

加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱-气相色谱-串联质谱 法测定中华绒螯蟹中16种多环芳烃

胡国绅¹, 余可垚¹, 张睿莹², 陈国强³, 沈伟健^{1*}, 王红¹, 王涵文⁴, 张幸⁵, 陆慧媛¹

(1. 南京海关动植物与食品检测中心, 南京 210019; 2. 南京理工大学经济管理学院, 南京 210094; 3. 苏州海关虎丘办事处, 苏州 215151; 4. 常州磐诺仪器有限公司, 常州 213161; 5. 南京师范大学食品与制药工程学院, 南京 210046)

摘要: **目的** 建立气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定中华绒螯蟹中16种多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)的分析方法。**方法** 中华绒螯蟹样品与硅藻土研磨混匀后经加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)仪提取, 使用凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)净化, 全自动浓缩仪在线浓缩后, 在多级离子反应监测(multistage ion reaction monitoring, MRM)模式下分析, 采用同位素内标法进行定量。**结果** 16种PAHs在1~100 ng/mL范围内线性关系良好, 相关系数(r) ≥ 0.995 。定量限在0.3~0.5 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 在1.0、2.0、10.0 $\mu\text{g/kg}$ 3个加标水平下, 16种PAHs的平均加标回收率为80.3%~105.4%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) $\leq 10.3\%$ 。**结论** 该方法自动化程度高、准确、稳定、可靠, 可用于测定中华绒螯蟹中16种PAHs的残留量。**关键词:** 加速溶剂萃取; 多环芳烃; 凝胶渗透色谱; 中华绒螯蟹; 气相色谱-串联质谱法

Determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Eriocheir sinensis* by accelerated solvent extraction-gel permeation chromatography-gas chromatography-tandem mass spectrometry

HU Guo-Shen¹, YU Ke-Yao¹, ZHANG Rui-Xuan², CHEN Guo-Qiang³, SHEN Wei-Jian^{1*}, WANG Hong¹, WANG Han-Wen⁴, ZHANG Xing⁵, LU Hui-Yuan¹

(1. Animal, Plant and Food Inspection Center, Nanjing Customs, Nanjing 210019, China; 2. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 3. Huqiu Office of Suzhou Customs House of People's Republic of China, Suzhou 215151, China; 4. Changzhou Panna Instrument Limited Company, Changzhou 213161, China; 5. School of Food Science and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in *Eriocheir sinensis* using gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The samples of *Eriocheir sinensis* were mixed and ground with diatomite and extracted by accelerated solvent extraction

基金项目: 海关总署科研项目(2019HK118、2020HK205)、江苏省现代农业重点研发计划项目(BE2019393-3)、南京海关科研项目(2020KJ16)

Fund: Supported by the Scientific Research Project of General Administration of Customs (2019HK118, 2020HK205), the Jiangsu Province Modern Agriculture Key Research and Development Program (BE2019393-3), and the Scientific Research Project of Nanjing General Administration of Customs (2020KJ16)

*通信作者: 沈伟健, 高级工程师, 主要研究方向为食品真伪鉴别、功能成分检测、食品中有毒有害物质检测。E-mail: 45467447@qq.com

*Corresponding author: SHEN Wei-Jian, Senior Engineer, Animal Plant and Food Inspection Center, Nanjing Customs, No.39, Chuangzhi Road, Jianye District, Nanjing 210019, China. E-mail: 45467447@qq.com

(ASE), purified by gel permeation chromatography, and concentrated online by automatic thickener. The target compounds were quantified using an isotopic internal standard in the mode of multistage ion reaction monitoring (MRM). **Results** The 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons showed good linear relationships in the range of 1–100 ng/mL. The correlation coefficients were all equal or greater than 0.995. The limits of quantitation (LOQs) were 0.3–0.5 µg/kg and the average recoveries of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons were 80.3%–105.4% at the 3 kinds of spike levels of 1.0, 2.0, 10.0 µg/kg. The relative standard deviations (RSDs) were equal or less than 10.3%. **Conclusion** This method is highly automatic, accurate, stable and reliable, and can be used for monitoring 16 kinds of PAHs in *Eriocheir sinensis*.

KEY WORDS: accelerated solvent extraction; polycyclic aromatic hydrocarbons; gel permeation chromatography; *Eriocheir sinensis*; gas chromatography-tandem mass spectrometry

0 引 言

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是指一类由两个以上芳香环以稠环和非稠环形式相连接的有机化合物^[1–2]。碳氢化合物的不完全燃烧,包括化学工业排放、交通运输排放、垃圾焚烧和食品制作等是造成环境中 PAHs 污染的主要原因^[1]。多环芳烃具有致畸性、致癌性和致突变性,对人类的身体健康具有很大的威胁^[3–4]。多环芳烃等有机污染物易在鱼虾体内蓄积,并随食物链富集,目前已有文献报道在鱼虾体内检测出多环芳烃的存在。如朱晓玲等^[5]对鱼类、龙虾、泥鳅等水产品中的 16 种多环芳烃的残留量进行了研究,发现各种水产样品体内的多环芳烃均有检出,徐志华等^[6]对江苏南京的鱼类产品、虾类产品和蟹类产品中 16 种多环芳烃的测定结果与朱晓玲的基本一致,其中蟹类产品平均检出值为 34.23 µg/kg,高于鱼类和虾类的平均检出值。造成水产品中存在多环芳烃的主要原因是环境污染,已有研究表明我国东部平原湖区湖泊水体中 PAHs 的含量为 51~1592 ng/L,该区域处于重度污染水平及以上的占比 67%^[7–8]。生长在东部平原湖区湖泊、池塘等水体中的中华绒螯蟹,是我国特有的名贵水产品,年总产值超 400 亿元。但是中华绒螯蟹中有机污染物超标事件频出,2016 年香港食物环境卫生署发布江苏中华绒螯蟹二噁英含量超标消息,2018 年中国台湾食品药品管理署发布消息称来自大陆的 196 t 中华绒螯蟹二噁英超标率达到 20%^[9–10]。对于中华绒螯蟹中各种持久性有机污染物的研究已经比较成熟,而少有文献对中华绒螯蟹中的 PAHs 进行分析,中华绒螯蟹作为我国消费量巨大的特有品种,建立一种稳定、可靠和准确的检测中华绒螯蟹中 PAHs 残留水平的方法十分有必要。

目前针对水产品中有机化合物的测定,提取方法包括加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)^[11–12]、索氏提取^[6,13]、超声提取^[5,14]等。净化方法包括固相萃取柱净化^[11,15]、分散固相萃取净化^[5,11,16]、凝胶渗透色谱净化^[6,17]

等。成熟的母蟹和公蟹样品的蟹黄和蟹膏饱满,含有大量油脂与色素,凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)可有效去除油脂和色素^[6]。食品中 PAHs 的测定通常采用气相色谱法、气相色谱-质谱法、气相色谱-串联质谱法、液相色谱法、液相色谱-质谱法等^[18–21]。液相色谱法在使用荧光检测器时,无法检测无荧光的 PAHs;气相色谱法常用作易挥发物质的测定,但因其灵敏度较低,比较适用于含量较高的化合物的分析测定;气相色谱-质谱法以质谱为检测器,灵敏度更高,且对样品中 PAHs 的定性效果更好,气相色谱-串联质谱法具有更高的灵敏度和选择性,其定性能力强,更适用于基质复杂的样品分析测定。

本研究使用 ASE 和 GPC 净化,气相色谱-串联质谱法测定中华绒螯蟹中 16 种 PAHs,并对东部平原湖区的 60 个样品中 16 种 PAHs 的残留量进行分析,评估中华绒螯蟹中 PAHs 的污染水平,以期为相关部门对中华绒螯蟹中的 PAHs 污染风险监控提供技术和理论支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

7890B-7010B 气相色谱串联质谱仪(配有 EI 源,美国 Agilent Technologies 公司); ASE350 快速溶剂萃取仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); J2 Preline 凝胶净化系统(串联全自动浓缩仪,美国 J2 Scientific 公司); BUCHI R-300 旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司)。

16 种多环芳烃混合标准溶液(100 µg/mL)、16 种多环芳烃同位素内标(100 µg/mL,美国 o2si 公司);丙酮、正己烷、乙酸乙酯、环己烷(色谱纯,美国 Honey Well 公司);无水硫酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

60 个中华绒螯蟹样品来源于宜兴、宿迁、苏州、常州、泰州、常熟、淮安、南京等地区。样品分别制备成棕肉样品(螃蟹肌肉、蟹黄和蟹膏)与白肉样品(螃蟹肌肉),均在实验前密封避光, -20 °C 冷冻储存。

1.2 标准溶液的配制

标准储备液: 准确吸取 1 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ 的 16 种 PAHs 的标准溶液于 10 mL 的棕色容量瓶中, 加入正己烷溶解并定容, 配制成质量浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准储备液, 16 种 PAHs 同位素内标采用同样方法稀释至 10 $\mu\text{g/mL}$, $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光保存, 有效期为 6 个月。

标准中间溶液: 准确移取上述 16 种 PAHs 标准储备液 1.0 mL, 于 10 mL 棕色容量瓶中, 加入正己烷溶解并定容, 配制成质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液, $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光保存, 有效期为 6 个月。将上述标准溶液用正己烷稀释到 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 。16 种 PAHs 同位素内标溶液采用上述方法逐级稀释至 1 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.1 $\mu\text{g/mL}$, 保存条件和有效期同上。

系列标准工作液: 分别准确吸取适量合适浓度混合标准中间液和混合内标中间液, 用正己烷稀释成 1、5、10、20、50、100 ng/mL 系列标准工作液, 内标质量浓度为 10 ng/mL 。

1.3 样品前处理

提取: 准确称取样品 2.00~5.00 g(精确至 0.01 g)与适量硅藻土研磨, 使样品与硅藻土混合分散均匀, 装填入底部垫有玻璃纤维滤膜的 33 mL 萃取池中。使用快速溶剂萃取仪进行萃取, 萃取溶剂为丙酮:正己烷(1:1, V:V); 萃取温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; 萃取池压力为 1200~1800 psi; 预加热时间为 5 min; 静态萃取时间为 5 min; 溶剂淋洗体积为 60%池体积; 氮气吹扫时间为 60 s; 静态萃取次数为 2 次。收集萃取液经过无水硫酸钠脱水后, 转移至平底烧瓶中, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 减压旋转蒸发至近干, 待净化。

净化与浓缩: 加入 6 mL 乙酸乙酯:环己烷(1:1, V:V)完全溶解后, 过 0.22 μm 有机相滤膜, 进入凝胶渗透色谱进行净化, 流动相为环己烷:乙酸乙酯(1:1, V:V), 流速为 4.5 mL/min, 进样量为 5 mL, 收集 14~23 min 馏分, 全自动浓缩仪在线浓缩至 1.0 mL, 待分析。

1.4 分析条件

1.4.1 气相色谱条件

色谱柱: Agilent DB-5MS UI 石英毛细管色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度: $300\text{ }^{\circ}\text{C}$; 柱流速: 1.0 mL/min; 进样量: 1 μL ; 进样方式: 脉冲不分流进样; 载气: 高纯氦气(纯度 $\geq 99.999\%$); 程序升温条件: $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min, $40\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 4 min, $40\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min; 传输线温度: $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.2 质谱条件

离子源: EI 源; 离子源温度: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; 离子化电压: 70 eV; 采集方式: 多级离子反应监

测(multistage ion reaction monitoring, MRM)模式, 优化各化合物离子对的碰撞能量。

2 结果与分析

2.1 质谱条件优化

首先按照 1.4.1 所述的气相参数, 采用单级质谱全扫描后, 确定各个化合物的保留时间。选取丰度较高的离子作为母离子。然后采用子离子扫描, 对母离子产生的子离子碎片进行检测, 选择丰度较高的离子作为子离子。接着按照母离子和子离子形成的离子对, 建立多级离子反应监测模式的采集方法, 并设置不同的碰撞能量, 对碰撞能量进行优化。最后选取各自响应值最大时的碰撞能量作为最优碰撞能量, 并选择丰度最高的子离子作为定量离子, 次之的作为定性离子。

取 1.2 节中标准工作液进行分析, 16 种 PAHs 与 16 种 PAHs 同位素内标的保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞能量, 见表 1。

2.2 前处理方法的选择

ASE 是高温高压的条件下, 利用有机溶剂萃取的自动化方法, 与传统的索氏提取和超声提取相比, 具有溶剂使用量小、自动化程度高和重现性好的特点, 目前 ASE 技术已广泛用于提取水产品等基质中的有机化合物^[12,17], 因此本研究使用 ASE 技术提取中华绒螯蟹中的 PAHs。

为去除样品中油脂与色素等杂质, 本研究比较了 GPC 净化和固相萃取柱净化这 2 种方法。采用固相萃取柱净化时, 本研究选用了佛罗里硅土柱(1 g/6 mL)、 C_{18} 柱(500 mg/6 mL)和硅胶柱(500 mg/6 mL) 3 种常用的净化柱, 并优化了活化、上样和洗脱的条件。采用佛罗里硅土柱净化时, 大多数样品中的油脂与色素已超过佛罗里硅土柱(1 g/6 mL)的最大柱容量, 无法有效净化。对另外 2 种固相萃取柱净化后的样品与 GPC 净化后的样品上机检测结果见图 1。由图 1 可知, 使用 GPC 净化时, 目标化合物峰附近的干扰最小。因此 GPC 净化效果优于固相萃取柱净化效果。

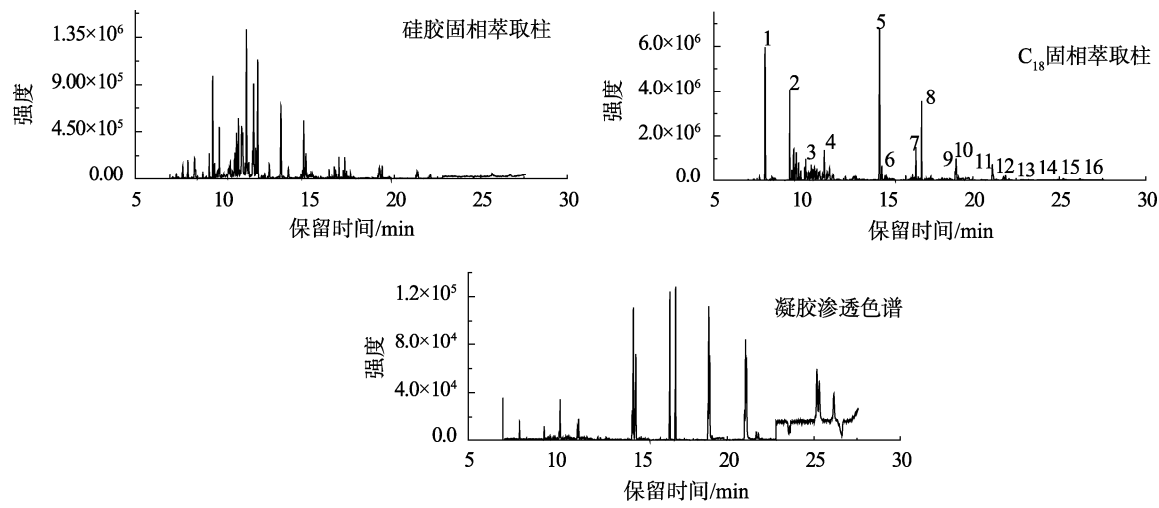
同时使用 GPC(串联全自动在线浓缩仪)净化, 最大程度减少化学试剂给检验人员带来的化学伤害, 同时减少了人工操作带来的不稳定性。

2.3 标准曲线、检出限和定量限

采用内标法定量, 以定量离子的峰面积比为纵坐标(Y), 工作溶液的浓度比为横坐标(X), 建立线性回归方程, 线性方程与相关系数(r)见表 2, 结果显示, r 为 0.9956~0.9998, 表明 16 种 PAHs 在 1~100 ng/mL 范围内线性关系良好。检出限(limit of detection, LOD)为 0.1~0.2 $\mu\text{g/kg}$, 定量限(limit of quantitation, LOQ)为 0.3~0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。

表 1 16 种多环芳烃及其 16 种同位素内标的保留时间、碰撞能量和离子对和 CAS
Table 1 Retention time, collision energies, ion pairs and CAS of the 16 kinds of PAHs and 16 kinds of isotopic internal standard of PAHs

化合物	CAS 号	保留时间/min	定量离子对(m/z)	碰撞能量/eV	定性离子对(m/z)	碰撞能量/eV
萘-d8	1146-65-2	7.940	136>108	40	136>82	40
萘	91-20-3	7.966	128>102	35	128>78	35
苊烯-d8	93951-97-4	10.001	160>158	40	160>132	40
苊烯	208-96-8	10.022	153>152	30	153>126	30
苊-d10	15067-26-2	10.259	164>162	30	164>160	30
苊	83-32-9	10.318	154>153	25	154>152	25
芴-d10	81103-79-9	11.315	176>174	40	176>172	30
芴	86-73-7	11.383	165>164	35	165>139	30
菲-d10	1517-22-2	14.482	188>184	40	188>160	40
菲	85-01-8	14.552	178>176	35	178>152	25
蒽-d10	1719-06-8	14.643	188>184	45	188>158	45
蒽	120-12-7	14.693	178>176	35	178>152	25
荧蒽-d10	93951-69-0	16.640	212>208	45	210>208	45
荧蒽	206-44-0	16.666	202>200	40	202>201	40
芘-d10	1718-52-1	16.971	212>208	45	210>208	45
芘	129-00-0	16.997	202>200	40	202>201	40
苯并(a)蒽-d12	1718-53-2	18.874	240>236	45	240>212	45
苯并(a)蒽	56-55-3	18.913	228>226	35	228>202	35
屈-d12	1719-03-5	18.929	240>236	45	240>212	45
屈	218-01-9	18.981	228>226	40	228>202	40
苯并(b)荧蒽-d12	93951-98-5	20.994	264>260	45	264>236	45
苯并(b)荧蒽	205-99-2	21.043	252>250	40	252>226	40
苯并(k)荧蒽-d12	93952-01-3	21.005	264>260	45	264>236	45
苯并(k)荧蒽	207-08-9	21.110	252>250	40	252>226	40
苯并(a)芘-d12	63466-71-7	21.727	264>260	45	264>236	45
苯并(a)芘	50-32-8	21.790	252>250	40	252>226	40
茚并(1,2,3,-c,d)芘-d12	203578-33-0	25.079	288>284	40	288>264	40
茚并(1,2,3-cd)芘	193-39-5	25.172	276>274	40	276>250	40
二苯并(a,h)蒽-d14	13250-98-1	25.182	292>288	45	292>264	45
二苯并(a,h)蒽	53-70-3	25.312	278>276	40	278>252	40
苯并(g,h,i)芘	191-24-2	26.158	276>274	40	276>249	40
苯并(g,h,i)芘-d12	93951-66-7	26.042	288>284	45	288>264	45



注: 1. 萘; 2. 芴烯; 3. 芴; 4. 芴; 5. 菲; 6. 蒽; 7. 荧蒽; 8. 芘; 9. 苯并(a)蒽; 10. 蒽; 11. 苯并(b)荧蒽; 12. 苯并(k)荧蒽; 13. 苯并(a)芘; 14. 茚并(1,2,3-c,d)芘; 15. 二苯并(a,h)蒽; 16. 苯并(g,h,i)芘。

图 1 3 种净化方法中 16 种 PAHs 的总离子流对比图

Fig.1 Total ion current chromatograms of the 16 kinds of PAHs with 3 kinds of pretreatment methods

表 2 16 种多环芳烃的线性方程、相关系数、检出限、定量限
Table 2 Linear equations, correlation coefficients (r), LODs and LOQs of the 16 kinds of PAHs

	线性方程	相关系数	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
萘	$Y=1.416486X-0.026686$	0.9998	0.2	0.5
芴烯	$Y=0.194692X-0.018666$	0.9963	0.2	0.5
芴	$Y=1.844690X-0.097148$	0.9993	0.1	0.3
芴	$Y=0.402676X-0.033542$	0.9975	0.1	0.3
菲	$Y=3.007588X-0.304212$	0.9965	0.1	0.3
蒽	$Y=2.543242X-0.280805$	0.9963	0.1	0.3
荧蒽	$Y=2.122806X-0.181636$	0.9975	0.1	0.3
芘	$Y=2.074217X-0.163494$	0.9981	0.1	0.3
苯并(a)蒽	$Y=5.879743X-0.711692$	0.9956	0.1	0.3
蒽	$Y=2.534520X-0.102898$	0.9989	0.1	0.3
苯并(b)荧蒽	$Y=2.594635X-0.492346$	0.9956	0.1	0.3
苯并(k)荧蒽	$Y=1.581322X-0.049237$	0.9997	0.1	0.3
苯并(a)芘	$Y=1.937328X-0.172523$	0.9966	0.1	0.3
茚并(1,2,3-cd)芘	$Y=1.087059X+0.089888$	0.9956	0.2	0.5
二苯并(a,h)蒽	$Y=1.396348X-0.070719$	0.9994	0.2	0.5
苯并(g,h,i)芘	$Y=0.744327X-0.052877$	0.9971	0.2	0.5

2.4 加标回收率与精密度

选取基质干扰较大的中华绒螯蟹棕肉阴性样品, 分别添加混合标准溶液, 添加水平为 1.0、2.0、10.0 μg/kg, 每个添加水平做 6 个平行样品。按照 1.3 前处理条件进行提取、净化和

浓缩, 气相色谱-串联质谱法测定。计算平均回收率与相对标准偏差。表 3 结果显示, 中华绒螯蟹中 16 种 PAHs 的平均回收率在 80.3%~105.4%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 3.1%~10.3%。表明该方法准确度和精密度较高。

表 3 中华绒螯蟹中 16 种多环芳烃的平均加标回收率和相对标准偏差(n=6)
Table 3 Average recoveries and RSDs of the 16 kinds of PAHs in *Eriocheir sinensis* (n=6)

化合物	1.0 µg/kg 加标水平		2.0 µg/kg 加标水平		10.0 µg/kg 加标水平	
	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
萘	88.6	7.4	85.3	9.0	104.1	3.8
萘烯	92.7	7.5	89.3	6.1	95.2	3.9
萘	94.5	9.0	96.1	10.3	100.5	7.1
芴	101.0	10.3	105.2	8.9	96.0	6.3
菲	84.5	8.6	100.1	9.1	88.6	4.1
蒽	87.8	9.6	98.9	7.1	93.5	5.8
荧蒽	90.5	5.4	92.1	6.5	92.4	3.1
芘	87.6	9.4	87.6	9.4	92.5	3.5
苯并(a)蒽	87.3	6.1	92.1	6.9	89.3	4.4
屈	82.6	7.7	97.5	7.1	97.4	3.1
苯并(b)荧蒽	89.2	8.5	105.4	7.5	98.0	3.6
苯并(k)荧蒽	84.0	7.0	85.6	6.1	97.6	3.8
苯并(a)芘	80.3	7.3	97.4	7.1	100.4	6.2
茚并(1,2,3-cd)芘	93.1	8.0	103.2	7.8	102.3	4.2
二苯并(a,h)蒽	87.8	8.8	99.7	8.0	85.8	5.7
苯并(g,h,i)芘	85.4	7.4	88.2	5.7	94.4	3.4

2.5 实际样品分析

按照已建立的分析方法,对来源于东部平原湖区湖泊、池塘的中华绒螯蟹样品进行检测,分别测定棕肉样品(螃蟹肌肉、蟹黄和蟹膏)与白肉样品(螃蟹肌肉)中 16 种多环芳烃的含量。结果显示,白肉样品中萘、萘烯、萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘有检出,检出率为 50%~92%,检出值为 1.56~23.1 µg/kg。棕肉样品中萘、萘烯、萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘同样有检出,检出率为 65%~97%,检出值为 10.3~63.1 µg/kg。同时萘、菲、蒽、芴在白肉与棕肉中的检出率和检出值均相对较高,此研究结果与朱晓玲等^[5]对鱼虾和甲壳类水产品中多环芳烃的研究结果基本一致。另外,棕肉中有检出的项目检出值普遍大于白肉样品,究其原因,蟹黄和蟹膏中富含脂肪和磷脂,通过生物富集作用,脂溶性较强的多环芳烃更容易富集,另外也可能是因为螃蟹的胃、肝脏等消化器官被蟹黄和蟹膏包裹,导致多环芳烃在蟹黄和蟹膏中残留量较高。值得关注的是,作为有欧盟限量标准的 4 种多环芳烃苯并(a)蒽、屈、苯并(b)蒽和苯并(a)芘和其他的 5 环、6 环多环芳烃均未在白肉和棕肉中检出。产生此现象可能与螃蟹的生长环境中污染情况有关,也可能是由于限量标准的出台,使得养殖产业在养殖过程中避免引入这些有限量标准的污染物进入养殖区。

3 结论与讨论

本研究中,中华绒螯蟹作为基质相对复杂的样品,气相色谱-串联质谱法体现出了其高选择性和高灵敏度,对比 GB 5009.265—2016《食品安全国家标准 食品中多环芳烃的测定》中气相色谱-质谱法的检出限为 0.85~6.7 µg/kg,定量限为 1.8~20 µg/kg,本研究所建立方法的检出限为 0.1~0.2 µg/kg,定量限为 0.3~0.5 µg/kg,灵敏度更高。

同时,本研究使用的快速溶剂萃取仪、凝胶渗透色谱仪和在线浓缩仪均为自动化仪器,所有前处理过程高度自动化,能够得到更好的精密度。然而,在研究过程中也发现,沸点较高的 6 环多环芳烃,受柱流失和高沸点物质的影响较大,干扰明显大于 6 环以下的多环芳烃,在后续的研究中可考虑通过优化仪器条件减小干扰。

通过对实际样品的分析显示,我国中华绒螯蟹样品中 PAHs 的检出率大于 50%,部分 PAHs 检出值也达 63.1 µg/kg,而我国 GB 2762—2005 中仅对粮食、熏烤肉和植物油中的苯并(a)芘有作限量要求,而欧盟 EC No835/2011 法规中对多种食品都有限量要求,且把苯并(a)芘、苯并(b)荧蒽、苯并(a)蒽和屈 4 种多环芳烃总量纳入限量要求,同时限量要求比我国更加严格。因此我国如果尽早制定相应的法规,采取有效措施,能够避免中华绒螯蟹

出口时遭遇贸易壁垒的风险,也能够保障我国消费者的食品安全。建立出灵敏度高、稳定性好、准确度高的分析方法,找出中华绒螯蟹中 PAHs 残留的源头,才能根本上提高中华绒螯蟹的品质。

参考文献

- [1] 胡国绅, 余可垚, 沈伟健, 等. 2 种前处理技术/气相色谱-质谱技术测定食用植物油中 16 种多环芳烃残留量及其对比研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(4): 859–865.
- HU GS, YU KY, SHEN WJ, *et al.* Comparative study on determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oil by 2 kinds of pretreatment methods/gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(4): 859–865.
- [2] 路杨, 刘印平, 王丽英, 等. 高效液相色谱-荧光检测法检测植物性食品中 14 种欧盟优控多环芳烃[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6594–6600.
- LU Y, LIU YP, WANG LY, *et al.* Determination of 14 European Union superior controlled polycyclic aromatic hydrocarbons in plant-origin foods by high performance liquid chromatography-fluorescence detector [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(18): 6594–6600.
- [3] 岳敏, 谷学新, 邹洪, 等. 多环芳烃的危害与防治[J]. 首都师范大学学报, 2003, 24(3): 40–44.
- YUE M, GU XX, ZOU H, *et al.* Killer of health-polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. J Capital Normal Univ (Nat Sci Ed), 2003, 24(3): 40–44.
- [4] 王丽, 金芬, 李敏洁, 等. 分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中多环芳烃及卤代多环芳烃[J]. 分析化学, 2013, (6): 869–875.
- WANG L, JIN F, LI MJ, *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2013, (6): 869–875.
- [5] 朱晓玲, 江丰, 刘杰, 等. 湖北省水产品中持久性有机污染物残留状况分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 56–63.
- ZHU XL, JIANG F, LIU J, *et al.* Analysis of persistent organic pollutants residues in aquatic products of Hubei province [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(1): 56–63.
- [6] 徐志华, 朱晓华, 葛筱琴, 等. 自动索氏抽提-凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定渔业养殖环境及水产品中 16 种多环芳烃残留量[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(6): 1459–1467.
- XU ZH, ZHU XH, GE XQ, *et al.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons residues in aquaculture environment and aquatic products by automated Soxhlet extraction-gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry method [J]. Jiangsu J Agric Sci, 2019, 35(6): 1459–1467.
- [7] 孙恬, 叶斌, 王延华, 等. 中国湖泊 PAHs 污染现状及其源解析研究进展[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(6): 157–166.
- SUN T, YE B, WANG YH, *et al.* Pollution of PAHs in china's lakes and its source apportionment: A review [J]. Environ Sci Technol, 2020, 43(6): 157–166.
- [8] 陈锦文. 河蟹标准化养殖技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- CHEN JW. Standardized breeding technology of river crab [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [9] 凤凰新闻. 台湾验出 40 吨内地大闸蟹二噁英超标, 最高 6 倍[EB/OL]. [2018-11-08]. <https://ishare.ifeng.com/c/s/7hei24WsWRi> [2021-03-06].
- Ifeng News. Forty tons of mainland Chinese hairy crabs have been found in Taiwan to contain up to six times the level of dioxin [EB/OL]. [2018-11-08]. <https://ishare.ifeng.com/c/s/7hei24WsWRi> [2021-03-06].
- [10] 澎湃新闻. 香港又检出大闸蟹二噁英超标. 零售商所报产地被疑“有猫腻”[EB/OL]. [2016-11-17]. https://www.thepaper.cn/newsDetail_forward_1563013 [2021-03-06].
- The Paper. Hong Kong finds hairy crabs containing excessive levels of dioxin, raising suspicion of 'foul play' [EB/OL]. [2016-11-17]. https://www.thepaper.cn/newsDetail_forward_1563013 [2021-03-06].
- [11] 邱歆磊, 卢大胜, 冯超, 等. 上海市淡水水产品中多溴联苯醚和多氯联苯的监测研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(5): 1178–1184.
- QIU XL, LU DS, FENG C, *et al.* Research on poly brominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in Shanghai freshwater products [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(5): 1178–1184.
- [12] 陈飞龙, 陆金丹, 侯军沛, 等. 加压流体萃取-气相色谱质谱法测定淡水生物体中的 16 种多环芳烃[J]. 山东化工, 2020, 49(21): 90–92.
- CHEN FL, LU JD, HOU JP, *et al.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in freshwater organism by accelerated solvent extraction with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Shandong Chem Ind, 2020, 49(21): 90–92.
- [13] 庞昆. 水产品中十溴二苯醚(BDE209)的气相色谱检测方法的建立[D]. 湖北: 华中农业大学, 2014.
- PANG K. Determination of decabromodiphenyl ether (BDE209) in aquatic products by gas chromatography [D]. Hubei: Huazhong Agricultural University, 2014.
- [14] 陈金斌, 沈仁富, 陈海红, 等. 超声提取水产品中多氯联苯的气相色谱法测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(11): 2536–2537.
- CHEN JB, SHEN RF, CHEN HH, *et al.* Determination of polychlorinated biphenyls by GC with ultrasonic extraction from aquatic products [J]. Chin J Health Lab Technol, 2009, 19(11): 2536–2537.
- [15] 叶茂盛, 孙秀梅, 郝青, 等. 水产品中有机磷农药多残留的固相萃取-气相色谱串联质谱测定[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2019, 38(2): 174–179.
- YE MS, SUN XM, HAO Q, *et al.* Determination of organophosphorus pesticide residues in aquatic products by solid phase extraction coupled with gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Zhejiang Ocean Univ (Nat Sci Ed), 2019, 38(2): 174–179.
- [16] 张桂云, 杨伟强, 林振宇. 分散固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法检测水产品中多兽药残留[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2019, 47(3): 424–429, 434.
- ZHANG GY, YANG WQ, LIN ZY, *et al.* Determination of multiple veterinary drug residues in aquatic products based on the combination of DSPE method and UPLC-MS/MS [J]. J Fuzhou Univ (Nat Sci Ed), 2019, 47(3): 424–429, 434.
- [17] 荣茂, 余婷婷, 靳海斌, 等. 加速溶剂萃取/凝胶渗透色谱净化/气相色谱-三重四极杆质谱测定水产品中的持久性有机污染物[J]. 现代食品科技, 2020, 36(4): 304–315.
- RONG M, YU TT, JIN HB, *et al.* Determination of persistent organic pollutants (pops) in aquatic products by accelerated solvent extraction/gel permeation chromatography/gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Mod Food Sci Technol, 2020, 36(4): 304–315.
- [18] 孙闰霞, 柯常亮, 林钦, 等. 水产品中多环芳烃分析方法研究进展[J].

食品与发酵工业, 2012, 38(10): 128–133.

SUN RX, KE CL, LIN Q, *et al.* Progress in the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic products [J]. Food Ferment Ind, 2012, 38(10): 128–133.

- [19] 王丽娟. 水产品中多环芳烃的检测方法及污染特征研究进展[J]. 渔业研究, 2016, 38(4): 343–350.

WANG LJ. Detection method and pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic products [J]. J Fish Res, 2016, 38(4): 343–350.

- [20] 李锡东, 丁华, 殷丽娜, 等. 多环芳烃检测方法研究进展[J]. 橡胶工业, 2017, 64(2): 123–127.

LI XD, DING H, YIN LN, *et al.* Research progress in detection methods of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. China Rubber Ind, 2017, 64(2): 123–127.

- [21] 李翠翠, 马宇翔, 陆启玉. 食品中多环芳烃的研究进展[J]. 粮油食品科技, 2015, (5): 86–90.

LI CC, MA YX, LU QY, *et al.* Progress in polycyclic aromatic

hydrocarbons in food [J]. Sci Technol Cere Oils Foods, 2015, (5): 86–90.

(责任编辑: 郑丽王欣)

作者简介



胡国绅, 初级工程师, 主要研究方向为食品检测分析。

E-mail: 13776576810@163.com



沈伟健, 高级工程师, 主要研究方向为食品真伪鉴别、功能成分检测、食品中有害有毒物质检测。

E-mail: 45467447@qq.com