

编者按：随着社会发展和人民生活水平的不断提高，食品质量与安全成为全社会越来越关注的话题，我国政府、科研机构、企业也对食品质量与安全越来越重视。我国京津及东北、华北、西北等广大北方地区，幅员辽阔，人口众多，是重要的粮食生产基地和食品流通区域，且文化政治地位突出，国际交流频繁，食品安全尤其重要。为促进北方地区食品质量与安全等管理部门、学术界和企业界的交流，促进北方地区食品科技的发展和提高北方地区食品工业的竞争力，共同提高食品质量与安全保障能力，由辽宁省食品质量与安全学会、中国检验检疫科学研究院、《食品安全质量检测学报》编辑委员会共同主办，大连民族大学承办的“第一届北方食品质量与安全研讨会”定于2015年7月22~24日在大连召开。本次会议主题为“食品质量与安全领域的研究创新与能力建设”。本次研讨会受到了专家们的积极响应与支持，共收到会议论文60余篇，计划分期出版，本期刊出涉及食品中的真菌毒素检测、添加剂检测、农兽药残留检测等7篇文章。

定量分析食品中的矿物油污染物

武彦文^{*}, 王 颖, 李冰宁, 王欣欣, 汪 雨, 祖文川

(北京市理化分析测试中心, 北京市食品安全分析测试工程技术研究中心, 北京 100089)

摘 要: 矿物油是碳数为10~50的直链、支链和烷基取代的环状饱和烷烃与芳香烃的混合物, 其化学组成非常复杂。近年来, 食品中的矿物油污染问题受到持续关注, 主要原因是食品包装涉及使用回收纸和再生纸, 其残留印刷油墨中的大量工业级矿物油造成与其接触食品的污染。调查显示: 几乎所有食品中都或多或少含有矿物油。目前, 国内对于食品中矿物油的分析方法还仅局限于定性鉴别。欧洲对矿物油的定量研究较多, 陆续开发出在线联用的高效液相色谱-气相色谱-氢火焰离子化器检测法(HPLC-GC-FID)、离线固相萃取法(SPE-GC-FID)以及二维气相色谱法(GC×GC)等定量分析方法。本文综述了食品中矿物油污染物的最新分析技术、操作步骤以及定量结果的数据处理方法, 目的是通过借鉴, 研发出适用于我国食品中矿物油的定量分析方法, 开展市售食品调查, 保障食品安全。

关键词: 食品; 矿物油饱和烃; 矿物油芳香烃; 在线液相-气相色谱联用法; 固相萃取

Quantitative analysis of mineral oil hydrocarbons in food

WU Yan-Wen^{*}, WANG Ying, LI Bing-Ning, WANG Xin-Xin, WANG Yu, ZU Wen-Chuan

(Beijing Food Safety Analysis and Testing Engineering Research Center, Beijing Center of Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

ABSTRACT: Mineral oil hydrocarbons (MOH) was comprised of highly complex mixtures that including principally straight and branched alkanes, alkyl-substituted cyclo-alkanes (mineral oil saturated hydrocarbons, MOSH) and aromatic hydrocarbon (mineral oil aromatic hydrocarbons, MOAH), which contained 10 to 50 carbon atoms. MOH pollutants in food mainly derived from food packaging materials that made from recycled paper and board, printing inks applied to paper and board. Food was contaminated by migration of MOH in printing inks of recycled food packaging paper and board. At present, MOSH are different levels in nearly all foods according to recently published literature. However, numerous qualitatively analytical methods of MOH

基金项目: 北京市委市政府重点工作及区县政府预启动应急项目(Z121100000312010)、北京市科学技术研究院创新团队(IG201307N)

Fund: Supported by Beijing Municipal Government Priorities and County Government Pretrigger Projects (Z121100000312010), Beijing Science and Technology Innovation Base Cultivation and Development Projects (IG201307N)

^{*}通讯作者: 武彦文, 博士, 副研究员, 研究方向为食品与油脂安全分析。E-mail: wu_yanwen@163.com

***Corresponding author:** WU Yan-Wen, Ph.D, Associate Researcher, Beijing Food Safety Analysis and Testing Engineering Research Center, Beijing Center of Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China. E-mail: wu_yanwen@163.com

in food were reported in domestic academic articles due to MOH's chemical complexity. Quantitatively analytical methods, such as on-line coupled with high performance liquid chromatography-gas chromatography-flame ionization detector (HPLC-GC-FID), off-line solid phase extraction (SPE) combined with GC-FID (SPE-GC-FID) and comprehensive two-dimensional GC (GC×GC) were developed in Europe. This paper mainly reviewed the analytical procedures and quantitative methods of MOH in food with purpose of developing suitable analysis method for survey MOH in commercial food and monitoring food safety in China.

KEY WORDS: food; mineral oil saturated hydrocarbons; mineral oil aromatic hydrocarbons; on-line coupled with high performance liquid chromatography-gas chromatography-flame ionization detector; solid phase extraction

1 引言

矿物油产生于石油原油的物理分离(如蒸馏、萃取)、化学转化(如裂解、氢化、烷基化和异构化等)和/或煤、天然气或生物质液化等过程,是碳数 10~50 的烃类化合物。主要包括直链、支链和烷基取代的环状饱和烷烃(MOSH, mineral oil saturated hydrocarbons)以及烷基取代的芳香烃(MOAH, mineral oil aromatic hydrocarbons)2 个类型,同时含有极少量无烷基取代的多环芳烃(PAH)以及含硫、含氮化合物;矿物油的化学组成极其复杂,人们很难明确其化合物组成,通常以分子量范围、粘度、密度、沸程等物理、化学性质进行区分。但即使是同样性质的矿物油,其化学组成也千差万别。一般情况下,工业级的矿物油中含有 15~35% 的 MOAH,而食品级的白油(又名液体石蜡)中几乎全部是 MOSH^[1]。

食品的矿物油污染主要源自食品接触材料,特别是回收纸或再生纸包装中残留的印刷油墨;聚苯乙烯和聚烯烃等塑料包装中的润滑剂,蜡纸、麻质纤维包装中的粘合剂也会产生矿物油迁移^[1~13]。其次是食品工艺过程涉及的矿物油和白油,如我国 GB 2760-2011 中规定矿物油和白油可作为加工助剂(润滑剂、消泡剂、脱模剂等)用于油脂、糖果、膨化食品和豆制品等的生产^[14];欧盟等许多国家和地区也允许食品级白油用作口香糖的胶姆糖基础剂和水果、蔬菜的表面处理剂。第三是环境污染,食品从原料的收割、晾晒到加工过程中接触到柴油发动机的润滑油、没有完全燃烧的汽油、轮胎和沥青的碎屑以及不洁净空气等,都会使食品受到矿物油污染^[15]。

关于食品中矿物油的定量检测,国内大多局限于皂化法、荧光法,其检出限最低只能达到 0.1%^[16~19];也有学者提出采用薄层色谱(TLC)、气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)以及气相色谱(GC)与质谱联用(GC-MS)的定量方法,但并没有做方法学考察,也没有应用实例^[20~25]。国外特别是欧洲对食品中矿物油的分析方法研究最多,先后提出了在线联用高效液相色谱-气相色谱(HPLC-GC-FID)^[2~12,26~37]、离线 HPLC 与 GC-FID^[33],以及固相萃取(SPE)与 GC-FID 分

析方法^[38~43],并提出了定量分析动植物油中 MOSH 的标准方法^[43]。本文将在分析和比较环境、食品基质与矿物油组成的基础上,综述食品中矿物油的定量分析方法。

2 矿物油的定量方法

2.1 红外分光光度法定量测定环境中的矿物油

矿物油的复杂性使其不可能分离为单个化合物进行定量测定,而只能测定其总含量。由于矿物油的烃类物质在红外谱图上有较强的 C-H 伸缩振动峰,利用这些吸收峰的强度可以定量测定矿物油。因此,水质与土壤等环境中矿物油的测定方法即用红外分光光度法,其操作步骤是:首先采用四氯化碳提取样品中的矿物油,然后用硅酸镁吸附除去动植物油脂等其他极性稍强的干扰物,最后放入红外光谱仪中测定位于 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹ 和 3030 cm⁻¹ 处的吸光度值,该方法的检出限可以达到 1~16 mg/kg^[44~46]。

红外分光光度法不能用于食品中矿物油的定量测定的原因是食品本身含有矿物油的一些成分,包括饱和烷烃、寡聚烯烃(POSH)等,特别是天然饱和烷烃,常常存在于食物原料的果实或叶子上的蜡质层中,其化学成分是碳数大于 21 的奇数碳正构烷烃^[1]。这些烷烃与矿物油在红外光谱图上的吸收峰位置相同,对矿物油的定量产生干扰。因此,测定食品中的矿物油含量无法采用红外分光光度法。

2.2 气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)法定量测定食品中的矿物油

GC 是一种主要基于物质的挥发性或者沸点差异实现混合物分离的方法。矿物油是碳数 10~50 的饱和烃和芳香烃的复杂混合物,其 GC 谱图按照分子量由低到高或碳数由低到高的顺序出峰。测定食品中矿物油的 GC 检测器首选氢火焰离子化检测器(FID),因为 FID 是唯一对所有矿物油组分的响应完全一致的检测器,重复性好,同时 FID 的定量准确度也优于质谱(MS)。然而,FID 的缺点是选择性和灵敏度差,检出限高。也就是说,只有食品中的矿物油含量足够高,或者注入 GC 进样系统的矿物油浓度足够高,才能经过 GC 色谱柱分离后被 FID 检出,否则即使含有矿物

油, 也会因为浓度不够高, 或者富集能力不够好而无法检出。于是人们就想方设法优化样品预处理过程, 提高富集能力。目前, 公认的比较理想的食品中矿物油的检测方法是在线联用的 HPLC-GC-FID, 其次是大体积、不分流的 GC 进样方式也可以用于食品中矿物油的分析。

如前所述, 矿物油是大量直链、支链、烷基取代的环状烷烃和芳香烃的复杂混合物, 因此, 仅仅依靠一根 GC 色谱柱根本无法得到单个烃类化合物的色谱峰。通常, 矿物油的 GC 谱图呈一个大的宽峰, 像骆驼背上的“驼峰”, 其定量方法就是根据这个大的宽峰面积, 利用内标法(如 C_{18})或外标法(矿物油标准物质)进行定量测定(图 1)。这与传统的利用单个色谱尖峰的峰高或峰面积定量完全不同。需要注意的是, 宽峰上端的色谱峰是上述的天然固有烃类化合物, 需要扣除。因此, 食品中矿物油的含量是基线与天然烃类色谱峰之间的宽峰面积(图 1 中的阴影部分)。

3 食品中矿物油的定量分析技术

3.1 提取方法

提取的目的是尽可能完全地将样品中的矿物油溶解出来。矿物油是弱极性物质, 因此提取溶剂多采用正己烷。一般食用油脂样品无需提取, 直接用正己烷稀释(一般以 1:4 稀释), 然后净化测定。固态样品如谷物、面包、饼干、糕点、糖果、肉与肉制品等水分含量低的样品, 需先研磨成粉末, 然后加入正己烷过夜提取或多次提取, 之后离心或过滤分离, 收集提取液, 浓缩后净化。固态、含水量较高的样品, 可以先干燥, 研磨成粉末, 然后再加入正己烷提取。有时为了增强提取效率, 还需提高提取温度(如 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$)。挂面、面条等面制品中的矿物油由于进入到孔隙内部, 需要先在热水中浸泡煮沸后, 然后再用正己烷提取。此外, 由于正己烷与乙醇互溶, 也可以采取乙醇浸泡, 再用正己烷

提取的方式, 即对于含水量较高的食品, 先加入乙醇浸泡均质 1 h, 然后弃去乙醇溶液, 加入正己烷过夜提取^[41,47]。

乳与乳制品中矿物油的提取方法与其脂肪的提取方法类似, 需采用酸水解提取。即一般是用热盐酸水解样品, 使脂肪释放出来, 然后加入乙醇除去蛋白质等杂质, 最后加入干燥的正己烷提取矿物油。也可以借鉴我国标准中规定的乳及乳制品的脂肪提取的方法^[48], 即采用碱性乙醚法, 用热氨水水解样品, 分解乳化脂肪、破坏脂肪与蛋白质之间的作用力, 然后依次加入乙醇除去杂质, 加入正己烷萃取脂肪与矿物油。

随着提取技术的快速发展, 自动化的索氏提取仪与快速溶剂萃取技术在矿物油中的应用也越来越多。这两种提取方法的共同优点是提取效率高, 溶剂消耗较少。相比之下, 索氏提取的效果更为彻底和完全, 但用时较长。加速溶剂萃取由于采用高温、高压提取技术, 提取速度快。Moret 等^[36]采用加速溶剂萃取对谷物、面粉、面包等样品中矿物油进行提取, 其定量结果的回收率达到 95%以上, 重复性的相对标准偏差(RSD)低于 5%, 显示出很好的提取效果。

3.2 在线 HPLC-GC-FID 分析

提取后的溶液中含有大量干扰矿物油的物质, 包括动植物油脂, 高熔点的 POSH 等, 这些物质的大量存在会严重干扰矿物油的分析, 高沸点物质还会滞留在 GC 色谱柱中造成污染。此外, 由于 FID 检测器的灵敏度较低, 还需尽可能地增加试液中矿物油的浓度, 从而达到降低矿物油的检出限, 增加方法的灵敏度。

常用于食品中的矿物油的定量分析技术是在线联用的 HPLC-GC-FID。HPLC 的特点是可以将矿物油中的 MOSH 和 MOAH 分离, 但却没有合适的检测器对这些烃类物质定量, 于是只能作为 GC-FID 的预分离装置。HPLC

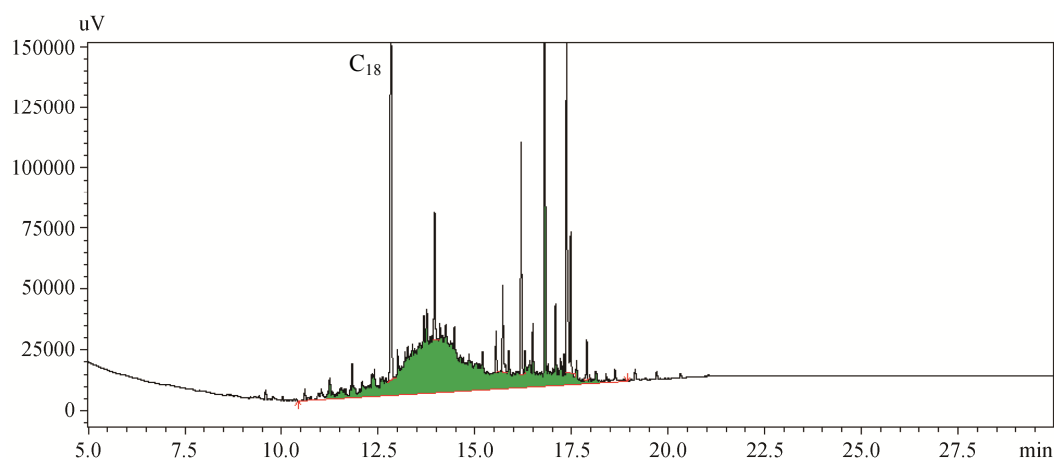


图 1 矿物油定量的计算方法

Fig. 1 The quantitative method of mineral oil

的色谱柱一般采用硅胶正相柱(如 LiChrospher Si 60 和 Superlcosil LC-Si)。通过 HPLC 的预处理, 可以将样品提取液中的食用油脂、胡萝卜素、角鲨烯、蜡酯, 以及植物中的天然奇数碳烷烃等干扰矿物油测定的物质分离除去, 同时富集矿物油。此外 HPLC 还有分离 MOSH 中链状和环状烷烃的作用, 这对研究食品中矿物油的组成及其污染来源具有重要意义。

有学者提出采用皂化法将矿物油中的食用油脂除去, 即在强碱条件下, 使食用油脂发生皂化生成可溶于热水的皂盐, 而矿物油因不发生反应也不溶于水, 从而达到去除脂肪干扰物的目的。但是, 由于食品中矿物油污染物的含量相对脂肪要低得多。皂化分离效果对于整个分析而言, 存在繁琐、费时、消耗溶剂和增加测量不确定度的缺点。相比之下, HPLC 的硅胶柱可以将食品脂肪中的甘油三酯较好地滞留在柱上, 让矿物油先行流出, 分离效果较好。

此外, 在线联用的 HPLC-GC-FID 还有几个优点, 首先进样量大, 进入 GC 的矿物油量多, 从而提高了 FID 检测的灵敏度, 降低了检出限; 其次是减少了溶剂用量, 避免了人工样品前处理, 加快了分析速度, 提高了分析效率; 第三, 在线联用技术降低了样品损失和遭受污染的风险, 从而提高分析方法的可靠性和重现性。目前, HPLC-GC-FID 技术几乎成为分析矿物油的专用方法。然而, 需要注意的是, 由于矿物油本身组成复杂, 食品的基质多样, HPLC-GC-FID 的检出限依据样品基质、矿物油质量分布与 HPLC-GC 的接口富集技术不同而存在较大差异, 一般食用油中的矿物油检出限为 5 mg/kg, 低脂肪食品中为 0.1~0.5 mg/kg^[49]。此外, 矿物油的定量结果还与数据处理中基线与“驼峰”轮廓的绘制有关, 通常误差为 10%~30%^[1]。

3.3 离线的固相萃取分离技术

由于自动化的 HPLC-GC-FID 仪器昂贵, 无法在一般实验室普及, 同时联用分析要考虑 HPLC 的流动相、HPLC-GC 的接口技术和 GC 的程序升温等多项仪器条件, 需要非常有经验的实验操作人员。因此, 有效的人工手动净化富集技术就成为人们不断探索的热点。食品中矿物油分析的净化方法主要是离线的 HPLC、柱层析和 SPE 技术^[38-43,50]。其分离的原理都是将食品中的动植物油脂等基质滞留在色谱柱上, 其中由于 SPE 柱简便、快捷、高效而成为食品中矿物油净化的首选。

SPE 柱填料是分离富集矿物油的关键, 同联用的 HPLC 色谱柱填料一样, 硅胶是矿物油净化的首选材料。此外, 人们也尝试过氧化铝和 Ag^+ -硅胶作为填料, 其中硅胶的分离效果好于氧化铝, 活化的硅胶其分离效果要好于未活化的硅胶(活化硅胶是指在 500 °C 加热 4~5 h, 硅胶经过活化后除去了硅胶中的水分等杂质)。Fiorini 等

利用硅胶 SPE 柱定量检测矿物油链烷烃, 检出限和定量限分别达到 5 mg/kg 和 15 mg/kg(食用油), 0.3 mg/kg 和 1.0 mg/kg(干制水果)^[38]。 Ag^+ -硅胶 SPE 柱是指将少量的硝酸银溶液均匀地混合入硅胶中装柱而成, 其原理依据是 Ag^+ 与不饱和脂肪酸的双键有微弱作用力, 从而通过滞留食用油脂于 SPE 柱上, 达到与矿物油充分分离的目的。Moret 等采用 Ag^+ -硅胶 SPE 柱定量分析植物油中的 MOSH, 定量限达到 15 mg/kg^[39]。除此之外, 实际操作中还要考察试样的上样量与 SPE 柱容量, 以及死体积与接收洗脱液的体积等。

显然, SPE 的分离效果不及 HPLC, 因此利用 SPE 预处理会遇到 GC 的进样浓度不足的问题。也就是说, 由于 FID 对矿物油的灵敏度较低, 如果没有足够多的矿物油进入 GC, 低含量的矿物油无法检出。为此, 有学者采用大体积进样(约 50 μL)和不分流进样以增大矿物油的进样量^[40]。

3.4 二维气相色谱分离技术

随着仪器技术的不断进步, 近年来二维气相色谱(GC×GC)也开始应用于食品中的矿物油分析。GC×GC 分离技术的优点是可以将矿物油组分作进一步细分, 即不仅仅是 MOSH 与 MOAH 的分离, 而且进一步将 MOSH 中的链烷烃与环烷烃分开, 以及 MOAH 中不同环数的分离。通过这些分离可以对矿物油的组分分析, 从而对其污染来源作进一步鉴定。此外, 前面提到, 食品中固有的烷烃中还有一类 POSH, 依靠在线 HPLC-GC-FID 无法分离矿物油与 POSH, 但采用 GC×GC 分离技术可以较为完善的解决。GC×GC 分离的第一维分离往往是非极性固定相, 通过沸点分离; 第二维则是极性柱对同沸点的矿物油作进一步分离。FID 仍然用于矿物油的定量测定, 也有一些文献提到 GC×GC-MS, MS 在这里主要用于定性鉴定^[50-53]。

4 结 语

矿物油是碳数为 10~50 的 MOSH 和 MOAH 的混合物, 化学组成非常复杂。矿物油的分布和应用也非常广泛, 作为食物原料的植物本身也含有一些天然的正构烷烃, 白油还作为加工助剂应用在食品工业中。随着回收包装纸中的印刷油墨向食品的大量迁移, 食品中矿物油污染问题迅速引起人们重视。调查表明: 几乎所有的食品中都或多或少的含有矿物油。关于食品中矿物油的分析, 国内目前还仅局限于定性鉴别。欧盟国家对矿物油的研究较多, 利用 GC-FID 的分离分析特性, 开发出在线联用的 HPLC-GC-FID 定量方法, 即前端 HPLC 的作用是分离净化, 目的是将食品中的动植物油脂等基质与矿物油分开。矿物油分析结果的数据处理方法比较特别, 不同于以往计算单个色谱峰高和峰面积的方法, 矿物油的谱图是一个众多物质组成的宽的“驼峰”, 矿物油的定量结果就是通过计算这

个宽峰的面积得到,同时要减掉植物中天然固有的烃类化合物。目前,由于 HPLC-GC-FID 仪器昂贵,不容易普及,需要发展离线的 SPE 净化柱等分离富集方法;此外,为进一步细分矿物油的种类,GC×GC 等联用方法也在应用研究中。我国食品中的矿物油的含量情况还没有调查研究数据。为了保障食品安全,我们亟需借鉴上述方法开发适用于我国实际情况的矿物油分析方法,进而对我国市场上食品中的矿物油情况进行调查评估。

参考文献

- [1] European food safety authority (EFSA). Scientific opinion on mineral oil hydrocarbons in food [J]. EFSA J, 2012, 10(6): 704–185.
- [2] Droz C, Grob K. Determination of food contamination by mineral oil material from printed cardboard using on-line coupled LC-GC-FID [J]. Z Lebensm Unters F A, 1997, 205: 239–241.
- [3] Biedermann M, Grob K. Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks [J]. Eur Food Res Technol, 2010, 230: 785–796.
- [4] Vollmer A, Biedermann M, Grundböck F, *et al.* Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: survey of the German market [J]. Eur Food Res Technol, 2011, 232: 175–182.
- [5] Biedermann M, Uematsu Y, Grob K. Mineral oil contents in paper and board recycled to paperboard for food packaging [J]. Pack Technol Sci, 2011, 24: 61–73.
- [6] Grob K, Huber M, Boderius U, *et al.* Mineral oil material in canned foods [J]. Food Add Contam, 1997, 14(1): 83–88.
- [7] Moret S, Grob K, Conte LS. Mineral oil polyaromatic hydrocarbons in foods, e.g. from jute bags, by on-line LC-solvent evaporation (SE)-LC-GC-FID [J]. Z Lebensm Unters F A, 1997, 204: 241–246.
- [8] Lorenzina R, Fiselier K, Biedermann M, *et al.* Saturated and aromatic mineral oil hydrocarbons from paperboard food packaging: estimation of long-term migration from contents in the paperboard and data on boxes from the market [J]. Food Add Contam, 2010, 27(12): 1765–1774.
- [9] Biedermann M, Ingenhoff JE, Barbanera M, *et al.* Migration of mineral oil into noodles from recycled fibres in the paperboard box and the corrugated board transport box as well as from printing inks: a case study [J]. Pack Technol Sci, 2011, 24(5): 281–290.
- [10] Biedermann M, Grob K. On-line coupled high performance liquid chromatography–gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 2: Migration from paperboard into dry foods: Interpretation of chromatograms [J]. J Chromatogr A, 2012, 1255: 76–99.
- [11] Ewender J, Franz R, Welle F. Permeation of mineral oil components from cardboard packaging materials through polymer films [J]. Pack Technol Sci, 2013, 26(7): 423–434.
- [12] Zurfluh M, Biedermann M, Grob K. Simulation of the migration of mineral oil from recycled paperboard into dry foods by Tenax® [J]. Food Add Contam, 2013, 30(5): 909–918.
- [13] 李克亚, 王志伟, 胡长鹰. 食品及食品包装纸中矿物油的研究进展[C]. 2014 年广东省食品学会年会论文集, 2015: 71–75.
Li KY, Wang ZW, Hu CY. Research progress of mineral oil in food and food packaging paper [C]. 2014 Symp Guangdong Food Assoc, 2015: 71–75.
- [14] GB 2760-2011 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760-2011 Food additive standards [S].
- [15] 张闯, 曹万新, 史宣明, 等. 食用油脂生产中矿物油污染及检测方法的研究进展[J]. 中国油脂, 2015, 40 (3): 62–65.
Zhang M, Cao WX, Shi MX, *et al.* Advance in contamination and detection of mineral oil in production of edible oils and fats [J]. Chin Oil Fat, 2015, 40 (3): 62–65.
- [16] 丘慧澄, 沈友, 甘文静, 等. 食品中矿物油的测定[J]. 食品与发酵工业, 2002, 28(4): 41–43.
Qiu HC, Shen Y, Gan WJ, *et al.* Determination of mineral oil in food [J]. Food Ferment Ind, 2002, 28(4): 41–43.
- [17] GB/T 5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009.37-2003 Method for analysis of hygienic standard of edible oils [S].
- [18] 陈平, 陈绍光. 粉丝中矿物油的快速检测方法[J]. 粮油食品科技, 2007, 15(2): 37.
Chen P, Chen SG. Rapid determination of mineral oil in bean vermicelli [J]. Grain Oil Food Sci Technol, 2007, 15(2): 37.
- [19] 王喜明, 孙路, 杨娜静. 食品中矿物油的定性检验[J]. 中国卫生工程学, 2006, 5(4): 235, 247.
Wang XM, Sun L, Yang NJ. Qualitative test of mineral oil in food [J]. Chin J Pub Health Eng, 2006, 5(4): 235, 247.
- [20] 杨会芳, 林敏刚, 毕艳兰, 等. 食用油脂中矿物油的定性检测方法研究[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(3): 100–104, 109.
Yang HF, Lin MG, Bi YL, *et al.* Qualitative analysis methods of mineral oil in edible oils and fats [J]. J Chin Cereal Oil Assoc, 2011, 26(3): 100–104, 109.
- [21] 张林尚, 杨博文, 马素敏, 等. 氧化铝薄层色谱法检测含蜡食用植物油中的矿物油[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2013, 34(5): 35–39.
Zhang LS, Yang BW, Ma SM, *et al.* Determination of mineral oil in wax-containing edible vegetable oil by aluminum oxide thin-layer chromatography [J]. J Henan Univ Technol (Nat Sci Edit), 2013, 34(5): 35–39.
- [22] 杨元, 高玲, 文君, 等. 气相色谱-质谱法测定食品中矿物油[J]. 中国公共卫生, 2001, 17(12): 1086.
Yang Y, Gao L, Wen J, *et al.* Determination of mineral oil in food by GC-MS [J]. Chin J Pub Health, 2001, 17(12): 1086.
- [23] 张正海. 食用油脂中矿物油污染检测的气相色谱法研究[J]. 中国油脂, 2001, 26(1): 44–45.
Zhang ZH. Determination of mineral oil pollutants in edible oil by GC [J]. Chin Oil Fat, 2001, 26(1): 44–45.
- [24] 刘亮, 唐善虎, 杨榕生, 等. 采用 GC-MS 法检测鸡肉体中矿物油残留[J]. 中国动物检疫, 2009, 26(5): 44–46.
Liu L, Tang SH, Yang RS, *et al.* Determination of mineral oil residues in chicken meat by GC-MS [J]. Chin Anim Quarant, 2009, 26(5): 44–46.
- [25] 刘亮, 唐善虎, 陈诺, 等. GC-MS 法研究矿物油在肉鸡体内残留动态变化[J]. 食品科学, 2010, 31(19): 87–91.
Liu L, Tang SH, Chen N, *et al.* GC-MS investigation of dynamic changes of mineral oil components in broilers [J]. Food Sci, 2010, 31(19): 87–91.
- [26] Moret S, Grob K, Conte LS. On-line high-performance liquid chromatography-solvent evaporation-high-performance liquid chromatography-capillary gas chromatography-flame ionisation detection for the analysis of mineral oil polyaromatic hydrocarbons in fatty foods [J]. J Chromatogr A,

- 1996, 750: 361–368.
- [27] Concin N, Hofstetter G, Plattner B, *et al.* Mineral oil paraffins in human body fat and milk [J]. *Food Chem Toxic*, 2008, 46: 544–552.
- [28] Biedermann M, Fiselier K, Grob K. Aromatic hydrocarbons of mineral oil origin in foods: method for determining the total concentration and first results [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57: 8711–8721.
- [29] Fiselier K, Grob K. Determination of mineral oil paraffins in foods by on-line HPLC-GC-FID: Lowered detection limit; contamination of sunflower seeds and oils [J]. *Eur Food Res Technol*, 2009, 229: 679–688.
- [30] Fiselier K, Fiorini D, Grob K. Activated aluminum oxide selectively retaining long chain nalkanes: Part II. Integration into an on-line high performance liquid chromatography-liquid chromatography-gas chromatography-flame ionization detection method to remove plant paraffins for the determination of mineral paraffins in foods and environmental samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2009b, 634: 102–109.
- [31] Tranchida PQ, Zoccalia M, Purcaro G, *et al.* A rapid multidimensional liquid–gas chromatography method for the analysis of mineral oil saturated hydrocarbons in vegetable oils [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 7476–7480.
- [32] Fiorini D, Fiselier K, Biedermann M, *et al.* Contamination of grape seed oil with mineral oil paraffins [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56: 11245–11250.
- [33] Mondello L, Zoccali M, Purcaro G, *et al.* Determination of saturated-hydrocarbon contamination in baby foods by using on-line liquid–gas chromatography and off-line liquid chromatography-comprehensive gas chromatography combined with mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1255: 56–75.
- [34] Biedermann M, Grob K. On-line coupled high performance liquid chromatography–gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 1: method of analysis [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1255: 76–99.
- [35] Moret M, Sander M, Purcaro G, *et al.* Optimization of pressurized liquid extraction (PLE) for rapid determination of mineral oil saturated (MOSH) and aromatic hydrocarbons (MOAH) in cardboard and paper intended for food contact [J]. *Talanta*, 2013, 115: 246–252.
- [36] Moret S, Scolaro M, Barp L, *et al.* Optimisation of pressurised liquid extraction (PLE) for rapid and efficient extraction of superficial and total mineral oil contamination from dry foods [J]. *Food Chem*, 2014, 157: 470–475.
- [37] Zurfluh M, Biedermann M, Grob K. Enrichment for reducing the detection limits for the analysis of mineral oil in fatty foods [J]. *J Verbr Lebensm*, 2014, 9(1): 61–69.
- [38] Fiorini D, Paciaroni A, Gigli F, *et al.* A versatile splitless injection GC-FID method for the determination of mineral oil paraffins in vegetable oils and dried fruit [J]. *Food Control*, 2010, 21: 1155–1160.
- [39] Moret S, Barp L, Grob K, *et al.* Optimised off-line SPE–GC–FID method for the determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in vegetable oils [J]. *Food Chem*, 2011, 129: 1898–1903.
- [40] Moret S, Barp L, Purcaro G, *et al.* Rapid and sensitive solid phase extraction-large volume injection-gas chromatography for the analysis of mineral oil saturated and aromatic hydrocarbons in cardboard and dried foods [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1243: 1–5.
- [41] Fiselier K, Grundböck F, Schönb K, *et al.* Development of a manual method for the determination of mineral oil in foods and paperboard [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1271(1): 192–200.
- [42] Bonvehi J, Coll FV. Mineral oil paraffins in jute bags and cocoa butter [J]. *Acta Aliment Hung*, 2014, 43(1): 40–52.
- [43] ISO/DIS 17780:2014(E), Animal and vegetable fats and oils-determination of aliphatic hydrocarbons in vegetable oils [S].
- [44] 郑健, 周建光, 陈焕文, 等. 水体和土壤中矿物油的常用测量方法与仪器[J]. *分析仪器*, 2002, 3: 1–8.
- Zheng J, Zhou JG, Chen HW, *et al.* Methods and instruments for the measurement of mineral oil in water and soil [J]. *Anal Instrum*, 2002, 3: 1–8.
- [45] HJ 637-2012 水质、石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法[S]. HJ 637-2012 Water quality-Determination of petroleum oils and animal and vegetable oils-Infrared spectrophotometry [S].
- [46] Walters DG, Sherrington KV, Worrell N, *et al.* Formulation and analysis of food-grade mineral hydrocarbons in toxicology studies [J]. *Food Chem Toxic*, 1994, 32: 549–557.
- [47] Biedermann S, Grob K. Removal of mineral oil migrated from paperboard packing during cooking of foods in boiling water [J]. *Eur Food Res Technol*, 2011, 232: 1035–1041.
- [48] GB/T 14772-2008 食品中粗脂肪的测定[S]. GB/T 14772-2008 Determination of crude fat in food [S].
- [49] Purcaro G, Zoccali M, Tranchida PQ, *et al.* Comparison of 2 different multidimensional liquid–gas chromatography interfaces for determination of mineral oil saturated hydrocarbons in foodstuffs [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2013, 405: 1077–1084.
- [50] Purcaro G, Tranchida PQ, Barp L, *et al.* Detailed elucidation of hydrocarbon contamination in food products by using solid-phase extraction and comprehensive gas chromatography with dual detection [J]. *Anal Chim Acta*, 2013, 773: 97–104.
- [51] Fiselier K, Grob K. Barriers against the migration of mineral oil from paperboard food packaging: experimental determination of breakthrough periods [J]. *Pack Technol Sci*, 2012, 25(5): 285–301.
- [52] Biedermann M, Barp L, Kornauth C, *et al.* Mineral oil in human tissues, Part II: Characterization of the accumulated hydrocarbons by comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *Sci Total Environ*, 2015, 506–507: 644–655.
- [53] Biedermann M, Grob K. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for characterizing mineral oils in foods and distinguishing them from synthetic hydrocarbons [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1375: 146–153.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



武彦文, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品与油脂安全分析。
E-mail: wu_yanwen@163.com