11.2 电子天平：感量为0.01 g。

11.3 冷冻离心机：转速 ≥ 4500 r/min。

11.4 涡旋振荡器。

11.5 超声波振荡器。

11.6 粉碎机。

11.7 均质器。

11.8 氮吹仪。

11.9 旋转蒸发仪。

12 分析步骤

12.1 试样制备

同 5.1.1

12.2 试样提取

12.2.1 粮食或水分少的食品

称取2 g~5 g（精确至0.01 g）试样于50 mL具塞玻璃离心管A中，按以下步骤处理：

a) 加入10 mL正己烷，涡旋振荡30 s后，放入40 °C水浴超声30 min；以4500 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 °C水浴氮吹至近干。

b) 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 C₁₈填料，涡旋混合30 s，以4500 r/min离心5 min，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1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 μ m有机相型微孔滤膜，制得试样待测液。

12.2.2 水产品、肉类和蔬菜等食品

称取2 g~5 g（精确至0.01 g）试样于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12.2.1中 a)、b) 步骤处理，制得试样待测液。

12.2.3 含油脂高的食品或动植物油脂

称取1 g~4 g（精确至0.01 g）试样于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 °C水浴超声30 min；摇匀后，以4500 r/min于-4 °C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 °C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提取样液全部移入佛罗里硅土固相萃取柱，再用5 mL正己烷洗涤鸡心瓶并入柱中，用8 mL正己烷-二氯甲烷混合溶剂（1+1）(10.2.1)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 °C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 μ m有机相型微孔滤膜，制得试样待测液。

12.3 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 μ m，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
3	荧蒽	14.00	280	462
4	芘 苯并[a]蒽 蒽	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[ghi]芘	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。

12.4 定量测定

12.4.1 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。

12.5 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。

12.6 空白试验

除不加试样外，采用与试样完全相同的分析步骤。

13 结果计算和表述

试样中多环芳烃的含量 X_i 按式（2）计算：

$$X_i = \frac{\rho_i \times V \times 1000}{m \times 1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中：
 X_i ——试样中多环芳烃 i 的含量，单位为微克每千克（ $\mu\text{g/kg}$ ）；
 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 ）；
1000——单位转换。
 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，计算结果大于等于 $10 \mu\text{g/kg}$ 时，保留三位有效数字；含量小于 $10 \mu\text{g/kg}$ 时，保留两位有效数字。
注：计算结果应扣除空白值。

14 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%。

15 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： $\mu\text{g/kg}$

化合物	蒽、苯并[a]蒽、蒎、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[ghi]芘	菲	蔡	荧蒽	芘、茚、芘
检出限	0.33	2.0	3.3	0.5	0.65
定量限	1.0	6.0	10	1.5	2.0

附录 A

多环芳烃及内标标准品英文、缩写、分子量及CAS号

多环芳烃及内标标准品英文、缩写、分子量和CAS号见表A.1

表A.1 多环芳烃及内标标准品英文、缩写、分子量和CAS号

序号	名称	英文	英文缩写	分子量	CAS 号
1	苯并[c]芘	Benzo[c]fluorene	BcFL	216	205-12-9
2	D ₁₂ -苯并[a]蒽	D ₁₂ -Benz[a]anthracene	D ₁₂ -BaA	240	1718-53-2
3	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	BaA	228	56-55-3
4	D ₁₂ -蒽	D ₁₂ -Chrysene	D ₁₂ -CHR	240	1719-03-5
5	环戊并[c,d]芘	Cyclopenta[c,d]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[b]荧蒽	D ₁₂ -Benzo[b]fluoranthene	D ₁₂ -BbFA	264	93951-98-5
9	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	BbFA	252	205-99-2
10	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	BkFA	252	207-08-9
11	苯并[j]荧蒽	Benzo[j]fluoranthene	BjFA	252	205-82-3
12	D ₁₂ -苯并[a]芘	D ₁₂ -Benzo[a]pyrene	D ₁₂ -BaP	264	63466-71-7
13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	BaP	252	50-32-8
14	D ₁₂ -茚并[1,2,3-cd]芘	D ₁₂ -Indeno[1,2,3-cd]pyrene	D ₁₂ -IP	288	203578-33-0
15	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IP	276	193-39-5
16	D ₁₄ -二苯并[a,h]蒽	D ₁₄ -Dibenz[a,h]anthracene	D ₁₄ -DBahA	292	13250-98-1
17	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	DBahA	278	53-70-3
18	D ₁₂ -苯并[ghi]芘	D ₁₂ -Benzo[ghi]perylene	D ₁₂ -BghiP	288	93951-66-7
19	苯并[ghi]芘	Benzo[ghi]perylene	BghiP	276	191-24-2
20	二苯并[a,l]芘	Dibenzo[a,l]pyrene	DBalP	302	191-30-0
21	二苯并[a,e]芘	Dibenzo[a,e]pyrene	DBaeP	302	192-65-4
22	二苯并[a,i]芘	Dibenzo[a,i]pyrene	DBaiP	302	189-55-9
23	二苯并[a,h]芘	Dibenzo[a,h]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

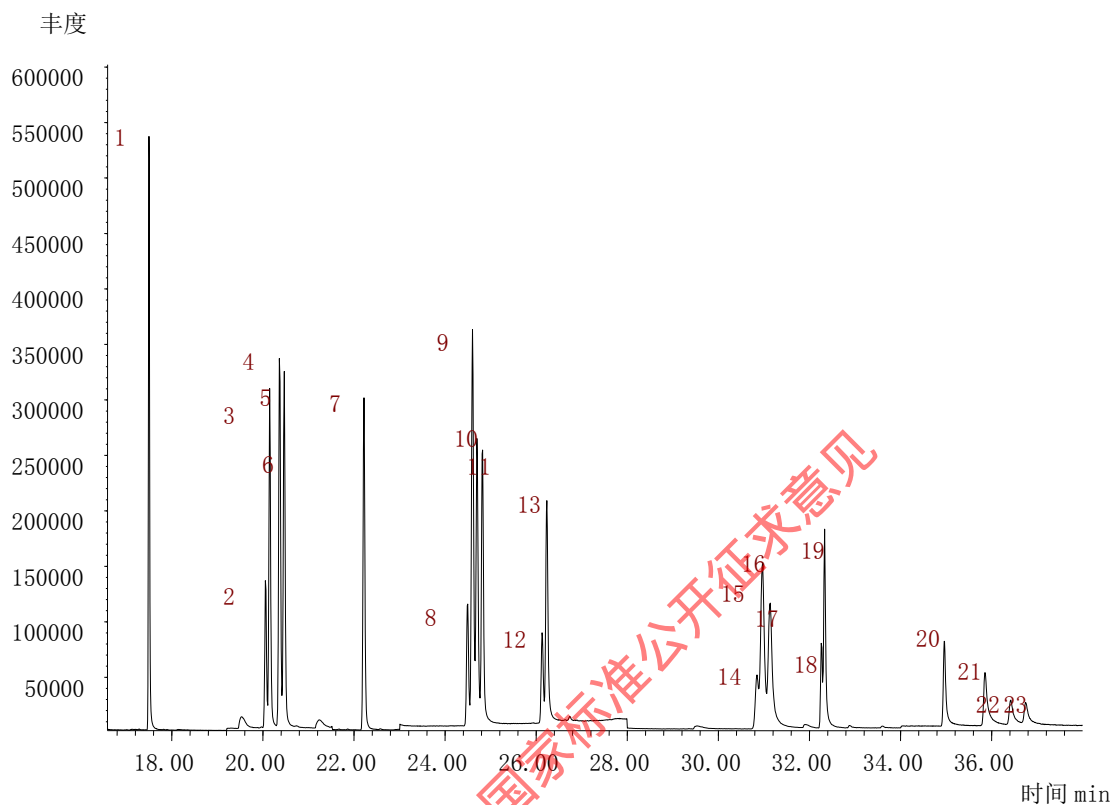
序号	名称	保留时间/min	监测离子	定量内标	内标保留时间/min	内标监测离子
1	苯并[c]芘	17.50	213(20)、215(70) 216*(100)	D ₁₂ -苯并[a]蒽	20.06	236(25)、 240*(100)
2	苯并[a]蒽	20.15	226(28)、229(20) 228*(100)			
3	环戊并[c,d]芘	20.38	224(22)、227(18) 226*(100)	D ₁₂ -蒎	20.36	236(25)、 240*(100)
4	蒎	20.47	226(28)、229(17) 228*(100)			
5	5-甲基蒎	22.22	239(36)、241(55) 242*(100)			
6	苯并[b]荧蒽	24.60	250(23)、253(20) 252*(100)	D ₁₂ -苯并[b]荧蒽	24.50	260(20)、 264*(100)
7	苯并[k]荧蒽	24.71	250(25)、253(20) 252*(100)			
8	苯并[j]荧蒽	24.82	250(26)、253(20) 252*(100)			
9	苯并[a]芘	26.24	250(22)、253(21) 252*(100)	D ₁₂ -苯并[a]芘	26.14	260(20)、 264*(100)
10	茚并[1,2,3-cd]芘	30.98	274(20)、277(20) 276*(100)	D ₁₂ -茚并[1,2,3-cd]芘	30.85	284(20)、 288*(100)
11	二苯并[a,h]蒽	31.14	276(20)、279(26) 278*(100)	D ₁₄ -二苯并[a,h]蒽	30.95	288(20)、 292*(100)
12	苯并[ghi]芘	32.34	274(25)、277(23) 276*(100)	D ₁₂ -苯并[ghi]芘	32.27	284(20)、 288*(100)
13	二苯并[a,l]芘	34.97	300(46)、303(25) 302*(100)			
14	二苯并[a,e]芘	35.86	300(21)、303(27) 302*(100)			
15	二苯并[a,i]芘	36.42	300(18)、303(25) 302*(100)			
16	二苯并[a,h]芘	36.75	300(21)、303(24) 302*(100)			

注：“*”为定量离子、括号内为相对丰度

附录 C

多环芳烃标准溶液 GCMS 测定总离子流色谱图（内标法）

16 种多环芳烃标准溶液（100 $\mu\text{g/L}$ ）GCMS 测定总离子流色谱图（内标法）见图 C.1。



说明：

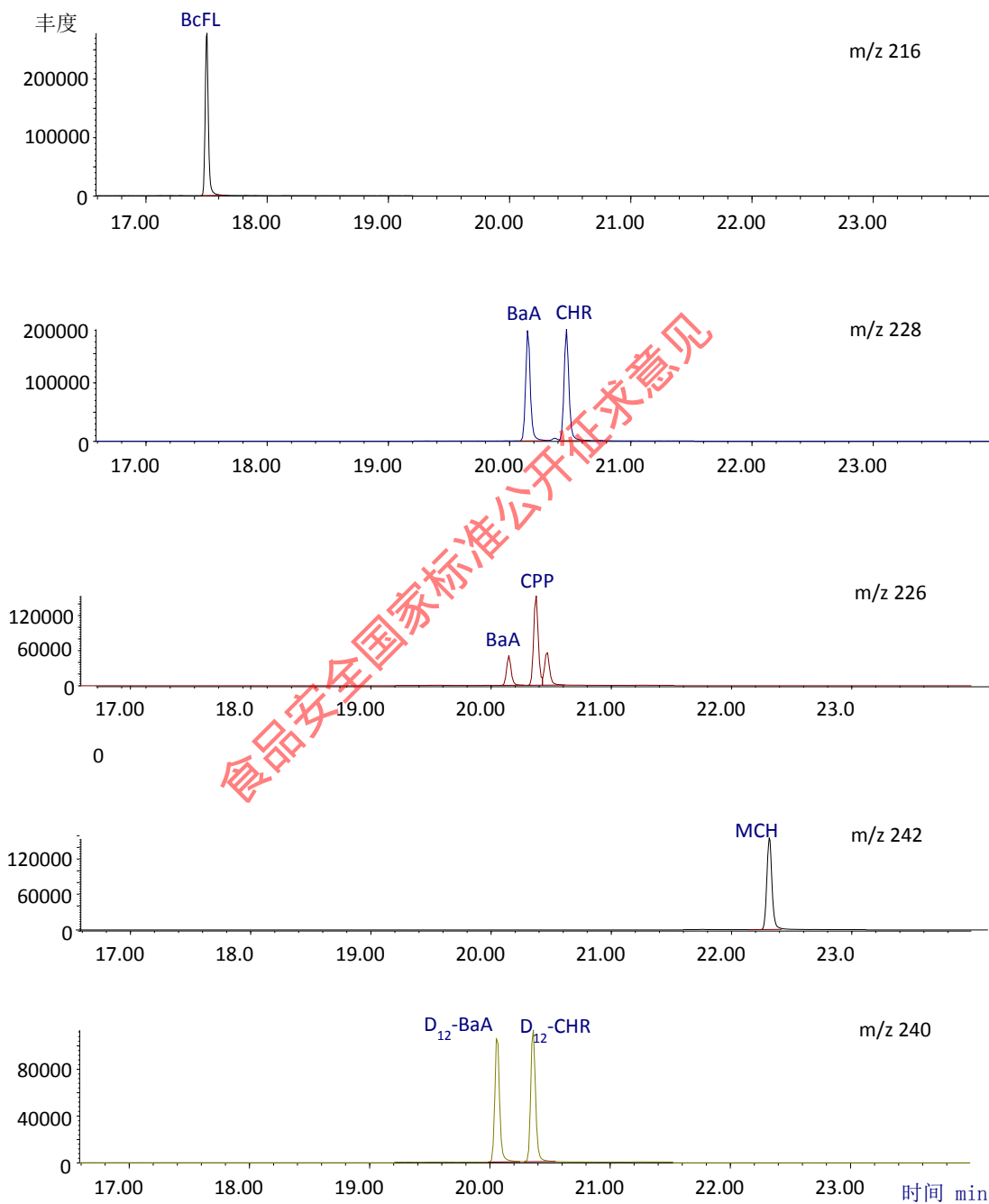
- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| 1——BcFL; | 13——BaP; |
| 2——D ₁₂ -BaA; | 14——D ₁₂ -IP; |
| 3——BaA; | 15——IP; |
| 4——D ₁₂ -CHR; | 16——D ₁₄ -DBahA; |
| 5——CHR; | 17——DBahA; |
| 6——CPP; | 18——D ₁₂ -BghiP; |
| 7——MCH; | 19——BghiP; |
| 8——D ₁₂ -BbFA; | 20——DBaIP; |
| 9——BbFA; | 21——DBaeP; |
| 10——BkFA; | 22——DBaiP; |
| 11——BjFA; | 23——DBahP。 |
| 12——D ₁₂ -BaP; | |

图 C.1 16 种多环芳烃标准溶液（100 $\mu\text{g/L}$ ）GC-MS 测定总离子流色谱图（内标法）

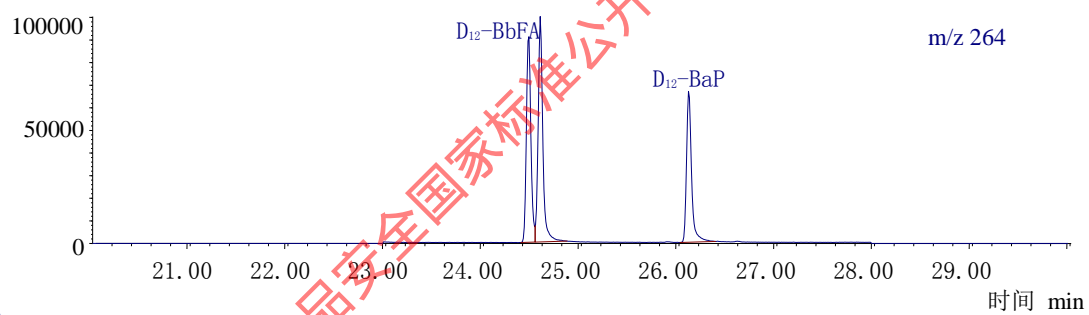
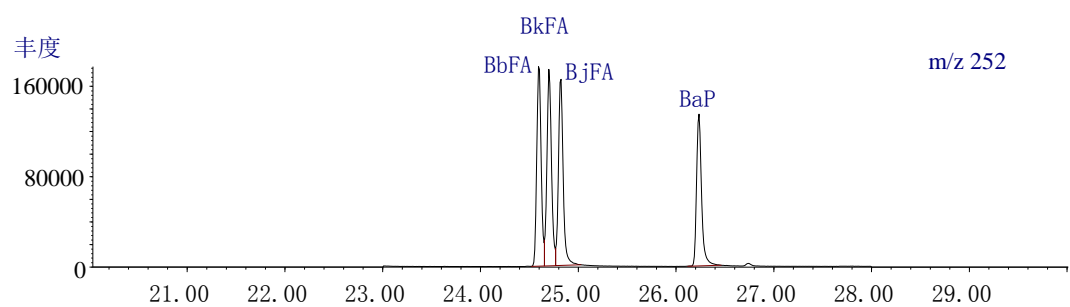
附录 D

SIM 检测的目标多环芳烃特征离子质量色谱图

多环芳烃标准质量色谱图见 D.1



续 D.1



续 D.1

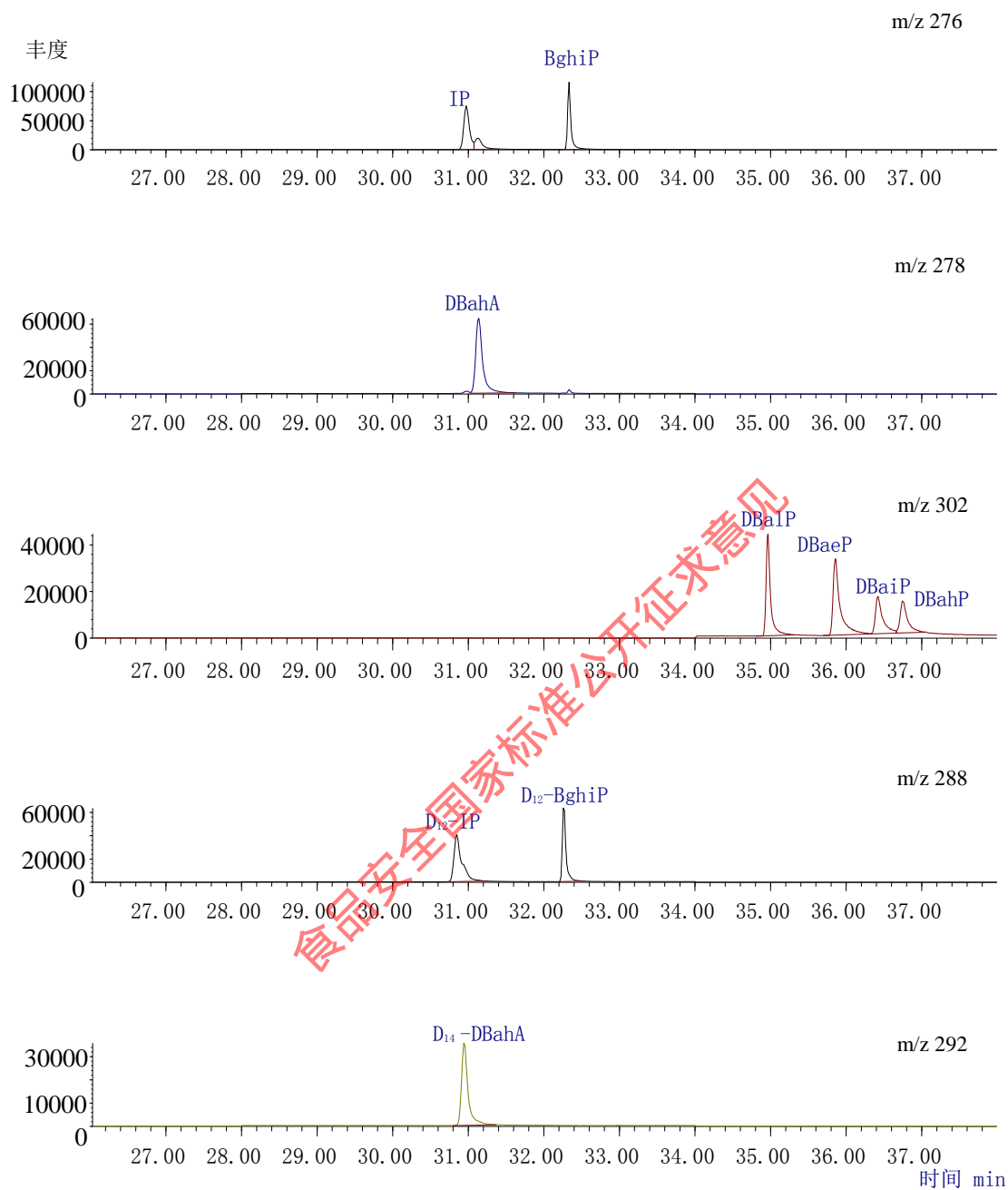


图 D.1 多环芳烃标准质量色谱图

附录E

多环芳烃标准溶液的液相色谱图

多环芳烃标准溶液的液相色谱图见 E.1

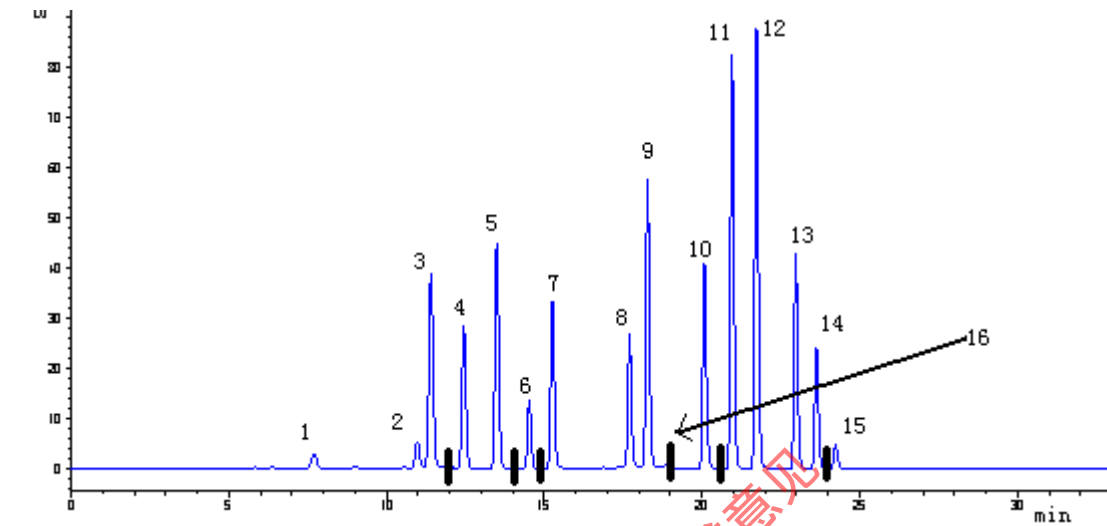


图 E.1 多环芳烃标准溶液的液相色谱图

说明：

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