ICS 67.050
B 50

SC

中华人民共和国水产行业标准

SC/T 3042—2008

水产品中16种多环芳烃的测定 气相色谱—质谱法

Determination of specified sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic products by gas chromatography-mass spectrum

2008-08-07 发布　　2008-08-07 实施

中华人民共和国农业部 发布

前　言

本标准附录A、附录B为规范性附录，附录C、附录D为资料性附录。

本标准由中华人民共和国农业部渔业局提出。

本标准由全国水产标准化技术委员会水产品加工分技术委员会归口。

本标准起草单位：宁波市海洋与渔业研究院。

本标准主要起草人：钟惠英、郑丹、杨家锋、段青源、朱励华、卓华龙。

水产品中16种多环芳烃的测定 气相色谱—质谱法

1 范围

本标准规定了水产品中16种多环芳烃(PAHs)的气相色谱—质谱测定法。

本标准适用于水产品及水产加工品中萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚酚[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]苝共16种多环芳烃的测定。16种多环芳烃的中英文名称及缩写见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SC/T 3016 水产品抽样方法

3 原理

试样用氢氧化钾-甲醇溶液皂化，环己烷萃取，甲醇溶液清洗，硫酸溶液处理，硅胶柱净化，用气相色谱-质谱联用仪测定，内标法定量。

4 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯。所有试剂经气相色谱-质谱联用仪检验不得检出多环芳烃。

4.1 水：GB/T 6682规定的一级水。

4.2 正己烷：农残级。

4.3 环己烷：农残级。

4.4 甲醇。

4.5 氢氧化钾。

4.6 二甲基甲酰胺。

4.7 硫酸：优级纯。

4.8 2 mol/L氢氧化钾-甲醇溶液：称取112 g氢氧化钾(4.5)用100 mL水溶解后，用甲醇(4.4)稀释至1 000 mL。

4.9 50%甲醇溶液：甲醇+水(50+50)。

4.10 二甲基甲酰胺溶液：二甲基甲酰胺+水(90+10)。

4.11 60%硫酸溶液：量取60 mL硫酸(4.7)缓缓加入40 mL水中，搅匀。

4.12 无水硫酸钠：400℃烘4 h，冷却后装瓶、密封，干燥器中保存。

4.13 超纯硅胶：粒径60 μm～200 μm，130℃烘4 h，冷却至50℃以下装瓶、密封，干燥器中保存。

4.14 环己烷-二氯甲烷溶液：环己烷+二氯甲烷(80+20)。

4.15 多环芳烃混合标准贮备溶液(2 000 mg/L):以二氯甲烷-苯溶液(1+1)为溶剂,萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚酚[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]苝16种多环芳烃的浓度均为2 000 mg/L。有效期1年。

4.16 多环芳烃混合标准使用溶液(20.0 mg/L):准确吸取适量体积的混合标准贮备溶液(4.15),用正己烷(4.2)稀释至所需浓度,2℃～8℃密封避光保存,保存期3个月。

4.17 多环芳烃内标贮备溶液(500 mg/L):以二氯甲烷为溶剂,苊-D_{10}(AC-D_{10})、菲-D_{10}(PHE-D_{10})、䓛-D_{12}(CHR-D_{12})、芘-D_{12}(PE-D_{12})浓度均为500 mg/L。

4.18 多环芳烃内标使用溶液(10.0 mg/L):吸取200 μL内标贮备溶液(4.17),在10 mL容量瓶中用正己烷配制成10.0 mg/L的多环芳烃内标使用溶液,2℃～8℃密封避光保存,保存期3个月。

4.19 多环芳烃混合标准工作溶液:吸取适量混合标准使用溶液(4.16)和适量内标使用溶液(4.18)用正己烷配制成多环芳烃浓度为0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L和含内标物浓度为2.00 mg/L的混合标准工作溶液,2℃～8℃密封避光保存,保存期1周。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪(EI源)。

5.2 分析天平:感量0.000 1 g。

5.3 天平:感量0.01 g。

5.4 旋转蒸发仪。

5.5 氮吹仪。

5.6 离心机:转速4 000 r/min。

5.7 恒温水浴锅。

5.8 皂化装置:250 mL圆底烧瓶,上接300 mm蛇型冷凝管和150 mm分馏管。

5.9 玻璃层析柱:内径20 mm,长300 mm,带聚四氟乙烯塞和2#石英砂芯滤板。

5.10 分液漏斗:250 mL,带聚四氟乙烯塞。

5.11 圆底烧瓶:250 mL。

5.12 具塞刻度试管:5 mL。

5.13 组织捣碎机。

6 试样制备

6.1 鲜活水产品的试样制备:按SC/T 3016规定执行。

6.2 水产加工品的试样制备:抽取至少3个包装件,取试样400 g捣碎混合均匀后分为2份,一份用于检验,另一份作为留样。

7 分析步骤

7.1 皂化

准确称取已制成均匀肉糜的试样50 g,准确到0.1 g,置于250 mL圆底烧瓶中,加入2 mol/L氢氧化钾-甲醇溶液(4.8)100 mL,接好皂化装置,用80℃恒温水浴锅加热回流2 h～4 h。加热时,注意不要爆沸。

7.2 提取

将冷至室温的皂化液转移到250 mL离心瓶中,4 000 r/min离心5 min,上清液转移到250 mL分液漏斗中,用100 mL环己烷(4.3)分2次清洗回流瓶,并转移到上述离心瓶中振摇1 min,4 000 r/min离

心 5 min 后，环己烷层转移到装皂化液的分液漏斗中。振摇分液漏斗 1 min，静置分层后，将下层皂化液转移到另一 250 mL 分液漏斗中，并加入 50 mL 环己烷，振摇 1 min，静置分层后弃去下层液体，合并环己烷层。

7.3 萃取净化

7.3.1 依次用 100 mL50%甲醇溶液(4.9，分 2 次)、200 mL 水(分 2 次)和 25 mL 60%硫酸溶液(4.11)分别清洗提取液。每次振摇 1 min，静置分层后弃去下层液体。上层环己烷用 300 mL 水分 3 次洗至中性。环己烷经无水硫酸钠(4.12)脱水后转移到 250 mL 圆底烧瓶中，40℃水浴旋转蒸发浓缩至约 30 mL。

7.3.2 对于经酸洗后色泽较深的样品，可采用如下净化方法：浓缩液转移到 250 mL 分液漏斗中，加入 30 mL 二甲基甲酰胺溶液(4.10)，振摇 1 min，静置分层，下层转移到另一 250 mL 分液漏斗中。再次加入 30 mL 二甲基甲酰胺溶液重复操作，合并二甲基甲酰胺溶液到同一分液漏斗中，加入 50 mL 水、100 mL 环己烷，振摇 1 min，静置分层，下层(二甲基甲酰胺-水)再次用 50 mL 环己烷萃取后弃去。合并环己烷层，经无水硫酸钠脱水后于 250 mL 圆底烧瓶中，40℃水浴旋转蒸发浓缩至约 30 mL。

7.4 硅胶柱净化

7.4.1 装柱

称取 6 g 超纯硅胶(4.13)，用环己烷湿法装入玻璃层析柱中，待硅胶完全沉降后，加入 2 g 无水硫酸钠。打开活塞，将环己烷液面放至接近无水硫酸钠平面。

7.4.2 洗脱

将 7.3 浓缩好的试样液加入硅胶柱中，用 10 mL 环己烷分 2 次清洗浓缩瓶，清洗液一并加入柱中。打开活塞，弃去流出液，当液面降至无水硫酸钠平面时，再加入 40 mL 环己烷，当层析柱液面再次降至无水硫酸钠平面时，关闭活塞，加 50 mL 环己烷-二氯甲烷溶液(4.14)淋洗柱子，用圆底烧瓶收集洗脱液。

7.5 浓缩

在经硅胶柱净化的试样液中加入内标使用溶液(4.18)100 μL，40℃水浴旋转蒸发浓缩至 1 mL，转移至 5 mL 刻度试管中，用氮吹仪浓缩，并用正己烷定容至 0.50 mL。

注：低分子量的多环芳烃容易挥发，浓缩时不能蒸干提取液。

7.6 测定

7.6.1 仪器条件

a) 色谱柱：DB-17MS 石英毛细管柱，30 m×0.25 mm×0.25 μm，或性能相当的色谱柱；

b) 柱箱升温程序：初始温度 60℃，保持 1 min，以 15℃/min 升至 110℃，保持 1 min，再以 20℃/min 升至 180℃，然后以 2℃/min 升至 203℃，5℃/min 升至 250℃，2℃/min 升至 310℃，保持 2 min；

c) 进样口温度：260℃；

d) 传输线温度：250℃；

e) 离子源温度：230℃；

f) 载气：氦气，纯度≥99.999%，流速 1.0 mL/min；

g) 电离方式：EI；

h) 电子能量：70eV；

i) 测定方式：选择离子(SIM)监测方式，选择离子序列见表 1；

j) 进样方式：无分流进样，0.75 min 后开阀；

k) 进样量：2.0 μL；

l) 溶剂延迟：7.0 min。

表 1 SIM 模式下的选择离子序列

离子序列组编号	开始时间,min	选择离子,m/z
1	7	127,128,129
2	10	151,152,153,154,160,162,164
3	12	165,166,167
4	17	80,94,188,176,178,179
5	24	101,200,202,203
6	29	120,236,240,226,228,229
7	41	125,252,253,260,264,265
8	54	138,276,277,278,279

7.6.2 定性测定

根据色谱峰的保留时间并按照附录 B 中多环芳烃的定性离子进行定性分析,定性依据为:

a) 在相同的测试条件下被测样品色谱峰的保留时间与标准工作液相比,变化必须在±0.08 min 以内;

b) 每个组分至少要选择监测 3 个特征离子,被测样品的监测离子的相对丰度与标准工作溶液的相对丰度两者之差应符合表 2 要求。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

单位为%

相对离子丰度	允许的最大偏差
>50	±10
>20 到 50	±15
>10 到 20	±20
≤10	±50

7.6.3 定量测定

按 7.6.1 仪器条件对混合标准工作溶液(4.19)和待测溶液(7.5)进行分析,按照附录 B 中的定量离子和指定的内标物质,以标准溶液中被测组分峰面积和内标物质峰面积的比值为纵坐标,标准溶液中被测组分浓度和内标物质浓度的比值为横坐标绘制标准曲线,用标准曲线对试样进行定量,试样溶液中待测物的响应值均应在本方法线性范围内。选择离子监测色谱图参见附录 C。

7.7 空白试验

不加试样,其余均按试样步骤操作,与试样测定同步进行。

8 结果计算

测试溶液中多环芳烃含量由仪器工作站按内标法自动计算。试样中多环芳烃的含量按式(1)计算,计算结果需扣除空白值,保留 3 位有效数字。

$$X_i = \frac{C_i \times V}{m} \times 1\,000 \quad \cdots\cdots (1)$$

式中:

X_i——试样中多环芳烃 i 组分的含量,单位为微克每千克(μg/kg);

C_i——测试溶液中多环芳烃 i 组分的含量,单位为微克每毫升(μg/mL);

V——试样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

m——试样液所代表试样的质量,单位为克(g)。

9 方法灵敏度、准确度和精密度

9.1 灵敏度

本方法16种多环芳烃的线性范围和最低定量限见表3。

表3 16种多环芳烃的线性范围和最低定量限

序号	化合物名称	最低定量限，μg/kg
1	萘	0.5
2	苊烯	0.5
3	苊	0.5
4	芴	0.5
5	菲	1.0
6	蒽	1.0
7	荧蒽	1.0
8	芘	1.0
9	苯并[a]蒽	1.0
10	䓛	1.0
11	苯并[b]荧蒽	2.0
12	苯并[k]荧蒽	2.0
13	苯并[a]芘	2.0
14	茚酚[1,2,3-cd]芘	2.0
15	二苯并[a,h]蒽	2.0
16	苯并[g,h,i]苝	2.0

9.2 准确度

添加量为2.0 μg/kg～100 μg/kg时，本方法16种多环芳烃的回收率60%～110%。

9.3 精密度

本方法批间和批内相对标准偏差均为<15%。

附 录 A
（规范性附录）
16种多环芳烃的中英文名称及缩写

序号	中文名称	缩写	英文名称	分子式	相对分子质量	CAS No.
1	萘	NA	Naphthalene	$C_{10}H_8$	128	91-20-3
2	苊烯	ACL	Acenaphthylene	$C_{12}H_8$	152	208-96-8
3	苊	AC	Acenaphthene	$C_{12}H_{10}$	154	83-32-9
4	芴	FL	Fluorene	$C_{13}H_{10}$	166	86-73-7
5	菲	PHE	Phenanthrene	$C_{14}H_{10}$	178	85-01-8
6	蒽	AN	Anthracene	$C_{14}H_{10}$	178	120-12-7
7	荧蒽	FA	Fluoranthene	$C_{16}H_{10}$	202	206-44-0
8	芘	PY	Pyrene	$C_{16}H_{10}$	202	129-00-0
9	苯并[a]蒽	BaA	Benzo(a)anthracene	$C_{18}H_{12}$	228	56-55-3
10	䓛	CHR	Chrysene	$C_{18}H_{12}$	228	218-01-9
11	苯并[b]荧蒽	BbFA	Benzo(b)fluoranthene	$C_{20}H_{12}$	252	205-99-2
12	苯并[k]荧蒽	BkFA	Benzo(k)fluoranthene	$C_{20}H_{12}$	252	207-08-9
13	苯并[a]芘	BaP	Benzo(a)pyrene	$C_{20}H_{12}$	252	50-32-8
14	茚酚[1,2,3-cd]芘	IP	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	$C_{22}H_{12}$	276	193-39-5
15	二苯并[a,h]蒽	DBahA	Dibenzo(a,h)anthracene	$C_{22}H_{14}$	278	53-70-3
16	苯并[g,h,i]苝	BghiP	Benzo(g,hi)perylene	$C_{22}H_{14}$	276	191-24-2

附 录 B
（规范性附录）
16种多环芳烃和内标物的保留时间、定性离子和定量离子

序号	化学名称	保留时间	特征碎片离子		定量内标物
			定性	定量	
1	萘	7.81	128,127,129	128	苊-D_{10}
2	苊烯	10.76	152,151,153	152	
3	苊	11.07	154,153,152	154	
4	芴	12.45	166,165,167	166	
5	苊-D_{10}	10.96	164,162,160	164	/
6	菲	17.25	178,179,176	178	菲-D_{10}
7	蒽	17.42	178,179,176	178	
10	菲-D_{10}	17.09	188,94,80	288	/
8	荧蒽	25.23	202,203,101	202	䓛-D_{12}
9	芘	26.91	202,200,203	202	
11	苯并[a]蒽	34.27	228,226,229	228	
12	䓛	34.84	228,226,229	228	
13	䓛-D_{12}	34.62	240,236,120	240	/
14	苯并[b]荧蒽	42.84	252,253,125	252	苝-D_{12}
15	苯并[k]荧蒽	43.05	252,253,125	252	
16	苯并[a]芘	46.27	252,253,125	252	
17	茚酚[1,2,3-cd]芘	55.39	276,138,277	276	
18	二苯并[a,h]蒽	55.62	278,279,138	278	
19	苯并[g,h,i]苝	58.06	276,138,277	276	
20	苝-D_{12}	47.09	264,265,260	264	/

附 录 C
（资料性附录）
16 种多环芳烃和内标物的气相色谱-质谱选择离子色谱图

C.1 16 种多环芳烃标准物质和内标物的选择离子色谱图见图 C.1。

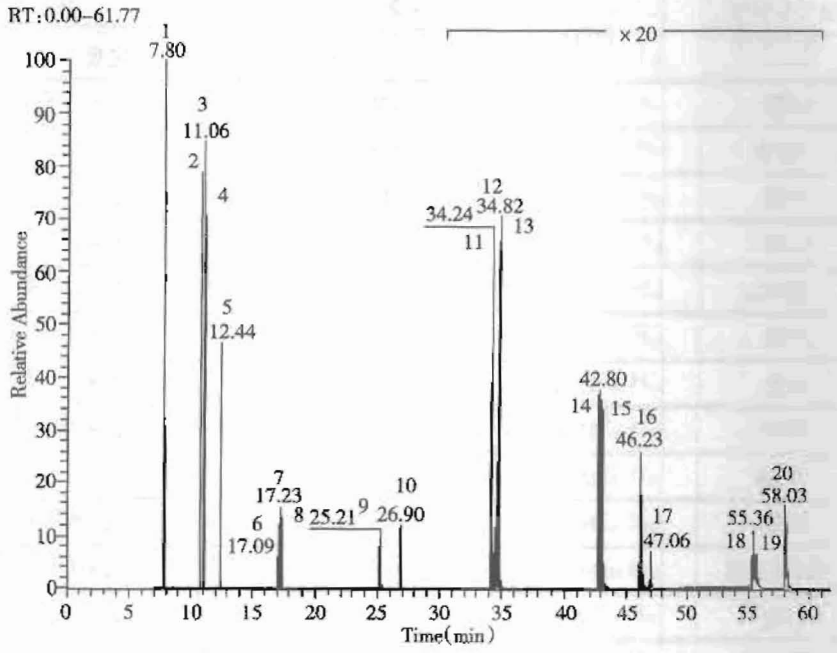


图 C.1 16 种多环芳烃标准物质和内标物的选择离子色谱图

C.2 加标量为 20 μg/kg 南美白对虾样品的选择离子色谱图见图 C.2。

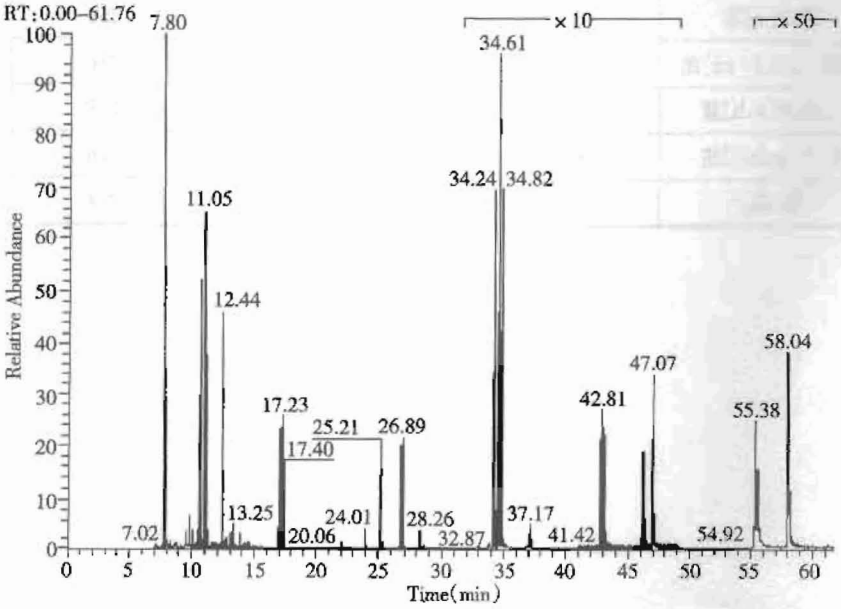


图 C.2 加标量为 20 μg/kg 南美白对虾样品的选择离子色谱图

C.3 南美白对虾样品的选择离子色谱图见图 C.3。

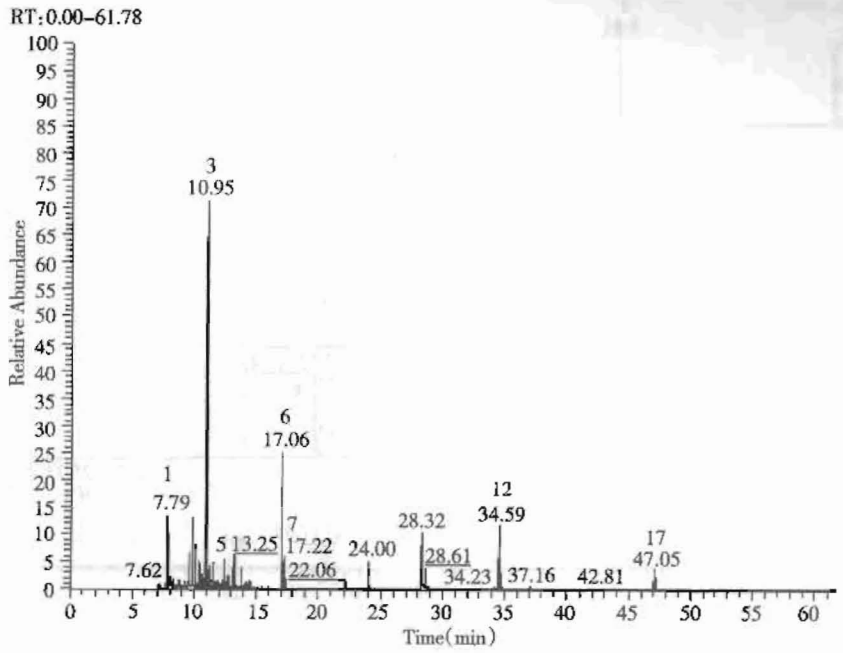
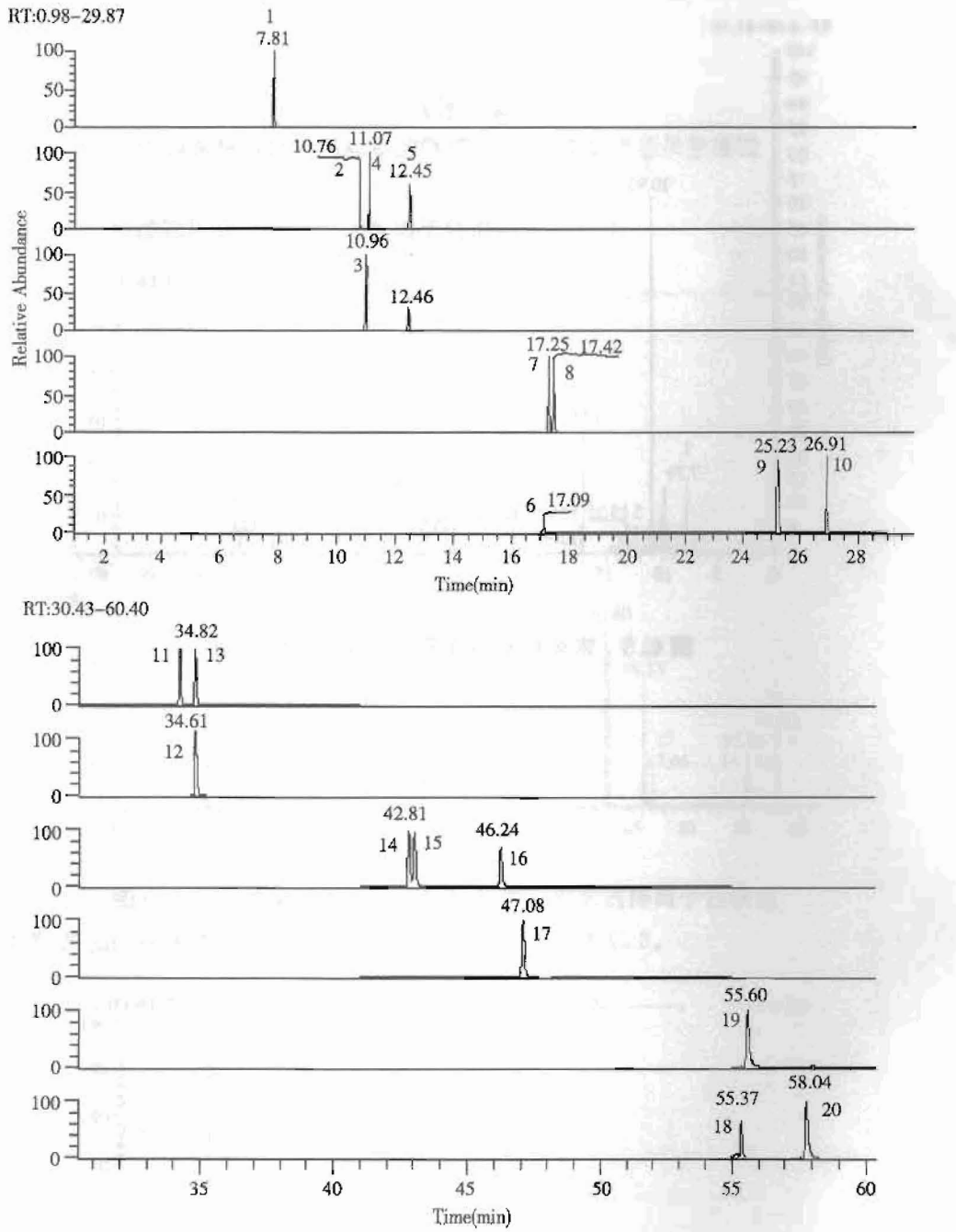


图 C.3 南美白对虾样品的选择离子色谱图

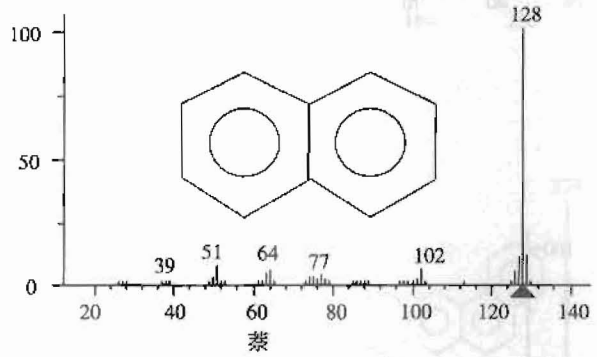
C.4　16 种多环芳烃和内标物的选择离子色谱图见图 C.4。



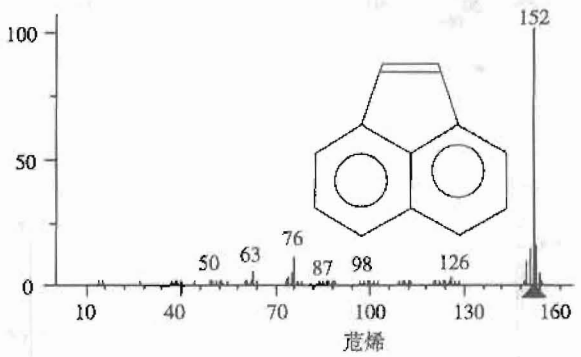
1——萘；
2——苊烯；
3——苊- D10；
4——苊；
5——芴；
6——菲- D10；
7——菲；
8——蒽；
9——荧蒽；
10——芘；
11——苯并[a]蒽；
12——䓛- D12；
13——䓛；
14——苯并[b]荧蒽；
15——苯并[k]荧蒽；
16——苯并[a]芘；
17——苝- D12；
18——茚酚[1,2,3-cd]芘；
19——二苯并[a,h]蒽；
20——苯并[g,h,i]苝。

图 C.4　16 种多环芳烃和内标物的选择离子色谱图

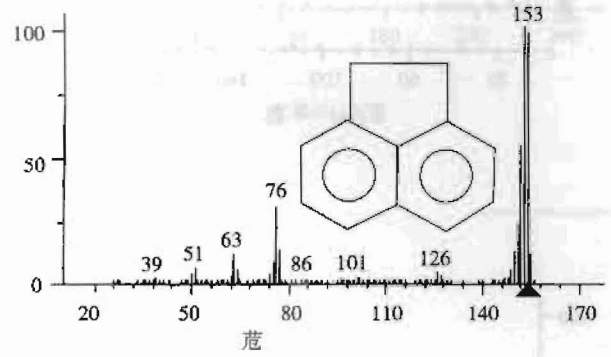
附 录 D
（资料性附录）
16 种多环芳烃的结构和质谱图



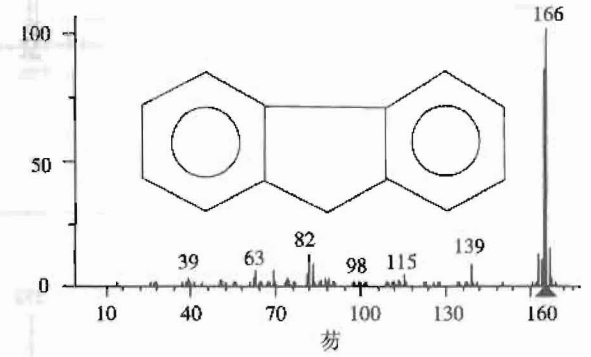
萘



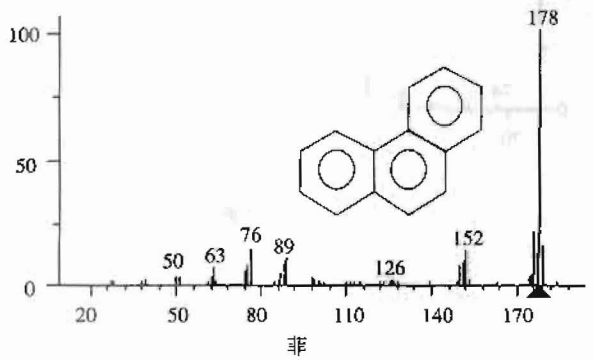
苊烯



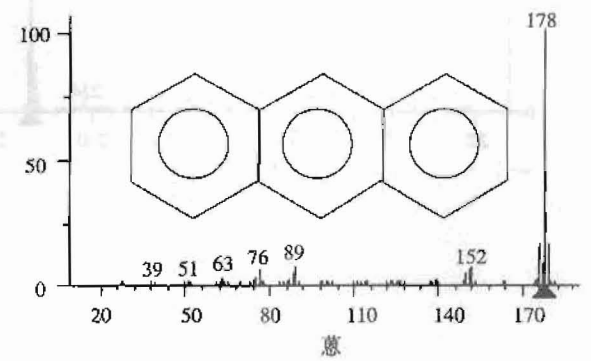
苊



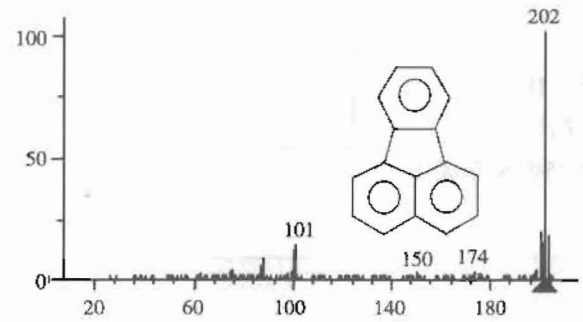
芴



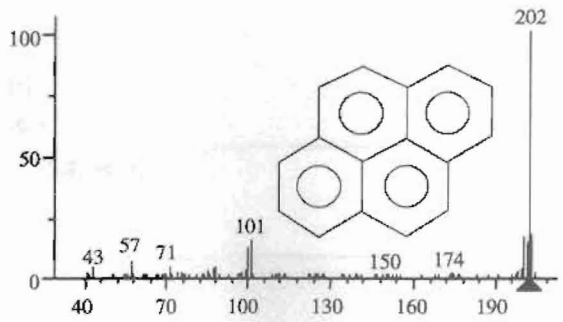
菲



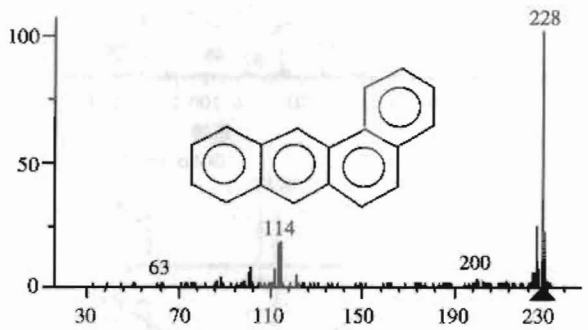
蒽



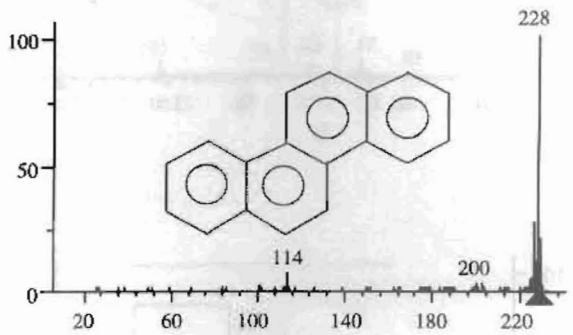
荧蒽



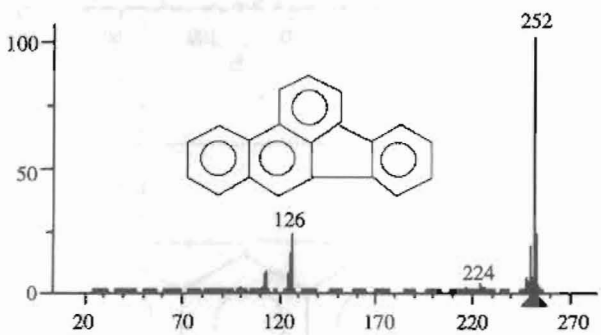
芘



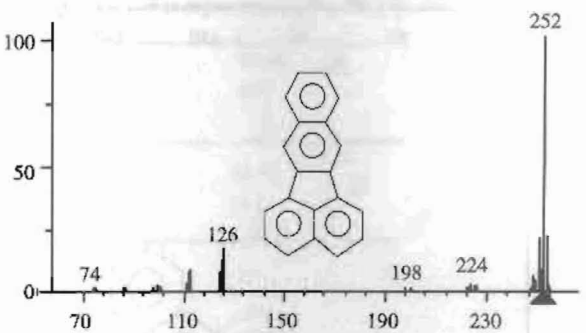
苯并[a]蒽



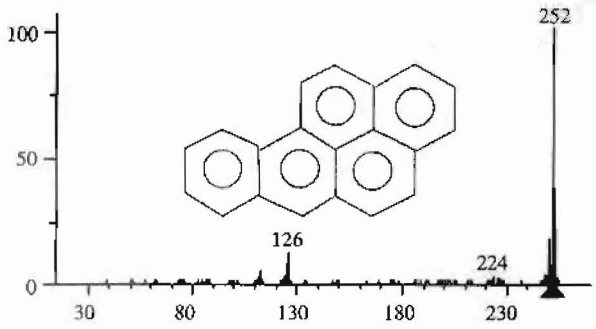
䓛



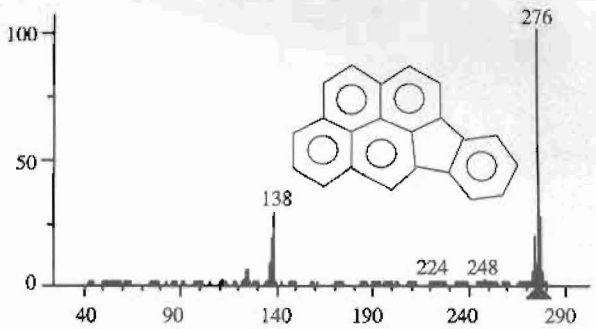
苯并[b]荧蒽



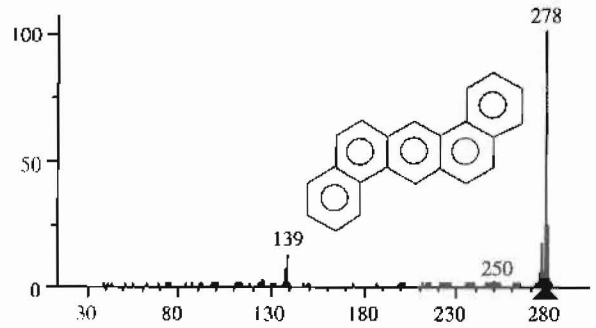
苯并[k]荧蒽



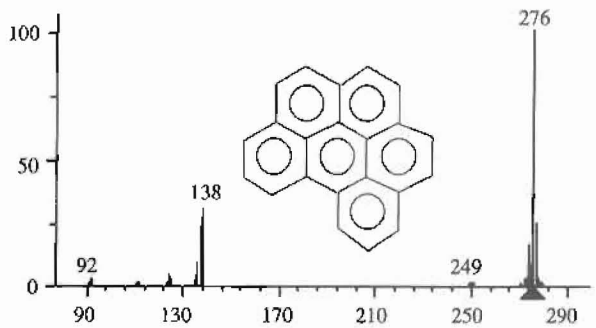
苯并[a]芘



苝并[1,2,3-cd]芘



二苯并[a,h]蒽



苯并[g,h,i]苝